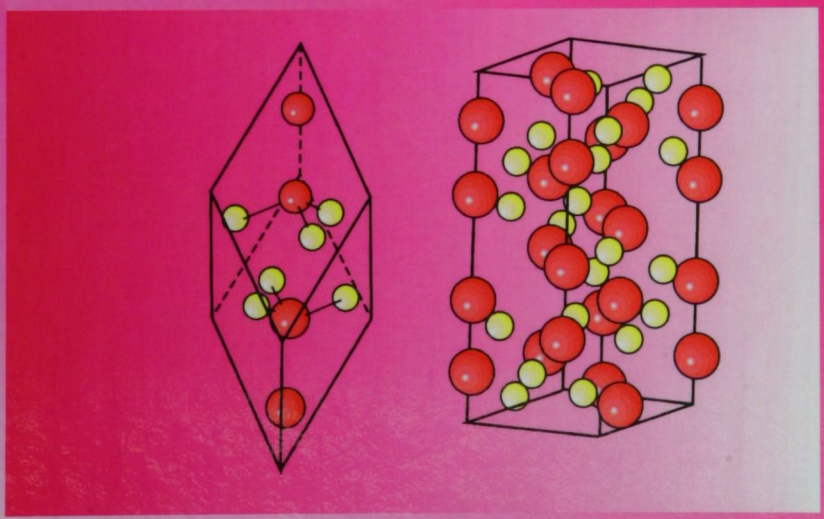
Физические основы рентгеноструктурного исследования кристаллических материалов



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральные государственные бюджетные образовательные учреждения
высшего профессионального образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
«ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
«АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
«СИБИРСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМЕНИ АКАДЕМИКА В.Д. КУЗНЕЦОВА
ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА»

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Монография

Издательство
Томского политехнического университета
2013

УДК 539.2:539.1
ББК 22.37:22.344
Ф50

Авторы
А.А. Клопотов, Ю.А. Абзаев, А.И. Потекаев,
О.Г. Волокитин, В.Д. Клопотов

Ф50 **Физические основы рентгеноструктурного исследования кристаллических материалов:** монография / А.А. Клопотов, Ю.А. Абзаев, А.И. Потекаев и др.; Томский политехнический университет; Томский государственный архитектурно-строительный университет; Сибирский физико-технический институт. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 263 с.

ISBN 978-5-4387-0197-2

В монографии представлены физические основы рентгеноструктурного исследования кристаллических материалов. Приведены основы традиционных и современных методов рентгеноструктурного анализа в материаловедении. Отдельно выделены принципы кристаллогеометрии с использованием основ теории симметрии. Цель – разумное совмещение фундаментальности и прикладных (практических) методов решения конкретных научно-исследовательских и материаловедческих задач. По мере возможности авторы старались показать ясность и очевидность физических явлений, которые лежат в основе рентгеноструктурных методов.

Предназначена для студентов, магистрантов, аспирантов и специалистов, занятых в этой области, а также будет полезно практикам, не имеющим специального образования.

УДК 539.2:539.1
ББК 22.37:22.344

Рецензенты
Доктор физико-математических наук, профессор ТГУ
Е.П. Найден
Доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник ИСЭ СО РАН
Ю.Ф. Иванов
Доктор химических наук, профессор ТГАСУ
Т.Д. Малиновская

ISBN 978-5-4387-0197-2

© Авторы, 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 5
Введение 9
Глава 1. Кинематическая теория рассеяния рентгеновского излучения 10
1.1. Рассеяние рентгеновских лучей 10
1.1.1. Неупругое рассеяние рентгеновских лучей 11
1.1.2. Упругое рассеяние рентгеновских лучей 13
1.2. Сплошной и характеристический спектры излучения 17
1.3. Рассеяние рентгеновских лучей на электроне 20
1.4. Рассеяние рентгеновских лучей атомами 25
1.5. Анализ атомной функции рассеяния 31
1.6. Структурный фактор 37
1.7. Интерференционный множитель 44
1.8. Анализ интерференционной функции 48
1.9. Анализ уравнений Лауэ 51
1.10. Множитель Лоренца 55
1.11. Интегральное отражение поликристаллов 61
1.12. Температурный множитель интегральной интенсивности 64
1.13. Множитель поглощения 69
1.14. Первичная и вторичная экстинкция в кристаллах 75
Заключение 80
Глава 2. Некоторые основы геометрической кристаллографии 81
2.1. Элементы симметрии 81
2.1.1. Точечная симметрия 82
2.2. Сингонии и системы координатных осей 81
2.3. Анализ эквивалентных позиций атомов элементарной ячейки 94
2.4. Структурный фактор атомов в эквивалентных позициях элементарной ячейки 100
Заключение 108
Глава 3. Индицирование порошковых дифрактограмм 109
Введение 108
3.1. Зависимость межплоскостных расстояний от параметров ячейки 112
3.2. Особенности индицирования дифрактограмм с известной кристаллической решеткой 115
3.2.1. Кубическая сингония 115
3.2.2. Тетрагональная, гексагональная и тригональная сингонии 117
3.2.3. Ромбическая сингония 119
3.2.4. Моноклинная и триклинная сингонии 119
3.3. Особенности индицирования веществ с неизвестной кристаллической структурой 121
3.3.1. Индицирование веществ с кубической сингонией 121
3.3.2. Индицирование веществ с тетрагональной сингонией 123

3.3.3. Индицирование веществ с гексагональной и тригональной сингониями ... 124
3.3.4. Индицирование веществ с ромбической сингонией ... 125
3.3.5. Индицирование веществ с моноклинной сингонией ... 125
3.3.6. Индицирование веществ с триклинной сингонией ... 130
Заключение ... 145
Глава 4. Прецизионное определение параметров элементарной ячейки ... 146
4.1. Источники погрешностей в определении межплоскостных расстояний ... 146
4.2. Определение межплоскостных расстояний ... 149
4.2.1. Прецизионное определение параметров элементарной ячейки при помощи графической экстраполяции ... 150
4.2.2. Прецизионное определение параметров элементарной ячейки при помощи аналитических методов экстраполяции ... 153
Заключение ... 158
Глава 5. Качественный и количественный фазовый анализ ... 159
5.1. Качественный фазовый анализ ... 159
5.2. Качественный фазовый анализ с использованием базы данных. 165
5.3. Количественный рентгенофазовый анализ. Общие положения.. 170
5.4. Методы количественного фазового анализа ... 173
5.4.1. Метод внутреннего стандарта ... 173
5.4.2. Метод добавления определяемой фазы ... 176
5.4.3. Применение внешнего стандарта (корундового числа) и прямого метода ... 177
5.4.4. Фазовый анализ при наложении рефлексов на дифрактограмме. Измерение отношений интенсивностей рефлексов ... 179
5.4.5. Погрешности количественного фазового анализа ... 180
Заключение ... 183
Глава 6. Полнопрофильный анализ дифрактограмм ... 184
6.1. Понятие о профильном анализе ... 184
6.2. Статистическое описание профилей линий ... 196
6.3. Введение в метод Ритвельда ... 201
6.4. Стратегия полнопрофильного анализа ... 210
Заключение ... 223
Глава 7. Примеры расчетов при помощи полнопрофильного анализа методом Ритвельда ... 224
Введение ... 226
7.1. Соединение LaB_6 ... 226
7.2. Чистый металл цинк ... 236
7.3. Клинкер C_3S ... 260
Заключение ... 271
Итоговое заключение ... 272
Библиографический список ... 276

ПРЕДИСЛОВИЕ

Механические, физические свойста твердых тел формируются структурно-фазовым состоянием вещества. В связи с этим одной из важнейших задач исследователей, создающих материалы с новыми функциональными свойствами с использованием традиционных и современных технологических методов, является исследование структурно-фазовых состояний. Рентгеноструктурный анализ (рентгеновская дифратометрия, рентгенография) обладает рядом преимуществ по сравнению с другими дифракционными методами (дифракция нейтронов, электронов, гамма-квантов). Результаты экспериментальных исследований, полученные при помощи рентгеновской дифрактометрии, находятся в тесной связи как с взаимодействием рентгеновских лучей с атомами и молекулами веществ, так и с их расположением в пространстве.

Необходимость написания данной книги вызвана тем, что в настоящее время при исследовании материалов нашли широкое применение специальные методы прикладного рентгеноструктурного анализа. Целью данного труда также являлось представление современных тенденций в рентгеноструктурном анализе. Выделим основные.

1. Широкое распространение нового поколения дифрактометров, при помощи которых предоставляется возможность быстрого получения качественных дифрактограмм.

2. Развитие мощных программных продуктов, позволяющих идентифицировать структурное состояние вещества на основе сравнения модельных и экпериментально наблюдаемых структурных свойств вещества.

3. Применение в количественной идентификации исследуемых веществ обширной базы данных, которая является доступной широкому кругу исследователей и научных центров.

Перечисленные тенденции в существенной степени учитывались при написании данной книги по рентгеноструктурному анализу. При этом использовались научно-методические данные известных учебников, авторами которых являются М.А. Блохин, Б.Я. Пинес, А. Гинье, А.И. Китайгородский, А.И. Миркин, Я.С. Уманский, А.А. Кацнельсон, В.И. Иверонова, Г.Н. Горелик, А.А. Русаков и др. При этом авторы данной книги преследовали не «патентную чистоту» издания, а цель – довести до широкого круга читателей фунда-

ментальные основы рентгеноструктурного анализа и обратить внимание на те изменения, которые происходят в связи с перечисленными выше тенденциями. Книга является полисинтетическим изданием. Она предоставляет читателю возможность выбора чтения глав в зависимости от уровня подготовки и тех задач, которые исследователь намерен решить. Для этого в начале каждой главы дается краткая аннотация, которая знакомит читателя с ее содержанием. При желании читатель может проследить достаточно подробные математические выкладки, находящиеся в основе методов рентгеноструктурного анализа и которые в современных изданиях, как правило, не рассматриваются. Или, минуя подробное математическое описание, читатель может сразу перейти к конечным результатам. Принципиальным является то, что авторы стремились совместить разумную фундаментальность, основанную на достаточно подробном математическом описании физических явлений и решение конкретных научно-исследовательских и инженерно-технических материаловедческих задач. По мере возможности авторы старались показать ясность и очевидность связи физических закономерностей взаимодействия рентгеновского излучения с веществом и использованного математического описания.

В первой главе излагаются основы рассеяния рентгеновских лучей на атомах и при их упорядоченном расположении в кристаллах. Обсуждаются особенности дифракции рентгеновского излучения и границы применимости квантовомеханического описания взаимодействия рентгеновского излучения с веществом.

Во второй главе рассмотрен краткий вводный курс в кристаллографию. Предложено систематическое описание точечных операций симметрии, трансляций. Обсуждается также их роль в структурном факторе рассеяния, который является множителем интегральной интенсивности. На примерах рассмотрено определение эквивалентных позиций атомов в элементарных ячейках и их учет в структурном факторе. Кристаллические решетки разных сингоний обладают собственной совокупностью эквивалентных позиций, которые однозначно определяются с помощью операций симметрии.

В третьей главе детально рассмотрена идентификация элементарных ячеек с помощью индицирования дифрактограмм поликристаллических материалов. Необходимо отметить, что не существует

общего метода индицирования рефлексов. Существует лишь ряд общих приемов анализа квадратичных форм, которые позволяют высказать гипотезу о конкретных индексах отражающих плоскостей образцов и которые формируют анализируемый рефлекс. При условии идентификации всех рефлексов дифрактограммы, которые определяются отражающими плоскостями найденной элементарной ячейки, гипотеза становится реальностью.

В четвертой главе рассматриваются методы прецизионного определения параметров элементарной ячейки, принадлежащей любой из 7 сингоний. Обсуждается, что на точное определение указанных параметров оказывают влияние аппаратные ошибки измерений, а также флуктуации структурных параметров, которые определяются различными несовершенствами исследуемых образцов. К основным методам прецизионного определения параметров решетки относятся метод наименьших квадратов, а также графический метод.

В пятой главе рассматривается одно из важнейших приложений рентгеноструктурного анализа, а именно, качественный и количественный фазовый состав образцов. Обсуждаются основы метода фазового анализа, который опирается на детальное рассмотрение интегральной интенсивности отражения всех фаз исследуемого материала. Предлагаются также разнообразные приемы определения концентрации фаз вещества в зависимости от исходного состояния, которые применяются и в настоящее время.

В шестой главе рассмотрен также один из ключевых методов рентгенофазового анализа, а именно, полнопрофильный метод Ритвельда. В основе метода находится аппроксимация экспериментально найденных дифрактограмм образцов теоретической функцией, основу которой составляет суперпозиция интегральной интенсивности, и функции, аппроксимирующей фон дифрактограммы. На основе минимальной разности полнопрофильной теоретической функции и экспериментально установленной интенсивности на дифрактограммах методом Ритвельда идентифицируются сингонии элементарных ячеек образцов, параметры решетки и их уточненные значения по сравнению с модельными значениями параметров, установленных по различным базам данных. Обсуждаются также в монографии различные критерии согласия теоретических и экспери-

ментально установленных значений интенсивности на дифрактограммах.

В седьмой главе применение полнопрофильного метода Ритвельда проиллюстрировано рентгеноструктурной обработкой реальных материалов. Показано, как в процессе обработки могут быть определены и уточнены различные параметры элементарной ячейки кристаллических материалов разных сингоний. На примерах проиллюстрировано также применение разных компьютерных программ в рентгеноструктурном анализе.

Книга предназначается научным сотрудникам, инженерам, аспирантам, магистрантам и студентам физических и физико-технических специальностей, желающих не только освоить практические навыки применения методов рентгеноструктурного анализа, но и получить углубленное представление как о возможностях рентгеноструктурного анализа, так и принципах работы программ полнопрофильного изучения дифракционных данных.

ВВЕДЕНИЕ

Рентгеновские лучи при прохождении через твердое, жидкое или газообразное вещество взаимодействуют с электронами. Рентгеновские лучи при этом теряют часть своей энергии вследствие поглощения, а также рассеяния. Первичными процессами поглощения рентгеновского излучения, т. е. преобразования их энергии в кинетическую энергию электронов, являются: а) фотоэлектрический эффект – вырывание электронов из атомов поглощающего вещества и сообщение им кинетической энергии, б) Комптон-эффект – некогерентное рассеяние, в) образование элементарных пар зарядов – электрона + позитрона – и сообщение им кинетической энергии, г) формирование Оже-электронов. В отличие от фотоэффекта и Комптон-эффекта, вероятность которых сильно уменьшается с увеличением энергии фотонов, эффект образования пар происходит тем чаще, чем выше энергия фотонов (свыше 3 МэВ). Относительная роль трех процессов взаимодействия рентгеновских лучей с веществом зависит от энергии квантов (фотонов) и атомного номера поглощающего вещества.

Фотоэффект на атомах вещества в зависимости от номера вещества доминирует при энергиях фотонов ниже ~ 0,1 МэВ, в частности в углероде ($Z = 6$), и ниже ~ 1 МэВ в свинце ($Z = 82$). Вторым по величине вкладом в интенсивность рассеяния в этой же области энергий является когерентное рассеяние фотонов на электронах. Ни ионизация, ни возбуждения атомов при когерентном рассеянии не происходит, рентгеновские фотоны рассеиваются упруго. При лучах средней жесткости наряду с фотоэффектом все большее значение приобретает Комптон-эффект, который доминирует уже при жестких рентгеновских лучах. Энергия характеристических линий K_α-излучений используемых на практике рентгеновских трубок не превышает 70 кэВ. При взаимодействии рентгеновских лучей обычно применяемых трубок (длина волны ~ (0,1–0,2) нм) с исследуемым веществом основными процессами являются рассеяние на электронах и фотоэффект.

Глава 1
КИНЕМАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Приводимое квантовомеханическое описание взаимодействия падающего излучения с электронами атомов показало, что частота отраженной волны совпадает с частотой падающего излучения. Установлено, что напряженности электрического и магнитного полей отраженной волны как решения дифференциальных уравнений записываются в аналитическом виде, которое совпадает с экспоненциальной функцией. Амплитуда результирующей рассеянной волны от отражающих плоскостей в результате интерференции существенно возрастает, что и лежит в основе метода рентгеноструктурного анализа структурных материалов. Обсуждаются закономерности вкладов основных множителей интенсивности рентгеновского излучения в интегральную интенсивность и эффекты экстинкции.

1.1. Рассеяние рентгеновских лучей

Рентгеновские лучи (*X*-лучи) в результате взаимодействия с частицами вещества рассеиваются. Это происходит следующим образом. Известно, что ренгеновские лучи представляют собой фотоны электромагнитного излучения, которые обладают одновременно свойствами волны и частицы. При упругом столкновении фотон поглощается атомом вещества, который в результате переходит в возбужденное состояние. Затем атом возвращается в свое основное состояние, при этом излучается фотон с частотой падающей электромагнитной волны.

Рассеивание рентгеновских лучей может быть либо когерентное, либо некогерентное. Когерентное рассеяние – это рассеяние фотонов с частотой падающей электромагнитной волны. Рассеянная когерентно волна может интерферировать с первичной падающей волной или другими когерентно рассеянными волнами. При некогерентном рассеянии энергия вторичных фотонов оказывается меньше энергии фотонов первичного падающего пучка. В этом случае длина рассеиваемой волны (следовательно, и частота) отличается от длины волны падающего излучения. Яркой иллюстрацией некогерентного рассеяния рентгеновского излучения является эффект Комптона.

При рентгеноструктурном анализе твердых материалов используется, как правило, когерентно рассеянное излучение, а наблюдаемые при этом некогерентное рассеянное излучение и фотоэффект представляют собой паразитный фон на дифрактограммах профиля интенсивности.

1.1.1. Неупругое рассеяние рентгеновских лучей

Рассмотрим неупругое столкновение фотона с почти свободным электроном в веществе (рис. 1). Подобное взаимодействие возможно на внешних оболочках атомов, где электроны слабо связаны с ядром атома. После столкновения с электроном происходит изменение как энергии фотона, так и направления его движения.

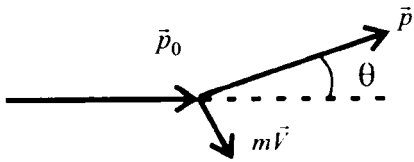


Рис. 1. Схема рассеяния фотона на почти свободном электроне, $\vec{p}_0$ – начальный импульс фотона; θ – угол рассеяния; $\vec{V}$ – скорость движения электрона после столкновения (m – масса электрона)

Данное взаимодействие носит название эффект Комптона. В результате такого взаимодействия с электроном фотон изменяет свой импульс до $\vec{p}$ (рис. 1). Обозначим скорость движения электрона в результате отдачи через скорость $\vec{V}$. Электрон, оставаясь связанным с ядром атома, может либо занять другую орбиталь, либо покинуть пределы атома. Последнее возможно, если энергия отдачи электрона превышает потенциал ионизации. При указанном взаимодействии должны выполняться законы сохранения энергии и импульса частиц. Разность импульсов фотона до и после рассеяния, согласно закону сохранения, равняется изменению момента количества движения $m\vec{V}$ электрона (рис. 1). Запишем законы сохранения энергии и импульса:

$$h\nu = h\nu' + m\left|\vec{V}\right|^2/2\,, \quad \vec{p}_0 - \vec{p} = m\vec{V}\,, \tag{1}$$

где $\left|\vec{p}_0\right| = \frac{h\nu}{c}$, $\left|\vec{p}\right| = \frac{h\nu'}{c}$; h – постоянная Планка; c – скорость света; ν, ν' – частота фотона до и после взаимодействия; m – масса электрона.

Получим выражение, связывающее изменение длины волны фотона с величиной угла рассеяния. Для этого выразим из формул (1) скорость электрона следующим образом:

$$\left|\vec{V}\right|^2 = \left(\vec{V},\vec{V}\right) = \left(\vec{p}_0 - \vec{p}, \vec{p}_0 - \vec{p}\right)/m^2 =$$

$$= \left(\left|\vec{p}_0\right|^2 - 2\left(\vec{p}_0,\vec{p}\right) + \left|\vec{p}\right|^2\right)/m^2 = 2\left(\frac{h\nu}{mc}\right)^2\left(1-\cos\theta\right). \tag{2}$$

В первом приближении изменение длины волны при эффекте Комптона мало, и поэтому в формуле (2) используется приближение $\nu^2 \approx (\nu')^2$. Из закона сохранения энергии следует:

$h\nu - h\nu' = m\left|\vec{V}\right|^2/2$, $hc\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'}\right) = hc\frac{\lambda'-\lambda}{\lambda\lambda'} = hc\frac{\Delta\lambda}{\lambda\lambda'}$, с учетом (2) получим $hc\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2} \approx 2m\left(\frac{h\nu}{mc}\right)^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$, полагая $\lambda \approx \lambda'$,

или $$\Delta\lambda \approx 2\left(\frac{h}{mc}\right)\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right). \qquad (3)$$

Выражение $\frac{h}{mc}$ называется комптоновской длиной волны. Подстановка констант и массы электрона в (3) приводит к следующему выражению изменения длины волны (в Å):

$$\Delta\lambda \approx 0{,}0484\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right).$$

Длина отраженной волны зависит от угла рассеяния и не зависит от длины волны первичного пучка. Максимальное изменение длины волны составляет 0,048 Å. Снижение частоты рассеянного фотона на электроне вещества было экспериментально подтверждено. Свойством комптоновского рассеяния является то, что его интенсивность увеличивается с ростом θ и зависит от силы, с которой рассеивающий электрон связан с атомом вещества. Эффект комптоновского рассеяния максимален для почти свободных внешних электронов лёгких атомов. Вероятность эффекта Комптона возрастает с увеличением энергии излучения. Его интенсивность пренебрежимо мала при длине волны рентгеновского излучения больше 0,02 нм, но уже на излучении MoK_α (λ = 0,071069 нм) эффект Комптона можно наблюдать. В некоторых случаях его необходимо учитывать при рентгеноструктурном анализе, если целью исследования являются анализ электронной структуры кристаллов, состояние ионов, энергии электронов и т. д.

1.1.2. Упругое рассеяние рентгеновских лучей

Рентгеновские лучи – это электромагнитные волны с частотой колебаний электрических и магнитных векторов порядка 10^{18} Гц. Электрическое поле рентгеновских лучей способно заставить колебаться заряженные частицы с той же частотой. Вследствие существенной разницы в массе между протонами и электронами (протоны почти в 2000 раз тяжелее электронов) протоны слабо реагируют на высокочастотные колебания электрического

поля рентгеновских лучей. Электроны как легкие частицы способны колебаться с частотой падающих на них *X*-лучей ($\sim 10^{18}$ Гц), испуская при этом рентгеновское излучение с частотой падающей волны, поэтому рассеяние рентгеновских волн происходит преимущественно на электронах атомов вещества.

Для электромагнитных волн волновое уравнение записывается для напряженности электрических и магнитных полей ($\vec{E}$ или $\vec{H}$) в виде

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\vec{E}=\varepsilon\varepsilon_0\mu\mu_0\frac{\partial^2}{\partial t^2}\vec{E},$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\vec{H}=\varepsilon\varepsilon_0\mu\mu_0\frac{\partial^2}{\partial t^2}\vec{H}, \qquad (4)$$

где е, м – диэлектрическая и магнитная проницаемости среды; e_0, $м_0$ – диэлектрическая и магнитная проницаемости вакуума соответственно.

Известно, что для свободных электронов волновым уравнением является уравнение Шредингера

$$-\frac{h^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi+e\varphi\left(|\vec{r}|\right)\psi=-ih\frac{\partial}{\partial t}\psi, \qquad (5)$$

где h – постоянная Планка, ш – волновая функция; $\varphi(|\vec{r}|)$ – электростатический потенциал; e – заряд электрона. Решениями уравнений (4), (5) являются функции вида

$$|H|=|H_0|\exp\left[i\left(\omega t-\left(\vec{k},\vec{r}\right)\right)\right],\quad |\vec{E}|=|\vec{E}_0|\exp\left[i\left(\omega t-\left(\vec{k},\vec{r}\right)\right)\right],$$

$$\psi=\psi_0\exp\left[i\left(\omega t-\left(\vec{k},\vec{r}\right)\right)\right], \qquad (6)$$

где $|\vec{k}|=\sqrt{\varepsilon\mu}\omega=\omega/v=2\pi/\lambda$ называется волновым числом; ω – круговая частота ($\omega=2\pi\nu$; v – фазовая или групповая скорость распространения рентгеновской волны). Направление век-

тора $\vec{k}$ совпадает с направлением распространения волны. Заметим, что решение (6) легко проверить подстановкой в уравнения (4), (5), причем оно имеет экспоненциальный аналитический вид. Фундаментальной особенностью решений вида (6) является то, что их суперпозиция также является решением и также имеет экспоненциальный вид. Следует напомнить, что при существовании в пространстве интерференционной группы волн решение может быть описано суперпозицией волновых функций, т. е. $\psi = \sum_n \psi_n$. При квантовомеханическом описании взаимодействия рентгеновских лучей со связанными электронами атомов электромагнитное поле падающей волны рассматривается как малое возмущение. В этом случае решение уравнения Шредингера для одно- или многоэлектронных атомов рассматривается также в виде суперпозиции волновых функций, удовлетворяющих невозмущенному уравнению. Это означает, что структура решений таких уравнений сохраняет вид (6). Принцип суперпозиции функций вида (6) является основой физики дифракции рентгеновских лучей. Как следствие, при когерентном рассеянии интенсивности отраженных волн складываются.

Рассмотрим это подробнее. Известно, что интенсивность рассеянной от некоторого выделенного атома волны на некотором расстоянии $|\vec{r}|$ пропорциональна квадрату амплитуды. Тогда

$$I = \left\{\psi_{01}\exp\left[i\left(\omega_1 t_1 - \left(\vec{k},\vec{r}\right)\right)\right] + \psi_{02}\exp\left[i\left(\omega_2 t_2 - \left(\vec{k},\vec{r}\right)\right)\right]\right\}^2 =$$

$$= \left[\psi_{01}\exp i\left(\omega_1 t_1 - \left(\vec{k},\vec{r}\right)\right)\right]^2 + \left[\psi_{02}\exp\left\{i\left(\omega_2 t_2 - \left(\vec{k},\vec{r}\right)\right)\right\}\right]^2 +$$

$$+2\psi_{01}\psi_{02}\cos\left[\omega_1 t_1 - \omega_2 t_2\right].$$

Рассеяние рентгеновских фотонов происходит в последовательные промежутки времени t_1 и t_2, которые существенно меньше времени наблюдения интенсивности в удаленной точке. Отметим, что время t_1 – это время первого возбуждения элек-

трона в результате поглощения фотона с последующим его излучением, t_2 – время следующего возбуждения. Рассеяние волн наблюдается не на точечных источниках. Это явление приводит к тому, что интенсивность источника усреднена по времени. Частота колебаний электронов как источников излучения в атоме существенно меньше частоты падающего излучения, поэтому между волнами, рассеянными разными атомами, существует некоторая случайная разность фаз. В результате в точке наблюдения обнаруживаем огромное количество вторичных некогерентных волн, т. е. огромное количество вторичных рассеянных фотонов. В случае монохроматического падающего излучения разность фаз обусловлена случайным местоположением электронов на стационарных орбитах атомов в момент рассеяния и начальным сдвигом фаз ($\alpha(t)$). Суммарная интенсивность оценивается за время, которое существенно больше времени взаимодействия падающего рентгеновского фотона с электроном атома в веществе. Для определения результирующей интенсивности применяется процедура усреднения, при которой величина $<\cos(\omega_1 t_1 - \omega_2 t_2)>=0$ обращается в нуль. Из процедуры усреднения следует, что на расстояниях, существенно превышающих межатомные, интенсивность рассеянного излучения будет равна сумме интенсивностей, т. е.

$$I = <\left\{\psi_{01}\exp\left[i\left(\omega_1 t - \left(\vec{k},\vec{r}\right)\right)\right]\right\}^2> +$$

$$+ <\left\{\psi_{02}\exp\left[i\left(\omega_2 t - \left(\vec{k},\vec{r}\right)\right)\right]\right\}^2> = I_1 + I_2 . \qquad (7)$$

Когерентное рассеяние фотонов на атомах связывается с процессами, в которых электрон атома после снятия возбуждения возвращается в исходное энергетическое состояние. После подстановки уравнений (6) в (4), (5) получаются стационарные уравнения относительно волновых функций

$$\psi = \psi_0 \exp\left\{i\left(\vec{k},\vec{r}\right)\right\}, \qquad (8)$$

которые, в свою очередь, являются уравнениями плоских волн. Эти плоские волны распространяются в направлении вектора $\vec{k}$. Выражение $\left(\vec{k},\vec{r}\right)=\text{const}$, которое присутствует в показателе (8), является уравнением поверхности волн с равными фазами. Если вектор $\vec{r}$ описывает фронт волны, тогда $\left(\vec{k},\vec{r}\right)=\text{const}$ – уравнение поверхности этого фронта. Здесь $\vec{k}$ – вектор нормали фронта.

Волновая функция (8) и интенсивность будут максимальны, если величина $\left(\vec{k},\vec{r}\right)$ будет кратна четному значению 2π. В этом случае в направлении вектора $\vec{k}$ плоские волны распространяются с максимальной интенсивностью. Для определения интенсивности вида (7) можно рассматривать суммирование для всех лучей, рассеянных на электронах атомов. Значение $\vec{k}$ в этом случае есть нормальный вектор огибающей фронта рассеянной волны. Максимальное значение интенсивности будет определяться разностью хода лучей от различных электронов атома. Направление распространения $\vec{k}$, вдоль которого на разности хода волн будет укладываться целое число волн в единице длины, будет соответствовать максимуму интенсивности.

1.2. Сплошной и характеристический спектры излучения

В результате торможения на ядрах атомов анода рентгеновской трубки ускоренное движение кинетическая энергия электронов трансформируется в рентгеновское излучение. Значительная часть кинетической энергии электронов переходит в тепловую атомов анода, а часть уносится квантами излучения. Частоты всей совокупности квантов излучения принадлежат некоторому интервалу или соответствуют сплошному спектру частот, а следовательно, энергий из непрерывной области значений. Из квантовой механики известно, что сплошной спектр обладает критическим максимальным значением, и как следствие спектр излучения име-

ет ограничение по минимальным значениям длины волны рентгеновских фотонов.

Интенсивность непрерывного спектра зависит от напряжения на рентгеновской трубке, анодного тока, атомного номера материала анода и угла между направлением пучка электронов и направлением рентгеновского луча в рентгеновской трубке. Поток рентгеновского излучения непрерывного спектра оценивается как

$$W_t = \beta Z U_a^2 I_a,$$

где $\beta \approx 10^{-9}$ Вт/(В^2·А) – коэффициент пропорциональности для меди; Z – атомный номер материала анода; U_a, I_a – анодное напряжение и ток соответственно. Подведенная к рентгеновской трубке мощность составляет

$$W_g = U_a I_a,$$

откуда следует, что коэффициент полезного действия равен $\eta = W_t / W_g = \beta Z U_a$. Анализ к.п.д. показывает, что примерно 0,99 энергии электронного пучка рассеивается в тепло, а только ~ 0,01 идет на рентгеновское излучение.

При повышении напряжения на рентгеновской трубке растет интенсивность сплошного спектра излучения. Однако есть некоторая особенность, которая состоит в следующем. Начиная с некоторого строго определенного для каждой рентгеновской трубки напряжения, на фоне сплошного спектра возникает линейчатый спектр (рис. 2), который называется характеристическим излучением. Дальнейшее повышение напряжения приводит к смещению края сплошного спектра, увеличению интенсивности сплошного и характеристического спектров. Длины волн характеристических линий и взаимное соотношение интенсивностей для соответствующих пиков остаются неизменными и не зависят от приложенного U_a. Длины волн характеристических излучений соответствуют серии максимальных значений частот излучения, характерных для материала анода. Эти серии, обозначаемые как К-серии, относятся к наиболее жесткому излучению. Отношение интенсивностей соответствует набору соотношений $I_{K\beta} : I_{K\alpha 1} : I_{K\alpha 2}$ = 20:100:50 или 50:100:20, которое отличается

от взаимных соотношений энергий излучения длин волн, приведенных схематически на рис. 2. Излучению K_β соответствует наибольшая энергия, однако интенсивность среди линий характеристического излучения для $K_{\alpha 1}$-линии максимальна (т.е. количество импульсов, улавливаемых счетчиком квантов рентгеновского излучения).

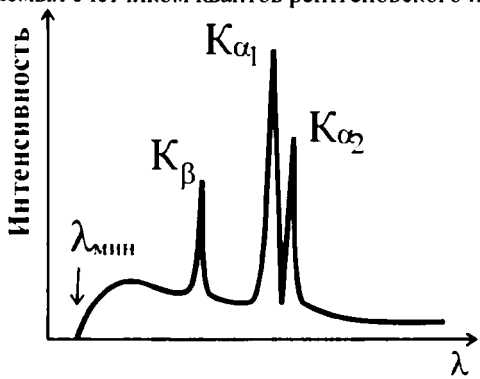


Рис. 2. Схема типичного рентгеновского излучения. Стрелкой указана минимальная длина волны

Ускоряемые между катодом и анодом рентгеновской трубки потоки электронов с большой кинетической энергией переводят атомы анода в возбужденное состояние, т. е. выбивают электроны из внутренних К-оболочек атомов анода (основного состояния). Вероятность таких столкновений наибольшая именно для К-оболочек основного состояния. В соответствии с правилами отбора переходы электронов с внешних L (α_1, α_2 – спин дублетное излучение) основной оболочки, или M (β-излучение) на вакансии К-уровня сопровождаются снятием возбужденного состояния. Переход атома из возбужденного в нормальное состояние приводит к интенсивному потоку рентгеновских фотонов с доминирующим характеристическим $K\alpha_1$-излучением. Вероятности переходов электронов с M-уровня на К меньше, чем с L-уровня. Рентгеновская трубка является источником характеристических излучений с разными длинами волн $\lambda_{\alpha 1}$, $\lambda_{\alpha 2}$ и λ_β, численные значения которых зависят от материала анода.

Отличительной особенностью характеристических рентгеновских спектров является то, что они зарождаются на внутренних электронных оболочках атомов, которые имеют завершенное строение. Это приводит к тому, что спектры излучения оказываются неизменными, даже если атомы участвуют в химических реакциях. Как следствие спектры атомов суммируются при рентгенографическом анализе структур материалов, состоящих из различных соединений атомов. Исследуемые материалы в этом случае можно однозначно идентифицировать по составу и концентрации входящих в него элементов.

1.3. Рассеяние рентгеновских лучей на электроне

Монохроматические рентгеновские лучи, проходя через кристаллическое вещество, рассеиваются электронными оболочками атомов, которые становятся источниками вторичных сферических волн рентгеновского излучения. Интерференция этих волн приводит к возникновению дифракционной картины, характер и интенсивность которой определяются особенностями тонкой структуры кристаллического вещества. Для рассмотрения геометрии дифракционной картины естественно полагать атомы точечными, неподвижными и, что они принадлежат к примитивной элементарной ячейке с идеальным их расположением по узлам кристаллическской решетки. Поглощением в кристалле обычно пренебрегают. Ранее уже отмечалось (см. раздел 1.1), что интенсивность излучения, обусловленная эффектом Комптона, незначительна для длин волн более 0,01 нм. Фактически это указывает на границы квантовомеханического описания взаимодействия излучения с кристаллическим веществом. Классическое описание взаимодействия излучения с веществом включает в себя следующие процессы. Связанные электроны на внутренних оболочках атомов под воздействием рентгеновского облучения переходят на более высокие орбиты, переводя атомы в возбужденные состояния. Эти возбужденнее состояния могут быть сняты либо рентгеновской флуоресценцией, либо фотоэффектом, либо испусканием Оже-электронов, либо рассеянием рентгеновского излучения. В последнем случае

энергия падающего излучения недостаточна для отрыва электронов с внутренней оболочки и разрыва связей с атомом. Переход в основное исходное и невозбужденное состояние атома сопровождается излучением рассеянной монохроматической волны. В результате интерференции когерентные сферические волны не гасятся. В математическом виде движение связанного электрона в атоме, находящемся в возбужденном состоянии, при действии вынуждающей внешней силы (т. е. падающего излучения) можно записать в виде уравнения вынужденных колебаний с учетом затухания. При этом затухание связывается с переходом электрона на орбиту, соответствующую основному состоянию атома.

Пусть первичная падающая электромагнитная волна с частотой ω распространяется в направлении оси X, следовательно, его электрический вектор расположен в плоскости $y0z$. Пусть осциллирующий электрон расположен в начале координат, а рассеянная волна распространяется вдоль оси Q. Тогда уравнение движения связанного электрона под действием падающего излучения в рамках классического описания (по закону Ньютона) запишется как

$$\left|\frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2}\right| + \alpha\left|\frac{\partial \vec{u}}{\partial t}\right| + \omega_0{}^2 u = \frac{e\left|\vec{E}_0\right|}{m} e^{i\omega t}, \qquad (9)$$

где α – коэффициент затухания; $\left|\vec{E}_0\right|$ – напряженность электрического поля падающего излучения; m – масса электрона, $\left|\vec{u}\right|$ – «колебательные» смещения связанного электрона в результате силового воздействия рентгеновского излучения. В математическом отношении уравнение (9) неоднородное, с постоянными коэффициентами, частное решение которого относительно смещений связанного электрона имеет вид

$$\left|\vec{u}\right| = \frac{e\left|\vec{E}_0\right|}{m[(\omega_0^2 - \omega^2) + i\alpha\omega]} e^{i\omega t}.$$

Из полученного решения следует, что связанный электрон излучает вторичную волну с частотой ω, которая совпадает с частотой первичного излучения. Из решения также следует,

что рассеяние в результате вынужденных осцилляций происходит именно на электронах атома. Особо отметить, что масса как протона, так и нейтрона (составляющих ядро атома), на три порядка превышает массу электрона, поэтому смещения ядра атома по сравнению с электронами незначительны.

Вектор ускорения колебательного движения электрона направлен коллинеарно вектору действующей силы, т. е. направлению вектора напряженности электромагнитного поля.

Амплитуда ускорения движения связанного электрона в атоме при его смещении равна

$$\left|\frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2}\right| = \frac{e\left|\vec{E}_0\right|\omega^2}{m[(\omega_0^2 - \omega^2) + i\alpha\omega]}.$$

Из электродинамики известно, что движущийся с ускорением заряд (в нашем случае, электрон) излучает электромагнитную волну, у которой амплитудные значения напряженностей электрического и магнитного полей на расстоянии $\left|\vec{R}\right|$, (рис. 3), могут быть определены из уравнения

$$\left|\vec{E}\right| = \left| y_{\text{I}} = \frac{e\left|\frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2}\right|}{c^2\left|\vec{R}\right|}\sin\varphi = \frac{e^2\left|\vec{E}_0\right|\omega^2 \sin\varphi}{mc^2\left|\vec{R}\right|[(\omega^2 - \omega_0^2) + i\alpha\omega]}, \qquad (10)$$

где c – скорость света; ω – собственная круговая частота колебаний связанного электрона в атоме после взаимодействия с рентгеновским квантом. Она совпадает с частотой падающего излучения. В формуле (10) учтено, что вектор напряженности электрического поля рассеянной волны перпендикулярен оси Q, а направление осциллирующего движения электрона коллинеарно вектору действующей силы, но противоположно направлению вектора напряженности.

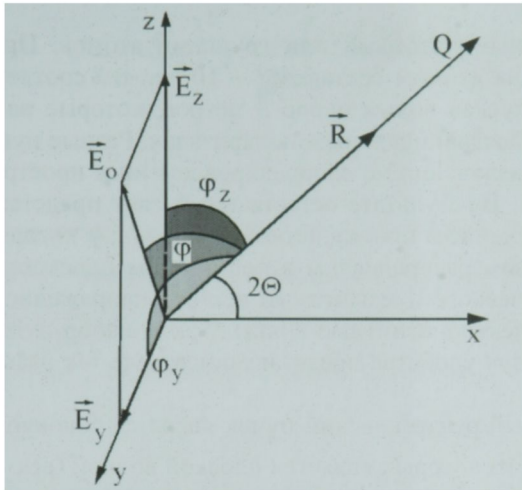


Рис. 3. Схема рассеяния электроном рентгеновского луча. Направление первичного излучения совпадает

Интенсивность рассеянной волны определяется средней величиной вектора Умова–Пойтинга (векторы $\vec{E}$ и $\vec{H}$ взаимно перпендикулярны):

$$I = \frac{c}{8\pi}\left|\left[\vec{E},\vec{H}\right]\right| = \frac{c\left|\vec{E}_0\right|^2}{8\pi}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \frac{\omega^4}{[(\omega^2-\omega_0^2)+i\alpha\omega]^2}\frac{\sin^2\varphi}{\left|\vec{R}\right|^2} =$$

$$= I_0\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \frac{f^2\sin^2\varphi}{\left|\vec{R}\right|^2}, \qquad (11)$$

где $I_0 = \frac{c\left|\vec{E}_0\right|^2}{8\pi}$ – интенсивность первичного излучения. В формуле (11) введено обозначение

$$f = \frac{\omega^2}{[(\omega^2-\omega_0^2)+i\alpha\omega]}. \qquad (12)$$

Напомним, что электромагнитное излучение с длинами волн от светового до рентгеновского, осуществляется отдельны-

ми возбужденными атомами или группами атомов. При этом время излучения атомом составляет ~ 10^{-8} с, что соответствует испусканию «куска» волны около 3 метров, которые называют цугами волн. Каждый цуг плоскополяризован. Разные цуги из-за спонтанности излучения не скоррелированы ни в пространстве, ни во времени. В результате естественный свет представляется как распространение в пространстве цугов волн, у которых хаотичным образом распределены в простанстве плоскости колебаний электрического и магнитного вектров напряженности составляющих электромагнитные волны. Такой набор цугов волн схематически для удобства представляют в виде так называемого «ершика».

Первичный рентгеновский пучок является совокупностью цугов, каждый из которых является плоской волной (векторы $\vec{E}$ и $\vec{H}$ фиксированы в плоскости). Падающий первичный рентгеновский луч, таким образом, не поляризован. Разложим вектор $\vec{E}_0$ падающего первичного рентгеновского луча на составляющие вектора $\vec{E}_y$ и $\vec{E}_z$, рис. 3. Очевидно, что $\left|\vec{E}_0\right|^2 = \left|\vec{E}_y^2\right| + \left|\vec{E}_z^2\right|$. Так как пространственное распределение цугов в первичном излучении в плоскости $y0z$ равновероятно, то отсюда следует $\left|\vec{E}_0\right|^2 = 2\left|\vec{E}_y^2\right| = 2\left|\vec{E}_z^2\right|$. Из формулы (11) вытекает:

$$I = \frac{c}{8\pi}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 f^2 \frac{\left|\vec{E}_0\right|^2 \sin^2\varphi}{\left|\vec{R}\right|^2} =$$

$$= \frac{c}{8\pi}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 f^2 \frac{1}{\left|\vec{R}\right|^2}\left[\left|\vec{E}_z^2\right|\sin^2\varphi_z + \left|\vec{E}_z^2\right|\sin^2\varphi_y\right] =$$

$$= \frac{c}{8\pi}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 f^2 \frac{1}{\left|\vec{R}\right|^2}\left[\left|\vec{E}_z^2\right|\cos^2 2\theta + \left|\vec{E}_z^2\right|\right] =$$

$$= \frac{c}{8\pi}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 f^2 \frac{1}{\left|\vec{R}\right|^2}\left[\frac{1}{2}\cos^2 2\theta + \frac{1}{2}\right]\left|\vec{E}_0\right|^2 =$$

$$= \frac{c}{8\pi}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 f^2 \frac{1}{\left|\vec{R}\right|^2}\left(\frac{\cos^2 2\theta + 1}{2}\right)\left|\vec{E}_0^2\right| =$$

$$= I_0\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \frac{1}{\left|\vec{R}\right|^2} f^2 \left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right). \qquad (13)$$

В расчетах было учтено, что для поляризованного вектора $\vec{E}_z$ его значение в направлении рассеяния равно $\left|\vec{E}_z\right|\sin\varphi_z = \left|\vec{E}_z\right|\cos 2\theta$, рис. 3. Вектор $\vec{E}_y$ перпендикулярен отраженному лучу, следовательно, он не меняется, т. к. $\sin\varphi_y = 1$. Величина $P^2 = \frac{(\cos^2 2\theta + 1)}{2}$ называется поляризационным множителем. Найденная интенсивность рассеянного излучения – это поток энергии, пересекающий единичную площадку, расположенную в точке наблюдения на расстоянии $\left|\vec{R}\right|$.

$$I = I_0\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 f^2 \frac{1}{\left|\vec{R}\right|^2}\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right). \qquad (14)$$

1.4. Рассеяние рентгеновских лучей атомами

При анализе решения для связанного электрона в уравнении (9) первичное излучение рассматривалось в текущий момент времени *t*. При реальном взаимодействии падающего рентгеновского пучка с электронами атома рассеивание разными электронами будет осуществляться в разные моменты времени. В текущий момент времени в точке наблюдения будет наблюдаться сдвиг фаз между рассеянными таким образом волнами.

Рассмотрим рассеяние рентгеновских лучей электронами атома. Вначале запишем амплитудное значение электрического вектора волны, рассеянной свободным электроном, которое обозначим $\vec{E}_{\text{св}}$ (см. (10)). Для свободного электрона *f* отсутствует.

$$\left|\vec{E}_{\text{св}}\right| = \frac{e\left|\dfrac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2}\right|}{c^2\left|\vec{R}\right|}\sin\varphi = \frac{e^2\left|\vec{E}_0\right|\sin\varphi}{mc^2\left|\vec{R}\right|}. \qquad (15)$$

В (15) подставлено ускорение колебательного движения свободного электрона $\left|\dfrac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2}\right| = \dfrac{e\left|\vec{E}\right|}{m}$. С учетом поляризационного множителя амплитуда электрического вектора $\vec{E}_{\text{св}}$ свободного электрона равна

$$\left|\vec{E}_{\text{св}}\right| = \frac{e\left|\dfrac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2}\right|}{c^2\left|\vec{R}\right|}\sin\varphi = \frac{e^2\left|\vec{E}_0\right|P}{mc^2\left|\vec{R}\right|}. \qquad (16)$$

Для связанного электрона амплитуда электрического вектора $\vec{E}_{\text{связ}}$, записанная в (10), очевидно, равна

$$\left|\vec{E}_{\text{связ}}\right| = \left|\vec{E}_{\text{св}}\right| f, \qquad (17)$$

откуда следует, что $f = \left|\vec{E}_{\text{связ}}\right| / \left|\vec{E}_{\text{св}}\right|$, которая является комплексной величиной (12). По своему содержанию величина f есть отношение амплитуды электрического вектора рассеянной волны связанного электрона к амплитуде волны свободного электрона. Если атом – многоэлектронная система, тогда величина f указывает на то, во сколько раз амплитуда рассеянной волны атомом больше амплитуды волны, рассеянной свободным электроном. Условия рассеяния атомом и свободным электроном при этом, очевидно, должны быть одинаковыми. Множитель f называется атомным фактором рассеяния. Для многоэлектронного атома с зарядом Z получается

$$f = \sum_{j}^{Z}\left|\vec{E}_{j,\text{ат}}\right| / \left|\vec{E}_{\text{св}}\right| = \sum_{j}^{Z}\left(\left|\vec{E}_{j,\text{ат}}\right| / \left|\vec{E}_{\text{св}}\right|\right) =$$

$$= \sum_{j}^{Z}\frac{\omega^2}{[(\omega^2 - \omega_0^2) + i\alpha\omega]} = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'', \qquad (18)$$

где $|E|_{j,\text{ат}}$ – напряженность поля, создаваемого j – электроном атома; f – комплексная величина; f_0 – рассеяние рентгеновских лучей для нейтральных атомов. Вклады $\Delta f'$ и $\Delta f''$ называются дисперсионными поправками. Значения дисперсионных поправок для каждого элемента таблицы Менделеева вычислены, зависят от угла рассеяния рентгеновского излучения и приведены, например, в справочнике Миркина [1]. В зависимости от соотношения частоты первичного излучения ω и собственной частоты колебания связанного электрона ω_0 фактор атомного рассеяния изменяет амплитуду и интенсивность рассеянного излучения. Если частота $\omega >> \omega_0$, то дисперсионные поправки в атомный фактор оказываются незначительными, и $f \approx f_0$. Если $\omega > \omega_0$, амплитуда вторичного излучения снижается, т. е. уменьшается интенсивность рассеянного излучения. При $\omega \approx \omega_0$ (частота первичного излучения близка к частоте колебаний связанного электрона) наблюдается резонансное поглощение. Это соответствует краю поглощения. Экспериментально показано, что при резонансе наблюдается интенсивный рост фонового излучения за счет стимулированного рентгеновского флуоресцентного излучения и фотоэффекта.

Рассмотрим рассеяние рентгеновского излучения многоэлектронным атомом. Полагаем, что $\omega >> \omega_0$. Энергия падающего излучения в этом случае значительно превышает энергию связи, и электрон излучает вторичную волну как свободный. Несмотря на большой электрический заряд, атомное ядро из-за большой массы по сравнению с массой электрона рассеивает рентгеновские лучи во много раз слабее. Рассеивающей способностью ядра можно пренебречь. Тогда рассеяние волны атомом определяется только суммарным рассеянием электронов. Размеры атома соизмеримы с длиной волны рентгеновского излучения, которые обычно используются в структурном анализе. Если частота первичного излучения намного больше собственных колебаний электронов, тогда электроны малопод-

вижны, т. е. период колебания электрона много больше по сравнению со временем рассеяния вынужденных колебаний. Будет отсутствовать доплеровское смещение частоты излучения. В указанных условиях частота вынужденных колебаний разных электронов атома будет одинакова, однако между испущенными этими электронами волнами будет наблюдаться начальный сдвиг фаз. Тогда

$$\left|\vec{E}_{\text{ат}}\right| = \sum_{j}^{Z} \left|\vec{E}_j\right| \exp\left(i\frac{2\pi}{\lambda}\Delta_j\right), \qquad (19)$$

где $\left|\vec{E}_j\right| = \left(\frac{e^2\left|\vec{E}_0\right|P}{mc^2\left|\vec{R}\right|}\right)_j \exp[i\omega t]$ – напряженность рассеянного j-м электроном электрического поля; Δ_j – начальный сдвиг фаз. Найдем указанный сдвиг фаз. Для удобства анализа выделим единичный вектор $\vec{s}$, коллинеарный волновому вектору первичного пучка $\vec{k}_0$, то есть $\vec{k}_0 = \left|\vec{k}_0\right|\vec{s} = \frac{2\pi}{\lambda}\vec{s}_0 = \chi\vec{s}_0$, а также рассеянного пучка $\vec{k} = \left|\vec{k}\right|\vec{s} = \frac{2\pi}{\lambda}\vec{s} = \chi\vec{s}$. На рис. 4 показан атом в точке O, который рассеивает сферическую рентгеновскую волну. Полагаем, что электрон расположен в точке A на расстоянии $\vec{r}$.

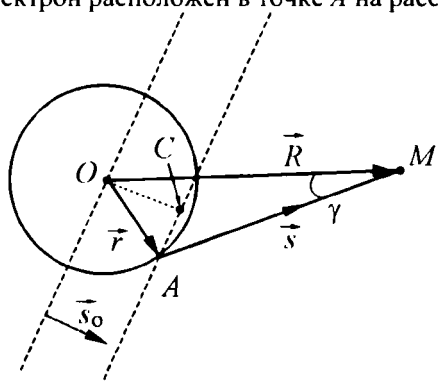


Рис. 4. Рассеяние атомом О плоской рентгеновской волны $\vec{s}_0$ вдоль вектора $\vec{s}$

Направление падающей плоской волны совпадает с $\vec{s}_0$, а рассеянной с $\vec{s}$. Вектор $\vec{R}$ соединяет точку наблюдения M с центром атома O, $\vec{R} = \vec{r} + \overrightarrow{AM}$. Умножим его на вектор $\vec{s}$, тогда $(\vec{R},\vec{s}) = (\vec{r},\vec{s}) + (\overrightarrow{AM},\vec{s})$. Так как $\overrightarrow{AM}$ и $\vec{s}$ коллинеарны, то $(\overrightarrow{AM},\vec{s}) = |\overrightarrow{AM}|\cdot|\vec{s}|\cdot\cos(0) = |\overrightarrow{AM}|\cdot 1\cdot 1$ и $(\vec{R},\vec{s}) = (\vec{r},\vec{s}) + \left|\overrightarrow{AM}\right|$.

Из рис. 4 также следует, что $(\vec{R},\vec{s}) = \left|\vec{R}\right|\cos\gamma$, где при условии «угол γ – малая величина» имеем $\cos\gamma \approx 1 - \frac{\gamma^2}{2}$. Действительно, угол γ – малая величина, так как точка наблюдения M находится далеко по сравнению с атомными размерами. Следовательно, $(\vec{R},\vec{s}) \approx \left|\vec{R}\right|$. В точку A плоская падающая волна приходит с запаздыванием относительно начала координат O. Тогда сдвиг волн в точке A составляет величину $\Delta = \left|\overrightarrow{OC}\right| = (\vec{r},\vec{s}_0)$. Сдвиг рассеянной сферической волны в точке наблюдения M равен $\left|\overrightarrow{AM}\right| = (\vec{R},\vec{s}) - (\vec{r},\vec{s}) = \left|\vec{R}\right| - (\vec{r},\vec{s})$. Разность хода волн в точке наблюдения приводит к сдвигу фаз. Причем разность хода лучей будет определяться геометрией распространения волн $|\overrightarrow{OC} - \overrightarrow{AM}|$. Подставим полученные данные в электрический вектор рассеянной волны:

$$\left|\vec{E}_{\text{ат}}\right| = \sum_{j}^{Z}\left|\vec{E}_j\right|\exp\left(i\left(\omega t - \chi\left[\left|\overrightarrow{OC}\right| - \left|\overrightarrow{AM}\right|\right]\right)\right) =$$

$$= \sum_{j}^{Z}\left|\vec{E}_j\right|\exp\left[i\left(\omega t - \chi(\vec{r}_j,\vec{s}_0) - \chi\left|\vec{R}\right| + \chi(\vec{r}_j,\vec{s})\right)\right] =$$

$$= \left\{ \exp\left[i\left(\omega t - \chi\left|\vec{R}\right|\right)\right]\right\} \sum_{j}^{Z} \left|\vec{E}_j\right| \exp\left[i\chi(\vec{r}_j, \vec{s} - \vec{s}_0)\right] =$$

$$= \left\{ \exp\left[i\left(\omega t - \chi\left|\vec{R}\right|\right)\right]\right\} \sum_{j}^{Z} \left|\vec{E}_j\right| \exp\left[i\chi(\vec{r}_j, \vec{S})\right] = \quad , \qquad (20)$$

$$= A \sum_{j}^{Z} \left|\vec{E}_j\right| \exp\left[i\chi(\vec{r}_j, \vec{S})\right]$$

где $\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0$, $A = \left\{ \exp\left[i\omega t - \chi\left|\vec{R}\right|\right]\right\}$.

Отметим, что при определении интенсивности рассеянного излучения 1-й множитель A исчезает. В самом деле, если умножим A на сопряженную величину A^*, то

$$AA^* = \left\{ \exp\left[i\left(\omega t - \chi\left|\vec{R}\right|\right)\right]\right\} \left\{ \exp\left[-i\left(\omega t - \chi\left|\vec{R}\right|\right)\right]\right\} = 1 . \qquad (21)$$

Рассмотрим связь сдвига фаз с запаздыванием волны или разностью хода лучей, рис. 5.

На рисунке приведены две волны *1* и *2*, которые сдвинуты по отношению друг к другу на величину Δ. Первоначальный сдвиг Δ волны *2* относительно *1* определяет начальный угол φ.

Поворот вектора $\vec{OA}$ на угол 2π соответствует разности хода лучей, равной длине волны λ. Составим пропорцию. Если при начальной разности хода лучей λ разность фаз составляет 2π (т. е. $\lambda - 2\pi$), то при начальной разности хода лучей Δ разность фаз составляет φ (т. е. $\Delta - \varphi$). Отсюда следует, что сдвиг фаз равняется величине $\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}\Delta$. Если смещение между волнами *1* и *2* связано с прохождением разных расстояний, например, в результате упругого рассеяния, тогда смещение Δ' значительно превышает начальное смещение, т. е. $\Delta' >> \Delta$.

Для периодических волн Δ' можно представить как $\Delta' = n\lambda + \Delta$, следовательно, сдвиг фаз составляет $\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}\Delta' = \frac{2\pi}{\lambda} n\lambda + \frac{2\pi}{\lambda}\Delta = 2\pi n + \frac{2\pi}{\lambda}\Delta$. В этом случае выражение

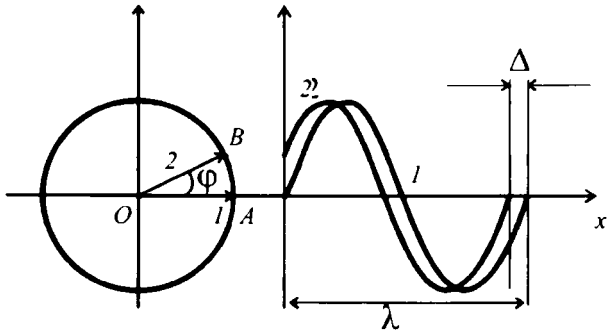


Рис. 5. Определение сдвига фаз на основе начальной разности сдвига волн Δ

$$\exp[i\chi\varphi_1] = \exp\left[i\chi\left(2\pi n\lambda + \frac{2\pi}{\lambda}\Delta\right)\right] = \exp\left[i\chi\frac{2\pi}{\lambda}\Delta\right]$$

определяется также первоначальным сдвигом фаз Δ.

1.5. Анализ атомной функции рассеяния

Местоположение электрона на рис. 4 в точке *A* случайное и «размазанное». Электрон будет находиться в точке *A* с некоторой вероятностью. Как следствие, излучение разных электронов (рассеяние волн электронами атома) происходит с некоторым сдвигом фаз относительно друг друга. Для вычисления суммарной амплитуды воспользуемся атомной функцией рассеяния. Для ее вычисления необходимо произвести усреднение по всем случаям излучения для стационарных состояний электронов за время определения интенсивности в точке наблюдения. Отметим, что частота падающего излучения больше собственной частоты колебаний электрона. Из принципа суперпозиции напряженность электрического поля атома равна

$$\left|\vec{E}_{\text{ат}}\right| = A\sum_{j}^{Z}\left(\frac{e^2\left|\vec{E}_0\right|P}{mc^2\left|\vec{R}_j\right|}\right)\exp[i\chi(\vec{r}_j,\vec{S})].$$

Полагая, что $\left|\vec{R}_j\right| \approx \left|\vec{R}\right|$ (т. е. расстояние от электрона с индексом *j* (рис. 4) до точки наблюдения *M* близко к расстоянию от

атома до той же точки наблюдения M), а также электрон находится на стационарной орбите со сферической симметрией, тогда можем записать, что функция атомного рассеяния после подстановки (17) равна

$$f(|\vec{S}|) = |\vec{E}_{\text{ат}}| / |\vec{E}_{\text{св}}| = \sum_{j}^{Z} \exp[i\chi(\vec{r}_j, \vec{S})] \cdot$$

В показателе степени находится величина, определяющая сдвиг фазы волны от данного электрона по отношению к началу координат (рис. 4). Учтем, во-первых, что суммарная амплитуда рассеянных волн в точке наблюдения оценивается за время, значительно большее времени колебаний электронов. Во-вторых, отметим их случайное местоположение на стационарных орбитах в указанное время. Как следствие, для оценки сдвига фаз от всех электронов атома или определения функции атомного рассеяния необходима процедура усреднения или переход интегрированию.

Вначале рассмотрим вычисление функции атомного рассеяния для одноэлектронного атома. Пусть вероятность нахождения электрона в малом объеме dv, характеризуемом вектором $\vec{r}$, равна $p(|\vec{r}|)$, тогда величина заряда dq в элементе объема dv равна $\mathrm{d}q = p(|\vec{r}|)\mathrm{d}v$. Заряд d$q$ рассеивает вторичную волну со сдвигом фаз по отношению к началу координат, тогда функция атомного рассеяния равна

$$f(|\vec{S}|) = \int \mathrm{d}q \exp[i\chi(\vec{r}_j, \vec{S})] = \int p(|\vec{r}|) \exp[i\chi(\vec{r}_j, \vec{S})] \mathrm{d}v, \qquad (22)$$

где вероятность $p(|\vec{r}|)$ нормирована по всему пространству $\int p(|\vec{r}|)\mathrm{d}v = 1$. Проведем оценку отражения, которое соответствует максимуму интенсивности (оно пропорционально амплитуде напряженности поля). Разность хода отраженного луча Δ может быть оценена с использованием рис. 6, на котором совмещены в общем начале векторы падающего $\vec{s}_0$ и отраженного $\vec{s}$ -излучения.

Из рисунка следует, что $\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0$, а также $|\vec{S}| = 2|\vec{s}_0|\sin\theta = 2\sin\theta$, поскольку векторы $\vec{s}_0$, $\vec{s}$ имеют еди-

ничную длину. В выражении (22) стоит величина dq, которую необходимо найти. Для этого на рис. 7 приведен элементарный заряд dq, имеющий объем dv. На рисунке атом, в котором ищем dq, расположен в начале координат. Плоскость отражения параллельна плоскости $x0y$. Из построения следует, что вектор $\vec{S}$ параллелен оси z, поэтому разность хода лучей Δ будет равна

$$\Delta = (\vec{r}_j, \vec{S}) = |\vec{r}||\vec{S}|\cos\alpha = |\vec{r}|2\sin\theta\cos\alpha = 2|\vec{r}|\sin\theta\cos\alpha$$

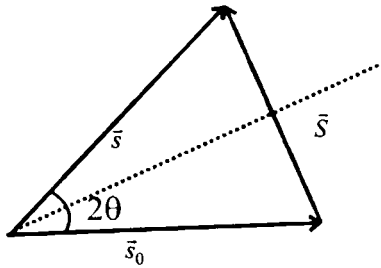


Рис. 6. К анализу векторной разности хода лучей отраженного луча

откуда сдвиг фаз равен $\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}\Delta = \frac{4\pi}{\lambda}|\vec{r}|\sin\theta\cos\alpha$. Нам необходимо найти величину dq, которая зависит от dv. Найдем элементарный объем dv, рис. 7. Из построения ясно, что

$$\mathrm{d}v = |\vec{r}|\mathrm{d}\alpha|\vec{r}|\sin\alpha\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}r = |\vec{r}|^2\,\mathrm{d}r\sin\alpha\mathrm{d}\alpha\mathrm{d}\varphi\,.$$

Подставим объем dv и сдвиг фаз в выражение (22) и перейдем к повторному интегралу.

$$f(|\vec{S}|) = -\frac{2\pi\lambda}{i4\pi\sin\theta\cos\alpha}\int_0^\infty |\vec{r}|\,p(|\vec{r}|)\mathrm{d}r\int_{t_1}^{t_2} e^t\,\mathrm{d}t =$$

$$= \left\{ t_1 = i\left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)|\vec{r}|\sin\theta\cos\alpha,\ \ t_2 = -i\left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)|\vec{r}|\sin\theta\cos\alpha \right\} =$$

$$= -\frac{\lambda}{2i\sin\theta}\int_0^\infty |\vec{r}|\,p(|\vec{r}|)\mathrm{d}r\left[\exp\left(-i\frac{4\pi}{\lambda}|\vec{r}|\sin\theta\right) - \exp\left(i\frac{4\pi}{\lambda}|\vec{r}|\sin\theta\right)\right].$$

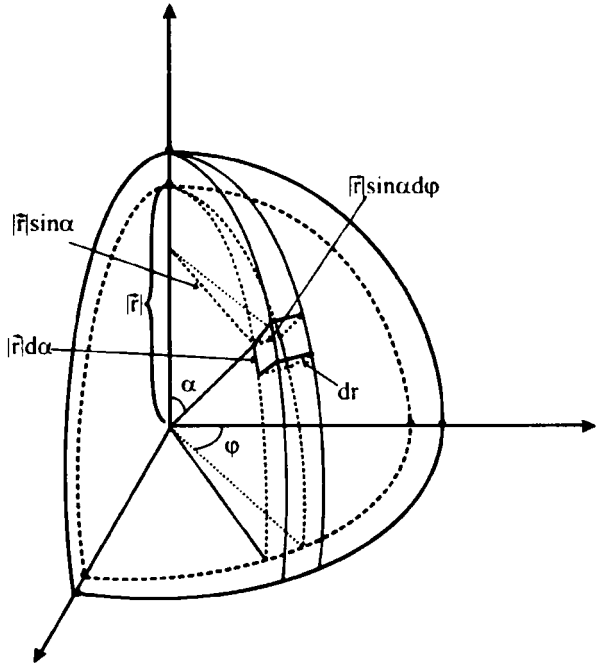


Рис. 7. Схема рассеяния электронами рентгеновского луча

По формуле Эйлера квадратная скобка может быть заменена выражением

$$\exp\left(-i\frac{4\pi}{\lambda}|\vec{r}|\sin\theta\right)-\exp\left(i\frac{4\pi}{\lambda}|\vec{r}|\sin\theta\right)=-i\sin\left(\frac{4\pi}{\lambda}|\vec{r}|\sin\theta\right),$$

Тогда

$$f(|\vec{S}|)=\frac{\lambda}{2\sin\theta}\int_0^{\infty}|\vec{r}|\,p(|\vec{r}|)\sin\left(\frac{4\pi}{\lambda}|\vec{r}|\sin\theta\right)\mathrm{d}r=$$

$$= 2\pi \int_0^\infty |\vec{r}|^2 \, p(|\vec{r}|) \frac{\sin\left(\frac{4\pi}{\lambda}|\vec{r}|\sin\theta\right)}{\frac{4\pi}{\lambda}|\vec{r}|\sin\theta} \mathrm{d}r =$$

$$= 2\pi \int_0^\infty r^2 p(|\vec{r}|) \frac{\sin(B|\vec{r}|)}{B|\vec{r}|} \mathrm{d}r = \int_0^\infty U(|\vec{r}|) \frac{\sin(B|\vec{r}|)}{B|\vec{r}|} \mathrm{d}r.$$

Таким образом, функция атомного рассеяния имеет вид:

$$f(|\vec{S}|) = \int_0^\infty U(|\vec{r}|) \frac{\sin(B|\vec{r}|)}{B|\vec{r}|} \mathrm{d}r, \qquad (23)$$

где $U(|\vec{r}|) = 2\pi|\vec{r}|^2 \, p(|\vec{r}|)$, $B = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta$. Функция $U(|\vec{r}|)$ удовлетворяет сферической симметрии, поскольку вероятность пребывания электрона $p(|\vec{r}|)$ является функцией только расстояния r, т. е. описывает круговую орбиту. Из полученного выражения (23) следует, что с ростом $|\vec{r}|$ значение атомной функции $f(|\vec{S}|)$ уменьшается.

Рассмотрим многоэлектронный атом. Каждый электрон атома характеризуется своей функцией распределения $p(|\vec{r}|_j)$,

которая указывает на вероятность пребывания j-го электрона в данной точке объема атома на расстоянии $|\vec{r}|_j$. Тогда

$$|\vec{E}_{\text{ат}}| = A\sum_j^Z \left(\frac{e^2|\vec{E}_0|P}{mc^2|\vec{R}_j|}\right) \exp[i\chi(\vec{r}_j, \vec{S})],$$

откуда для многоэлектронного атома с Z-электронами при $|\vec{R}_j| \approx |\vec{R}|$ (расстояния от центра атома до точки наблюдения и до электрона малоразличимы) следует, что функция атомного рассеяния равна

$$f(|\vec{S}|) = |\vec{E}_{\text{ат}}| / |\vec{E}_{\text{св}}| = \sum_j^Z \exp[i\chi(\vec{r}_j, \vec{S})],$$

где $\left|\vec{E}_{\text{св}}\right| = \dfrac{e^2 \left|\vec{E}_0\right| P}{mc^2 \left|\vec{R}_j\right|} \approx \dfrac{e^2 \left|\vec{E}_0\right| P}{mc^2 \left|\vec{R}\right|}$. Множитель A включен в $\left|\vec{E}_{\text{ат}}\right|$. Местоположение электронов на стационарных орбитах в момент вторичного излучения носит случайный характер. Как следствие, излучение характеризуется некоторой «размазанностью» по объему. Для оценки функции атомного рассеяния необходима процедура усреднения. Тогда

$$f\left(\left|\vec{S}\right|\right) = \left|\vec{E}_{\text{ат}}\right| / \left|\vec{E}_{\text{св}}\right| = \sum_{j}^{Z} \int_{0}^{\infty} U\left(\left|\vec{r}_j\right|\right) \frac{\sin\left(B\left|\vec{r}_j\right|\right)}{B\left|\vec{r}_j\right|} \mathrm{d}r = \sum_{j}^{Z} f_j\left(\left|\vec{S}\right|\right), \qquad (24)$$

где функция $U\left(\left|\vec{r}_j\right|\right)$ нормирована, причем она указывает на вероятность того, что j-й электрон находится на расстоянии $\left|\vec{r}_j\right|$ от центра атома, $B = \dfrac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$. Из полученного выражения следует, что если электрон находится в центре атома ($\left|\vec{r}_j\right| \to 0$), тогда

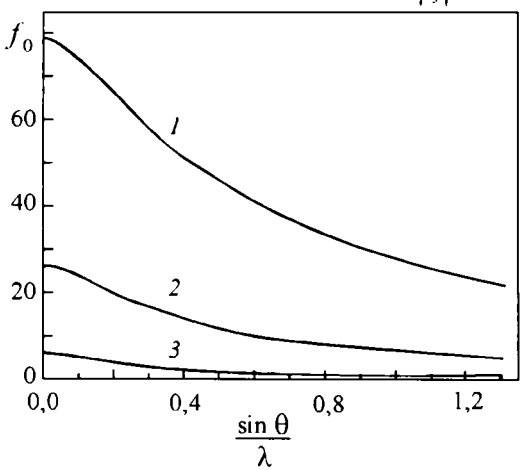


Рис. 8. Графики функции атомного рассеяния f_0 в зависимости от величины $\dfrac{\sin\theta}{\lambda}$ для разных элементов. 1 – Au; 2 – Fe; 3 – C

$f(|\vec{S}|) \to Z$. С увеличением угла θ значение функции $f\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$ уменьшается ($\frac{\sin\theta}{\lambda}$ входит в B). С ростом $|\vec{S}|$ основное участие в атомном рассеянии принимают ближайшие к центру атома электроны (рис. 8). Внешние валентные электроны дают заметный вклад в рассеяние только под малыми углами θ. По интенсивности линий дифрактограмм можно определить значение атомной функции рассеяния, из которой при помощи обратного преобразования Фурье вычислить функцию распределения электронов в атоме.

Напряженность электрического поля волны отраженной многоэлектронным атомом волны с учетом равенства (24) равна

$$|\vec{E}_{ат}| = A\sum_{j}^{Z}\left(\frac{e^2|\vec{E}_0|P}{mc^2|\vec{R}_j|}\right)\exp[i\chi(\vec{r}_j,\vec{S})] = A\sum_{j}^{Z}\left(\frac{e^2|\vec{E}_0|P}{mc^2|\vec{R}_j|}\right)f_j(|\vec{S}|) =$$

$$= A|\vec{E}_{св}|\sum_{j}^{Z}f_j(|\vec{S}|) = A|\vec{E}_{св}|f(|\vec{S}|).$$

Интенсивность вторичного излучения многоэлектронного атома равна

$$I = \frac{c}{4\pi}|\vec{E}_{ат}|^2 = A^2\frac{c}{4\pi}|\vec{E}_{св}|^2 f^2(|\vec{S}|) = I_0P^2f^2(|\vec{S}|), \qquad (25)$$

где множитель $A^2 = 1$ (см. (21)), $I_0 = \frac{c}{4\pi}\left(\frac{e^2|\vec{E}_0|}{mc^2|\vec{R}|}\right)^2$ – интенсивность падающего излучения; P^2 – множитель Лоренца (см. п. 1.3).

1.6. Структурный фактор

В рентгеноструктурном анализе определение структурных параметров материалов осуществляется на основе наблюдаемой интенсивности отраженного рентгеновского излучения. Одним из основных параметров, который входит в уравнение интегральной интенсивности при рассеянии рентгеновских лучей на веществе, является структурный фактор. Важным преимуществом при ана-

лизе структурных параметров с помощью структурного фактора относится его зависимость от сорта атомов, параметров элементарной ячейки и координат атомов в узловых точках обратной решетки (см. п. 1.9). При решении структурных задач не нужно определять частоту падающего излучения или расстояние от начала координат до точки наблюдения. Описание интегральной интенсивности и его множителей будет приведено ниже.

Рассмотрим рассеяние падающей волны на элементарной ячейке, состоящей из двух сортов атомов с разными размерами и разными атомными факторами рассеяния рентгеновских лучей. На рис. 9 это наглядно видно. Фронт падающей волны в положении A (рис. 9) отмечен цифрой 1. Его направление определяется вектором $\vec{s}_0$. Начало системы координат совпадает с положением атома A. Падающая волна на следующем атоме этого же сорта (его положение определяется вектором $\vec{r}_{12}$) характеризуется запаздыванием на величину Δ_{12}. Рассеянные атомами обеих сортов рентгеновские волны являются сферическими. Тем не менее при наложении амплитуд большого числа рассеянных волн, их огибающая поверхность будет плоской с направляющим вектором $\vec{s}$. Положение атома второго сорта определяется вектором $\vec{r}_{13}$. Запаздывание волны на атоме второго сорта по отношению к началу координат – Δ_{13}. Найдем величину запаздывания волн на атомах первого и второго сортов по отношению к началу координат. Они равны проекциям векторов $\vec{r}_{12}$, $\vec{r}_{13}$, соответственно, на вектор $\vec{s}_0$, откуда следует, что $\Delta_{12} = (\vec{r}_{12}, \vec{s}_0)$ и $\Delta_{13} = (\vec{r}_{13}, \vec{s}_0)$. Тогда сдвиг фаз (п. 1.4) определится следующим образом:

$$\varphi_{12} = \chi(\vec{r}_{12}, \vec{s}_0), \quad \varphi_{13} = \chi(\vec{r}_{13}, \vec{s}_0), \qquad (26)$$

где $\chi = 2\pi / \lambda$. Запишем напряженность электрического поля падающей волны в положении атомов первого и второго сорта в соответствии с (24):

$$\left|\vec{E}_{12}\right| = f_{12}(\left|\vec{S}\right|)\left|\vec{E}_{\text{св}}\right|\exp[i(\omega t - \varphi_{12})] = \left|\vec{E}_{\text{св}}\right|\exp[i(\omega t - \chi(\vec{r}_{12}, \vec{s}_0)]f_{12}(\left|\vec{S}\right|);$$

$$\left|\vec{E}_{13}\right| = f_{13}(\left|\vec{S}\right|)\left|\vec{E}_{\text{св}}\right|\exp[i(\omega t - \varphi_{13})] = \left|\vec{E}_{\text{св}}\right|\exp[i(\omega t - \chi(\vec{r}_{13}, \vec{s}_0)]f_{13}(\left|\vec{S}\right|),$$

где $f_{12}(|\vec{S}|), f_{13}(|\vec{S}|)$ – функции атомного рассеяния атомов первого и второго сортов.

Найдем в точке наблюдения M запаздывание рассеянной волны от атомов первого и второго сортов по отношению к атому A в начале координат (рис. 9). Рассеянная плоская волна распространяется вдоль вектора $\vec{s}$. Фронт плоской волны, рассеянной атомом первого сорта, обозначен цифрой 4, атомом второго сорта – 5.

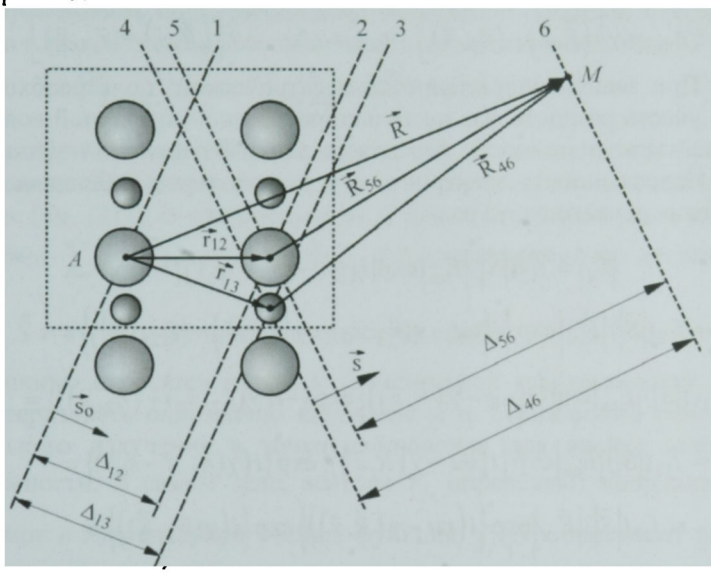


Рис. 9. Рассеяние падающего излучения на атомах первого и второго сортов, которые указаны в виде больших и малых кружочков соответственно Линии 1, 2, 3 относятся к фронту падающей волны, линии фронта отраженной волны указаны номерами 4, 5, 6

В точке наблюдения – цифра 6. Из векторных треугольников на рис. 9 следует, что

$$\vec{R}_{56} = \vec{R} - \vec{r}_{12}, \ \vec{R}_{46} = \vec{R} - \vec{r}_{13}.$$

Умножим скалярно векторы $\vec{R}_{56}$ и $\vec{R}_{46}$ на $\vec{s}$. Тогда

$$\left(\vec{R}_{56},\vec{s}\right)=\left(\vec{R},\vec{s}\right)-\left(\vec{r}_{12},\vec{s}\right),\ \left(\vec{R}_{46},\vec{s}\right)=\left(\vec{R},\vec{s}\right)-\left(\vec{r}_{13},\vec{s}\right).$$

Из рис. 9 следует, что запаздывание для атомов первого и второго сортов в точке наблюдения M равны

$$\Delta_{56}=\left(\vec{R}_{56},\vec{s}\right)=\left(\vec{R},\vec{s}\right)-\left(\vec{r}_{12},\vec{s}\right),\ \Delta_{46}=\left(\vec{R}_{46},\vec{s}\right)=\left(\vec{R},\vec{s}\right)-\left(\vec{r}_{13},\vec{s}\right). \quad (27)$$

Полученные выражения позволяют определить разности фаз рассеянной волны в точке наблюдения M по отношению к началу координат атомов разного сорта.

$$\varphi_{56}=\chi\Delta_{56}=\chi\left[\left(\vec{R},\vec{s}\right)-\left(\vec{r}_{12},\vec{s}\right)\right],\ \varphi_{46}=\chi\Delta_{46}=\chi\left[\left(\vec{R},\vec{s}\right)-\left(\vec{r}_{13},\vec{s}\right)\right].$$

При записи напряженности электрического поля необходимо учесть разность фаз не только рассеянной вторичной волны, но также и разность фаз для падающей первичной волны (26). Напряженность электрического поля в точке наблюдения для атома первого сорта равна

$$\left|\vec{E}_1\right|=f_{12}(\left|\vec{S}\right|)\left|\vec{E}_{\text{св}}\right|\exp[i(\omega t-\varphi_{12}-\varphi_{56})]=$$

$$=f_{12}(\left|\vec{S}\right|)\left|\vec{E}_{\text{св}}\right|\exp\left\{i\left(\omega t-\chi(\vec{r}_{12},\vec{s}_0)-\chi\left[\left(\vec{R},\vec{s}\right)-\left(\vec{r}_{12},\vec{s}\right)\right]\right)\right\}=$$

$$=f_{12}(\left|\vec{S}\right|)\left|\vec{E}_{\text{св}}\right|\exp\left\{i\left(\omega t-\chi\left(\vec{R},\vec{s}\right)\right)\right\}\exp\left\{-i\left(\chi(\vec{r}_{12},\vec{s}_0)+\left(\vec{r}_{12},\vec{s}\right)\right)\right\}=$$

$$=f_{12}(\left|\vec{S}\right|)\left|\vec{E}_{\text{св}}\right|\exp\left\{i\left(\omega t-\chi\left(\vec{R},\vec{s}\right)\right)\right\}\exp\left\{i\left(\chi(\vec{r}_{12},\vec{s}-\vec{s}_0)\right)\right\}=$$

$$=f_{12}(\left|\vec{S}\right|)\left|\vec{E}_{\text{св}}\right|\exp\left\{i\left(\varpi t-\chi\left(\vec{R},\vec{s}\right)\right)\right\}\exp\left\{i\left(\chi(\vec{r}_{12},\vec{S})\right)\right\}=$$

$$=Af_{12}(\left|\vec{S}\right|)\left|\vec{E}_{\text{св}}\right|\exp\left\{i\left(\chi(\vec{r}_{12},\vec{S})\right)\right\},$$

где $A=\exp\left\{i\left(\omega t-\chi\left(\vec{R},\vec{s}\right)\right)\right\}$, $\vec{S}=\vec{s}-\vec{s}_0$, $\left|\vec{E}_l\right|$ – напряженность поля волны в точке наблюдения M, отраженной первым атомом. Аналогичные преобразования для напряженности поля атома второго сорта приводят к аналогичному выражению:

$$\left|\vec{E}_2\right|=Af_{13}(\left|\vec{S}\right|)\left|\vec{E}_{\text{св}}\right|\exp\left\{i\left(\chi(\vec{r}_{13},\vec{S})\right)\right\}, \quad (28)$$

где $\left|\vec{E}_2\right|$ – напряженность поля в точке наблюдения M волны, рассеянной вторым атомом. Аналогичные выражения для напряженности поля устанавливаются для всех атомов элементарной ячейки любой сложности и любой совокупности элементарных ячеек исследуемого материала.

Для определения напряженности поля волны, рассеянного всей совокупностью элементарных ячеек кристалла, необходимо составить сумму напряженностей рассеянного поля каждого атома. Напряженность поля, рассеянного облучаемой областью материала, в точке наблюдения является аддитивной величиной, тогда

$$\left|\vec{E}\right| = \sum_j \left|\vec{E}_j\right| = A\left|\vec{E}_{\text{св}}\right| \sum_j f_j\left(\left|\vec{S}\right|\right) \exp\left\{i\left(\chi(\vec{r}_j, \vec{S})\right)\right\}. \qquad (29)$$

При вычислении интенсивности (25) множитель A после умножения на сопряженную величину оказывается равным единице (см. (21)). В напряженность (29) входит множитель в виде суммы $\sum_j f_j\left(\left|\vec{S}\right|\right) \exp\left\{i\left(\chi(\vec{r}_j, \vec{S})\right)\right\}$, который зависит от векторов $\vec{r}_j$, $\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0$ и функции атомного рассеяния $f_j\left(\left|\vec{S}\right|\right)$. Указанные величины относятся только к элементарной ячейке и могут характеризовать однозначно напряженность отраженного рентгеновского излучения в точке наблюдения для ячейки любой сложности. В самом деле, вектора $\vec{r}_j$ определяют координаты атомов в элементарной ячейке, функция $f_j\left(\left|\vec{S}\right|\right)$ описывает рассеивающую способность j-го атома ячейки и является индивидуальной для каждого атома. В последующих пунктах (1.9) будет показано, что вектор $\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0$ – это вектор обратной решетки, узлы которой однозначно связаны с элементарной ячейкой. Вектор $\vec{S}$ – это нормаль к плоскости обратной решетки, находящейся в отражающем положении. Множитель, входящий в напряженность (29), а именно,

$$F\left(\left|\vec{S}\right|\right) = \sum_j f_j\left(\left|\vec{S}\right|\right) \exp\left\{i\left(\chi(\vec{r}_j, \vec{S})\right)\right\}$$

называется структурным фактором элементарной ячейки.

В выражении (29), если записать его ко всему исследуемому материалу, может быть выделен структурный множитель, который называется интерференционным множителем и анализ которого будет предложен в следующем пункте.

Если ячейка состоит из одного атома, тогда структурный фактор совпадает с функцией атомного рассеяния. В этом случае $\left|\vec{r}_j\right| = 0$, и следовательно,

$$F(\left|\vec{S}\right|) = f_j(\left|\vec{S}\right|)\exp(0) = f(\left|\vec{S}\right|).$$

Структурный фактор является комплексной величиной. По формуле Эйлера [3] $F(\left|\vec{S}\right|)$ можно записать в следующем виде:

$$F(\left|\vec{S}\right|) = \sum_j^n f_j(\left|\vec{S}\right|)\exp\left\{i\left(\chi(\vec{r}_j,\vec{S})\right)\right\} =$$

$$= \sum_j^n f_j(\left|\vec{S}\right|)\cos[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})] + i\sum_j^n f_j(\left|\vec{S}\right|)\sin[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})],$$

где n – число атомов в элементарной ячейке. В качестве множителя интегральной интенсивности структурный фактор элементарной ячейки имеет следующей вид:

$$\left|F(\left|\vec{S}\right|)\right|^2 = \left|\sum_j^n f_j(\left|\vec{S}\right|)\exp[i\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\right|^2 =$$

$$= \left|\sum_j^n f_j(\left|\vec{S}\right|)\sin[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\right|^2 + \left|\sum_j^n f_j(\left|\vec{S}\right|)\cos[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\right|^2. \qquad (30)$$

Покажем справедливость этого выражения. В самом деле,

$$\left|\sum_j^n f_j(\left|\vec{S}\right|)\exp[i\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\right|^2 =$$

$$= \left|\sum_j^n f_j(\left|\vec{S}\right|)\exp[i\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\right|\left|\sum_j^n f_j(\left|\vec{S}\right|)\exp[-i\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\right|.$$

Воспользуемся формулой Эйлера

$$\sum_{j}^{n}\left\{f_j(|\vec{S}|)\cos[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]+if_j(|\vec{S}|)\sin[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\right\}\times$$

$$\times\sum_{j}^{n}\left\{f_j(|\vec{S}|)\cos[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]-if_j(|\vec{S}|)\sin[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\right\}=$$

$$=\sum_{j}^{n}\{\{f_j(|\vec{S}|)\sum_{j}^{n}\{f_j(|\vec{S}|)\cos[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]-if_j(|\vec{S}|)\sin[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\}\times$$

$$\times\cos[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]+if_j(|\vec{S}|)\sum_{j}^{n}\{f_j(|\vec{S}|)\cos[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]-$$

$$-if_j(|\vec{S}|)\sin[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\}\sin[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\}=$$

$$=\left|\sum_{j}^{n}f_j(|\vec{S}|)\cos[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\right|^2-\sum_{j}^{n}\{f_j^2(|\vec{S}|)\cos[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\sin[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\}+$$

$$+\sum_{j}^{n}\{f_j^2(|\vec{S}|)\cos[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\sin[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\}+$$

$$+\left|\sum_{j}^{n}f_j(|\vec{S}|)\sin[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\right|^2=$$

$$=\left|\sum_{j}^{n}f_j(|\vec{S}|)\cos[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\right|^2+\left|\sum_{j}^{n}f_j(|\vec{S}|)\sin[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\right|^2,$$

откуда следует приведенное равенство (30). Для сложной элементарной ячейки интенсивность отраженного излучения будет равна $I=\frac{c}{4\pi}\left|\vec{E}_{\text{ат}}\right|^2=A^2\frac{c}{4\pi}\left|\vec{E}_{\text{св}}\right|^2\left|F(|\vec{S}|)\right|^2=I_0P^2\left|F(|\vec{S}|)\right|^2$.

При записи интенсивности отраженного излучения для элементарной ячейки функция атомного рассеяния в выражении (25) должна быть заменена на структурный фактор $\left|F(|\vec{S}|)\right|$.

1.7. Интерференционный множитель

Рассмотрим интерференционный множитель, который позволяет выявить условия максимума интенсивности отраженного излучения, прежде чем перейти к анализу других множителей в интегральной интенсивности (в частности, температурного поглощения, повторяемости и т. д.). Важной является также связь протяженности максимума интенсивности и размеров кристалла.

Рассмотрим структурный множитель элементарной ячейки (1.6):

$$F(|\vec{S}|) = \sum_{j}^{n} f_j(|\vec{S}|) \exp\left\{i\left(\chi(\vec{r}_j, \vec{S})\right)\right\}, \qquad (31)$$

где n – число атомов в элементарной ячейке. Распространим запись структурного фактора на весь исследуемый материал, участвующий в рассеянии рентгеновских лучей. При этом необходимо учесть, что элементарная ячейка может быть транслирована в трех направлениях базисных осей кристаллической решетки. Обозначим базисные векторы (это векторы минимальной трансляции) вдоль 1-й, 2-й и 3-й осей как $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ соответственно. Пересечение осей определяет начало выбранной системы координат. Тогда местоположение j-го атома в элементарной ячейке будет характеризоваться вектором $\vec{r}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}$, где x_j, y_j, z_j – координаты вектора $\vec{r}_j$ ($j = 1, \ldots, n$) в выбранном базисе. Ячейка находится в начале координат. Трансляционный перенос элементарной ячейки вдоль 1-й оси будет кратен вектору $\vec{a}$. Число трансляций вдоль указанной оси обозначим через m_1. Вдоль 2-й оси число трансляций обозначим через m_2. Вдоль 3-й оси – m_3. Транслирование элементарной ячейки в общем случае может быть описано вектором $\vec{r} = m_1\vec{a} + m_2\vec{b} + m_3\vec{c}$. Очевидно, что для атомов элементарной ячейки трансляционный вектор будет один и тот же.

Координаты j-го атома в ячейке с учетом трансляционного переноса будут равны $\vec{r}_j = \left(x_j + m_1\right)\vec{a} + \left(y_j + m_2\right)\vec{b} + \left(z_j + m_3\right)\vec{c}$. Запишем фактор $F\left(\left|\vec{S}\right|\right)$, который рассмотрим для всего исследуемого объема материала. Суммирование производится по всем атомам объема. Тогда

$$F\left(\left|\vec{S}\right|\right) = \sum_j f_j\left(\left|\vec{S}\right|\right)\exp[i\chi(r_j, \vec{S})] =$$

$$= \sum_j f_j\left(\left|\vec{S}\right|\right)\exp[i\chi\left(\left(x_j + m_{1j}\right)\vec{a} + \left(y_j + m_{2j}\right)\vec{b} + \left(z_j + m_{3j}\right)\vec{c}, \vec{S}\right)] =$$

$$= \sum_j f_j\left(\left|\vec{S}\right|\right)\exp[i\chi\left(x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}, \vec{S}\right)]\exp[i\chi\left(m_1\vec{a} + m_2\vec{b} + m_3\vec{c}, \vec{S}\right)] =$$

$$= \sum_j \exp[i\chi\left(m_1\vec{a}, \vec{S}\right)\exp[i\chi\left(m_2\vec{b}, \vec{S}\right)\exp[i\chi\left(m_3\vec{c}, \vec{S}\right)\times$$

$$\times f_j\left(\left|\vec{S}\right|\right)\exp[i\chi\left(x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}, \vec{S}\right)].$$

Перегруппируем слагаемые в полученной формуле:

$$\sum_{m_1, m_2, m_3} \exp[i\chi\left(m_1\vec{a}, \vec{S}\right)\exp[i\chi\left(m_2\vec{b}, \vec{S}\right)\exp[i\chi\left(m_3\vec{c}, \vec{S}\right)\times$$

$$\times\sum_j^n f_j\left(\left|\vec{S}\right|\right)\exp[i\chi\left(x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}, \vec{S}\right)] =$$

$$= \sum_{m_1}\exp[i\chi\left(m_1\vec{a}, \vec{S}\right)\sum_{m_2}\exp[i\chi\left(m_2\vec{b}, \vec{S}\right)\sum_{m_3}\exp[i\chi\left(m_3\vec{a}, \vec{S}\right)\times \quad (32)$$

$$\times\sum_j^n f_j\left(\left|\vec{S}\right|\right)\exp[i\chi\left(x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}, \vec{S}\right)]$$

В структурном факторе оказалось возможным вынести за знак суммы множители вида $\sum_{m_1}\exp[i\chi\left(m_1\vec{a}, \vec{S}\right)$, $\sum_{m_2}\exp[i\chi\left(m_2\vec{b}, \vec{S}\right)$, $\sum_{m_3}\exp[i\chi\left(m_3\vec{a}, \vec{S}\right)$. В п. 1.6 показано, что в интенсивность входит квадрат структурного множителя. Найдем квадрат $F\left(\left|\vec{S}\right|\right)$, тогда

$$\left|F(\left|\vec{S}\right|)\right|^2 = \Phi(\left|\vec{S}\right|)\left[\sum_j^n f_j(\left|\vec{S}\right|)\exp[i\chi\left(x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}, \vec{S}\right)]\right]^2. \quad (33)$$

Множитель

$$\Phi(\left|\vec{S}\right|) = \left|\sum_{m_1}\exp[i\chi\left(m_1\vec{a}, \vec{S}\right)\sum_{m_2}\exp[i\chi\left(m_2\vec{b}, \vec{S}\right)\sum_{m_3}\exp[i\chi\left(m_3\vec{a}, \vec{S}\right)\right|^2$$

называется интерференционным множителем. Полагаем, что

$$\Phi(\left|\vec{S}\right|) = \left|\sum_{m_1}^{N_1}\exp[i\chi\left(m_1\vec{a}, \vec{S}\right)\sum_{m_2}^{N_2}\exp[i\chi\left(m_2\vec{b}, \vec{S}\right)\sum_{m_3}^{N_3}\exp[i\chi\left(m_3\vec{c}, \vec{S}\right)\right|^2,$$

где числа $N_1\left|\vec{a}\right|, N_2\left|\vec{b}\right|, N_3\left|\vec{c}\right|$ – размеры кристалла вдоль соответствующих направлений осей. Вычислим $\left|\sum_{m_1}^{N_1}\exp[\text{iч}\left(m_1\vec{a}, \vec{S}\right)\right|^2$. Имеем

$$\left|\sum_{m_1}^{N_1}\exp[i\chi\left(m_1\vec{a}, \vec{S}\right)\right|^2 =$$

$$= \left|\exp[i\chi\left(\vec{a}, \vec{S}\right) + \exp[i\chi\left(2\vec{a}, \vec{S}\right) + \ldots + \exp[i\chi\left(N_1\vec{a}, \vec{S}\right)\right|^2.$$

Для удобства обозначим $\left(\vec{a}, \vec{S}\right) = A$. Тогда

$$\sum_{m_1}^{N_1}\exp[i\chi\left(m_1\vec{a}, \vec{S}\right)] = \quad (34)$$

$$= 1 + \exp[i\chi\left(\vec{a}, \vec{S}\right) + \exp[i\chi\left(2\vec{a}, \vec{S}\right) + \ldots + \exp[i\chi\left(N_1\vec{a}, \vec{S}\right).$$

Сумма (34) есть геометрическая прогрессия, которая равна следующему выражению: $\sum_{=}^{N_1} = \frac{a_1(q^{N_1} - 1)}{(q-1)}$, где $a_1 = 1$, $q = \exp[i\chi A]$.

Найдем сумму в формуле (34):

$$\sum_{m_1}^{N_1}\exp[i\chi\left(m_1\vec{a}, \vec{S}\right)] = \frac{\exp[iN_1\chi A] - 1}{\exp[i\chi A] - 1}.$$

Возведем в квадрат.

$$\left|\sum_{m_1}^{N_1}\exp[i\chi(m_1\vec{a},\vec{S})]\right|^2 = \left|\sum_{m_1}^{N_1}\exp[i\chi(m_1\vec{a},\vec{S})]\right|\left|\sum_{m_1}^{N_1}\exp[-i\chi(m_1\vec{a},\vec{S})]\right| =$$

$$= \frac{(\exp[iN_1\chi A]-1)}{(\exp[i\chi A]-1)}\frac{(\exp[-iN_1\chi A]-1)}{(\exp[-i\chi A]-1)} =$$

$$= \frac{1-\exp[iN_1\chi A]-\exp[-iN_1\chi A]+1)}{1-\exp[i\chi A]-\exp[-i\chi A]+1} =$$

$$= \frac{4\sin^2[(N_1\chi A)/2]}{4\sin^2[(\chi A)/2]} = \frac{\sin^2[(N_1\chi A)/2]}{\sin^2[(\chi A)/2]}.$$

При расчетах воспользовались следующими формулами: $\exp[i\alpha]+\exp[-i\alpha]=2\cos\alpha$ и $1-\cos\alpha=2\sin^2(\alpha/2)$. Аналогичные выражения справедливы для остальных множителей в функции $\Phi(|\vec{S}|)$. Тогда в окончательном виде интерференционный множитель равен

$$\Phi(|\vec{S}|) = \frac{\sin^2[N_1\chi(\vec{a},\vec{S})/2]}{\sin^2[\chi(\vec{a},\vec{S})/2]}\frac{\sin^2[N_2\chi(\vec{b},\vec{S})/2]}{\sin^2[\chi(\vec{b},\vec{S})/2]}\times$$
$$\times\frac{\sin^2[N_3\chi(\vec{c},\vec{S})/2]}{\sin^2[\chi(\vec{c},\vec{S})/2]}. \qquad (35)$$

Аналитический вид функции $\Phi(|\vec{S}|)$, которая входит в структурный множитель $|F(|\vec{S}|)|^2$ (33), позволяет проанализировать значения структурного множителя в некоторых выделенных направлениях отраженных рентгеновских лучей. В результате интерференции лучей в указанных направлениях достигается максимум структурного множителя.

1.8. Анализ интерференционной функции

Рассмотрим условия экстремума интерференционного множителя $\Phi(|\vec{S}|)$, приведенного в (35). Обозначим $x = \chi(\vec{a},\vec{S})/2$.

Вычислим предел 1-го множителя в (35) при $x = \pi H$:

$$\lim_{x\to\pi H}\frac{\sin^2[N_1 x]}{\sin^2[x]} = \left\{\frac{y = x - \pi H}{H \ - \text{ целое число}}\right\} =$$

$$= \lim_{y\to 0}\frac{\sin^2[N_1 y + \pi H N_1]}{\sin^2[y + \pi H]} = \lim_{y\to 0}\frac{\sin^2[N_1 y]}{\sin^2[y]} = {N_1}^2 > 0.$$

Неопределенность вида $\left(\frac{0}{0}\right)$ была раскрыта заменой переменных и двукратным применением правила Лопиталя. Вычисленный предел достигает максимального значения, если аргумент $\chi(\vec{a},\vec{S})/2 = \pi H$, т. е. кратен числу π, где H – целое число. Аналогичные результаты получаются при рассмотрении остальных множителей в $\Phi(|\vec{S}|)$, если аргументы равны $\chi(\vec{b},\vec{S})/2 = \pi K$, $\chi(\vec{c},\vec{S})/2 = \pi L$ (K, L – целые числа), тогда пределы равны соответственно (полагаем, что $y = \chi(\vec{b},\vec{S})/2$ и $z = \chi(\vec{c},\vec{S})/2$):

$\lim\limits_{y\to\pi K}\dfrac{\sin^2[N_2 y]}{\sin^2[y]} = {N_2}^2 > 0$, а также $\lim\limits_{z\to\pi L}\dfrac{\sin^2[N_3 z]}{\sin^2[yz]} = {N_3}^2 > 0$.

Таким образом, интерференционная функция достигает экстремального значения, равного

$$\Phi(S) = {N_1}^2 {N_2}^2 {N_3}^2.$$

Рассмотрим также значение первого множителя функции $\Phi(|\vec{S}|)$ в интервале $x_0 = \pi H \pm \dfrac{\pi}{N_1}$.

$$\lim_{x\to x_0}\frac{\sin^2[N_1 x]}{\sin^2[x]} = \frac{\sin^2[N_1(\pi H \pm \frac{\pi}{N_1})]}{\sin^2[\pi H \pm \frac{\pi}{N_1}]} = \frac{\sin^2[N_1 \pi H \pm \pi]}{\sin^2[\pm\frac{\pi}{N_1}]} = \frac{\sin^2[\pm\pi]}{\sin^2[\pm\frac{\pi}{N_1}]} = 0. \quad (36)$$

Проведенный анализ показывает, что в интервале $x \in (\pi H - \frac{\pi}{N_1}, \pi H + \frac{\pi}{N_1})$ первый множитель интерференционной функции $\Phi(|\vec{S}|)$ достигает значений равного нулю на границах и равен максимальному значении: $N_1^2 > 0$ в центре интервала. Анализ второго и третьего множителей в формуле (35) показывает, что на границах интервалов $y \in (\pi K - \frac{\pi}{N_2}, \pi K + \frac{\pi}{N_2})$ и $z \in (\pi L - \frac{\pi}{N_3}, \pi L + \frac{\pi}{N_3})$ второй и третий множители функции $\Phi(|\vec{S}|)$ также обращаются в нуль, а в центрах достигают максимального значения $N_2^2 > 0$ и $N_3^2 > 0$ соответственно.

Рассмотрим размер области, в которой сосредоточено максимальное излучение. Размер области в пространстве, содержащий максимум интенсивности, будет равен

$$\Delta x \Delta y \Delta z = 2\frac{\pi}{N_1} 2\frac{\pi}{N_2} 2\frac{\pi}{N_3} = 8\frac{\pi^3}{N_1 N_2 N_3}.$$

Для определения направления отраженного пучка, которому соответствует максимум интерференционной функции, систематизируем все уравнения, которые соответствуют условию максимума $\Phi(|\vec{S}|)$ в систему вида

$$\begin{cases} \chi(\vec{a}, \vec{S}) = 2\pi H, \\ \chi(\vec{b}, \vec{S}) = 2\pi K, \\ \chi(\vec{c}, \vec{S}) = 2\pi L, \end{cases} \quad \text{или} \quad \begin{cases} \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{a}, \vec{S}) = 2\pi H, \\ \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{b}, \vec{S}) = 2\pi K, \\ \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{c}, \vec{S}) = 2\pi L, \end{cases}$$

после сокращения и подстановки вектора $\vec{S}$ получим

$$\begin{cases} (\vec{a}, \dfrac{\vec{s}-\vec{s}_0}{\lambda}) = H, \\ (\vec{b}, \dfrac{\vec{s}-\vec{s}_0}{\lambda}) = K, \\ (\vec{c}, \dfrac{\vec{s}-\vec{s}_0}{\lambda}) = L. \end{cases} \qquad (37)$$

Полученная система уравнений называется системой уравнений Лауэ, которая показывает, что дифракция рентгеновских лучей наблюдается в строго определенных направлениях. Из системы уравнений Лауэ следуют также очевидные равенства:

$$(\frac{\vec{a}}{H} - \frac{\vec{b}}{K}, \frac{\vec{S}}{\lambda}) = 0, \quad (\frac{\vec{b}}{K} - \frac{\vec{c}}{L}, \frac{\vec{S}}{\lambda}) = 0, \quad (\frac{\vec{a}}{H} - \frac{\vec{c}}{L}, \frac{\vec{S}}{\lambda}) = 0. \qquad (38)$$

Из скалярных произведений системы (38) следует, что вектор $\frac{\vec{S}}{\lambda}$ перпендикулярен плоскости, которая отсекает на осях с трансляционными векторами $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ отрезки, которые равны $\frac{|\vec{a}|}{H}$, $\frac{|\vec{b}|}{K}$, $\frac{|\vec{c}|}{L}$ соответственно. Концы указанных отрезков относятся, в соответствии с определением индексов Миллера, к индексам плоскости (H,K,L). Найдем межплоскостное расстояние. Будем полагать, что б, в, г – это углы между вектором $\frac{\vec{S}}{\lambda}$ и координатными осями. Тогда $\cos\alpha$, $\cos\beta$, $\cos\gamma$ – это направляющие косинусы вектора $\frac{\vec{S}}{\lambda}$ в базисе $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$. Из системы (37) следует, что верными являются следующие равенства: $\frac{|\vec{a}|}{H}\cos\alpha = \frac{|\vec{b}|}{K}\cos\beta = \frac{|\vec{c}|}{L}\cos\gamma = \frac{\lambda}{|\vec{S}|}$, которые равны межплоскостному расстоянию d_{HKL}, рис. 10. В самом деле, из построения фигуры на рис. 10 следует, что расстояние d_{HKL} равно

$$d_{HKL} = \frac{|\vec{a}|}{H}\cos\alpha = \frac{|\vec{b}|}{K}\cos\beta = \frac{|\vec{c}|}{L}\cos\gamma.$$

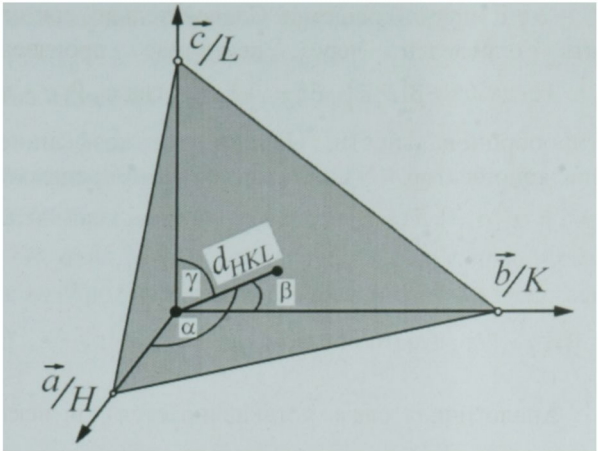


Рис. 10. Схема определения межплоскостного расстояния

Индексы плоскости, приведенной на рисунке, равны (H,K,L). Таким образом, межплоскостное расстояние равно

$$d_{HKL} = \frac{\lambda}{|\vec{S}|}. \qquad (39)$$

1.9. Анализ уравнений Лауэ

Для подробного анализа системы уравнений Лауэ (37) воспользуемся понятием обратной решетки. Рассмотрим некоторые основные свойства обратной решетки. Базисные векторы обратной решетки обозначим через $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$, которые связаны с векторами прямой решетки $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ следующими соотношениями

$$(\vec{a},\vec{a}^*) = (\vec{b},\vec{b}^*) = (\vec{c},c'^*) = 1,$$
$$(\vec{a}^*,\vec{b}) = (\vec{a}^*,\vec{c}) = (\vec{b}^*,\vec{a}) = (\vec{b}^*,\vec{c}) = (\vec{c}^*,\vec{a}) = (\vec{c}^*,\vec{b}) = 0. \qquad (40)$$

Размерность длины вектора в обратном пространстве соответствует длине обратной размерности прямой решетки. Из приведенных формул следует, что вектор $\vec{a}^*$ перпендикулярен векторам $\vec{b}$ и $\vec{c}$ прямой решетки, вектор $\vec{b}^*$ – векторам $\vec{a}$ и $\vec{c}$

и вектор $\vec{c}^* - \vec{b}$, $\vec{c}$ прямой решетки. Следовательно, вектор $\vec{a}^*$ может быть определен через векторное произведение $\vec{a}^* = \alpha\left[\vec{b},\vec{c}\right]$. Тогда $\vec{b}^* = \beta[\vec{a},\vec{c}]$, $\vec{c}^* = \gamma\left[\vec{a},\vec{b}\right]$, где α, β, γ – коэффициенты пропорциональности. Найдем эти коэффициенты. Умножим скалярно вектор $\vec{a}^*$ на вектор $\vec{a}$ прямой решетки. Тогда $(\vec{a}^*,\vec{a}) = 1 = \alpha([\vec{b},\vec{c}],\vec{a}) = \alpha v$, где v – объем элементарной ячейки прямой решетки. Из уравнения следует, что $\alpha = 1/v$. Аналогичные расчеты справедливы относительно других коэффициентов: $\beta = \gamma = 1/v$. Таким образом, $\vec{a}^* = \frac{1}{v}\left[\vec{b},\vec{c}\right]$, $\vec{b}^* = \frac{1}{v}\left[\vec{a},\vec{c}\right]$, $\vec{c}^* = \frac{1}{v}\left[\vec{a},\vec{b}\right]$. Аналогичная связь устанавливается для векторов базисных векторов прямой решетки:

$$\vec{a} = \frac{1}{v^*}[\vec{b}^*,\vec{c}^*],\ \vec{b} = \frac{1}{v^*}[\vec{a}^*,\vec{c}^*],\ \vec{c} = \frac{1}{v^*}[\vec{a}^*,\vec{c}^*].$$

Векторы в обратном пространстве определяются через базисные векторы обратной решетки следующим образом: $d^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + \ell\vec{c}^*$, где, h, k, ℓ – координаты вектора, т. е. $\vec{d}^*(h,k,\ell)$. Пусть векторы $\vec{d}(h,k,\ell)$ и $\vec{d}^*(h_0,k_0,\ell_0)$ определены в прямом и обратном пространствах соответственно. Найдем их скалярное произведение:

$$(\vec{d},\vec{d}^*) = (h\vec{a} + k\vec{b} + \ell\vec{c}, h_0\vec{a}^* + k_0\vec{b}^* + \ell_0\vec{c}^*) =$$
$$= (h\vec{a}, h_0\vec{a}^*) + (k\vec{b}, k_0\vec{b}^*) + (\ell\vec{c}, \ell_0\vec{c}^*) =$$
$$= h\cdot h_0 + k\cdot k_0 + \ell\cdot\ell_0.$$

Остальные слагаемые произведения $(\vec{d},\vec{d}^*)$ в соответствии с системой равенств (40) равны нулю. Полученное равенство свидетельствует, что скалярное произведение $\vec{d}$, и $\vec{d}^*$ равно сумме произведений координат векторов, что соответствует свойству координатной формы скалярного произведения векторов решетки.

Рассмотрим систему уравнений Лауэ. В (37) вектор $\vec{S}/\lambda = (\vec{s} - \vec{s}_0)/\lambda$ можно отнести к векторам обратного пространства. Покажем это. Предположим, что

$$(\vec{s} - \vec{s}_0)/\lambda = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + \ell\vec{c}^*.$$

Умножим этот вектор скалярно на базисные векторы прямой решетки $\vec{a}(1,0,0)$, $\vec{b}(0,1,0)$ и $\vec{c}(0,0,1)$ соответственно. В соответствии с (40) результат будет следующим: $h = H$, $k = K$, $\ell = L$. С другой стороны, скалярное произведение векторов $\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}$ и $(\vec{s} - \vec{s}_0)/\lambda$, как следует из системы (37), равно сумме произведений координат указанных векторов. В самом деле, $\left(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}, (\vec{s} - \vec{s}_0)/\lambda\right) = 1 \cdot H + 1 \cdot K + \ell \cdot L$.

Полученное равенство свидетельствует, что вектор $\vec{S} = (\vec{s} - \vec{s}_0)/\lambda$ является вектором обратного пространства. Из условия совместности системы (37) следует, что этот вектор имеет координаты $\vec{S}/\lambda(H,K,L)$. В п. 1.8 показано, что в системе Лауэ значения H, K, L соответствуют максимумам интенсивности отраженного излучения, которые определяются максимумом интерференционного множителя прямой решетки.

Таким образом, вектор $\vec{S}/\lambda(H,K,L)$ определяет координаты узловых точек, в которых наблюдается максимум интенсивности отраженного излучения в обратном пространстве.

Рассмотрим протяженность области максимума интенсивности узла в обратном пространстве. При анализе интерференционного множителя $\Phi(|\vec{S}|)$ было показано, что выражение $\dfrac{\sin^2[N_1 2\pi(\vec{a}, \vec{S}/\lambda)]}{\sin^2[2\pi(\vec{a}, \vec{S}/\lambda)]} = N_1^2 > 0$ при $(\vec{a}, \vec{S}/\lambda) = H$. В случае $(\vec{a}, \vec{S}/\lambda) = H \pm 1/N_1$ указанное выражение равно нулю (см. (36)). Отсюда следует, что размер области обратного пространства равен $[\vec{a}^*(H - 1/N_1), \vec{a}^*(H + 1/N_1)]$, с максимумом в центре интервала $\vec{S}/\lambda = H\vec{a}^*$. Указанный интервал определяет ширину максимума интерференции вдоль базисного вектора $\vec{a}^*$. Аналогичные интер-

валы устанавливаются вдоль векторов $\vec{b}^*$ и $\vec{c}^*$. Интервалы равны $[\vec{b}^*(K-1/N_2),\vec{b}^*(K+1/N_2)]$ и $[\vec{c}^*(L-1/N_3),\vec{c}^*(L+1/N_3)]$. В центрах приведенных интервалов интерференционный множитель достигает максимального значения, равного N_2^2 и N_3^2 соответственно. Протяженность указанных интервалов равна

$$\Delta\vec{a}^* = [\vec{a}^*(H+1/N_1)-\vec{a}^*(H-1/N_1)] = \vec{a}^*\frac{2}{N_1},$$

$$\Delta\vec{b}^* = \vec{b}^*\frac{2}{N_2}, \qquad \Delta\vec{c}^* = \vec{c}^*\frac{2}{N_3}.$$

Объем области максимума интерференции в обратном пространстве, с которым совпадает узел обратной решетки, равен

$$\Delta v^* = \vec{a}^*\frac{2}{N_1}\vec{b}^*\frac{2}{N_2}\vec{c}^*\frac{2}{N_3} = \frac{8\left(\vec{a}^*,\vec{b}^*,\vec{c}^*\right)}{N_1N_2N_3} = \frac{8v^*}{N_1N_2N_3},$$

где v^* – объем элементарной ячейки обратного пространства. Объем кристалла равен смешанному произведению векторов $V = (N_1\vec{a}, N_2\vec{b}, N_3\vec{c}) = N_1N_2N_3v$, где v – объем элементарной ячейки прямой решетки. Для элементарных ячеек справедливо выражение $v^*v = 1$. Данное равенство устанавливается с помощью выражения $([\vec{a},\vec{b}],[\vec{c},\vec{d}]) = (\vec{a},\vec{d})-(\vec{b},\vec{c})$. Применим эту формулу, тогда

$$1 = (\vec{b},\vec{b}^*) = \left(\frac{[\vec{a}^*,\vec{c}^*]}{v^*},\frac{[\vec{a},\vec{c}]}{v}\right) = \frac{1}{v^*v}([\vec{a}^*,\vec{c}^*],[\vec{a},\vec{c}]) =$$

$$= \frac{1}{v^*v}[\vec{a}^*,\vec{a}][\vec{c}^*,c]-(\vec{a}^*,\vec{c})(\vec{c}^*,\vec{a})] = \frac{1}{v^*v}.$$

В расчетах были использованы свойства соотношений (40). Следовательно, $v = \frac{1}{v^*}$. Тогда $\Delta v^* = \frac{8v^*}{N_1N_2N_3} = \frac{8}{N_1N_2N_3v} = \frac{8}{V}$.

Объем узла обратной решетки, с отличной от нуля интенсивностью, растет с уменьшением размеров кристалла. И, наоборот, при больших размерах кристалла узлы обратной ячейки имеют малый объем.

В систему уравнений Лауэ (37) входят базисные векторы прямой решетки, единичные векторы $\vec{s}_0$ и $\vec{s}$ падающего и отраженного излучения, а также индексы узлов обратной решетки, соответствующие максимуму интенсивности. В три уравнения Лауэ входят 4 неизвестных, т. е. H, K, L и длина волны λ. С целью анализа совместности системы Лауэ рассмотрим геометрическую интерпретацию интерференционных максимумов в обратном пространстве. Пусть точка O – это начальный узел обратной решетки, с которым связано падающее излучение (рис. 11). В направлении, противоположном вектору $\vec{s}_0$, отложим радиус сферы с длиной $\left|\frac{\vec{s}}{\lambda}\right| = \left|\frac{\vec{s}_0}{\lambda}\right| = \frac{1}{\lambda}$. Из треугольника на рис. 11. следует, что выполняется векторное равенство $\frac{\vec{S}}{\lambda} = \frac{\vec{s}}{\lambda} - \frac{\vec{s}_0}{\lambda}$ и $\frac{\vec{S}}{\lambda}(H,K,L)$ – вектор обратной решетки.

Тогда геометрической иллюстрацией совместимости системы Лауэ является попадание узла A на сферу радиуса $1/\lambda$.

В самом деле, для вектора обратной решетки $\frac{\vec{S}}{\lambda}(H,K,L)$ выполняются условия максимума интенсивности отражения атомами прямой решетки, и одновременно, как видно на рис. 11, конец вектора $\overline{OA} \equiv \frac{\vec{S}}{\lambda}(H,K,L)$ касается сферы, радиус которой равен $\left|\vec{PA}\right| = \left|\vec{PO}\right| = \frac{1}{\lambda}$. Следовательно, вектор $\vec{OA}$ имеет координаты равные H,K,L, и конец вектора $\vec{OA}(H,K,L) = (\vec{PA} - \vec{PO})$ находится на сфере. Для совместности системы Лауэ координаты H,K,L и длина волны λ должны быть решениями уравнения $\left|\vec{OA}\right| = \frac{2\sin\nu}{\lambda}$. Построенная сфера, след (круг) которой приведен на рис. 11, называется сферой Эвальда.

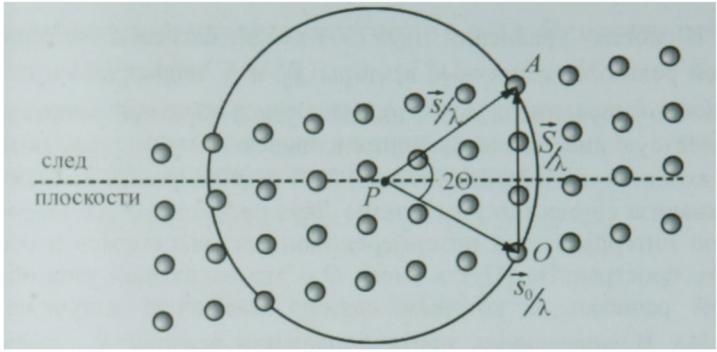


Рис. 11. Схема отражения максимума интенсивности в обратном пространстве

Максимум интенсивности отраженных излучений называются рефлексом. А координаты рефлекса H,K,L – индексами рефлекса.

В общем случае при монохроматическом излучении сфера Эвальда проходит только через начальный узел. И для получения дифракционной картины (попадания рефлекса на сферу) исследуемый кристалл необходимо вращать или использовать для исследования кристаллический порошок. Вероятность попадания рефлекса на сферу Эвальда в этом случае существенно возрастает.

Уравнение (39) позволяет записать уравнение Вульфа–Брегга. На рис. 11 видно, что $\left|\vec{S}\right| = 2\left|\vec{s}_0\right|\sin\theta = 2\sin\theta$, тогда

$$2\left|\vec{d}\right|_{hk\ell}\sin\theta = \lambda, \qquad (41)$$

где индексы (h,k,ℓ) относятся к индексам отражающей плоскости обратной решетки. Уравнение (41) описывает разность хода лучей от соседних отражающих плоскостей. Полученное уравнение Вульфа–Брегга эквивалентно системе уравнений Лауэ (37).

1.10. Множитель Лоренца.

Рассмотрим отражение рентгеновского излучения от монокристаллического образца. В отличие от поликристаллов, монокристаллы состоят из блоков, разделенных малоугловыми границами

с разориентацией, не превышающей доли градуса. Если отклонения ориентировки блоков от среднего значения характеризуются распределением Гаусса и размер блоков мал (10^{-4} мм), тогда кристалл идеально мозаичен. В связи с конечностью размеров блоков и их разориентировкой направление максимума интенсивности характеризуется некоторым угловым интервалом около брегговского угла (т. е. отвечающего максимуму интенсивности). Определяемая интенсивность отражения в указанном угловом интервале называется интегральной интенсивностью. Интегральная интенсивность совпадает с площадью, которая ограничена кривой распределения интенсивности на зависимости $I = I(\sin 2\theta)$ при повороте кристалла в регистрируемом угловом интервале. Суммарная энергия отраженного пучка в угловом интервале (θ_1, θ_2), который включает углы Вульфа–Брегга для данного отражения от системы плоскостей, равна сумме энергий за единицу времени на единичной площадке лучей, попавших в счетчик в указанном интервале углов.

$$E = \int_{\theta_1}^{\theta_2} E_{ts}^{*}\,\mathrm{d}t\,\mathrm{d}s = \int_{\theta_1}^{\theta_2} I\,\mathrm{d}t\,\mathrm{d}s = \int_{\theta_1}^{\theta_2} I\left(\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\omega}\right)R^2\,\mathrm{d}t\,\mathrm{d}\Omega, \qquad (42)$$

где ω – скорость вращения кристалла; ε – угол поворота кристалла вблизи брегговского отражения; Ω – телесный угол, включающий в себя область максимума интенсивности; R – расстояние от образца до счетчика; $\mathrm{d}s$ – единичная площадка, соответствующая телесному углу Ω. Если рассматривать площадку, включающую Ω, то $\mathrm{d}s = R^2\mathrm{d}\Omega$. $t = \mathrm{d}\varepsilon/\omega$ – время, за которое накапливаются импульсы в счетчике при прохождении отражающего положения. Интенсивность отраженного излучения I на элементарной ячейке равна

$$I = \frac{c}{4\pi}\left|\vec{E}_{\text{эл}}\right|^2 = \frac{c}{4\pi}\left|A\left|\vec{E}_{\text{св}}\right|\sum_j^n f_j \exp\{i\chi(r_j\vec{S})\}\right|^2 = \frac{c}{4\pi}\left[A\left|\vec{E}_{\text{св}}\right|F(|\vec{S}|)\right]^2 =$$

$$= \frac{c}{4\pi}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2\frac{\left|\vec{E}_0\right|^2}{R^2}\left|F(|\vec{S}|)\right|^2\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right) = I_0\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right)\frac{\left|F(|\vec{S}|)\right|^2}{R^2}, \qquad (43)$$

где I_0 – интенсивность падающего излучения; $F(|\vec{S}|)$ – структурный множитель; $P = \frac{1+\cos^2 2\theta}{2}$ – поляризационный множитель, $|A|^2 = 1$. Подставим интенсивность (43) в энергию (42):

$$E = \frac{I_0}{\omega}\int_{\theta_1}^{\theta_2}(\frac{e^2}{mc^2})^2\frac{|F|^2}{R^2}(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2})R^2 d\varepsilon d\Omega =$$

$$= \frac{I_0}{\omega}\int_{\theta_1}^{\theta_2}(\frac{e^2}{mc^2})^2|F|^2 P d\varepsilon d\Omega = \frac{I_0}{\omega}I_и,$$

где $I_и = \int_{\theta_1}^{\theta_2}(\frac{e^2}{mc^2})^2|F|^2 P^2 d\varepsilon d\Omega$ – называется интегральной интенсивностью, $F = F(|\vec{S}|)$

При конечных размерах монокристалла узлы обратной решетки не являются, как уже обсуждалось выше, геометрическими точками, из-за размерного эффекта они размыты. Найдем зависимость $I_и$ от угла поворота, причем этот угол поворота включает в себя узел обратной решетки. На рис. 12 приведено сечение сферой Эвальда, на которой находится узел обратной решетки *L*. Вращение кристалла вокруг оси, лежащей в плоскости (h,k,ℓ), перпендикулярно падающему пучку эквивалентно вращению узла *L* вокруг начальной точки *O*. Угол вращения ε превосходит область интерференции и расходимости пучка. При вращении каждый блок монокристалла проходит через отражающее положение. В обратном пространстве телесный угол dΩ вырезает на сфере Эвальда радиуса $1/\lambda$ площадку $ds = 1/\lambda^2\, d\Omega$. При повороте на угол dε порождается объем рефлекса (заштрихованная область на рис. 12), где *h* – высота объема. Найдем *h*. Длина дуги $LL' = d\varepsilon\frac{|\vec{s}|}{\lambda^2} = \frac{2\sin\theta}{л^2}de$, откуда $h = \frac{2\sin\theta\cos\theta d\varepsilon}{\lambda}$.

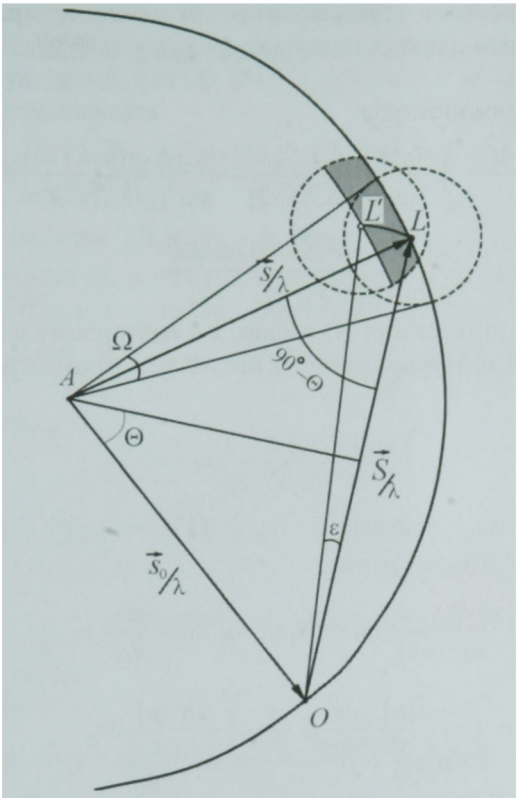


Рис. 12. Схема к расчету интегральной интенсивности монокристаллов

Заштрихованный объем в обратном пространстве равен произведению площади основания на высоту: $\mathrm{d}\nu^* = \frac{\mathrm{d}\Omega}{\lambda^2}\frac{\sin 2\theta}{\lambda}\mathrm{d}\varepsilon =$

$= \frac{\sin 2\theta}{\lambda^3}\mathrm{d}\varepsilon\mathrm{d}\Omega$, откуда $\mathrm{d}\varepsilon\mathrm{d}\Omega = \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta}\mathrm{d}\nu^*$, тогда интенсивность $I_и$ равна

$$I_и = \int_{\theta_1}^{\theta_2} (\frac{e^2}{mc^2})^2 |F|^2 P^2 \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta}\mathrm{d}\nu^* = (\frac{e^2}{mc^2})^2 P \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta} \times \quad \text{здесь } F = F(|\vec{S}|).$$

$$\times \left| \sum_m^k f_m(|\vec{S}|) \exp[i\chi(r'_{jm}, |\vec{S}|)] \right|^2 \int_{\theta_1}^{\theta_2} \Phi \frac{\mathrm{d}h\mathrm{d}k\mathrm{d}\ell}{v_{яч}}.$$

Интегрирование производится по области рефлекса, $v_{яч}$ объем элементарной ячейки, $\mathrm{d}v^* = v^* \mathrm{d}h\mathrm{d}k\mathrm{d}\ell = \frac{\mathrm{d}h\mathrm{d}k\mathrm{d}\ell}{v_{яч}}$.

Рассмотрим интеграл

$$\int_{\theta_1}^{\theta_2} \Phi \frac{\mathrm{d}h\mathrm{d}k\mathrm{d}\ell}{v_{яч}} = \int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{\sin^2[N_1\chi(\vec{a},\vec{S})/2]}{\sin^2[\chi(\vec{a},\vec{S})/2]} \frac{\sin^2[N_2\chi(\vec{b},\vec{S})/2]}{\sin^2[\chi(\vec{b},\vec{S})/2]} \times \tag{44}$$

$$\times \frac{\sin^2[N_3\chi(\vec{c},\vec{S})/2]}{\sin^2[\chi(\vec{c},\vec{S})/2]} \frac{\mathrm{d}h\mathrm{d}k\mathrm{d}\ell}{v_{яч}}.$$

Тройной интеграл в (44) сводится к повторному интегралу с переменными интегрирования h, k, ℓ. Рассмотрим первый интеграл

$$\int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{\sin^2[N_1\chi(\vec{a},\vec{S})/2]}{\sin^2[\chi(\vec{a},\vec{S})/2]} \mathrm{d}h.$$

Из системы уравнений Лауэ (37) следует, что при $\chi(\vec{a},\vec{S})/2 = \pi h$ интеграл равен

$$\int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{\sin^2[N_1\pi h]}{\sin^2[\pi h]} \mathrm{d}h = \{N_1\pi h = u, \mathrm{d}h = \frac{\mathrm{d}u}{N_1\pi}\} =$$

$$= \int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{\sin^2[u]}{\sin^2[\frac{\pi h}{N_1}]} \frac{\mathrm{d}u}{N_1\pi} = \frac{1}{N_1\pi} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{\sin^2[u]}{\sin^2[\frac{u}{N_1}]} \mathrm{d}u.$$

В интеграле произведена замена переменных. При больших N_1 верным является приближенное равенство $\sin^2[\frac{\pi h}{N_1}] \approx$ $\approx [\frac{\pi h}{N_1}]^2$, поэтому, производя интегрирование по всему пространству, получим

$$\frac{1}{N_1\pi} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{\sin^2[u]}{\sin^2[\frac{u}{N_1}]} \mathrm{d}u \approx \frac{N_1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2[u]}{u^2} \mathrm{d}u = \frac{N_1}{\pi}\pi = N_1.$$

В рассматриваемых пределах несобственный интеграл равен π. Вычисляя аналогично повторные интегралы в (44) и подставляя структурный фактор (31), в результате запишем интегральную интенсивность

$$I_{и} = (\frac{e^2}{mc^2})^2 P \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta} \left| \sum_{j}^{n} f_j(|\vec{S}|) \exp\left\{ i\left(\chi(\vec{r}_j, \vec{S}) \right) \right\} \right|^2 \frac{N_1 N_2 N_3}{v_{яч}}.$$

Произведение $N_1 N_2 N_3 = N$ есть число элементарных ячеек, находящихся в облучаемом объеме V в отражающем положении. Если n – число элементарных ячеек в единице объема, т. е. $n = \frac{1}{v_{яч}}$, тогда $\frac{N_1 N_2 N_3}{v_{яч}} = \frac{nV}{v_{яч}} = n^2 V$. Подставим в интенсивность

$$I_{и} = (\frac{e^2}{mc^2})^2 \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin 2\theta} \lambda^3 \left| F(|\vec{S}|) \right|^2 n^2 V. \qquad (45)$$

В интегральной интенсивности (45) заменены структурный фактор элементарной ячейки и поляризационный фактор. Множитель $\frac{1}{\sin 2и}$, входящий в формулу (45), называется множителем Лоренца.

Величина

$$Q = I_{и} / V = (\frac{e^2}{mc^2})^2 \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin 2\theta} \lambda^3 \left| F(|\vec{S}|) \right|^2 n^2 \qquad (46)$$

называется отражательной способностью единицы объема.

1.11. Интегральное отражение поликристаллов

В поликристаллах зерна могут иметь любые ориентировки в пространстве, поэтому узлы обратной решетки из-за размерного эффекта занимают некоторый объем в пространстве. Для каждого зерна выполняется условие для множителя Лоренца. Из всех зерен лишь часть будет находиться в отражающих положениях, для которых выполняются условия Лауэ или Вульфа–Брегга. Таким образом, в отражающем положении находятся только те узлы обратной решетки, для которых выполняется ра-

венство $\left|\vec{S}\right| = \frac{1}{\left|\vec{d}\right|_{hk\ell}}$. В дальнейшем межплоскостное расстояние будем обозначать через $\left|\vec{d}\right|_{hk\ell} = d_{hk\ell}$. В обратном пространстве ориентация нормалей к отражающим плоскостям является случайной и произвольной. Концы вектора $\vec{S}$, следовательно, образуют сферический пояс (на рис. 13 заштрихованная область), протяженность которого характеризуется интервалом $[(90° - \theta) + \theta, (90° - \theta) - \theta]$, равным значению $\Delta = \Delta(2\theta) = d(2\theta)$. Объем слоя равен $\mathrm{d}V = \pi(AB)^2 h$, где h – это дуга слоя, которая опирается на угол $\mathrm{d}(2\theta)$; AB – приведено на рис. 13.

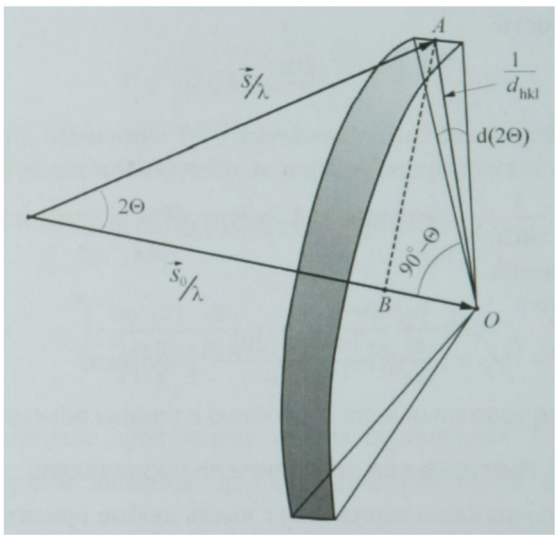


Рис. 13. Схема к расчету интегральной интенсивности поликристаллов

Из анализа рисунка следует равенство $AB = \frac{\cos\theta}{d_{hk\ell}}$, $\Delta(2\theta) = \frac{h}{1/d_{hk\ell}}$, $h = \frac{\Delta(2\theta)}{d_{hk\ell}}$, тогда $\mathrm{d}V = \frac{\cos\theta}{d_{hk\ell}}\mathrm{d}(2\theta)$. Доля нормалей зерен, попавших в отражающее положение (нормали из заштри-

хованного слоя, рис. 13), равна отношению площади слоя к общей поверхности сферы радиуса $1/d_{hk\ell}$, то есть

$$w = \frac{2\pi(d_{hk\ell})^{-2}\cos\theta}{4\pi(d_{hk\ell})^{-2}}\mathrm{d}(2\theta) = \frac{\cos\theta}{2}\mathrm{d}(2\theta)$$

При оценке вероятности нахождения зерен в отражающем положении необходимо учесть фактор повторяемости $p_{hh\ell}$. Фактор повторяемости зависит от числа эквивалентных плоскостей типа $\{hk\ell\}$, для которых межплоскостное расстояние $1/d_{hk\ell}$ является одинаковым. Это число зависит от симметрии кристалла, но не зависит от угла θ. Например, для кубического кристалла для плоскостей типа {100} $p_{100} = 6$. В самом деле, к данному типу относятся плоскости (100), (010), (001), (–100), (0,–1,0), (0,0,–1). Для плоскости типа {110} имеем $p_{110} = 12$; для {111} – $p_{111} = 8$; для $\{hk0\}$ – p_{hk0} или $p_{hh\ell} = 24$. Для плоскости общего типа $\{hk\ell\}$ – $p_{hh\ell} = 48$. Для кристаллов более низких сингоний (о них будем говорить позже) фактор повторяемости имеет низкое значение.

Вернемся к оценке вероятности положения зерен в отражающем положении. Общее число нормалей к плоскостям типа $\{hk\ell\}$, которые определяют узлы обратной решетки на сфере Эвальда, равно $M' = Mp_{hk\ell}$, где M – число зерен в облучаемом объеме V. Из указанного количества зерен в отражающем положении находится $Mp_{hk\ell}\frac{\cos\theta}{2}\mathrm{d}(2\theta)$ зерен. Для определения интегральной интенсивности поликристаллов с зернами, нормали которых находятся в угловом интервале $[(90° - \theta) + \theta,\ (90° - \theta) - \theta]$, необходимо просуммировать интенсивности от субзерен (блоков) и зерен, находящихся в отражающем положении (найти множитель Лоренца). Нужно заметить, что указанный интервал $\mathrm{d}(2\theta)$ включен в телесный угол $\mathrm{d}\Omega$ (см. п. 1.10). Найдем отражательную способность единицы объема Q. Интегральная интенсивность равна для поликристаллов с учетом фактора повторяемости

$$I_{и} = \int_{\theta_1}^{\theta_2} (\frac{e^2}{mc^2})^2 \left|F(|\vec{S}|)\right|^2 P^2 Mp_{hkl} \frac{\cos\theta}{2} d\varepsilon d\Omega =$$

$$= (\frac{e^2}{mc^2})^2 \lambda^3 \left|F(|\vec{S}|)\right|^2 \frac{1+\cos^2 2\theta}{2\sin 2\theta} n^2 V Mp_{hkl} \frac{\cos\theta}{2} = QV,$$

откуда

$$Q = I_{и}/V = (\frac{e^2}{mc^2})^2 \lambda^3 \left|F(|\vec{S}|)\right|^2 \frac{1+\cos^2 2\theta}{2\sin 2\theta} n^2 Mp_{hkl} \frac{\cos\theta}{2}.$$

Найдем интенсивность отражения, приходящуюся на одну элементарную ячейку $V_{яч}$:

$$I_{яч} = QV_{яч} = (\frac{e^2}{mc^2})^2 \lambda^3 \left|F(|\vec{S}|)\right|^2 \frac{1+\cos^2 2\theta}{4\sin 2\theta} \cos\theta n^2 p_{hkl} MV_{яч}.$$

Так как произведение $MV_{яч}$ равно облучаемому объему V, то интенсивность отражения от элементарной ячейки поликристаллов равна

$$I_{яч} = QV_{яч} = (\frac{e^2}{mc^2})^2 \lambda^3 \left|F(|\vec{S}|)\right|^2 \frac{1+\cos^2 2\theta}{4\sin 2\theta} \cos\theta n^2 p_{hkl} V. \quad (47)$$

1.12. Температурный множитель интегральной интенсивности

Тепловое колебательное движение атомов в узлах кристаллической решетки вызывает размытие электронного облака. Это явление приводит к дополнительной разности фаз отраженных волн и, как следствие, к дополнительному гашению рассеянных лучей. Тепловые колебания приводят к увеличению объема, занимаемого электронами атома. Функция атомного рассеяния уменьшается с возрастанием $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ более интенсивно, по сравнению со случаем атома, не испытывающего тепловые колебания. Полагаем, что все атомы кристалла колеблются относительно своего положения равновесия независимо от соседей и колебания изотропны. Полагаем, что вектор $\vec{r}_n$ – характеризует положение n-го атома относительно выбранной системы коор-

динат, а $\vec{u}_n$ – мгновенные температурные смещения атома по отношению к узлу решетки с вектором $\vec{r}_n$. Рассмотрим структурный фактор (п. 1.6), квадрат которого подставим в (47), в результате получим (см. п. 1.6):

$$F(|\vec{S}|) = \sum_j^n f_j(|\vec{S}|)\exp[i\chi(\vec{r}_j + \vec{u}_j, \vec{S})]; \qquad (48)$$

$$I_{яч} = (\frac{e^2}{mc^2})^2 \lambda^3 \left|F(|\vec{S}|)\right|^2 \frac{1+\cos^2 2\theta}{4\sin 2\theta}\cos\theta n^2 p_{hk\ell} V = C\left|F(|\vec{S}|)\right|^2,$$

где обозначено $C = (\frac{e^2}{mc^2})^2 \lambda^3 \frac{1+\cos^2 2\theta}{4\sin 2\theta}\cos\theta n^2 p_{hk\ell} V$. Подставим структурный фактор с учетом температурных смещений в интенсивность:

$$I_{яч} = C\left|F(|\vec{S}|)\right|^2 = C\sum_j^n f_j(|\vec{S}|)\exp[i\chi(\vec{r}_j + \vec{u}_j, \vec{S})]\sum_j^n f_j(|\vec{S}|)\times$$

$$\times\exp[-i\chi(\vec{r}_j + \vec{u}_j, \vec{S})] = C\sum_j^n\sum_k^n f_j f_k \exp[i\chi(\vec{r}_j + \vec{u}_j, \vec{S})]\times$$

$$\times\exp[-i\chi(\vec{r}_j + \vec{u}_j, \vec{S})] = C\sum_j^n\sum_k^n f_j f_k \exp[i\chi(\vec{r}_k - \vec{r}_j, \vec{S})]\times$$

$$\times\exp[-i\chi(\vec{u}_k - \vec{u}_j, \vec{S})].$$

В полученном выражении при $k = j$ в двойной сумме будет n слагаемых, равных $\sum_k^n f_K^2$,

$$I_{яч} = C\left\{\sum_k^n f_K^2 + \sum_j^n\sum_{k\neq j}^n f_j f_k \exp[i\chi(\vec{r}_k - \vec{r}_j, \vec{S})]\times\exp[-i\chi(\vec{u}_k - \vec{u}_j, \vec{S})]\right\} \qquad (49)$$

Во втором слагаемом первый множитель не зависит от времени. В показателе экспоненты находится $(\vec{r}_k - \vec{r}_j)$, т. е. разность векторов прямой решетки, которая не зависит от мгновенных

смещений $\vec{u}_n$ атомов. При условии взаимной независимости смещений атомов элементарная ячейка относится к эргодическим системам (нас интересует эргодическая гипотеза, по которой среднее по статистическому ансамблю совпадает по величине со средним значением по времени). Среднее по ансамблю смещений атомов совпадает со средней величиной по времени смещения одного атома. Фактически это означает, что второй множитель во втором слагаемом (49) после процедуры усреднения может быть вынесен за знак суммы. Разность мгновенных тепловых смещений атомов в ячейке ($\vec{u}_k - \vec{u}_j$) невелика по сравнению с атомными размерами. Выделим одно из усредненных по времени слагаемых $<\exp[-i\chi(\vec{u}_k - \vec{u}_j, \vec{S})]>$ суммы в формуле (49), которое разложим в ряд. Получим следующее выражение:

$$<\exp[-i\chi(\vec{u}_k - \vec{u}_j, \vec{S})]> = 1 - i<\chi(\vec{u}_k - \vec{u}_j, \vec{S})> - \frac{<[\chi(\vec{u}_k - \vec{u}_j, \vec{S})]^2>}{2} + i\frac{<[\chi(\vec{u}_k - \vec{u}_j, \vec{S})]^3>}{6} - \frac{<[\chi(\vec{u}_k - \vec{u}_j, \vec{S})]^4>}{24} + \ldots \quad (50)$$

Противоположные по направлению смещения атомов равновероятны и равны в среднем, так что в результате усреднения нечетные разности смещений ($\vec{u}_k - \vec{u}_j$) взаимно уничтожаются. Таким образом, величина $<\exp[-i\chi(\vec{u}_k - \vec{u}_j, \vec{S})]>$ оказывается действительной величиной. Ограничимся при суммировании в выражении (50) квадратичным слагаемым, тогда

$$<\exp[-i\chi(\vec{u}_k - \vec{u}_j, \vec{S})]> \approx 1 - \frac{<[\chi(\vec{u}_k - \vec{u}_j, \vec{S})]^2>}{2} \approx \exp[-\frac{<[\chi(\vec{u}_k - \vec{u}_j, \vec{S})]^2>}{2}]. \quad (51)$$

Длина вектора $\vec{S}$ равна $|\vec{S}| = 2\sin\theta$ (рис. 6). Обозначим проекции смещений $\vec{u}_k, \vec{u}_j$ на вектор $\vec{S}$ через $\vec{u}_{kS}, \vec{u}_{jS}$ соответственно, в результате получим, что скалярное произведение равно

$$\chi(\vec{u}_k - \vec{u}, S) = \frac{2\pi}{\lambda} 2\sin\theta(\vec{u}_{kS} - \vec{u}_{jS}).$$

Это скалярное произведение подставим в (51) и получим

$$\exp[-\frac{<[\chi(\vec{u}_k - \vec{u}_j, \vec{S})]^2>}{2}] =$$

$$= \exp[-\frac{8\pi^2}{\lambda^2}\sin^2\theta < (\vec{u}_{kS}^2 - 2(\vec{u}_{kS}, \vec{u}_{jS}) + \vec{u}_{jS}^2) >].$$

Предположение о взаимной независимости тепловых колебаний приводит к заключению, что $< 2(\vec{u}_{kS}, \vec{u}_{jS}) >= 0$, т. е. это свидетельствует об отсутствии корреляции во взаимном смещении атомов в разных узлах кристаллической решетки. Усредненные по времени колебания атомов равны между собой, т. е. $< \vec{u}_{kS}^2 >=< \vec{u}_{jS}^2 >=< \vec{u}_S^2 >$. Подставим полученные выражения, учитывая (50), (51), в (49) и вычислим интенсивность:

$$I_{яч} = C\left\{\sum_k^n f_k^2 + \sum_j^n \sum_{k\neq j}^n f_j f_k \times \right.$$

$$\left. \times \exp[-\frac{16\pi^2}{\lambda^2} < \vec{u}_{\kappa S}{}^2 > \sin^2\theta] \exp[i\chi(\vec{r}_k - \vec{r}_j, \vec{S})]\right\} =$$

$$I_{яч} = C\left\{\sum_k^n f_k^2 + \sum_j^n \sum_{k\neq j}^n f_j f_k \times \right.$$

$$\left. \times \exp[-\frac{16\pi^2}{\lambda^2} < \vec{u}_{\kappa S}{}^2 > \sin^2\theta] \exp[i\chi(\vec{r}_k - \vec{r}_j, \vec{S})]\right\} = \qquad (52)$$

$$= C\left\{\sum_k^n f_k^2 + \exp[-\frac{16\pi^2}{\lambda^2} < \vec{u}_S{}^2 > \sin^2\theta] \times \right.$$

$$\left. \times \sum_j^n \sum_{k\neq j}^n f_j f_k \exp[i\chi(\vec{r}_k - \vec{r}_j, \vec{S})]\right\} =$$

$$= C\{\sum_k^n f_k^2 + \exp[-2M] \sum_j^n \sum_{k\neq j}^n f_j f_k \exp[i\chi(\vec{r}_k - \vec{r}_j, \vec{S})]\},$$

где $M = 8\pi^2 < \vec{u}_S{}^2 > \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}$. Слагаемое под знаком суммы совпадает со структурным множителем элементарной ячейки (без слагаемого $\sum_k^n f_k^2$). В двойную сумму добавим слагаемые $\sum_k^n f_k^2$ и проведем вычисления

$$\sum_j^n \sum_{k\neq j}^n f_j f_k \exp[i\chi(\vec{r}_k - \vec{r}_j, \vec{S})] =$$

$$= \sum_j^n f_j \exp[i\chi(\vec{r}_j, \vec{S})] \sum_{k\neq j}^n f_k \exp[-i\chi(\vec{r}, \vec{S})] =$$

$$= \sum_j^n f_j \exp[i\chi(\vec{r}_j, \vec{S})] \sum_{k\neq j}^n f_k \exp[-i\chi(\vec{r}_k, \vec{S})] + \sum_k^n f_k^2 - \sum_k^n f_k^2 =$$

$$= \sum_j^n f_j \exp[i\chi(\vec{r}_j, \vec{S})] \sum_k^n f_k \exp[-i\chi(\vec{r}_k, \vec{S})] - \sum_k^n f_k^2 = \left|F(|\vec{S}|)\right|^2 - \sum_k^n f_k^2.$$

Подставим найденное выражение в (52) и получим в окончательном виде интенсивность

$$I_{яч} = C\{\sum_k^n f_k^2 + \exp[-2M](\left|F(|\vec{S}|)\right|^2 - \sum_k^n f_k^2)\} =$$

$$= C \cdot \exp[-2M]\left|F(|\vec{S}|)\right|^2 + C\sum_k^n f_k^2 (1 - \exp[-2M]) \qquad (53)$$

Таким образом, интенсивность двояким образом зависит от температурного множителя. Первое слагаемое в интенсивности $C \cdot \exp[-2M]\left|F(|\vec{S}|)\right|^2$ характеризует когерентную структурную часть рассеянного излучения. Тепловые колебания уменьшают интенсивность структурных линий вследствие дополнительного сдвига фаз при размытии электронного облака атомов. При этом величина $\exp[-2M]$, входящая в (53), меньше единицы. Второе слагаемое $C\sum_k^n f_k^2(1-\exp[-2M])$ описывает измене-

ние интенсивности диффузного фона, возникающего вследствие смещения атомов из узлов элементарной решетки.

Для сложных элементарных ячеек температурный фактор объединяют с фактором атомного рассеяния. В этом случае структурная амплитуда (48) записывается в следующем виде:

$$F(|\vec{S}|) = \sum_{j}^{n} f_j(|\vec{S}|)\exp[i\chi(\vec{u}_j, \vec{S})]\exp[i\chi(\vec{r}_j, \vec{S})] =$$

$$= \sum_{j}^{n} f_j(|\vec{S}|)\exp[-M_j]\exp[i\chi(\vec{r}_j, \vec{S})].$$

Таким образом, амплитуда с учетом теплового фактора равна

$$F(|\vec{S}|) = \sum_{j}^{n} f_j(|\vec{S}|)\exp[-M_j]\exp[i\chi(\vec{r}_j, \vec{S})].$$

Запишем в конечном виде интегральную интенсивность когерентного рассеяния от поликристаллов с учетом температурного фактора:

$$I = (\frac{e^2}{mc^2})^2 \lambda^3 |F(|\vec{S}|)|^2 \frac{1+\cos^2 2\theta}{4\sin 2\theta} \cos\theta \cdot n^2 \times$$
$$\times p_{hkl} \cdot V \cdot \exp[-2M] \qquad (54)$$

1.13. Множитель поглощения

При прохождении рентгеновского излучения через вещество интенсивность излучения ослабевает вследствие различных процессов взаимодействия. Прежде всего, это исчезновение фотонов при поглощении, а также изменение первоначального направления движения фотона в результате рассеяния на атомах вещества. Поглощенная энергия расходуется на выделение тепла. Рассеяние с небольшой потерей энергии приводит к эффекту Комптона. Поглощение фотона приводит к возбужденному состоянию атомов вещества, которое снимается ионизацией атома и излучением фотона с более низкой энергией, соответствующей так называемому флуоресцентному излучению.

Флуоресцентные лучи относятся к характеристическому излучению возбужденного атома, при этом частота отличается от частоты первоначального излучения. Они обладают большей длиной волны по сравнению с падающим излучением.

Поглощение фотона происходит также в результате фотоэффекта, когда его энергия затрачивается на ионизацию атома, т. е. энергия фотона оказывается достаточной для вырывания фотоэлектрона из атома.

Рассмотрим рассеяние монохроматического рентгеновского излучения с единичным сечением на тонком однородном образце. Интенсивность излучения уменьшается на величину dI, из-за вышеперечисленных явлений. Экспериментально было установлено (закон Бугера), что ослабление интенсивности пропорционально пройденному в пластине пути dx и интенсивности падающего излучения I_0.

$$dI = -\mu I_0 dx, \qquad (55)$$

где μ – коэффициент поглощения вещества. Коэффициент μ существенно зависит от длины волны падающего излучения и плотности рассеивающего материала. Кроме того, этот коэффициент зависит от состояния вещества. Интегрируя выражение (55), получим

$$I = I_0 \exp(-\mu x), \qquad (56)$$

где x – глубина проникновения рентгеновского пучка. Поглощение рентгеновского излучения на веществе, используемого на практике, весьма значительное. Например, металлическая пластина из железа толщиной около миллиметра практически полностью поглотит падающее рентгеновское излучение. На рис. 14 схематически приведен спектр поглощения рентгеновского излучения в зависимости от длины волны. На этой зависимости наблюдается несколько «скачков».

С уменьшением длины волны коэффициент поглощения монотонно снижается, однако при достижении определенного значения существенно возрастает эмиссия фотоэлектронов и в спектре рассеянных лучей появляются линии вторичного характеристиче-

ского излучения. Появление скачков связано с тем, что энергия квантов рентгеновского излучения оказывается достаточной для ионизации атомов, т. е. выбивания электронов с определенного энергетического уровня атомов поглощающего вещества. Линии вторичного характеристического излучения возникают вследствие переходов электронов на освободившиеся внутренние уровни. В качестве примера на рис. 14 схематически приведены края поглощения для L_{I}, L_{II}, L_{III} и K атомных уровней вещества.

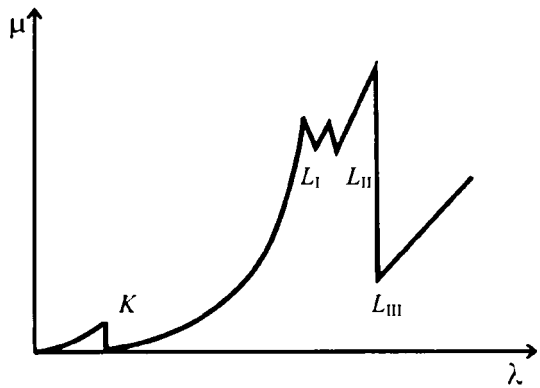


Рис. 14. Схема зависимости коэффициента массового поглощения от длины волны

Пусть на кристалл падает пучок рентгеновских лучей (рис. 15), который после прохождения пути x_1 в веществе окажется на глубине x кристалла. Произойдет ослабление пучка в $\exp(-\mu x_1)$ раз. Рассеянный пучок, дойдя до поверхности кристалла, также ослабеет в $\exp(-\mu x_2)$ раз. Тогда при учете поглощения рентгеновского излучения интенсивность интерференционного максимума определяется выражением

$$I = I_0 \int_v Q \exp[-\mu(x_1 + x_2)]\mathrm{d}v,$$

где Q – отражательная способность кристаллографической плоскости (см. п. 1.11). Пути, пройденные первичным пучком до вы-

деленного объема и после отражения (рис. 15), равны $x_1 = x_2 = x/\sin\theta$. Отражающий объем (выделен штриховкой на рис. 15) равен $dv = \frac{\Delta S}{\sin\theta} dx$. Тогда интегральная интенсивность кристалла будет

$$I = I_0 \int_v Q(\frac{\Delta S}{\sin\theta}) \exp[\frac{-2\mu x}{\sin\theta}]dx = I_0 \int_0^d Q(\frac{\Delta S}{\sin\theta}) \exp[\frac{-2\mu x}{\sin\theta}]dx =$$

$$= I_0 \frac{Q\Delta S}{2\mu}\{1 - \exp[\frac{-2\mu x}{\sin\theta}]\} \qquad (57)$$

где d – толщина пластины. Если пластина является толстой ($d \to \infty$), тогда второе слагаемое обращается в ноль и интегральная интенсивность равна

$$I = I_0 Q \Delta S A(\mu), \qquad (58)$$

где $A(\mu) = 1/2\mu$ для толстых пластин, а в общем случае $A(\mu) = 1 - \exp[-2\mu d/\sin\theta]$.

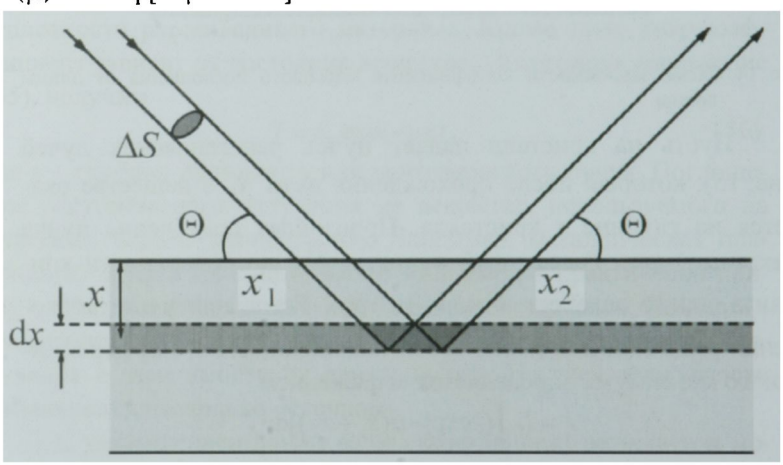


Рис. 15. Схема анализа множителя поглощения в плоской пластине: ΔS – поперечное сечение пучка; x – глубина проникновения пучка; x_1, x_2 – пройденный путь пучка до и после отражения

Линейный коэффициент поглощения известен для большинства химических элементов. На практике предпочитают использовать массовый коэффициент поглощения, который при заданной длине волны не зависит от состояния материала.

Преобразуем показатель степени (56) следующим образом:

$$-\mu x = \frac{-\mu}{\rho}\frac{\rho \Delta S d}{\Delta S} = \frac{-\mu}{\rho} m,$$

где ρ – плотность вещества; m – масса вещества, приходящаяся на единицу площади поперечного сечения. Величина $\frac{\mu}{\rho}$ называется массовым коэффициентом поглощения вещества. Массовый коэффициент $\frac{\mu}{\rho}$ сложного вещества просто аддитивно определяется с помощью $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$ из составляющих его элементов. Прежде всего, это связано с тем, что поглощение и рассеяние рентгеновских лучей осуществляется внутренними оболочками атомов вещества, состояние которых не зависит от того, входит или нет атом в химическое соединение. В сложном по химическому составу веществе общее ослабление интенсивности будет определяться произведением множителей вида (56), т. е. $\exp[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i m_i]$:

$$\prod_i \exp[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i m_i] = \exp \sum_i [-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i p_i M] = \exp[-M \sum_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i p_i],$$

где M – масса вещества; p_i – массовая доля элемента в веществе. Сумма, находящаяся в показателе, и есть массовый коэффициент поглощения сложного вещества.

Массовый коэффициент поглощения $\frac{\mu}{\rho}$ измеряется в единицах $\frac{м^{-1}}{кгм^{-3}} = \frac{м^2}{кг}$. Для вещества, состоящего из нескольких элементов, для каждой длины волны берется средневзвешенное зна-

чение из массовых коэффициентов поглощения элементов материала. Таким образом, для многокомпонентного вещества, массы элементов которого равны m_1, m_2, ..., m_n и коэффициенты поглощения элементов есть $(\mu/\rho)_1$, $(\mu/\rho)_2$..., тогда величина $\frac{\mu}{\rho}$ равна

$$\mu = \rho \sum p_i (\mu_m)_i, \qquad (59)$$

где p_i – массовая доля i-го элемента, а $(\mu_m)_i$ – его массовый коэффициент поглощения элементов. Роли поглощения и рассеяния меняются в зависимости от длины волны. В случае рентгеновского излучения, применяемого на практике, ослабление интенсивности наблюдается за счет истинного поглощения. Массовые коэффициенты поглощения многих элементов табулированы и приведены в таблицах справочников, например [1].

Если образец приготовлен прессованием порошка, то его плотность ρ' будет меньше плотности ρ массивного образца. В этом случае эффективный просвечиваемый объем может быть определен по формуле $dv' = (\Delta S \cdot dx/\sin\theta)(\rho'/\rho)$. Полагаем, что элемент объема dv' достаточно мал для заметного поглощения в нем рентгеновских лучей, но достаточно велик, чтобы обладать средними характеристиками образца. Тогда интенсивность отраженного пучка равна

$$I = I_0 Q \int_{v'} \exp\left[-\mu'(s_1 + s_2)\right] dv' = I_0 Q \int_0^d \frac{\Delta S}{\sin\theta}\left(\frac{\rho'}{\rho}\right) \exp\left[-\mu' \frac{2x}{\sin I}\right] dx.$$

После интегрирования получим

$$I = \frac{I_0 Q \Delta S}{2\mu'}\left(\frac{\rho'}{\rho}\right)\left(1 - \exp\left[-\frac{2\mu' d}{\sin I}\right]\right).$$

Так как массовые коэффициенты поглощения порошкового и массивного образца равны $\frac{\mu'}{\rho'}$ и $\frac{\mu}{\rho}$, соответственно, то $\mu' = \mu(\rho'/\rho)$ и поэтому

$$I = \frac{I_0 Q \Delta S}{2\mu}\left(1 - \exp\left[-\frac{2\mu' d}{\sin I}\right]\right). \qquad (60)$$

Для толстых образцов из выражения (60) можно получить выражение (58). Запишем интегральную интенсивность когерентного рассеяния от поликристаллов (54) с учетом множителя поглощения $A(\mu)$, в окончательном виде получим

$$I = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \lambda^3 \left|F(|\vec{S}|)\right|^2 \frac{1+\cos^2 2\theta}{4\sin 2\theta} \cos\theta \cdot n^2 \times \qquad (61)$$
$$\times p_{hk\ell} \cdot V \cdot \exp[-2M] A(\mu).$$

1.14. Первичная и вторичная экстинкция в кристаллах

Экспериментальные величины удельной отражательной способности кристалла Q (см. п. 1.11) для наиболее значимых отражений оказываются существенно меньше теоретических значений, что связано с ослаблением первичного пучка за счет когерентного отражения. Этот эффект получил название экстинкции (экранирования). Экстинкция возникает только тогда, когда кристалл находится в отражающем положении, при этом величина ослабления за счет экстинкции будет тем больше, чем больше отражающая способность атомных плоскостей кристалла. Экстинкция полностью отсутствует, когда кристалл не находится в отражающем положении.

Рассмотрим отражение рентгеновского луча от двух бесконечных плоскостей. Рассеяние вторичного излучения происходит под углом Вульфа–Брегга. В этом случае между лучами, отраженными от соседних атомов, возникает разность фаз, на которой должно укладываться целое число волн. Результирующая амплитуда отраженной волны от плоскостей, находящихся под углом Вульфа–Брегга, оказывается наибольшей. Амплитуда, равная сумме амплитуд рассеянных атомами отражающих плоскостей волн, достигает максимального значения, если сдвиг фаз будет равен 180° (рис. 16).

Далее используем принципы описания дифракции по Фраунгоферу и графический метод решения задач по дифракции. Максимальная амплитуда результирующей волны в этом случае

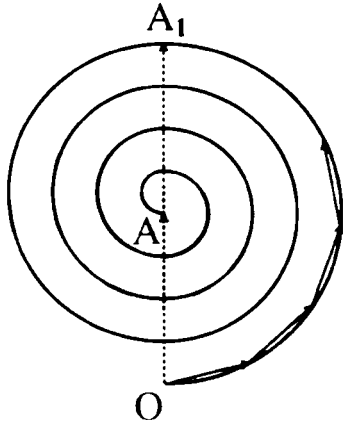


Рис. 16. Графическое суммирование амплитуд волн, рассеянных отдельными атомами двух бесконечных плоскостей. Стрелки соответствуют разности амплитуд соседних атомов в разных плоскостях

будет равна $\overrightarrow{OA_1}$, а результирующая амплитуда волны от всех атомов бесконечной плоскости будет равна вектору $\overrightarrow{OA}$, которая равна половине $\overrightarrow{OA_1}$. Сдвиг фаз в этом случае между начальным направлением и амплитудой результирующей волны должен быть равен 90°.

Аналогичный результат получается при анализе структурной амплитуды, которая вычисляется для плоскостей, находящихся в отражающем положении. Для отражающих плоскостей выполняются условия Лауэ (37). Эти плоскости для удобства анализа будем полагать бесконечной протяженности. Рассмотрим отражение рентгеновского луча от двух бесконечных плоскостей с помощью структурного множителя (см. п. 1.7).

Рассмотрим структурный фактор элементарной ячейки, записанный в (32).

$$F(|\vec{S}|) = \sum_{m_1} \exp[i\chi(m_1\vec{a},\vec{S})] \sum_{m_2} \exp[i\chi(m_2\vec{b},\vec{S})] \sum_{m_3} \exp[i\chi(m_3\vec{a},\vec{S})] \times$$

$$\times \sum_{j}^{n} f_j(|\vec{S}|) \exp[i\chi(x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c},\vec{S})].$$

Последняя сумма относится к структурному фактору элементарной ячейки, а первая, вторая и третья суммы описывают трансляцию ячейки вдоль 1, 2 и 3-й осей соответственно с помощью трансляционного вектора $\vec{r} = m_1\vec{a} + m_2\vec{b} + m_3\vec{c}$ (см. п. 1.7). Если воспользоваться условиями Лауэ (37), тогда структурный фактор запишется в следующем виде

$$F(|\vec{S}|) = \sum_{m_1} \exp[i\chi(m_1 2\pi H)] \sum_{m_2} \exp[i\chi(m_2 2\pi K)] \sum_{m_3} \exp[i\chi(m_3 2\pi L)] \times \\ \times \sum_{j}^{n} f_j(|\vec{S}|) \exp[i\chi(x_j 2\pi H + y_j 2\pi K + z_j 2\pi L)] \qquad (62)$$

где H, K, L – целые числа (см. п. 1.8). Структурный фактор в (62) записан для плоскостей, находящихся в отражающем положении, как это учитывается условиями Лауэ. В общем случае выражение (62) является комплексным. Воспользуемся формулой Эйлера $\exp(i\varphi) = \cos(\varphi) + i \cdot \sin(\varphi)$, тогда

$$F(|\vec{S}|) = \sum_{m_1} \{\cos[(m_1 2\pi H)] + i\sin[(m_1 2\pi H)]\} \times \\ \times \sum_{m_2} \{\cos[(m_2 2\pi H)] + i\sin[(m_2 2\pi H)]\} \times \\ \times \sum_{m_3} \{\cos[(m_3 2\pi H)] + i\sin[(m_3 2\pi H)]\} \times \\ \times \sum_{j}^{n} f_j(|\vec{S}|) \exp[i\chi(x_j 2\pi H + y_j 2\pi K + z_j 2\pi L)] \qquad (63)$$

Очевидно, что в (63) в первых трех суммах мнимые части комплексных чисел равны нулю, поскольку m_1, m_2, m_3, H, K, L – натуральные числа и углы кратны 2π. Если для простоты полагать, что элементарная ячейка является примитивной, т. е.

$$\sum_{j}^{n} f_j(|\vec{S}|) \exp[i\chi(x_j 2\pi H + y_j 2\pi K + z_j 2\pi L)] \to f,$$

тогда структурный фактор отражающих плоскостей оказывается действительной величиной. Равенство нулю мнимой части ука-

зывает на то, что сдвиг фаз отраженной волны по отношению к первичной (падающей) волне должен быть равен 90°.

В литературе принято различать два вида экстинкции: первичную и вторичную [2]. Первичная экстинкция связана с взаимодействием первичных и рассеянных волн, которое описывается в рамках динамической теории рассеяния. Рассмотрим это явление подробнее. Полагаем, что плоская поверхность находится в отражающем положении (рис. 17).

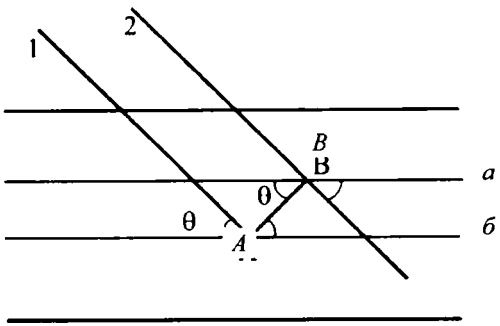


Рис. 17. Схема, иллюстрирующая потерю интенсивности в результате первичной экстинкции

Дальнейшее изложение основано на принципах интерференции электромагнитных волн в тонких пленках. На рис. 17 приведено двукратное отражение луча под номером *1* от внутренних узловых поверхностей в точках *A*, *B*. Падающий луч номер *2* касается точки *B* и интерферирует с лучом под номером *1*. Волна, рассеянная атомной плоскостью, является результирующей волн, рассеянных электронами атомов. Электроны атомов рассеивают волны с различными фазами, причем суммарная волна, отраженная плоскостью, будет отличаться по фазе от первичной на 90°. В результате двукратного отражения волны *1* в точках *A*, *B* сдвиг фаз волн *1* и *2* в точке *B* будет равен 180°. В точке *B* будет наблюдаться снижение интенсивности в результате интерференции волн *1* и *2*.

Поправка на первичную экстинкцию для плоской пластины была рассчитана в рамках динамической теории дифракции. Она равна [2]

$$Q' = Q\frac{th(nq)}{nq},$$

$$q = \frac{e^2}{mc^2} N \frac{d_{hkl}\lambda}{\sin\theta}\left|F(|\vec{S}|)\right|,$$

где q – отражательная способность, отнесенная к одной атомной плоскости; n – число внутренних атомных слоев (*а*, *б*, ..., рис. 17); N – число рассеивающих атомов в единице объема. Анализ зависимости $th(nq)/nq$ от nq показывает, что эффект первичной экстинкции становится заметным при $nq > 0{,}4$. При $nq < 0{,}2$–$0{,}3$ первичной экстинкцией можно пренебречь. Этот эффект имеет место при небольших значениях n, т. е. когда кристалл мал или малым является значение n (отражение от плоскостей с большими индексами hkl). Неравенство $nq < 0{,}2$–$0{,}3$ можно принять как условие идеально-мозаичной структуры. Размеры идеально-мозаичных блоков в целом не превышают 1000 атомных слоев, т. е. блок не более чем 10^{-4}–10^{-5} см.

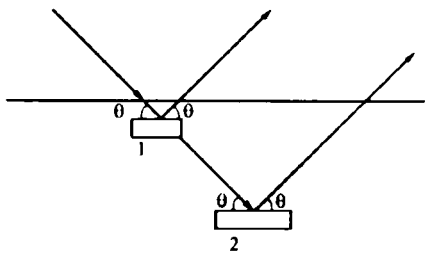


Рис. 18. Схема, иллюстрирующая потерю интенсивности в результате вторичной экстинкции

В мозаичных кристаллах наблюдается вторичная экстинкция, которая заключается в экранировании нижних блоков мозаики верхними блоками, рис. 18. Мозаичный кристалл состоит из блоков, слегка разориентированных друг относительно друга. Если на пути первичного луча (рис. 18) встретится хотя бы один блок *1*, находящийся в отражающем положении, тогда интенсивность первичного пучка на блоке *2* уменьшится. Это явление называется вторичной экстинкцией. При сильной разориентации различные блоки не находятся в отражающем положении одновременно,

и эффект экстинкции исчезает. Кристаллы в этом случае относятся к идеально-мозаичным. Наличие экстинкции аналогично возникновению дополнительного коэффициента поглощения.

Для случая плоскопараллельной пластины с отражающей плоскостью, параллельной грани кристалла, при учете вторичной экстинкции интенсивность равна

$$I = I_0 \frac{Q}{2(\mu + gQ)},$$

где μ – коэффициент поглощения; g – коэффициент вторичной экстинкции. Если разориентировка блоков описывается распределением с дисперсией σ_p^2, то коэффициент g оказывается величиной, обратно пропорциональной σ_p. Коэффициент g может быть определен измерением интегральной интенсивности двух отражений с большим и малым значениями Q. Однако в ряде случаев это затруднительно из-за совместного влияния первичной и вторичной экстинкции.

Заключение

Приведенное в разделе квантовомеханическое описание взаимодействия падающего излучения с электронами атомов показало, что частота отраженной волны совпадает с частотой падающего излучения. Также установлено, что напряженности электрического и магнитного полей отраженной волны как решения дифференциальных уравнений записываются в аналитическом виде, которое совпадает с экспоненциальной функцией. Амплитуда результирующей рассеянной волны от отражающих плоскостей в результате интерференции существенно возрастает в соответствии с уравнением Вульфа–Брегга. Данный эффект находится в основе метода рентгеноструктурного анализа структурных материалов. В разделе обсуждены также закономерности вкладов основных множителей интенсивности рентгеновского излучения в интегральную интенсивность и эффекты экстинкции.

ГЛАВА 2
НЕКОТОРЫЕ ОСНОВЫ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Показано, что полное сочетание всех возможных операций симметрии конечных фигур позволяет выделить среди многообразия различных форм кристаллов 32 класса симметрии. Характерные особенности закрытых операций, присущие кристаллам, в существенной степени детализируют симметрийную классификацию кристаллов, а именно, позволяют выделить 3 категории, которые разделяются на 7 сингоний. Каждой сингонии соответствует общепринятый порядок расположения осей координат. Закрытые операции симметрии совместно с трансляциями позволяют сгруппировать атомы по эквивалентным позициям в анализируемой решетке. Каждой сингонии соответствует собственный набор эквивалентных позиций атомов и определенная совокупность погасаний, которые устанавливаются с помощью атомного фактора рассеяния. Применение операций симметрии в существенной степени облегчает идентификацию элементарной ячейки исследуемых кристаллических структур.

2.1. Элементы симметрии

Кристаллы характеризуются закономерным упорядоченным расположением атомов или молекул в пространстве, что соответствует минимуму внутренней энергии в условиях существования твердого тела. Анизотропия и симметрия физических свойств – характерная особенность кристаллов, обусловленная закономерностью и симметрией их внутреннего строения. Каждому кристаллическому веществу присущ определенный порядок и симметрия в расположении атомов или молекул. В дальнейшем мы будем говорить об атомах, однако при этом подразумевается, что это может быть как атом, так и молекула. Вследствие того, что в структуре кристалла в разных направлениях различны расстояния и силы связи между атомами, большинство свойств анизотропные, т. е. различны в разных направ-

лениях, но одинаковы в симметричных направлениях. Закономерность расположения атомов, их природа, их энергетический спектр и силы связи между ними определяют физические и механические свойства кристалла. Под кристаллической структурой понимается конкретное периодическое расположение атомов вещества в пространстве. При рассмотрении пространственной решетки принимается ряд допущений:

– во-первых, атомы представляют собой материальные точки;

– во-вторых, кристалл бесконечен, т. е. границы кристалла не учитываются;

– в-третьих, в кристалле отсутствуют структурные дефекты.

В трехмерной пространственной решетке определяют элементарную ячейку три элементарные трансляции $\vec{a},\vec{b},\vec{c}$ и углы между ними α, β, γ. Точки пересечения трансляций определяют узлы решетки, в которых находятся атомы. Для выбора элементарной ячейки руководствуются следующими правилами:

– симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии кристалла, т. е. той сингонии, к которой относится кристалл;

– ребра ячейки должны быть трансляциями решетки;

– элементарная ячейка должна иметь максимально возможное число прямых углов и равных ребер;

– элементарная ячейка должна иметь минимальный объем.

Необходимо отметить, что фундаментальные понятия симметрии, периодичности и структурных закономерностей это основные характеристики кристаллического состояния вещества.

2.1.1. Точечная симметрия

Симметричная фигура или симметричный многогранник могут совместиться сами с собой в результате симметричных преобразований или определенных операций. К элементам симметрии конечных фигур относятся центр симметрии (центр инверсии), зеркальная плоскость и оси симметрии. Плоскость симметрии обозначают символами P или m, центр симметрии – C. Отражение в плоскости описывается плоскостью симметрии m,

которая делит фигуру на две зеркально расположенные части друг относительно друга (рис. 19). Оси симметрии могут быть простыми поворотными и сложными. Поворотные оси приводят к совпадению фигуры самой с собой при поворотах вокруг оси на определенный угол. Число совпадений при полном повороте вокруг оси определяет порядок данной оси. Это могут быть оси третьего, шестого и других порядков. К операциям точечной симметрии, при действии которых на месте остается хотя бы одна точка в кристаллическом многограннике, относятся конечные операции симметрии 1-го и 2-го родов. К конечным операциям симметрии 1-го рода принадлежат повороты вокруг оси симметрии L_n, где индекс n указывает число поворотов. Осью симметрии L_n называется прямая линия, при повороте вокруг которой на некоторый определенный угол фигура совмещается сама с собой (рис. 20). Порядок оси симметрии n показывает, сколько раз фигура совместится сама с собой при полном обороте вокруг этой оси. В кристаллах возможны только оси симметрии 1, 2, 3, 4, 6-го порядков.

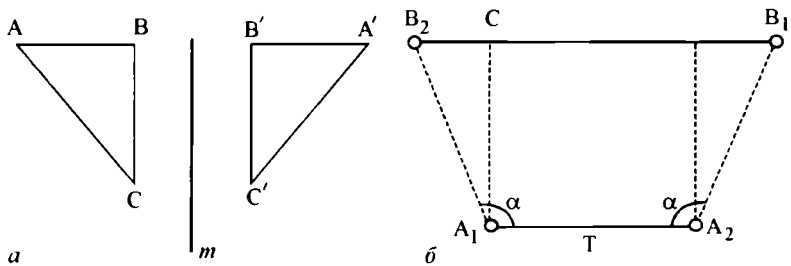


Рис. 19. Отражение треугольника ABC в плоскости симметрии m, перпендикулярной плоскости чертежа (а); к анализу порядка осей симметрии в кристаллической решетке (б)

Общепринятым положением является отсутствие осей симметрии 5-го порядка в кристаллических твердых телах. Покажем, что действительно в решетке кристалла не могут существовать оси симметрии 5-го порядка. Для этого используем графическое построение на рис. 19, *б*. Пусть через точки A_1 и A_2, находящиеся на расстоянии, равном периоду решетки T друг от

друга, перпендикулярно рисунку проходят оси симметрии. Ось в точке A_1, поворачивая решетку на угол α, дает точку B_2, эквивалентную точке A_2. Ось в точке A_2 аналогично размножает точку A_1 в точку B_1. Линия B_1–B_2 параллельна узловому ряду A_1–A_2, т. е. она является узловым рядом с периодом T. Таким образом, $B_1B_2 = nT$, где n – целое. Но $B_2C = T\cos(180° - \alpha)$ и $B_1B_2 = T + 2T\cos(180° - \alpha) = nT$, откуда

$$n = 1 - 2\cos(\alpha). \qquad (64)$$

Выражение (64) будет верным, если $\cos(\alpha) = 0;\ \pm 1/2;\ \pm 1$, т. е. угол α равен значениям ± 90°, ± 60°, ± 120°, ± 180°, что соответствует осям 4, 6, 3 и 2-го порядков.

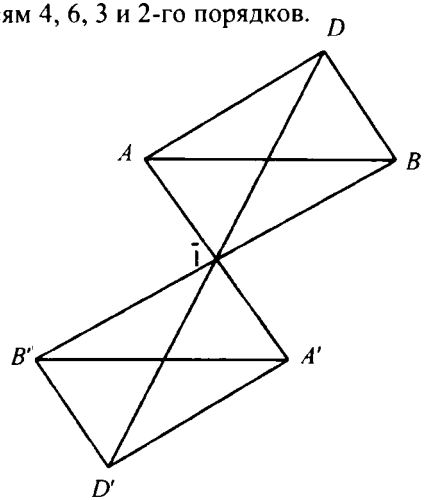


Рис. 20. Отражение треугольника ABD в центре инверсии $\bar{1}$

Симметричное преобразование в центре симметрии – это зеркальное отражение в точке, когда каждая точка фигуры отражается в центре (рис. 20). Совокупностью плоскости симметрии m и поворотов n = 1, 2, 3, 4, 6 исчерпываются все возможные в кристаллах конечные операции симметрии 1-го рода. Они относятся к закрытым операциям, т. е. после конечного числа операций кристалл совмещается сам с собой. Конечные операции симметрии 2-го рода представляют собой зеркальное отражение

в плоскости m, центр инверсии C и сложные элементы симметрии – зеркально-поворотные и инверсионные оси. Зеркальная плоскость отражения m приведена на рис. 19, *а*.

Операция с центром инверсии приведена на рис. 21. Обозначается операция инверсии добавлением к порядку минуса или в таком представлении $\overline{n}$. Если плоскость симметрии является аналогом зеркала, то центр инверсии – аналог отражения в точке.

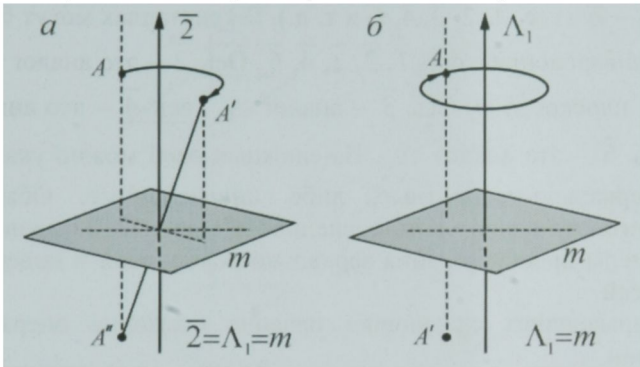


Рис. 21. Действие осей симметрии: а – симметричное преобразование точки А в точку А" инверсионной осью 2; б – симметрическое преобразование точки А в точку А' зеркально-поворотной осью Λ_1

Рассмотрим сложные операции симметрии. Зеркально-поворотные оси осуществляют поворот на конкретный угол и отражение в плоскости. Причем обе операции неразрывны и не могут быть независимыми, т. е. не могут быть заменены одновременным существованием поворотной оси и зеркальной оси. Зеркально-поворотные оси обозначим символами: Λ_1, Λ_2, Λ_3, ..., Λ_n. Возможны только следующие операции: Λ_1,Λ_2,Λ_3, Λ_4,Λ_6 зеркально-поворотных осей симметрии (рис. 22). Ось первого порядка Λ_1 эквивалентна зеркальной плоскости. При применении операции с зеркально-поворотной осью используют следующие обозначения: если точка находится над поверхностью зеркальной плоскости, то изображение обозначается кружочком. Если под зеркальной поверхностью, то обозначается крестиком (см. правую часть рис. 22). Ось Λ_2 – аналог центра инверсии,

Λ_3 – аналогична комбинации плоскости m и поворотной оси L_4 и не имеет аналогов, Λ_6 – аналогична комбинации инверсии C и поворотной оси L_3.

Инверсионная ось симметрии представляет собой сочетание оси вращения и одновременного отражения (инверсии) в центре симметрии (рис. 21). Обозначаются оси следующим образом – $\overline{n}$ (т. е. $\overline{1}, \overline{2}, \overline{3}, \overline{4}, \overline{6}$ и т. д.). В кристаллах могут быть только инверсионные оси $\overline{1}, \overline{2}, \overline{3}, \overline{4}, \overline{6}$. Ось $\overline{2}$ – это аналог зеркальной плоскости m. Ось $\overline{3}$ – аналог Λ_6, ось $\overline{4}$ – это аналог Λ_4. Ось $\overline{6}$ – это аналог Λ_3. Из сложных осей можно указать либо зеркально-поворотные, либо инверсионные. Обычно предпочитают использовать последние. На рис. 22, 23 приведены примеры преобразования зеркально-поворотной и инверсионной осей.

Справедливы следующие правила сложения операций симметрии.

Правило 1. Последовательное отражение в двух пересекающихся плоскостях, находящихся под углом α, равнозначно повороту на угол 2α вокруг линии пересечения плоскостей. Верно и обратное утверждение.

Из этого правила вытекает следствие: если угол α принимает значения 90°, 60°, 45°, 30°, тогда линии пересечения плоскостей являются осями L_2, L_3, L_4, L_6 соответственно.

Правило 2. Плоскости симметрии располагаются либо перпендикулярно осям, либо делят пополам угол между двумя одинаковыми осями.

Правило 3. Две оси 2-го порядка, пересекающиеся под углом $\alpha = 360° / n$ (n = 1, 2, 3, 4, 6), приводят к появлению перпендикулярной оси симметрии n-го порядка. Если две оси симметрии переводятся друг в друга какой-то третьей операцией симметрии, то эти оси равнозначные.

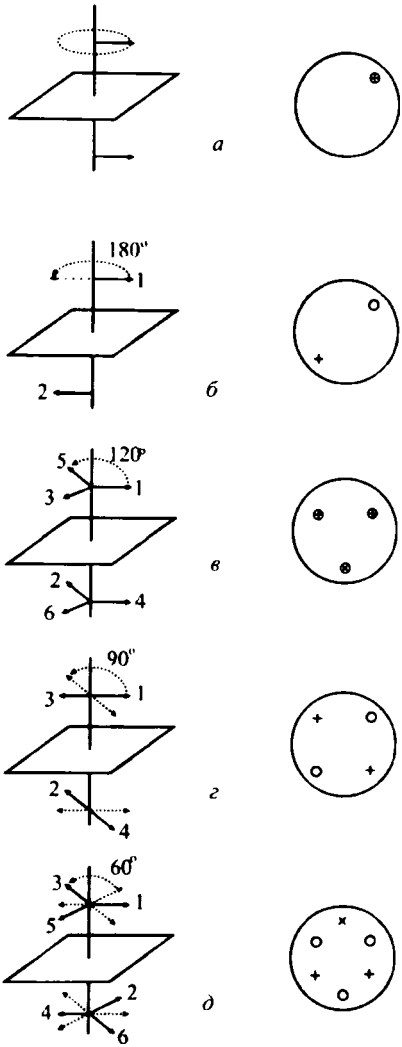


Рис. 22. Действие зеркально-поворотных осей симметрии: а – Λ_1 – ось 1-го порядка; б – Λ_2 – ось 2-го порядка; в – Λ_3 – ось 3-го порядка; г – Λ_4 – ось 4-го порядка; д – Λ_6 – ось 6-го порядка. Цифрами указана последовательность операций симметрии

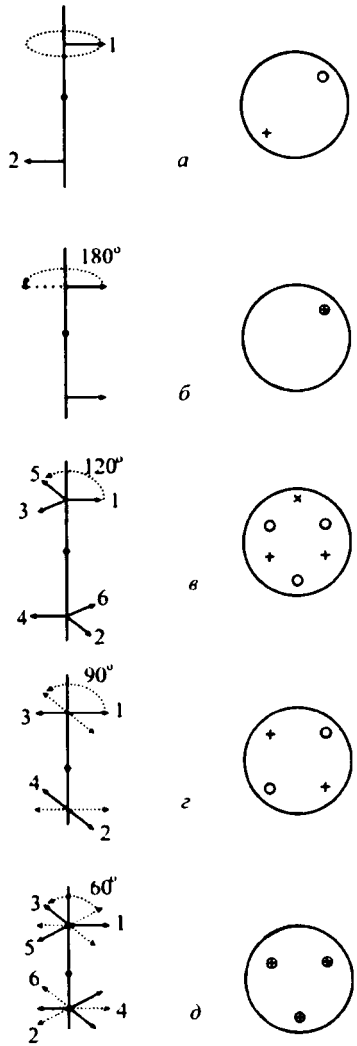


Рис. 23. Действие инверсионных осей симметрии: а – $\bar{1}$ – ось 1-го порядка; б – $\bar{2}$ – ось 2-го порядка; в – $\bar{3}$ – ось 3-го порядка; г – $\bar{4}$ – ось 4-го порядка; д – $\bar{6}$ – ось 6-го порядка. Цифрами указана последовательность операций симметрии

Правило 4. Равнозначные оси могут пересекаться под следующими строго определенными углами. Оси 2-го порядка – 60°, 90°, 120°; оси 3-го порядка – 70°31′44″; оси 4-го порядка – 90°.

Симметрия кристаллов полностью может быть описана следующими элементами симметрии: m, $\bar{1}$, 2, 3, 4, 6, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$. Сложение независимых закрытых элементов симметрии приводит к 32 точечным группам или классам симметрии. Классы симметрии в соответствии с присутствующими в них осями могут быть объединены в семь сингоний.

2.2. Сингонии и системы координатных осей

Полное сочетание элементов симметрии кристаллического многогранника образует его класс симметрии, или точечную группу симметрии. Всего имеется 32 класса симметрии кристаллов, которые исчерпывают все возможные сочетания закрытых элементов симметрии кристаллических многогранников.

При описании кристалла его важнейшей характеристикой является наличие или отсутствие единственной оси симметрии, которую нельзя повторить никакими другими операциями симметрии, свойственными этому кристаллу. Это единственное не повторяющееся в кристаллическом многограннике направление называется особым или единичным. По симметрии и по числу единичных направлений кристаллы делятся на три категории: высшую, среднюю и низшую.

Симметрия куба характерна для кристалла высшей категории. У кристаллов высшей категории нет единичных направлений, но обязательно имеются несколько осей порядка выше 2-го. Их главная черта – четыре оси 3-го порядка, которыми являются пространственные диагонали куба (рис. 24). Любому направлению в кристалле высшей категории соответствуют другие симметрично эквивалентные направления. Свойства кристалла в направлениях симметрично эквивалентных должны быть одинаковыми, поэтому анизотропия свойств выражена слабее всего.

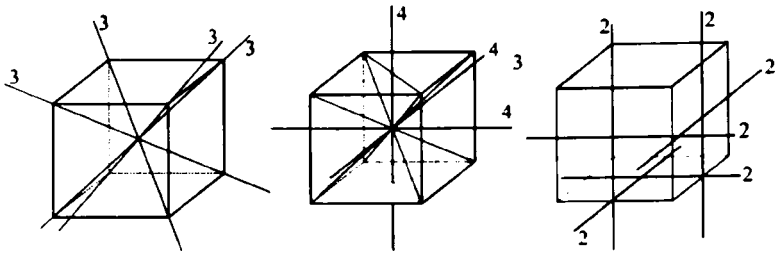


Рис. 24. Оси симметрии в кристаллах кубической сингонии: а – ось 3-го порядка; б – ось 4-го порядка; в – ось 2-го порядка

К средней категории относятся кристаллы, у которых есть одно особое направление: одна ось симметрии порядком выше, чем 2-я, а именно, оси 3, 4 или 6-го порядков. Ось поворота может быть простой или инверсионной. У этих кристаллов анизотропия физических свойств выражена значительно сильнее, чем у кристаллов высшей сингонии. Наибольшее различие свойств наблюдается вдоль и поперек главной оси симметрии.

К низшей категории относятся кристаллы, у которых нет порядка осей симметрии выше, чем 2-й, а единичных несколько. Это наименее симметричные кристаллы с ярко выраженной анизотропией свойств.

Три категории разделяются на семь сингоний (рис. 25). Термин сингония означает сходноугодность или сходноугольность. В сингонии объединяются те кристаллы, для которых одинакова симметрия элементарных ячеек структур и одинакова система координат.

К низшей категории кристаллов относятся триклинная, моноклинная и ромбическая сингонии. В ней имеется несколько единичных направлений (не меньше трех), нет осей симметрии порядка выше двух.

Триклинная сингония. Все направления единичны. Элементы симметрии либо отсутствуют, либо имеется $\bar{1}$. Параметры элементарной ячейки приведены на рис. 25, *а*.

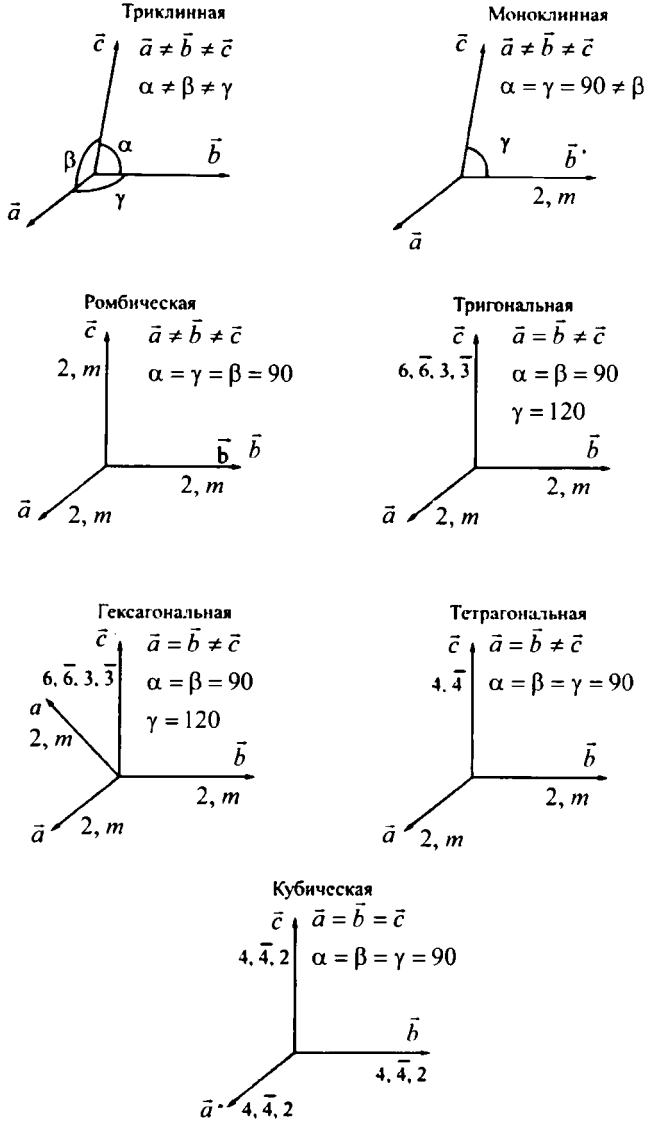


Рис. 25. Кристаллографические системы координат и правила установки элементарной ячейки кристаллов

Моноклинная сингония. Множество единичных направлений и множество эквивалентных. Из элементов симметрии имеются либо ось 2-го порядка, либо – $\bar{2}$ (плоскость симметрии m) и ось 2, перпендикулярная к оси m (т. е. $2/m$). Единичные направления лежат или в плоскости симметрии, или в плоскостях, перпендикулярных к оси 2. Элементы симметрии не накладывают ограничений на длину векторов трансляций ($|\vec{a}| \neq |\vec{b}| \neq |\vec{c}|$), но углы между трансляцией вдоль оси 2, или перпендикуляру к плоскости m, и трансляциями, расположенными в этих плоскостях, должны быть прямыми (рис. 25, *б*). Угол β называется углом моноклинности.

Ромбическая сингония. Имеются три единичных направления, совпадающие с взаимно перпендикулярными осями 2 или $\bar{2}$. Возможные элементы симметрии: три оси 2, три перпендикулярных к ним плоскости m (т. е. $2/m$, $2/m$, $2/m$). Некоторые из указанных элементов могут отсутствовать. Каждому направлению, наклонному к оси 2 или m, соответствует эквивалентное направление. Элементы симметрии не накладывают ограничений на длину векторов трансляций ($|\vec{a}| \neq |\vec{b}| \neq |\vec{c}|$), но углы между ними должны быть прямыми (рис. 25, *в*).

В среднюю категорию входят тригональная, тетрагональная и гексагональная сингонии. В средней категории выделяется одно единичное направление, совпадающее с единственной осью (называется главной осью) порядка выше 2.

Ромбоэдрическая (тригональная) сингония. С главным направлением совпадает ось 3-го порядка. Наклонные направления относительно оси 3 повторяются, по крайней мере, три раза. Ось 3 накладывает ограничения на векторы трансляции. Векторы трансляции должны быть равными (рис. 25, *г*). Должны быть равными между собой углы между векторами трансляции (но не равными 90°). Возможные элементы симметрии: ось 3-го порядка и проходящие через нее три плоскости симметрии m (т. е. $3m$).

Тетрагональная сингония. С единичным направлением совпадает ось 4 или $\bar{4}$. Эквивалентные наклонные оси по отно-

шению к главной оси повторяются, по крайней мере, четыре раза. Ось четвертого порядка накладывает ограничения на углы между векторами трансляции ($\alpha = \beta = \gamma = 90°$, рис. 25, *е*) и длину векторов $|\vec{a}| = |\vec{b}| \neq |\vec{c}|$.

Гексагональная сингония. С единичным направлением совпадает ось 6 или $\overline{6}$. Эквивалентные наклонные по отношению к оси направления 6 или $\overline{6}$ повторяются, по крайней мере, шесть раз. Ограничения, которые накладываются симметрией $1 - |\vec{a}| = |\vec{b}| \neq |\vec{c}|$ и $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$.

Высшая категория. Единичных направлений нет. Всегда присутствуют несколько осей выше 2-го порядка. К ней относится кубическая сингония.

Кубическая сингония. Обязательно имеются четыре оси 3-го порядка. Максимально возможное число элементов симметрии для этой сингонии: три оси 4-го порядка, четыре оси 3-го, шесть осей 2-го, девять плоскостей *m*, центр инверсии $\overline{1}$. Длины векторов трансляции равны между собой – $|\vec{a}| = |\vec{b}| = |\vec{c}|$, а углы между ними – $\alpha = \beta = \gamma = 90°$.

Пространственную систему координат выбирают в соответствии с симметрией кристалла. В общем случае, это косоугольные координаты с различными масштабными единицами вдоль осей координат. В кристаллографии всегда пользуются правой тройкой осевых векторов. Координатные оси выбираются по осям симметрии или по нормалям к плоскостям симметрии, а если таковых нет в низшей категории, тогда по ребрам кристаллической решетки. Классификация кристаллов по сингониям определяется выбором элементарной ячейки кристалла. На рис. 25 показаны правила установки в кристаллах 7 сингоний: оси *m* указывают на нормаль к плоскости симметрии, 2, 3, 4, 6, $\overline{3}$, $\overline{4}$, $\overline{6}$ – оси симметрии.

Таким образом, для каждой сингонии необходимо знать установленный порядок расположения осей координат. От их выбора зависит определение кристаллографических индексов. Каждый из 32 классов симметрии обозначается специальным

символом. В интернациональных символах пишутся только основные, порождающие символы симметрии, а порожденные элементы симметрии не указываются. Приняты следующие обозначения: n – ось симметрии n-го порядка, $\overline{n}$ – инверсионная ось симметрии n-го порядка, m – плоскость симметрии. Символ nm – ось симметрии n-го порядка и n плоскостей симметрии, проходящих вдоль нее. Символ n/m – ось симметрии n-го порядка и перпендикулярная ей плоскость симметрии. Символ $n2$ – ось симметрии n-го порядка и n осей 2-го порядка, ей перпендикулярных.

Символы $\frac{n}{m}m$, $\frac{n}{mm}$ – ось симметрии n-го порядка и плоскости m, соответственно ей параллельные и перпендикулярные.

2.3. Анализ эквивалентных позиций атомов элементарной ячейки

В семи сингониях применение соответствующих операций симметрии генерирует 14 решеток Браве, которые перечислены в табл. 1, 2. Рассмотренные операции симметрии переводят атомы, расположенные в соответствующих элементарных ячейках, в эквивалентные позиции. В табл. 1 указаны сингонии с операциями симметрии, а также соответствующее центрирование решеток.

Таблица 1

Сингонии кристаллических решеток

№	Сингонии	Точечные группы	Решетки
1	Кубическая – $\lvert\vec{a}\rvert = \lvert\vec{b}\rvert = \lvert\vec{c}\rvert$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	23, $m\overline{3}$, 432, $\overline{4}3m$, $m\overline{3}m$	P, I, F
2	Тетрагональная – $\lvert\vec{a}\rvert = \lvert\vec{b}\rvert \neq \lvert\vec{c}\rvert$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	4, $\overline{4}$, $4/m$, 422, $\overline{4}m$, $4/mmm$	P, I
3	Гексагональная – $\lvert\vec{a}\rvert = \lvert\vec{b}\rvert \neq \lvert\vec{c}\rvert$, $\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$	6, $\overline{6}$, $6/m$, 622, $6mm$, $\overline{6}m$, $6/mmm$	P
4	Тригональная (ромбоэдрическая) $\lvert\vec{a}\rvert = \lvert\vec{b}\rvert = \lvert\vec{c}\rvert$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	3, $\overline{3}$, 32, $3m$, $\overline{3}m$	P, R

Окончание табл. 1

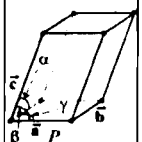
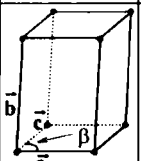
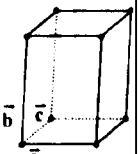
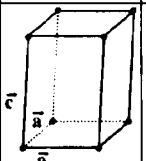
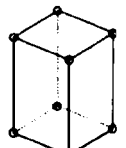
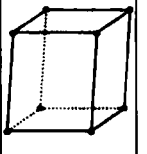
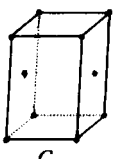
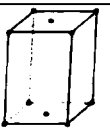
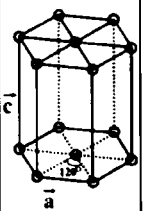
№	Сингонии	Точечные группы	*Решетки*
5	Орторомбическая – $\lvert\vec{a}\rvert \neq \lvert\vec{b}\rvert \neq \lvert\vec{c}\rvert$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	222, *mm*2, *mmm*	*P*, *I*, *C*, *F*
6	Моноклинная – $\lvert\vec{a}\rvert \neq \lvert\vec{b}\rvert \neq \lvert\vec{c}\rvert$, $\alpha = \gamma = 90°$, $\beta \neq 90°$	2, *m*, 2/*m*	*P*, *C*
7	Триклинная – $\lvert\vec{a}\rvert \neq \lvert\vec{b}\rvert \neq \lvert\vec{c}\rvert$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	1, $\bar{1}$	*P*

Здесь *P* – примитивная решетка (атомы расположены в узлах решетки); *F* – гранецентрированная (атомы расположены в узлах решетки, а также в центрах граней); *I* – объемноцентрированная (атомы расположены в узлах и центрах решетки); *A*, *B*, *C* – соответствуют бокоцентрированной ячейке, т. е. имеются дополнительные атомы в центрах граней, перпендикулярные соответствующим осям. В табл. 2 приведен качественный вид 14 решеток Браве соответствующих сингоний. Если в качестве координат атомов в решетке использовать относительные единицы долей длины ребер, то местоположение атомов можно описать количественно. Выбираются следующие относительные единицы измерения расстояний в решетке: *x* – это относительная доля от параметра решетки *a*, *y* – относительная доля от параметра решетки *b*, *z* – относительная доля от параметра решетки *c*. Тогда местоположение атомов в соответствующей центрировке могут быть указаны с помощью координат, приведенных в табл. 3. Координаты *x*, *y*, *z* изменяются в пределах (0...1). С помощью относительных координат можно описать и эквивалентные позиции атомов в результате применения операций поворотов вокруг простых и инверсионных осей. Эквивалентные позиции приведены в табл. 4. Рассмотрим эквивалентные позиции атомов, генерируемые трансляцией вдоль векторов $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$.

К вышеперечисленным операциям симметрии (см. п. 2.1) добавляются также открытые операции симметрии. Существуют два типа трансляционной симметрии: это плоскости трансляции и винтовые оси.

Таблица 2

Решетки Браве в различных сингониях

Тип решетки	Триклинная система	Моноклинная система	Ромбическая система	Тетрагональная система	Тригональная (ромбоэдрическая) система	Гексагональная система	Кубическая система
	$\lvert\vec{a}\rvert \neq \lvert\vec{b}\rvert \neq \lvert\vec{c}\rvert$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$\lvert\vec{a}\rvert \neq \lvert\vec{b}\rvert \neq \lvert\vec{c}\rvert$ $\alpha = \gamma = 90°$, $\beta \neq 90°$	$\lvert\vec{a}\rvert \neq \lvert\vec{b}\rvert \neq \lvert\vec{c}\rvert$ $\alpha = \beta = \gamma =$ $= 90°$	$\lvert\vec{a}\rvert = \lvert\vec{b}\rvert \neq \lvert\vec{c}\rvert$ $\alpha = \beta = \gamma =$ $= 90°$	$\lvert\vec{a}\rvert = \lvert\vec{b}\rvert = \lvert\vec{c}\rvert$ $\alpha = \beta = \gamma \neq$ $\neq 90°$	$\lvert\vec{a}\rvert = \lvert\vec{b}\rvert \neq \lvert\vec{c}\rvert$ $\alpha = \gamma = 90°$, $\gamma = 120°$	$\lvert\vec{a}\rvert = \lvert\vec{b}\rvert = \lvert\vec{c}\rvert$ $\alpha = \beta = \gamma =$ $= 90°$
Примитивная							
Базоцентрированная							

Окончание табл. 2

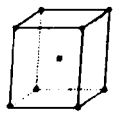
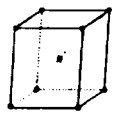
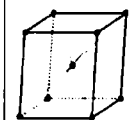
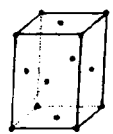
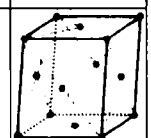
Тип решетки	Триклинная система	Моноклинная система	Ромбическая система	Тетрагональная система	Тригональная (ромбоэдрическая) система	Гексагональная система	Кубическая система
	$\lvert\vec{a}\rvert \neq \lvert\vec{b}\rvert \neq \lvert\vec{c}\rvert$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$\lvert\vec{a}\rvert \neq \lvert\vec{b}\rvert \neq \lvert\vec{c}\rvert$ $\alpha = \gamma = 90°$, $\beta \neq 90°$	$\lvert\vec{a}\rvert \neq \lvert\vec{b}\rvert \neq \lvert\vec{c}\rvert$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$\lvert\vec{a}\rvert = \lvert\vec{b}\rvert \neq \lvert\vec{c}\rvert$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$\lvert\vec{a}\rvert = \lvert\vec{b}\rvert = \lvert\vec{c}\rvert$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	$\lvert\vec{a}\rvert = \lvert\vec{b}\rvert \neq \lvert\vec{c}\rvert$ $\alpha = \gamma = 90°$, $\gamma = 120°$	$\lvert\vec{a}\rvert = \lvert\vec{b}\rvert = \lvert\vec{c}\rvert$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Объемноцентрированная			 *I*	 *I*			 *I*
Гранецентрированная			 *F*				 *F*

Таблица 3

Эквивалентные позиции атомов в решетках с различной центрировкой

Решетка	Координаты	Решетка	Координаты
P	x, y, z	I	$x, y, z;$ $x + 1/2, y + 1/2, z + 1/2$
A	$x, y, z;$ $x, y + 1/2, z + 1/2$	F	$x, y, z;$ $x, y + 1/2, z + 1/2$ $x + 1/2, y, z + 1/2;$ $x + 1/2, y + 1/2, z$
B	$x, y, z;$ $x + 1/2, y, z + 1/2$	R	$x, y, z;$ $x + 2/3, y + 1/3, z + 1/3;$ $x + 1/3, y + 2/3, z + 2/3$
C	$x, y, z;$ $x + 1/2, y + 1/2, z$		

Таблица 4

Эквивалентные позиции атомов, генерируемые поворотом и инверсией

Поворот	Координаты	Инверсия	Координаты	Направления
1	x, y, z	$\bar{1}$	$x, y, z;$ $-x, -y, -z;$	
2	$x, y, z;$ $-x, y, -z$	m	$x, y, z;$ $x, -y, z;$	Вдоль вектора $\vec{b}$
3	$x, y, z;$ $-y, x-y, z;$ $y-x, -x, z$	$\bar{3}$	$x, y, z; -y, x-y, z;$ $y-x, -x, z; -x, -y, -z;$ $y, y-x, -z; x-y, x, -z$	Вдоль вектора $\vec{c}$
4	x, y, z $-x, -y, z$ $-y, x, z$ $y, -x, z$	$\bar{4}$	x, y, z $-x, -y, z$ $y, -x, -z$ $-y, x, -z$	Вдоль вектора $\vec{c}$
6	$x, y, z; -y, x-y, z;$ $y-x, -x, z; -x, -y, z;$ $y, y-x, z; x-y, x, z$	$\bar{6}$	$x, y, z; -y, x-y, z;$ $y-x, -x, z; x, y, -z;$ $-y, x-y, -z; y-x, -x, -z$	Вдоль вектора $\vec{c}$

Таблица 5

Эквивалентные позиции атомов, генерируемые трансляцией

Операции	Координаты	Направление трансляции	Эквивалентные координаты
a	*x*, *y*, *z*	+	$x + 1/2, -y, z;\ m \perp \vec{b}$ или $x + 1/2, y, -z;\ m \perp \vec{c}$
b	*x*, *y*, *z*	+	$-x, y + 1/2, z;\ m \perp \vec{a}$ или $x, y + 1/2, -z;\ m \perp \vec{c}$
c	*x*, *y*, *z*	+	$-x, y, z + 1/2;\ m \perp \vec{a}$ или $x, -y, z + 1/2;\ m \perp \vec{b}$
n	*x*, *y*, *z*	+	$-x, y + 1/2, z + 1/2;\ m \perp \vec{a}$ или $x + 1/2, -y, z + 1/2;\ m \perp \vec{b}$ или $x + 1/2, y + 1/2, -z;\ m \perp \vec{c}$
d	*x*, *y*, *z*	+	$-x, y + 1/4, z + 1/4;\ m \perp \vec{a}$ или $x + 1/4, -y, z + 1/4;\ m \perp \vec{b}$ или $x + 1/4, y + 1/4, -z;\ m \perp \vec{c}$

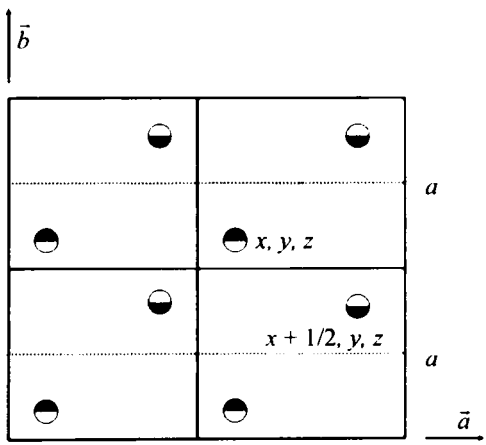


Рис. 26. Трансляционная плоскость скольжения a, перпендикулярная b-оси. Трансляционная плоскость расположена при y = 0 и перпендикулярно плоскости листа

При трансляции элементарная ячейка совмещается сама с собой. Плоскость трансляции представляет собой комбинацию трансляции и зеркального отражения. Плоскости трансляции под-

разделяются на три типа: это осевые плоскости (обозначены как *a*, *b*, *c*, табл. 5), диагональные плоскости скольжения (это *n*) и плоскости скольжения типа «алмаз» (это *d*). Плоскость скольжения при трансляции типа «алмаз» наблюдается только в центровках *I* и *F* решетки Браве. При применении операции трансляции необходимо специфицировать направление зеркального отражения. Например, при трансляционном скольжении вдоль *b* зеркальное отражение может быть в направлении осей *a* или *b*. Координаты эквивалентных позиций атомов указаны в табл. 5 с учетом соответствующих векторов зеркальных отражений. Плоскость *a*-скольжения с плоскостью зеркального отражения, перпендикулярного *b*-оси, приведена на рис. 26.

2.4. Структурный фактор атомов в эквивалентных позициях элементарной ячейки

Рассмотрим структурный фактор узловой плоскости, находящейся в отражающем положении, без учета температурного фактора, а также аномального рассеяния (см. п. 1.6).

$$F(|\vec{S}|) = \sum_j^n f_j(|\vec{S}|)\exp[i\chi(\vec{r}_j, \vec{S})]\cdot$$

Обозначения приведены в п. 1.6. В п. 1.9 показано, что вектор $\vec{S}$ – это вектор обратной решетки, индексы которого соответствуют отражающей плоскости. Будем полагать, что координаты вектора равны $\vec{S} = \{h, k, \ell\}$. Вектор $\vec{r}_j$ – вектор прямого пространства, который характеризует позиции атомов элементарной ячейки, причем его координаты обозначим как $\vec{r}_j = \{x_j, y_j, z_j\}$. С учетом приведенных соотношений запишем структурный фактор

$$F(|\vec{S}|) = \sum_j^n f_j(|\vec{S}|)\exp[i\chi(\vec{r}_j, \vec{S})] = \\ = \sum_j^n f_j \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + \ell z_j)]. \qquad (65)$$

Суммирование производится по всем узлам элементарной ячейки, безотносительно к какой-либо симметрии решетки. Опе-

рации симметрии оказывают существенное влияние на сумму в выражении (65). Прежде всего покажем, что $|F(h,k,\ell)| = |F(-h,-k,-\ell)|$. Из (30) следует, что

$$|F(h,k,\ell)|^2 = \left|\sum_j^n f_j(h,k,\ell)\sin[2\pi(hx_j + ky_j + \ell z_j)]\right|^2 +$$

$$+\left|\sum_j^n f_j(h,k,\ell)\cos[2\pi(hx_j + ky_j + \ell z_j)]\right|^2;$$

$$|F(-h,-k,-\ell)|^2 = \left|\sum_j^n f_j(-h,-k,-\ell)\sin[-2\pi(hx_j + ky_j + \ell z_j)]\right|^2 + \quad (66)$$

$$+\left|\sum_j^n f_j(-h,-k,-\ell)\cos[-2\pi(hx_j + ky_j + \ell z_j)]\right|^2.$$

Вследствие трансляционной симметрии в узлах обратной решетки отражающей плоскости находятся одинаковые узлы, для которых факторы атомного рассеяния совпадают. Узлы соответствуют атомам с одинаковыми факторами атомного рассеяния $f_j(h,k,\ell) = f_j(-h,-k,-\ell)$. Тогда вследствие четности косинуса и нечетности синуса значения структурных факторов, приведенные в (66), оказываются одинаковыми, т. е. $|F(h,k,\ell)| = |F(-h,-k,-\ell)|$. Сдвиг фаз – это нечетная функция, т. е. $\Delta\varphi(h,k,\ell) = -\Delta\varphi(-h,-k,-\ell)$, поскольку

$$-\Delta\varphi(-h,-k,-\ell) =$$

$$= -\text{arctg}\left\{\sum_j^n f_j(h,k,\ell)\sin[-2\pi(hx_j + ky_j + \ell z_j)] / \sum_j^n f_j(h,k,\ell)\times\right.$$

$$\left.\times\cos[-2\pi(hx_j + ky_j + \ell z_j)]\right\} =$$

$$= \text{arctg}\left\{\sum_j^n f_j(h,k,\ell)\sin[2\pi(hx_j + ky_j + \ell z_j)] / \sum_j^n f_j(h,k,\ell)\times\right.$$

$$\left.\times\cos[2\pi(hx_j + ky_j + \ell z_j)]\right\} = \Delta\varphi(h,k,\ell).$$

Из приведенного равенства модулей структурных факторов следует, что в обратном пространстве отражающие плоскости независимо от трансляционной симметрии и точечных групп симметрии оказываются центросимметричными. Если среди 32 точечных групп симметрии прямого пространства присутствуют как центросимметричные, так и не центросимметричные группы, то в обратном пространстве, оказывается, существуют только центросимметричные группы. Поскольку группы симметрии прямого и обратного пространства тесно связаны друг с другом, постольку данное свойство приводит к существенному уменьшению числа 32 точечных групп симметрии. Это число уменьшается до 11 точечных групп в обратном пространстве, которые называются классами Лауэ. Для центросимметричных групп структурный фактор записывается в виде реальной (некомплексной) величины:

$$F(\vec{r}_j,\vec{S}) = \sum_j^n f_j(\vec{r}_j,\left|\vec{S}\right|)\exp[i2\pi(\vec{r}_j,\vec{S})] =$$

$$= \sum_j^n f_j \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + \ell z_j)] =$$

$$= \sum_j^n f_j(h,k,\ell)\cos[2\pi(hx_j + ky_j + \ell z_j)] +$$

$$+ i\sum_j^n f_j(h,k,\ell)\sin[2\pi(hx_j + ky_j + \ell z_j)] =$$

$$= \sum_j^n f_j(h,k,\ell)\cos[2\pi(hx_j + ky_j + \ell z_j)].$$

Второе слагаемое для центросимметричных структур после суммирования равно нулю.

Рассмотрим некоторые примеры связи операций симметрии в прямом и обратном пространствах. В центросимметричных структурах атомы с координатами (x, y, z) и ($-x$, $-y$, $-z$) взаимно эквивалентны. Каждый атом такой пары будет иметь одинаковые факторы атомного рассеяния, но фазы будут противоположны. Тогда структурный фактор двух атомов как вектор на комплекс-

ной плоскости будет направлен вдоль реальной оси на комплексной плоскости, т. е. результирующая (суммарная) фаза двух атомов будет равна нулю, или π.

Рассмотрим другую операцию симметрии. Полагаем, что зеркальная плоскость направлена перпендикулярно к *b*-оси. Тогда координаты эквивалентных атомов равны соответственно в прямой решетке (x, y, z) и $(x, -y, z)$. Запишем структурный фактор для этой пары атомов, которым соответствуют рефлексы в обратной решетке с индексами (h,k,ℓ) и $(h,\bar{k},\ell)$. Тогда структурный фактор равен

$$F(h,k,\ell) = \sum_{j}^{n/2} f_j \left\{ \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + \ell z_j)] + \right.$$
$$\left. + \exp[i2\pi(hx_j - ky_j + \ell z_j)] \right\}, \qquad (67)$$

а для атомов с индексами $(h,\bar{k},\ell)$

$$F(h,-k,\ell) = \sum_{j}^{n/2} f_j \left\{ \exp[i2\pi(hx_j - ky_j + \ell z_j)] + \right.$$
$$\left. + \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + \ell z_j)] \right\} \qquad (68)$$

Сравнение полученных выражений (67) и (68) показывает, что структурные факторы одинаковы, т. е. $F(h,k,\ell) = F(h,-k,\ell)$. Точечная операция «зеркальное отражение» в прямой решетке приводит к тому, что узлы в обратной решетке с индексами (h,k,ℓ) и $(h,\bar{k},\ell)$ оказываются эквивалентными. Произведем сдвиг в направлении *a*-оси перпендикулярно *b*-оси на величину $(x+1/2)$. Данная операция есть сочетание зеркального отражения и трансляции и называется «скользящее отражение». Запишем структурный фактор для рефлексов (h,k,ℓ) и $(h,\bar{k},\ell)$:

$$F(h,k,\ell) = \sum_{j}^{n/2} f_j \left\{ \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + \ell z_j)] + \right.$$
$$\left. + \exp[i2\pi(h(x_j + 1/2) - ky_j + \ell z_j)] \right\}$$

и
$$F(h,-k,\ell)=\sum_{j}^{n/2} f_j\left\{\exp[i2\pi(hx_j-ky_j+\ell z_j)]+\right.$$
$$\left.+\exp[i2\pi(h(x_j+1/2)+ky_j+\ell z_j)]\right\}.$$

После некоторых преобразований получаются следующие выражения структурных факторов:

$$F(h,-k,\ell)=\sum_{j}^{n/2} f_j\left\{\exp[i2\pi(hx_j-ky_j+\ell z_j)]+\right.$$
$$\left.+\exp[i2\pi(hx_j+ky_j+\ell z_j)]\exp[i\pi h]\right\}. \qquad (69)$$

$$F(h,k,\ell)=\sum_{j}^{n/2} f_j\left\{\exp[i2\pi(hx_j+ky_j+\ell z_j)]+\right.$$
$$\left.+\exp[i2\pi(h(x_j+1/2)-ky_j+\ell z_j)]\exp[i\pi h]\right\}. \qquad (69а)$$

В зависимости от h последний множитель в выражениях (69) и (69а) равен 1 (для h четного), или -1 (для h нечетного). Уравнение (69) эквивалентно выражению (67) при условии, что $h=1$. Уравнение (69а) эквивалентно (68). В случае $h=-1$ структурные факторы также совпадают: $F(h,k,\ell)=F(h,-k,\ell)$, но фазы оказываются противоположными по знаку. Детальный анализ 32-точечных групп симметрии в прямом пространстве показал, что это число центросимметричных решеток в обратном пространстве уменьшается до 11 классов Лауэ. Эквивалентные позиции в обратной решетке приведены в табл. 6.

Таблица 6

Классы Лауэ и их эквивалентные рефлексы (должно быть добавлено также условие центросимметричности $hkl=\overline{hkl}$)

Лауэ-классы	Точечные группы	Эквивалентные рефлексы
$\bar{1}$	1, $\bar{1}$	$h\ k\ \ell$
$2/m$	2, m, $2/m$	$h\ k\ \ell = h\ \bar{k}\ \ell$
mmm	222, $mm2$, mmm	$hk\ell = \bar{h}k\ell = h\bar{k}\ell = hk\bar{\ell}$
$4/m$	4, $\bar{4}$, $4/m$	$hk\ell = hk\bar{\ell} = k\bar{h}\ell = h\bar{k}\ell = \bar{k}h\ell$

Окончание табл. 6

Лауэ-классы	Точечные группы	Эквивалентные рефлексы
$4/mmmm$	422, $4mm$, $\bar{4}2m$, $4/mmm$	$kh\ell = \bar{k}h\ell = k\bar{h}\ell = hk\bar{\ell}$
$\bar{3}$	3, $\bar{3}$	$hki\ell^{\#}$
$\bar{3}/m$	32, $3m$, $\bar{3}m$	$hki\ell = hki\bar{\ell}^{\#}$
$6/m$	6, $\bar{6}$, $6/m$	$hki\ell = \bar{h}ki\bar{\ell}^{\#}$
$6/mmmm$	622, $6mm$, $\bar{6}m2$, $6/mmm$	$hki\ell = hki\bar{\ell} = hik\ell = hik\bar{\ell}^{\#}$
$m3$	23, $m3$	$hk\ell = \bar{h}k\ell = h\bar{k}\ell = hk\bar{\ell}^{\#}$
$m3m$	432, $\bar{4}3m$, $m3m$	$hk\ell = \bar{h}k\ell = h\bar{k}\ell = hk\bar{\ell} =$ $= h\ell k = \bar{h}\ell k = h\bar{\ell}k = h\ell\bar{k}^{\#}$

$^{\#}$ – добавляются также циклические повороты первых трех индексов hki или hkl, а также добавлен 4-й индекс, который вычисляется следующим образом: $i = -(h+k)$.

В кристаллических структурах с трансляционной симметрией в прямом пространстве появляются также дополнительные эффекты в обратной решетке. Прежде всего, это связано с появлением закономерных погасаний рефлексов. В качестве примера рассмотрим C-центрирование. Для каждого атома с координатами (x, y, z) эквивалентным будет другой, координаты которого равны $(x+1/2,\ y+1/2,\ z)$. Найдем структурный фактор

$$F(h,k,\ell) = \sum_{j}^{n/2} f_j \left\{ \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + \ell z_j)] + \right.$$

$$\left. + \exp[i2\pi(h(x_j + 1/2) + k(y_j + 1/2) + \ell z_j)] \right\}.$$

Преобразуем формулу:

$$F(h,k,\ell) = \sum_{j}^{n/2} f_j \cdot \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + \ell z_j)]\left[1 + \exp[i\pi(h+k)]\right]. \quad (70)$$

В (70) последний множитель может принимать только два значения –

$$\left[1+\exp[i\pi(h+k)]\right]=2\text{, если h + k – четное,}$$

или

$$\left[1+\exp[i\pi(h+k)]\right]=0\text{, если h + k – нечетное.}$$

Если $h+k$ – нечетное, то структурный фактор равен нулю, а каждый второй рефлекс будет отсутствовать. Детальное описание законов погасаний для всех классов Лауэ для различных центровок приведено в табл. 7.

Таблица 7

Систематические погасания для различных решеток Браве

Решетки Браве	Разрешенные рефлексы	Запрещенные рефлексы
P	Нет	Нет
I	$h+k+\ell=2n$	$h+k+\ell=2n+1$
C	$h+k=2n$	$h+k=2n+1$
A	$k+\ell=2n$	$k+\ell=2n+1$
B	$h+\ell=2n$	$h+\ell=2n+1$
F	$h+k=2n$ $k+\ell=2n$ $h+\ell=2n$	$h+k=2n+1$ $k+\ell=2n+1$ $h+\ell=2n+1$
R (гексагональный базис)	$-h+k+\ell=3n$	$-h+k+\ell=3n$ и $3n+2$

Более подробно законы погасания представлены в справочнике [1]. Наличие других типов трансляционной симметрии, а именно, винтовых осей, плоскости скольжения также приводит к закономерному погасанию рефлексов. Рассмотрим этот эффект на примере с плоскостью скольжения (*c*-плоскость), перпендикулярной *b*-оси. Здесь каждый атом с координатами $(x,\ y,\ z)$ симметрично связан с атомом, координаты которого $(x,\ -y,\ z+1/2)$. Найдем структурный фактор для симметричных атомов:

$$F(h,k,\ell)=\sum_{j}^{n/2} f_j\left\{\exp[i2\pi(hx_j+ky_j+\ell z_j)]+\right.$$

$$\left.+\exp[i2\pi(hx_j-ky_j+\ell(z_j+1/2))]\right\}.$$

Перегруппируем слагаемые, тогда

$$F(h,k,\ell)=\sum_{j}^{n/2} f_j \exp[i2\pi(hx_j+\ell z_j)]\times$$

$$\times\left\{\exp[i2\pi ky_j]+\exp[i2\pi(-ky_j+1/2\cdot\ell)]\right\}. \qquad (71)$$

Если предположить, что анализируемый рефлекс имеет индексы, для которых $k=0$, тогда выражение в фигурных скобках (71) запишется как $1+\exp[i\pi(\ell)]$, причем

$$1+\exp[i\pi(\ell)]=2, \text{ если k = 0 и 1 = 2n,}$$

или

$$1+\exp[i\pi(\ell)]=0, \text{ если k = 0 и } \ell = 2n+1.$$

Если c – плоскость скольжения перпендикулярна a-оси, то условие, накладываемое на индекс ℓ, будет точно таким же, но только для других групп рефлексов, а именно для $h0\ell$.

В заключение отметим следующее. Если при анализе дифракционных картин исследуемого материала известна группа симметрии или высказана гипотеза о его группе симметрии, то можно предсказать, зная законы погасания, наличие или отсутствие соответствующих рефлексов. В случае, если пространственная группа неизвестна, тогда результат расшифровки дифракционных картин усложняется. Более подробно процедура создания и анализ гипотез изложен в [4].

В частности, оказывается, что пространственные группы симметрии (это все операции симметрии, свойственные исследуемому материалу: точечные группы, трансляции, винтовые оси) с идентичными условиями погасаний могут быть объединены в так называемые дифракционные группы. Например, пространственные группы $P31c$ и $P\bar{3}1c$ имеют совпадающий список разрешенных рефлексов $\ell=2n$ для индексов типа $0k\ell$ и 00ℓ. Они принадлежат к тригональной дифракционной группе P–c.

С другой стороны, три гексагональные пространственные группы симметрии $P\bar{6}2c$, $P6_3mc$, $P6_3/mmc$ также принадлежат к дифракционной группе $P–c$. Однако ее кристаллическая система является гексагональной. Указанные две пространственные группы не могут быть разделены с помощью симметрийного анализа погасаний. Нужно заметить, что интенсивность брегговских рефлексов может различаться, например, для индексов $hk\ell$ и $kh\ell$. Также отметим, что правила погасаний существенно уменьшают выбор пространственных групп симметрии анализируемых материалов при исследовании дифракционных картин.

Заключение

Полное сочетание всех возможных операций симметрии конечных фигур позволяет выделить среди многообразия различных форм кристаллов 32 класса симметрии. Характерные особенности закрытых операций, присущие кристаллам, в существенной степени детализируют симметрийную классификацию кристаллов, а именно, позволяют выделить 3 категории, которые разделяются на 7 сингоний. Каждой сингонии соответствует общепринятый порядок расположения осей координат. Закрытые операции симметрии сместно с трансляциями позволяют сгруппировать атомы по эквивалентным позициям в анализируемой решетке. Каждой сингонии соответствует собственный набор эквивалентных позиций атомов и определенная совокупность погасаний, которые устанавливаются с помощью атомного фактора рассеяния. Применение операций симметрии в существенной степени облегчает идентификацию элементарной ячейки исследуемых кристаллических структур.

ГЛАВА 3
ИНДИЦИРОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ ДИФРАКТОГРАММ

Так как процедура индицирования кристаллической решетки исследуемого образца в существенной степени зависит от исходного знания пространственной сингонии образца, то для известной решетки порядок индицирования сводится к последовательному сравнению квадратичных форм, рассчитанных для всех возможных индексов плоскостей отражения каждой пространственной группы и экспериментально найденных значений $\sin^2\theta_{hk\ell}$. ***Индицирование рефлекса будет правильным, если эта разность окажется минимальной. В случае неизвестной элементарной ячейки процедура индицирования существенно усложняется.***

Введене

После проведения рентгеновских съемок по схеме Брегга–Бретано в распоряжении экспериментатора находятся дифрактограммы на которых приведены зависимости интегральной интенсивности от угла 2θ. Каждому интерференционному максимуму на указанных зависимостях соответствует определенный интервал значений угла 2θ. Для этих интерференционных линий на дифрактограммах ставится в соответствие углы 2θ, которые приходится на максимумы этих линии. Максимумы интенсивности можно проиндицировать, т. е. определить и присвоить индексы отражающих плоскостей в случае известной кристаллической решетки, параметры элементарной ячейки которой могут быть извлечены из базы рентгеновских данных [5]. В случае неизвестной решетки задача индицирования существенно усложняется. Однако для решетки любой сингонии применение метода Ито [6] совместно с преобразованиями Делоне [7] может привести к успеш-

ному индицированию рефлексов на дифрактограммах. В любом случае, для однозначного решения задачи индицирования требуется определить с хорошей точностью значения брегговских углов и определение пределов ошибок измеренных значений углов. Рассмотрим наиболее благоприятный случай, когда рефлексы на дифрактограммах хорошо разрешаются, нет массового наложения рефлексов друг на друга. Индицирование необходимо для определения параметров элементарной ячейки кристаллов, сингонии, типа трансляционной решетки и т. д. В этом случае индицирование осуществляют по квадратичным формам, связывающим индексы интерференции $hk\ell$, межплоскостные расстояния и параметры элементарной ячейки.

Индицирование дифрактограммы можно считать однозначным, если точно определены параметры решетки и межплоскостные расстояния. Критерием правильности расшифровки индексов и определения параметров является хорошее совпадение вычисленных и экспериментальных значений $d_{hk\ell}$. Считается, что рефлекс на дифрактограмме проиндицирован правильно, если отклонение $2\theta_{\text{расч}}$ от экспериментального значения не превышает 0,05 %, а соотношение числа найденных рефлексов на дифрактограмме к числу теоретических возможных значений близко 1. В качестве критерия правильности индицирования используют различные критерии, например, де-Вольфа M_{20}, и Смита–Снайдера F_N и др. В критерии M_{20} используется выражение вида

$$M_{20} = \frac{Q_{20}}{2\varepsilon N_{20}},$$

где $Q_{20} = 1/d^2_{hk\ell}$, которая определена для 20-го рефлекса; N_{20} – число теоретически возможных брегговских линий; ε – среднее расхождение между расчетным $Q_{\text{расч}}$ и экспериментальным $Q_{\text{экспер}}$ параметрами для первых 20 рефлексов. Считается, что индицирование проведено корректно, если параметр

$M_{20} > 20$. Если число брегговских рефлексов на дифрактограмме меньше 20, тогда M_N рассчитывается для всех N обнаруженных рефлексов.

Критерий F_N (Figure of Merit) используется наиболее часто. $F_N = \frac{1}{|\Delta 2\theta|}\frac{N}{N_p}$, где N – число наблюдаемых рефлексов; N_p – число теоретически возможных брегговских рефлексов; $|\Delta 2\theta|$ – средняя абсолютная разница между $\Delta 2\theta_{\text{расч}}$ и $\Delta 2\theta_{\text{экспер}}$. В общем случае, индицирование корректно при $F_N > 15$. Если число экспериментально обнаруженных рефлексов превышает 30, то в качестве критерия используют F_{30}, так как уменьшение интенсивностей рефлексов с увеличением угла θ будет приводить к значительному уменьшению числа $N_{\text{эксп}}$. При вычислении числа теоретически возможных линий (рефлексов) необходимо учитывать все погасания, найденные на дифрактограмме, и не включать их в значение N_p.

Перед проведением экспериментов представляются целесообразными рентгеновские съемки выбранного эталона, для которого известны с высокой точностью параметры решетки: для $\text{Si}\,|\vec{a}| = 5,43195(9)\,\text{Å}$, для $\text{LaB}_6\,|\vec{a}| = 4,15692\,\text{Å}$, для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\,|\vec{a}| = 4,75919\,\text{Å}$, $|\vec{c}| = 12,99183\,\text{Å}$. По значениям параметров ячейки вычисляют (теоретические) положения дифракционных максимумов $2\theta_{\text{выч}}$. После проведения съемок и определения $2\theta_{\text{эксп}}$ находят поправки $\Delta 2\theta$. Съемки образцов проводят при тех же условиях, что и съемки эталонов. Основная неконтролируемая ошибка может быть связана с разницей проникновения рентгеновских лучей вглубь исследуемого вещества и эталона. При прецизионном определении значений параметров решетки необходимо выбирать эталон с близкими значениями линейного коэффициента поглощения.

3.1. Зависимость межплоскостных расстояний от параметров ячейки

Полагаем, что $\vec{a},\vec{b},\vec{c}$ – это векторы трансляции в элементарной ячейке прямой решетки, а α, β, γ – углы между векторами $\vec{a},\vec{b}$; $\vec{b},\vec{c}$; $\vec{a},\vec{c}$ соответственно. Параметры обратной решетки обозначим как $\vec{a}^*,\vec{b}^*,\vec{c}^*$ и α^*, β^*, γ^*. В п. 1.9 показано, что с векторами обратной решетки связаны максимумы интенсивности отражающих плоскостей. Запишем формулу определения длины вектора $\vec{d}^*$ обратной решетки с помощью скалярного произведения:

$$\left|\vec{d}^*\right|^2 = (\vec{d}^*,\vec{d}^*) = h^2\left|\vec{a}^*\right|^2 + k^2\left|\vec{b}^*\right|^2 + \\ + \ell^2\left|\vec{c}^*\right|^2 + 2k\ell\left|\vec{b}^*\right|\left|\vec{c}^*\right|\cos\alpha^* + \\ + 2\ell h\left|\vec{c}^*\right|\left|\vec{a}^*\right|\cos\beta^* + 2hk\left|\vec{a}^*\right|\left|\vec{b}^*\right|\cos\gamma^*, \qquad (72)$$

где $\left|\vec{d}^*\right|$, $\left|\vec{a}^*\right|$, $\left|\vec{b}^*\right|$, $\left|\vec{c}^*\right|$ – скаляры соответствующих векторов. Формула (72) справедлива для элементарных ячеек любой сингонии. С помощью квадратичных форм удается произвести индицирование элементарных ячеек решеток, т. е. приписать индексы отражающих плоскостей максимумам интенсивности для известных углов 2θ.

Рассмотрим некоторые задачи получения квадратичных форм для решеток с различной сингонией. В п. 1.9 показано, что векторы обратной решетки связаны с векторами трансляции прямой следующим образом: $\vec{a}^* = 1/v\left[\vec{b},\vec{c}\right]$, $\vec{b}^* = 1/v\left[\vec{a},\vec{c}\right]$, $\vec{c}^* = \frac{1}{v}\left[\vec{a},\vec{b}\right]$. Приведем зависимости между углами прямой и обратной решеток:

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

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

Тогда для кубической решетки, учитывая, что $\vec{a} = \vec{b} = \vec{c}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$, межплоскостное расстояние прямой решетки равно

$$\frac{1}{\left|\vec{d}\right|_{hk\ell}^{\,2}} = h^2\frac{|\vec{a}|^2|\vec{a}|^2}{|\vec{a}|^6} + k^2\frac{|\vec{a}|^2|\vec{a}|^2}{|\vec{a}|^6} + \ell^2\frac{|\vec{a}|^2|\vec{a}|^2}{|\vec{a}|^6} + 0 + 0 + 0$$

$$\frac{1}{\left|\vec{d}\right|_{hk\ell}^{\,2}} = \frac{h^2 + k^2 + \ell^2}{|\vec{a}|^2}. \qquad (73)$$

Для тетрагональной решетки (табл. 1) квадратичная форма равна

$$\frac{1}{\left|\vec{d}\right|_{hk\ell}^{\,2}} = h^2\frac{|\vec{a}|^2|\vec{c}|^2}{|\vec{a}|^4|\vec{c}|^2} + k^2\frac{|\vec{a}|^2|\vec{c}|^2}{|\vec{a}|^4|\vec{c}|^2} + \ell^2\frac{|\vec{a}|^2|\vec{a}|^2}{|\vec{a}|^4|\vec{c}|^2} + 0 + 0 + 0,$$

$$\frac{1}{\left|\vec{d}\right|_{hk\ell}^{\,2}} = \frac{h^2 + k^2}{|\vec{a}|^2} + \frac{\ell^2}{|\vec{c}|^2}. \qquad (74)$$

Для ромбической решетки (табл. 1) квадратичная форма равна

$$\frac{1}{\left|\vec{d}\right|_{hk\ell}^{\,2}} = h^2\frac{|\vec{b}|^2|\vec{c}|^2}{|\vec{a}|^2|\vec{b}|^2|\vec{c}|^2} + k^2\frac{|\vec{a}|^2|\vec{c}|^2}{|\vec{a}|^2|\vec{b}|^2|\vec{c}|^2} + \ell^2\frac{|\vec{a}|^2|\vec{b}|^2}{|\vec{a}|^2|\vec{b}|^2|\vec{c}|^2} + 0 + 0 + 0,$$

$$\frac{1}{\left|\vec{d}\right|_{hk\ell}^{\,2}} = \frac{h^2}{|\vec{a}|^2} + \frac{k^2}{|\vec{b}|^2} + \frac{\ell^2}{|\vec{c}|^2}. \qquad (75)$$

Для гексагональной сингонии в гексагональной установке ($|\vec{a}| = |\vec{b}| \neq |\vec{c}|$, $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$) квадратичная форма равна

$$\frac{1}{\left|\vec{d}\right|_{hk\ell}^{\,2}} = h^2\frac{|\vec{a}|^2|\vec{c}|^2\,1}{|\vec{a}|^4|\vec{c}|^2\,\frac{3}{4}} + k^2\frac{|\vec{a}|^2|\vec{c}|^2\,1}{|\vec{a}|^4|\vec{c}|^2\,\frac{3}{4}} +$$

$$+\ell^2\frac{|\vec{a}|^2|\vec{a}|^2\,1}{|\vec{a}|^4|\vec{c}|^2\,\frac{3}{4}} + 2hk\frac{|\vec{a}||\vec{a}||\vec{c}|^2}{|\vec{a}|^4|\vec{c}|^2\,\frac{3}{4}}\left(0\cdot 0 + \frac{1}{2}\right) +$$

$$+2k\ell\frac{|\vec{a}|^2|\vec{a}||\vec{c}|}{|\vec{a}|^4|\vec{c}|^2\,\frac{3}{4}}\left(0\left(-\frac{1}{2}\right) - 0\right) + +2\ell h\frac{|\vec{a}||\vec{a}|^2|\vec{c}|}{|\vec{a}|^4|\vec{c}|^2\,\frac{3}{4}}\left(\left(-\frac{1}{2}\right)0 - 0\right),$$

после сокращения получается

$$\frac{1}{\left|\vec{d}\right|_{hk\ell}^{2}} = \frac{4(h^2+hk+k^2)}{3\left|\vec{a}\right|^2} + \frac{\ell^2}{\left|\vec{c}\right|^2}. \qquad (76)$$

Для гексагональной сингонии в ромбоэдрической установке ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$) квадратичная форма равна

$$\frac{1}{\left|\vec{d}\right|_{hk\ell}^{2}} = h^2 \frac{\left|\vec{a}\right|^2\left|\vec{a}\right|^2 \sin^2\alpha}{V^2} + k^2 \frac{\left|\vec{a}\right|^2\left|\vec{a}\right|^2 \sin^2\alpha}{V^2} +$$

$$+\ell^2 \frac{\left|\vec{a}\right|^2\left|\vec{a}\right|^2 \sin^2\alpha}{V^2} + 2hk \frac{\left|\vec{a}\right|\left|\vec{a}\right|\left|\vec{a}\right|^2}{V^2}(\cos^2\alpha - \cos\alpha) +$$

$$+2k\ell \frac{\left|\vec{a}\right|^2\left|\vec{a}\right|\left|\vec{a}\right|}{V^2}(\cos^2\alpha - \cos\alpha) + 2\ell h \frac{\left|\vec{a}\right|\left|\vec{a}\right|^2\left|\vec{a}\right|}{V^2}(\cos^2\alpha - \cos\alpha),$$

после сокращения получается

$$\frac{1}{\left|\vec{d}\right|_{hk\ell}^{2}} = \frac{(h^2+k^2+\ell^2)\sin^2\alpha + 2(hk+k\ell+\ell h)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{\left|\vec{a}\right|^2(1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha)}, \qquad (77)$$

где $V = \left|\vec{a}\right|^3\sqrt{1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha}$ – объем элементарной ячейки. Для моноклинной и триклинной сингоний межплоскостные расстояния соответственно равны (без вывода)

$$\frac{1}{\left|\vec{d}\right|_{hkl}^{2}} = \frac{\dfrac{h^2}{\left|\vec{a}\right|^2} + \dfrac{\ell^2}{\left|\vec{c}\right|^2} - \dfrac{2h\ell}{\left|\vec{a}\right|\left|\vec{c}\right|}\cos\beta}{\sin^2\beta} + \frac{k^2}{\left|\vec{b}\right|^2}. \qquad (78)$$

$$\frac{1}{\left|\vec{d}\right|_{hkl}^{2}} =$$

$$= \frac{\dfrac{h^2}{\left|\vec{a}\right|^2}\sin^2\alpha + \dfrac{k^2}{\left|\vec{b}\right|^2}\sin^2\beta + \dfrac{\ell^2}{\left|\vec{c}\right|^2}\sin^2\gamma + \dfrac{2hk}{\left|\vec{a}\right|\left|\vec{b}\right|}(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma)}{1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma} +$$

$$+\frac{\dfrac{2k\ell}{|\vec{b}||\vec{c}|}(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha)+\dfrac{2\ell h}{|\vec{c}||\vec{a}|}(\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta)}{1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}. \qquad (79)$$

Приведенные данные наглядно показывают, что наиболее сложные выражения наблюдаются для триклинной сингонии.

3.2. Особенности индицирования дифрактограмм с известной кристаллической решеткой

Каждой интерференционной линии дифрактограммы сопоставляется угол θ или величина межплоскостного расстояния, которая может быть найдена из уравнения Вульфа–Брегга (41). Для известной ячейки вычисляются брегговские углы для всех возможных комбинаций индексов $hk\ell$. Удобнее сравнивать с индексами $hk\ell$ значения $\sin^2\theta$, найденные с помощью уравнения Вульфа–Брегга.

3.2.1. Кубическая сингония

Для кубической сингонии величина $\sin^2\theta$ может быть найдена из уравнения Вульфа–Брегга

$$\sin\theta=\frac{\lambda}{2d},$$

где d – межплоскостное расстояние, которое для кубической сингонии равно

$$d=\frac{|\vec{a}|}{\sqrt{h^2+k^2+\ell^2}},$$

где $|\vec{a}|$ – параметр элементарной ячейки для кубической решетки, тогда

$$\sin^2\theta_{hk\ell}=\left(\frac{\lambda}{2|\vec{a}|}\right)^2(h^2+k^2+\ell^2)\cdot \qquad (80)$$

Аналогичный результат получается, если воспользоваться квадратичной формой (73).

Для известного излучения величина $\left(\frac{\lambda}{2|\bar{a}|}\right)^2$ является параметром, множитель $h^2+k^2+\ell^2$ принимает целочисленные значения. Учитывая, что $\sin^2\theta$ не может быть больше единицы, набор целочисленных значений $h^2+k^2+\ell^2$ является ограниченным. Для кубических систем индицирование рефлексов (максимумы интенсивности) означает идентификацию рефлексов с индексами отражающих плоскостей. Необходимо отметить, что металлы и сплавы при кристаллизации приобретают не примитивную, а более сложную решетку. При индицировании необходимо учитывать, что в случаях ОЦК- и ГЦК-решеток возникают систематические погасания, т. е. отражения с определенным набором индексов $hk\ell$ не могут существовать на дифрактограммах из-за проявления интерференционного погасания рентгеновских лучей от соответствующих плоскостей отражения. Правила погасания для различных сингоний приведены в различных справочниках, например в [1]. Рассмотрим правила погасаний рефлексов на дифрактограммах для ОЦК- и ГЦК-решеток. Для соединений с ОЦК-решеткой на дифрактограмме могут присутствовать только отражения, у которых сумма индексов четная, т. е. $h+k+\ell=2n$. Для ГЦК-ячейки это правило связывает суммы вида $h+\ell=2n$, $k+\ell=2n$, $h+\ell=2n$. Для примитивной ячейки ограничений, связанных с погасанием, нет. В табл. 8 приведены возможные значения индексов плоскостей для кубической сингонии, а также значения $\sin^2\theta$ в предположении, что $\left(\frac{\lambda}{2|\bar{a}|}\right)^2=0{,}1$ [17]. Указанные значения позволяют с помощью (80) сравнить экспериментальные и расчетные величины $\sin^2\theta$. На основе анализа экспериментальных и теоретических данных устанавливаются индексы плоскостей для каждого отражения. Найденные индексы рефлексов позволяют определить параметры элементарной ячейки.

Таблица 8

Возможные значения $\sin^2\theta_{hk\ell}$

h, k	0, 1	1, 0	1, 1	2, 0	2, 1	2, 2	3, 0
ℓ 0	0,10	0,10	0,20	0,40	0,50	0,80	0,90
ℓ 1	0,17	0,17	0,27	0,47	0,57	0,87	0,97
ℓ 2	0,38	0,38	0,48	0,68	0,78	–	–
ℓ 3	0,73	0,73	0,81	–	–	–	–

3.2.2. Тетрагональная, гексагональная и тригональная сингонии

Квадратичная форма для тетрагональной системы (74) с учетом уравнения Вульфа–Брегга имеет вид

$$\sin^2\theta_{hk\ell} = \left(\frac{\lambda}{2|\vec{a}|}\right)^2 (h^2 + k^2) + \left(\frac{\lambda}{2|\vec{c}|}\right)^2 \ell^2, \qquad (81)$$

где $|\vec{a}|$ и $|\vec{c}|$ – ребра элементарной ячейки. Левая часть в выражении (81) не превышает единицу. Рассчитывается правая часть для всевозможных значений индексов плоскости $hk\ell$. В случае известной элементарной ячейки параметры $\left(\frac{\lambda}{2|\vec{a}|}\right)^2$ и $\left(\frac{\lambda}{2|\vec{c}|}\right)^2$ в формуле (81) можно определить. В случае тетрагональной сингонии, как и в случае кубической, производится сравнение расчетных и экспериментальных значений $\sin^2\theta_{hk\ell}$. Для оценки возможных значений квадратичной формы $\sin^2\theta_{hk\ell}$ используют данные об индексах $hk\ell$, которые приведены в табл. 8.

Рассмотрим пример из [17]. Если предположить, что $\left(\frac{\lambda}{2|\vec{a}|}\right)^2 = 0{,}1$ и $\left(\frac{\lambda}{2|\vec{c}|}\right)^2 = 0{,}07$, тогда правая часть уравнения (81) для возможных значений индексов $hk\ell$ будет равна значениям, которые приведены в табл. 8. Например, как видно в таблице,

$\sin^2\theta_{112} = 0{,}48$ для индексов 112 должно быть 0,48. Сравнивая экспериментальные и теоретические значения $\sin^2\theta_{hk\ell}$, можно определить индексы плоскостей соответствующих отражений.

Для кристаллов с гексагональной решеткой квадратичная форма равна:

$$\sin^2\theta_{hk\ell} = \left(\frac{\lambda}{\sqrt{3}|\vec{a}|}\right)^2 (h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{\lambda}{2|\vec{c}|}\right)^2 \ell^2. \qquad (82)$$

Как и ранее, будем рассматривать всевозможные индексы кристаллической решетки $hk\ell$, на основе которых вычисляется правая часть (82) и потом проводится сравнение экспериментальных и теоретических значений $\sin^2\theta_{hk\ell}$. Если кристалл относится к тригональной сингонии и базируется на ромбоэдрической системе, то рефлексы могут быть проиндицированы либо исходя из примитивной ромбоэдрической ячейки, содержащей один узел в элементарной ячейке, либо с помощью гексагональной сингонии с тремя узлами на элементарную ячейку.

Если $hk\ell$ – индексы плоскости ромбоэдрической ячейки, то выражение $\sin^2\theta_{hk\ell}$ принимает вид

$$\sin^2\theta_{hk\ell} = \frac{\lambda^2\cos^2(\alpha/2)}{4a_R^2\sin(\alpha/2)\sin(3\alpha/2)} \times \qquad (83)$$

$$\times\{(h^2 + k^2 + \ell^2) - (1 - \mathrm{tg}^2(\alpha/2))(hk + k\ell + \ell h)\},$$

где a_R – ребро, а α – угол между ребрами ромбоэдрической ячейки. Если плоскость нужно индицировать на основе утроенной примитивной гексагональной ячейки, то используют уравнение (82). В случае известной ячейки, как и ранее, из сравнительного анализа расчетных и экспериментальных значений $\sin^2\theta_{hk\ell}$ устанавливаются индексы отражений рефлексов.

3.2.3. Ромбическая сингония

Квадратичная форма ромбической сингонии имеет вид (75), на основании которого можно записать

$$\sin^2\theta_{hk\ell} = \left(\frac{\lambda}{2|\vec{a}|}\right)^2 h^2 + \left(\frac{\lambda}{2|\vec{b}|}\right)^2 k^2 + \left(\frac{\lambda}{2|\vec{c}|}\right)^2 \ell^2. \qquad (84)$$

Проиллюстрируем индексирование на примере сплава $NiAl_3$ с упорядоченной структурой. В данном сплаве элементарная ячейка имеет ромбическую решетку с параметрами $|\vec{a}| = 6{,}61$; $|\vec{b}| = 7{,}36$; $|\vec{c}| = 4{,}81$. Расчеты проведены для Со-излучения с длиной волны $\lambda = 1{,}790\,\text{Å}$. Значения слагаемых в (84) были вычислены и приведены в табл. 9. В столбцах приведены значения слагаемых при различных значениях индексов отражений $hk\ell$. После суммирования различных троек чисел из соответствующих столбцов (табл. 9) представляется возможным определение различных значений $\sin^2\theta_{hk\ell}$.

Таблица 9

Индексирование рефлексов в $NiAl_3$

h, k или ℓ	$\left(\frac{\lambda}{2\lvert\vec{a}\rvert}\right)^2 h^2$	$\left(\frac{\lambda}{2\lvert\vec{b}\rvert}\right)^2 k^2$	$\left(\frac{\lambda}{2\lvert\vec{c}\rvert}\right)^2 \ell^2$
0	0,0000	0,0000	0,0000
1	0,0183	0,0148	0,0343
2	0,0733	0,0591	0,1386
3	0,1650	0,1330	0,3118
4	0,2933	0,2365	0,5544
5	0,4582	0,3695	0,8662
6	0,6599	0,5321	–
7	0,8982	0,7242	–
8	–	0,9459	–

Найдем $\sin^2\theta_{200}$, $\sin^2\theta_{210}$, $\sin^2\theta_{213}$ и $\sin^2\theta_{543}$. Тогда

$$\sin^2\theta_{200} = 0{,}0733;\quad \sin^2\theta_{210} = 0{,}0733 + 0{,}0148 = 0{,}0881;$$

$$\sin^2\theta_{213} = 0,0881 + 0,3118 = 0,3999;$$

$$\sin^2\theta_{543} = 0,4582 + 0,2365 + 0,3118 = 1,0065.$$

Рефлекс с индексами 543 нереален. При индексировании необходимо рассчитать все возможные значения $\sin^2\theta_{hk\ell}$, поскольку в образовании одной и той же линии может участвовать не одна серия рефлексов. Например, $\sin^2\theta_{030}$ равен $\sin^2\theta_{030} = 0,1325$, но такой рефлекс (030) отсутствует, согласно правилам погасания (см. раздел 2.4). В действительности, и индекс линии будет (220), что соответствует $\sin^2\theta_{220} = 0,1324$.

Все вычисленные индексы рефлексов следует сравнить с наблюдаемыми значениями и присвоить им индексы соответствующих отражающих плоскостей.

3.2.4. Моноклинная и триклинная сингонии

Квадратичная форма для моноклинной системы имеет вид (78), на основании которого можно записать:

$$\sin^2\theta_{hk\ell} = \frac{\lambda^2}{4}\frac{h^2/|\vec{a}|^2 + \ell^2/|\vec{c}|^2 - 2h\ell\cos\beta/|\vec{a}||\vec{c}| + k^2/|\vec{b}|^2}{\sin^2\beta}, \quad (85)$$

где ребро $\vec{b}$ перпендикулярно плоскости, в которой лежат ребра $\vec{a}$ и $\vec{c}$, а угол β – это угол между $\vec{a}$ и $\vec{c}$. Для триклинной системы из выражения (79) можно записать:

$$\begin{aligned}\sin^2\theta_{hk\ell} = \frac{\lambda^2}{4}\{&\frac{h^2\sin^2\alpha/|\vec{a}|^2 + \ell^2\sin^2\gamma/|\vec{c}|^2}{1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma} - \\ &-\frac{2hk(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)/|\vec{a}||\vec{b}| + k^2\sin^2\beta/|\vec{b}|^2}{1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma} + \\ &+\frac{2k\ell(\cos\gamma\cos\beta-\cos\alpha)/|\vec{b}||\vec{c}|}{1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma} + \\ &+\frac{2\ell h(\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta)/|\vec{c}||\vec{a}| + k^2\sin^2\beta/|\vec{b}|^2}{1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}\},\end{aligned} \quad (86)$$

где α, β, γ – углы между векторами $\vec{b}$ и $\vec{c}$, $\vec{c}$ и $\vec{a}$, $\vec{a}$ и $\vec{b}$ соответственно. Очевидно, что с помощью уравнений (85) и (86) можно проводить анализ расчетных и экспериментальных значения $\sin^2\theta_{hk\ell}$, причем теми же способами, которые были описаны для тетрагональной, гексагональной и ромбической систем.

3.3. Особенности индицирования веществ с неизвестной кристаллической структурой

Если параметры элементарной ячейки неизвестны, то индицирование линий порошковой дифрактограммы существенно усложняется. Обычно индицирование начинается, во-первых, с гипотезы о том, что вещество относится к кубической сингонии. Если данная гипотеза не подходит, тогда подбирают другие сингонии. Во-вторых, предполагается, что не присутствуют рефлексы от других фаз.

3.3.1. Индицирование веществ с кубической сингонией

Для кубической сингонии характерно, что все величины $\sin^2\theta_{hk\ell}$ имеют общий делитель. Если удается обнаружить его значение, тогда из набора экспериментальных значений $\sin^2\theta_{hk\ell}$ после деления находится последовательность целых чисел. Общий множитель может быть найден после деления друг на друга двух последовательных значений $\sin^2\theta_{hk\ell}$ первых линий. Найденная последовательность целых чисел указывает на то, что вещество обладает кубической сингонией. В последующем с целью большей точности измерений общий делитель уточняется по линиям более высокого порядка (на углах $2\theta > 100°$). Общее правило следующее. Низкие порядки отражений существенны для правильного, но приближенного определения размеров ячейки. Более высокие порядки отражений используются для прецизионного расчета параметров элементарной ячейки. Когда проиндицировано большое число рефлексов на дифрактограмме, тогда можно определить сингонию фазы. Зная индексы рефлексов, можно определить параметры элементарной ячейки по фор-

муле (80) для кубической сингонии. Для этого в формулу нужно подставить $\sin^2\theta_{hk\ell}$ и $hk\ell$ для одной или нескольких линий, соответствующих большим углам θ.

Для примитивной кристаллической решетки возможны отражения при любых значениях $hk\ell$. Следовательно, множитель $N = h^2 + k^2 + \ell^2$ может быть любым целым числом кроме 7, 15, 23, 28, 31, которые приведены в табл. 10. Для ГЦК- и ОЦК-решеток в табл. 10 приведены допустимые значения *N*. Для ОЦК-решетки четной должна быть сумма индексов $h + k + \ell$.

Таблица 10

Возможные значения $N = h^2 + k^2 + \ell^2$ для кубических решеток

Запрещенные числа	Примитивная	ГЦК	ОЦК
	1		
	2		2
	3	3	
	4	4	4
	5		
	6		6
7			
	8	8	8
	9		
	10		10
	11	11	
	12	12	12
	13		
	14		14
15			
	16	16	16
	17		
	18		
	19	19	19
	20	20	20
	21		
	22		
23			
	24	24	24
	25		

Окончание табл. 10

Запрещенные числа	Примитивная	ГЦК	ОЦК
	26		
	27	27	27
	28		
	29		
	30		
31			
	32	32	32

3.3.2. Индицирование веществ с тетрагональной сингонией

Алгоритм индицирования вещества с тригональной сингонией более сложен, чем вещества с кубической сингонией. Для тетрагонального кристалла выражение (81) позволяет записать:

$$\sin^2\theta_{hk\ell} = \left(\frac{\lambda}{2|\vec{a}|}\right)^2 (h^2 + k^2) + \left(\frac{\lambda}{2|\vec{c}|}\right)^2 \ell^2 = A(h^2 + k^2) + B\ell^2, \quad (87)$$

где $A = \left(\frac{\lambda}{2|\vec{a}|}\right)^2$, $B = \left(\frac{\lambda}{2|\vec{c}|}\right)^2$. Первый шаг при индицировании в рамках этой гипотезы, состоит в предположении, что $\ell = 0$. Тогда, второй шаг – перебор индексов h и k: $\sin^2\theta_{100} = A$, $\sin^2\theta_{110} = 2A$, $\sin^2\theta_{200} = 4A$, $\sin^2\theta_{210} = 5A$, $\sin^2\theta_{220} = 8A$. Известно, что в кристаллах с некубической симметрией отношение величин $\sin^2\theta_{hk0}$ для малоугловых линий равно 2. Это отношение может быть использовано для определения величины A. Вычисление A из экспериментальных данных осуществляется с помощью $\sin^2\theta_{hk0}$ с индексами отражений $hk0$. Далее на следующем этапе находится величина B с помощью отражений, индексы которых $hk\ell$. Подставляя найденные $hk\ell$ и значение A в (87), вычисляют расчетные значения $\sin^2\theta_{hk\ell}$, которые сравниваются с экспериментальными данными.

3.3.3. Индицирование веществ с гексагональной и тригональной сингониями

Квадратичная форма для гексагональной сингонии имеет вид (82), из которого следует:

$$\sin^2\theta_{hk\ell} = A(h^2 + hk + k^2) + C\ell^2,$$

где $A = \left(\frac{\lambda}{\sqrt{3}|\vec{a}|}\right)^2$, $C = \left(\frac{\lambda}{2|\vec{c}|}\right)^2$. Для отражений $hk0$ имеем $\sin^2\theta_{100} = A$, $\sin^2\theta_{110} = 3A$, $\sin^2\theta_{200} = 4A$, $\sin^2\theta_{210} = 7A$, $\sin^2\theta_{300} = 9A$, $\sin^2\theta_{220} = 12A$. Для гексагональных кристаллов наиболее часто встречается отношение величин между $\sin^2\theta_{hkl}$ равно 3. Что очень важно для кристаллов с тригональной симметрией такое отношение между $\sin^2\theta_{hkl}$ является случайным. Если вещество имеет тригональную симметрию, то при индицировании можно использовать в качестве базиса либо гексагональную, либо ромбоэдрическую решетку. При индицировании вещества с тригональной решеткой расчет подобен ранее описанному для гексагональной сингонии. Если кристаллическое вещество обладает ромбоэдрической решеткой, то надо учитывать, что при использовании в качестве базисной гексагональной ячейки будет своеобразная ситуация. А именно ячейка может быть представлена как трижды примитивная. Следовательно, целый ряд линий на дифрактограмме, характерных для собственно гексагональной решетки, должен отсутствовать. Характерные погасания зависят от взаимной ориентации двух ячеек – «истинной» ромбоэдрической и используемой гексагональной – и должны принадлежать к одному из двух наборов. В одном случае при индицировании в гексагональной системе единственно разрешенными линиями будут те, для которых

$$-h + k + \ell = 3n, \text{ где } n = 0; 1; 2; \ldots$$

при альтернативной ориентации условием возникновения рефлексов будет $h - k + \ell = 3n$.

3.3.4. Индицирование веществ с ромбической сингонией

В ромбической сингонии при индицировании необходимо определять три константы, которые связаны с $\sin^2\theta_{hk\ell}$ квадратичной зависимостью (84):

$$\sin^2\theta_{hk\ell} = Ah^2 + Bk^2 + C\ell^2, \qquad (88)$$

где коэффициенты A, B, C соответствуют множителям в уравнении (84). Возможные значения A, B, C могут быть оценены уже из числа линий на дифректограмме для ромбической сингонии. Порядок величин A, B, C для отражающей плоскости с индексами $hk\ell$ может быть найден следующим образом. В обратном пространстве расстояние от начала координат до некоторого узла $hk\ell$ равно $d_{hk\ell} = 2\sin\theta_{hk\ell}/\lambda$. Примерное число таких узлов может быть найдено делением объема сферы $V = 4\pi\times$ $\times(2\sin\theta_{hk\ell})^3/3\lambda^3$ на объем элементарной ячейки $V_{эл} = |\vec{a}^*|\times$ $\times|\vec{b}^*||\vec{c}^*|$, в результате чего получаем

$$\eta = \frac{32\pi\sin^3\theta_{hk\ell}}{3\lambda^3|\vec{a}^*||\vec{b}^*||\vec{c}^*|}.$$

Это число должно быть уменьшено на фактор повторяемости, который равен 8, так как узлы $hk\ell$, $\bar{h}k\ell$, $h\bar{k}\ell$, $hk\bar{\ell}$, $h\bar{k}\bar{\ell}$, $\bar{h}k\bar{\ell}$, $\bar{h}\bar{k}\ell$, $\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}$ создают одну и ту же линию с одинаковым значением $\theta_{hk\ell}$. Приведенное значение должно быть уменьшено в два раза из-за возможного перекрытия линий. Условию Вульфа–Брегга удовлетворяют узлы, находящиеся на поверхности сферы указанного радиуса. Внутри сферы находятся узлы, для которых интенсивности оказываются слабыми, поэтому экспериментально наблюдаемое число рефлексов для отражающей плоскости с индексами $hk\ell$ будет лишь некоторой оценкой числа рефлексов на сфере. С учетом отмеченных условий, число наблюдаемых отражений равно:

$$M \approx \frac{2\pi \sin^3 \theta_{hk\ell}}{3\lambda^3 |\vec{a}^*||\vec{b}^*||\vec{c}^*|}, \qquad (89)$$

где M – число экспериментально наблюдаемых отражений. Для случая $\sin\theta_{100} = \lambda / 2d_{100}$ межплоскостное расстояние равно $d_{100} = |\vec{a}|$. Тогда из (88) следует, что

$$\sin^2 \theta_{100} = \left(\lambda / 2|\vec{a}|\right)^2 = A = (1/4)\left(\lambda|\vec{a}^*|\right)^2.$$

Таким образом, $\lambda|\vec{a}^*| = 2\sqrt{A}$. Аналогично устанавливаются равенства $\lambda|\vec{b}^*| = 2\sqrt{B}$ и $\lambda|\vec{c}^*| = 2\sqrt{C}$. Поставляя полученные значения в формулу (89), получим

$$\sqrt{ABC} \approx \frac{2\pi \sin^3 \theta_{hk\ell}}{24M} \approx \frac{\sin^3 \theta_{hk\ell}}{4M}. \qquad (90)$$

Равенство (90) может быть использовано для оценки порядка величины параметров A, B, C, что предоставляет возможность оценить порядок величин векторов трансляции. Если A, B, C одного порядка, тогда $\sqrt{ABC} \approx A^{3/2}$ ($B^{3/2}$ или $C^{3/2}$) и, следовательно,

$$A \approx \left(\frac{1}{4}\right)^{2/3} \frac{\sin^2 \theta_{100}}{M^{2/3}}. \qquad (91)$$

Для индицирования вещества с ромбической сингонией может быть использован разностный метод Липсона [17]. Из уравнения (91) следует: чем больше число линий M, тем значение A оказывается меньше. Причем ожидается, что оно больше соответствует вектору трансляции $\vec{a}$. Из квадратичных форм ромбической сингонии (84) и (88) устанавливаются следующие равенства для выбранных значений индексов отражений:

$$\sin^2 \theta_{011} = B + C = \sin^2 \theta_{010} + \sin^2 \theta_{001};$$

$$\sin^2 \theta_{110} = A + B = \sin^2 \theta_{100} + \sin^2 \theta_{010};$$

$$\sin^2 \theta_{111} = A + B + C = \sin^2 \theta_{100} + \sin^2 \theta_{010} + \sin^2 \theta_{001}.$$

В самом деле, подставляя в формулу (88) индексы 001, получаем

$$\sin^2\theta_{011} = 0 + B\cdot 1^2 + C\cdot 1^2 = B + C = \sin^2\theta_{010} + \sin^2\theta_{001}.$$

Разности $\sin^2\theta_{hk\ell}$ могут быть использованы для определения параметров A, B, C, с которыми связаны параметры элементарной ячейки. Например, если совпадают индексы отражений $h_1 = h_2 = h$, $k_1 = k_2 = k$, тогда выполняется равенство

$$C = \sin^2\theta_{001} = \sin^2\theta_{101} - \sin^2\theta_{100} = \sin^2\theta_{hk\ell} - \sin^2\theta_{hk0}, \quad (92)$$

которое следует из следующих очевидных соотношений. Подставим индексы 101 и 100 в (88) и получим, что $\sin^2\theta_{101} = A + C$, $\sin^2\theta_{100} = A$. В результате вычитания устанавливается приведенное равенство, причем в разности $\sin^2\theta_{101} - -\sin^2\theta_{100}$ первые индексы h, k оказываются одинаковыми.

Если $k_1 = k_2 = k$ и $\ell_1 = \ell_2 = \ell$, то верное равенство

$$A = \sin^2\theta_{1k\ell} - \sin^2\theta_{0k\ell}. \quad (92а)$$

Если $h_1 = h_2 = h$ и $\ell_1 = \ell_2 = \ell$, то верное равенство

$$B = \sin^2\theta_{h1\ell} - \sin^2\theta_{h0\ell}. \quad (92б)$$

Верными являются и следующие равенства:

$$4A = \sin^2\theta_{2k\ell} - \sin^2\theta_{0k\ell},\ 9A = \sin^2\theta_{2k\ell} - \sin^2\theta_{0k\ell}. \quad (92в)$$

Аналогичные соотношения устанавливаются для параметров B и C.

Индицирование производится следующим образом. Среди 30–40 линий дифрактограммы найдется несколько пар линий, которые связаны вышеприведенными соотношениями. В методе Липсона необходимо вычислить все возможные разности $\Delta\sin^2\theta_{hk\ell}$, среди которых могут оказаться разности $\Delta\sin^2\theta_{hk\ell}$ для параметров A, B, C в (92, 92а–в). Для облегчения дальнейшего анализа необходимо нанести их на график в осях «порядковый номер линии дифрактограммы – всевозможные разности $\Delta\sin^2\theta_{hk\ell}$». Среди близких значений $\Delta\sin^2\theta_{hk\ell}$ нужно опре-

делить число, которое наиболее часто встречается. Наибольшему значению числа линий M, по всей вероятности, соответствует параметр трансляции $\vec{a}$. Для оценки порядка значений параметра решетки, например, $\vec{a}$, используется A, найденное по выражению (91), где M – число найденных разностей $\Delta \sin \theta_{hk\ell}$ с близкими друг другу значениями. Существенную помощь в идентификации могут оказать равенства вида (92, 92а–в), которые можно установить также и для параметров B и C. Если на диаграмме имеются серии значений $\Delta \sin^2 \theta_{hk\ell}$, которые отличаются в 4 раза, то это не случайное совпадение. Серия, соответствующая меньшим значениям $\Delta \sin^2 \theta_{hk\ell}$, соответствует параметру A, следовательно, может быть найден параметр решетки $\vec{a}$. Аналогичный алгоритм действий приведет к определению параметров решетки $\vec{b}$ и $\vec{c}$. По найденным периодам решетки уже нетрудно проиндицировать дифрактограмму аналитическим методом. Определение $\Delta \sin^2 \theta_{hk\ell}$ будет успешным, если погрешность определения не будет превышать $\pm 0{,}0005$ Å.

К изложенному расчету следует прибегать в тех случаях, когда дифрактограмма не может быть отнесена к соответствующей кубической, тетрагональной или гексагональной сингониям.

3.3.5. Индицирование веществ с моноклинной сингонией

В моноклинной сингонии вектор $\vec{b}$ перпендикулярен плоскости расположения векторов $\vec{a}$ и $\vec{c}$. Квадратичная форма моноклинной сингонии имеет вид (85), из которой можно получить

$$\sin^2 \theta_{hk\ell} = \frac{\lambda^2}{4} \frac{h^2/|\vec{a}|^2 + \ell^2/|\vec{c}|^2 - 2h\ell \cos\beta/|\vec{a}||\vec{c}| + k^2/|\vec{b}|^2}{\sin^2 \beta}.$$

В выражение входят 4 неизвестных $|\vec{a}|$, $|\vec{b}|$, $|\vec{c}|$ и β. Направления $[h00]$, $[0k0]$, $[00\ell]$ в моноклинной структуре взаимно перпендикулярны, поэтому $\sin^2\theta_{hk0} = Ah^2 + Bk^2$, (93)

где $A = \lambda^2 \sin^2\beta / 4|\vec{a}|^2 = \sin^2\theta_{100}$, $B = \lambda^2 / 4|\vec{b}|^2 = \sin^2\theta_{010}$. Аналогично устанавливается $\sin^2\theta_{0k\ell} = Bk^2 + C\ell^2$, (94)

где $C = \lambda^2 \sin^2\beta / 4|\vec{c}|^2 = \sin^2\theta_{001}$. Из выражения (93) следует, что $\sin^2\theta_{0k0} = Bk^2$, $\sin^2\theta_{h00} = Ah^2$. На основе приведенных уравнений устанавливаются следующие соотношения:

$$\sin^2\theta_{0k0} = \sin^2\theta_{hk0} - \sin^2\theta_{h00},$$
$$\sin^2\theta_{0k0} = \sin^2\theta_{0k\ell} - \sin^2\theta_{00\ell},$$
$$\sin^2\theta_{h00} = \sin^2\theta_{hk0} - \sin^2\theta_{0k0},$$
$$\sin^2\theta_{00\ell} = \sin^2\theta_{0k\ell} - \sin^2\theta_{0k0}.$$

Полученные равенства позволяют применить алгоритмы расшифровки дифрактограмм, изложенные в предыдущем п. 3.3. Параметр $|\vec{b}|$ определяется из уравнения

$$\sin^2\theta_{010} = \frac{\lambda^2}{4|\vec{b}|^2}.$$

Для определения угла β квадратичную форму (85) запишем в следующем виде:

$$\sin^2\theta_{hk\ell} = h^2 \sin^2\theta_{100} + \ell^2 \sin^2\theta_{001} - 2h\ell \sin\theta_{100} \cos\beta + k^2 \sin^2\theta_{010}. \quad (95)$$

В (95) $\sin^2\theta_{100}$, $\sin^2\theta_{001}$, $\sin^2\theta_{010}$ полагают известными. Они могут быть определены разностным методом Липсона. Параметр cosb может быть найден из сравнения экспериментальных и расчетных значений $\sin^2\theta_{hk\ell}$. На следующем этапе определяют параметры $|\vec{a}|$ и $|\vec{c}|$.

3.3.6. Индицирование веществ с триклинной сингонией

Для триклинной и моноклинной сингоний при индицировании неизвестной решетки применяется метод Ито [7, 17]. На дифрактограмме выбираются три линии с малыми углами 2θ, которым в качестве первой гипотезы присваивают индексы 100, 010, и 001. На начальном этапе выбор векторов должен удовлетворять условию некомпланарности. Симметрия решетки неизвестна, и поэтому данный выбор может не соответствовать векторам трансляции элементарной ячейки.

На следующем этапе для выявления простейшей элементарной ячейки применяется метод Делоне [7]. В триклинной системе неизвестными являются 6 параметров. Это длины сторон элементарной ячейки и взаимные углы между векторами ячейки. Если для расчетов $\sin^2\theta_{hk\ell}$ использовать записанное для прямой решетки выражение (86), то расчеты оказываются громоздкими. При индицировании триклинной решетки удобнее записать $\sin^2\theta_{hk\ell}$ через векторы обратной решетки (72), из которых следует

$$\sin^2\theta_{hk\ell}=\frac{\lambda^2}{4}(h^2|\vec{a}^*|^2+k^2|\vec{b}^*|^2+\ell^2|\vec{c}^*|^2+2k\ell|\vec{b}^*||\vec{c}^*|\cos\alpha^*+$$
$$+2\ell h|\vec{c}^*||\vec{a}^*|\cos\beta^*+2hk|\vec{a}^*||\vec{b}^*|\cos\gamma^*).$$

Из указанного ранее набора рефлексов следует, что $\sin^2\theta_{hk\ell}$ и параметры ячейки связаны соотношениями

$$\sin^2\theta_{100}=\frac{\lambda^2}{4}|\vec{a}^*|,\quad \sin^2\theta_{001}=\frac{\lambda^2}{4}|\vec{c}^*|,\quad \sin^2\theta_{010}=\frac{\lambda^2}{4}|\vec{b}^*|,$$

которые при указанном выше выборе векторов оказываются известными. Тогда

$$\begin{cases}\sin^2\theta_{101}=\dfrac{\lambda^2}{4}(|\vec{a}^*|^2+|\vec{c}^*|^2+2|\vec{c}^*||\vec{a}^*|\cos\beta^*),\\ \sin^2\theta_{10\bar{1}}=\dfrac{\lambda^2}{4}(|\vec{a}^*|^2+|\vec{c}^*|^2-2|\vec{c}^*||\vec{a}^*|\cos\beta^*).\end{cases}\qquad(96)$$

Из системы (96) следует, что $\sin^2\theta_{10\bar{1}}$ и $\sin^2\theta_{101}$ располагаются симметрично относительно суммарного значения

$\sin^2\theta_{100}+\sin^2\theta_{001}=\frac{\lambda^2}{4}(|\vec{a}^*|^2+|\vec{c}^*|^2)$. Данная особенность используется в методе Ито для определения угла β по формуле

$$\cos\beta^*=\frac{1}{\lambda^2}\frac{\sin^2\theta_{101}-\sin^2\theta_{10\bar{1}}}{|\vec{c}^*||\vec{a}^*|}. \qquad (97)$$

В соответствии с присвоенными индексами рефлексам определяются межплоскостные расстояния ($1/d_{hk\ell}$). В этом ряду определяют расчетные значения $\sin^2\theta_{100}+\sin^2\theta_{001}$, $\sin^2\theta_{100}+$ $+\sin^2\theta_{010}$ и $\sin^2\theta_{010}+\sin^2\theta_{001}$. Для рефлексов, которые симметрично располагаются относительно указанных значений в ряде $1/d_{hk\ell}$, определяют слагаемые в числителе выражения (97). Из этого выражения находится угол β^*. Аналогичным образом определяются остальные углы триклинной ячейки. Если симметричных линий найти не удается, тогда это означает, что один из рефлексов парных линий отсутствует вследствие структурного погасания. Необходимо перейти в этом случае к другим парам, например, 201 и $20\bar{1}$ или 102 и $10\bar{2}$. В этом случае рефлексам присваиваются индексы второго порядка. С помощью найденных параметров ячейки индицируют оставшиеся отражения. Если удается проиндицировать все линии дифректограммы, то можно считать, что ячейка найдена правильно.

На следующем этапе применяется метод Делоне с целью определения параметров элементарной ячейки, которой соответствуют минимальные векторы трансляции триклинной ячейки. Минимальные векторы трансляции определятся с помощью скалярных произведений векторов. На рис. 27 приведена «лента» из соседних узловых рядов в примитивной решетке. С помощью данной ленты представляется возможным выделение наименьшей трансляционной сетки. Направление ленты соответствует некоторой трансляции вдоль вектора $\vec{a}_1$. Рассмотрим скалярные произведения для векторов на рис. 27:

$$(\vec{b}_4,\vec{a}_1)=(\vec{b}_1+4\vec{a}_1,\vec{a}_1)=(\vec{b}_1,\vec{a}_1)+4|\vec{a}_1|^2, \text{ откуда}$$

$$(\vec{b}_1,\vec{a}_1)=(\vec{b}_4,\vec{a}_1)-4|\vec{a}_1|^2. \qquad (98)$$

Из равенства (98) следует: если вычесть $4\left|\vec{a}_1\right|^2$ из скалярного произведения $(\vec{b}_4, \vec{a}_1)$, то оно будет минимальным и изменит знак на противоположный (рис. 27)

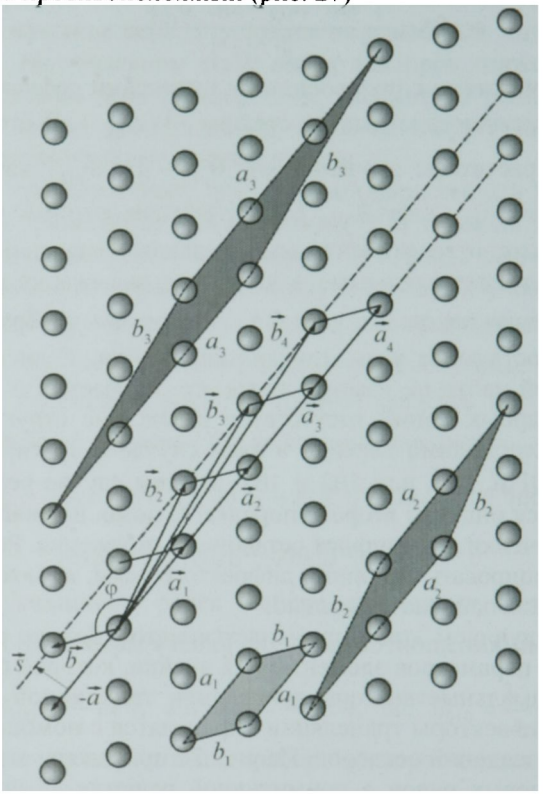


Рис. 27. К определению элементарной ячейки методом Делоне

Полученное значение скалярного произведения $(\vec{b}_1, \vec{a}_1)$ достигается в результате последовательного вычитания $\left|\vec{a}_1\right|^2$. Смена знака значения $(\vec{b}_1, \vec{a}_1)$ свидетельствует о достижении трансляционного вектора $\vec{b}_1$ (наиболее короткого вектора).

Данная методика получения минимальной трансляции применяется последовательно ко всем трем некомпланарным векторам. Рассмотрим метод Делоне (приведение Делоне) для трехмерной примитивной ячейки. Полагаем, что длина ребер увеличивается в следующем порядке $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, где векторы $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ – это некомпланарные трансляционные векторы элементарной решетки. В приведении Делоне рассматривается уменьшение диагонали $|\vec{a}|^2 + |\vec{b}|^2 + |\vec{c}|^2$ на более короткую диагональ с помощью преобразований осей (рис. 28). В результате преобразования трансляционные векторы уменьшают свою длину, и, в конечном итоге, могут быть найдены минимальные значения этих векторов.

Будем полагать, что элементарная ячейка имеет два тупых угла α, β и острый угол γ. Тупые углы α и β соответствуют минимальной длине вектора $\vec{d}$. Острый угол можно преобразовать в тупой изменением направления одного из ребер ячейки на противоположное, например, ребра $\vec{a}$ (рис. 28, *а*). Правда, в этом случае изменяется угол γ. Для преодоления затруднения в приведении Делоне используется особый прием. Для векторов $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, $\vec{d}$ можно записать очевидные равенства

$$\vec{a} + \vec{b} + \vec{c} + \vec{d} = 0, \qquad (99)$$

$$-\vec{a} + \vec{b} + (\vec{c} + \vec{a}) + (\vec{d} + \vec{a}) = 0, \qquad (100)$$

где вектор $\vec{d}$ противоположен диагонали элементарной ячейки, которая равна сумме векторов $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$.

Точки приложения всех векторов совпадают. Очевидно, что суммы (99) и (100) эквивалентны друг другу. Векторы $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, $\vec{d}$ называются однородными осевыми векторами в приведении Делоне. Преобразование (100) можно рассматривать как операцию, при которой векторы $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, $\vec{d}$ заменены на следующие векторы:

$$\vec{a} = -\vec{a}\,;\ \vec{b} = \vec{b}\,;\ \vec{c} = \vec{c} + \vec{a}\,;\ \vec{d} = \vec{d} + \vec{a}\,. \qquad (101)$$

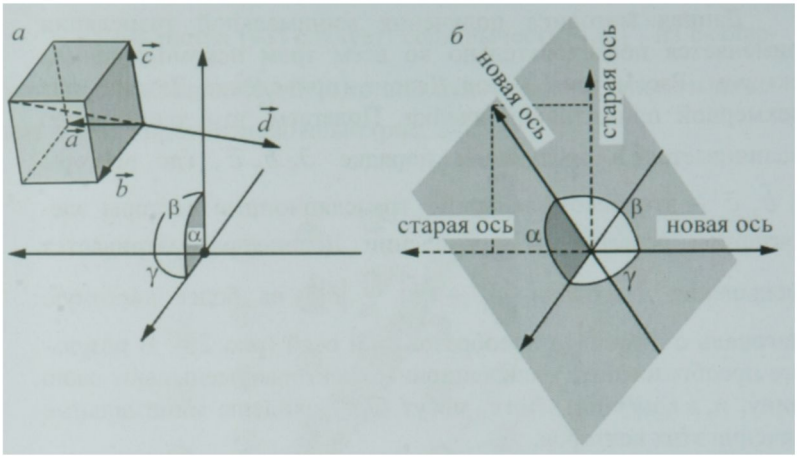


Рис. 28. К определению преобразований осей в приведении Делоне: а – исходная (до приведения) система координат совместно с исходной элементарной ячейкой; б – система координат после преобразования

Данное преобразование приводит к изменению системы координат (рис. 28, *б*), при котором углы α, β, γ оказываются тупыми. Найдем длину диагонали преобразованной элементарной ячейки, но предварительно преобразуем вектор $\vec{d} = -\vec{a} - \vec{b} - \vec{c}$. Подставим преобразованные векторы (101), получим

$$\vec{d} = -\vec{a} - \vec{b} - \vec{c} = \vec{a} - \vec{b} - \vec{c} - \vec{a} = \vec{d} + \vec{a} = -\vec{b} - \vec{c}\,. \qquad (102)$$

Найдем длину диагонали:

$$\begin{gathered}(-\vec{a})^2 + b^2 + (\vec{c} + \vec{a})^2 + (\vec{d} + \vec{a})^2 = \\ = |\vec{a}|^2 + |\vec{b}|^2 + |\vec{c}|^2 + 2(\vec{c}, \vec{a}) + |\vec{a}|^2 + |\vec{d}|^2 + 2(\vec{d}, \vec{a}) + |\vec{a}|^2 = \\ = |\vec{a}|^2 + |\vec{b}|^2 + [\vec{c})^2 + |\vec{d}|^2 + 2\vec{a}(\vec{a} + \vec{c} + \vec{d}) = \\ = |\vec{a}|^2 + |\vec{b}|^2 + |\vec{c}|^2 + |\vec{d}|^2 - 2(\vec{a}, \vec{b})\end{gathered} \qquad (103)$$

При выводе последнего выражения использовалось равенство $\vec{a} + \vec{c} + \vec{d} = -\vec{b}$ (99).

Из (103) следует, что длина диагонали элементарной ячейки до и после преобразования отличается на величину $2(\vec{a},\vec{b})$. Уменьшенное значение диагонали соответствует тупым углам в приведенной элементарной ячейке (рис. 28, *б*). Тупым углам между трансляционными осевыми векторами соответствуют отрицательные знаки скалярных произведений. Рассмотрим эти произведения в соответствии с формулами (101) подробнее:

$$\left(\vec{a},\vec{b}\right)=-\left(\vec{a},\vec{b}\right),$$

$$\left(\vec{b},\vec{c}\right)=\left(\vec{b},\vec{c}+\vec{a}\right)=\left(\vec{b},\vec{c}\right)+\left(\vec{b},\vec{a}\right),$$

$$\left(\vec{c},\vec{a}\right)=\left(\vec{c}+\vec{a},(-\vec{a})\right)=-\left(\vec{c},\vec{a}\right)-\left(\vec{a},\vec{a}\right)=-\left(\vec{c},\vec{a}\right)-\left(\vec{b}+\vec{c}+\vec{d},\vec{a}\right)=$$

$$=-\left(\vec{c},\vec{a}\right)+\left(\vec{b},\vec{a}\right)+\left(\vec{c},\vec{a}\right)+\left(\vec{d},\vec{a}\right)=\left(\vec{b},\vec{a}\right)+\left(\vec{d},\vec{a}\right),$$

$$(\vec{a},\vec{d})=-(\vec{a},-\vec{b}-\vec{c})=\left(\vec{a},\vec{b}\right)+(\vec{a},\vec{c}),$$

$$(\vec{b},\vec{d})=(\vec{b},(-\vec{b}-\vec{c}))=-\left(\vec{b},\vec{b}\right)-\left(\vec{b},\vec{c}\right)=$$

$$=\left(\vec{a}+\vec{c}+\vec{d},\vec{b}\right)-\left(\vec{b},\vec{c}\right)=\left(\vec{a},\vec{b}\right)+\left(\vec{c},\vec{b}\right)+\left(\vec{d},\vec{b}\right)-\left(\vec{b},\vec{c}\right)=$$

$$=\left(\vec{a},\vec{b}\right)+\left(\vec{d},\vec{b}\right),$$

$$\left(\vec{c},\vec{d}\right)=\left(\vec{c}+\vec{a},(-\vec{b}-\vec{c})\right)=-\left(\vec{c},\vec{b}\right)-(\vec{c},\vec{c})-\left(\vec{a},\vec{b}\right)-(\vec{a},\vec{c})=$$

$$=-\left(\vec{c},\vec{b}\right)+\left(\vec{a}+\vec{b}+\vec{d},\vec{c}\right)-\left(\vec{a},\vec{b}\right)-(\vec{a},\vec{c})=$$

$$=-\left(\vec{c},\vec{b}\right)+(\vec{a},\vec{c})+\left(\vec{b},\vec{c}\right)+\left(\vec{d},\vec{c}\right)-\left(\vec{a},\vec{b}\right)-(\vec{a},\vec{c})=$$

$$=\left(\vec{d},\vec{c}\right)-\left(\vec{a},\vec{b}\right).$$

В расчетах последнего скалярного произведения использовали выражение (102).

Если скалярные произведения преобразованных осевых векторов приводят к смене знака от положительного к отрицательному, то острые углы между осевыми векторами сменяются

на тупые, следовательно, трансляционные векторы будут минимальными. Для наглядного представления проведенных преобразований в методе используется четырехугольник Делоне (рис. 29). Вершины соответствуют осевым векторам элементарной ячейки. Отрезки, соединяющие вершины, соответствуют скалярным произведениям векторов, которые ограничивают эти отрезки. На рис. 29 представлены исходное распределение векторов по вершинам четырехсторонника, а также после преобразования (101). Значения соответствующих векторов в вершинах и скалярных произведений по сторонам четырехсторонника приведены на рис. 29.

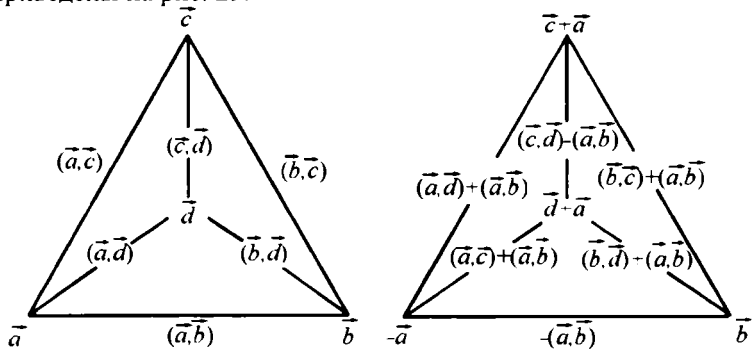
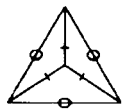
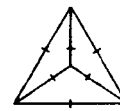
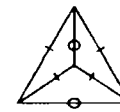
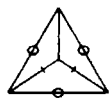
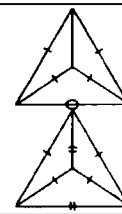
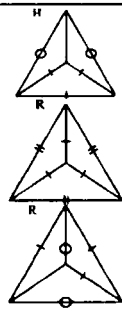
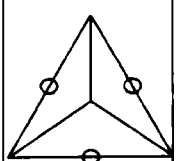
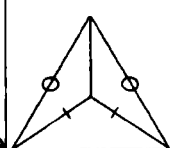
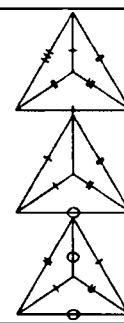


Рис. 29. Четырехугольник Делоне: а – до преобразования; б – после преобразования осевых векторов

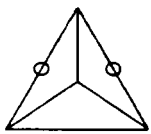
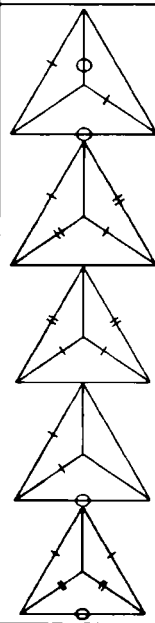
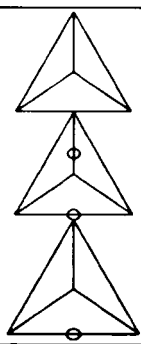
Каждому из 14 типов пространственных решеток Браве (табл. 9) соответствует специальный тип четырехсторонников Делоне, которые приведены в табл. 11. Решетки Браве были классифицированы на 24 возможных четырехсторонника. Если решетка примитивна, то одна из ячеек может быть принята как элементарная. Если же она не примитивна, то необходимо преобразовать ячейку Делоне в подходящую центрированную элементарную ячейку. Данное преобразование осуществляется с помощью формул, приведенных в табл. 12–19. Окончательно приведенный четырехсторонник следует сравнить с табл. 11, в которой приведены 24 возможных случая четырехсторонников.

Таблица 11

Специальные типы четырехсторонников Делоне

Кристаллическая система	Тип решетки			
	Примитивная	Бокоцентрированная (*C*)	Объемноцентрированная (*I*)	Гранецентрированная (*F*)
Кубическая				
Тетрагональная				
Гексагональная				
Ромбическая				

Окончание табл. 11

	Тип решетки			
	Примитивная	Бокоцентрированная (*C*)	Объемноцентрированная (*I*)	Гранецентрированная (*F*)
Моноклинная				
Триклинная				

При этом необходимо учитывать присутствие нулей на диаграммах. Присутствие нулей приводит к неопределенностям в выборе направления для двух векторов, скалярное произведение которых равно нулю. С помощью формул, указанных в таблицах, четырехсторонники преобразуются в элементарные ячейки.

Рассмотрим как подход, предложенный Делоне работает на примере соединения $MgWO_4$ [7]. Даны параметры решетки, которые были найдены с помощью преобразования Ито, и которые равны:

$$\begin{aligned} |\vec{a}| &= 0,4693 \text{ нм}, \quad \alpha = 131°00' \\ |\vec{b}| &= 0,4936 \text{ нм}, \quad \beta = 89°34' \\ |\vec{c}| &= 0,7524 \text{ нм}, \quad \alpha = 90°40'. \end{aligned} \qquad (104)$$

Найдем исходные значения (рис. 29, *а*) параметров, входящих в приведение Делоне:

$$|\vec{a}|^2 = (\vec{a},\vec{a}) = 0,4693^2 = 0,2202,$$

$$|\vec{b}|^2 = (\vec{b},\vec{b}) = 0,4936^2 = 0,2436,$$

$$|\vec{c}|^2 = (\vec{c},\vec{c}) = 0,7524^2 = 0,5661,$$

$$\begin{aligned} (\vec{a},\vec{b}) &= |\vec{a}||\vec{b}|\cos\gamma = 0,4693 \cdot 0,4936(-0,0116) = -0,0027, \\ (\vec{b},\vec{c}) &= |\vec{b}||\vec{c}|\cos\alpha = 0,4936 \cdot 0,7524(-0,6561) = -0,2437, \\ (\vec{c},\vec{a}) &= |\vec{c}||\vec{a}|\cos\beta = 0,7524 \cdot 0,4693 \cdot 0,0076 = 0,0027 \end{aligned} \qquad (105)$$

Таблица 12

Определение параметров ячейки в кубической системе

	Примитивная	ОЦК	ГЦК
Кубическая	$\|\vec{a}\| = \|\vec{b}\| = \|\vec{c}\| =$ $= \sqrt{-(\vec{a},\vec{d})}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$\|\vec{a}\| = \|\vec{b}\| = \|\vec{c}\| =$ $= 2\sqrt{-(\vec{a},\vec{d})}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$\|\vec{a}\| = \|\vec{b}\| = \|\vec{c}\| =$ $= \sqrt{-(\vec{a},\vec{d})}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Таблица 13

Определение параметров ячейки в тетрагональной системе

	Примитивная	ОЦК
Тетрагональная	$\lvert\vec{a}\rvert = \lvert\vec{b}\rvert = \sqrt{-(\vec{a},\vec{d})}$ $\lvert\vec{c}\rvert = \sqrt{-(\vec{c},\vec{d})}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$\lvert\vec{a}\rvert = \lvert\vec{b}\rvert = \sqrt{-2(\vec{a},\vec{b}) - 2(\vec{a},\vec{d})}$ $\lvert\vec{c}\rvert = 2\sqrt{-(\vec{a},\vec{d})}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Таблица 14

Определение параметров ячейки в гексагональной системе

	Примитивная		
Гексагональная	$\lvert\vec{a}\rvert = \lvert\vec{b}\rvert = \sqrt{-2(\vec{a},\vec{d})}$ $\lvert\vec{c}\rvert = \sqrt{-(\vec{c},\vec{d})}$ $\alpha = \beta = 90^0, \gamma = 120°$	$\lvert\vec{a}\rvert = \sqrt{-(\vec{a},\vec{d}) - 2(\vec{a},\vec{b})}$ $\alpha = \arccos\frac{-(\vec{a},\vec{b})}{-(\vec{a},\vec{d}) - 2(\vec{a},\vec{b})}$	$\lvert\vec{a}\rvert = \sqrt{-(\vec{a},\vec{d}) - 2(\vec{a},\vec{c})}$ $\alpha = \arccos\frac{-(\vec{a},\vec{c})}{-(\vec{a},\vec{d}) - 2(\vec{a},\vec{c})}$

Таблица 15

Определение параметров ячейки в орторомбической системе

	Примитивная	Бокоцентрированная (С)	ГЦК
Орторомбическая	$\lvert\vec{a}\rvert = \sqrt{-(\vec{a},\vec{d})}$ $\lvert\vec{b}\rvert = \sqrt{-(\vec{b},\vec{d})}$ $\lvert\vec{c}\rvert = \sqrt{-(\vec{c},\vec{d})}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$\lvert\vec{a}\rvert = \sqrt{-2(\vec{a},\vec{d}) - 4(\vec{a},\vec{b})}$ $\lvert\vec{b}\rvert = \sqrt{-2(\vec{a},\vec{d})}$ $\lvert\vec{c}\rvert = \sqrt{-(\vec{c},\vec{d})}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$\lvert\vec{a}\rvert = \sqrt{-4(\vec{a},\vec{d}) - 4(\vec{a},\vec{b})}$ $\lvert\vec{b}\rvert = \sqrt{-4(\vec{a},\vec{d}) - 4(\vec{c},\vec{b})}$ $\lvert\vec{c}\rvert = \sqrt{-4(\vec{a},\vec{d})}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Таблица 16

Определение параметров ячейки в орторомбической системе (продолжение)

	ОЦК		
Орторомбическая	$\lvert\vec{a}\rvert = \sqrt{-2(\vec{a},\vec{b}) - 2(\vec{a},\vec{d})}$ $\lvert\vec{b}\rvert = \sqrt{-2(\vec{a},\vec{d}) - 2(\vec{c},\vec{a})}$ $\lvert\vec{c}\rvert = \sqrt{-2(\vec{c},\vec{a}) - 2(\vec{a},\vec{b})}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$\lvert\vec{a}\rvert = \sqrt{-2(\vec{b},\vec{d})}$ $\lvert\vec{b}\rvert = \sqrt{-2(\vec{a},\vec{d})}$ $\lvert\vec{c}\rvert = \sqrt{-2(\vec{a},\vec{d}) - 2(\vec{b},\vec{d}) - 2(\vec{c},\vec{d})}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$\lvert\vec{a}\rvert = \sqrt{-2(\vec{c},\vec{a})}$ $\lvert\vec{b}\rvert = \sqrt{-2(\vec{a},\vec{d})}$ $\lvert\vec{c}\rvert = \sqrt{-2(\vec{c},\vec{a}) - 2(\vec{a},\vec{d})}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Таблица 17

Определение параметров ячейки в моноклинной системе

	Бокоцентрированная	
Моноклинная	$\lvert\vec{a}\rvert = \sqrt{-2(\vec{c},\vec{a}) - 2(\vec{a},\vec{d})}$ $\lvert\vec{b}\rvert = \sqrt{-2(\vec{c},\vec{a}) - 2(\vec{c},\vec{d})}$ $\lvert\vec{c}\rvert = \sqrt{-2(\vec{c},\vec{a}) - 2(\vec{a},\vec{d})}$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = \arccos\dfrac{2(\vec{c},\vec{a})}{\lvert\vec{a}\rvert\lvert\vec{b}\rvert}$	$\lvert\vec{a}\rvert = \sqrt{-4(\vec{c},\vec{d}) - 4(\vec{b},\vec{c})}$ $\lvert\vec{b}\rvert = \sqrt{-(\vec{b},\vec{d}) - (\vec{b},\vec{c})}$ $\lvert\vec{c}\rvert = \sqrt{-2(\vec{a},\vec{d})}$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = \arccos\dfrac{2(\vec{b},\vec{c})}{\lvert\vec{a}\rvert\lvert\vec{b}\rvert}$
	$\lvert\vec{a}\rvert = \sqrt{-4(\vec{c},\vec{d}) - 4(\vec{b},\vec{c})}$ $\lvert\vec{b}\rvert = \sqrt{-(\vec{b},\vec{d}) - (\vec{b},\vec{c})}$ $\lvert\vec{c}\rvert = \sqrt{-2(\vec{a},\vec{d})}$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = \arccos\dfrac{2(\vec{c},\vec{a})}{\lvert\vec{a}\rvert\lvert\vec{b}\rvert}$	$\lvert\vec{a}\rvert = \sqrt{-4(\vec{b},\vec{c}) - 2(\vec{c},\vec{a})}$ $\lvert\vec{b}\rvert = \sqrt{-(\vec{b},\vec{c}) - (\vec{a},\vec{d})}$ $\lvert\vec{c}\rvert = \sqrt{-2(\vec{c},\vec{a})}$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = \arccos\dfrac{2(\vec{b},\vec{c})}{\lvert\vec{a}\rvert\lvert\vec{b}\rvert}$

Таблица 18

Определение параметров ячейки в моноклинной системе (продолжение)

	Примитивная	ОЦК
Моноклинная	$\lvert\vec{a}\rvert = \sqrt{-(\vec{a},\vec{d}) - (\vec{a},\vec{b})}$ $\lvert\vec{b}\rvert = \sqrt{-(\vec{a},\vec{b}) - (\vec{b},\vec{d})}$ $\lvert\vec{c}\rvert = \sqrt{-(\vec{c},\vec{d})}$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = \arccos\dfrac{(\vec{a},\vec{b})}{\lvert\vec{a}\rvert\lvert\vec{b}\rvert}$	$\lvert\vec{a}\rvert = \sqrt{-2(\vec{c},\vec{a}) - 2(\vec{a},\vec{d}) - 2(\vec{c},\vec{d})}$ $\lvert\vec{b}\rvert = \sqrt{-2(\vec{c},\vec{a}) - (a,b) - (\vec{c},\vec{d})}$ $\lvert\vec{c}\rvert = \sqrt{-2(\vec{c},\vec{a}) - 2(\vec{a},\vec{d})}$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = \arccos\dfrac{2(\vec{c},\vec{a}) + 2(\vec{c},\vec{d})}{\lvert\vec{a}\rvert\lvert\vec{b}\rvert}$

Таблица 19

Определение параметров ячейки в триклинной системе

	Примитивная		
Триклинная	$\lvert\vec{a}\rvert = \sqrt{-(\vec{a},\vec{d}) - (\vec{c},\vec{a})}$ $\lvert\vec{b}\rvert = \sqrt{-(\vec{b},\vec{d}) - (\vec{b},\vec{c})}$ $\lvert\vec{c}\rvert = \sqrt{-(\vec{b},\vec{c}) - (\vec{c},\vec{a})}$ $\alpha = \arccos\frac{(\vec{b},\vec{c})}{bc}$ $\beta = \arccos\frac{(\vec{c},\vec{a})}{\lvert\vec{c}\rvert\lvert\vec{a}\rvert}$ $\gamma = 90°$	$\lvert\vec{a}\rvert = \sqrt{-(\vec{a},\vec{b}) - (\vec{a},\vec{d}) - (\vec{c},\vec{a})}$ $\lvert\vec{b}\rvert = \sqrt{-(\vec{a},\vec{b}) - (\vec{b},\vec{d}) - (b,c)}$ $\lvert\vec{c}\rvert = \sqrt{-(\vec{b},\vec{c}) - (\vec{c},\vec{d}) - (\vec{c},\vec{a})}$ $\alpha = \arccos\frac{(\vec{b},\vec{c})}{\lvert\vec{b}\rvert\lvert\vec{c}\rvert}$ $\beta = \arccos\frac{(\vec{c},\vec{a})}{\lvert\vec{c}\rvert\lvert\vec{a}\rvert}$ $\gamma = \arccos\frac{(\vec{a},\vec{b})}{\lvert\vec{a}\rvert\lvert\vec{b}\rvert}$	$\lvert\vec{a}\rvert = \sqrt{-(\vec{a},\vec{d}) - (\vec{c},\vec{a})}$ $\lvert\vec{b}\rvert = \sqrt{-(\vec{b},\vec{d}) - (\vec{b},\vec{c})}$ $\lvert\vec{c}\rvert = \sqrt{-(\vec{b},\vec{c}) - (\vec{c},\vec{d}) - (\vec{c},\vec{a})}$ $\alpha = \arccos\frac{(\vec{b},\vec{c})}{\lvert\vec{b}\rvert\lvert\vec{c}\rvert}$ $\beta = \arccos\frac{(\vec{c},\vec{a})}{\lvert\vec{c}\rvert\lvert\vec{a}\rvert}$ $\gamma = 90°$

Для определения скалярных произведений $(\vec{a},\vec{d})$, $(\vec{b},\vec{d})$, $(\vec{c},\vec{d})$ воспользуемся следующими формулами:

$$\begin{aligned}(\vec{a},\vec{a}+\vec{b}+\vec{c}+\vec{d}) &= 0,\\ (\vec{b},\vec{a}+\vec{b}+\vec{c}+\vec{d}) &= 0,\\ (\vec{c},\vec{a}+\vec{b}+\vec{c}+\vec{d}) &= 0.\end{aligned} \qquad (106)$$

При расчете выражения (106) было учтено, что суммарный вектор равен нулю согласно выражению (99). Из равенств (106) после подстановки параметров элементарных ячеек следует, что

$$\begin{aligned}(\vec{a},\vec{d}) &= -\lvert\vec{a}\rvert^2 - (\vec{a},\vec{b}) - (\vec{a},\vec{c}) =\\ &= -0,2202 + 0,0027 - 0,0027 = -0,2202\ ,\\ (\vec{b},\vec{d}) &= -(\vec{a},\vec{b}) - \lvert\vec{b}\rvert^2 - (\vec{b},\vec{c}) =\\ &= 0,0027 - 0,2436 + 0,2437 = 0,0028,\\ (\vec{c},\vec{d}) &= -(\vec{c},\vec{a}) - (\vec{c},\vec{b}) - \lvert\vec{c}\rvert^2 =\\ &= -0,0027 + 0,2437 - 0,5661 = -0,3251.\end{aligned} \qquad (107)$$

Значения скаляров в выражениях (105) и (107) подставляют на соответствующие места в четырехстороннике Делоне (рис. 30).

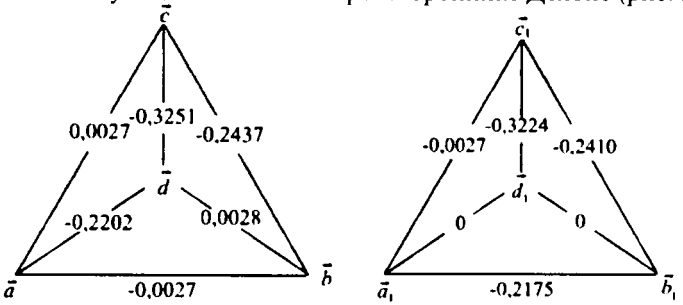


Рис. 30. Четырехсторонник Делоне для сплава MgWO4: а – до преобразования; б – после преобразования осевых векторов

В примере для проведения преобразования воспользуемся следующим набором осевых векторов (см. формулу (100)):

$$\vec{a}_1 = -\vec{a};\ \vec{b}_1 = (\vec{b}+\vec{a});\ \vec{c}_1 = \vec{c};\ \vec{d}_1 = (\vec{d}+\vec{a}).$$

Найдем шесть скалярных произведений осевых векторов, в которых учитываются численные значения, найденные в (105, 107)

$$(\vec{a}_1,\vec{b}_1) = (\vec{a},\vec{c}) + (\vec{a},\vec{d}) = -0,2175;$$

$$(\vec{a}_1,\vec{c}_1) = -(\vec{a},\vec{c}) = -0,0027;$$

$$(\vec{a}_1,\vec{d}_1) = (\vec{a},\vec{b}) + (\vec{a},\vec{c}) = 0;$$

$$(\vec{b}_1,\vec{c}_1) = (\vec{b},\vec{c}) + (\vec{a},\vec{c}) = -0,241;$$

$$(\vec{b}_1,\vec{d}_1) = (\vec{b},\vec{d}) - (\vec{a},\vec{c}) \approx 0;$$

$$(\vec{c}_1,\vec{d}_1) = (\vec{c},\vec{d}) + (\vec{a},\vec{c}) = -0,3224.$$

На рис. 30 приведены расчетные значения скалярных произведений до и после преобразования осей. Как видно, скалярные произведения отрицательны или, по крайней мере, равны нулю.

При сравнении приведенного четырехсторонника с 24 табличными случаями (табл. 11), кажется, что соответствие не достигнуто. Однако четырехсторонник примитивной моноклинной решетки имеет такую же симметрию, как и представленный на рис. 30, *б*. Два его смежных ребра имеют нулевые скалярные

произведения. Можно найти проекцию четырехсторонника на одну из его сторон. Для этого осуществляется поворот фигуры-таким образом, чтобы смежные стороны с нулевыми скалярами находились на сторонах, соответствующих моноклинной примитивной решетке (рис. 31). В результате поворота фигуры, как показано на рис. 31, четырехсторонник совпадает с моноклинной примитивной решеткой, указанной в табл. 11.

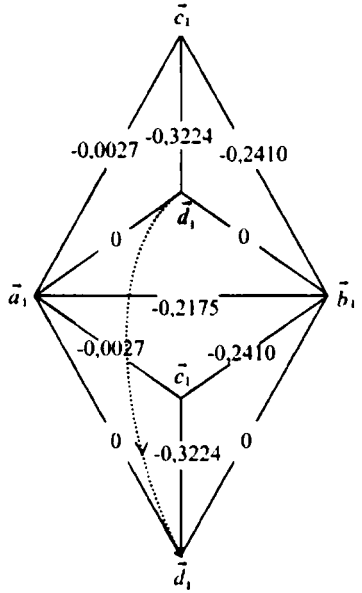


Рис. 31. Четырехсторонник Делоне для сплава MgWO4 после преобразования осевых векторов

Получив приведенный четырехсторонник, на следующем этапе выбирают элементарную ячейку. Ось $\vec{d}_1$ составляет прямые углы с осями $\vec{a}_1$ и $\vec{b}_1$, что устанавливается из нулевых значений $(\vec{d}_1, \vec{a}_1) = 0$, $(\vec{d}_1, \vec{b}_1) = 0$, рис. 30 б. В качестве третьего некомпланарного вектора в решетке, следовательно, необходимо выбрать вектор $\vec{d}_1$. Тогда тройка некомпланарных векторов $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, которая приведена в табл. 18 видоизменяется в тройку векторов $\vec{a}_1$, $\vec{b}_1$, $\vec{d}_1$.

В соответствии с формулами для моноклинной примитивной решетки (табл. 18) можно установить новые длины осевых векторов $\vec{a}_1$, $\vec{b}_1$, $\vec{d}_1$ по следующим формулам

$$|\vec{a}_1| = \sqrt{(\vec{a}_1,\vec{a}_1)} = \sqrt{-(\vec{a}_1,\vec{b}_1)-(\vec{a}_1,\vec{c}_1)-(\vec{a}_1,\vec{d}_1)} = \sqrt{-(\vec{a}_1,\vec{b}_1)-(\vec{a}_1,\vec{c}\ )} =$$

$$= \sqrt{0,2175+0,0027} = 0,469 \text{ нм},$$

$$|\vec{d}_1| = \sqrt{(\vec{d}_1,\vec{d}_1)} = \sqrt{-(\vec{d}_1,\vec{a}_1)-(\vec{d}_1,\vec{b}_1)-(\vec{d}_1,\vec{c}_1)} =$$

$$= \sqrt{0-0-(\vec{d}_1,\vec{c}_1)} = \sqrt{0,3224} = 0,568 \text{ нм},$$

$$|\vec{b}_1| = \sqrt{(\vec{b}_1,\vec{b}_1)} = \sqrt{-(\vec{b}_1,\vec{a}_1)-(\vec{b}_1,\vec{c}_1)-(\vec{b}_1,\vec{d}_1)} = \sqrt{-(\vec{b}_1,\vec{a}_1)-(\vec{b}_1,\vec{c}_1)-0} =$$

$$= \sqrt{0,2175+0,241} = 0,677 \text{ нм}.$$

Угол моноклинности представляет собой тупой угол между векторами $\vec{a}_1$ и $\vec{b}_1$, который равен

$$\gamma = \arccos\frac{(\vec{a}_1,\vec{b}_1)}{|\vec{a}_1||\vec{b}_1|} = \frac{-0,2175}{0,469\cdot 0,677} = \arccos(-0,6850) = 133°24'.$$

Таким образом, установлено, что анализируемая элементарная ячейка является моноклинной примитивной с параметрами $|\vec{a}_1| = 0,469$ нм, $|\vec{d}_1| = 0,568$ нм, $|\vec{b}_1| = 0,677$ нм и углом моноклинности $\gamma = 133°24'$.

Заключение

Таким образом, процедура индицирования кристаллической решетки исследуемого образца в существенной степени зависит от исходного знания пространственной сингонии образца. Для известной решетки алгоритм индицирования сводится к последовательному сравнению квадратичных форм, рассчитанных для всех возможных индексов плоскостей отражения каждой пространственной группы и экспериментально найденных значений $\sin^2\theta_{hk\ell}$. Индицирование рефлекса будет правильным, если эта разность окажется минимальной. В случае неизвестной элементарной ячейки процедура индицирования существенно усложняется. В этом случае привлекаются методы Липсона, Ито, а также метод приведения Делоне.

ГЛАВА 4
ПРЕЦИЗИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ

Рассматриваются различные методы определения параметров элементарной ячейки кристаллических структур разных сингоний. Обсуждаются источники возникновения погрешностей измерения межплоскостных расстояний при проведении эксперимента, а также методики их оценок. Относительно подробно рассмотрено влияние различных факторов, приводящих к ошибкам измерения межплоскостных расстояний. Анализируется также методика минимизации влияния ошибок на измерение межплоскостных расстояний, и, следовательно, определение параметров элементарной ячейки. Подчеркивается, что важнейшим результатом метода рентгеноструктурного анализа является прецизионное определение периодов элементарной ячейки.

4.1. Источники погрешностей в определении межплоскостных расстояний

Для анализа погрешностей в определении параметров элементарных ячеек используется формула Вульфа–Брегга (41): $2\sin\theta = \lambda/d_{hk\ell}$.

Малая погрешность при определении угла θ вследствие неточности измерений приведет к малому изменению правой стороны уравнения Вульфа–Брегга, откуда следует, что $\Delta\sin\theta = \Delta(\lambda/2d_{hk\ell})$. Найдем приращения обеих сторон уравнения, полагая, что длина волны λ рентгеновского излучения не изменяется. Тогда

$$\cos\theta\Delta\theta = -(\lambda/2(d_{hk\ell})^2)\Delta d_{hk\ell}.$$

Подставим $\sin\theta = \lambda/2d_{hk\ell}$ из уравнения Вульфа–Брегга:

$$\cos\theta\Delta\theta = -\sin\theta(1/(d_{hk\ell})\Delta d_{hk\ell}.$$

Следовательно,

$$\frac{\Delta d_{hk\ell}}{d_{hk\ell}} = -\mathrm{ctg}\theta\Delta\theta . \qquad (108)$$

Из формулы (108) следует, что ошибка в определении межплоскостного расстояния зависит от угла θ. Межплоскостное расстояние $d_{hk\ell}$, найденное при больших углах θ, оказывается более точным.

Выделяются три рода ошибок, приводящих к погрешностям при определении межплоскостных расстояний:

1. Погрешности, связанные с определением положения рентгеновских линий на дифрактограмме.

2. Погрешности измерения, обусловленные геометрией съемки.

3. Погрешности, связанные с физическими факторами.

Ошибки первого рода относятся к случайным, а второго и третьего рода – к систематическим. К случайным ошибкам могут быть отнесены непредвиденные изменения настройки приборов, температуры, работы электронной схемы, положения щелей, угловые смещения, сдвиги счетчика, изменения напряжения сети, а также режима работы рентгеновской трубки, статистические ошибки, связанные с особенностями приготовления образцов для рентгеноструктурных исследований. К систематическим погрешностям могут быть отнесены смещения центра тяжести дифракционной линии от истинного значения за счет некорректной настройки гониометра дифрактометра, которые могут быть оценены по формуле

$$\Delta\theta_c = -\frac{\gamma^2 \mathrm{ctg}\theta}{12},$$

где γ – горизонтальная расходимость рентгеновского излучения. Погрешность определения в этом случае пропорциональна

$$\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hk\ell}} \sim \mathrm{ctg}^2\theta \sim \cos^2\theta .$$

Смещение плоскости образца от оси гониометра приводит к смещению центра тяжести рентгеновской линии, которое в этом случае равно

$$\Delta\theta_c = \frac{s \cdot \cos\theta}{R},$$

где s – смещение плоскости образца от оси гониометра; R – радиус круга гониометра. Погрешность, связанная со смещением плоскости образца, равна

$$\frac{\Delta d_{hk\ell}}{d_{hk\ell}} \sim \cos\theta \mathrm{ctg}\theta \sim \cos^2\theta.$$

Погрешность, связанная с проникновением рентгеновских лучей вглубь кристалла или поглощением, которое в свою очередь приводит к смещению центра тяжести, равна

$$\Delta\theta_c = -\frac{\sin 2\theta}{4\mu R},$$

где μ – линейный коэффициент поглощения. Тогда погрешность есть

$$\frac{\Delta d_{hk\ell}}{d_{hk\ell}} \sim \sin 2\theta \mathrm{ctg}\theta \sim \cos^2\theta.$$

Неточная установка нулевого положения счетчика приводит к погрешности

$$\frac{\Delta d_{hk\ell}}{d_{hk\ell}} \sim \mathrm{ctg}\theta.$$

Вертикальная расходимость первичного и дифрагированного излучений приводит к смещению центра тяжести, которое определяется следующим образом:

$$\Delta\theta_c = Q_1 \mathrm{ctg}2\theta + Q_2 \mathrm{cosec}2\theta,$$

где $Q_1 = \frac{H_f^2 + H_c^2 + H_p^2}{48R^2}$, $Q_2 = \frac{H_p^2}{24R^2}$ и H_f, H_c, H_p – высота проекции фокуса трубки, освещенной части образца и щели соответственно. Погрешность в этом случае равна

$$\frac{\Delta d_{hk\ell}}{d_{hk\ell}} = \frac{Q_1 + Q_2}{2}\sin^2\theta.$$

Неоднородное расширение профиля дифракционной линии происходит из-за спектральной дисперсии (большее уширение со стороны высоких значений θ и меньшее – со стороны низких значений θ). Дисперсия определяется как

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{1}{2d_{hk\ell}\cos\theta} = \frac{\mathrm{tg}\theta}{\lambda},$$

погрешность определяется выражением

$$\frac{\Delta d_{hk\ell}}{d_{hk\ell}} \sim \mathrm{tg}^3\theta.$$

Искажение формы линии из-за изменения значений множителей Лоренца и поляризации происходит в пределах дифракционной линии. Это приводит к следующей погрешности:

$$\frac{\Delta d_{hk\ell}}{d_{hk\ell}} \sim \mathrm{tg}^3\theta.$$

Как видно, первые четыре погрешности пропорциональны $\cos^2\theta$ и уменьшаются с ростом угла θ. Последние три погрешности не уменьшаются с приближением θ к 90° и должны вычисляться: пятая – для данной геометрии съемки, последние две – для каждой линии дифрактограммы.

4.2. Определение межплоскостных расстояний

Из условия Вульфа–Брэгга (41) следует, что погрешность в определении межплоскостного расстояния $d_{hk\ell}$ и любых других размеров элементарной ячейки зависит от точности измерений угла дифракции θ и длины волны λ. Многие длины волн характеристического излучения известны с погрешностью 0,002 %. В то же время длины волн $Cu_{K\alpha}$ и $Fe_{K\alpha}$ измерены с погрешностью 0,0005 %. Очевидно, что периоды решетки не могут быть определены с точностью, превышающей точность измерения длины волны. Отметим, что выражение (108) получено без учета погрешности в определении длины волны.

Как следует из соотношения (108), при данном значении угла дифракции θ погрешность $\frac{\Delta d_{hk\ell}}{d_{hk\ell}}$ тем меньше, чем точнее определяется брэгговский угол. Из выражения (108) легко получить, что если $\Delta\theta < 0{,}05°$, то при углах $\theta > 60°$ погрешность $\frac{\Delta d_{hk\ell}}{d_{hk\ell}} \leq 0{,}01$ %, поэтому область углов $\theta > 60°$ называется пре-

цизионной. В этой области и следует получать дифракционные линии при точных определениях периодов решетки. Расположения дифракционных линий в прецизионной области углов добиваются подбором длины волны характеристического рентгеновского излучения.

4.2.1. Прецизионное определение параметров элементарной ячейки при помощи графической экстраполяции

Увеличение точности измерений при графической экстраполяции связано с уменьшением случайных ошибок и с учетом систематических погрешностей. Анализ систематических погрешностей показывает, что большинство этих погрешностей стремятся к нулю при приближении к значению $\theta = 90°$. Экспериментально измерить отвечающее этому углу межплоскостное расстояние невозможно, поэтому его находят экстраполяцией при использовании значений $d_{hk\ell}$, найденных из измерений регистрируемых на дифрактограммах линий. Метод графической экстраполяции основан на изучении зависимости систематических погрешностей определения межплоскостных расстояний $d_{hk\ell}$ от угла θ и подборе такой экстраполяционной функции, чтобы эта зависимость была линейной.

При применении этих методов величина периода решетки $|\vec{a}|$ определяется не по одной, а по нескольким линиям на дифрактограмме. В общем случае расчет ведется в следующей последовательности:

а) определяют период решетки $|\vec{a}|$ по нескольким линиям;

б) строят график зависимости между величинами периода решетки $|\vec{a}|$ и значениями функции от различных специально подобранных функций на основе $\cos\theta$ [1];

в) полученный график аппроксимируют прямой и экстраполируют к области $\theta = 90°$.

Различными исследователями было предложено несколько экстраполяционных функций в зависимости от метода съемки дифрактограммы, учитывающих различные систематические погрешности. Выбор метода экстраполяции определяется также расположением линий на дифрактограмме исследуемого вещества.

Приведем и опишем наиболее широко используемы методы.

Экстраполяция с использованием функции $f = \cos^2\theta$.

Эту экстраполяцию проводят при определении периодов решетки с помощью дифрактометра, так как большинство инструментальных погрешностей пропорционально этой функции. Применение этого метода дает хорошие результаты тогда, когда на дифрактограмме имеется 4–5 линий в интервале $\theta = 60°– 80°$ и есть хотя бы одна хорошо определяемая линия с углом $\theta > 80°$. Если эти условия соблюдены, то относительная погрешность может составить $\frac{\Delta d_{hk\ell}}{d_{hk\ell}} = 0,0002$.

Экстраполяция с использованием функции

$f = \frac{1}{2} \times \times \left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta} \right)$. В этой функции не учитывается погрешность эксцентриситета, так как в современных камерах погрешность автоматически устраняется. Зависимость $f = \frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta} \right)$ была выведена для цилиндрических образцов со средним поглощением при экспоненциальном распределении интенсивности в фокусе трубки. Эта функция при указанных условиях линейна в интервале углов $\theta = 30°– 90°$. Рассматриваемую экстраполяцию удобно проводить в тех случаях, когда на дифрактограмме имеется достаточное число линий при углах $\theta > 30°$, что в принципе позволяет провести более точную экстраполяцию, чем по функции $f = \cos^2\theta$.

Кроме того, этот метод применим для кристаллов некубических систем. Если в интервале углов $\theta = 30°– 90°$ имеется несколько отражений от плоскостей с индексами (h00), (0k0), (00ℓ), то строят два или три экстраполяционных графика в зависимости от функции $f = \frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$ для определения параметров решетки $|\vec{a}|$, $|\vec{b}|$, $|\vec{c}|$. В других случаях можно использовать другие методы, например, для поликристаллов тетрагональной и гексагональной сингоний – графический метод последовательных приближений. На первоначальном этапе производится индицирование дифрактограммы. Вычисляется некоторое приближенное значение $|\vec{a}|/|\vec{c}|$. Затем, используя полученное значение $|\vec{a}|/|\vec{c}|$, проводят экстраполяцию по отражениям с большими индексами hk для параметра $|\vec{a}|$. Для параметра $|\vec{c}|$ экстраполяция производится по отражениям с большими индексами ℓ. Найденные значения $|\vec{a}|$ и $|\vec{c}|$ используют для уточненного отношения $|\vec{a}|/|\vec{c}|$. Экстраполяцию повторяют до тех пор, пока параметры $|\vec{a}|$ и $|\vec{c}|$ не становятся постоянными.

Реже используют экстраполяционные функции вида: а) $f = (\pi/2 - \theta)\mathrm{ctg}2\theta$; б) $f = \mathrm{tg}2\theta \cdot \mathrm{ctg}\theta$. Их рекомендуется использовать для дифрактограмм, полученных в фокусирующих симметричных цилиндрических камерах обратной съемки.

Основным недостатком графических методов экстраполяции является то обстоятельство, что нельзя подобрать экстраполяционную функцию, исключающую все систематические погрешности. Существенно ограничивает область применения графических методов экстраполяции и тот факт, что они могут быть использованы, в основном, для определения периодов решетки кубических кристаллов.

4.2.2. Прецизионное определение параметров элементарной ячейки при помощи аналитических методов экстраполяции

Методы графической экстраполяции применимы, в основном, для определения периодов решетки кубических кристаллов. В основе аналитических методов экстраполяции лежат статистические методы оценки числовых параметров, такие как метод максимального правдоподобия, метод моментов, метод наименьших квадратов. Из перечисленных методов наиболее широкое распространение получил метод наименьших квадратов. Метод наименьших квадратов может быть применен для расчетов дифрактограмм кристаллов, не относящихся к кубическим. Это связано с тем, что данный метод может использоваться, в отличие от других, и в тех случаях, когда случайные наблюдения необязательно одинаково распределены и независимы.

В случае определения параметров кристаллической решетки суть метода наименьших квадратов можно сформулировать следующим образом: необходимо подобрать такие параметры элементарной ячейки, чтобы сумма квадратов случайных отклонений была наименьшей. Рассмотрим содержание метода наименьших квадратов.

Полагаем, что ряд измерений можно выразить линейными уравнениями

$$a_1 x + b_1 y + \ldots = n_1 + \varepsilon_1,$$

$$a_2 x + b_2 y + \ldots = n_2 + \varepsilon_2,$$

$$a_3 x + b_3 y + \ldots = n_3 + \varepsilon_3 \text{ и т. д.},$$

где x, y, ... – вычисляемые параметры; n_1, n_2, ... – результаты измерений; ε_1, ε_2, ... – случайные ошибки измерений. Наиболее удовлетворительным рядом вычисляемых параметров будет такой, который дает минимальное значение суммы квадратов ошибок (метод наименьших квадратов). Как показано в п. 4.1, зависимость ряда существенных систематических погрешностей пропорциональна функции $f = \cos^2\theta$. Введем обозначение

$$\Delta d_{hk\ell} / d_{hk\ell} = D' \cos^2\theta, \qquad (109)$$

где D' – постоянная величина (при углах $\theta > 60°$). Возводя уравнение Вульфа–Брегга (41) $2\sin\theta = \lambda / d_{hk\ell}$ в квадрат и затем логарифмируя, получим

$$2\ln d_{hk\ell} = 2\ln(\lambda/2) - \ln\sin^2\theta. \qquad (110)$$

Дифференцируя выражение (110) при условии, что λ постоянная величина, находим

$$2\Delta d_{hk\ell} / d_{hk\ell} = -\Delta\left(\sin^2\theta\right)/\sin^2\theta. \qquad (111)$$

Подставим в (111) выражение $\Delta d_{hk\ell} / d_{hk\ell}$ из формулы (109) и получим:

$$2D'\cos^2\theta = -\Delta\left(\sin^2\theta\right)/\sin^2\theta$$

или

$$\Delta\sin^2\theta = -2D'\cos^2\theta\cdot\sin^2\theta = -D\sin^2 2\theta,$$

где $D = 2D'$. Систематическая погрешность может быть любого знака, поэтому

$$\Delta\sin^2\theta = \pm D\sin^2 2\theta. \qquad (112)$$

Если считать, что систематические погрешности пропорциональны функции $f = \frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$, тогда

$$\Delta\sin^2\theta = \pm E\left(\frac{\sin^2\theta}{\theta} + \frac{\sin^2 2\theta}{\sin\theta}\right),$$

где E – постоянная.

Если кристаллы относятся к кубической сингонии, тогда

$$\sin^2\theta = A(h^2 + k^2 + \ell^2), \qquad (113)$$

где $A = \frac{\lambda^2}{4|\bar{a}|^2}$. Систематическая ошибка определяется выражением (112), тогда (113) может быть представлена в виде:

$$\sin^2\theta - \Delta\sin^2\theta = A(h^2 + k^2 + \ell^2), \qquad (114)$$

или

$$\sin^2\theta = A(h^2 + k^2 + \ell^2) + D\sin^2 2\theta.$$

Обозначим $h^2+k^2+\ell^2=\alpha$, $10\sin^2\theta=\beta$ (численное значение 10 введено для того, чтобы α и β были одного порядка). Тогда

$$\sin^2\theta = \alpha A + \beta D. \qquad (115)$$

Полученное уравнение связывает известное значение коэффициента α, которое определяется при индицировании, экспериментальное значение угла θ и систематическую погрешность $\Delta\sin^2\theta$ в выражении (114). Так как в (115) расчетное (выражение, находящееся справа в (115)), и экспериментальное ($\sin^2\theta$) не совпадают из-за случайных погрешностей, то

$$\alpha_1 A + \beta_1 D - \sin^2\theta_1 = \varepsilon_1, \qquad (116)$$

где ε_1 – случайная погрешность. Согласно методу наименьших квадратов, наиболее точными значениями параметров A и D являются такие, которые соответствуют минимальной сумме квадратов случайных погрешностей. Уравнения вида (116) соответствуют брегговским рефлексам. Возведем уравнения в квадрат и запишем эти равенства для всех линий, тогда

$$\sum_i (\alpha_i A + \beta_i D - \sin^2\theta_i)^2 = \sum_i \varepsilon_i^2 .$$

Чтобы $\sum_i \varepsilon_i^2$ была минимальной, первые производные по A и D должны быть равны нулю, т. е.

$$\frac{\partial}{\partial A}\left(\sum_i \varepsilon_i^2\right) = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial D}\left(\sum_i \varepsilon_i^2\right) = 0,$$

откуда следует, что

$$\begin{cases} A\sum_i \alpha_i^2 + D\sum_i \alpha_i\beta_i = \sum_i \alpha_i \sin^2\theta_i, \\ A\sum_i \alpha_i\beta_i + D\sum_i \beta_i^2 = \sum_i \beta_i \sin^2\theta_i. \end{cases} \qquad (117)$$

Эта система уравнений решается относительно параметра A, а затем относительно параметра решетки $|\vec{a}|$. Величины β_i в указанных уравнениях можно рассчитать, пользуясь двумя значащими цифрами после запятой, величины α_i должны быть двух- или трехзначными цифрами, а величины $\Delta\sin^2\theta$ находятся с такой же точностью, с которой определяется параметр A.

Применим метод наименьших квадратов для гексагональной или тетрагональной сингонии

$$\sin^2\theta = \alpha A + \beta D,$$

где $\alpha = h^2 + k^2 + hk$ – для гексагональной сингонии или $\alpha = h^2 + k^2$ – для тетрагональной соответственно, а коэффициент $\beta = \ell^2$ в обоих случаях. Тогда

$$\begin{cases} \alpha^2 A + \alpha\gamma C + \alpha\beta D = \alpha Q, \\ \alpha\gamma A + \gamma^2 C + \gamma\beta D = \gamma Q, \\ \alpha\beta A + \gamma\beta C + \beta^2 D = \beta Q, \end{cases} \qquad (118)$$

где $\alpha^2 = \sum_i \alpha_i^2$, $\gamma\alpha = \sum_i \gamma_i\alpha_i$, $\gamma^2 = \sum_i \gamma_i^2$, $\alpha\sin^2\theta = \alpha Q = \sum_i \alpha_i \sin^2\theta_i$. Определители уравнений равны

$$\Delta = \begin{vmatrix} \alpha^2 & \alpha\gamma & \alpha\beta \\ \alpha\gamma & \gamma^2 & \gamma\beta \\ \alpha\beta & \gamma\beta & \beta^2 \end{vmatrix}, \quad \Delta_A = \begin{vmatrix} \alpha Q & \alpha\gamma & \alpha\beta \\ \gamma Q & \gamma^2 & \gamma\beta \\ \beta Q & \gamma\beta & \beta^2 \end{vmatrix},$$

$$\Delta_C = \begin{vmatrix} \alpha^2 & \alpha Q & \alpha\beta \\ \alpha\gamma & \gamma Q & \gamma\beta \\ \alpha\beta & \beta Q & \beta^2 \end{vmatrix}, \quad \Delta_D = \begin{vmatrix} \alpha^2 & \alpha\gamma & \alpha Q \\ \alpha\gamma & \gamma^2 & \gamma Q \\ \alpha\beta & \gamma\beta & \beta Q \end{vmatrix}.$$

Система нормальных уравнений решается методом Крамера:

$$A = \Delta_A / \Delta, \quad C = \Delta_C / \Delta, \quad D = \Delta_D / \Delta.$$

В методе вначале для каждого i-рефлекса составляют произведения α_i^2, $\gamma_i\alpha_i$, γ_i^2, $\alpha_i \sin^2\theta_i$ и т. д., затем все члены суммируют (для всех отражений в прецизионной области θ) и суммы подставляют в нормальные уравнения. При определении параметра решетки из системы уравнений (118) предполагается, что все значения параметра $|\vec{a}|$, полученные из расчета линий с различными углами θ_i, равноправны. Измерения интенсивных линий должно производиться с одинаковой точностью. Значения параметра $|\vec{a}|_i$, вычисленные с помощью рефлексов с большими θ_i углами отражений, должны быть достоверными. С целью нормализации измерений каждой точке придают определенный вес с помощью некоторой весовой коррекции. Подходящей функцией может быть $I_i \mathrm{tg}\theta_i$, где I_i – относительная интенсивность линии при угле отражения θ_i. На вычисленные веса умножают члены, стоящие в суммах нормальных уравнений (118).

Нормальные уравнения удобно представлять в матричной форме. Учитывая уравнение (115) для n-измерений, составим матрицу для независимых переменных

$$X = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_1 \\ \alpha_2 & \beta_2 \\ \cdots\cdots & \\ \alpha_n & \beta_n \end{pmatrix},$$

матрицу измеренных значений

$$Y = \begin{pmatrix} \sin^2\theta_1 \\ \sin^2\theta_2 \\ \cdots\cdots \\ \sin^2\theta_n \end{pmatrix},$$

матрицу определяемых параметров

$$B = \begin{pmatrix} A \\ D \end{pmatrix}.$$

Матрицы X, Y имеют следующие размеры: $(2\times n),(1\times n)$ соответственно. В матричной форме нормальная система уравнений имеет вид

$$\tilde{X}\cdot X\cdot B=\tilde{X}\cdot Y.$$

Отсюда, решая матричное уравнение относительно B, получим

$$B=\left(\tilde{X}\cdot X\right)^{-1}\tilde{X}\cdot Y,$$

где $\tilde{X}$ – транспонированная матрица (строки и столбцы поменялись местами); $\left(\tilde{X}\cdot X\right)^{-1}$ – обратная матрица, которая называется матрицей ошибок. Ее диагональные элементы служат для оценки дисперсии определяемых параметров

$$\sigma_i^2=\frac{\tilde{Y}\cdot Y-B\cdot\tilde{X}\cdot Y}{n-r}\left(\tilde{X}\cdot X\right)_{ii}^{-1},$$

где r – число определяемых параметров (для кубической системы $r=2$).

Заключение

При проведении рентгеноструктурных исследований образцов прецизионное определение параметров элементарной ячейки является актуальным. На основе измеренных с большой точностью периодов решетки рентгеноструктурными методами представляется возможным, например, определение содержания растворенного элемента в твердом растворе, измерение упругих напряжений в исследуемом материале, определение коэффициентов термического расширения материалов и т. д. Последняя характеристика важна в случае исследований температурных зависимостей механических свойств твердых материалов. Дилатометрические измерения расширения поли- и монокристаллов в этом случае дают информацию только об усредненной характеристике. Исследование перечисленных свойств образцов выходит за рамки данной работы.

ГЛАВА 5
КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

В главе отмечается, что процедура фазового анализа исследуемых образцов может быть разделена на решение задач по идентификации состава и определению относительного содержания фаз исследуемых материалов. В первом случае это качественный рентгенофазовый анализ, во втором – количественный рентгенофазовый анализ.

По порошковым дифрактограммам представляется возможным выяснить состав химических соединений и их различные кристаллические модификации.

Определение фазового состава образца является наиболее распространенной задачей рентгеноструктурного анализа. Каждая фаза (химическое соединение или его модификация) имеет свою кристаллическую решетку, следовательно, характеризуется определенным набором межплоскостных расстояний. Вопрос о присутствии фазы в пробе может быть решен количественным сравнением расчетных межплоскостных расстояний с табличными данными известных фаз.

5.1. Качественный фазовый анализ

От каждого химического соединения на дифрактограмме возникает свой набор рефлексов. Измеренные относительные интенсивности линий и определенные по дифрактограмме межплоскостные расстояния называются рентгеновской характеристикой вещества. Самые сильные линии данной фазы вещества относятся к реперным линиям. Эти реперные линии позволяют определять присутствие данной фазы в веществе. Минимальное количество фазы в веществе, при котором еще заметны реперные линии, определяет чувствительность фазового анализа.

Очевидно, что чувствительность метода зависит от интенсивности интерференционных линий исследуемого вещества.

Интенсивность линий порошкового образца определяется сложной функцией многих параметров (61):

$$I = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \lambda^3 \left|F(|\vec{S}|)\right|^2 \frac{1+\cos^2 2\theta}{4\sin 2\theta} \cos\theta \cdot n^2 \times$$

$$\times p_{hk\ell} \cdot V \cdot \exp[-2M] A(\mu),$$

где $A(\mu)$ – множитель поглощения, зависящий от угла рассеяния θ и линейного коэффициента поглощения μ; n – число элементарных ячеек в единице объема; $\left|F(|\vec{S}|)\right|^2$ – структурный множитель; $\exp(-2M)$ – температурный множитель; $p_{hk\ell}$ – фактор повторяемости.

Приведем систематизацию факторов, оказывающих влияние на интенсивность рефлексов в фазах и выделим наиболее существенные факторы, которые определяют чувствительность и дают основную погрешность при определении содержания фаз в веществе:

а) соотношение коэффициентов поглощения μ определяемой фазы и всей смеси. Фаза с большим значением μ (состоящая из тяжелых элементов с большой рассеивающей способностью) в смеси со слабопоглощающими фазами выявляется при малом ее содержании. Наоборот, фазу с малым коэффициентом поглощения (состоящую из легких атомов) в смеси с сильнопоглощающими фазами можно выявить только при значительном ее содержании;

б) в расчетную интенсивность рефлекса входит множитель повторяемости $p_{hk\ell}$, который определяется симметрией решетки. Установлено, что чем ниже симметрия решетки фазы, тем меньше значение фактора повторяемости. Это означает, что чем выше симметрия решетки, тем при меньшем содержании фаза она может быть выявлена в образце. Для кубических решеток множитель повторяемости имеет наибольшие значения, поэтому фазы с такой решеткой при прочих равных условиях дают наиболее интенсивные линии. Например, множитель p_{110} для ОЦК-

решетки равен 12, а для фазы с моноклинной сингонией максимальное значение p_{110} может достигать только 4, т. е. (110), $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}\bar{1}0)$, $(\bar{1}10)$;

в) в теоретическую интенсивность рефлекса входит структурный фактор $\left|F(\left|\vec{S}\right|)\right|^2$, поэтому при сравнении чувствительности рентгенофазового анализа по отношению к двум фазам, принадлежащим одной сингонии, следует учитывать его значения. Например, для кристаллов кубической сингонии в случае ОЦК-решетки (*I*-решетки) $\left|F(\left|\vec{S}\right|)\right|^2 \approx 4f^2$ (f – атомный фактор рассеяния), а для ГЦК-решетки (*F*-решетки) $\left|F(\left|\vec{S}\right|)\right|^2 \approx 16f^2$. Таким образом, вещество, имеющее ОЦК- и ГЦК-модификации, выявляется в случае ГЦК-структуры при содержании в четыре раза меньшем, чем в случае ОЦК-решетки;

г) соотношение интенсивностей рефлексов разных фаз зависит также от длины волны дифрактовского излучения λ, которая использовалась при съемке рентгенограммы. Это следует из условия Вульфа–Брэгга (41) следует, что угол дифракции θ зависит от длины волны λ;

д) чувствительность метода также зависит от наличия структурных искажений и дефектов в кристаллическом веществе, а также и от размеров кристаллитов. Все эти факторы могут вызывать уширение интерференционных линий и, следовательно, снижать чувствительность метода, так как размытые линии выявить сложнее, чем резкие.

Учет перечисленных факторов, влияющих на интенсивность рефлексов, с целью повышения чувствительности фазового анализа, и, следовательно, его достоверности, является весьма сложной задачей. Например, при определении фазового состава образца при съемке дифрактограмм на отечественных аппаратах типа ДРОН необходимо подобрать такие условия, которые позволили бы обнаружить линии с малой интенсивностью. Это оз-

начает, что необходимо обеспечить максимальную чувствительность метода (для этого необходимо использовать широкие щели, большие постоянные времени и малую скорость движения счетчика) и одновременно достаточную точность в определении межплоскостных расстояний (для решения этой задачи лучше использовать узкие щели и малые постоянные времени). Как видно, эти требования являются взаимоисключающими, поэтому при проведении фазового анализа нужно подбирать оптимальные условия съемки.

Чувствительность фазового анализа также зависит и от уровня фона. Уровень фона может быть снижен улучшением техники дифрактовской съемки. Например, применение монохроматоров, отсекающих β_k-излучение, существенно снижает общий фон на дифрактограммах. Благодаря этому удается выявлять очень слабые линии. Однако использование монохроматоров на уровне низкого фона приводит к значительному возрастанию времени экспозиции. Уровень фона на дифрактограмме можно уменьшить также подбором оптимального напряжения на рентгеновской трубке. Так, для трубки с медным анодом (Cu K_α-излучение) оптимальное напряжение составляет 25–30 кВ, а для хромового анода (Cr K_α-излучение) – 20–25 кВ.

Чувствительность рентгенофазового анализа, безусловно, зависит и от качества приготовления образцов. Если это возможно, перед съемкой целесообразно проводить химическую очистку анализируемых порошков от загрязнения. Иногда при подготовке образцов используют магнитную сепарацию или разделение по фракциям в тяжелой жидкости, а также просеивание через сито. При съемке шлифов из сталей и сплавов химическое или электрохимическое травление позволяет обогатить поверхность образца карбидами или интерметаллидами, так как при соответствующем подборе травителя растворяется матрица, а частицы определяемых фаз остаются. При съемке крупнокристаллических или текстурированных образцов последние необходимо вращать, так как это увеличивает вероятность отражения от различных кристаллитов исследуемых фаз.

Уже упоминалось, что задачей качественного рентгенофазового анализа является определение соединений, входящих

в исследуемый образец. Идентификация вещества основана на сравнении дифрактограмм исследуемого вещества с дифрактограммами ранее изученных веществ. Для проведения подобного исследования необходимо иметь банк данных дифрактограмм ранее изученных соединений. Базы данных могут быть представлены в форме различных справочников или картотек, в электронном виде. Из всех баз данных, пожалуй, наибольшую известность и популярность имеет картотека PDF-2, которая содержит несколько сотен тысяч карточек. В картотеке PDF-2 приведены межплоскостные расстояния и относительные интенсивности каждого вещества, характеризующегося рядом наиболее интенсивных линий, из которых линия с межплоскостным расстоянием d_1 – наиболее интенсивная линия, d_2 – вторая по интенсивности, d_3 – третья по интенсивности линия и т. д.

Качественный фазовый анализ по трем и больше реперным линиям проводится, как правило, следующим образом. Из дифрактограммы определяют межплоскостные расстояния и помещают их в таблицу в порядке убывания. Измеряют интенсивности рефлексов и выражают в процентах по отношению к наиболее сильному, которому приписывают 100 %. Далее проводят поиск веществ, имеющих тот же набор $d_{hk\ell}$ и относительных интенсивностей I.

Следует иметь в виду, что сравнение табличных и экспериментально полученных значений межплоскостных расстояний должно производиться с учетом ошибки измерения. Возможные значения погрешности при разных значениях межплоскостных расстояний приведены в табл. 20.

Таблица 20

Характерные интервалы межплоскостных расстояний и погрешность в их определении

$d_{hk\ell}$, нм	0,5–0,3	0,3–0,2	0,2–0,15	0,15–0,1
$\Delta d_{hk\ell}$, нм	0,004–0,0015	0,0015–0,0006	0,0006–0,0003	0,0003–0,0001

Распространенным методом при проведении рентгенофазового анализа является использование штрих-диаграмм. Абс-

циссой графика на этих штрих-диаграммах является значение межплоскостного расстояния *d*. В том случае если используется только одно излучение, то можно использовать угол 2θ. Ординатой – относительная интенсивность линий *I*, которая нормирована на 100 % по самому сильному рефлексу. Применение штрих-диаграмм при индицировании заключается в сравнении построенных экспериментальных и эталонных зависимостей относительной интенсивности *I-d* исследуемых веществ. Выбор эталонных зависимостей производится из баз данных или различных справочников. При анализе необходимо обратить внимание на то, что взаимное соотношение интенсивностей линий фаз исследуемого и эталонного образцов должно сохраняться (если использовалось одинаковое излучение), даже если фаза находится в смеси с другими фазами. Если обнаружено совпадение сильной линии вещества с сильной линией штрих-диаграммы эталона, то такое же совпадение должно быть и для остальных линий образца и эталона. Если же слабая линия штрих-диаграммы вещества совпадает с сильной линией эталона, то это свидетельствует о низком содержании данной фазы или наличии текстуры. При этом некоторые слабые линии могут вообще не присутствовать на дифрактограмме. Более сложный и типичный результат наблюдается при совпадении двух рефлексов от разных фаз на дифрактограмме исследуемого вещества. В этом случае интенсивность рефлекса на дифрактограмме исследуемого образца, по сравнению с рефлексом эталонного вещества, будет больше.

Необходимо отметить, что для увеличения достоверности и однозначности результатов нужно использовать дополнительную информацию о составе исследуемого образца, которая может быть получена другими физическими и химическими методами. Это объясняется, в частности, тем, что разные химические соединения могут давать практически одинаковые дифрактограммы (например, фтористый литий и алюминий). Подробно данный вопрос рассмотрен в монографиях Нахмансона [18, 19].

5.2. Качественный фазовый анализ с использованием базы данных

Качественный рентгенофазовый анализ (РФА) необходим для детектирования присутствия в смеси тех или иных соединений (фаз), без определения их количественного содержания. Теоретические основы качественного рентгенофазового анализа можно кратко изложить в виде следующих основных положений:

1. Существует характерное только для каждой фазы уникальная структура с параметрами элементарной ячейки и распределением атомов в ней.

2. Распределение и интенсивность на дифрактограммах индивидуального соединения зависит от параметров элементарной ячейки (положение дифракционных максимумов – рефлексов) и распределения атомов в ячейке (интенсивности рефлексов), поэтому каждое соединение характеризуется собственной, уникальной дифрактограммой.

3. При регистрации дифрактограммы от вещества, состоящего из смеси различных фаз, результат представляет собой наложение дифрактограмм индивидуальных фаз, причем положение рефлексов на дифрактограмме от отдельных фаз в веществе является строго определенным, а относительная интенсивность зависит от их содержания в веществе.

4. В результате сравнения и анализа, полученных из эксперимента дифрактограмм с эталонными, можно по положению и интенсивности рефлексов определить наличие фаз в веществе.

Эти основные положения являются базисом для алгоритма проведения качественного рентгенофазового анализа:

1. Определение 2θ (или d) и интенсивности рефлексов индивидуальных фаз на экспериментальных дифрактограммах.

2. Сравнение полученного массива рефлексов с эталонными стандартами – дифрактограммами ранее проиндицированных отдельных фаз из баз данных или справочников [1, 5, 18].

Качественный рентгенофазовый анализ в значительной степени облегчается существованием международной базы данных (БД) дифракционных стандартов (выпускается компанией ICDD – International Center for Diffraction Data) – базы данных

PDF-2 (Powder Diffraction File-2). Наличие информации о дифрактограммах соединений в электронном виде позволяет в той или иной степени автоматизировать фазовый анализ.

В базе данных ICDD PDF-2 хранится информация о дифрактограммах индивидуальных соединений. Подобные данные могут отличаться от значений, полученных в разных условиях в веществе: на разных приборах, при различиях в источниках излучения и методах пробоподготовки. Как правило, для одного и того же соединения в БД присутствует несколько учетных записей (карточек). В каждой карточке обязательно присутствуют следующие данные:

1) номер карточки;

2) формула соединения и систематическое название (например, Silicon Dioxide);

3) авторы карточки (или ссылка на статью);

4) список рефлексов или межплоскостные расстояния d, относительная интенсивность I (от 0 до 100 или от 0 до 999), индексы Миллера h, k, ℓ (если дифрактограмма проиндицирована);

5) название минерала;

6) кристаллографическая информация – пространственная группа, параметры элементарной ячейки, Z – число формульных единиц в ячейке, кристаллографическая плотность ρ_x;

7) показатель качества индицирования дифрактограммы F_{30};

8) экспериментальная плотность;

9) цвет соединения;

10) корундовое число I/I_{cor} (используется для количественного фазового анализа);

11) комментарий авторов (метод синтеза, пробоподготовка, температура и давление в момент регистрации дифрактограммы, результаты химического анализа и т. п.).

Составители базы данных PDF-2, основываясь на полноте данных, источнике и т. п., присваивают каждой карточке «параметр качества»:

* или S – Star – наилучшее качество;

I – Indexed – среднее качество;

O – Obsolete – сомнительные данные;

B – Blank (пустое поле качества) – данные скорее неверны;

D – Deleted – удаленные карточки;

C – Calculated – дифрактограмма «рассчитана» по данным о кристаллической структуре соединения.

При качественном фазовом анализе наиболее достоверная информация расположена в карточках качества * и *C*, иногда (если для данной фазы нет других стандартов) – *I*.

Поиск соответствий между экспериментальной и стандартной дифрактограммами проводится с помощью ряда методов:

1. Автоматизированный поиск (по всему массиву рефлексов).

2. Поиск фаз по наиболее сильным рефлексам (метод Ханавальта).

3. Поиск фаз по рефлексам на малых углах (метод Финка).

В ходе автоматизированного поиска анализируется соответствие набора рефлексов из карточек дифракционных стандартов набору экспериментальных рефлексов. В большинстве программных пакетов для автоматизированного поиска можно указать ряд параметров, влияющих на получаемые результаты:

– окно совпадения, которое для большинства задач составляет 0,05–0,1 (по шкале 2θ). Рефлекс стандарта считается совпавшим с экспериментальным в том случае, если его положение находится в рамках одного окна совпадения;

– минимальное число рефлексов из карточки стандарта, которые должны совпасть с экспериментальными рефлексами;

– минимальная относительная интенсивность рефлекса (данная опция позволяет не учитывать малые рефлексы дифракционных стандартов и/или эксперимента в ходе автоматизированного поиска);

– максимальное число рефлексов стандарта, отсутствующих (т. е. не совпавших с экспериментальными рефлексами) на дифрактограмме.

Результаты поиска сортируются по критерию совпадения (Figure of Merit, FOM), показывающему качество совпадения экспериментальной и стандартной дифрактограмм. Обычно максимальное значение FOM соответствует максимальному совпадению.

Метод поиска по сильным рефлексам (метод Ханавальта) заключается в сравнении положения наиболее интенсивных (например, с относительной интенсивностью > 70 %) рефлексов стандарта с заданным пользователем значением дифракционного угла или межплоскостного расстояния (точнее, диапазоном углов/расстояний). Полученные результаты программа сортирует по номеру карточки стандарта.

Метод поиска по рефлексам на малых углах (метод Финка) основан на том факте, что при малых значениях дифракционных углов (больших межплоскостных расстояниях) абсолютное число рефлексов значительно меньше, чем на больших углах. Это позволяет проводить быстрый поиск и идентификацию фаз по пикам, отвечающим наибольшим межплоскостным расстояниям. В настоящее время этот способ (в отличие от первых двух) применяется весьма редко.

Для получения более надежных результатов поиска указанные методы комбинируют с другими ограничениями (фактически, дополнительными SQL-запросами к БД). Одним из основных типов ограничений является указание элементного состава пробы. Элементный состав можно указать как наиболее строго (т. е. предположения присутствия всех указанных элементов и только их), так и с некоторой вариативностью (за счет изменения логических выражений). Так, например, запрос (Mg AND Al AND O) ONLY ограничит набор фаз только сложными оксидами магния и алюминия, а запрос Mg OR AL OR O приведет к получению набора, в который входят все соединения магния, все соединения алюминия и все соединения кислорода.

Также можно проводить поиск (вводить ограничения) на название соединения, его природу (например, сплавы или органические соединения), качество дифракционных стандартов и т. п.

Структура реляционных баз данных (на каждый SQL-запрос формируется, фактически, новая таблица) позволяет практически неограниченно добавлять те или иные ограничения на поиск фаз.

Можно рекомендовать следующую последовательность действий:

– введение ограничений на элементный состав пробы;

– автоматизированный поиск;

– поиск микропримесей методом Ханавальта.

Решение о присутствии той или иной фазы в смеси принимают на основании набора следующих критериев:

– на дифрактограмме должны присутствовать (в виде полностью разрешенных или частично разрешенных рефлексов) все (!) рефлексы дифракционного стандарта. Если на экспериментально полученной дифрактограмме есть только часть рефлексов, велика вероятность того, что эта фаза в смеси отсутствует;

– соотношение интенсивностей рефлексов может меняться из-за текстурирования образца, но если рефлекс, интенсивность которого в карточке стандарта составляет 1–2 % относительных единиц, становится наиболее интенсивным – тогда присутствие фазы в смеси не вызывает сомнения.

Очевидно, что элементные составы образца и определенной в ходе качественного анализа фазы должны коррелировать.

При завершении исследования результаты качественного фазового состава вещества обычно записываются в виде набора фаз с указанием номеров карточек соответствующих дифракционных стандартов.

В качестве примера на рис. 32 приведена карточка для K-Mn-O_4 с указанными структурными данными, а также с индексированным списком брегговских рефлексов.

На карточке указан ее номер: № 44 – 0268, качество (отличное), приведен список нормированных интенсивностей в зависимости от угла 2θ (или межплоскостного расстояния), а также график дифрактограммы вещества K-Mn-O_4, данные о молекулярном весе, объеме элементарной ячейки, пространственной группе, параметрах ячейки, сведения о рентгеновском излучении (длина волны), а также ссылка на работу авторов, получивших рентгеноструктурные данные исследуемого вещества.

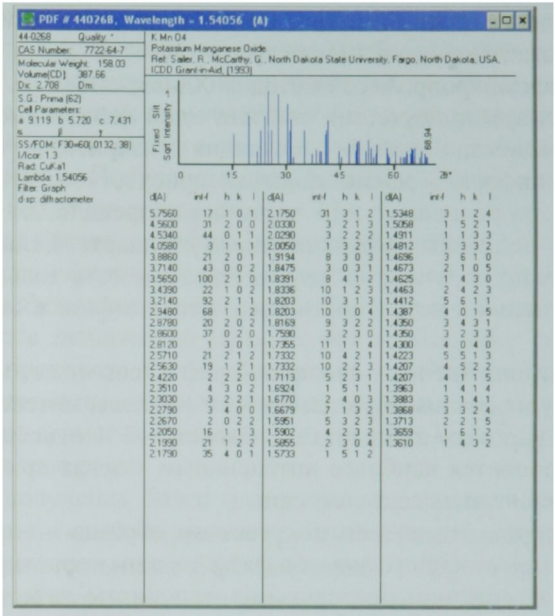


Рис. 32. Карточка PDF-2 вещества K-Mn-O4. Программный пакет PCPDFWIN, версия 1.3

5.3. Количественный рентгенофазовый анализ. Общие положения

Методы количественного фазового анализа получили заметное развитие благодаря относительной простоте использования рентгеновских дифрактометров и высокой точности определения концентрации фаз. Каждое вещество идентифицируется собственным набором интерференционных линий (дифракционных максимумов), который не зависит от наличия других веществ или фаз, присутствующих в образце. Соотношение интенсивностей линий для конкретной фазы не меняется, хотя интенсивность каждой линии пропорциональна содержанию фазы в веществе. Существуют два метода определения количественного содержания фаз в веществе. В первом случае производится сравнение между собой интенсивностей линий разных фаз, реф-

лексы которых обнаружены на дифрактограмме. Во втором случае интенсивности линий исследуемых фаз сравниваются с интенсивностями линий эталонного образца, известных из справочников. В общем случае зависимость интенсивности рефлекса от концентрации каждой кристаллической фазы, входящей в образец, не является линейной, так как помимо концентрации данной фазы на интенсивность рефлекса оказывает влияние коэффициент поглощения материала вещества, зависящий от концентрации всех фаз.

Интенсивность дифракционной линии от i-й фазы многофазной системы определяется следующим соотношением (см. (58)):

$$I = \frac{I_0 Q \Delta S}{2\mu} f_i, \qquad (119)$$

где f_i – объемная доля i-фазы, которая определяется как $f_i = \frac{v_i}{\sum_i v_i}$, причем $\sum_i v_i$ – объем всего образца, а v_i – объем i-й фазы. Найдем соотношение между интенсивностью рефлекса и массовым содержанием фазы в образце. Пусть W_i, ρ_i, v_i – масса, плотность и объем i-й фазы соответственно, а V и W – объем и масса всего образца, то есть $W = \sum_i W_i$, $V = \sum_i V_i$. Обозначим массовую долю i-й фазы через $x_i = W_i / W$. Выразим объемную долю через массовую долю:

$$f_i = \frac{v_i}{\sum_i v_i} = \frac{W_i / \rho_i}{\sum_i W_i / \rho_i} = \frac{x_i / \rho_i}{\sum_i x_i / \rho_i}. \qquad (120)$$

Коэффициент поглощения смеси определяется как

$$\mu = \sum_i \mu_i f_i = \frac{\sum_i \mu_i (x_i / \rho_i)}{\sum_i x_i / \rho_i} = \frac{\sum_i \mu_i^* x_i}{\sum_i x_i / \rho_i}, \qquad (121)$$

где $\mu_i^* = \mu_i / \rho_i$ – массовый коэффициент поглощения i-й фазы. Подставим (120), (121) в (119), получим

$$I = \frac{I_0 Q \Delta S}{2\mu} f_i = \frac{I_0 Q \Delta S}{2\mu} \frac{x_i / \rho_i}{\sum\limits_i x_i / \rho_i} =$$

$$= \frac{I_0 Q \Delta S}{2} \frac{\sum\limits_i x_i / \rho_i}{\sum\limits_i \mu_i^* x_i} \frac{x_i / \rho_i}{\sum\limits_i x_i / \rho_i} = k_i \frac{x_i / \rho_i}{\sum\limits_i \mu_i^* x_i} \qquad (122)$$

где $k_i = \frac{I_0 Q \Delta S}{2}$. Уравнение (122) лежит в основе всех методов количественного фазового анализа.

Рассмотрим смесь из n фаз как состоящую из двух компонентов: 1) анализируемой фазы 1 с массовым содержанием x_1; 2) смеси остальных фаз или так называемой матрицы M. Тогда массовая доля i-й фазы в матрице M равна

$$(x_i)_M = \frac{W_i}{W_M} = \frac{W x_i}{W(1-x_1)} = \frac{x_i}{(1-x_1)}.$$

Коэффициент поглощения матрицы равен (без фазы 1)

$$\mu_M^* = \mu_2^*(x_2)_M + \mu_3^*(x_3)_M^{\cdot} + \ldots = \frac{\mu_2^* x_2}{(1-x_1)} + \frac{\mu_3^* x_3}{(1-x_1)} + \ldots = \frac{\sum\limits_2^n \mu_i^* x_i}{1-x_1}.$$

Откуда

$$\sum_2^n \mu_i^* x_i = \mu_M^*(1-x_1).$$

Таким образом, для анализируемой фазы 1 интенсивность в смеси с матрицей равна

$$I_1 = \frac{x_1 / \rho_1}{\mu_M^*(1-x) + \mu_1^* x_1} = \frac{k_1 x_1}{\rho_1 \left[x_1 \left(\mu_1^* - \mu_M^* \right) + \mu_M^* \right]}. \qquad (123)$$

Рассмотрим возможные случаи:

1. Смесь n фаз, причем $\mu_1^* = \mu_M^*$. Такой случай возможен, например, для смеси полиморфных фаз. Тогда

$$I_1 = \frac{k_1 x_1}{\rho_1 \mu_M^*} = k \cdot x_1.$$

2. Смесь двух фаз, причем $\mu_1^* \neq \mu_M^*$. Коэффициент поглощения матрицы в этом случае совпадает с коэффициентом поглощения фазы 2 в уравнении (123). Получим

$$I_1 = \frac{k_1 x_1}{\rho_1 \left[x_1 \left(\mu_1^* - \mu_2^* \right) + \mu_2^* \right]}. \qquad (124)$$

Для однофазного вещества 1 интенсивность равна $\left(I_1\right)_0 = \frac{k_1 x_1}{\rho_1 x_1 \mu_1^*} = \frac{k_1}{\rho_1 \mu_1^*}$. Поделив интенсивности фазы в смеси, которая приведена в формуле (124), на $\left(I_1\right)_0$, получим

$$I_1 / \left(I_1\right)_0 = \frac{x_1 \mu_1^*}{\left[x_1 \left(\mu_1^* - \mu_2^* \right) + \mu_2^* \right]}.$$

Зависимость интенсивности линий фазы 1 от массового содержания x_1 определяется соотношением между величинами μ_1^*, μ_2^*. Имеются следующие возможные случаи:

$$\mu_1^* = \mu_2^*,\ \mu_1^* > \mu_2^* \text{ и } \mu_1^* < \mu_2^*.$$

Графики зависимостей относительной интенсивности $I_1 / \left(I_1\right)_0$ от массовой доли x фазы 1 для всех трех случаев приведены на рис. 33.

5.4. Методы количественного фазового анализа

В зависимости от конкретной задачи, сложности смеси фаз и резерва времени могут быть использованы различные методы количественного фазового анализа.

5.4.1. Метод внутреннего стандарта

Этот метод можно использовать для количественного анализа двух- и многофазных смесей. Метод заключается в том, что в исследуемый порошкообразный образец подмешивают определенное количество $x_э$ эталонного вещества (10–20 %), с ди-

фракционными линиями которого сравнивают линии исследуемой фазы.

Необходимо, чтобы эталонное вещество удовлетворяло следующим условиям:

а) линии эталона не должны совпадать с сильными линиями исследуемой фазы;

б) массовый коэффициент поглощения для эталонного вещества $\mu_э$ должен быть близок к коэффициенту поглощения анализируемого образца μ_1;

в) размер кристаллитов должен составлять 5–25 мкм.

Эталонное вещество тщательно перемешивают с порошком образца. В лабораториях с соответствующим оборудованием перемешивание осуществляют с помощью механической мешалки, затем помещают в нейтральную для образца жидкость, где он находится во время перемешивания во взвешенном состоянии. По окончании перемешивания, которое может длиться свыше десяти часов, жидкость удаляется испарением.

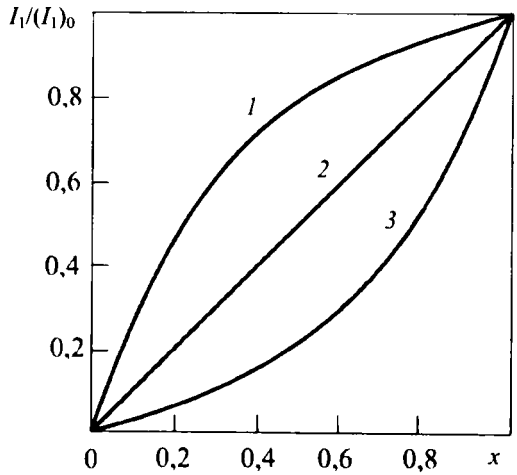


Рис. 33. Зависимость относительной интенсивности линий анализируемой фазы $I_1/(I_1)_0$ от массовой доли x_1: 1 – $м_1^* > м_2^*$; 2 – $м_1^* = м_2^*$; 3 – $м_1^* < м_2^*$

Поскольку в ряде случаев вместо эталонного вещества к образцу подмешивают известное количество исследуемой фазы, постольку метод внутреннего стандарта разделяют на два варианта – метод подмешивания эталонного вещества и метод подмешивания анализируемой фазы.

Рассмотрим многофазную смесь, в составе которой находится n кристаллических составляющих с массовыми коэффициентами поглощения μ_i^* (i = 1, 2,..., n). Прямой количественный анализ осуществляется методом внутреннего эталона. Необходимо определить концентрацию искомой фазы x_1 по отношению интенсивностей аналитических линий этой фазы и добавляемой в анализируемую пробу в постоянной концентрации фазы внутреннего эталона ($x_э$ = const).

Согласно уравнению (122), интенсивность выбранного рефлекса фазы x_1 в смеси с внутренним эталоном равна

$$I_1 = k_1 \frac{x_1}{\rho_1 \mu^*}.$$

Для внутреннего эталона

$$I_э = k_э \frac{x_э}{\rho_э \mu^*}.$$

Для отношения интенсивностей соответствующих рефлексов получим

$$\frac{I_1}{I_э} = \frac{k_1}{k_э}\frac{\rho_э}{\rho_1}\frac{\mu^*}{\mu^*}\frac{x_1}{x_э} = \frac{k_1}{k_э}\frac{\rho_э}{\rho_1}\frac{x_1}{x_э},$$

или

$$\frac{I_1}{I_э} = \frac{k_1}{k_э}\frac{\rho_э}{\rho_1}\frac{x_1}{x_э} = \text{const} \cdot x_1, \qquad (125)$$

где $\text{const} = \frac{k_1}{k_э}\frac{\rho_э}{\rho_1}\frac{1}{x_э}$. Уравнение (125) означает, что при добавлении в смесь внутреннего эталона в постоянной концентрации $x_э$ содержание искомой фазы x_1 пропорционально отношению

интенсивностей $\frac{I_i}{I_1}$. Необходимо получить зависимость как минимум по трем искусственным смесям различной концентрации.

5.4.2. Метод добавления определяемой фазы

При анализе смесей с малым содержанием определяемых фаз добавочное разбавление их концентрации нежелательно. Увеличение концентрации может быть достигнуто путем добавки в смесь определяемой фазы. В исходной пробе отношение интенсивностей линий искомой фазы i к фазе 1 равно

$$\left(\frac{I_i}{I_1}\right)_0 = K_{i1}\frac{x_i}{x_1}, \text{ где } K_{i1} = \frac{K_{i1}}{K_{i1}}\frac{\rho_1}{\rho_i}. \qquad (126)$$

После добавления фазы i в смесь в количестве ξ_i величина отношения интенсивностей тех же рефлексов станет

$$\left(\frac{I_i}{I_1}\right)_1 = K_{i1}\frac{x_i + \xi_i}{x_1}. \qquad (127)$$

Если обозначить $A = \left(\frac{I_i}{I_1}\right)_0$, $B = \left(\frac{I_i}{I_1}\right)_1$, тогда после деления (126) и (127) получим

$$\frac{A}{B} = \frac{x_i + \xi_i}{x_1} = 1 + \frac{\xi_i}{x_1}.$$

Откуда в окончательном виде следует

$$x_i = \xi_i \frac{A_0}{A_1 - A_0}, \qquad (128)$$

где ξ_i – величина добавки. Обычно все расчеты и добавки пробы используют в граммах. Для вычисления концентрации фазы i по уравнению (128) необходимо измерить отношение интенсивностей аналитических линий фаз i и 1 до и после добавки определяемой фазы. Величину добавки ξ_i находят путем взвешивания.

Отметим достоинства этого метода:

1) увеличивается концентрация фазы, содержание которой мало, и тем самым создаются более благоприятные условия для измерения и оценки;

2) не возникает новых рефлексов на дифракционной картине, следовательно, и новых перекрытий рефлексов. Одна добавка и два измерения отношений интенсивностей до и после нее решают проблему определения концентрации фазы *i*.

5.4.3. Применение внешнего стандарта (корундового числа) и прямого метода

Использование корундового числа является развитием метода внешнего стандарта. Корундовое число (Reference Intensity Ratio) равно отношению интенсивностей наиболее сильных рефлексов фазы и корунда в их смеси с массовыми долями 50 %:

$$\mathrm{RIR}_1 = \left(\frac{I_1^{\max}}{I_{Al_2O_3}^{\max}} \right)_{x_1=50\ \%}$$

Тогда массовые доли кристаллических фаз в смеси могут быть рассчитаны из уравнения

$$x_1 = \frac{I_1^{\max} / \mathrm{RIR}_1}{\sum_i I_i^{\max} / \mathrm{RIR}_i}.$$

В данном методе в отличие от метода добавок и внутреннего стандарта невозможно рассчитать содержание аморфных фаз. Как правило, величины RIR приводятся в базе данных ICDD PDF-2.

В прямом методе не требуется введения эталонов в анализируемые смеси. Формула (122) для 100 % содержания фазы имеет вид:

$$(I_i)_0 = \frac{k_i}{\rho_i \mu_i^*}. \qquad (129)$$

Из отношения формул (122) и (129) получим

$$\frac{I_i}{(I_i)_0} = \frac{k_i x_i}{k_i \rho_i} \frac{\rho_i \mu_i^*}{\mu^* l},$$

и окончательно искомая концентрация равна

$$x_i = \frac{I_i}{(I_i)_0} \frac{\mu^*}{\mu_i^*}. \qquad (130)$$

Определив отношение массовых коэффициентов поглощения анализируемой смеси и искомой фазы в смеси и в чистом виде, по выражению (130) получим значение концентрации фазы. Однако при практическом использовании выражения (130) наблюдалось несовпадение вычисленных и полученных экспериментальных результатов. Например, при определении содержания кварца в различных смесях выражение преобразуется к виду

$$x_i = \frac{I_i}{(I_i)_0} \left(\frac{\mu^*}{\mu_i^*} \right)^{-C}, \qquad (131)$$

где $C = 0,78$. Конкретный тип зависимости (определение константы C) может быть найден с помощью искусственных смесей, для которых известны x_i, μ_i^*, μ^*. Значения же $\frac{I_i}{(I_i)_0}$ определяются экспериментально. Для нахождения константы C выражение (131) логарифмируется, тогда

$$\lg(x_i) = \lg\left[\frac{I_i}{(I_i)_0} \right] - C \cdot \lg\left(\frac{\mu^*}{\mu_i^*} \right).$$

Отсюда

$$C = \frac{\lg\left[\frac{I_i}{(I_i)_0} \right] - \lg(x_i)}{\lg\left(\frac{\mu^*}{\mu_i^*} \right)}.$$

Установленная экспериментально зависимость (131) становится понятной, если учесть поглощение в достаточно круп-

ных зернах смеси. При выводе выражения (122) предполагалось, в частности, что смесь составлена достаточно мелкими зернами, чтобы пренебречь явлением экстинкции. На практике же размер зерен смеси может быть в пределах 5–50 мкм, и поглощение внутри зерен за счет первичной экстинкции может достигать заметной величины. Экспериментально показано, что при значениях $\mu D < 0{,}05$, где D – размер зерен, выражение (122) оказывается справедливым.

5.4.4. Фазовый анализ при наложении рефлексов на дифрактограмме. Измерение отношений интенсивностей рефлексов

В некоторых случаях невозможно получить рефлексы определяемой фазы без наложения на них других линий, в частности, линий стандартного вещества. В этом случае измеряют суммарную интенсивность наложенной линии I_i и относят ее к интенсивности хорошо разрешенной линии стандартного вещества I_1. Так как интенсивность i-й линии стандартного вещества пропорциональна интенсивности 1-й линии стандартного вещества, то можно считать, что

$$I_i = \left|I_i\right|_a + \left|I_i\right|_{st} = \left|I_i\right|_a + b\left|I_1\right|_{st}$$

или

$$\frac{I_i}{\left|I_1\right|_{st}} = \frac{\left|I_i\right|_a + b\left|I_1\right|_{st}}{\left|I_1\right|_{st}} = kx_a + b,$$

где x_a – массовая доля анализируемой фазы. Для проведения анализа необходимо построить калибровочную прямую, то есть нужно получить дифрактограммы, как минимум, от трех эталонных смесей.

Метод измерения отношения интенсивностей применим для анализа многофазных смесей, в которых все компоненты являются кристаллическими фазами. Измеряют интенсивность анализируемых (реперных) линий I_1, I_2, I_3,..., I_n (по одной из

анализируемых линий для каждой фазы). Используем систему $(n-1)$ уравнений:

$$\frac{I_1}{I_2} = k_{12}\frac{x_1}{x_2},$$

$$\frac{I_2}{I_2} = k_{23}\frac{x_2}{x_3}, \qquad (132)$$

$$\cdots\cdots\cdots$$

$$\frac{I_{n-1}}{I_n} = k_{n-1,n}\frac{x_{n-1}}{x_n},$$

где x_1, x_2, …, x_n – массовые доли фаз. Система (132) дополняется уравнением

$$\sum_1^n x_i = 1.$$

Добавление этого уравнения приводит к расширению числа уравнений в системе (132) до n. Коэффициенты $k_{n-1,n}$ определяют съемкой смесей с известным содержанием фаз. Решая совместно систему (132) и нормировочное уравнение, находят относительное содержание всех фаз.

5.4.5. Погрешности количественного фазового анализа

Погрешности количественного фазового анализа можно разделить на три группы:

– погрешности метода (систематические погрешности);

– погрешности, связанные с подготовкой образца;

– аппаратные погрешности.

Систематические погрешности включают в себя:

1) неточный учет коэффициента поглощения образца;

2) неточный учет наложения интерференционных линий;

3) кристаллохимическое различие анализируемых фаз в исследуемых пробах и эталонных смесях, использованных для построения градуировочных графиков;

4) неточное построение градуировочного графика.

Погрешности, связанные с подготовкой образца:

5) отбор непредставительной пробы;

6) невоспроизводимость состояния образца (погрешности из-за эффекта экстинкции, микроискажений, текстуры, микропоглощения);

7) флуктуация числа кристаллитов, принимающих участие в отражении;

8) неравномерное распределение введенного стандарта в образце.

Аппаратные погрешности, обусловленные работой приборов:

9) случайные погрешности счета;

10) случайные погрешности, вносимые нестабильностью интенсивности излучения и работы схемы (дрейфом);

11) систематические погрешности потерь счета вследствие недостаточного временного разрешения детектора и измерительной схемы;

12) систематические погрешности нелинейности счетно-усредняющего устройства.

Рассмотрим подробнее причины погрешностей. Среди погрешностей первой группы (1–4) особенно существенной является погрешность 1, связанная с неточным учетом коэффициента поглощения. Наиболее точный учет коэффициента поглощения обеспечивает метод внутреннего стандарта, но из-за его трудоемкости чаще обращаются к другим методам. Наибольшие значения погрешности 1 характерны для метода внешнего стандарта.

Погрешность 2 исключают, либо подбирая аналитические линии, свободные от наложения, либо используя метод, учитывающий наложение линий. Погрешность 3 может быть уменьшена соответствующим подбором эталонных смесей. Уменьшение погрешности 4 достигается путем многократного (более 5 раз) построения каждой точки градуировочного графика.

Установлено, что все погрешности второй группы (5–8) являются случайными. Отобранная проба должна быть представительной, так как с неоднородностью состава образца связана погрешность 5. Эта ошибка тем больше, чем меньше облучаемый объем образца. Влияние погрешности 6 зависит от степени

измельчения исследуемого порошка. Размеры зерен образца должны находиться в пределах от 5 до 25 мкм и не должны превышать 40 мкм. При таком размере частиц экстинкция и микропоглощение практически не сказываются. Измельчение порошка желательно проводить в условиях, уменьшающих возникновение микроискажений. В частности, некоторые вещества можно растирать не в сухом виде, а в химически нейтральной жидкости. Напиленные порошки сплавов металлов отжигают в вакууме или инертной атмосфере. Существенное влияние на распределение интенсивности рефлексов оказывает текстура. Когда частицы порошка имеют форму пластинок или иголок, при изготовлении образца может возникнуть предпочтительная ориентация частиц. Для устранения этого эффекта добиваются сильного измельчения частиц, а полученный порошок помещают в кювету держателя образца без уплотнения. Ровную поверхность получают, снимая излишки порошка лезвием бритвы. Погрешность 7 уменьшают путем вращения плоского образца вокруг нормали к его поверхности. Погрешность 8 зависит от тщательности перемешивания пробы с эталоном. Равномерное распределение эталона достигается длительным перемешиванием взвеси частиц в нейтральной жидкости с последующим ее испарением.

Третья группа погрешностей (аппаратных: 9–12) особенно существенна при определении фаз с их малым содержанием в образце. Для уменьшения погрешности счета 9 нужно увеличивать светосилу прибора, т. е. применять широкие и высокие щели; увеличивать время измерения; снижать уровень фона, т. е. улучшать монохроматизацию излучения. Запись дифрактограммы желательно проводить в дискретном режиме, т. е. по точкам. При съемке спектра в непрерывном режиме следует использовать большую постоянную времени и малую скорость вращения счетчика. Погрешности счета 9 и нестабильности 10 определяют совместно путем многократной съемки на одном и том же образце. Погрешность нестабильности 10 возрастает при измерении интенсивности линии на сильном фоне. Дрейф схемы дифрактометра, который может достигать 1,5 % за 1 час, учитывают периодической съемкой эталонного образца. Определить

погрешности 11 и 12 можно путем измерения интенсивности различных рефлексов при изменении светосилы прибора, т. е. при различных щелях.

Выбор метода фазового анализа зависит от химического состава вещества конкретных образцов, распределения фаз и необходимой точности. Правильным подбором режима и геометрии съемки, тщательным приготовлением образцов и многократными измерениями можно значительно снизить погрешности, доводя их до 1–2 %.

Заключение

В главе рассмотрен один из ключевых методов рентгенофазового анализа, а именно, качественный и количественный фазовый анализы исследуемых образцов. В зависимости от решаемых задач исследователь на основе изложенных методов может выяснить на качественном уровне содержание фаз в смеси по реперным точкам на дифрактограммах или по штрих-диаграммам с помощью кристаллографических баз данных. Возможно также на основе рассмотренных общих закономерностей формирования брегговских рефлексов фаз в смеси определение количественного содержания различных фаз в исследуемых образцах. Обсуждаются и различные современные методы определения концентрации фаз, которые могут быть применены для решения поставленной задачи исследователем в зависимости от исходного состояния исследумых образцов.

Глава 6
ПОЛНОПРОФИЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДИФРАКТОГРАММ

В настоящее время полнопрофильный метод рентгеноструктурных исследований является наиболее востребованным, поэтому рассмотрен один из ключевых методов - полнопрофильный метод Ритвельда, который применяется для исследования экспериментальных дифрактограмм образцов.Детально анализируется множитель интенсивности, который описывает форму профилей интенсивности. При данном анализе учитываются статистические закономерности формирования рефлексов, которые зависят от аппаратурных ошибок, а также флуктуаций параметров, связанных со свойствами образцов. Рассматриваются функции, которые аппроксимируют фон на дифрактограммах. На основе минимальной разности полнопрофильной теоретической функции и экспериментальной дифрактограммы в методе Ритвельда идентифицируются сингонии элементарных ячеек исследуемых образцов, параметры решетки и их уточненные значения по сравнению с модельными значениями, установленными по различным базам данных. Обсуждаются также различные критерии согласия между теоретически найденными и экспериментальными дифрактограммами.

6.1. Понятие о профильном анализе

Получаемые на дифрактометре экспериментальные данные – дифрактограммы – для большинства экспериментальных задач может быть представлено в виде таблицы, состоящей из двух столбцов – интенсивности отраженного излучения и соответствующих углов из заданного углового диапазона. На функциональной зависимости $I = I(2\theta)$ при некоторых углах 2θ присутствуют острые максимумы (дифракционные рефлексы).

Формирование таких максимумов на дифрактограммах связано с брегговскими рефлексами от отражающих плоскостей. Точное определение брегговских углов, где интенсивности достигают максимума в рефлексах, обычно выполняется на первых этапах обработки дифрактограммы. Этот анализ необходим как для количественного фазового анализа, так и для расчета кристаллографических параметров элементарных ячеек в исследуемых соединениях. Данная задача усложняется, с одной стороны, необходимостью определять интегральные величины для каждого максимума, а с другой – возможными наложениями на дифрактограмме рефлексов друг на друга. Для повышения точности определения основных параметров дифракционных рефлексов обычно используют профильный анализ (Profile Fitting). Процедура профильного анализа основана на моделировании экспериментальной дифрактограммы суммой аппроксимирующих функций для фона $B = B(2\theta)$ и для отдельных дифракционных максимумов. Выражение (61), представленное ранее (см. раздел 1.13.), описывает интегральную интенсивность дифракционных рефлексов от кристаллической решетки соединений. Тогда с учетом дифракционных рефлексов и фона на дифрактограмме можно представить более полное выражение, соответствующее суммарному рассеиванию рентгеновских лучей веществом

$$I = B(2\theta) + (\frac{e^2}{mc^2})^2 \lambda^3 \left|F(|\bar{S}|)\right|^2 \frac{1+\cos^2 2\theta}{4\sin 2\theta} \cos\theta \cdot n^2 \times$$

$$\times p_{hk\ell} \cdot V \cdot \exp[-2M] A(\mu) = B(2\theta) + k \sum_{hk\ell} p_{hk\ell} \left|F(|\bar{S}|)\right|^2_{hk\ell} \times \quad (133)$$

$$\times LP \cdot G \cdot T_{hk\ell} \cdot A(\mu) \exp[-2M]$$

В выражении (133) $B(2\theta)$ – вклад в интенсивность фона; LP – поляризационный множитель Лоренца (п. 1.10); $T_{hk\ell}$ – предпочтительная ориентация (текстура); G – профильная функция; $p_{hk\ell}$ – фактор повторяемости; $A(\mu)$ – множитель по-

глощения; $\left|F(|\vec{S}|)\right|_{hk\ell}$ – структурная амплитуда; $\exp[-2M]$ – температурный фактор; остальные параметры и константы включены в k – масштабный (шкальный) параметр. Новыми в записи (133) являются функции фона и профильная, анализ которых будет предложен далее.

В приведенной записи (133) интенсивность включает в себя множители и слагаемые с определенным физическим содержанием. В последующем анализе мы не рассматриваем физическое содержание множителей, входящих в выражение интенсивности для каждого рефлекса, а только экспериментально наблюдаемые интенсивности и расчетные профили рефлексов. Условием наилучшего приближения теоретической дифрактограммы к экспериментальной является минимальная разность между расчетной интенсивностью $I_{\text{теор}}$ и наблюдаемой $I_{\text{экспер}}$, которые пропорциональны, или разности квадратов структурных факторов, или разности между структурными факторами. В профильном анализе оцениваются выражения двух видов:

$$\begin{aligned}\Delta_1 &= \left\| F^2_{\text{теор}} \right| - \left| F^2_{\text{экспер}} \right\|, \\ \Delta_2 &= \left\| F_{\text{теор}} \right| - \left| F_{\text{экспер}} \right\|.\end{aligned} \qquad (134)$$

Рассмотрим подробнее данную процедуру. Для оценки минимальной разности применяется метод наименьших квадратов интенсивностей брегговских рефлексов, находящихся в отражающем положении. В структурном анализе исследуемых веществ функции (134) применяются для оценки рефлексов в сравнительно большом угловом диапазоне. Точность экспериментального измерения структурных факторов в этом случае оказывается разной. С другой стороны, суммирование разностей в (134) производится по всем рефлексам углового диапазона на дифрактограмме. Импульсы от фотонов в счетчике рентгеновского излучения по своей природе являются случайными величинами, причем вблизи брегговских отражений они подчиняются некоторым подобным законам распределения с конечными дисперсиями и средними значениями. Для сравнения случайных величин

при разных брегговских углах отражения (в частности, анализа распределения суммы случайных величин) они должны быть пронормированы с целью исключения доминирующего вклада в сумме случайных слагаемых, дисперсия которых оказывается наибольшей. В соответствии с законом больших чисел сумма большого числа случайных величин с близкими (равными) дисперсиями подчинена нормальному закону распределения. Закон справедлив даже в том случае, если распределение случайных величин слагаемых суммы неизвестно. Функции случайных величин являются также случайными. С учетом высказанных замечаний разности (134) должны быть рассмотрены в следующем виде:

$$\sum_{hk\ell} w_{hk\ell}\Delta_1 = \sum_{hk\ell} w_{hk\ell}\left\|F^2_{\text{теор},hk\ell}\right| - \left|F^2_{\text{эксп},hk\ell}\right\| = \min,$$
$$\sum_{hk\ell} w_{hk\ell}\Delta_2 = \sum_{hk\ell} w_{hk\ell}\left\|F_{\text{теор},hk\ell}\right| - \left|F_{\text{эксп},hk\ell}\right\| = \min. \qquad (135)$$

Экспериментально обнаружено, что начиная с 7–10 слагаемых случайных величин, указанная сумма уже близка нормальному закону распределения. В (135) величина $w_{hk\ell}$ – это весовая характеристика, которая используется с целью нормировки слагаемых. Она применяется в виде $w_{hk\ell} = 1/\sigma^2_{hk\ell}$ для верхней суммы или $w_{hk\ell} = 1/\sigma_{hk\ell}$ для нижней суммы соответственно. Множитель $\sigma_{hk\ell}$ – совпадает со стандартным отклонением рефлекса с индексами $hk\ell$. Для сравнения в едином масштабе наблюдаемых структурных и расчетных факторов применяется масштабный фактор, который выбирается равным

$$k_1 = \frac{\sum_{hk\ell}\left|F_{\text{эксп},hk\ell}\right|}{\sum_{hk\ell}\left|F_{\text{теор},hk\ell}\right|}, \quad k_2 = \frac{\sum_{hk\ell}\left|F^2_{\text{эксп},hk\ell}\right|}{\sum_{hk\ell}\left|F^2_{\text{теор},hk\ell}\right|}. \qquad (136)$$

Масштабные факторы пересчитываются после каждого изменения индексов суммы.

Для того чтобы подсчитать минимальную сумму квадратов разницы структурных факторов в (135), необходимо определить частные производные от расчетных структурных факторов (135) по параметрам, которые определяют $\left|F_{\text{теор},hk\ell}\right|$. В соответствии с методом наименьших квадратов производные приравниваются нулю, тогда

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial p_i}\left(\sum_i w_i\Delta_i^2\right) &= \frac{\partial}{\partial p_i}\left(\sum_i w_i\left(\left|F_{\text{теор}}\right|-\left|F_{\text{эксп}}\right|\right)_i^2\right)=0,\\
\frac{\partial}{\partial p_i}\left(\sum_i w_i\Delta_i^2\right) &= \frac{\partial}{\partial p_i}\left(\sum_i w_i\left(\left|F_{\text{теор}}^2\right|-\left|F_{\text{эксп}}^2\right|\right)_i^2\right)=0.
\end{aligned} \qquad (137)$$

Для удобства анализа перейдем от суммирования по $hk\ell$ к суммированию по i и j. В выражениях (135) и (137) суммирование производится по индексу i, которому соответствует рефлекс $hk\ell$. Максимуму рентгеновского излучения с рефлексом $hk\ell$ и индексом суммирования i отвечает структурный фактор $\left|F_{\text{эксп}}\right|_i$. По формуле Вульфа–Брегга (41) каждому рефлексу соответствуют определенные межплоскостные расстояния и индексы отражения $hk\ell$, указанные в (135). Нумерацию структурных переменных, входящих в структурный фактор, будем осуществлять в последующем с помощью индекса j. Это означает, что суммирование по точкам будет регулироваться индексом i, а суммирование по переменным – j.

К структурным параметрам (переменным) элементарной ячейки причисляются относительные координаты атомов (xyz), анизотропные смещения атомов (для каждого атома 6 координат). Каждый атом, имеющий анизотропные смещения, характеризуется девятью координатами, а с изотропными – четырьмя. При нахождении минимальной суммы в (137) методом наименьших квадратов частные производные от структурных факторов в зависимости от структурных переменных преобразуются к следующему виду:

$$\sum_i w_i \left(\left|F_{\text{теор}}\right| - \left|F_{\text{эксп}}\right|\right)_i \frac{\partial}{\partial p_j}\left(\left|F_{\text{теор}}\right|_i\right) = 0;$$
$$\sum_i w_i \left(\left|F^2_{\text{теор}}\right| - \left|F^2_{\text{эксп}}\right|\right)^2_i \frac{\partial}{\partial p_j}\left(\left|F^2_{\text{теор}}\right|_i\right) = 0. \qquad (138)$$

Индекс j относится к структурным переменным. Из выражения (133) видно, что структурный фактор нелинейно зависит от структурных переменных. Поэтому метод наименьших квадратов не может быть непосредственно применен в выражениях (138).

В этом случае применяется так называемый нелинейный метод наименьших квадратов. Рассмотрим его подробнее. Теоретически рассчитанный структурный фактор $\left|F_{\text{теор}}\right|_i$ должен описывать структурную модель, которая может соответствовать с определенной долей вероятности структуре исследуемого материала, т. е. структурные переменные должны незначительно отличаться в модели от реальных значений, входящих в $\left|F_{\text{эксп}}\right|_i$.

Обозначим разность между начальным стартовым модельным значением структурного фактора F_0 и улучшенным структурным фактором F_c как $\Delta F = F_c - F_0$, при этом F_c достигается смещением структурных координат. Естественно, что улучшенный структурный фактор F_c в меньшей степени отличается от наблюдаемого значения $F_{\text{эксп}}$ по сравнению с F_0. Обозначим переменные, соответствующие структурным факторам: F_c соответствует структурная переменная p_j, а F_0 – p_{0j} (т. е. начальная j – переменная). Переход к улучшенному значению F_c будет происходить при следующем шаге выбора $p_j = p_{0j} + \Delta p_j$. Отмеченные факторы F_c и F_0 совпадают друг с другом в том случае, если все $\Delta p_j = 0$. Тогда

$$\Delta F = \frac{\partial F_{\text{теор}}}{\partial p_1}\Delta p_1 + \frac{\partial F_{\text{теор}}}{\partial p_2}\Delta p_2 + \ldots + \frac{\partial F_{\text{теор}}}{\partial p_n}\Delta p_n = \\ = \sum_j \frac{\partial F_{\text{теор}}}{\partial p_j}\Delta p_j. \qquad (139)$$

Предполагается, что

$$\left|F_{\text{теор}}\right| \approx F_c = F_0 + \Delta F .$$

Для разных рефлексов, которые нумеруются индексом i, будет выполняться равенство

$$\left|F_{\text{теор}}\right|_i \approx F_{ci} = F_{0i} + \Delta F_i . \qquad (140)$$

Проанализируем подробнее улучшенный структурный фактор. Рассмотрим его в зависимости от некоторой смещенной первой координаты атома элементарной ячейки, т. е.

$$F_c = f \cdot \exp[i2\pi(p_{01} + \Delta p_1)] = f \cdot \exp[i2\pi p_{01}]\exp[i2\pi\Delta p_1] = \\ = f \cdot \exp[i2\pi p_{01}][1 + \frac{i2\pi}{1!}\exp[i2\pi\Delta p_1]|_{\Delta p_1=0} \times \qquad (141) \\ \times\Delta p_1 + \frac{(i2\pi)^2}{2!}\exp[i2\pi\Delta p_1]|_{\Delta p_1=0} \cdot\Delta p_1^2 + \ldots].$$

Выражение $\exp[i2\pi\Delta p_1]$ было разложено в ряд Маклорена, т. е. в точке $\Delta p_i = p_i - p_{0i} = 0$. Индекс суммирования i в данном случае относится к ряду Маклорена. Если смещения структурных переменных Δp_1 небольшие, тогда можно ограничиться вторым слагаемым в (141). Тогда структурный фактор оказывается линейно зависящим от приращения структурных переменных, следовательно, возможно применение метода наименьших квадратов для оценки теоретического $\left|F_{\text{теор}}\right|$ по (138). Применение формулы (140) для оценки $\left|F_{\text{теор}}\right|$ возможно многократное. Улучшенное значение фактора F_c после отбрасывания слагаемых с приращениями Δp_1^2 второго порядка малости и выше оказывается равным

$$F_c = f \cdot \exp[i2\pi p_{01}][1 + \frac{i2\pi}{1!}\Delta p_1]. \qquad (142)$$

Вернемся к анализу фактора $\left(\left|F_{\text{теор}}\right|_i\right)$ из выражения (140). С помощью выражения (142) можно найти частные производные $\frac{\partial}{\partial p_j}\left(\left|F_{\text{теор}}\right|_i\right)$, входящие в (138). Напомним, что индексом j нумеруются структурные переменные в факторе $\left(\left|F_{\text{теор}}\right|_i\right)$ рефлекса с номером i. В соответствии с равенством (140) получаем (т. к. $\Delta p_j = p_j - p_{0j}$):

$$\frac{\partial}{\partial p_j}\left(\left|F_{\text{теор}}\right|_i\right) \approx \frac{\partial}{\partial p_j} F_{ci} = \frac{\partial}{\partial p_1}(f \cdot \exp[i2\pi p_{0j}][1 + \frac{i2\pi}{1!}\Delta p_j]]) = \qquad (143)$$

$$= f\frac{i2\pi}{1!}\exp[i2\pi p_{0j}].$$

Частная производная $\frac{\partial}{\partial p_j} F_{ci}$ оказывается функцией только p_{0j}. Аналогичные равенства могут быть получены для всех атомов элементарной ячейки. Возвращаясь к уравнениям системы (138) в качестве примера, рассмотрим только первое уравнение. Для второго уравнения в (138) справедливы также все приведенные ниже системы нормальных уравнений. С учетом (140) имеем

$$\sum_i w_i \left(\left|F_{\text{эксп}}\right| - F_0 - \frac{\partial F_{ci}}{\partial p_1}\Delta p_1 - \frac{\partial F_{ci}}{\partial p_2}\Delta p_2 - \ldots - \frac{\partial F_{ci}}{\partial p_n}\Delta p_n\right) \times \qquad (144)$$

$$\times \frac{\partial F_{ci}}{\partial p_j} = 0,$$

где n – это число структурных переменных. Индекс суммирования i меняется от 1 до m (m – число уравнений) и оно совпадает с числом рефлексов, удовлетворяющих условию Вульфа – Брегга. Решением системы (144) должны быть оценки структурных параметров атомов элементарной ячейки.

С целью получения наилучших решений система (144) может анализироваться многократно, при этом улучшенные значения структурных переменных используются как исходные. Указанное пояснение свидетельствует о том, что решение системы (144) должно быть единственным на каждом этапе итерации. В приведенном виде в системе (144) число уравнений не совпадает с числом структурных переменных. Данную систему необходимо нормализовать. После раскрытия скобок перепишем уравнение (144) в преобразованном виде:

$$\sum_{i}^{m} w_i \left(\left| F_{\text{эксп}} \right|_i - F_{0i} - \sum_{j}^{n} \frac{\partial F_{ci}}{\partial p_j} \Delta p_j \right) \frac{\partial}{\partial p_i} \left(F_{ci} \right) = 0;$$

$$\sum_{i}^{m} \left(w_i \sum_{j}^{n} \frac{\partial F_{ci}}{\partial p_j} \Delta p_j \frac{\partial F_{ci}}{\partial p_i} \right) = \sum_{i}^{m} w_i \cdot \Delta_i \frac{\partial F_{ci}}{\partial p_i}, \qquad (145)$$

где $\Delta_i = \left| F_{\text{эксп}} \right| - F_{0i}$. Условием нормализации является то, что число рефлексов m должно быть больше, чем число структурных переменных n. Перегруппируем слагаемые выражения (145), тогда

$$\sum_{j}^{n} \left(\sum_{i}^{m} \frac{\partial F_{ci}}{\partial p_j} w_i \frac{\partial F_{ci}}{\partial p_i} \right) \Delta p_j = \sum_{i}^{m} w_i \cdot \Delta_i \frac{\partial F_{ci}}{\partial p_i}. \qquad (146)$$

Полученная система уравнений соответствует n структурным переменным. Запишем подробнее систему линейных уравнений (относительно Δp_j):

$$i = 1, \ \ldots \Rightarrow \ldots \sum_{j}^{n} \left(\frac{\partial F_{c1}}{\partial p_j} w_1 \frac{\partial F_{c1}}{\partial p_1} \right) \Delta p_j = w_1 \cdot \Delta_1 \frac{\partial F_{c1}}{\partial p_1},$$

$$i = 2, \ \ldots \Rightarrow \ldots \sum_{j}^{n} \left(\frac{\partial F_{c2}}{\partial p_j} w_2 \frac{\partial F_{c2}}{\partial p_2} \right) \Delta p_j = w_2 \cdot \Delta_2 \frac{\partial F_{c2}}{\partial p_2}, \qquad (147)$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$i = m, \ \ldots \Rightarrow \ldots \sum_{j}^{n} \left(\frac{\partial F_{cm}}{\partial p_j} w_m \frac{\partial F_{cm}}{\partial p_m} \right) \Delta p_j = w_m \Delta_m \frac{\partial F_{cm}}{\partial p_m}.$$

Как следует из равенства (143), в системе уравнений (147) неизвестными являются только приращения n структурных переменных Δp_j. Система (147) является нормализованной. В рамках заданной модели исследуемого материала, т. е. известного структурного фактора F_{ci}, остальные множители являются известными. Уравнение (147) удобнее записать в матричной форме. Введем следующие обозначения матриц в системе (147):

$$A = \begin{pmatrix} \frac{\partial F_{c1}}{\partial p_1} & \frac{\partial F_{c1}}{\partial p_2} \cdots \frac{\partial F_{c1}}{\partial p_n} \\ \frac{\partial F_{c2}}{\partial p_1} & \frac{\partial F_{c2}}{\partial p_2} \cdots \frac{\partial F_{c2}}{\partial p_n} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \frac{\partial F_{cm}}{\partial p_1} & \frac{\partial F_{cm}}{\partial p_2} \cdots \frac{\partial F_{cm}}{\partial p_n} \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} w_1' \Delta_1 \frac{\partial F_{c1}}{\partial p_1} \\ w_2' \Delta_2 \frac{\partial F_{c2}}{\partial p_1} \\ \cdots\cdots \\ w_m' \Delta_m \frac{\partial F_{cm}}{\partial p_1} \end{pmatrix},$$

$$A^T = \begin{pmatrix} \frac{\partial F_{c1}}{\partial p_1} & \frac{\partial F_{c2}}{\partial p_1} \cdots \frac{\partial F_{cm}}{\partial p_1} \\ \frac{\partial F_{c1}}{\partial p_2} & \frac{\partial F_{c2}}{\partial p_2} \cdots \frac{\partial F_{cm}}{\partial p_2} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \frac{\partial F_{c1}}{\partial p_n} & \frac{\partial F_{c2}}{\partial p_n} \cdots \frac{\partial F_{cm}}{\partial p_n} \end{pmatrix}, \quad W = \begin{pmatrix} w_{11}' & 0 \cdots\cdots & 0 \\ 0 & w_{22}' \cdots & 0 \\ & \cdots\cdots & \\ 0 & 0 \cdots\cdots & w_{mm}' \end{pmatrix}.$$

В приведенных обозначениях было учтено, что матрица W является диагональной, так как статистические веса рефлексов, полученных на дифрактограмме «интенсивность – угол» ($I = I(2\theta)$) не коррелируют друг с другом. Матрица A^T – это транспонированная A-матрица. Тогда система (147) записывается следующим образом:

$$A^T \cdot W \cdot A \cdot P = A^T \cdot W \cdot \Delta, \qquad (148)$$

где P и $\left(A^T \cdot W \cdot \Delta\right)$ – столбцовые матрицы, элементами которых являются приращения структурных переменных, а также пере-

менные правой части уравнения (147). Рассмотрим размерности матриц в системе (148). Слева они равны соответственно $(n\times m)\times(m\times m)\times(m\times n)\times(n\times 1)$, а справа – $(n\times 1)$. Первый множитель – это число строк, а второй – столбцов. Очевидно, что размерности матриц с обеих сторон совпадают. Число уравнений в системе регулируется числом структурных переменных, по которым вычисляются частные производные от структурного фактора. Система совместна и имеет единственное решение. Размерность матрицы $A^T\cdot W\cdot A$ совпадает с $(n\times m)\times(m\times m)\times$ $\times(m\times n)=(n\times n)$. Решение неоднородной системы линейных уравнений с n неизвестными может быть найдено матричным методом:

$$P=\left(A^T\cdot W\cdot A\right)^{-1}A^T\cdot W\cdot\Delta. \qquad (149)$$

Уравнение (149) позволяет рассчитать необходимые приращения параметров первоначальной модели с целью ее дальнейшего улучшения. Не приводя подробного обоснования, укажем лишь, что наилучшая оценка дисперсии суммы квадратов смещений Δ_j определяется по следующей формуле:

$$\sigma^2=\frac{\sum_j^m w_j\sigma_j^2}{m-n},$$

где $m-n$ число степеней свободы. Учитывая (149), стандартное отклонение структурного параметра p_j вычисляется по формуле

$$\sigma(p_j)=\sqrt{\frac{\left(A^TWA\right)_{jj}^{-1}\sum_i^m w_i\Delta_i^2}{m-n}}, \qquad (150)$$

где $\left(A^TWA\right)_{jj}^{-1}$ это j-диагональный элемент обратной матрицы.

В процессе уточнения параметров с использованием выражения (149) может оказаться, что разности Δp_j уменьшаются слишком медленно или флуктуируют на разных циклах приме-

нения (149). Уточнения могут также «взорваться», т. е. экспоненциально расти. Источником данных эффектов может оказаться виртуальная корреляция уточняемых структурных параметров вследствие неправильного выбора групп симметрии исследуемых материалов. В особенности это характерно для соединений с низкой симметрией. Если, например, уточняются параметры двух атомов с координатами $x_1\ y_1\ z_1$ и $x_2\ y_2\ z_2$ в предположении, что они не связаны операциями симметрии, но при этом корреляции между ними $x_1 / x_2;\ y_2 / y_1;\ z_2 / z_1$ оказываются близкими к единице, тогда очевидно, что эти координаты коррелируют друг с другом, т. е. связаны некоторой операцией симметрии. Указание на возможный неправильный выбор группы симметрии, следовательно, неправильный выбор элементарной ячейки, дает корреляционная матрица. Элементы обратной матрицы $\left(A^T W A\right)^{-1}$ могут свидетельствовать об указанных корреляциях. Диагональные компоненты совпадают с дисперсией $\sigma^2(p_j)$ (150), а недиагональные – с коэффициентами корреляции, которые должны быть близки нулю. Равенство нулю коэффициентов корреляций свидетельствует о том, что разные рефлексы, на основе которых определяются структурные параметры, взаимно независимы. Экспериментальные значения, как правило, должны быть меньше, чем 0,5.

В соответствии с (138) уточнение структурных параметров может осуществляться или на основе $\left(\left|F_{\text{теор}}\right| - \left|F_{\text{эксп}}\right|\right)_i$, или – $\left(\left|F^2_{\text{теор}}\right| - \left|F^2_{\text{эксп}}\right|\right)$. Во многих известных программах профильное уточнение выполняется на основе первого выражения, однако при анализе рефлексов со слабой интенсивностью при анализе статистик случайных величин вклад фона (вследствие систематических ошибок) может сыграть заметную роль. Доминирование фона может привести к отрицательным расчетным значениям разностей F^2. В этом случае невозможно определить F_0. Указанная

проблема оказывается менее значимой, если статистические расчеты основаны на минимизации $\left(\left|F^2_{\text{теор}}\right| - \left|F^2_{\text{эксп}}\right|\right)$. В этом случае все измеренные данные, включая даже те, для которых F^2 отрицательны, могут использоваться в процедуре уточнения.

6.2. Статистическое описание профилей линий

В структурном факторе, описанном ранее в п. 1.7:

$$F\left(\left|\vec{S}\right|\right) = \sum_{j}^{n} f_j\left(\left|\vec{S}\right|\right) \exp\left[i\chi\left(\vec{r}_j, \vec{S}\right)\right],$$

местоположение атомов в элементарной ячейке определяется вектором $\vec{r}_j$, который относится к уточняемым параметрам. Если рассматривать в показателе степени аргумент $\left(\vec{r}_j, \vec{S}\right)$ как случайную переменную, то фактор $F\left(\left|\vec{S}\right|\right)$ представляет собой сумму большого числа независимых случайных слагаемых с конечной дисперсией и математическим ожиданием. Рассмотрим распределение указанной суммы. В соответствии с центральной предельной теоремой распределение суммы должно быть нормальным. Аналитический вид распределения записывается в следующем виде:

$$P(C) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left\{-\frac{(C - \langle C\rangle)^2}{\sigma^2}\right\},$$

где C – случайная величина; σ^2 – дисперсия; $\langle C\rangle$ – математическое ожидание, его оценкой является выборочное среднее. Применим данное распределение к структурному фактору. Суммирование будем производить по $j \in [1, n]$ рефлексам. Структурный фактор $F\left(\left|\vec{S}\right|\right)$ – это комплексная величина. Нормальному закону распределения подчиняются, следовательно, как действительная, так и мнимая части. Обозначим их следующим образом:

$$F\left(\left|\vec{S}\right|\right)=\sum_{j}^{n} f_j\left(\left|\vec{S}\right|\right)\exp[i\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]=$$

$$=\sum_{j}^{n} f_j\left(\left|\vec{S}\right|\right)\cos[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]+i\sum_{j}^{n} f_j\left(\left|\vec{S}\right|\right)\sin[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]=A+Bi.$$

Параметрами нормального распределения являются математическое ожидание и дисперсия. Для определения нормального распределения суммарных случайных величин A и B необходимо найти их дисперсию и математическое ожидание. Очевидно, что

$$\langle A\rangle=\sum_{j}^{n}\langle A_j\rangle=\left\langle\sum_{j}^{n} f_j\left(\left|\vec{S}\right|\right)\cos[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\right\rangle=$$

$$=\sum_{j}^{n} f_j\left(\left|\vec{S}\right|\right)\left\langle\cos[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\right\rangle_j,$$

$$\langle B\rangle=\sum_{j}^{n}\langle B_j\rangle=\left\langle\sum_{j}^{n} f_j\left(\left|\vec{S}\right|\right)\sin[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\right\rangle=$$

$$=\sum_{j}^{n} f_j\left(\left|\vec{S}\right|\right)\left\langle\sin[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\right\rangle_j.$$

Для каждого j-рефлекса математическое ожидание (среднее арифметическое) от косинуса и синуса случайной величины равно нулю. В самом деле,

$$\langle\cos\varphi\rangle=\int_0^{2\pi}\cos\varphi\frac{1}{2\pi}d\varphi=-\frac{1}{2\pi}(\sin\varphi)\Big|_0^{2\pi}=0, \qquad (151)$$

где φ – фазовый угол. При анализе было учтено, что действительная и мнимая часть, а следовательно, и значения $\cos\varphi$ равномерно распределены в интервале углов $[0,2\pi]$. Аналогичное равенство нулю устанавливается для $\sin\varphi$. Тогда с учетом (151)

$$\langle A\rangle=\sum_{j}^{n} f_j\left(\left|\vec{S}\right|\right)\left\langle\cos[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\right\rangle_j=0,$$

$$\langle B\rangle = \sum_j^n f_j\left(|\vec{S}|\right)\left\langle \sin[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\right\rangle_j = 0.$$

Рассмотрим некоторые важные соотношения, связанные с распределением структурного фактора. Найдем дисперсии действительной и мнимой частей структурного фактора. Полагаем, что дисперсия j-го рефлекса случайной величины A равна

$$\mathrm{y}_j^2 = \left[\sum_{i=1}^n (A_i - \langle A\rangle)^2 P(A_i)\right]_j$$

Из центральной предельной теоремы и свойств дисперсий следует, что

$$\sigma^2(A) = \sum_j^n \sigma_j^2(A) = \sum_j^n \left[\sum_i \left(A_i - \langle A\rangle\right)^2 P(A_i)\right]_j =$$

$$= \sum_j^n \left[\sum_i (A_i)^2 P(A_i)\right]_j = \sum_j^n \left\langle \left(f_j(|\vec{S}|)\cos[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\right)_i^2 \right\rangle =$$

$$= \sum_j^n \left(f_j^2(|\vec{S}|)\right)\left\langle \cos_i^2[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\right\rangle = \frac{1}{2}\sum_j^n f_j^2(S).$$

$$\sigma^2(B) = \sum_j^n \sigma_j^2(B) = \sum_j^n \left[\sum_i \left(B_i - \langle B\rangle\right)^2 P(B_i)\right]_j$$

$$= \sum_j^n \left[\sum_i (B_i)^2 P(B_i)\right]_j = \sum_j^n \left\langle \left(f_j(|\vec{S}|)\sin[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\right)_i^2 \right\rangle =$$

$$= \sum_j^n \left(f_j^2(|\vec{S}|)\right)\left\langle \sin_i^2[\chi(\vec{r}_j,\vec{S})]\right\rangle = \frac{1}{2}\sum_j^n f_j^2(|\vec{S}|).$$

Индексом i учитывается суммирование по точкам из интервала, который включает в себя j-рефлекс. Рассмотрим усреднение $\left\langle \cos^2\varphi\right\rangle$:

$$\left\langle \cos^2\varphi \right\rangle = \int_0^{2\pi} \cos^2\varphi \frac{1}{2\pi} d\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{1+\cos(2\varphi)}{2} d\varphi =$$

$$= \frac{1}{4\pi}\varphi\Big|_0^{2\pi} - \frac{1}{4\pi}\sin(2\varphi)\Big|_0^{2\pi} = 0,5 .$$

Математическое ожидание квадрата синуса равно $\left\langle \sin^2\varphi \right\rangle = 0,5$. Очевидно, что дисперсия структурного фактора равна сумме дисперсий мнимой и действительной частей:

$$\sigma^2(F) = \sigma^2(A) + \sigma^2(B) = \sum_j^n f_j^2(|\vec{S}|).$$

Дисперсия структурного фактора есть квадратичная сумма атомных факторов рассеяния элементарной ячейки. Полагая, что A и B – не коррелированные функции случайных величин, тогда плотность вероятности равна

$$P(A,B) = P(A)P(B) =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_A^2}} \exp\left\{ -\frac{(A-\langle A\rangle)^2}{2\sigma_A^2} \right\} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_B^2}} \exp\left\{ -\frac{(B-\langle B\rangle)^2}{2\sigma_B^2} \right\} = \quad (152)$$

$$= \frac{1}{\pi \sum_j^n f_j^2(|\vec{S}|)} \exp\left\{ -\frac{A^2+B^2}{\sum_j^n f_j^2(|\vec{S}|)} \right\}$$

В полученной плотности вероятности (152) удобнее перейти к другим переменным. От переменных (A, B) – к переменным структурный фактор и фаза, т. е. (F, φ). Формулы перехода следующие:

$$A = |F|\cos\varphi, \; B = |F|\sin\varphi .$$

Рассмотрим вероятность того, что A находится в интервале (A, A + dA), а B в интервале (B, B + dB). Тогда искомая вероятность равна $P(A,B)\mathrm{d}A\mathrm{d}B = P(|F|,\varphi)\mathrm{d}F|F|\mathrm{d}\varphi$. Переход к новым

переменным осуществляется с помощью якобиана. Рассмотрим это подробнее:

$$\mathrm{d}A\mathrm{d}B = \begin{pmatrix} \dfrac{\partial A}{\partial |F|} & \dfrac{\partial A}{\partial \varphi} \\ \dfrac{\partial B}{\partial |F|} & \dfrac{\partial B}{\partial \varphi} \end{pmatrix} \mathrm{d}F \cdot \mathrm{d}\varphi = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -|F|\sin\varphi \\ \sin\varphi & |F|\cos\varphi \end{pmatrix} \mathrm{d}F \cdot \mathrm{d}\varphi =$$

$$= |F|[\cos^2\varphi + \sin^2\varphi]\mathrm{d}F \cdot \mathrm{d}\varphi = |F|\mathrm{d}F \cdot \mathrm{d}\varphi.$$

Таким образом, вероятность $P(A,B)\mathrm{d}A\mathrm{d}B$ равна

$$P(A,B)\mathrm{d}A\mathrm{d}B = \frac{|F|\mathrm{d}F\mathrm{d}\varphi}{\pi\sum_i^n f_i^2(|\vec{S}|)} \exp\left\{-\frac{A^2+B^2}{\sum_i^n f_i^2(|\vec{S}|)}\right\} =$$

$$= \frac{|F|\mathrm{d}F\mathrm{d}\varphi}{\pi\sum_i^n f_i^2(|\vec{S}|)} \exp\left\{-\frac{|F|^2}{\sum_i^n f_i^2(|\vec{S}|)}\right\}.$$

После интегрирования по переменной φ в интервале $[0, 2\pi]$ плотность вероятности равна

$$P(|F|) = \frac{2|F|}{\sum_i^n f_i^2(|\vec{S}|)} \exp\left\{-\frac{|F|^2}{\sum_i^n f_i^2(|\vec{S}|)}\right\}. \qquad (153)$$

Функция плотности (153) описывает вероятностную природу рефлексов при условии примерно одинакового вклада дисперсий случайных величин в сумарную дисперсию. Формоизменение профиля интенсивности в результате отклонения от гауссовского распределения (уширение, смещение, асимметрия) может быть связано с несовершенствами кристаллического строения в реальном веществе: внутренние напряжения, ограни-

ченные размеры областей когерентного рассеяния, дефекты упаковки, дислокации, большеугловые и малоугловые границы зерен, текстура и т. д.

6.3. Введение в метод Ритвельда

Приведенный ранее в п. 6.1 анализ описания экспериментальной интенсивности нелинейным методом наименьших квадратов носит общий характер. Уточнение структурных параметров производится в трех случаях. Уточнение может быть применено при рассмотрении суперпозиции отдельных наблюдаемых рефлексов, профили которые моделируются, например, прямым интегрированием с целью последующей оценки связей кристаллографической информации с положением пика, величиной интенсивности, формой пика и т. д. Необходимо сразу отметить, что эффективность данной методики существенно ограничивается в случаях перекрывающихся профилей интенсивностей брегговских рефлексов кристаллических структур с низкой сингонией.

Нелинейный метод наименьших квадратов может быть применен при анализе полной дифракционной картины без детализации структурной модели, которая непосредственно связана с элементарной ячейкой. Это означает, что положение и форма пиков подгоняются под конкретные параметры ячейки, но без ее структурного описания. Для элементарной ячейки определяются всевозможные рефлексы, которые сравниваются с наблюдаемыми пиками. Уточнение параметров производится решением системы линейных неоднородных уравнений (149), причем интенсивности рассчитываются в виде

$$I_k = B(2\theta)_k + \sum_i \left|F(\left|\vec{S}\right|)\right|_k^2 G_{ki},$$

где G_{ki} – профильная функция формы рефлекса; k – номер рефлекса; $\left|F(\left|\vec{S}\right|)\right|_k^2$ – интегральная интенсивность k-го пика на i-м шаге дифрактограммы. Данная методика применялась в первоначальном виде Pawley. Сходимость данного приближения при уточнении структурных параметров методом наименьших квадратов оказыва-

лась нестабильной. В ходе профильного анализа интенсивности всех рефлексов и их положения варьируются независимо.

Следующее приближение применялось также при описании полной дифракционной картины, для которой описание модели начиналось со стартовой интегральной интенсивности в виде (133). Итерационная сходимость модельной интегральной интенсивности к наблюдаемой интенсивности оценивалась с помощью различных критериев. Данный метод первоначально был предложен Rietveld.

Источники формирования профиля интенсивности могут быть условно разделены на три категории, которые определяют уширение рефлекса. Прежде всего, это динамические эффекты, которые связаны с квантовым принципом неопределенности. По формуле де Бройля ($\Delta p = \frac{h}{\Delta\lambda}$) неопределенность в величине импульса фотона, в свою очередь, приводит к неопределенности в значениях длины волны и отличной от нуля ширине падающего на образец пучка фотонов (отличие места падения фотонов от точечного размера). Рентгеновский пучок должен иметь некоторую минимальную ширину, связанную с квантовой природой падающих фотонов. Показано, что спектральное распределение рентгеновского излучения в пучке от рентгеновских трубок описывается гауссианом, который является не полностью симметричным на начальных углах отражения. Дисперсия указанного распределения зависит от угла отражения, причем данное распределение вносит существенный вклад в свертку общего распределения на больших углах.

В методе Ритвельда используется априори вся первоначальная информация об исходной кристаллической структуре. На отраженный пучок оказывают влияние следующие основные факторы. Отметим их:

– инструментальные характеристики. Эти характеристики связаны с плоской поверхностью образца, в которой происходят следующие явления. Выход из фокуса участков образца на краях рентгеновского пучка. Осевая дивергенция (разница в скорости фотонов в пучке в центре и на краях). Неоднородность прозрач-

ности образца, т. е. с уменьшением коэффициента поглощения проницаемость пучка в образце усиливается, что приводит к отклонению от фокуса, и как результат – увеличение асимметрии, смещение нуля, характеристики детектора и т. д.;

– структурные характеристики. Это характеристики, которые зависят от параметров элементарной ячейки, позиции атомов, заселенности атомных позиций (atom occupation), распределения атомов в элементарной ячейке, термических флуктуаций и т. д.;

– микроструктурные характеристики (определяются средним размером областей когерентного рассеяния, микродеформациями, концентрацией и типами дефектов и т. д.);

– характеристики образца (текстура, остаточные напряжения, толщина, доли фаз и т. д.).

Каждый из указанных факторов оказывает существенное влияние на формоизменение профилей интенсивности, его уширение и асимметрию.

Будем полагать, что уширение рефлекса, интенсивность которого пропорциональна квадрату структурного фактора $|F|^2$, связано с двумя типами ошибок несистематической природы. Прежде всего случайный характер формирования полнопрофильной картины дифрактограммы обусловлен (без фона) инструментальными ошибками (обозначим X) и ошибками, связанными со структурными параметрами исследуемого материала (обозначим Y). Не рассматриваются ошибки, связанные с микроструктурными параметрами и характеристиками образца. Указанные случайные величины независимы. Плотности вероятности равны соответственно $P(X)$ и $P(Y)$. Тогда результирующая случайная величина $(Z = X + Y)$ имеет плотность вероятности, равную

$$P(Z) = P(X,Y) = P(X)P(Y) = P(X)P(Z - X)$$

Найдем закон распределения величины Z. На рис. 34 проведена линия $x + y = z$, отсекающая отрезки на осях x и y, которые равны z. Плоскость xOy разделена на две части относитель-

но линии $x + y = z$. Функция распределения величины z по области D, которая равна вероятности того, что $x < X$ и $y < Y$ есть

$$p(z) = p(x < X, y < Y) = \iint_D P(x, y)\mathrm{d}x\mathrm{d}y = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{z-x} P(x, y)\mathrm{d}x\mathrm{d}y =$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{z-x} P(x)P(y)\mathrm{d}x\mathrm{d}y = \int_{-\infty}^{\infty} P(x)\left\{\int_{-\infty}^{z-x} P(y)\mathrm{d}y\right\}\mathrm{d}x.$$

Для определения плотности вероятности случайной величины z продифференцируем полученное уравнение по переменной z, которое входит в верхний предел.

Производная по верхнему пределу совпадает с подынтегральной функцией выделеного внутреннего интеграла. Тогда

$$P(z) = \int_{-\infty}^{\infty} P(x)P(z-x)\mathrm{d}x\,.$$

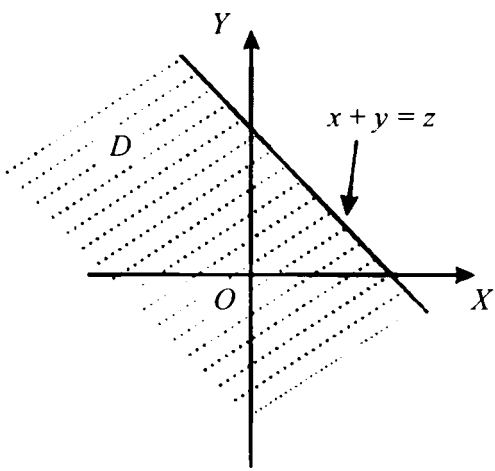


Рис. 34. К определению закона распределения случайной величины Z

Получили общее выражение для плотности распределения суперпозиции двух случайных величин x и y. Полученное выра-

жение называют сверткой случайных величин x и y, или конволюцией.

Применим конволюцию для инструментальных (x) и структурных (y) ошибок полнопрофильных дифрактограмм. Остальными случайными ошибками в вышеприведенной классификации пренебрегаем. Рассмотрим простейший вариант, когда инструментальные и структурные случайные величины подчинены нормальному закону. Для случайных величин структурного типа такое приближение оправдано и соответствует выражению (153), а для инструментальных – этот закон сложнее. Пусть

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_x} \exp\left\{-\frac{(x-m_x)^2}{2\sigma_x^2}\right\},$$

$$P(z-x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_y} \exp\left\{-\frac{(z-x-m_y)^2}{2\sigma_y^2}\right\}.$$

Подставим в конволюцию

$$P(z) = \frac{1}{2\pi\sigma_y\sigma_x} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{(x-m_x)^2}{2\sigma_x^2}\right\} \exp\left\{-\frac{(z-x-m_y)^2}{2\sigma_y^2}\right\} \mathrm{d}x.$$

Если раскрыть скобки в показателе степени и привести подобные члены, то получим

$$P(z) = \frac{1}{2\pi\sigma_y\sigma_x} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-(Ax^2 - 2Bx + C)\right\} \mathrm{d}x,$$

где $A = \frac{1}{2}\frac{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}{\sigma_x^2\sigma_y^2}$; $B = \frac{m_x}{2\sigma_x^2} - \frac{z-m_y}{2\sigma_y^2}$; $C = \frac{m_x^2}{2\sigma_x^2} + \frac{\left(z-m_y\right)^2}{2\sigma_y^2}$. Несобственный интеграл равен

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-(Ax^2 - 2Bx + C)\right\} \mathrm{d}x = \sqrt{\frac{\pi}{A}} \exp\left\{\frac{AC - B^2}{A}\right\}. \quad (154)$$

В самом деле,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-(Ax^2 - 2Bx + C)\right\} \mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-A(x^2 - 2\frac{B}{A}x + \frac{C}{A})\right\} \mathrm{d}x =$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-A\left(\left(x - \frac{B}{A}\right)^2 + \frac{C}{A} - \left(\frac{B}{A}\right)^2\right)\right\} \mathrm{d}x =$$

$$= \exp\left\{-A\left(\frac{C}{A} - \left(\frac{B}{A}\right)^2\right)\right\} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-A\left(x - \frac{B}{A}\right)^2\right\} \mathrm{d}x =$$

$$= \exp\left\{-\left(\frac{AC - B^2}{A}\right)\right\} \frac{1}{\sqrt{A}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-t^2\right\} \mathrm{d}t = \sqrt{\frac{\pi}{A}} \exp\left\{\frac{AC - B^2}{A}\right\},$$

окончательное выражение получается после замены переменных $\sqrt{A}\left(x - \frac{B}{A}\right) = t$ и известного равенства $\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-t^2\right\} \mathrm{d}t = \sqrt{\pi}$. Откуда следует приведенное выражение интеграла (154). Плотность вероятности, следовательно, равна

$$P(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}} \exp\left\{-\frac{(z - m_y - m_x)^2}{2\left(\sigma_x^2 + \sigma_y^2\right)}\right\}. \qquad (155)$$

Это плотность вероятности нормального закона распределения $z = x + y$. Таким образом, показано, что свертка инструментальной и структурной случайной величины, оказывается, подчинена нормальному закону. Подчеркнем, что закон распределения инструментальной ошибки, в общем, неизвестен. Он будет близок нормальному закону, если композиция ошибок, входящих в инструментальную ошибку (не менее 7–10 слагаемых), будет представлять собой примерно одинаковые вклады по дисперсиям в общую инструментальную дисперсию.

С помощью метода Ритвельда анализируется полная дифракционная картина, которая включает в себя аппроксимацию профилей интегральной интенсивности и фона. С помощью данного метода по дифракционным данным возможно исследование количественного фазового анализа кристаллических и аморфных

фаз, уточнение параметров решетки, положений атомов в элементарной ячейке, термических смещений (изотропных и анизотропных), размеров зерен и микродеформаций (изотропных и анизотропных), энергии дефекта упаковки и т. д.

В методе Ритвельда для расчета интенсивности применяется выражение, которое было ранее приведено в равенстве (133):

$$I = B(2\theta) + k\sum_{hk\ell} p_{hk\ell}\left|F(|\vec{S}|)\right|^2_{hk\ell} LPG \cdot T_{hk\ell} \cdot A(\mu)\exp[-2M] \quad (156)$$

Второе слагаемое описывает все профили интенсивности, соответствующие отражающим плоскостям с индексами $hk\ell$. Однако в данной записи не учитывается уширение формы рефлексов вследствие вероятностной природы параметров структурного фактора, инструментальной ошибки и других множителей, входящих во второе слагаемое. Например, для вероятностных смещений параметров элементарной ячейки дисперсии этих смещений отличны от нуля, что, в свою очередь, приводит к варьированию интенсивности от точного значения, соответствующего брегговскому отражению. Форма рефлекса описывается нормальным законом распределения, а с дисперсией плотности вероятности непосредственно связана ширина профиля гауссиана в свертке (155). Следовательно, ширина профиля интенсивности (156) должна быть отлична от нуля для рефлекса в некотором интервале углов 2θ, поскольку дисперсии параметров множителей интенсивности отличны от нуля.

Детальные и многочисленные экспериментальные исследования профилей интенсивности различных материалов показали, что профили интенсивности могут быть с хорошей точностью аппроксимированы гауссовской функцией для брегговских рефлексов. В случае минимального влияния внутренних напряжений, концентрации состава, областей когерентного отражения и т. д. симметричные профили интенсивности описываются гауссовской функцией. Данная функция отвечает описанию нормальных законов свертки инструментальных и структурных ошибок. Тогда модельная (расчетная) интенсивность в методе Ритвельда может быть записана в следующем виде:

$$I = B(2\theta) + \\ + k\sum_{hk\ell} p_{hk\ell} \left|F(|\vec{S}|)\right|^2_{hk\ell} Q \cdot LP \cdot G \cdot T_{hk\ell} \cdot A(\mu)\exp[-2M], \quad (157)$$

где Q – профильная функция. Модельная функция интенсивности в (157) аппроксимирует наблюдаемую в эксперименте интенсивность. В качестве аргумента профильной функции выбирается нормированная величина, зависящая от угла 2θ, которая должна описывать профили интенсивности различных рефлексов в эксперименте. В полнопрофильном методе Ритвельда указанной функцией должны описываться профили всех рефлексов. Если воспользоваться нормированной гауссовской функцией, для которой математическое ожидание равно нулю и дисперсия – единице, то для любых рефлексов (имеющих различную интенсивность) путем перехода аргумента к нормированной переменной можно описать аналитически профиль каждого рефлекса. Переход осуществляется следующим образом. Для каждого рефлекса определяется величина, равная половине интенсивности, для которой находится угловой интервал, соответствующий половине интенсивности от максимального значения (рис. 35).

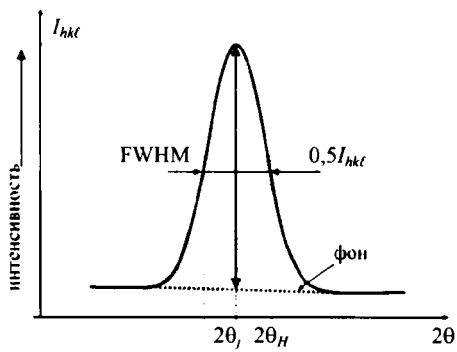


Рис. 35. Схематическое описание профиля интенсивности. FWHM – угловой интервал 2θ, соответствующий половине от максимума интенсивности I_{abs}. На рисунке отмечен фон

Рассмотрим связь дисперсии гауссиана и полуширины профиля детальнее. Гауссовская функция имеет вид:

$$P(2\theta_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \exp\left\{-\frac{(2\theta_i - 2\theta_j)^2}{2\sigma_j^2}\right\},$$

где $2\theta_j$ – угол, соответствующий максимуму интенсивности j-го рефлекса; $2\theta_i$ – текущее значение угла; σ_j^2 – дисперсия, соответствующая j-му рефлексу.

Как было отмечено ранее, для случайной величины $\frac{(2\theta_i - 2\theta_j)}{\sigma_j}$ нормальный закон оказывается нормированным. Его можно применять для описания всех рефлексов. Найдем связь дисперсии и протяженности углового интервала на половине максимума интенсивности. Его принято обозначать как FWHM – full width on half maximum. Тогда устанавливается очевидное равенство

$$\frac{1}{2\sqrt{2\pi}\sigma_j} \exp\left\{-\frac{0}{2\sigma_j^2}\right\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \exp\left\{-\frac{(2\theta_H - 2\theta_j)^2}{2\sigma_j^2}\right\}, \quad (158)$$

где $2\theta_H$ – угловое значение интенсивности, соответствующее половине максимума. После некоторых преобразований получается

$$\left|2\theta_H - 2\theta_j\right| = 2\sigma_j \ln 2,$$

$$2\theta_H = 2\theta_j \pm 2\sigma_j \ln 2.$$

Протяженность углового интервала ($H_j^G = 2\theta_H - 2\theta_i$) равна

$$\text{FWHM} = 2H_j^G = \left(2\theta_j + 2\sigma_j \ln 2\right) - \left(2\theta_j - 2\sigma_j \ln 2\right) = 4\sigma_j \ln 2,$$

откуда может быть определено стандартное отклонение σ_j:

$$\sigma_j = \frac{H_j^G}{2\ln 2}.$$

Подставим полученную дисперсию в профильную функцию Q, которую выбрали в виде функции Гаусса, тогда

$$Q(2\theta_i) = \frac{2\ln 2}{\sqrt{2\pi H_j^G}} \exp\left\{ -\frac{2\ln 2(2\theta_i - 2\theta_j)^2}{\left(H_j^G\right)^2} \right\}. \qquad (159)$$

Полученная функция может быть применена для аппроксимации профилей всех рефлексов дифрактограммы. Удобство профильной функции (159) заключается в том, что полуширина H_j^G может быть определена с помощью уравнения Каглиотти.

Интенсивность (157), в которую входит профильная функция (159) и в которой фон $B(2\theta)$ моделируется некоторой аппроксимирующей функцией, есть расчетная интенсивность в полнопрофильном методе Ритвельда. То есть

$$I_{\text{рас}} = B(2\theta) + k\sum_{hk\ell} p_{hk\ell} \left|F(|\vec{S}|)\right|^2_{hk\ell} \times$$
$$\times Q \cdot LPG \cdot T_{hk\ell} \cdot A(\mu) \exp[-2M]. \qquad (160)$$

Расчетная интенсивность (160) сравнивается с экспериментально определенной интенсивностью нелинейным методом наименьших квадратов (п. 6.1). Данным методом производится полнопрофильная подгонка $I_{\text{рас}}$ и $I_{\text{эксп}}$ экспериментальной интенсивности. Количественное описание наилучшей подгонки осуществляется с помощью разнообразных критериев, которые обсуждаются ниже.

6.4. Стратегия полнопрофильного анализа

Структурные модели должны быть выбраны в виде гипотез до проведения обработки методом Ритвельда. К параметрам, которые не уточняются методом, относятся: пространственная группа, химический состав, аналитические функции, описывающие форму дифракционных рефлексов, длина волны рентгеновского излучения.

Метод Ритвельда является одним из мощных инструментов исследования микроструктурных свойств веществ, приго-

товленных в виде порошковой фракции или мелкозернистых не текстурированных монолитных образцов (размер зерна не должен привышать 5–8 мкм). Метод позволяет при варьировании набора различных переменных достигать наилучшего согласия расчетных и наблюдаемых дифрактограмм, что в свою очередь, с использованием нелинейного метода наименьших квадратов (МНК) приводит к уточнению структурных параметров материала и анализу особенностей микроструктур, связанных с профилем брегговских отражений в зависимости от угла отражения. В связи с возможностью возникновения корреляций и общей нестабильностью процесса нелинейного МНК, переменные уточняются в определенной последовательности, которая определяет стратегию полнопрофильного анализа исследуемых материалов. Возможные корреляции, связанные с неправильным выбором симметрии кристаллической решетки, обсуждались в п. 6.1.

Полнопрофильное сравнение расчетных и наблюдаемых дифрактограмм исследуемых материалов в заданном интервале углов осуществляется поэтапно в определенной последовательности структурных и профильных переменных. Эта поэтапная последовательность представляет собой следующую процедуру:

1) определение шкального параметра k и параметров фона;

2) определение параметров элементарной ячейки и сдвига нуля;

3) расчет профильных параметров;

4) определение текстуры и ее поправки в интенсивность брегговских углов;

5) расчет структурных параметров.

Нужно заметить, что вне рамок данного описания находятся параметры, характеризующие координаты тяжелых и легких атомов, и параметры их атомного смещения. Для детального рассмотрения методов определения указанных параметров исследуемых веществ необходимо подробное описание рядов Паттерсона и Фурье, что выходит за рамки первоначального и систематического освоения курса количественного рентгеноструктурного анализа. С применением паттерсоновских карт

предоставляется возможность определения координат тяжелых атомов. Построение Фурье-карт и их разности с паттерсоновкими предоставляет возможность определения координат легких атомов. Процедура реализована в JANA2006 софте.

Рассмотрим последовательность этапов в методе Ритвельда.

1. **Определение шкального параметра *k* и параметров фона**. В соответствии с приведенной последовательностью на первоначальном этапе уточняются параметры, описывающие фон и шкальный фактор. В масштабный параметр k в интенсивности (160) входят численные константы, что приводит в единый масштаб расчетную и наблюдаемую интенсивности. Процедура записи расчетной и экспериментальной интенсивности в едином масштабе приведена в выражении (136). Фон на наблюдаемых дифрактограммах может быть описан сглаженными функциями. Функции могут быть выбраны в виде многочленов различной степени, по точкам (аппроксимация фона каждого профиля отрезками прямых) или Фурье-рядами, если в исходном материале могут присутствовать аморфные фазы. При этом выполняется следующее условие. Если наблюдаемое значение интенсивности фона может превышать троекратное стандартное отклонение, то в точке с указанной интенсивностью может наблюдаться слабый брегговский рефлекс.

2. **Определение параметров элементарной ячейки и сдвига нуля**. В программных продуктах, в которых реализован метод Ритвельда, в структурный фактор $F(|\vec{S}|)$ (п. 1.6) включается фактор заселенности N_j, который равен отношению числа эквивалентных позиций атомов решетки к числу эквивалентных позиций в сингонии решетки. Включается также температурный фактор, который равен $\exp(-M_j)$ (см. п. 1.12). Тогда структурный фактор равен

$$F(|\vec{S}|) = \sum_{j}^{n} N_j \cdot f_j(|\vec{S}|) \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j)] \exp(-M_j), \quad (161)$$

где x_j, y_j, z_j – относительные координаты атомов элементарной ячейки, $f_j(|\vec{S}|)$ – атомный фактор рассеяния атома j. Фактор атомного рассеяния определяется согласно уравнению (18) $f_j(|\vec{S}|) = f_0 + \Delta f' + i\Delta f''$, где $\Delta f'$, $\Delta f''$ – дисперсионные поправки, которые учитывают аномальное рассеяние. Указанные поправки табулированы [20]. В рентгеновских программных продуктах фактор атомного рассеяния, как правило, аппроксимируется функциями вида

$$f_0 = \sum_j^4 a_j \exp[-b_j(\sin\theta/\lambda)^2] + c\,.$$

Девять коэффициентов a_j, b_j, c табулированы для каждого нейтрального элемента таблицы Менделеева или его иона.

Температурный фактор $\exp(-M_j)$ учитывает флуктуации атомов при разных температурах, причем в общем случае этот фактор является анизотропным. В приближении изотропных колебаний (52) $M = 8\pi^2 < u_S{}^2 > \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2} = B(\sin\theta/\lambda)^2$, и параметр измеряется в единицах $[B] = \text{нм}^2$. Анизотропная поправка для j-го рефлекса с индексами $hk\ell$ равна

$$M_j = \beta_{11}(h)^2 + \beta_{22}(k)^2 + \beta_{33}(\ell)^2 + 2hk\beta_{12} + 2h\ell\beta_{13} + 2k\ell\beta_{23}\,.$$

Аппроксимирующие коэффициенты β_{11}, β_{22}, β_{33}, β_{12}, β_{13}, β_{23} относятся к симметричному тензору и уточняются в методе Ритвельда. Структурная модель в виде гипотезы должна быть известна до применения метода Ритвельда. Первоначальные значения параметров элементарной ячейки определяются методом МНК (п. 4.1) при условии, что индексы отражений каждой брегговской линии уже определены. Уточнение указанных па-

раметров решетки и температурных поправок осуществляется нелинейным методом МНК (п. 6.1).

Если детектор на гониометре дифрактометра смещен относительно падающего рентгеновского пучка, то происходит смещение всех пиков, положение которых в этом случае должно быть учтено. Уточнение систематической ошибки в съемке по схеме Брегга–Бретано осуществляется по формуле

$$\Delta 2\theta = -2s\frac{\cos\theta}{R},$$

где s – смещение образца относительно оси гониометра; R – радиус гониометра. С помощью данной формулы осуществляется оценка смещения нуля.

Таким образом, к уточняемым параметрам относятся: $|\vec{a}|$, $|\vec{b}|$, $|\vec{c}|$, α, β, γ – параметры элементарной ячейки, β_{11}, β_{22}, β_{33}, β_{12}, β_{13}, β_{23} – тензорные характеристики температурного фактора, а также параметры функции атомного рассеяния a_j, b_j, c.

3. **Расчет профильных параметров**. Отмеченные основные факторы (п. 6.3) приводят к более сложному профилю рентгеновской линии и, соответственно, отклонению наблюдаемых профилей интенсивности линий от нормального закона распределения. Профили интенсивностей рентгеновских линий могут быть описаны в этом случае с недостаточной точностью с помощью только профильной функции Гаусса. Отличная от гауссовской природа профилей рентгеновских отражений связывается прежде всего с асимметрией и уширением профиля интенсивностей линий (особенно в нижней части рефлексов вблизи уровня фона (рис. 36). Эта часть интегральной интенсивности не может быть описана только функцией Гаусса. Детальные рентгеноструктурные исследования различных классов материалов показали, что во многих случаях наблюдаемые профили удовлетворительно могут быть описаны суперпозицией функций Гаусса и Лоренца. Отметим, что в различных программных продуктах аппроксимирующие функции профилей интенсивностей могут быть в существенной степени усложнены.

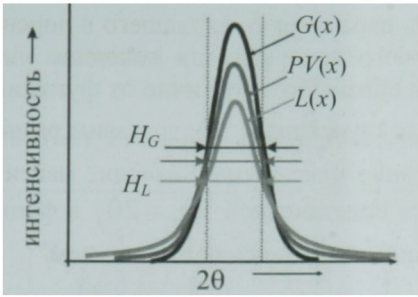


Рис. 36. Схематическое представление суперпозиции функции Гаусса $G(x)$ и Лоренца $L(x)$. $PV(x)$ – функция псевдоВойгта

Используемые аппроксимирующие функции Гаусса и Лоренца являются нормированными, поэтому необходима процедура записи расчетных интенсивностей рефлексов в едином масштабе с помощью шкального параметра k. При этом в случае рассмотрения полнопрофильного анализа многофазных систем уточнение фактора k осуществляется для каждой фазы в отдельности. Аппроксимация фона $B = B(2\theta)$ в выражении (160) описывается сглаженным полиномом заданной степени.

Для аппроксимации профилей интенсивностей линий используются две наиболее общие функции: функция Гаусса, ее аналитический вид приведен в виде (159), и функция Лоренца, которая в обобщенном виде записывается

$$L(x) = \frac{1}{(1 + ax^2)^m},$$

где $x = 2\theta_i - 2\theta_j$. Индекс j относится к номеру профиля интенсивностей линии, а i – к точечным измерениям угла для j-го рефлекса. Они соответствуют выражению (159). Если m = 1, то $L(x)$ называют собственно функцией Лоренца. Если m = 1,5, то $L(x)$ называют промежуточным лоренцианом; если m = 2, то $L(x)$ – модифицированный лоренциан. Если m – подгоночный параметр, то функция $L(x)$ называется функцией Pearson VII.

Найдем связь параметра a, входящего в лоренциан, с протяженностью углового интервала на половине интенсивности рефлекса, которую обозначим в отличие от функции Гаусса как H_j^L. Как и в случае гауссиана (158), составим равенство интенсивностей на половине максимума. Значение максимума интенсивности находится подстановкой $2\theta_i = 2\theta_j$ в функцию Лоренца, тогда на «половинной интенсивности» имеем

$$\frac{1}{2(1+0)} = \frac{1}{\left(1+a\left(2\theta_i - 2\theta_j\right)^2\right)^m},$$

откуда после некоторых преобразований можно получить равенство $a = \dfrac{2^{1/m}-1}{\left(H_j^L/2\right)^2}$. С целью применения лоренциана для аппроксимации профилей интенсивностей линий функция $L(x)$ должна быть нормирована. Перейдем к аргументу, который должен совпадать с аргументом для функции Гаусса, т. е. от переменной $x = 2\theta_i - 2\theta_j$ к аргументу $x = \dfrac{2\theta_i - 2\theta_j}{H_j^L}$. С учетом нормировки функция Лоренца должна быть записана в виде

$$L(x) = \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}x}{(1+ax^2)^m}\right]^{-1} \frac{1}{(1+ax^2)^m}. \qquad (162)$$

Вычислим несобственный интеграл для простейшего случая, т. е. для функции Лоренца при m = 1. В других случаях функция $L(x)$ имеет сложный вид. Интеграл равен

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}x}{(1+ax^2)} = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{d}t}{(1+t^2)} = \frac{2}{\sqrt{a}} \int_{0}^{\infty} \frac{\mathrm{d}t}{(1+t^2)} =$$

$$= \frac{2}{\sqrt{a}} \operatorname{arctg}(t)\Big|_0^{\infty} = \frac{2}{\sqrt{a}} \frac{\pi}{2} = \frac{\pi}{\sqrt{a}}.$$

При $m = 1$ получаем $a = \dfrac{1}{\left(H_j^L/2\right)^2} = \left(\dfrac{2}{H_j^L}\right)^2$. Подставим это выражение в (162), тогда функция Лоренца равна

$$L(x) = \frac{2}{\pi H_j^L} \frac{1}{\left(1 + \dfrac{4}{\left(H_j^L\right)^2}\left(2\theta_i - 2\theta_j\right)^2\right)} = \frac{2}{\pi H_j^L} \frac{1}{\left(1 + 4x^2\right)}, \quad (163)$$

где $x = \dfrac{2\theta_i - 2\theta_j}{H_j^L}$. В полученном виде лоренциан является нормированным и может применяться для описания профилей линий различного масштаба от нормированной переменной $x = \dfrac{2\theta_i - 2\theta_j}{H_j^L}$. Определение масштаба регулируется шкальным параметром k. Следовательно, эта функция совместно с гауссианом (159) может быть использована для аппроксимации профилей интенсивности рефлексов дифрактограммы. Линейная комбинация указанных функций представляется в следующем виде:

$$PV(x) = \eta G(x) + (1 - \eta) L(x),$$

где з характеризует долю вклада функции Гаусса в линейную комбинацию, причем этот параметр изменяется в пределах [0, ... 1]. Функция $PV(x)$ называется функцией псевдоВойгта. Аналитический вид параметра

$$\eta = p_1 \mathrm{tg}^2\theta + p_2 \mathrm{tg}\theta + p_0,$$

или

$$\eta = p_1\left(2\theta\right) + p_2\left(2\theta\right)^2 + p_0.$$

К уточняемым параметрам относятся p_1, p_2, p_0. В методе Ритвельда ширина каждого профиля $H_j = H_j(2\theta)$ для лоренциана и гауссиана оценивается с помощью формулы

$$H_J = \sqrt{V\mathrm{tg}\theta + U\mathrm{tg}^2\theta + W + P/\cos^2\theta},$$

или в некоторых программных продуктах они вычисляются раздельно (без учета асимметрии).

Уточняемые параметры H^G, H^L – это ширина на половине интенсивности профилей функций Гаусса и Лоренца соответственно.

$$H_J^G = \sqrt{U\mathrm{tg}^2\theta + V\mathrm{tg}\theta + W}, \quad H_J^L = X\mathrm{tg}\theta + Y/\cos^2\theta,$$

в которой уточняются параметры U, V, W, X, P, Y для всех наблюдаемых профилей интенсивности. На рис. 36 приведены схематические графики трех функций: Гаусса, Лоренца и псевдоВойгта.

Таким образом, в профильной части теоретической интенсивности к уточняемым параметрам относятся следующие характеристики: V, U, W, P, m, η.

4. **Определение текстуры и ее поправки в интенсивность брегговских углов**. Предпочтительная ориентация областей когерентного рассеяния возникает, как правило, в материалах с анизотропным ростом кристаллитов. Это явление проявляется и в материалах, приготовленных с применением термомеханических обработок, которые могут приводить к анизотропным свойствам. В исследуемых материалах в этом случае в отражающем положении будет находиться существенно больше атомных плоскостей с индексами $hk\ell$, $2h2k2\ell$, $3h3k3\ell$ и т. д. в текстурном направлении в случае одноосной текстуры.

В своем первоначальном применении анализ текстуры Ритвельдом [21] производился в приближении Марча в виде функции

$$P = \exp\left\{-G_1\alpha^2\right\}, \text{ или}$$

$$P = G_2 + (1 - G_1)\exp\left\{-G_1\alpha^2\right\},$$

где G_1, G_2 – уточняемые параметры; α – угол между направлением текстуры и вектором рассеяния. Более эффективным является метод с текстурной поправкой в интенсивность рефлексов, представленной в приближении Марча – Далласа. Функция имеет вид

$$P = G_1 \cos^2 \alpha + \left(\frac{1}{-G_1} \right) \exp\left\{ -G_1 \alpha^2 \right\},$$

где α – острый угол между вектором рассеяния и осью текстуры; G_1 – аппроксимирующий параметр, который учитывает отклонение формы линии от соответствующего случайному распределению профиля и индексы предпочтительной ориентации. Значение $G_1 = 1$ соответствует случайному распределению, т. е. отсутствию текстуры. Функция P нормирована, т. е.

$$\int_0^{\pi/2} P \mathrm{d}\alpha = 1.$$

Поправка Марча – Далласа P учитывается в интервале углов [0–90°], причем в граничных точках указанного интервала она минимальна.

5. **Расчет структурных параметров**. На следующем этапе уточнения методом Ритвельда найденные структурные параметры изучаются различными методами, в которых учитываются индивидуальные особенности материалов в зависимости от состава, условий приготовления исследуемых материалов или внешнего воздействия. Полученные уточненные данные относятся к каждой фазе исследуемого вещества. Анализируются характеристики и свойства материалов, которые получены из сравнения структуры материалов и его теоретической модели. Детальный анализ включает в себя проведение качественного и количественного анализа кристаллических фаз. Проводится определение атомных координат и их пространственных смещений, типов ионов в элементарной ячейке. Определяются размеры областей когерентного рассеяния, микронапряжения 1-го,

2-го или 3-го рода. В соответствии с классификацией Давыденкова [22, 25] напряжения 1-го рода соответствуют внутренним напряжениям в масштабе всего кристалла. Напряжения приводят к смещениям дифракционных линий относительно точных брегговских отражений. Микронапряжения 2-го рода соответствуют внутренним напряжениям в отдельных кристаллах (масштаб – 10^{-6} м) и оцениваются по уширению брегговских линий. Микронапряжения 3-го рода – это статические напряжения, они характеризуются уменьшением интегральной интенсивности с масштабом в областях до 100 нм. Напряжения трех родов взаимосвязаны между собой. Кроме того, дополнительным явлением, усложняющим всю картину изменения дифракционных спектров, служит наличие дефектов упаковки в металлах и сплавах, которые приводят к уширению и смещению брегговских рефлексов [23]. Точное определение параметров решетки позволяет найти концентрацию легирующих добавок и их распределение по объему кристалла.

Анализ качества уточнения. Качество проведенной минимизации отклонения теоретической интенсивности линий от экспериментальной интенсивности оценивают по нескольким критериям, в частности:

1. График разности $I^{\text{экспер}} - I^{\text{теор}}$ в зависимости от угла 2θ. При высоком качестве уточнения указанные разности на дифрактограмме вблизи брегговских рефлексов отсутствуют или незначительны по абсолютной величине. Как правило, разностная диаграмма приводится совместно с экспериментальной и теоретической дифрактограммами.

2. Представляется возможным количественно оценить аппроксимацию наблюдаемой интенсивности рефлексов с помощью факторов недостоверности. Обычные значения фактора недостоверности при качественном уточнении составляют 3–7 %. Количественной мерой фактора недостоверности служат функции

$$R = 100\ \% \left\{ \frac{\sum_{hk\ell} \left(I_{hk\ell}^{\text{эксп}} - I_{hk\ell}^{\text{теор}} \right)^2}{\sum_{hk\ell} \left(I_{hk\ell}^{\text{эксп}} \right)^2} \right\}^{1/2};$$

$$R_{\text{в}} = 100\ \% \left\{ \frac{\sum_{hk\ell} w_{hk\ell} \left(I_{hk\ell}^{\text{эксп}} - I_{hk\ell}^{\text{теор}} \right)^2}{\sum_{hk\ell} w_{hk\ell} \left(I_{hk\ell}^{\text{эксп}} \right)^2} \right\}^{1/2}, \qquad (164)$$

где $I_{hk\ell}^{\text{эксп}}$ – экспериментальное значение интенсивности рефлекса с индексами $hk\ell$; $I_{hk\ell}^{\text{теор}}$ – теоретическое значение интенсивности; $w_{hk\ell}$ – это весовая характеристика (см. (135)). Последний из факторов в выражении (164) называется взвешенным фактором. Как показано в реальных экспериментах, оценка величины $R_{\text{в}}$-фактора составляет около десяти процентов и значительно возрастает при ошибочном проведении уровня фона. В реальном эксперименте интенсивность фона может составлять значительную долю от общей интенсивности рентгеновских линий исследуемого вещества. Для выяснения качества аппроксимации полученных из эксперимента наблюдаемых значений интенсивности с помощью взвешенного фактора желательно удалить фон из расчетных формул. Большинство программных продуктов учитывают это. В числителе взвешенного фактора в выражении (164) находится сумма дисперсий отклонений расчетной интенсивности от наблюдаемой в эксперименте интенсивности. Эти отклонения должны быть случайными и независимыми. Поскольку эти дисперсии нормированы (сумма равна единице), постольку суммарная дисперсия должна быть равна числу независимых слагаемых суммы, которое совпадает с числом наблюдаемых рефлексов без числа уточняемых параметров. Таким образом, взвешенный фактор $R_{\text{в}}$ должен в идеальном варианте приближаться к ожидаемому фактору, который равен функции вида

$$R_в = 100\ \% \left\{ \frac{N - P}{\sum_{hk\ell} w_{hk\ell} \left(I_{hk\ell}^{эксп} \right)^2} \right\}^{1/2},$$

где N – число наблюдаемых рефлексов; P – число уточняемых параметров.

3. Критерий хи – квадрат $ч^2$, который равен

$$\chi^2 = \frac{R_в}{R}.$$

Оптимальное значение равно $\chi^2 = 1$. При значениях $\chi^2 = 1–3$ уточнение можно считать нормальным. Если $ч^2 < 1$, то это указывает на низкую величину соотношения «сигнал – шум». В этом случае требуется более длительная экспозиция в дифракционном эксперименте.

4. Оценку качества уточнения кристаллической структуры проводят с использованием так называемого профильного фактора

$$R = 100\ \% \left\{ \frac{\sum_{hk\ell} \left(I_{hk\ell}^{экспер} - I_{hk\ell}^{теор} \right)}{\sum_{hk\ell} \left(I_{hk\ell}^{экспер} \right)} \right\}.$$

В процессе обработки дифрактограмм при помощи различных программ, использующих методику полнопрофильного анализа, приводят разные критерии качества. Для наглядного представления результатов расчета используют график в координатах разницы интенсивностей рефлексов, полученных из эксперимента и вычисленных, от угла рассеяния 2θ. Результаты применения полнопрофильного анализа при обработке дифрактограмм определяются при помощи R-факторов. Чем меньшие значения принимают R-факторы, тем лучше совпадение между экспериментальной и теоретически вычисленной дифрактограммой.

В заключение необходимо отметить, что в настоящее время существует сравнительно много программных комплексов, в которых реализованы большинство обсуждаемых в нашем пособии рентгеноструктурных методов исследования материалов.

Основная масса – коммерческие программные продукты. Однако существуют и программы в свободном пользовании – некоммерческие, которые применяются в академических целях. Широкое распространение в мире имеют программы Fullprof, GSAS, RIETAN, MAUD, Brass 2, XPowder, в которых реализован метод Ритвельда. Программы автоиндексирования рефлексов – ITO, DICVOL. В России хорошим комплексом обработки рентгеноструктурных данных общего назначения является PDWIN, к сожалению, – это коммерческий продукт, который поставляется совместно с дифрактометрами семейства ДРОН. Он может быть приобретен независимо от прибора. Его стоимость существенно ниже зарубежных аналогов.

Заключение

В главе рассмотрен один из ключевых методов рентгенофазового анализа, а именно, полнопрофильный метод Ритвельда, который применяется для исследования экспериментальных дифрактограмм образцов. В основе метода находится аппроксимация экспериментальных дифрактограмм теоретической функцией, аналитический вид которой определяется множителями интенсивности отраженного брегговского излучения, а также фона на дифрактограммах.

В главе детально анализируется множитель интенсивности, который описывает форму профилей интенсивности. При данном анализе учитываются статистические закономерности формирования рефлексов, которые зависят от аппаратурных ошибок, а также флуктуаций параметров, связанных со свойствами образцов. Рассматриваются сравнительно подробно функции, которые аппроксимируют фон на дифрактограммах. На основе минимальной разности полнопрофильной теоретической функции и экспериментальной дифрактограммы в методе Ритвельда идентифицируются сингонии элементарных ячеек исследуемых образцов, параметры решетки и их уточненные значения по сравнению с модельными значениями, установленными по различным базам данных. Обсуждаются также в главе различные критерии согласия между теоретически найденными и экспериментальными дифрактограммами.

Глава 7
ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ ПРИ ПОМОЩИ ПОЛНОПРОФИЛЬНОГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ РИТВЕЛЬДА

Проиллюстрировано применение полнопрофильного метода Ритвельда на конкретных примерах. В результате обработки могут быть определены и уточнены параметры элементарной ячейки кристаллических материалов любой сингонии, текстура, температурные факторы и т. д. При некотором внешнем воздействии на образец указанные параметры могут быть оценены в зависимости от этого воздействия. Применение в рентгенофазовом анализе компьютерных программ, находящихся в свободном доступе, в существенной степени освобождает исследователя от трудоемких «ручных» вычислений.

Введение

Предлагается описание метода Ритвельда, который применяется для определения и уточнения параметров элементарной ячейки исследуемых материалов. Детально разбираются примеры анализа кристаллических фаз с помощью программных пакетов BRASS 2, Match, XPowder. Указанные программные продукты получили распространение в мире, протестированы и хорошо зарекомендовали себя. Рассматриваются примеры уточнения параметров элементарной ячейки методом Ритвельда соединения LaB_6, проводится количественный фазовый состав смеси, а также определение и уточнение параметров элементарной ячейки металла Zn. Анализ производится с использованием программы BRASS 2, которая находится в свободном доступе.

В отечественной литературе метод Ритвельда слабо представлен, однако интенсивно развиваются и получили широкое

распространение программные продукты, которые используют методы полнопрофильного рентгеноструктурного исследования. В основе методов находится полнопрофильное сравнение интенсивностей экспериментальных и теоретических дифрактограмм исследуемых образцов с помощью разнообразных критериев. Существует сравнительно много программных продуктов, которые применяют метод Ритвельда. Часть их была рассмотрена выше. Массу ссылок можно обнаружить, например, в Интернете:

www.crys.ras.ru\RNCC\references.htm, или

ww1.iucr.org. \sincrys– pop.\logiciel.\index.html

Простой в освоении и находящейся в свободном доступе является программа BRASS 2. Существенную помощь при работе с этим пакетом оказывают примеры на уточнение параметров элементарной ячейки и количественный фазовый анализ (в частности, анализ образца LaB_6 с целью количественного уточнения параметров элементарной ячейки на основе стандартных кристаллографических данных). Условием для высококачественного уточнения в данном программном пакете структурных данных должна быть начальная (предварительная) структурная информация о материале. Для этого представляется возможным воспользоваться базами данных международного союза кристаллографов, в которых представлены рентгеноструктурные данные большого числа материалов, находящихся в свободном доступе. Адрес в Интернете: crystallography.net. Файлы со структурными данными материалов (~ 130 000 единиц) имеют расширение *.cif.

7.1. Соединение LaB_6

Существенную помощь в освоении метода Ритвельда оказывают примеры исследования соединения LaB_6, которые предлагаются в описании BRASS 2. Рассмотрим их подробнее.

После загрузки файла LaB_6_04008.xrdml на экран выводится дифракционная картина (рис. 37, см. цв. вкл.). Аппроксимация и сглаживание фона на дифрактограмме производится в полуавтоматическом режиме. Для этого при активированной кнопке *zoom* (вверху диаграммы) увеличиваются размеры областей экрана с фоновыми точками дифрактограммы, затем активируется кнопка *edit setpoint*, выделяется режим *Splane interpolation* (появление флажка в виде галочки). Левой кнопкой мыши фиксируются точки фона (рис. 38, см. цв. вкл.). Для удобства точки на черной фоновой линии могут быть выделены другим цветом. По умолчанию в пакете BRASS 2 они выделяются красным цветом. Точек на линии должно быть не более 15. Координаты выделенных точек используются для аппроксимации сплайном фоновой линии дифрактограммы. Фиксация всех точек для применения сплайна осуществляется нажатием кнопки *refine all*. Выделенные точки в расчетах при сглаживании фона сплайном уточняются свободно на каждом цикле, это отмечается флажками R. На первоначальном этапе свободно уточняется также смещение нуля. Для этого в правом окне в режиме *2 theta shifts* устанавлиается флажок R (рис. 38). В программе BRASS 2 кроме излучений $Cu - K_{\alpha 1}$ и $Cu - K_{\alpha 2}$ учитывается также вклад в интенсивность брегговского излучения $Cu - K_{\beta}$, а также излучения $W - L_{\alpha}$, которое связано с загрязнением анода в результате испарения вольфрама при длительной эксплуатации рентгеновских трубок. Данный эффект приводит к немонохроматичности излучения катодом рентгеновского луча. Процедура учета производится в модуле *instrumental*, для чего активизируются флажки в окнах, обозначенных как λ_3 ($Cu - K_{\beta}$-излучение) и λ_4 ($W - L_{\alpha}$-излучение). В модуле *instrumental* выставляются также аппаратные параметры дифрактометров: щель апертуры, ширина падающего

пучка на образце, размеры образца в направлении падающего пучка и радиус гониометра. Данные характеристики приводятся в описании дифрактометров. Выставляется также число циклов подгонки теоретической дифрактограммы к экспериментальной. Может быть учтен и размер кристаллитов, которые находятся в отражающем положении. Размер учитывается параметром iP_ℓ. Данный параметр оценивается по модифицированной формуле Шеррера

$$iP_\ell = \frac{p \cdot \lambda}{180 \cdot D}.$$

На следующем этапе производится загрузка структурных данных образца LaB_6_04008.xrdml, (рис. 39, см. цв. вкл.). Для этого осуществляется переход к модулю *Phase*. После нажатия кнопки *add phase* открывается файл LaB_6_40947.cif. В этом файле приведены структурные сведения LaB_6, относительные интенсивности рефлексов, индексы, данные рентгеноструктурных исследований и т. д., которые находятся в базе данных пакета BRASS 2. Для определения коффициентов поглощения элементов, входящих в соединение LaB_6, программа BRASS 2 осуществляет запрос о составе элементов исследуемого материала. Запрос осуществляется в диалоговом окне (рис. 39).

После указания элементов образца LaB_6 необходимо активизировать флажок R, который свидетельствует о свободном уточнении масштабного фактора *scale factor* при каждом цикле. После указания элементов, входящих в исследуемый материал, загружается файл Lab6_40947.cif. Из данного файла извлекается информация о сингонии кристаллической решетки, параметрах элементарной ячейки, относительных координатах атомов, заселенности, температурном факторе, относительных интенсивностях рефлексов и их угловых значений, индексах и т. д. После сохранения выбранных опций переходят к счету нажатием серой кнопки вверху экрана. Результаты уточнения представляются графически в виде зависимостей критериев согласия от числа циклов (рис. 40, см. цв. вкл.). На графике приведены зависимости критериев R, R_p, R_{wp}, R_{bragg}, $\max(|shift|/esd)$ от числа циклов

уточнения. Последний параметр характеризует относительное значение максимальной разницы между теоретической и экспериментальной дифрактограммами. Параметр *esd* – это стандартное отклонение. Как видно на рисунке, указанные критерии существенно уменьшаются с ростом числа циклов. Это свидетельствует о том, что подгонка фоновой линии сплайном с указанными аппроксимирующими точками, смещение нуля экспериментальной дифрактограммы и шкального параметра оказываются эффективными при ее сближении с теоретической. Уточненные значения параметров обнаруживаются в соответствующих модулях.

Для перехода к уточнению следующих параметров необходимо зафиксировать найденные значения параметров фона, смещения нуля и шкального параметра. Для этого нажимается кнопка (на экране дисплея она выделяется зеленым цветом) в верхней части рис. 40. На данном этапе возможно в модуле *Plot* просмотреть графики теоретической и экспериментальной дифрактограмм, их разности в зависимости от угла, а также угловые значения интенсивностей рефлексов в отражающем положении в форме штрихов, рис. 41 (см. цв. вкл).

В соответствии со стратегией полнопрофильного уточнения на следующем этапе уточняются параметры элементарной ячейки и инструментальные профили рефлексов, т. е. флажками R отмечаются a, b, c, α, β, γ, W_L и W_G, которые находятся в модулях *phase* и *instrument*. В процессе счета на экран выводятся значения критериев R_p, R_{wp}, R_{bragg}, $\max(|shift|/esd)$ в зависимости от числа циклов. Абсолютные значения критериев на этом этапе должны уменьшиться по сравнению с первоначальными значениями. С учетом указанного условия уточненные параметры должны быть зафиксированы, а затем должен быть осуществлен переход к третьему этапу, т. е. уточнению профильных параметров V_L, U_L и V_G, U_G и ассиметрии рефлексов *AS*. Процедура уточнения указывается флажками R в соответствующих модулях. Контроль качества уточнения осуществляется графиками зависимости критериев R_p, R_{wp}, R_{bragg}, $\max(|shift|/esd)$ от числа

циклов. После фиксации уточняемых профильных параметров и ассиметрии осуществляется переход к следущему этапу уточнения. Для этого выделяется флажком R текстурный параметр уточнения, который находится в модуле *profile*. Уточнение данного параметра приводит, как правило, к существенному уменьшению критериев согласия R_p, R_{wp}, R_{bragg}, $\max(|shift|/esd)$ в зависимости от числа циклов. На следующем этапе после фиксации текстурного параметра производится уточнение координат атомов элементарной ячейки, а затем в виде отдельного этапа уточняется температурный фактор. Для сплава LaB_6 на этом процедура завершается.

Уточненные значения параметров элементарной ячейки, параметры профильных функций, ассиметрии, текстуры, координат атомов, температурного фактора, конечные значения критериев согласия и т. д. в программе BRASS 2 приводятся в виде *report* (рис. 42, см. цв. вкл.).

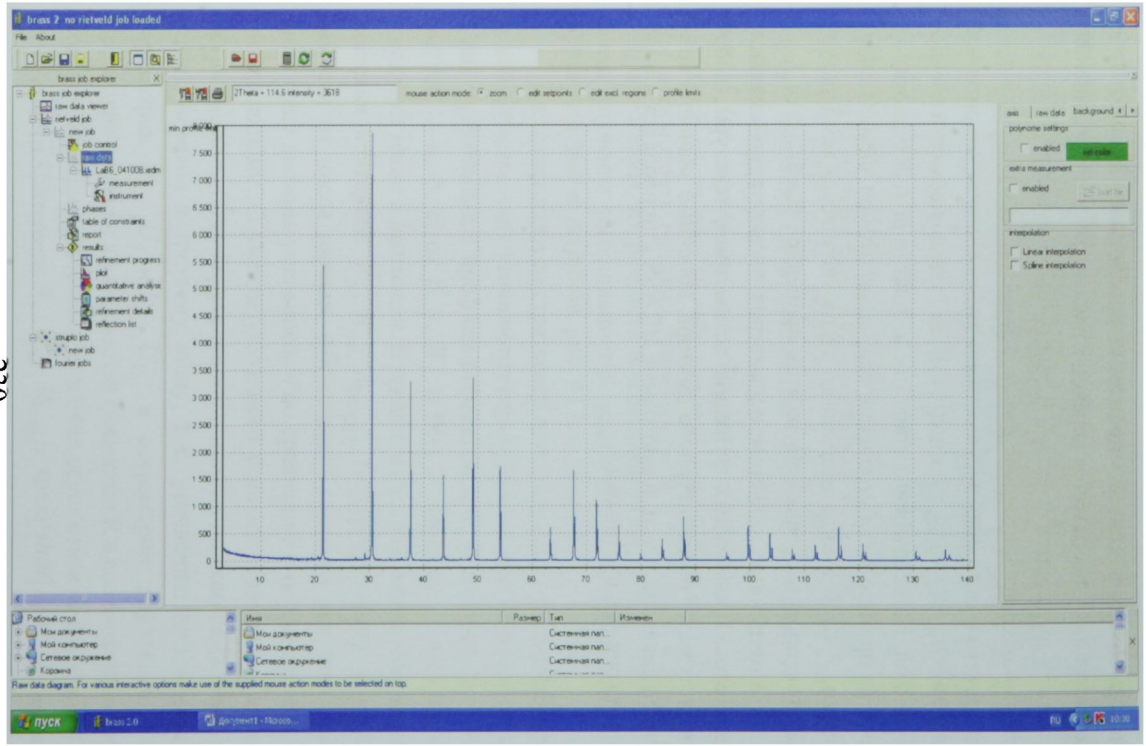


Рис. 37. Дифракционная картина стандартного образца LaB_6

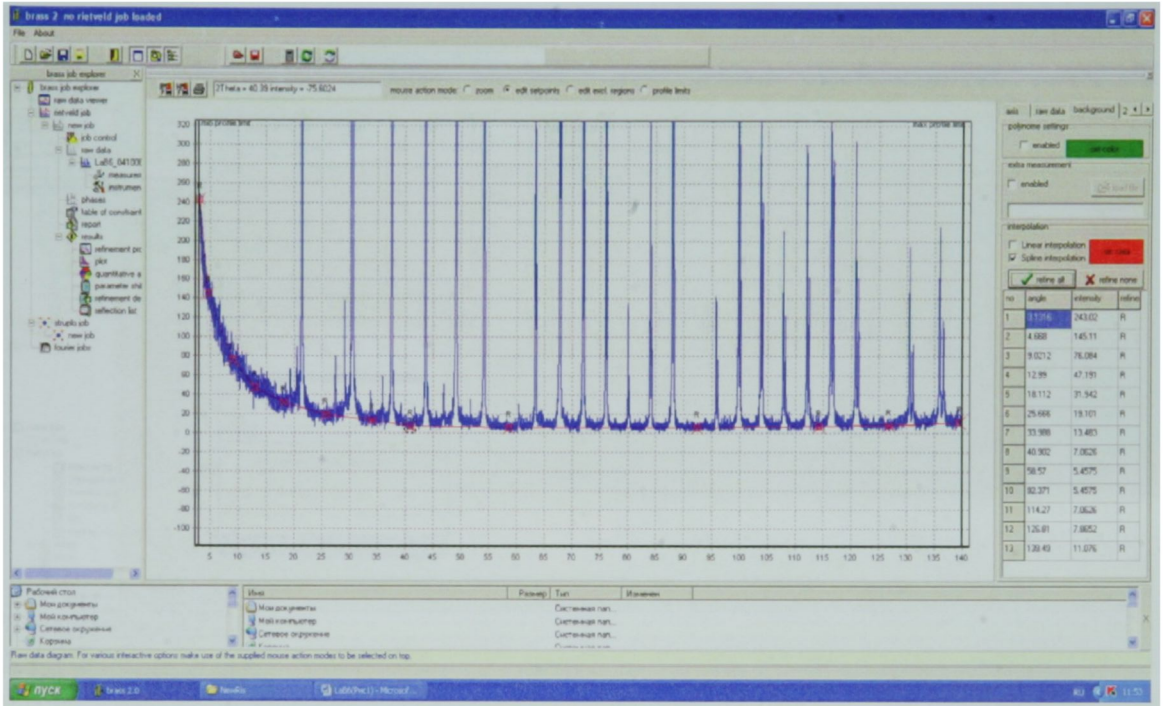


Рис. 38. Выделение точек фона в режиме *edit setpoint* с целью сглаживания сплайном. Справа в таблице указаны активированные флажки R, что свидетельствует о корректировке точек фона (углы и интенсивности фона). Точки фоновой линии по умолчанию на экране дисплея выделяются красной линией

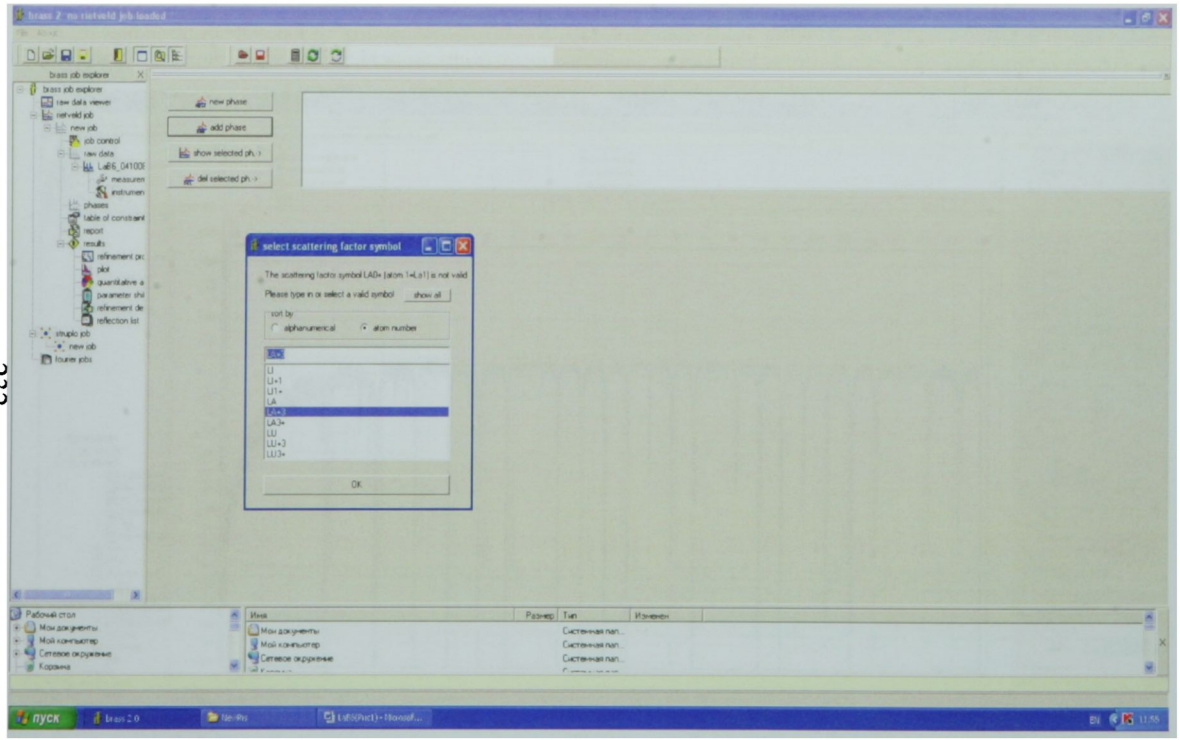


Рис. 39. Модуль *Phase*. В модуле загружается файл со структурными данными исследуемых материалов (файлы имеют расширение *.cif)



Рис. 40. Зависимость различных критериев согласия экспериментальных и теоретических рентгенограмм от числа циклов уточнения (16 циклов). На экране дисплея графики критериев выделены различным цветом (указаны слева). В окнах приведены значения критериев на 16-м цикле



Рис. 41. Результирующая картина уточнения дифрактограммы LaB_6. На графике указаны экспериментальная и теоретическая дифрактограммы, значения разностей их интенсивностей в зависимости от угла 2θ, а также метки брегговских рефлексов в виде штрихов. Графики указанных линий отмечены разными цветами. Справа приведены иконки, при активизации которых предоставляется возможным выбор соответствующего цвета для отмеченных характеристик дифрактограмм. На экране монитора эксперимент (синий цвет), теоретическая дифрактограмма (красный), их разность (зеленый), штрих-диаграммы (чернильный)

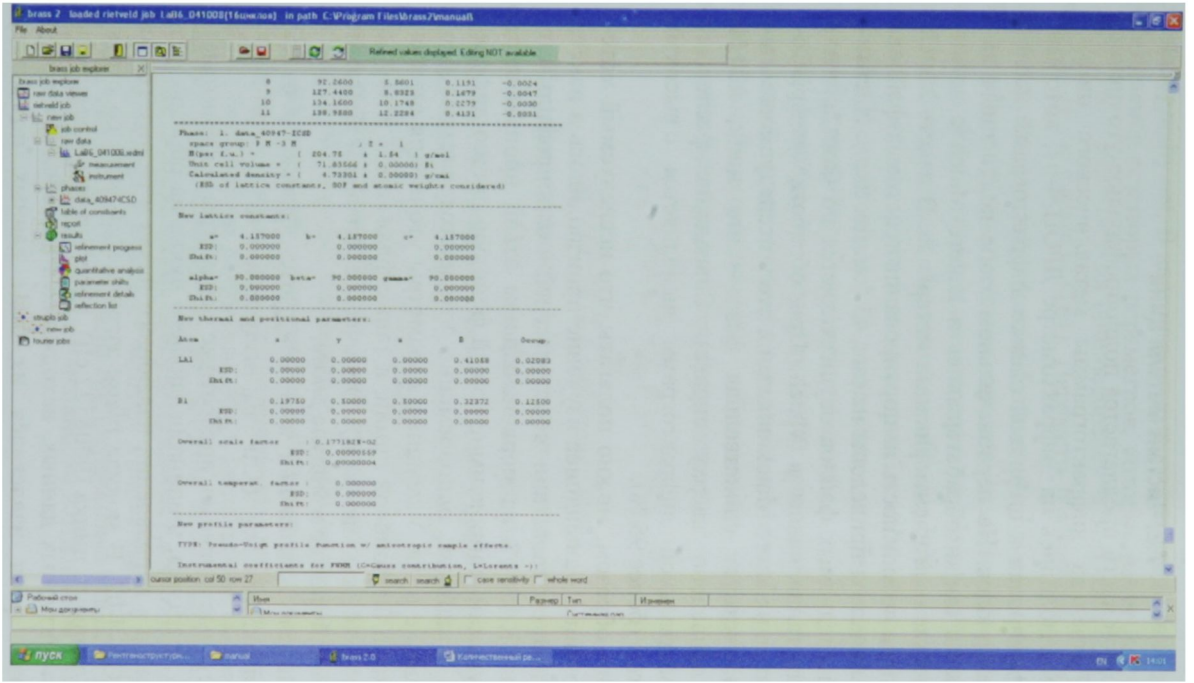


Рис. 42. Результаты уточнения структурных, профильных параметров материала LaB_6

7.2. Чистый металл цинк

В данной части предлагается полнопрофильное уточнение методом Ритвельда дифрактограммы металлического цинка. Съемки производились на дифрактометре ДРОН-4-07, который был модифицирован к цифровой съемке дифрактограмм исследуемых материалов. На первоначальном этапе полученные дифрактограммы цинка обрабатывались в пакете Match с целью полуколичественной идентификации материала. В пакете Match предоставлена возможность импортирования текстовых файлов. Результаты анализа приведены на рис. 43 (см. цв. вкл.). Идентификация исследуемых файлов осуществляется по базе данных, которые инсталлированы в Match. При обработке дифрактограммы цинка в пакете Match показано, что в исследуемом материале присутствует единственная фаза – это цинк, 100 % (рис. 43, приведено вверху справа). Совпадение расчетной и экспериментальной дифрактограмм выполняется с высокой надежностью (более 95 %).

Таким образом, можно полагать, что исследуемый материал – это цинк. Дальнейшее изучение производилось в пакете BRASS 2. В соответствии со стратегией полнопрофильного анализа в BRASS 2 на первоначальном этапе производится подбор функции, аппроксимирующей фоновую линию дифрактограммы сплайном, одновременно уточняется систематическое смещение нуля. Указанные параметры уточнения отмечаются точками на фоновой линии, а также флажком R в иконке справа (рис. 44, см. цв. вкл.). Отмечается флажком R также и масштабный фактор в модуле *phase*.

В модуле *instrumental* активизируются флажки в окнах, обозначенных, как λ_3 ($Cu-K_\beta$-излучение) и λ_4 ($W-L_\alpha$-излучение), выставляются аппаратные параметры дифрактометров: щель апертуры, ширина падающего пучка на образце, размеры образца в направлении падающего пучка и радиус гониометра ДРОН-4-07. В модуле *phase* загружается файл со структурными данными цинка (9008522.cif), которые были получены из базы структурных данных, находящихся в свободном доступе. Данный файл извлекался из базы данных по адресу

crystallography.net. В карточку со структурными данными входят обозначения некоторых параметров, которые ранее не обсуждались. Это – параметр *sof* (site occupancy factor), который эквивалентен N_j в формуле (161). Параметр *Wyckoff Site*. Этот параметр состоит из цифрового и буквенного обозначения. Каждая буква в Wyckoff-обозначении определяет местонахождение элементов, а число – количество атомов в элементарной ячейке, которые соответствуют буквенному обозначению. Например, 4a означает, что на месте в элементарной ячейке, закодированном буквой a (эти места связаны различными комбинациями элементов симметрии) будут находиться 4 атома.

Целесообразно формулу (160) рассмотреть подробнее. В расчетной интенсивности указанные операции приводят к раздельной аппроксимации наблюдаемой экспериментально интенсивности первого и второго слагаемого:

$$I_{\text{рас}} = B(2\theta) + k\sum_{hk\ell} p_{hk\ell} \left|F(|\vec{S}|)\right|^2_{hk\ell} \times \\ \times Q \cdot LP \cdot G \cdot T_{hk\ell} \cdot A(\mu)\exp[-2M]. \qquad (165)$$

На первоначальном этапе производится уточнение фоновой линии $B = B(2\theta)$ сплайном и масштабного фактора k, а также систематического смещения нуля дифрактограммы. Результаты уточнения оцениваются с помощью критериев согласия – R_p, R_{wp}, R_{bragg}, $\max(|shift|/esd)$. Для разного числа циклов графики зависимости приведены на рис. 45 (см. цв. вкл.). Как видно на рисунке, значительное уменьшение значений критериев свидетельствует об уменьшении разницы между экспериментальной и расчетной интенсивностями уже на начальных циклах. Уточняемые параметры (фон, масштабный фактор, систематическое смещение нуля) должны быть зафиксированы с целью их использования при уточнении на следующих этапах.

Для этого нажимается зеленая кнопка вверху диаграммы (рис. 44, см. цв. вкл.). Должны быть сохранены также и результаты уточнения расчетной интенсивности в отдельном файле.

На втором этапе производится уточнение профильных параметров, входящих в множитель Q выражения (165). В пакете BRASS 2 профильная функция выбирается в форме функции псевдоВойгта, т. е.

$$Q \equiv PV(x) = \eta G(x) + (1-\eta)L(x),$$

где параметры, входящие в данную формулу, подробно описаны в п. 6.4.3. В модуле *instrument* уточняются профильные параметры W_L и W_G, входящие в выражение для полуширины рефлексов, а также ассиметрия *AS*, для чего в иконках параметров выставляется флажок R. Параметр ассиметрии оценивается по отношению величины левосторонней (до максимума) к правосторонней (после максимума) ветви рефлекса, находящегося в отражающем брегговским положении.

Качество уточнения определяется графически и с помощью значений критериев согласия, которые приведены на рис. 46 (см. цв. вкл.). Из зависимостей критериев согласия от числа циклов следует, что разница между интенсивностями расчетной и экспериментальной дифрактограмм при вариации указанных параметров существенно уменьшается. Результаты уточнения параметров приведены в соответствующих иконках (вверху диаграммы), они приводятся также в итоговом заключении *report*. Степень близости дифрактограмм может быть оценена и в модуле *plot* (рис. 47, см. цв. вкл.) на каждом этапе уточнения. На рис. 47 приведены экспериментальная и расчетная дифрактограммы, их разность, фоновая линия, угловые значения брегговских отражений в форме штрихов, а также их легенды, т. е. указанные графики, обозначенные соответствующим цветом. На рис. 47 видно хорошее совпадение положений всех расчетных и экспериментальных рефлексов и угловых значений штрихов. Однако разница интенсивностей является сравнительно большой (в особенности для малых углов). Это следует из нижнего графика на рис. 47. Уточненные параметры фиксируются, полученные результаты сохраняются в файле, производится дальнейший анализ в соответствии со стратегией в методе Ритвельда.

На третьем этапе уточняется текстура, иконка находится в модуле *profile*. Нужно заметить, что для цинка уточнение текстуры приводит, как и для предыдущих этапов, к существенному снижению значений критериев согласия.

Далее на следующих этапах производится уточнение параметров элементарной ячейки, координат атомов и в заключение – температурного фактора. Подробное исследование показало, что влияние перечисленных факторов на уточнение расчетной интенсивности по сравнению с экспериментально наблюдаемой оказалось несущественным.

Прежде всего, это связано с тем, что исследуемый чистый металл Zn не подвергался какому-либо внешнему воздействию. Соответственно структурные свойства металла оказываются близкими к стандартному цинку из базы данных, по структурным данным которого определялись расчетные интенсивности. Окончательные результаты полнопрофильного уточнения приведены на рис. 48 (см. цв. вкл.). Как видно на рисунке, критерии согласия достигли наименьших значений на заключительном этапе. Наблюдается хорошее согласие между расчетной и экспериментальной дифрактограммами, разница между интенсивностями достигла наименьших значений (рис. 49, см. цв. вкл.). После сохранения полученных результатов распечатывается отчет в форме *report*, рис. 50 (см. цв. вкл.). В отчете указывается информация об уточняемых параметрах после каждого цикла и на заключительном этапе. К ним относятся параметры элементарной ячейки, профильные параметры, относительные координаты, температурный фактор.



Рис. 43. Результаты идентификации цинка в пакете Match. Приведены экспериментальные дифрактограммы цинка, штрих-метки брегговских отражений, установленных по базе данных, дифрактограмма цинка из базы структурных данных, а также теоретическая дифрактограмма цинка в пакете Match на основе структурных данных из базы. Съемки проведены на медном излучении. Для удобства приведенные зависимости указываются разным цветом. По умолчанию в пакете Match на экране монитора эксперимент указывается синим цветом, теоретическая дифрактограмма и штриховые метки красным, разница теоретической и экспериментальных интенсивностей – зеленым цветом

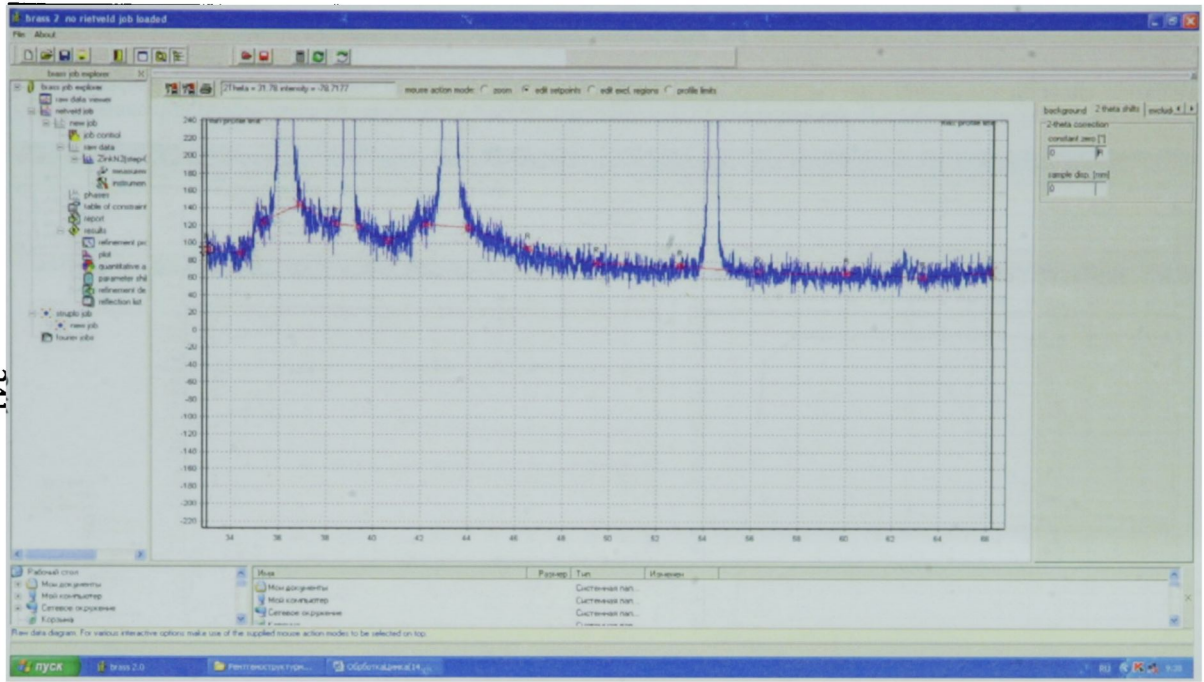


Рис. 44. Выделение точек фона для аппроксимации сплайном. На экране монитора они были отмечены красным цветом



Рис. 45. Зависимость критериев согласия R_p, R_{wp}, R_{bragg} max(|*shift*|/*esd*) от числа циклов на первом этапе. На экране дисплея графики критериев выделены различным цветом (указаны вверху слева). В окнах приведены значения критериев на 15-м цикле



Рис. 46. Зависимость критериев согласия от числа циклов на втором этапе. На экране дисплея графики критериев выделены различным цветом (указаны вверху слева). В окнах приведены значения критериев на 15-м цикле



Рис. 47. Дифрактограммы интенсивностей в зависимости от угла 2θ на втором этапе. Для удобства приведенные зависимости указываются разным цветом. На экране монитора в пакете BRASS 2 эксперимент указан синим цветом, теоретическая дифрактограмма – красным, разница теоретической и экспериментальных интенсивностей – оранжевым цветом. Штриховые метки – синим



Рис. 48. Зависимость критериев согласия от числа циклов на заключительном этапе. На экране дисплея графики критериев выделены различным цветом (указаны вверху слева). В окнах приведены значения критериев на 12-м цикле



Рис. 49. Дифрактограммы интенсивностей в зависимости от угла 2θ на заключительном этапе. Для удобства анализа графиков приведенные зависимости указываются разным цветом. На экране монитора в пакете BRASS 2 эксперимент указан синим цветом, теоретическая дифрактограмма – красным, разница теоретической и экспериментальных интенсивностей – оранжевым цветом. Штриховые метки – синим

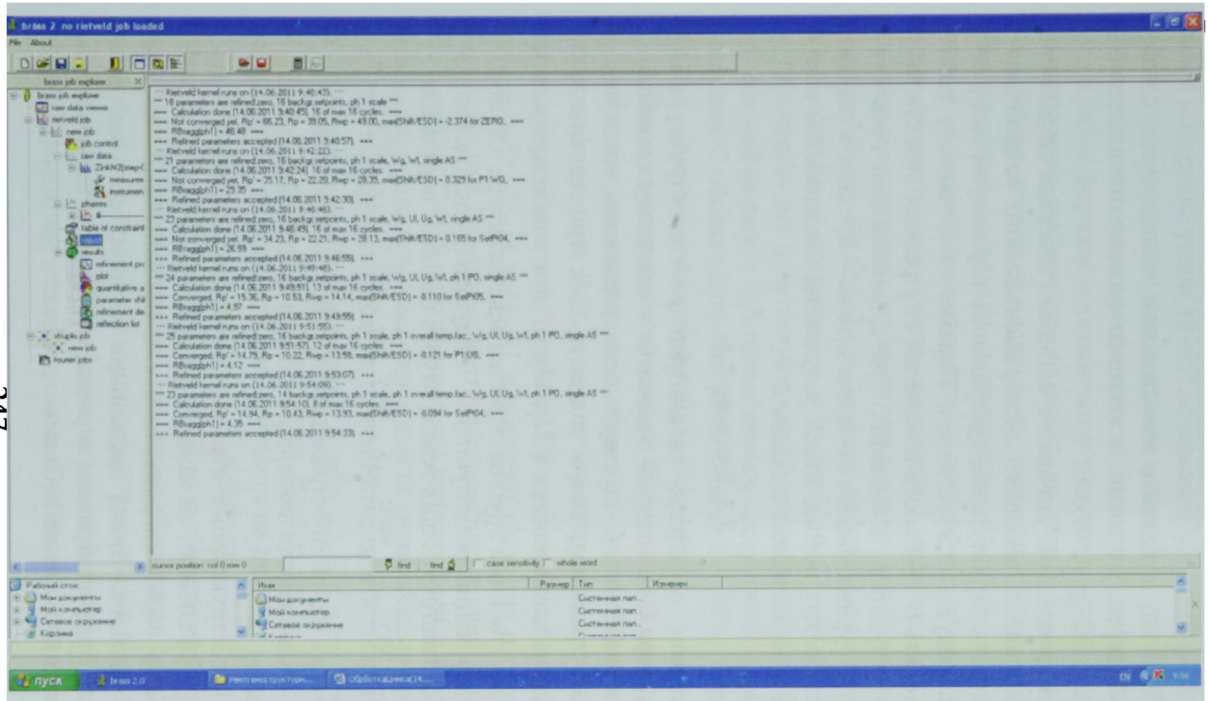


Рис. 50. Результаты полнопрофильного уточнения экспериментальной дифрактограммы методом Ритвельда на заключительном этапе

Необходимо дополнить эти сведения экспериментальной и расчетной дифрактограмми, а также их разностями в зависимости от угла 2θ (рис. 49).

Полнопрофильное уточнение методом Ритвельда позволяет проследить влияние внешнего экспериментального воздействия на совокупность структурных, профильных параметров дифрактограмм исследуемых материалов. Параметры позволяют комплексно оценить особенности изменения внутренних свойств материалов в результате испытаний. При сравнительной простоте рентгеноструктурных съемок по схеме Брегга – Бретано и подготовке образцов для исследований результаты оказываются комплексными и исключительно емкими.

7.3. Клинкер C_3S

В данном параграфе рассмотрен рентгеноструктурный анализ клинкера C_3S, который относится к основным компонентам портландцемента. Существует семь различных модификаций чистого трехкальциевого силиката C_3S: три триклинные (T_1, T_2, T_3), три моноклинные (M_1, M_2, M_3) и ромбоэдрическая (R) пространственные группы. При нагреве клинкера эти обратимые модификации реализуются в следующей последовательности при соответствующих температурах фазовых переходов:

$$T_1 \xleftrightarrow{620\,^{\circ}\mathrm{C}} T_2 \xleftrightarrow{920\,^{\circ}\mathrm{C}} T_3 \xleftrightarrow{980\,^{\circ}\mathrm{C}} M_1 \xleftrightarrow{990\,^{\circ}\mathrm{C}} M_2 \xleftrightarrow{1060\,^{\circ}\mathrm{C}} M_3 \xleftrightarrow{1070\,^{\circ}\mathrm{C}} R.$$

В рамках одной пространственной группы при переходах, очевидно, наблюдаются смещения атомов в позициях элементарной ячейки.

Рентгеноструктурные съемки C_3S производились на дифрактометре ДРОН-4-07 на медном излучении при 30 кВ, 25 мА. Дифрактометр был модифицирован к цифровой обработке импульсных сигналов. Время экспозиции в точке было выбрано равным 1 с. Дифрактограммы в электронном виде обрабатывались в пакете Powder cell. Съемки дифрактограмм производи-

лись в интервале углов 10–95°, с шагом 0,01°. Выбор пакета определялся тем, прежде всего, что он находится в свободном доступе, предоставлена возможность импортирования файлов в текстовом формате и установки в ручном режиме параметров элементарной ячейки исследуемого материала. К входным данным пакета относятся следующие характеристики: импортированные дифрактограммы в текстовом формате, структурные данные исследуемого материала. К последним данным относятся пространственная группа, химические элементы (атомы), относительные координаты атомов в элементарной ячейке. Применение пакета BRASS 2 для анализа дифрактограмм оказалось невозможным, поскольку в свободной базе данных crystallography.net отсутствуют структурные сведения об C_3S. В химической формуле C_3S применяются следующие обозначения: символом C обозначается CaO, а символом S – SiO_2. Тогда клинкер C_3S имеет химическую формулу $3CaO{\cdot}SiO_2$.

По литературным сведениям [34], а также предварительному анализу имеющихся рентгеноструктурных данных C_3S было установлено, что исследуемому клинкеру C_3S соответствуют структурные параметры триклинной сингонии, которые приведены в табл. 21. В табл. 21 приведены сведения о пространственной группе $P1$, длины векторов трансляции ячейки и ее объем. В работе [34] были установлены относительные координаты атомов, которые использовались для полнопрофильного уточнения структурных данных методом Ритвельда в пакете Powder cell. Координаты атомов указаны в табл. 22. В пакете Powder cell с целью наглядного представления построена в пространстве элементарная ячейка, которая приведена на рис. 51.

Рассмотрим подробнее обработку дифрактограмм в Powder cell методом Ритвельда. После импорта файла с рентгеноструктурными данными клинкера C_3S, а также внесения относительных координат атомов, пространственной группы, параметров элементарной ячейки программа Powder cell на основе внесенных данных в автоматическом режиме строит теоретиче-

скую дифрактограмму. Эта дифрактограмма приведена на рис. 52, *а*, *б* (см. цв. вкл.). В соответствии со стратегией полнопрофильного анализа необходимо указать уточняемые структурные и профильные параметры. Для этого отмечаются флажки (галочки) в соответствующих пустых иконках – вставках на графике, которые приведены на рис. 52, *а*, *б*. На рис. 52, *а*, *б* галочкой отмечены уточняемые параметры в модулях, которые вставлены в графики. На рисунках приведены также экспериментальные и теоретические дифрактограммы. Видно, что на начальном этапе разница между интенсивностями указанных дифрактограмм оказывается большой. Это следует из существенного несовпадения интенсивностей основных рефлексов, приведенных на рис. 52, *а*, *б*.

Таблица 21

Кристаллографические данные для C_3S

Пространственная группа	*P*1
Число формульных единиц ячейки, *Z*	3
a (ангстрем)	9,3623
b (ангстрем)	9,3341
c (ангстрем)	9,3551
α	44,5288
β	44,2069
γ	44,7805
Объем ячейки (ангстрем^3)	365,214

Стратегия полнопрофильного уточнения в пакете Powder cell по сравнению с BRASS 2 оказывается менее жесткой. В самом деле, в Powder cell на начальном этапе можно одновременно указать галочкой структурные параметры ($|\vec{a}|, |\vec{b}|, |\vec{c}|, \alpha, \beta, \gamma$), масштабный параметр, смещение нуля и частично профильные параметры (см. вставку на рис. 52, *а*, *б*). Указывается также степень полинома, который аппроксимирует фоновую линию экспериментально полученной дифрактограммы и число циклов уточнения, которое по умолчанию равно трем.

Таблица 22

Относительные координаты атомов в элементарной ячейке C_3S

Атом	Координаты		
	x	*y*	*y*
Si1	0	0	0
Si2	0,774	0,774	0,774
Si3	0,217	0,217	0,217
Ca1	0,492	0,492	0,007
Ca2	0,723	0,723	0,218
Ca3	0,281	0,281	0,766
Ca4	0,007	0,492	0,492
Ca5	0,492	0,007	0,492
Ca6	0,218	0,723	0,723
Ca7	0,723	0,218	0,723
Ca8	0,766	0,281	0,281
Ca9	0,281	0,766	0,281
O1	0,936	0,936	0,936
O2	0,71	0,71	0,71
O3	0,153	0,153	0,153
O4	0,602	0,602	0,602
O5	0,494	0,494	0,494
O6	0,386	0,386	0,386
O7	0,144	0,144	0,772
O8	0,67	0,67	0,042
O9	0,361	0,361	0,989
O10	0,772	0,144	0,144
O11	0,144	0,772	0,144
O12	0,042	0,67	0,67
O13	0,67	0,042	0,67
O14	0,989	0,361	0,361
O15	0,361	0,989	0,361

После нажатия кнопки *start* включается процедура уточнения. На рис. 53 (см. цв. вкл.) приведена экспериментальная и теоретическая дифрактограммы. Разница между интенсивностями экспериментальной и теоретической дифрактограмм существенно уменьшилась, как это видно на рис. 53. Фоновая линия аппроксимировалась многочленом 10-й степени. Количест-

венно уменьшение разности оценивается в модуле *Result*, где выводится информация о значениях критериев согласия. Представляет интерес изменение значений критериев согласия с увеличением числа обработок. В каждой обработке использовались 5 циклов уточнения. После каждой обработки уточненные параметры являлись исходными значениями для последующей оценки уточняемых параметров. При полнопрофильном уточнении использовались 4 обработки с первоначально отмеченными параметрами. Из табл. 23 видно, что с увеличением числа обработок значения критериев согласия существенно уменьшаются. На заключительном этапе было добавлено уточнение температурного фактора. Окончательные значения критериев согласия приведены в последем столбце таблицы.

На рис. 53 приведены теоретические и экспериментальные дифрактограммы, которые соответствуют заключительной обработке. В модуле *Result* на каждом цикле обработки указываются значения критериев согласия, коэффициенты многочлена, модули векторов трансляции, углы элементарной ячейки, указываются также индексы отражения рефлексов, параметры полуширины рефлексов и т. д. В верхней части рис. 53 приведены значения критериев согласия.

Таблица 23

Изменение значений критериев согласия с увеличением числа обработок

Критерии согласия	Уточнение первоначальных параметров				Учет температурного фактора
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 1
R_p	20,21	13,36	12,98	12,80	12,66
R_{wp}	33,61	18,54	17,66	17,27	17,06
R_{exp}	10,10	10,10	10,10	10,10	10,10

На рис. 54–56 приведены количественные результаты оценок параметров в результате обработки клинкера C_3S. Значения критериев согласия свидетельствуют о том, что оценки параметров методом Ритвельда клинкера C_3S с использованием Powder

cell проведено на высоком уровне. Несмотря на то, что элементарная ячейка клинкера оказывается сложной, состоящей из 27 атомов (как следствие, возможно перекрытие рефлексов при близких углах отражения), значения критериев согласия оказываются сравнительно низкими. Это свидетельствует о том, что теоретическая и экспериментальная дифрактограммы оказываются близко расположенными друг к другу, как это наблюдается на рис. 53. На рис. 57 приведена дифрактограмма, которая была экспортирована в графический редактор ORIGIN. В данном редакторе графики могут быть приведены в представительном виде, что важно для публикаций результатов.

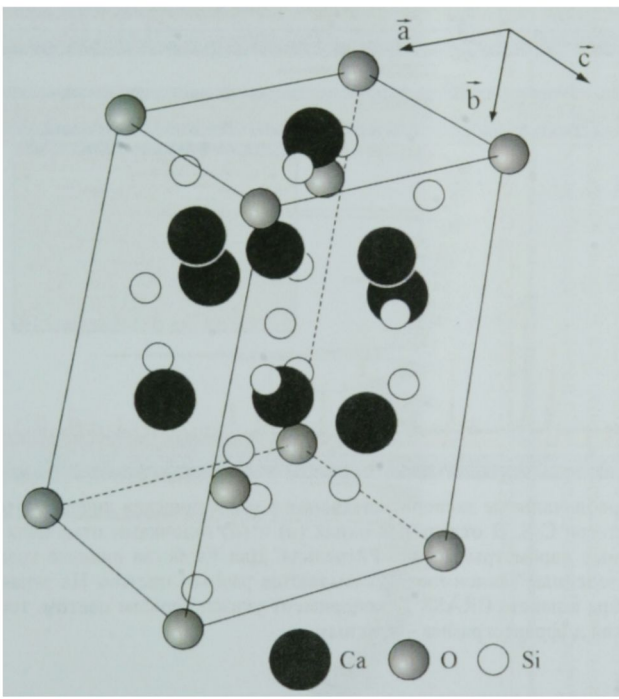


Рис. 51. Расположение атомов в элементарной ячейке клинкера. На рисунке указаны единичные векторы и элементы соответствующих атомов. Построено в пакете Powder cell

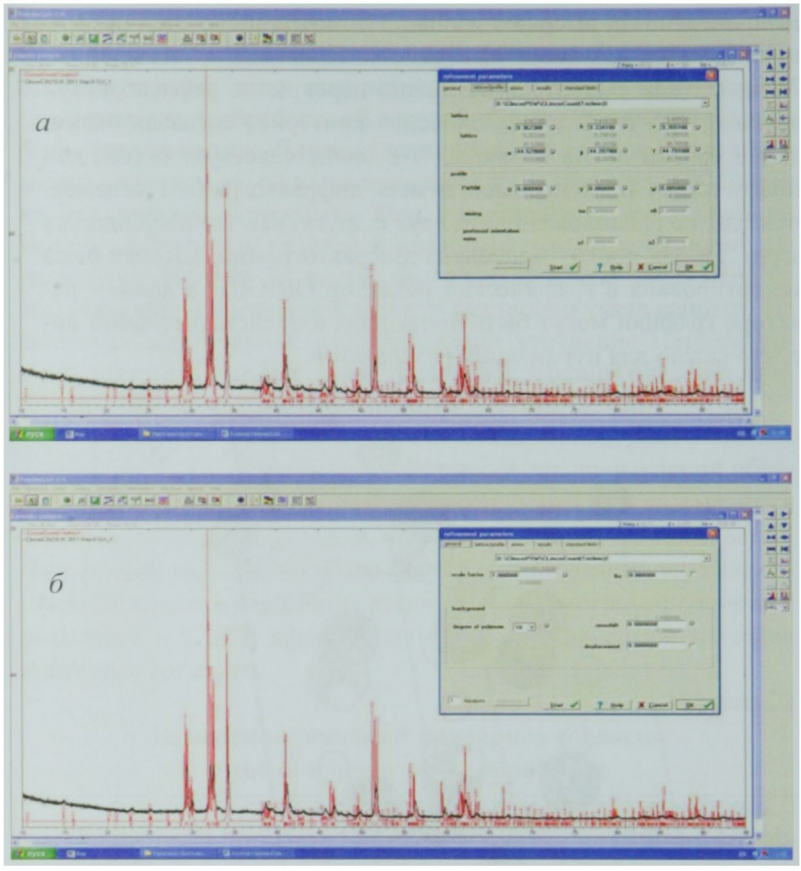


Рис. 52. Первоначальные экспериментальная и теоретическая дифрактограммы клинкера C_3S. В отдельных окнах (*а*) и (*б*) галочками отмечены уточняемые параметры метода Ритвельда. Для удобства анализа графиков приведенные зависимости указываются разным цветом. На экране монитора в пакете BRASS 2 эксперимент указан черным цветом, теоретическая дифрактограмма – красным

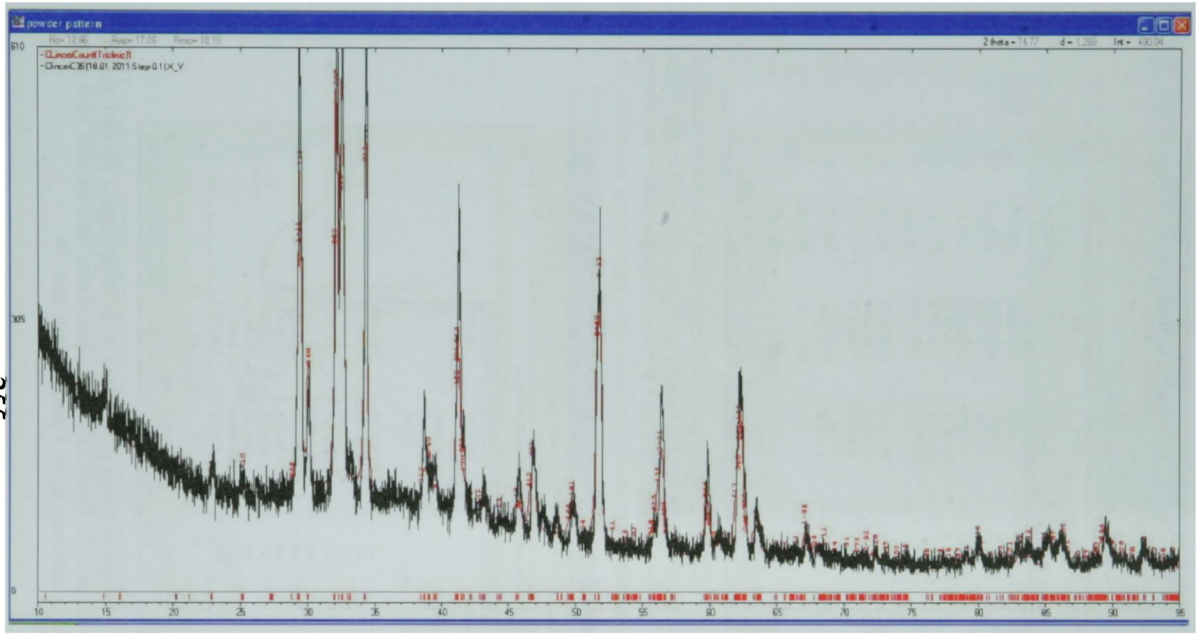


Рис. 53. Дифрактограмма клинкера C_3S после четырех обработок, в каждом из которых применялись пять циклов уточнения в автоматическом режиме. Для удобства анализа графиков приведенные зависимости указываются разным цветом. На экране монитора в пакете BRASS 2 эксперимент указан черным цветом, теоретическая дифрактограмма – красным

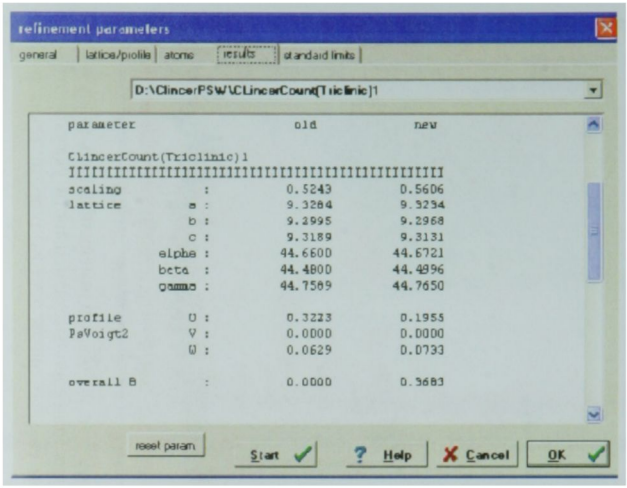


Рис. 54. Результаты уточнения структурных и профильных параметров элементарной ячейки клинкера C_3S. На экране монитора указаны структурные параметры элементарной ячейки, а также профильные параметры функции псевдоВойгта

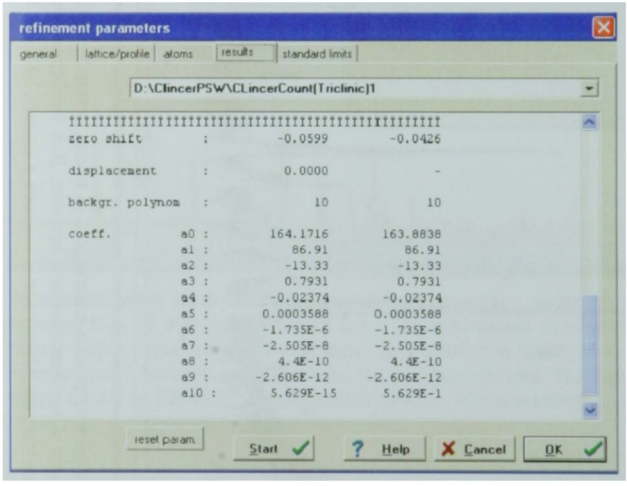
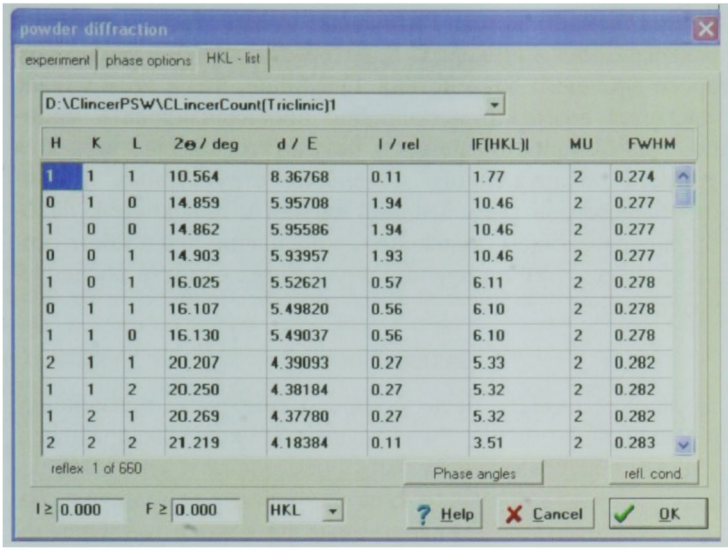


Рис. 55. Результаты уточнения фоновой линии дифрактограммы элементарной ячейки клинкера C_3S. Приведены коэффициенты многочлена 10-й степени, а также смещения нуля. Продолжение рис. 54



H	K	L	2θ / deg	d / E	I / rel	|F(HKL)|	MU	FWHM
1	1	1	10.564	8.36768	0.11	1.77	2	0.274
0	1	0	14.859	5.95708	1.94	10.46	2	0.277
1	0	0	14.862	5.95586	1.94	10.46	2	0.277
0	0	1	14.903	5.93957	1.93	10.46	2	0.277
1	0	1	16.025	5.52621	0.57	6.11	2	0.278
0	1	1	16.107	5.49820	0.56	6.10	2	0.278
1	1	0	16.130	5.49037	0.56	6.10	2	0.278
2	1	1	20.207	4.39093	0.27	5.33	2	0.282
1	1	2	20.250	4.38184	0.27	5.32	2	0.282
1	2	1	20.269	4.37780	0.27	5.32	2	0.282
2	2	2	21.219	4.18384	0.11	3.51	2	0.283

Рис. 56. Индексы отражения рефлексов обратной решетки клинкера C_3S. Приведены также параметры полуширины профилей интенсивности соответствующих рефлексов

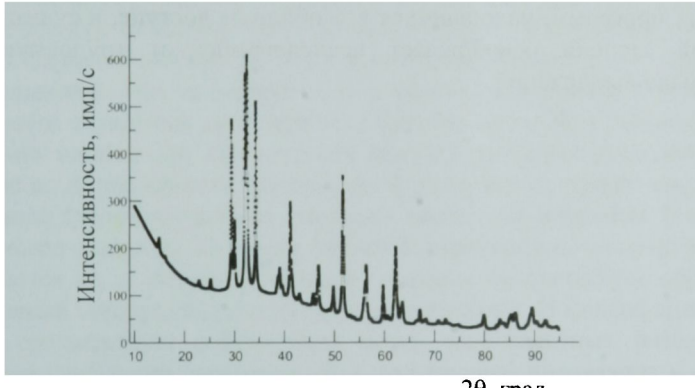


Рис. 57. График, иллюстрирующий экспорт теоретической дифрактограммы клинкера в ORIGIN. Расчеты производились в пакете Powder cell

Обсуждаемый метод Ритвельда может быть применен к дифрактограммам клинкера C_3S, который получен в результате некоторого внешнего воздействия. Очевидно, что в этом случае представляется возможным подробно проанализировать модификацию элементарной ячейки в результате воздействия. Вся совокупность обнаруженного изменения структурных и профильных параметров элементарной ячейки и плоскостей, находящихся в отражающем положении, однозначно представит картину закономерностей изменения внутренних свойств исследуемого материала.

Заключение

В данном разделе было проиллюстрировано применение полнопрофильного метода Ритвельда на конкретных примерах. В результате обработки могут быть определены и уточнены параметры элементарной ячейки кристаллических материалов любой сингонии, текстура, температурные факторы и т. д. Очевидно, что при некотором внешнем воздействии на материал, указанные параметры могут быть оценены в зависимости от этого воздействия. Применение в рентгенофазовом анализе компьютерных программ, находящихся в свободном доступе, в существенной степени освобождает исследователя от трудоемких «ручных» вычислений.

ИТОГОВОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, систематическое описание взаимодействия рентгеновского излучения с исследуемым образцом показало, что волна, отраженная от системы параллельных плоскостей образцов, по своей структуре является плоской, и ее частота совпадает с частотой падающей волны. Показано, что в результате интерференции отраженных волн амплитуда результирующей рассеянной волны, а следовательно, и ее интенсивность многократно возрастают, формируя рефлексы отражающих плоскостей на дифрактограммах при определенных углах в соответствии с уравнением Вульфа–Брегга. Данный эффект находится в основе метода рентгеноструктурного анализа твердых материалов. На величину интенсивности рассеянной волны оказывают влияние многие факторы. Прежде всего, к ним относятся фактор атомного рассеяния, структурный фактор, поляризационный множитель, фактор, учитывающий поглощение излучения веществом, факторы, контролирующие форму брегговских профилей интенсивности, фоновое излучение, эффекты экстинкции и т. д. Сравнительно подробно в монографии обсуждаются закономерности вкладов основных множителей в интегральную интенсивность отраженного рентгеновского излучения. Детальный анализ уравнений Вульфа–Брегга показывает, что особенности симметрии исследуемых образцов оказывают решающее влияние на величину структурного фактора рассеяния и соответственно на интенсивность брегговских отражений. Показано, что детальный анализ возможных операций симметрии конечных фигур позволяет выделить 32 класса симметрии кристаллов, которые разделяются на 7 сингоний. Каждой сингонии соответствует общепринятый порядок расположения осей координат. И каждой сингонии соответствует собственный набор эквивалентных позиций атомов плоскостей, находящихся в отражающем положении, и определенная совокупность погасаний рефлексов. Детальное описание процедуры индицирования показывает, что идентификация элементарной ячейки исследуемых образцов в существенной степени зависит от исходного знания пространственной сингонии об-

разца. В случае известной решетки порядок индицирования сводится к последовательному сравнению квадратичных форм, рассчитанных для всех возможных индексов плоскостей отражения каждой пространственной группы и экспериментально найденных значений $\sin^2\theta_{hkl}$. Причем условием правильного присвоения индексов отражающих плоскостей исследуемым рефлексам будет минимальная разность квадратичных форм. В случае неизвестной элементарной ячейки процедура индицирования существенно усложняется. В этом случае привлекаются методы Липсона, Ито, а также метод приведения Делоне. Данные методы реализованы в некоторых программах (ITO, DICVOL, Full Prof и т. д.).

В монографии рассмотрены основы приложения рентгенофазового анализа к качественному и количественному фазовому составу образцов. Явный аналитический вид интегральной интенсивности отраженного излучения позволяет выявить на качественном уровне содержание фаз в смеси по штрихдиаграммам с помощью кристаллографических баз данных. Данный метод может быть реализован автоматически с использованием различных компьютерных программ по рентгеноструктурной обработке дифрактограмм, или на основе рассмотренных общих закономерностей формирования брегговских рефлексов фаз в смеси, определением концентрации различных фаз в образцах. Обсуждаются современные методы количественного определения концентрации фаз, которые могут быть применены для решения поставленной задачи исследователем в зависимости от исходного состояния исследуемых образцов.

В монографии рассмотрен также один из ключевых методов рентгенофазового анализа, а именно, полнопрофильный метод Ритвельда. В основе метода находится аппроксимация экспериментально найденных дифрактограмм образцов теоретической функцией, аналитический вид которой определяется множителями интенсивности отраженного брегговского излучения, а также найденной фоновой функцией дифрактограммы. В монографии детально анализируется множитель интенсивности, который описывает форму профилей интенсивности. При данном анализе учитываются статистические закономерности формирования рефлексов, которые зависят от аппаратурных ошибок, а также флуктуаций параметров,

связанных со структурными свойствами образцов. Найденная функциональная зависимость множителя от полуширины рефлекса, которая описывает форму рефлекса, совместно с другими множителями интегральной интенсивности составляет основной список факторов, определяющих теоретическую интегральную интенсивность. В монографии рассматриваются также сравнительно подробно функции, аппроксимирующие фон на дифрактограммах. На основе минимальной разности полнопрофильной теоретической функции и экспериментально установленной интенсивности на дифрактограммах методом Ритвельда идентифицируются сингонии элементарных ячеек образцов, параметры решетки и их уточненные значения по сравнению с модельными значениями параметров, установленных по различным базам данных. Обсуждаются также в монографии различные критерии согласия теоретических и экспериментально установленных значений интенсивности на дифрактограммах. Применение полнопрофильного метода Ритвельда проиллюстрировано рентгеноструктурной обработкой реальных материалов. Показано, как в процессе обработки могут быть определены и уточнены различные параметры элементарной ячейки кристаллических материалов разных сингоний. Обсуждаются процедуры уточнения температурных факторов, текстур и т. д. в соответствии с критериями согласия. На примерах показано, что с применением в рентгеноструктурном анализе компьютерных программ, находящихся в свободном доступе, существенно облегчается и ускоряется процесс обработки дифрактограмм, исследователь при этом освобождается от рутинных расчетов.

Таким образом, основой эффективного применения полнопрофильного анализа методом Ритвельда является ясное понимание закономерностей формирования профилей интенсивности и их теоретическое обоснование, уверенное владение компьютерными программами обработки рентгеноструктурного анализа, а также свободное оперирование базами структурных данных, которые предлагаются на различных сайтах Интернета.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Миркин, Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М. : Изд-во физ.-мат. литературы, 1961. – 863 с.

2. *Иверонова, В.И.* Теория рассеяния рентгеновских лучей / В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич. – М. : Изд-во МГУ, 1972. – 246 с.

3. *Письменный, Д.* Конспект лекций по высшей математике. Ч. 1 / Д. Письменный. – М. : АЙРИС ПРЕСС, 2005. – 281 с.

4. *Пущаровский, Д.Ю.* Рентгенография минералов / Д.Ю. Пущаровский. – М. : ЗАО «Геоинформмарк», 2000. – 296 с.

5. http://library.caltech.edu/collections/rpb/chemistry/CrystallographicDatabases.pdf

6. *Visser, J.W.* A fully automatic program for finding the unit cell from powder data / J.W. Visser // J. Appl. Crys. – 1969. – V. 2. – P. 89–95.

7. *Азаров, Л.* Метод порошка в рентгенографии / Л. Азаров, М. Бургер. – М. : Изд-во иностранной литературы, 1961. – 363 с.

8. *Бокий, Г.Б.* Рентгеноструктурный анализ. Т.1 / Г.Б. Бокий, М.А. Порай-Кошиц. – М. : Изд-во МГУ, 1964. – 489 с.

9. *Гинье, А.* Рентгенография кристаллов / А. Гинье. – М. : Изд-во физ.-мат. литературы, 1961. – 604 с.

10. *Каули, Дж.* Физика дифракции / Дж. Каули. – М. : Мир, 1979. – 431 с.

11. *Китайгородский, А.И.* Рентгеноструктурный анализ / А.И. Китайгородский. – М. : Изд-во технико-теоретической литературы, 1950. – 650 с.

12. *Русаков, А.* Рентгенография металлов / А. Русаков. – М. : Атомиздат, 1977. – 479 с.

13. *Горелик, С.С.* Рентгенографический и электронооптический анализ / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. – М. : Металлургия, 1970. – 368 с.

14. *Кристаллография*, рентгенография и электронная микроскопия. – М. : Металлургия, 1982. – 631 с.

15. *Shmueli, U.* Theories and Techniquies of Crystal Structure Determinarion / U. Shmueli // N. Y. Oxford. University press. – 2007. – 269 p.

16. *The Rietveld Method.* Ed. R.A. Young // N. Y. Oxford. University press. – 1993. – 298 p.

17. *Липсон, Г.* Интерпретация порошковых рентгенограмм / Г. Липсон, Г. Стипл. – М. : Изд-во МИР, 1972. – 384 с.

18. *Нахмансон, М.С.* Диагностика состава материалов рентгенодифракционными и спектральными методами / М.С. Нахмансон, В.Г. Фекличев. – Л. : Машиностроение, 1990. – 355 с.

19. *Васильев, Е.К.* Качественный рентгенофазовый анализ / Е.К. Васильев, М.С. Нахмансон. – Новосибирск : Наука, 1986. – 195 с.

20. *Hall, S.* McMahon B. – Volume G. Definition and exchange of crystallographic data / S. Hall. – 2005.

21. *Rietveld, H.M.* A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H.M. Rietveld // J. Appl. Cryst. – 1969. – V. 2. – P. 65–71.

22. *Рентгенография* в физическом металловедении / под ред. Ю.А. Багаряцкого. – М. : Изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1961. – 368 с.

23. *Кристаллография*, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов [и др.]. – М. : Металлургия, 1982. – 631 с.

24. *Structure determination* from powder diffraction data / ed. W.I.F. David, K. Shakland, L.B. McCusker [etc.] // Oxford. University Press. – 2006. – 337 p.

25. *Физическое материаловедение.* Т. 3 / под ред. Б.А. Калина. – М. : МИФИ, 2008. – 796 с.

26. *Пинес, Б.Я.* Лекции по структурному анализу / Б.Я. Пинес. – Харьков : Из-во Харьковского ун-та, 1967. – 476 с.

27. *Савицкая, Л.К.* Методы рентгеноструктурных исследований / Л.К. Савицкая. – Томск : ТГУ, 2003. – 258 с.

28. *Ковба, Л.М.* Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – М. : Изд-во МГУ, 1976. – 232 с.

29. *Clearfield, A.* Principles and applications of powder diffraction / A. Clearfield, J. Reibenspies, N. Bhuvanesh. – Willey, 2008. – 386 p.

30.*Crystal structure analysis* / A.J. Blake, W. Clegg, J.M. Cole [etc.] // Oxford. University press. – 387 p.

31. *Powder diffraction.* Theory and practice / ed. R.E. Dinnebier, S.J.L. Billinge. – RSC Publbshing, 2008. – 583 p.

32. JDunitz, .D. X-ray analysis and the structure of organic molecules / J.D. Dunitz. – Basel : Verlag Helvetica Chimia Acta, 1995. – 514 p.

33. http://www.brass.uni-bremen.de/BRASS2_training-manual-061221.pdf

34. http://epress.lib.uts.edu.au/dspace/bitstream/handle/2100/328/03chapter5toreferences.pdf/

Научное издание

КЛОПОТОВ Анатолий Анатольевич
АБЗАЕВ Юрий Афанасьевич
ПОТЕКАЕВ Александр Иванович
ВОЛОКИТИН Олег Геннадьевич
КЛОПОТОВ Владимир Дмитриевич

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Монография

Издано в авторской редакции

Дизайн обложки *А.А. Клопотов*

Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета

Подписано к печати 10.10.2012. Формат 60×84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 15,35. Уч.-изд. л. 13,89.
Заказ 1109-12. Тираж 300 экз.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008

ИЗДАТЕЛЬСТВО ТПУ 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел/факс: +7 (3822) 56-35-35, www.tpu.ru

ISBN 978-5-4387-0190-3

ИЗДАТЕЛЬСТВО ТПУ

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

