

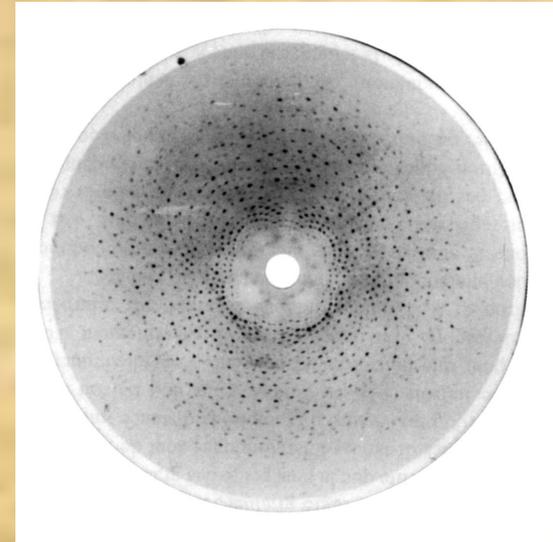
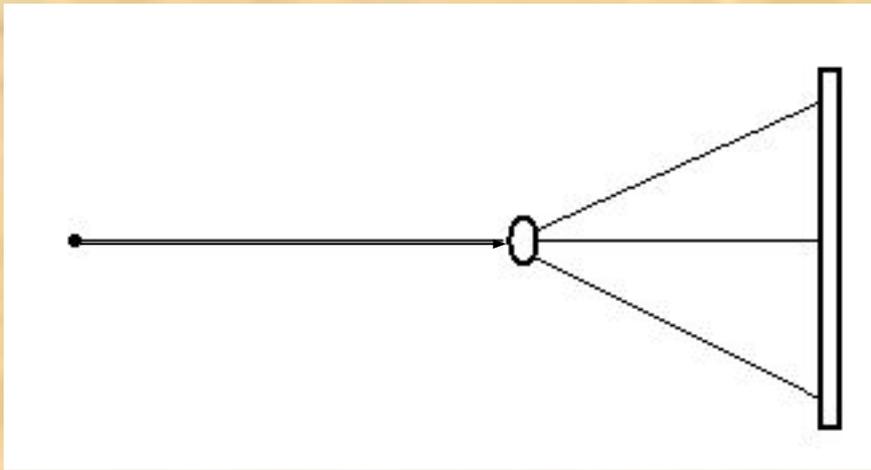
Анализ размеров блоков (кристаллитов) и величин микродеформаций по форме и ширине дифракционных линий

Проф., дфмн Суворов Э.В.



ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Источники информации в структурном анализе



1. Геометрия дифракционной картины



Элементарная ячейка кристалла,
Параметры $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$,
симметрия решетки

2. Интенсивности дифракционных
пятен - рефлексов



Функция распределения
электронной плотности

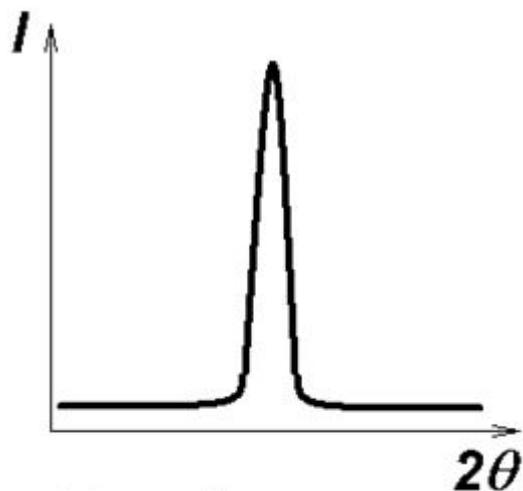
$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{H}} F(\mathbf{H}) \cdot e^{-i(\mathbf{H}, \mathbf{r})}$$

3. Тонкая структура дифракционных
рефлексов и диффузное рассеяние

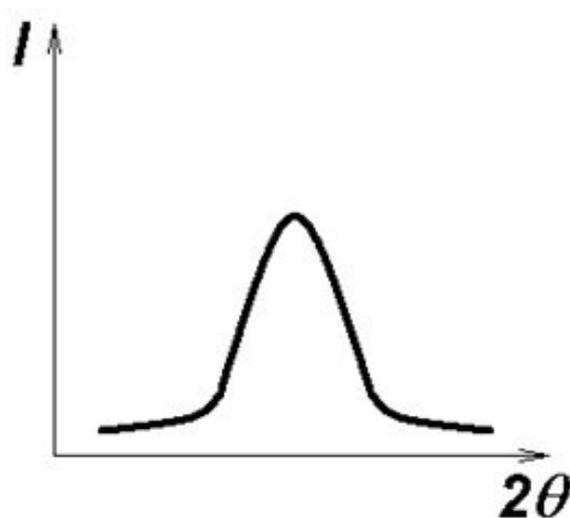


Реальная структура кристаллов -
дефекты, нарушения совершенства
кристаллов

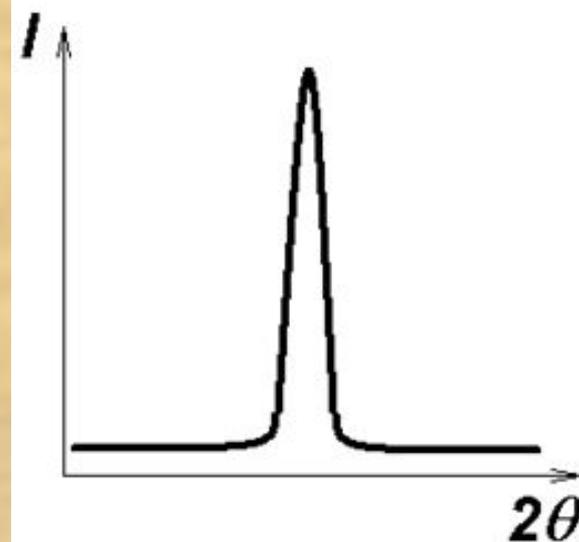
Еще в тридцатые годы целым рядом исследователей было замечено, что пластическая деформация кристаллов вызывает увеличение ширины рентгеновских дифракционных линий, причем последующие процессы отжига могут приводить к их уменьшению и даже восстановлению первоначального значения.



Исходная
дифракционная
линия



Деформация
образца



Отжиг
образца

Было установлено, что существует качественная связь между механическими, физическими, химическими характеристиками вещества и шириной и формой дифракционных линий и диффузного рассеяния.

Последующее развитие теории дифракции подтвердило эти наблюдения.

**Было установлено, что существует
качественная связь между
механическими, физическими,
химическими характеристиками вещества
и шириной и формой дифракционных
линий и диффузного рассеяния.**

**Последующие эксперименты и развитие
теории дифракции подтвердило эти
наблюдения.**

Работы, направленные на построение теории рассеяния для искаженных кристаллов, продолжаются уже более пятидесяти лет. Одной из первых попыток в этом направлении следует считать работу С.Такаги [J.Phys.Soc.Japan,1958,13,2,278], в которой в динамическом приближении учтены смещения атомов, обусловленные тепловыми колебаниями.

В работах П.Дедерикса [Phys.Stat.Sol.,1967,23,1,377] динамическая теория была обобщена на случай кристаллов, содержащих статистически распределенные точечные дефекты. Эти исследования получили дальнейшее развитие в работах Ю.М.Кагана и А.М.Афанасьева (Курчатовский институт).

Большое значение для понимания механизмов рассеяния РЛ в реальных кристаллах имели работы по изучению дифракции в упруго изогнутых кристаллах (P.Pening, D.Polder Anomalous Transmission of X-ray in Elastically Deformed Crystals, Phil.Res.Rep., 1961, 16, 5, 419-440).

Однако наиболее полно основные физические принципы рассеяния рентгеновских лучей и других излучений сначала в рамках кинематической теории на кристаллах с дефектами были сформулированы в работах академика М.А. Кривоглаза и его школы и позднее положены в основу динамической теории рассеяния излучений реальными кристаллами.

Согласно этого подхода все дефекты кристаллической решетки можно разделить на два класса в зависимости от их влияния на структуру окружающей матрицы. К дефектам первого типа были отнесены дефекты, упругое поле вокруг которых убывает по закону $1/r^2$, или быстрее, а ко второму - медленнее, чем $1/r^{3/2}$.

Это позволило в рамках единого подхода учесть влияния дефектов (как тепловых колебаний решетки, так и для статистически распределенных дефектов в кристалле) на параметры рассеяния путем введения статического фактора Дебая -Валлера e^{-L} . Как показывают соответствующие оценки, для дефектов, принадлежащих к первой группе параметр $L \ll 1$, и наоборот $L \gg 1$ - для дефектов второй группы. Эти результаты обобщены на случай кинематического рассеяния в работе [А.М.Кривоглаз Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах, Наукова думка, Киев, 1983, 407с].

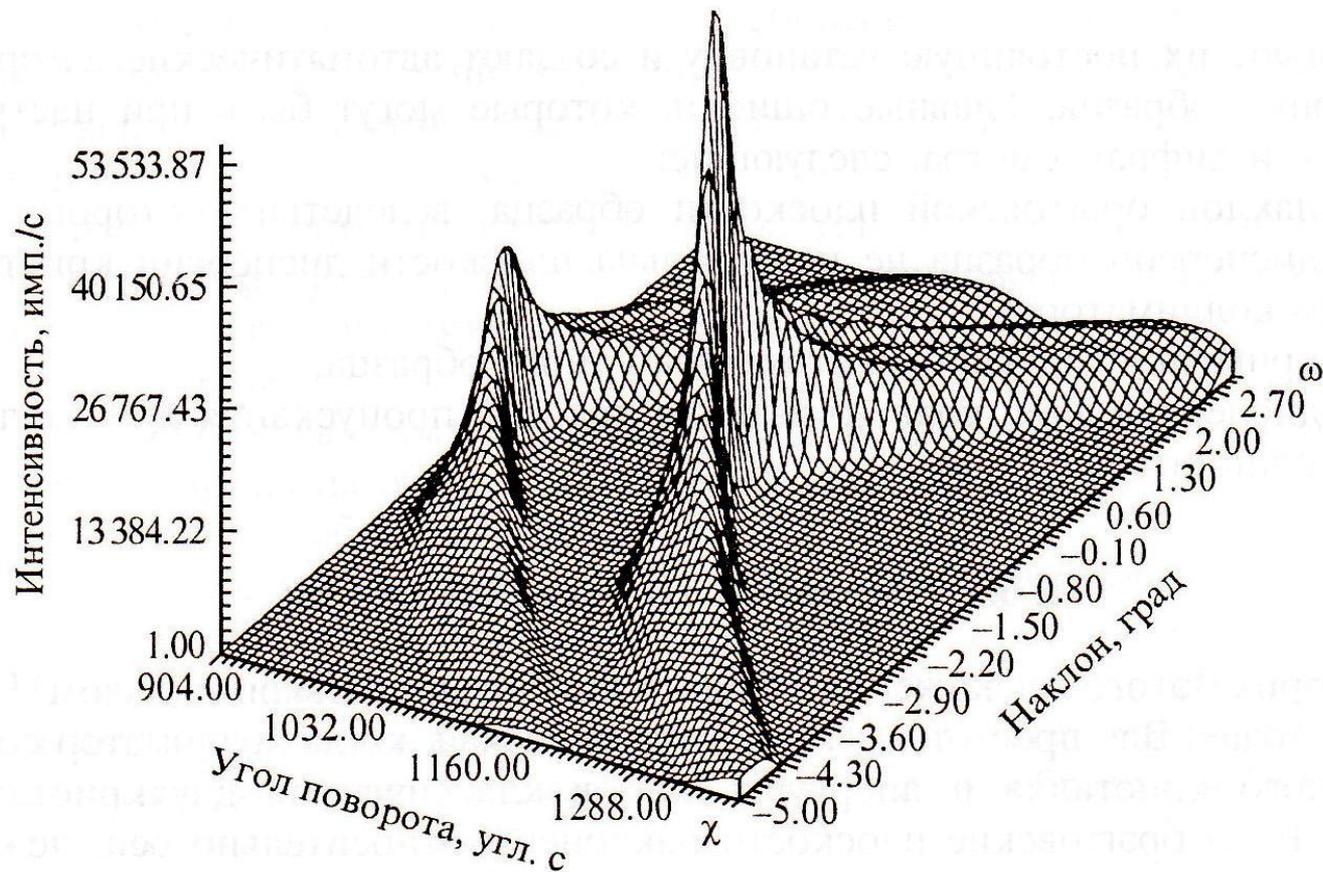
Таким образом исследования тонкой структуры (распределения интенсивности Береговских рефлексов (**узлов обратной решетки**), измерения диффузного фона и последующего определения интерференционных коэффициентов поглощения могут давать богатую информацию о дефектах кристаллической решетки, их количестве, типе и распределении в кристалле.

Совокупность этих дифракционных методов получила название *интегральных методов* исследования реальной структуры кристаллов.

Кинематическая теория рассеяния
разработанная А.М.Кривоглазом
для кристаллов
со статически распределенными дефектами
приводит к следующему соотношению
для интенсивности

$$I = \left(\frac{E_0}{R} \right) \cdot L^2 (\mathbf{H}) \cdot F^2 (\mathbf{H}, \mathbf{r}_j) \cdot e^{-2M} \cdot e^{-L}$$

e^{-L} -Статический фактор
Дебая-Кривоглаза



Трехмерное построение дифрагированной интенсивности как функции поворотов образца, происходящих параллельно (χ) и перпендикулярно (ω) плоскости дисперсии.

Большой пик — это пик подложки GaAs; маленький пик — пик слоя GaAlAs. Ограниченное щелью отражение от кристалла GaAs, выступающего в качестве коллиматора пучка; $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ -излучение.

Классификация объектов структурного анализа по соотношению ближнего и дальнего порядка

Ближний порядок - закономерное расположение соседних частиц вещества (атомов, ионов или молекул) на расстояниях, сравнимых с размерами самих частиц.

Дальний порядок - закономерное расположение частиц вещества в пространстве на неограниченно больших расстояниях.

1. Аморфные вещества

2. Кристаллы

3. Квазикристаллы

4. Модулированные кристаллы

5. Паракристаллы

6. Низкоразмерные системы

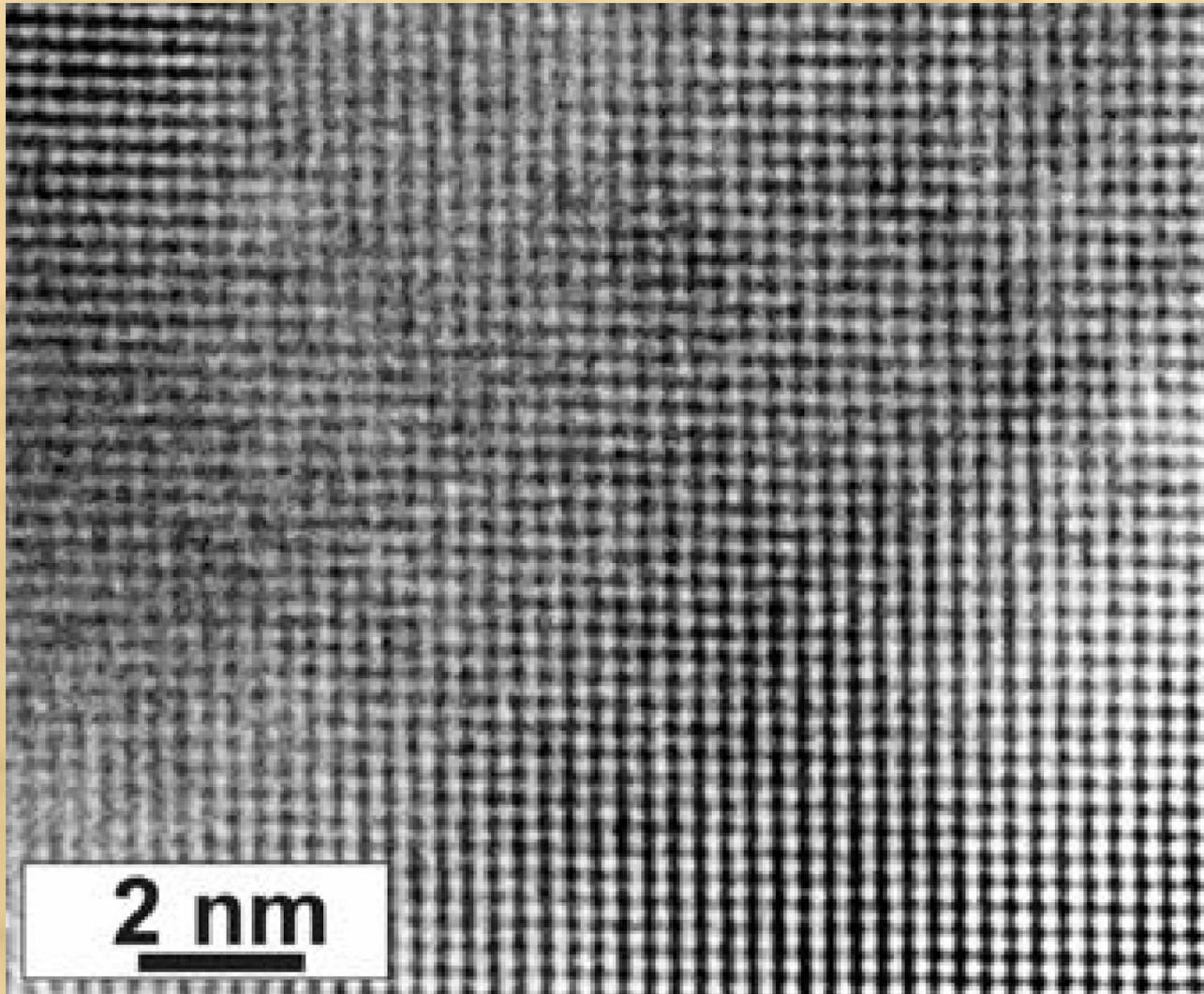
7. Нанокристаллы

Аморфные вещества характеризуются наличием только ближнего порядка.

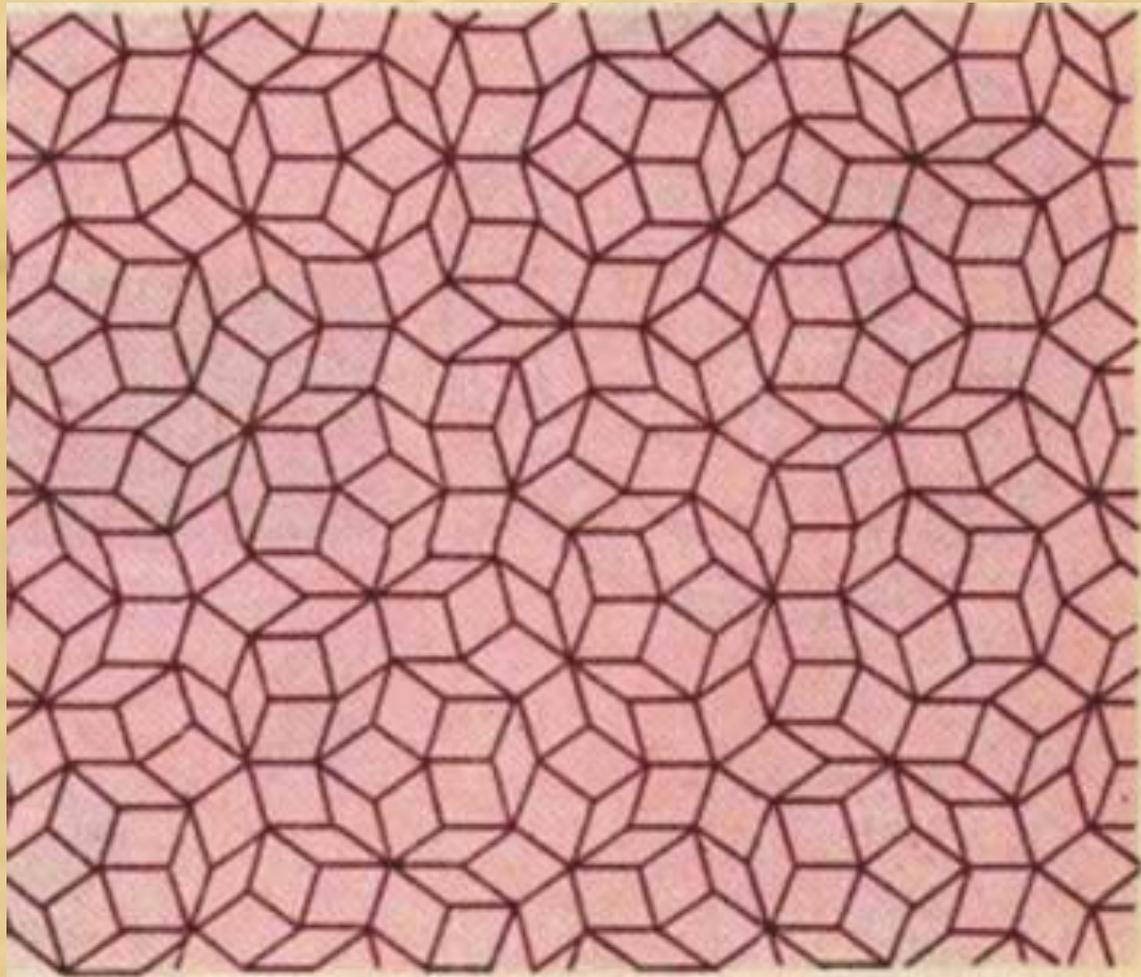
Структурными характеристиками аморфных веществ являются межатомные расстояния.

Как правило, это несколько кратчайших межатомных расстояний (в молекулах или относительно жестких атомных группировках)

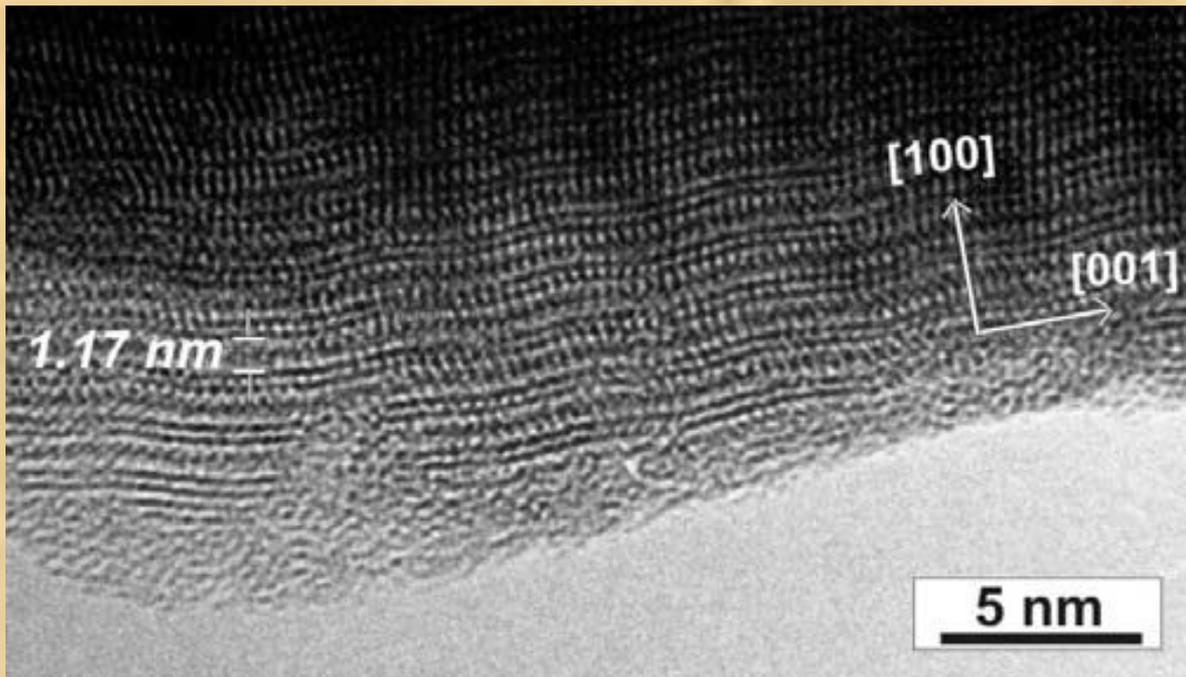
Фрагмент трехмерно упорядоченной кристаллической структуры, описываемой кристаллической решеткой (данные электронной микроскопии высокого разрешения)



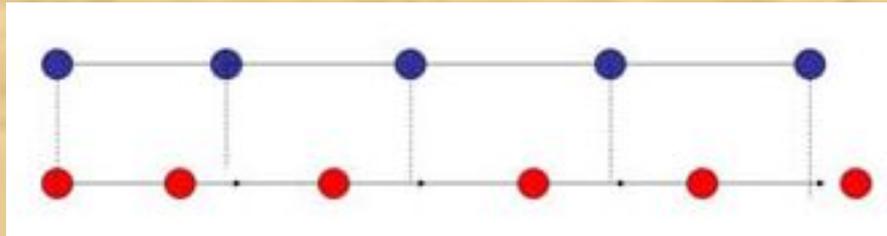
Квазикристаллы. Фрагмент мозаика Пенроуза.
Для данной модели квазикристалла характерно
наличие некристаллографической оси 5-го
порядка



Модулированные структуры: минерал
цилиндрит $\text{FeSn}_4\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{S}_{14}$. Модуляция
наблюдается в направлении $[001]$



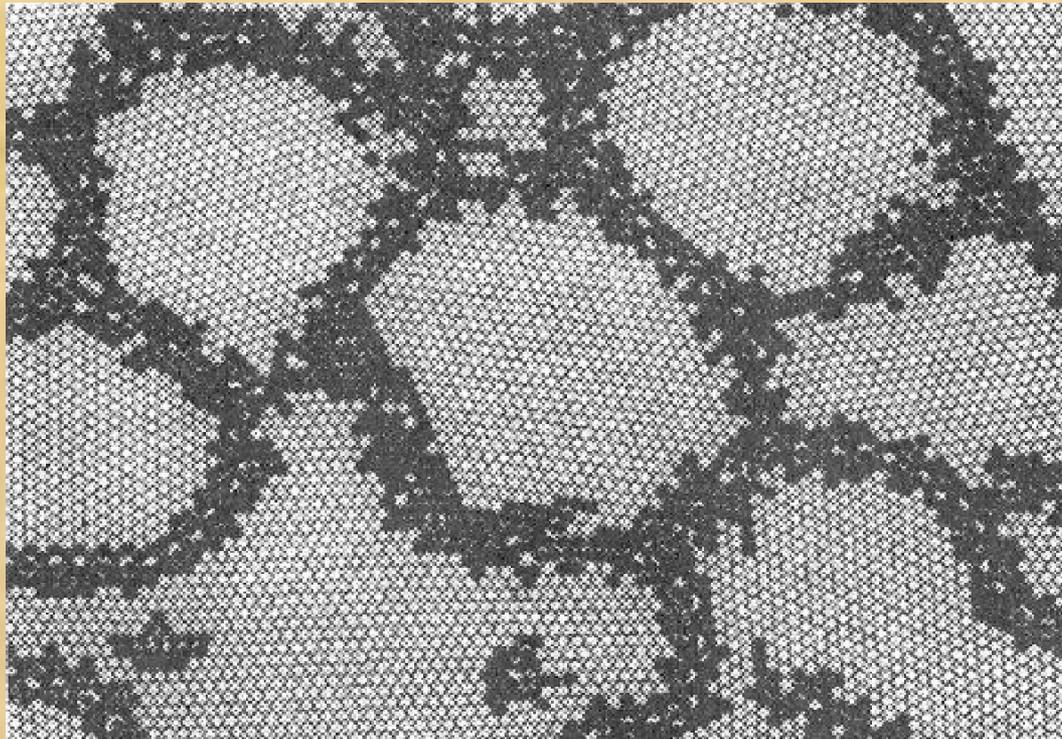
Паракристаллы характеризуются наличием *непериодических* “накапливающихся” смещений атомов из положений, определяемых трансляциями элементарной ячейки кристалла (рис. 7). Накопление смещений атомов (микродеформаций кристаллической структуры) приводит к постепенной потере дальнего порядка на некоторых характерных расстояниях, определяющих размеры областей когерентного рассеяния



Схематическое изображение паракристаллических (накапливающихся) искажений: хотя расстояния в любой отдельно взятой паре соседних атомов (второй ряд) могут быть как больше, так и меньше среднего параметра решетки, отклонения n -го атома от n -го узла решетки возрастают с ростом n

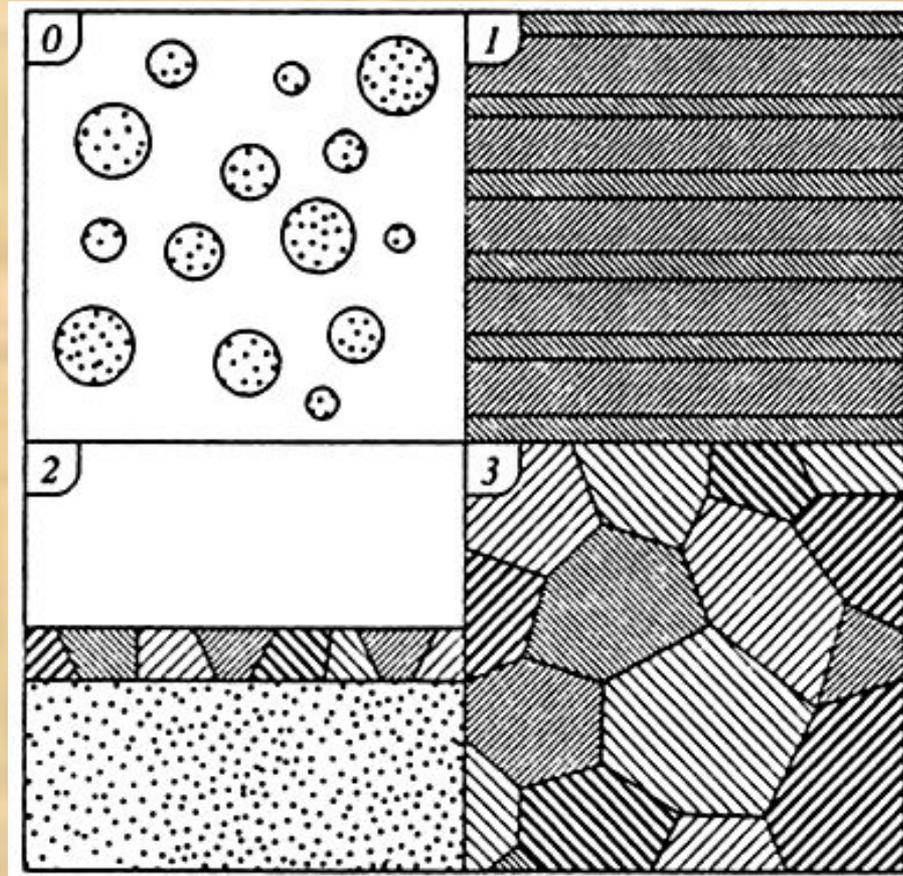
Низкоразмерные системы представляют собой объекты (совокупность объектов), имеющие дальний порядок только в одном (нити) или двух (атомные плоскости) измерениях, в то время как в двух других или, соответственно, в одном измерении дальнего порядка нет

Атомная модель нанокристалла. Черным обозначены атомы в зернограницных границах. Нанокристаллы - объекты, у которых дальний порядок нарушается скачкообразно, утрачивается на границе кристаллита или кристаллического блока



Gleiter H. Materials with ultrafine microstructures : retrospectives and perspectives //NanoStructured Materials.-1992.-V.1.-P.1-19.

Классификация наноструктур. 0-нульмерные, 1-одномерные, 2-двухмерные, 3-трехмерные (объемные) наноструктуры

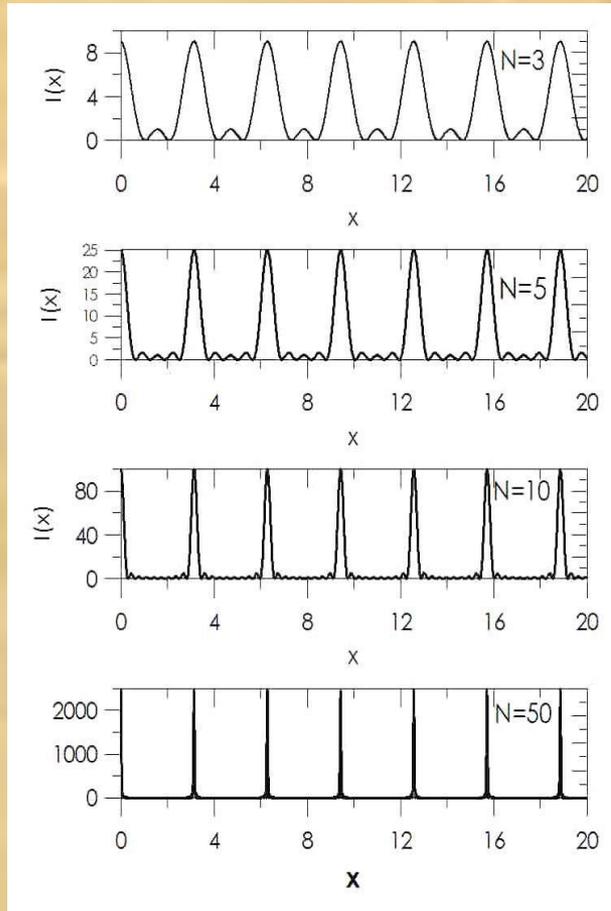


Siegel R.W. Synthesis and processing of nanostructured materials /Proc. of NATO ASI Mechanical properties of ultrafine-grained materials. Eds. M.Nastasi, D.M.Parkin, H.Gleiter.-Dordrecht-Boston-London: Kluwer Head Publ.-1993.-V.233.-P.509.

$$I_{\Sigma}^M \sim \frac{\sin^2(N_1\Psi_a)}{\sin^2(\Psi_a)} \cdot \frac{\sin^2(N_2\Psi_b)}{\sin^2(\Psi_b)} \cdot \frac{\sin^2(N_3\Psi_c)}{\sin^2(\Psi_c)}$$

Можно строго доказать, что полуширины основных максимумов для выбранной формы кристалла определяются соотношениями

$$\Delta\Psi_a = \frac{1}{N_1}, \Delta\Psi_b = \frac{1}{N_2}, \Delta\Psi_c = \frac{1}{N_3}$$



Полуширины всех максимумов зависят только от размеров и формы рассеивающего образца

$$I(\mathbf{H}) = GLP \cdot L^2(\mathbf{H}) \cdot F^2(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j)$$

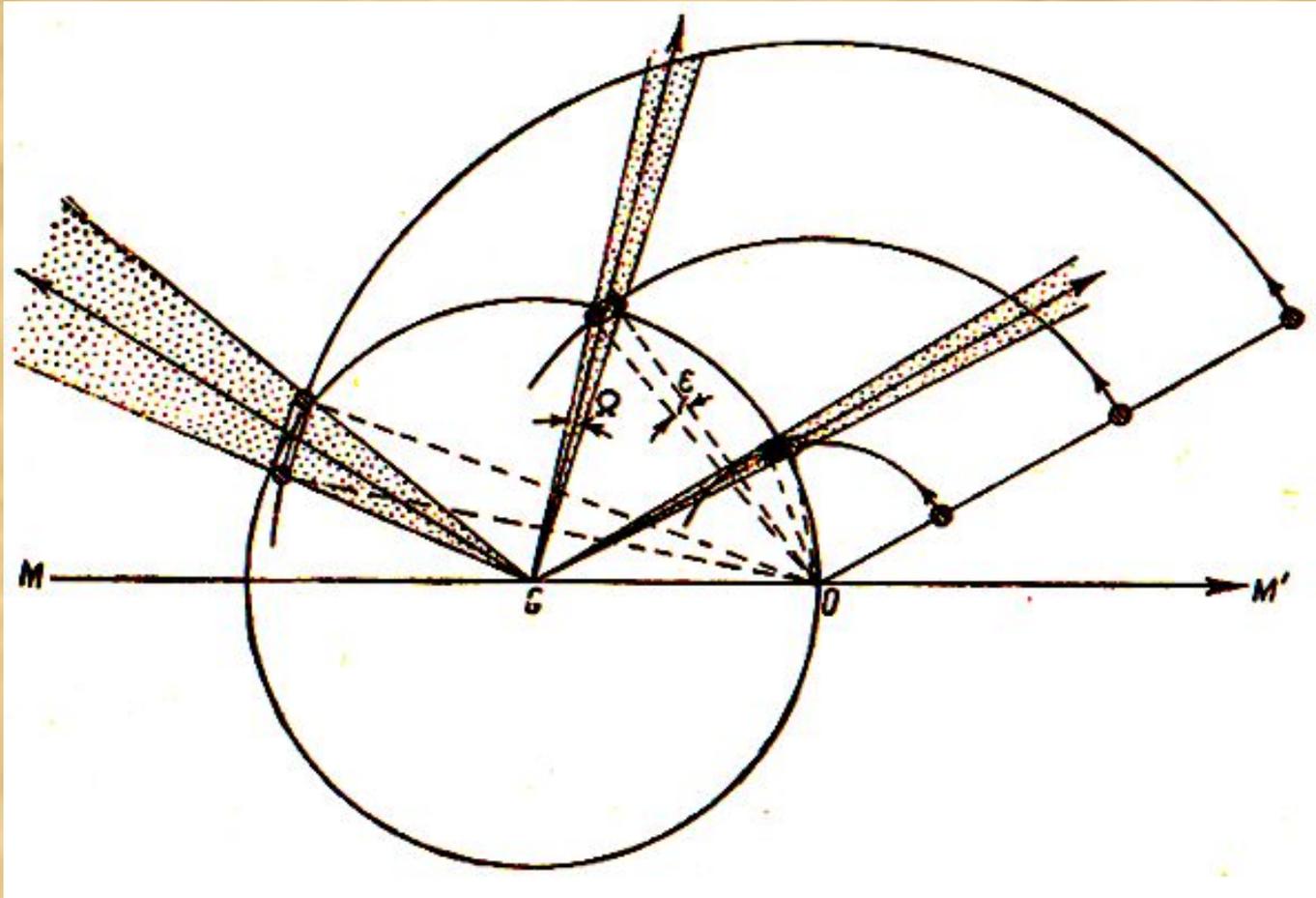
$$GLP = G \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \cdot \sin 2\theta}$$

GLP – это множитель учитывающий три эффекта:

1. поляризационный эффект;
2. фактор Лоренца;
3. аппаратное уширение пика (геометрия съемки, размеры фокуса, параметры спектра излучения)

L(H) – Функция Лауэ, ***F(H, r_j)*** – структурный фактор

Фактор Лоренца



Ширина пика дифракционного отражения и следовательно его интегральная интенсивность зависят от того где пересекает сферу Эвальда узел обратной решетки т. е. от модуля вектора дифракции (вектора обратной решетки H)

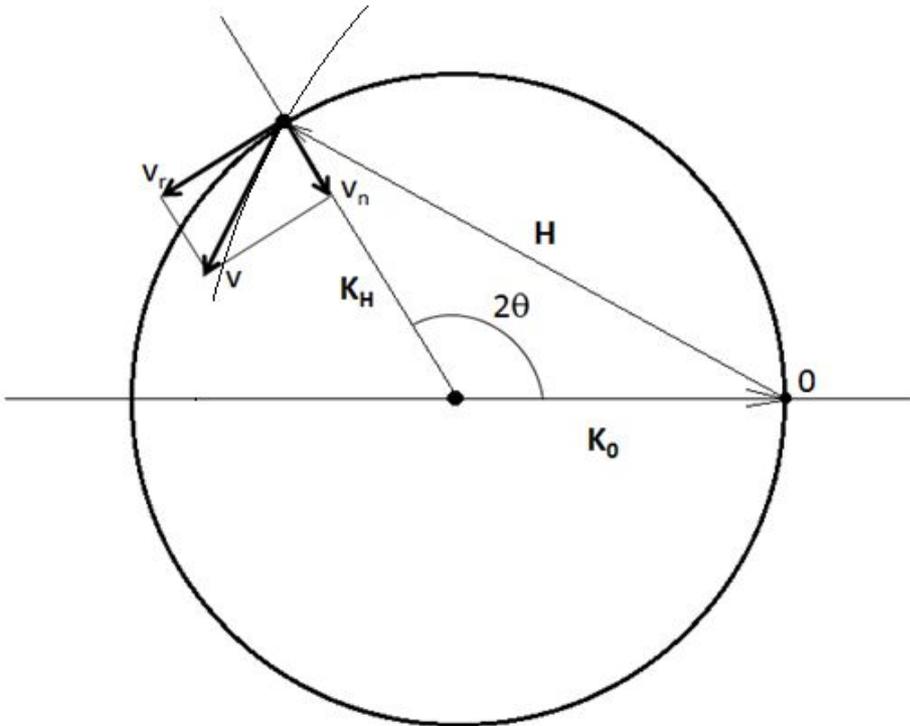
К выводу формулы Лоренца

$$|\mathbf{v}| = |\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{H}| = \omega \cdot 2 / \lambda \cdot \sin \theta$$

$$\begin{aligned} |\mathbf{v}_n| &= |\mathbf{v}| \cdot \cos \theta = \\ &= \omega \cdot 2 \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta = \\ &= \omega \cdot \sin 2\theta \end{aligned}$$

$$L \sim \frac{1}{|\mathbf{v}_n|} = \frac{1}{\sin 2\theta}$$

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \cdot \sin 2\theta}$$



$$I(\mathbf{H}) = GLP \cdot L^2(\mathbf{H}) \cdot F^2(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j)$$

$$GLP = G \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \cdot \sin 2\theta}$$

GLP – это множитель учитывающий три эффекта:

1. поляризационный эффект - *P*;
2. фактор Лоренца - *L*;
3. аппаратное уширение пика – *G* (геометрия съемки, размеры фокуса, параметры спектра излучения)

L(H) – Функция Лауэ, ***F(H, r_j)*** – структурный фактор

Если объект исследования простой, например, идеальный монокристалл, форма дифракционного рефлекса будет описываться выражением

$$I(\mathbf{H}) = GLP \cdot L^2(\mathbf{H}) \cdot F^2(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j)$$

В случае если кристалл состоит из кристалликов разных размеров разориентированных в пространстве хаотически, форма дифракционных пиков для такой совокупности кристаллитов должна зависеть от распределения частиц по размерам.

Дифракционный пик от такого поликристаллического образца представляет собой суперпозицию дифракционных пиков всех кристаллитов, находящихся в отражающем положении.

Форма дифракционных пиков для совокупности кристаллитов должна зависеть от распределения частиц по размерам.

Дифракционный пик от поликристаллического образца представляет собой суперпозицию дифракционных пиков всех кристаллитов, находящихся в отражающем положении.

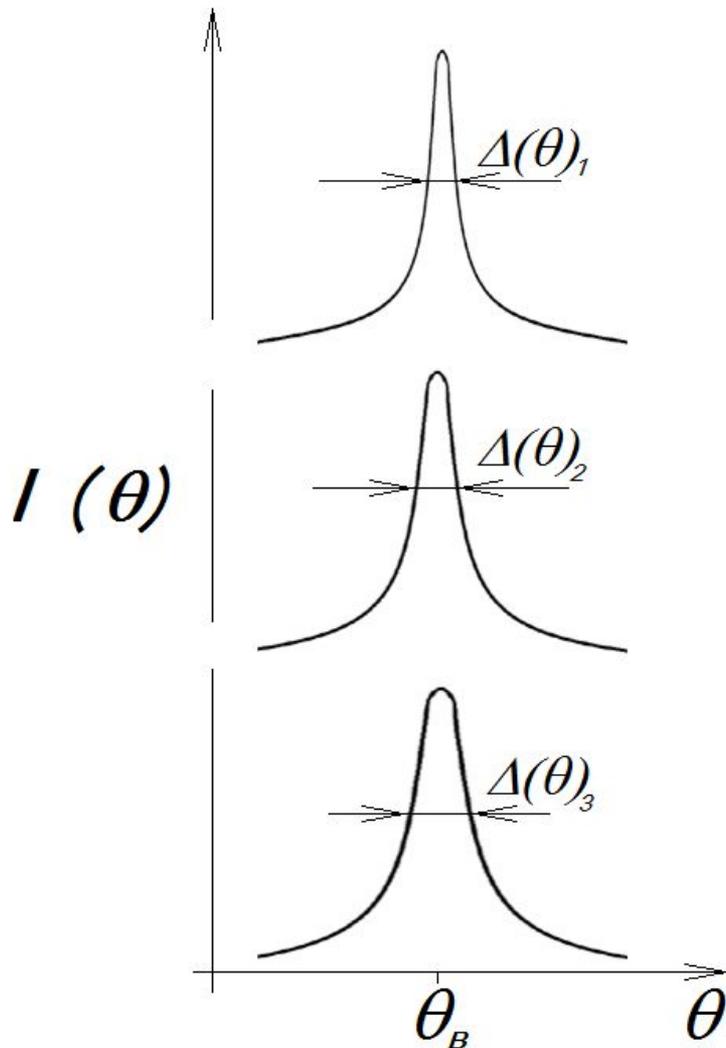
Пусть функция распределения кристаллитов по размерам будет $g(m)$, где m размеры блоков, тогда полная интенсивность рассеянная таким объектом будет

$$I(\mathbf{H}) = \int GLP \cdot L^2(\mathbf{H}) \cdot F^2(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j) \cdot g(m) \cdot dm$$

С другой стороны наличие в поликристаллическом образце микронапряжений т.е. вариаций параметров решетки $\langle \Delta d/d \rangle$ (среднее значение распределения) также будет приводить к уширению линий на дебаеграмме.

Уширение дифракционного пика в результате действия двух факторов

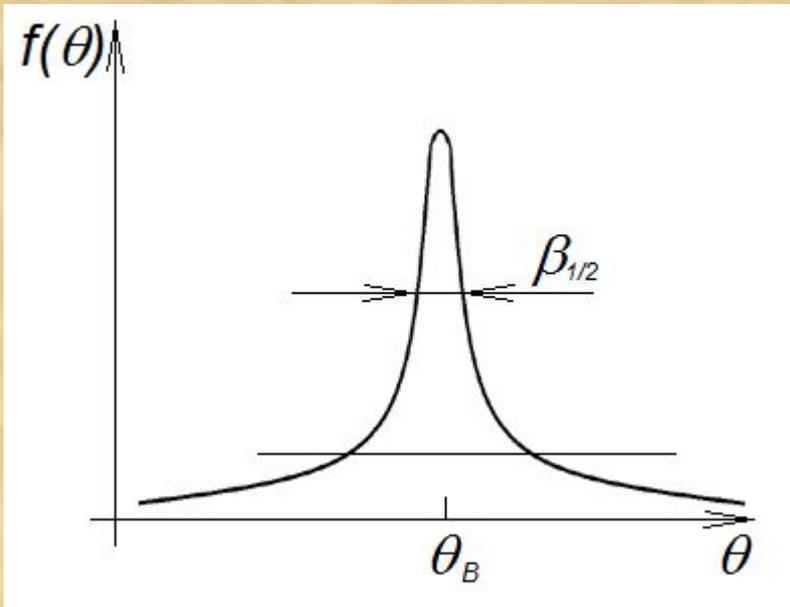
1. *распределения кристаллитов по размерам $g(m)$*
2. *спектра микродеформаций $\Delta d/d$*



Кривая 1 соответствует эксперименту на идеальном порошке у которого все кристаллиты одинакового размера, а микронапряжения в блоках отсутствуют. Здесь учитывается только аппаратное уширение

Кривая 2 соответствует эксперименту на порошке кристаллиты в котором имеют разные размеры, но микронапряжений нет.

Кривая 3 соответствует эксперименту на порошке в котором размеры частиц распределены по размерам по закону $g(m)$ и имеют среднее значение микронапряжений $\langle \Delta d/d \rangle$.



Уширение дифракционного пика принято описывать либо шириной пика у его основания, либо его шириной на половине высоты (полушириной).

Однако экспериментально эти параметры не всегда достаточны для объективного описания дифракционного пика.

Более объективным параметром при сложных измерениях является интегральная ширина дифракционной линии. Если форма линии описывается функцией $f(x)$, то интегральной ее шириной называют величину

$$\beta = \frac{\int f(x) \cdot dx}{f_{\max}}$$

Здесь f_{\max} – значение функции $f(x)$ в максимуме

Анализ интегральной ширины дифракционных линий

$$\beta = \frac{\int f(x) \cdot dx}{f_{\max}}$$

**Интегральная ширина
дифракционной линии**

$f(x)$ – функция формы дифракционной линии; f_{\max} – значение функции $f(x)$ в максимуме

В 1918 году Шеррером [Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей.-М.: Изд. МГУ,1978.-277 с.] было показано, что уменьшение размеров кристаллитов вызывают уширение дифракционных линий и что интегральная ширина профиля дифракционной линии обратно пропорциональна размеру кристаллитов в образце:

$$\beta_s = \frac{\lambda}{D \cdot \cos \theta}$$

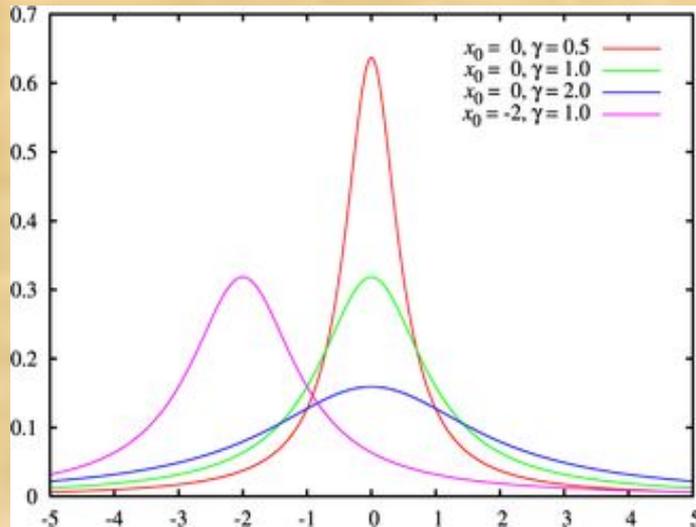
**D – эффективный
размер кристаллита**

В 1944 году Стокс и Вильсон [Stokes A. R., Wilson A. J. C. The Diffraction of X-rays by Distorted Crystal Aggregates-I //Proc. Phys. Soc. Lond.-1944.-V.56.-P.174–181.] анализируя влияние микродеформаций на ширину дифракционных линий показал что если в результате пластической деформации в кристалле появились зоны сжатия и растяжения, можно условно считать, что образец разбит на блоки, *каждый из которых характеризуется в выбранном направлении [hkl] своим значением межплоскостного расстояния, лежащим в пределах от $d - \Delta d$ до $d + \Delta d$* . В этом приближении каждый “блок” рассеивает рентгеновские лучи независимо от других “блоков” и дает дифракционный максимум в положении, соответствующем своему значению межплоскостного расстояния. В итоге суммарный максимум от всего образца оказывается размытым.

$$\beta_D = 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \cdot \operatorname{tg} \theta$$

Можно строго показать [Williamson G. K., Hall W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram //Acta Metall.-1953.-V.1.-P.22–31.], **если функция $f(x)$ описывающая форму дифракционной линии является функцией Лоренца-Коши т.е. имеет вид**

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \cdot \left[\frac{\gamma}{(x - x_0) + \gamma^2} \right]$$



Здесь x_0 – параметр сдвига;

γ – масштабный множитель

тогда полную интегральную ширину рефлекса можно записать в виде

$$\beta = \beta_s + \beta_D$$

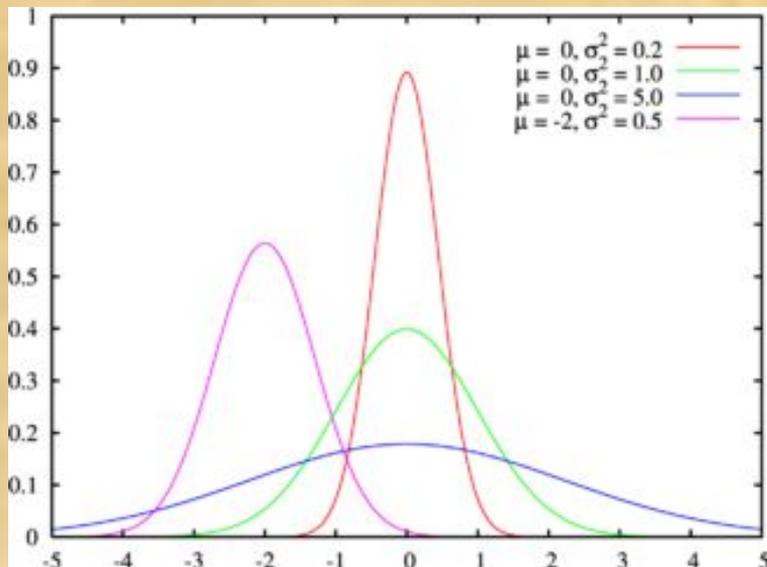
Т.е. полная ширина дифракционного отражения описывается суммой уширения создаваемого распределением частиц по размерам и распределением микродеформаций в кристаллитах и границах между ними.

В случае если функция $f(x)$ описывается распределением Гаусса т.е. имеет вид

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

где параметры

μ - среднее значение распределения,
 σ - среднеквадратическое отклонение (σ^2 - дисперсия) распределения.



Можно строго показать что полную интегральную ширину рефлекса в этом случае можно записать в виде

$$\beta^2 = \beta_s^2 + \beta_D^2$$

Если форма линий $f(x)$ носит более сложный характер, формулы для интегральных ширин линий усложняются и в каждом конкретном случае требуется вычислять интегральную ширину линии по формуле и это сильно усложняет метод.

$$\beta = \frac{\int_{f_{\min}}^{f_{\max}} f(x) dx}{f_{\max}}$$

$$\beta = \beta_s + \beta_D = \frac{\lambda}{D \cdot \cos\theta} + 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \cdot \operatorname{tg}\theta$$

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cdot \cos\theta} + 4\varepsilon \cdot \frac{\sin\theta}{\cos\theta}$$

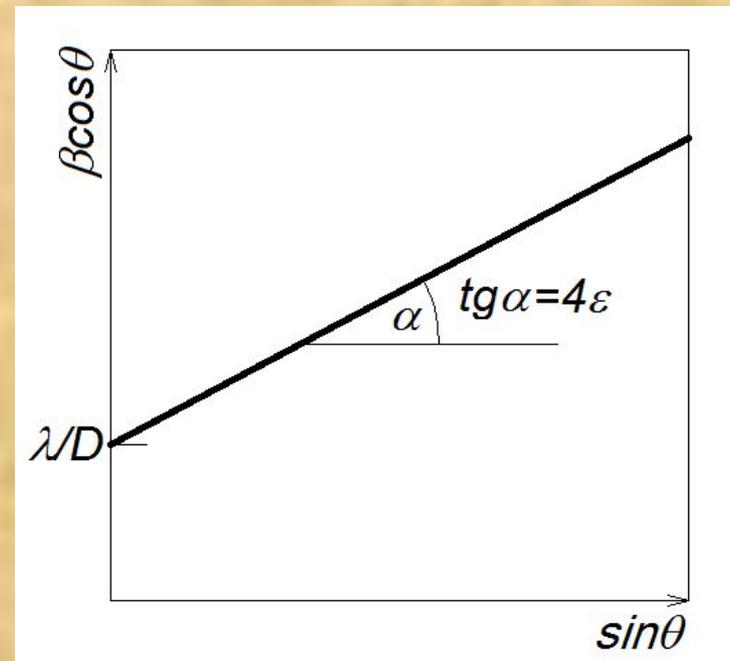
$$\beta \cdot \cos\theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon \cdot \sin\theta$$

$$\beta^2 = \beta_s^2 + \beta_D^2$$

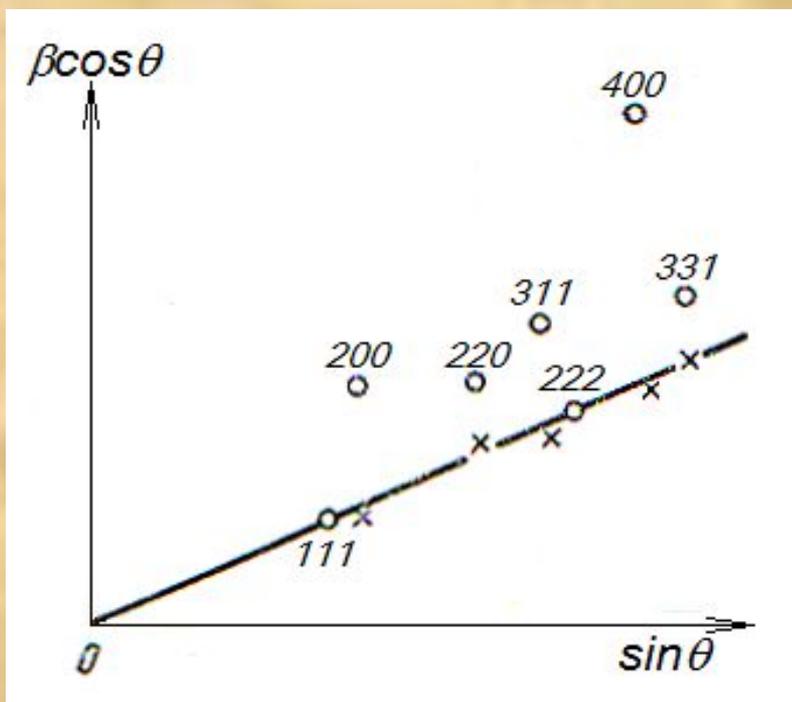
$$\beta^2 \cdot \cos^2 \theta = \left(\frac{\lambda}{D} \right)^2 + 4\varepsilon^2 \cdot \sin^2 \theta$$

$$y = a + bx$$

$$\beta \cdot \cos \theta = \varphi(\sin \theta)$$



Экспериментальные значения интегральных ширин линий для порошка Ni



(hkl)	$E \times 10^{-4}$ кг/мм ²
111	2,78
200	1,28
220	2,15
311	1,72
331	2,30

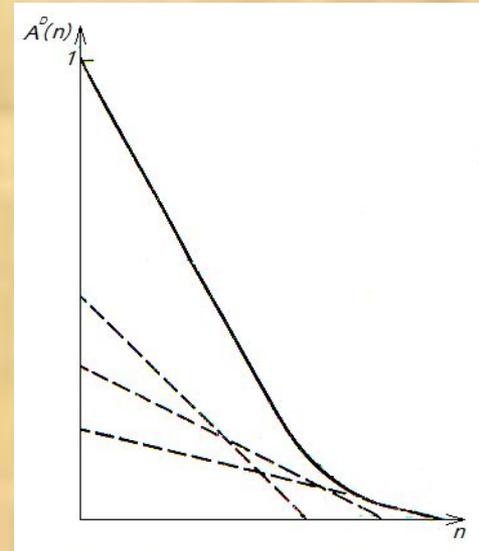
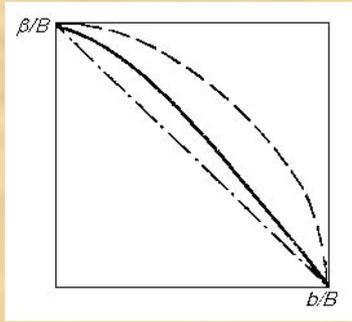
На рисунке приведены данные для интегральных ширин дифракционных линий деформированного порошка Ni. Линия $\beta \cos \theta = \phi(\sin^2 \theta)$ проведена по двум точкам (111) и (222). Видно, что другие точки (кружки) не ложатся на эту прямую. Это связано с тем что для Ni модуль Юнга E зависит от направления в кристаллической решетке. Введение поправок на модуль Юнга (полагая что $\Delta d/d = \text{Const}/E$, см. таб.) переводит круглые точки в крестики и они хорошо описываются проведенной ранее прямой.

Модуль Юнга (модуль продольной упругости) — физическая величина (модуль продольной упругости) — физическая величина, характеризующая свойства материала сопротивляться растяжению/сжатию при упругой деформации.

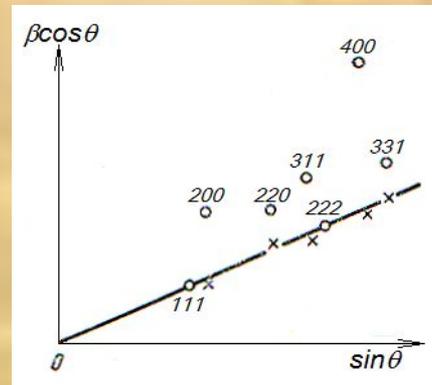
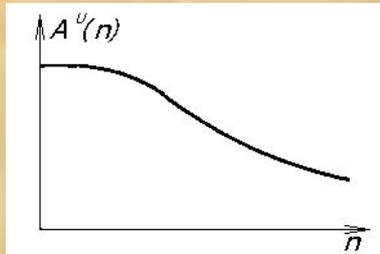
$$E = \frac{F / S}{\Delta l / l} = \frac{\sigma}{\Delta l / l}$$

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\sigma}{E}$$

F — нормальная составляющая силы,
 S — площадь поверхности, по которой распределено действие силы,
 l — длина деформируемого стержня,
— модуль изменения длины стержня в результате упругой деформации (измеренного в тех же единицах, что и длина l).



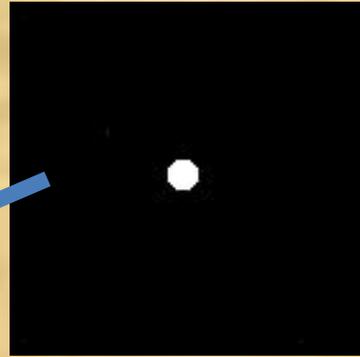
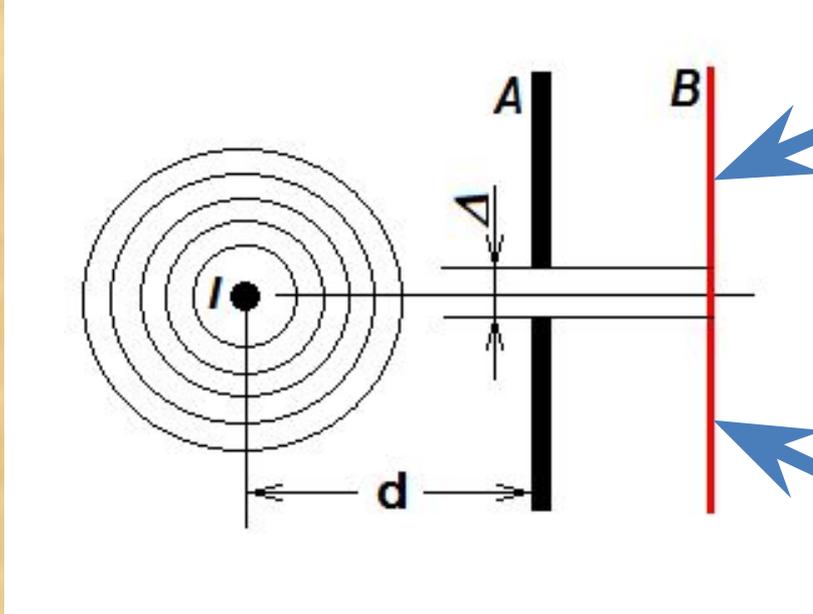
$$\beta = \beta_s + \beta_D$$



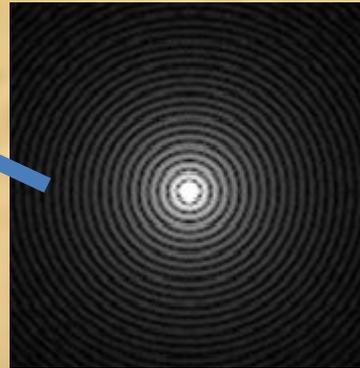
Основная литература

1. С.В.Цыбуля, С.В.Черепанова, Введение в структурный анализ нанокристаллов, НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ, 2008
2. А.Гинье Рентгенография кристаллов
ФМ, Москва, 1961
3. В.И.Иверонова, Г.П.Ревкевич, Теория рассеяния рентгеновских лучей
Москва, МГУ, 1978, с.278

2. Рассеяние под малыми углами



$$\Delta \gg \lambda$$



$$\Delta \sim \lambda$$

I – источник излучения
A - диафрагма-препятствие
B - экран-регистратор
d - расстояние источник - экран
 Δ - размеры отверстия в препятствии

$$d \gg \Delta$$

МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЙНИЕ

это упругое рассеяние электромагнитного излучения или пучка частиц (электронов, нейтронов) на неоднородностях вещества, размеры которых существенно превышают длину волны излучения (или дебройлевскую длину волны частиц); направления рассеянных лучей при этом лишь незначительно (на малые углы) отклоняются от направления падающего луча.

Малоугловое рассеяние может быть обнаружено при рассеянии на неоднородностях различных масштабов: от 10^{-15} м и менее (рассеяние электронов на ядрах), до метров и километров (рассеяние радиоволн на неоднородностях земной поверхности).

Распределение интенсивности рассеянного излучения зависит от строения рассеивателя, что используется для изучения структуры вещества и от параметров излучения.

Идея метода малоуглового рассеяния впервые была предложена А.Гинье (A.Guinier) для изучения надмолекулярного строения сплавов (1938).

В 1950-х гг. Г. Пород (G. Porod), О. Кратки (O. Kratky) и В. Луззати (V. Luzzati) развили теоретические основы метода и разработали принципы конструирования установок для малоуглового рассеяния.

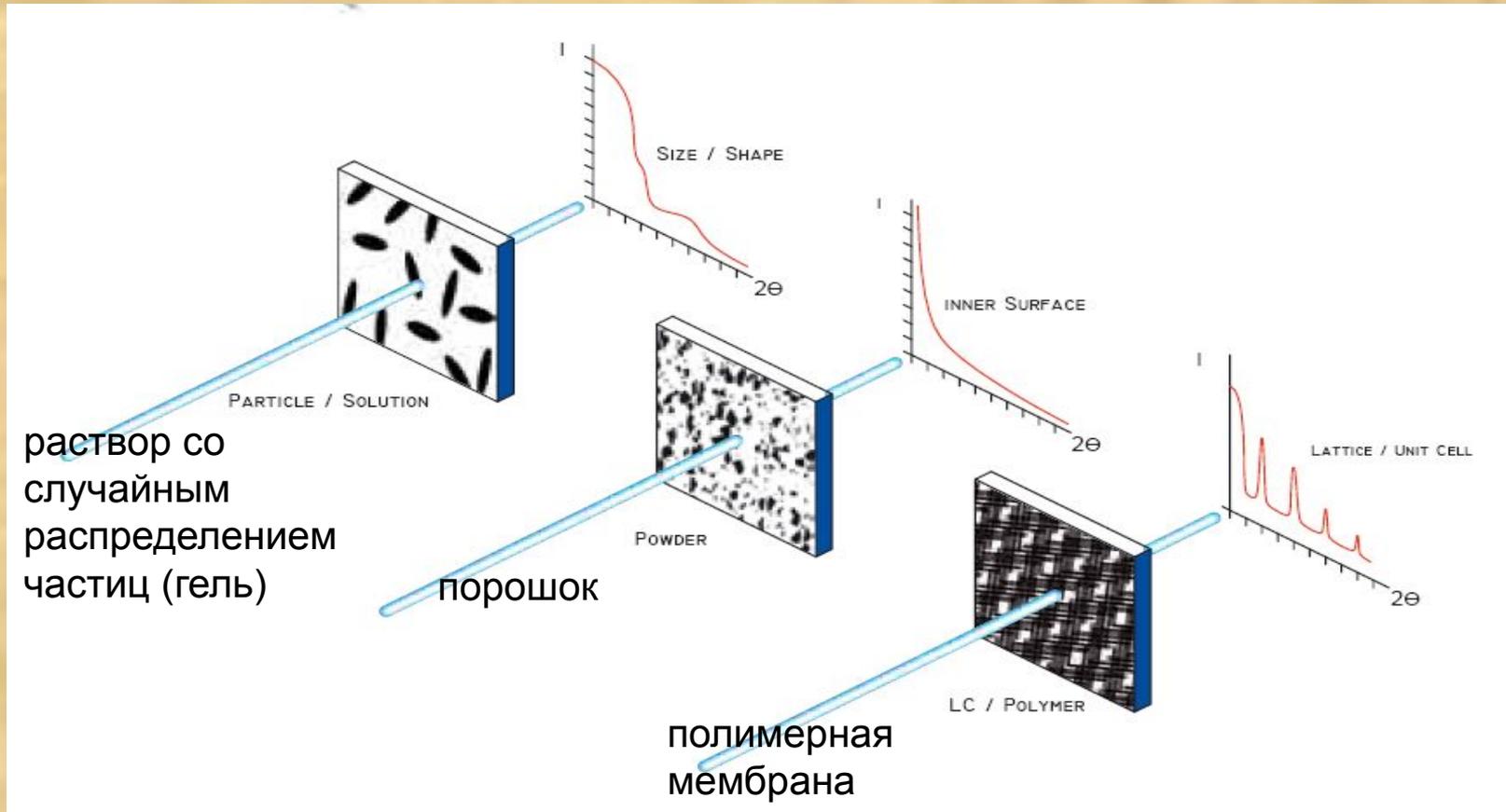
В структурных исследованиях материалов используют, как правило, рентгеновское излучение или тепловые нейтроны с длиной волны ($1 - 10 \text{ \AA}$). С их помощью изучают неоднородности коллоидных размеров порядка $10 - 10^4 \text{ \AA}$.

В отличие от других дифракционных методов (*рентгеновского структурного анализа, нейтронографии, электронографии*), с помощью малоуглового рассеяния исследуют структуру разупорядоченных объектов.

Малоугловое рассеяние - единственный метод получения прямой структурной информации о системах с хаотическим расположением неоднородностей коллоидных частиц; наличие малоуглового рассеяния уже является доказательством присутствия в среде таких неоднородностей.

С помощью малоуглового рассеяния изучают строение биологических молекул в растворах, объёмные дефекты в кристаллических веществах, кластерную структуру жидкостей и аморфных тел, поры в различных пористых материалах и т. д.

Типичные примеры применения малоуглового рассеяния



ЧТОБЫ ИССЛЕДОВАТЬ НЕОДНОРОДНОСТИ РАЗМЕРОМ ($10^1 - 10^4 \text{ \AA}$), ТРЕБУЕТСЯ ИЗМЕРЯТЬ ИНТЕНСИВНОСТЬ РАССЕЯНИЯ ДЛЯ ВЕКТОРОВ ОБРАТНОГО ПРОСТРАНСТВА $S=0,0006 \div 0,6 \text{ \AA}$, Т.Е. ПРИ ДЛИНЕ ВОЛНЫ, НАПРИМЕР, $\lambda=1,54 \text{ \AA}$, дифракционные углы будут $2\theta=0,008 \div 2^\circ$

Области применения малоуглового рассеяния

- *Биологически активные соединения.* С помощью малоуглового рассеяния изучается строение биологических макромолекул и их комплексов (белков, нуклеиновых кислот, вирусов, мембран и др.). При этом удастся исследовать строение частиц в водно-солевых растворах, т. е. в условиях, приближенных к условиям их функционирования.
- *Полимерные соединения.* Малоугловым рассеянием исследуются особенности укладки и общие характеристики натуральных и синтетических полимеров как в растворах, так и в твердом состоянии.

- *Жидкости и аморфные тела.* Применение малоуглового рассеяния дает возможность анализа кластерной структуры жидкостей, флуктуации плотности и разделения фаз в стеклах и других аморфных телах.

- *Поликристаллические и пористые вещества, сплавы, порошки.* Малоугловое рассеяние позволяет исследовать различные характеристики дисперсной структуры твердых тел, сплавов, пределы растворимости в твердых растворах, размеры наночастиц в порошках, пор в пористых веществах, кристаллитов в поликристаллах, дефекты в металлах, особенности магнитных систем.

Форма и размеры узлов обратной решетки. Фактор формы

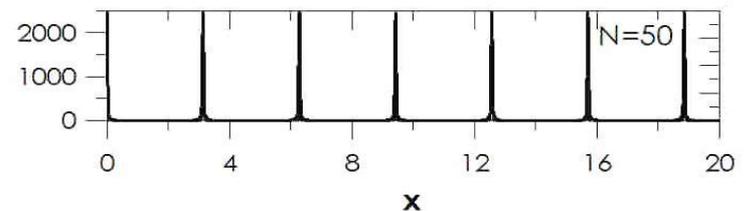
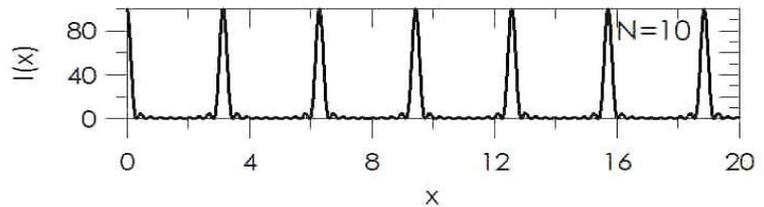
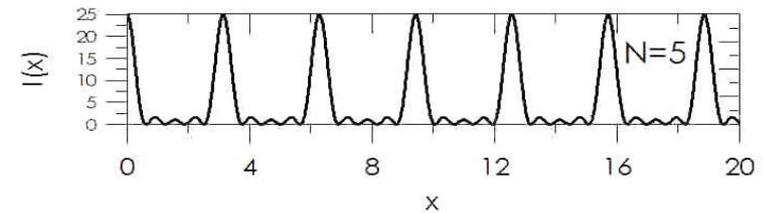
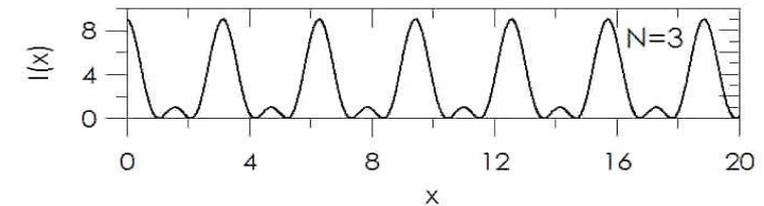
Рассмотрим кристалл в форме параллелепипеда
у которого ребра ориентированы по осям координат и имеют N_1, N_2, N_3
элементарных ячеек. Тогда интенсивность в точке М будет

$$I_{\Sigma}^M \sim \frac{\sin^2(N_1 \Psi_a)}{\sin^2(\Psi_a)} \cdot \frac{\sin^2(N_2 \Psi_b)}{\sin^2(\Psi_b)} \cdot \frac{\sin^2(N_3 \Psi_c)}{\sin^2(\Psi_c)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_1 = \frac{\pi}{\lambda} \cdot [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \mathbf{a}] = \pi h, \\ \Psi_2 = \frac{\pi}{\lambda} \cdot [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \mathbf{b}] = \pi k, \\ \Psi_3 = \frac{\pi}{\lambda} \cdot [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \mathbf{c}] = \pi l \end{array} \right.$$

$$\mathbf{s} - \mathbf{s}_0 / \lambda = \mathbf{H}$$

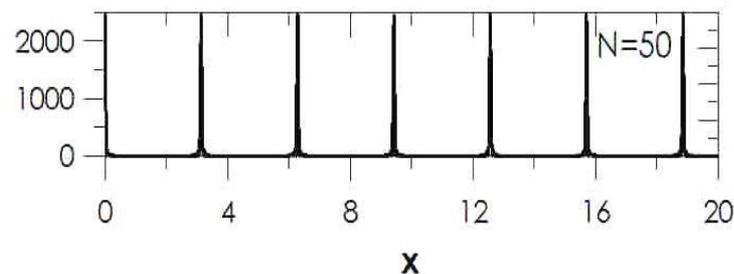
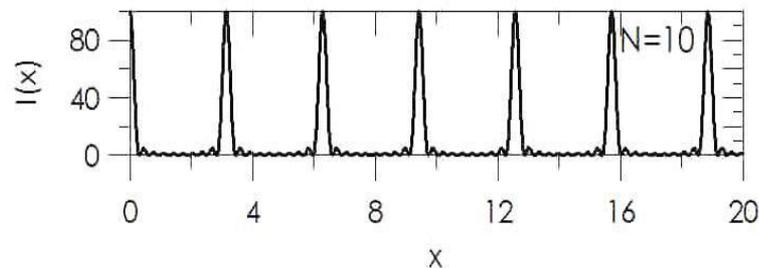
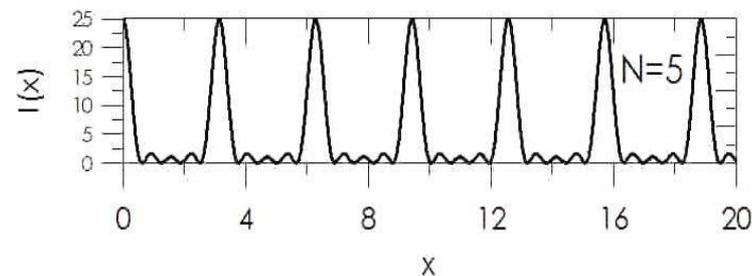
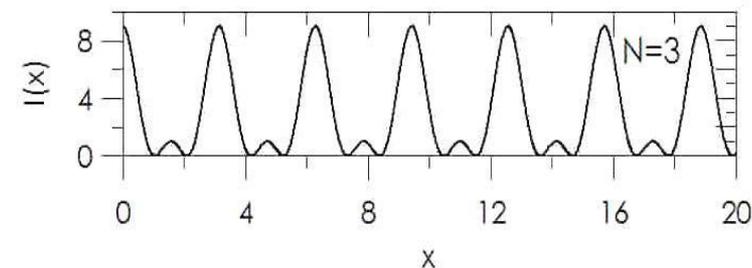
$$\mathbf{K} - \mathbf{K}_0 = \mathbf{H}$$



Можно строго доказать, что
полуширины основных
максимумов для выбранной
формы кристалла определяются
соотношениями

$$\Delta\Psi_a = \frac{1}{N_1}, \Delta\Psi_b = \frac{1}{N_2}, \Delta\Psi_c = \frac{1}{N_3}$$

Ширины всех максимумов
одинаковы
и не зависят от положения
пика в обратном
пространстве!!!!



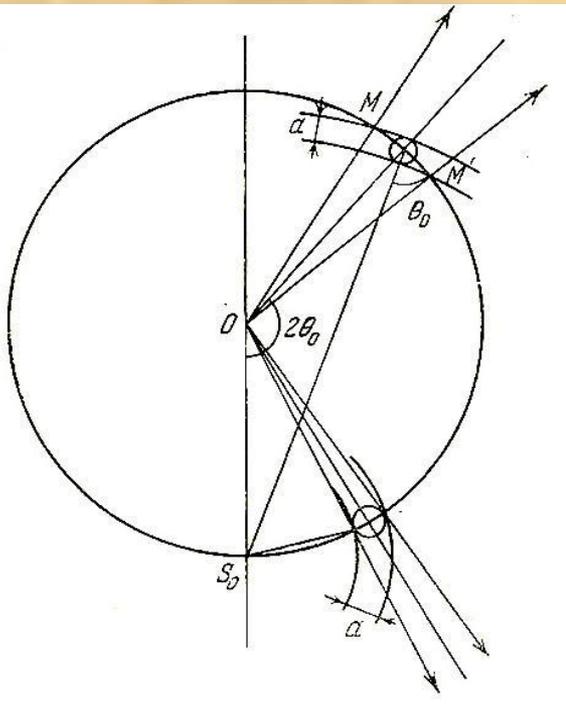
Форма и размеры узлов обратной решетки одинаковы и не зависят от положения в обратном пространстве. Это означает, что форма узла обратной решетки однозначно связана **только** с формой и размерами кристалла-образца

Можно показать в общем виде, если форма кристалла описывается функцией $f(r)$, форма узла обратной решетки будет иметь вид Фурье-образа этой функции

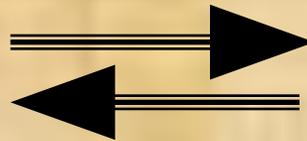
$$F(u) = \int_{-\infty}^{\infty} f(r) e^{2\pi i r u} dr$$

Однако из эксперимента известно, что экспериментально измеренная ширина дифракционных рефлексов растет с увеличением дифракционного угла.

Из приведенного рисунка видно, что экспериментально измеренная ширина дифракционного рефлекса зависит от того под каким углом будет пересекать сферу Эвальда узел обратной решетки (при измерении этого рефлекса). Ясно, что с ростом Брегговского угла т.е. с увеличением модуля вектора обратной решетки ширина дифракционного пика будет расти. Это непосредственно следует из условий дифракции



$$2d \sin \theta = \lambda$$



$$\mathbf{s} - \mathbf{s}_0 / \lambda = \mathbf{H}$$

$$\mathbf{K} - \mathbf{K}_0 = \mathbf{H}$$

$$\delta \theta = \frac{\Delta d}{d} \cdot \operatorname{tg} \theta + \Delta \theta$$

$$\delta d = \frac{\Delta d}{d} + \Delta \theta \cdot \operatorname{ctg} \theta$$

Все узлы обратной решетки включая и нулевой узел будут уширяться с уменьшением размеров кристалла.

Однако нулевой узел ($S=0$) занимает здесь особое положение

$$\Delta\Psi_a = \frac{1}{N_1}, \Delta\Psi_b = \frac{1}{N_2}, \Delta\Psi_c = \frac{1}{N_3}$$

С одной стороны на уширение этого узла не могут влиять микронапряжения имеющиеся в объекте т.к. при $\theta \rightarrow 0 \operatorname{tg}\theta \rightarrow 0$

$$\delta\theta = \frac{\Delta d}{d} \cdot \operatorname{tg}\theta + \Delta\theta$$

С другой стороны нулевой интерференционный максимум никогда не обнуляется (правила погасания для этого рефлекса не действуют) т.к. для всех рассеивающих центров внутри кристалла-объекта при разность фаз ~~будет~~ стремиться к нулю.

$$S = k(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = \mathbf{K} - \mathbf{K}_0$$

$$\varphi_j = k(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0, \mathbf{r}_j) \quad |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} = k$$

k - волновое число (модуль волнового вектора)

$$\mathbf{E}_{\Sigma}^M \sim \sum_j e^{ik(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0, \mathbf{r}_j)} \rightarrow 1$$

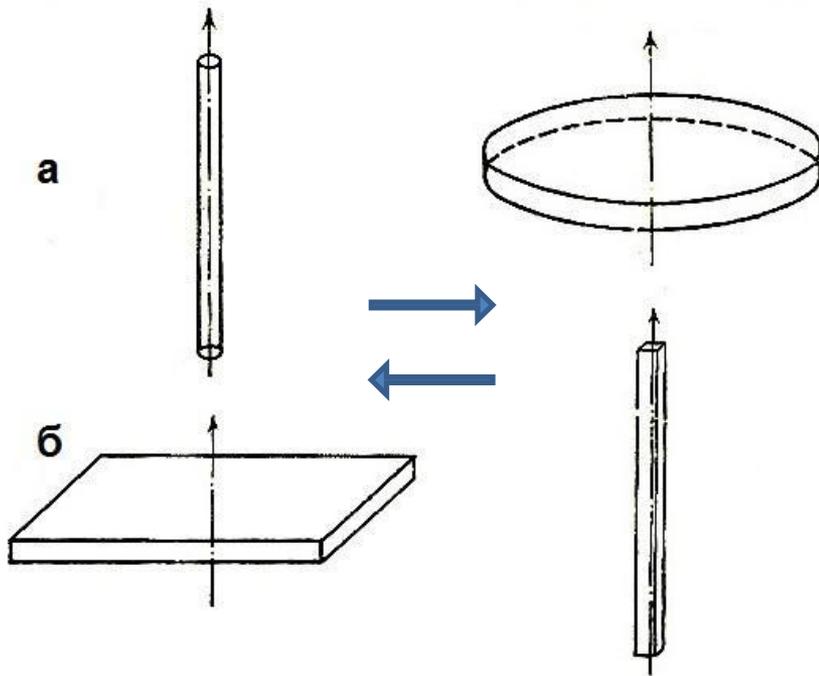
Поэтому нулевой интерференционный максимум будет наблюдаться всегда т.е. для любых объектов в том числе для аморфных и жидких. Размеры и форма этого рефлекса будут определяться размерами и формой частиц объекта, на котором происходит рассеяние!!!!

$$F(u) = \int_{-\infty}^{\infty} f(r) e^{2\pi i r u} dr$$

Примеры объектов в прямом и обратном пространстве

Пространство объекта -
прямое пространство

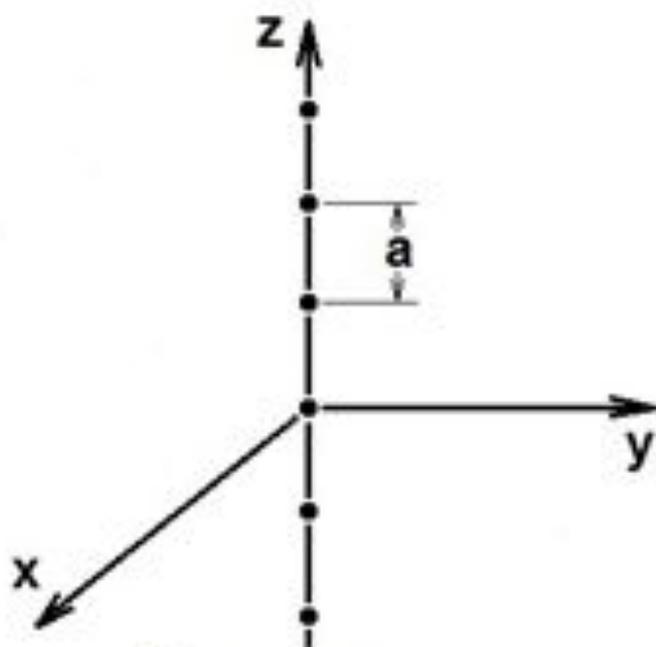
Обратное пространство -
пространство Фурье



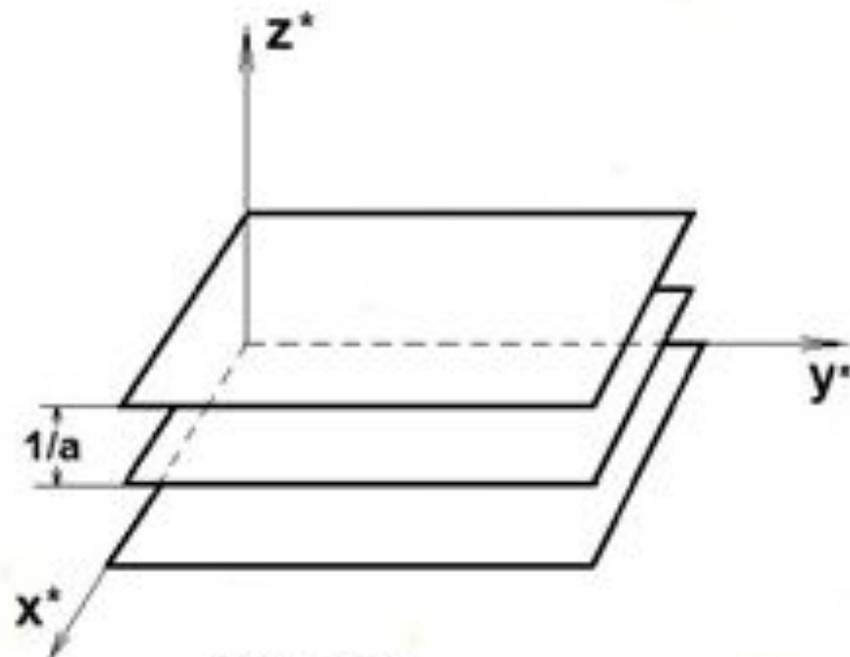
Если форма кристалла
описывается функцией $f(r)$, то
форма узла обратной решетки
или Фурье-образ этой функции
будет иметь вид

$$F(u) = \int_0^{\infty} f(r) e^{2\pi i r u} dr$$

Линейная цепочка атомов в прямом и обратном пространстве

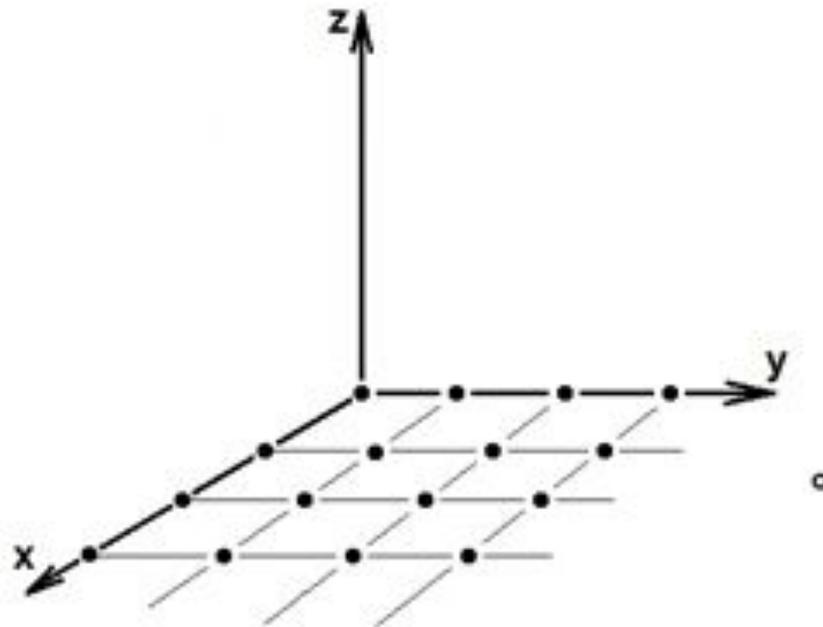


Пространство
объекта

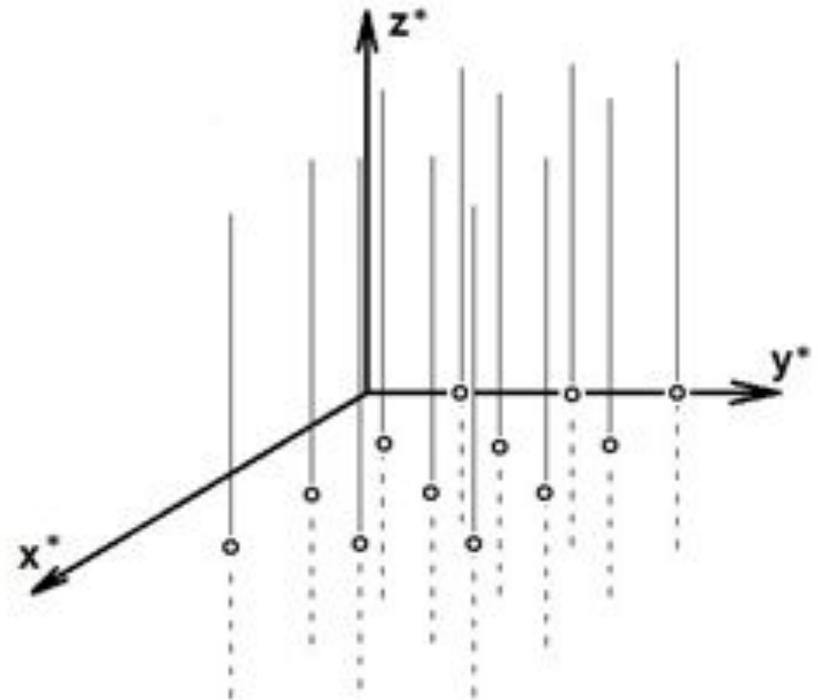


Обратное
пространство

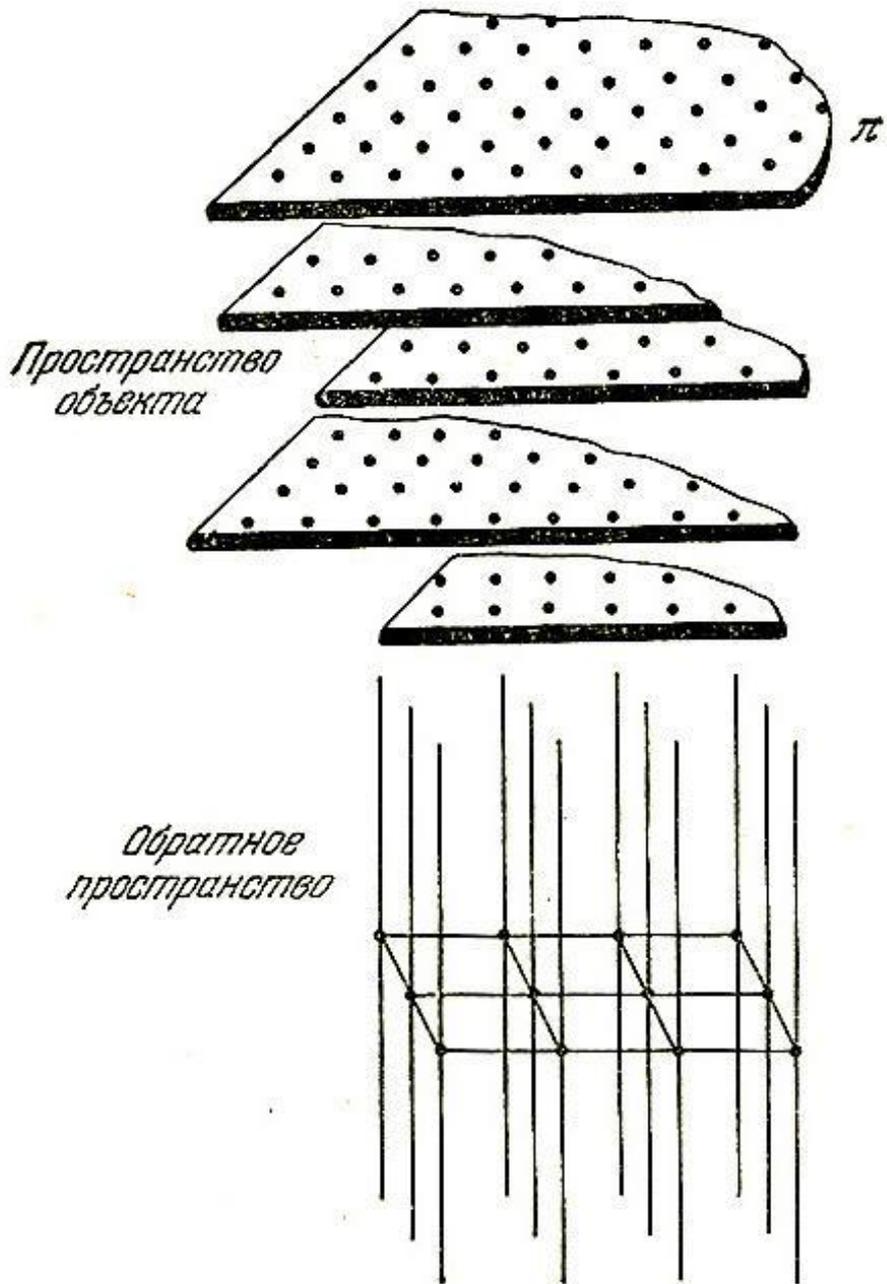
Плоская сетка в прямом и обратном пространстве



Прямое пространство -
пространство объекта

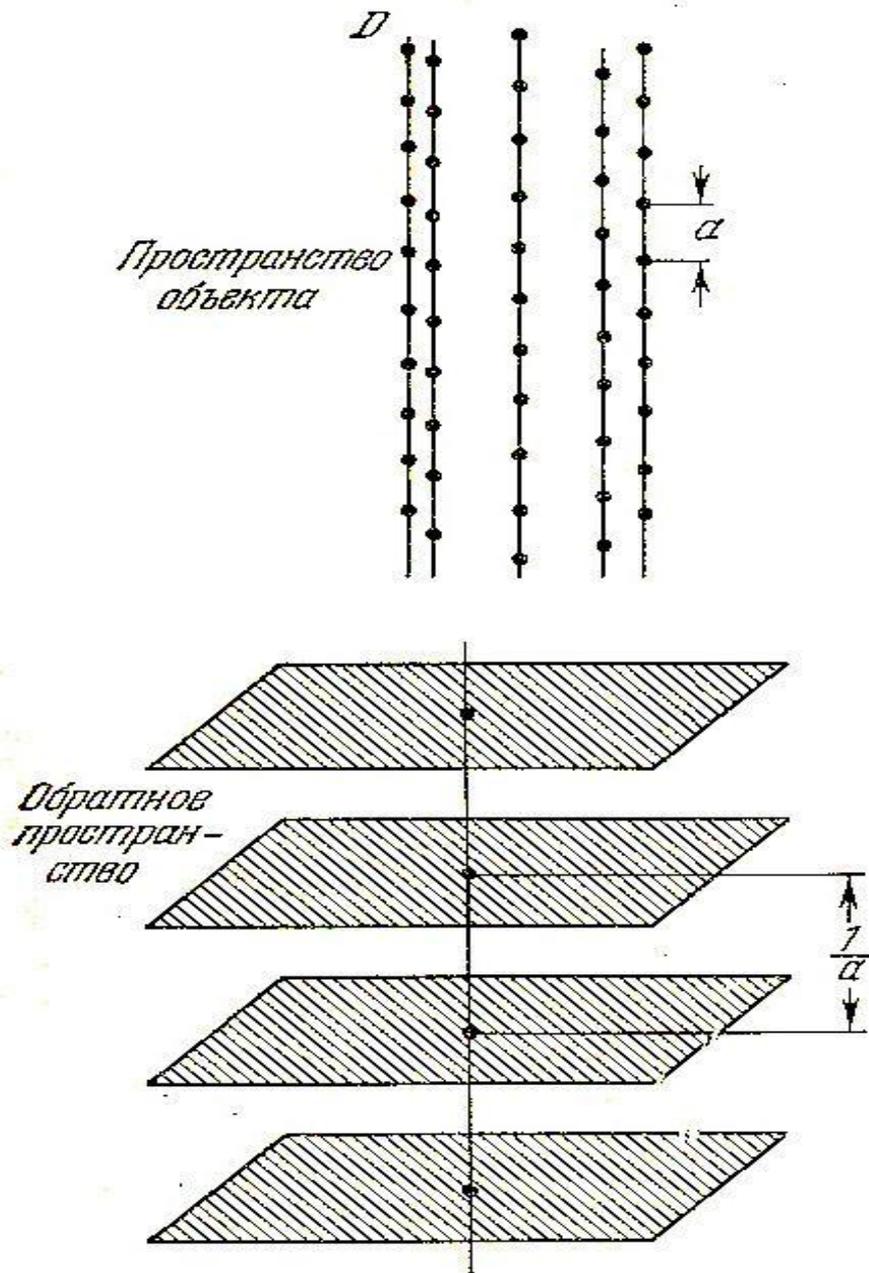


Обратное пространство



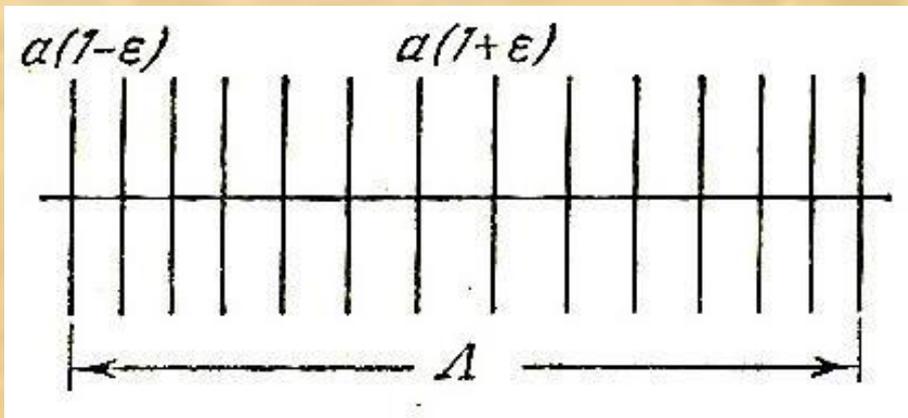
Плоский беспорядок.

Параллельные одинаковые плоскости P беспорядочно распределены в пространстве объекта. В обратном пространстве такой объект представляется линиями, нормальными к P

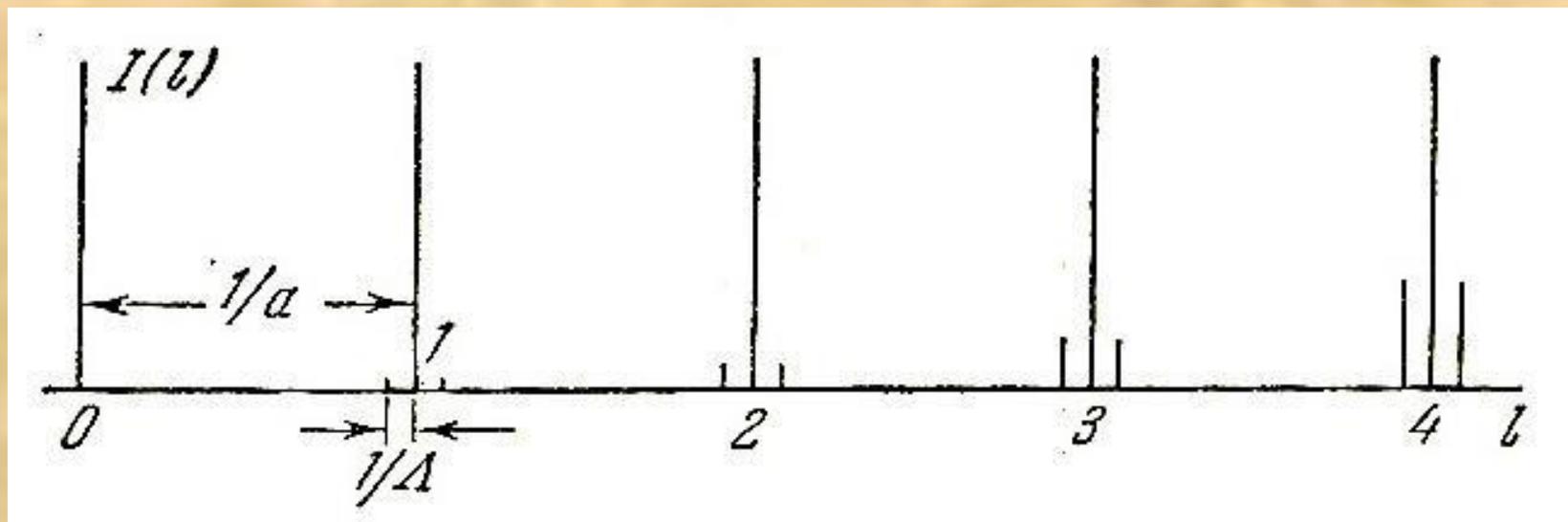


Линейный беспорядок.

В прямом пространстве неупорядоченно расположены параллельные идентичные ряды D . В обратном пространстве им соответствуют плоскости нормальные к рядам D



Объект. Параллельные плоскости, расстояние между которыми изменяется по синусоидальному закону от $a(1+\varepsilon)$ до $a(1-\varepsilon)$



Дифракционная картина (функция Лауэ, Фурье-образ) объекта

Анализ формы нулевого рефлекса

Рассмотрим макроскопический объект с электронной плотностью ρ_0 в котором хаотически распределены маленькие частицы с электронной плотностью ρ_1 .

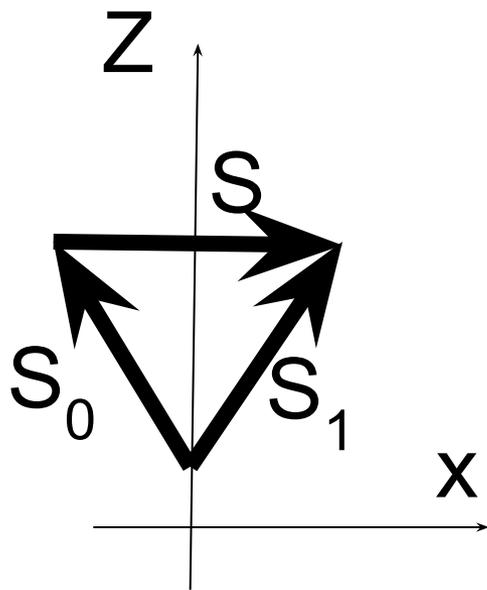
Такой объект эквивалентен системе, состоящей из двух частей:

1. Области с равномерно распределенной электронной плотностью ρ_0
2. Области состоящей из частиц с электронной плотностью $(\rho_1 - \rho_0)$.

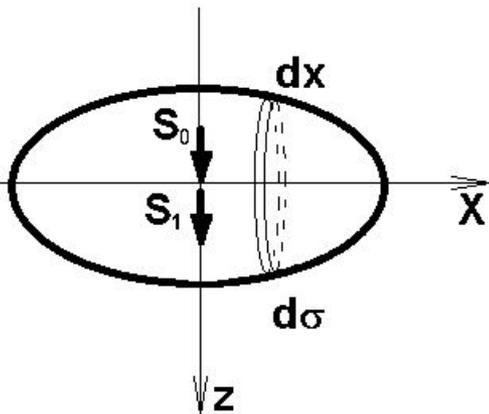
Рассеяние в области 1 в нулевом рефлексе будет очень узким так как размеры этой области велики. Частицы из области 2 дадут заметное рассеяние под малыми углами, так как эти частицы имеют малые размеры. Если число частиц в области 2 невелико можно считать, что такие частицы рассеивают независимо.

Тогда амплитуда волны рассеянная одной такой частицей будет

$$\mathbf{E}(\mathbf{S}) = \mathbf{E}_0 \int_V (\rho_1 - \rho_0) \cdot e^{-ik(\mathbf{S}, \mathbf{r})} dv = \mathbf{E}_0 (\rho_1 - \rho_0) \cdot \int_V e^{-ik(\mathbf{S}, \mathbf{r})} dv$$



Пусть на эту частицу объемом V падает рентгеновская волна вдоль направления z . Тогда при $\theta \rightarrow 0$ вектор $S = S_1 - S_0$, будет приближаться к нормали к оси z т.е. к направлению оси X . Следовательно $(S, r) = Sx$.



Разместим начало координат в центре масс частицы, разобьем ее на тонкие диски толщиной dx и площадью $\sigma(x)$. Тогда амплитуда рассеянной волны запишется в виде

$$\theta \rightarrow 0$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{S}) = \mathbf{E}_0 (\rho_1 - \rho_0) \cdot \int_x \sigma(x) \cdot e^{-ikSx} dx$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{S}) = \mathbf{E}_0 (\rho_1 - \rho_0) \cdot \int_V \sigma(x) \cdot e^{-ikSx} dx$$

Написанное выражение можно упростить, если разложить в степенной ряд экспоненту e^{-ikSx} и ввиду малости S (при $\theta \rightarrow 0$, $S=2\sin\theta \rightarrow 0$) оставим только три первых члена

$$e^\alpha = 1 + \frac{\alpha}{1!} + \frac{\alpha^2}{2!} + \frac{\alpha^3}{3!} + \dots + \frac{\alpha^n}{n!} + \dots$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{S}) = \mathbf{E}_0 (\rho_1 - \rho_0) \cdot \left[\int_V \sigma(x) \cdot dx - \frac{2\pi i S}{\lambda} \int_V \sigma(x) \cdot x \cdot dx - \frac{2\pi^2 S^2}{\lambda^2} \int_V \sigma(x) \cdot x^2 dx \right]$$

$$E(S) = E_0(\rho_1 - \rho_0) \cdot \left[\int_V \sigma(x) \cdot dx - \frac{2\pi i S}{\lambda} \int_V \sigma(x) \cdot x \cdot dx - \frac{2\pi^2 i S^2}{\lambda^2} \int_V \sigma(x) \cdot x^2 dx \right]$$

В полученном выражении первый член суммы равен объему частицы, второй член равен нулю т. к. начало координат помещено в центр частицы т. е.

$$\int_V \sigma(x) \cdot dx = V \quad \int_V \sigma(x) \cdot x \cdot dx = 0$$

$$E(S) = E_0(\rho_1 - \rho_0) \cdot \left[\int_V \sigma(x) \cdot dx - \frac{2\pi i S}{\lambda} \int_V \sigma(x) \cdot x \cdot dx - \frac{2\pi^2 S^2}{\lambda^2} \int_V \sigma(x) \cdot x^2 dx \right]$$

Оставшийся третий член суммы можно преобразовать, если ввести понятие радиуса инерции частицы

$$R_0^2 = \frac{\int_V \sigma(x) x^2 dx}{V}$$

$$E(S) = E_0(\rho_1 - \rho_0) \cdot \left[V - \frac{2\pi^2 S^2}{\lambda^2} \cdot V \cdot R_0^2 \right] = (\rho_1 - \rho_0) \cdot V \cdot \left[1 - \frac{2\pi^2 S^2}{\lambda^2} \cdot R_0^2 \right] \approx$$

$$\approx (\rho_1 - \rho_0) \cdot V \cdot e^{-\frac{2\pi^2 S^2}{\lambda^2} \cdot R_0^2}$$

Тогда интенсивность рентгеновского излучения рассеянная одной такой частицей будет

$$I(S) = |E(S)|^2 \sim V^2 \cdot (\rho_1 - \rho_0)^2 \cdot e^{-\frac{4\pi^2 S^2}{\lambda^2} \cdot R_0^2}$$

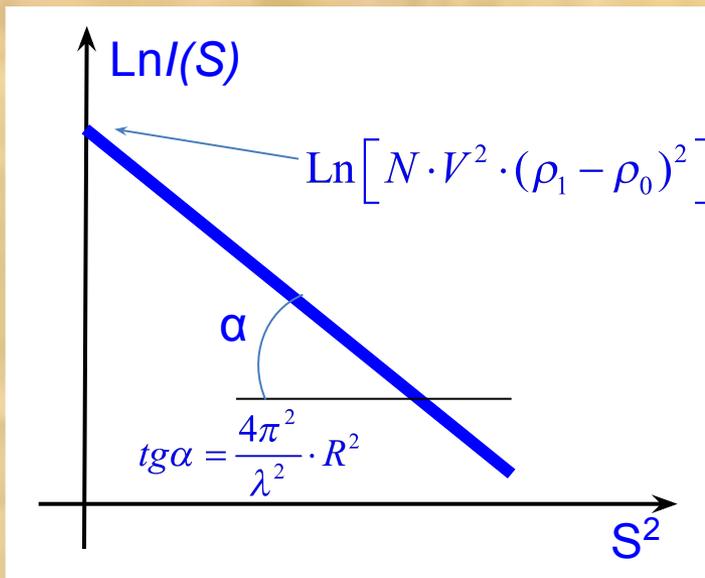
Если рассеивающая система состоит из N одинаковых частиц, выражение для интенсивности примет вид

$$I(S) = |E(S)|^2 \sim N \cdot V^2 \cdot (\rho_1 - \rho_0)^2 \cdot e^{-\frac{4\pi^2 S^2}{\lambda^2} \cdot R_0^2}$$

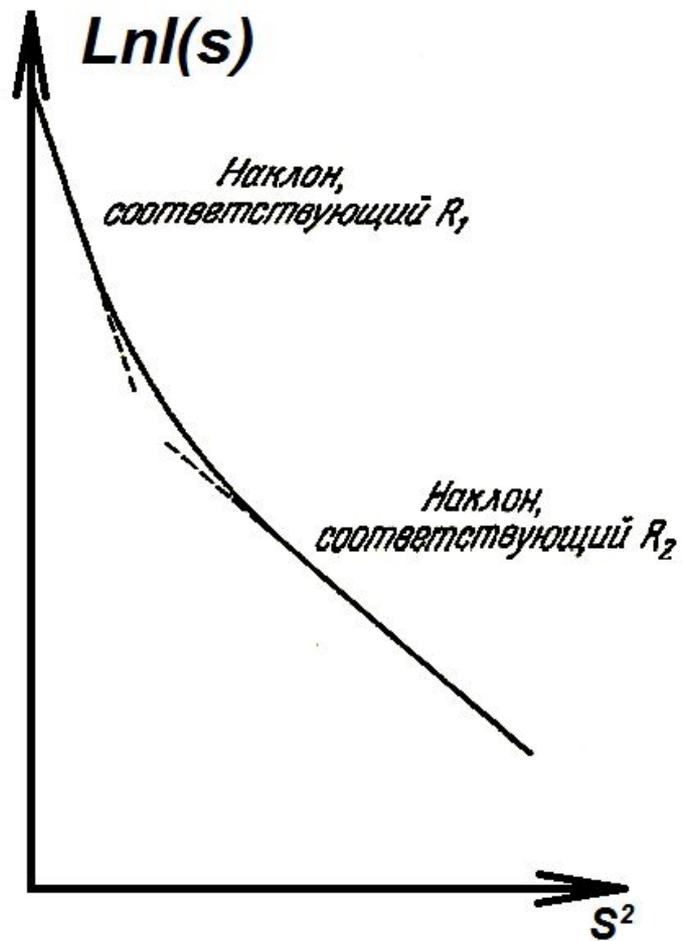
Перепишем полученное выражение в виде

$$\text{Ln}I(S) = -\frac{4\pi^2 R_0^2}{\lambda^2} S^2 + \text{Ln} \left[N \cdot V^2 \cdot (\rho_1 - \rho_0)^2 \right]$$

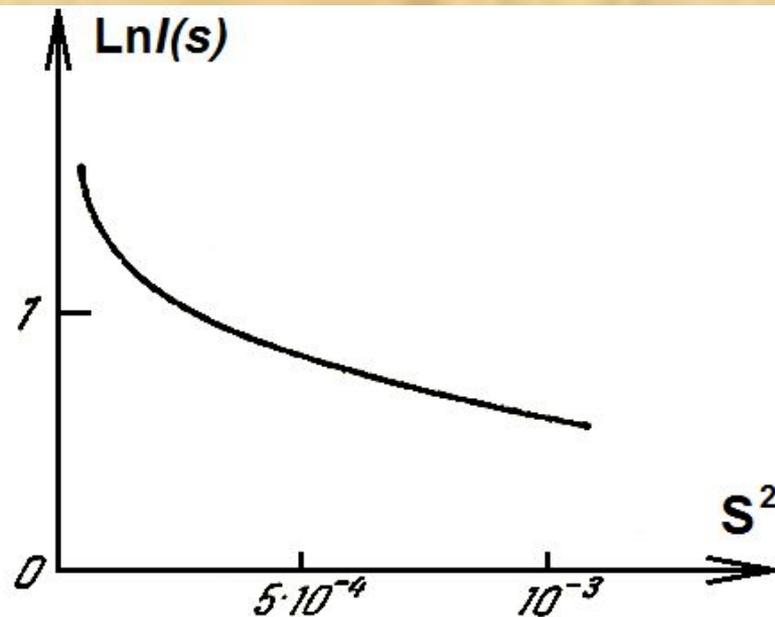
и построим график в координатах $\text{Ln}(S)$, S^2



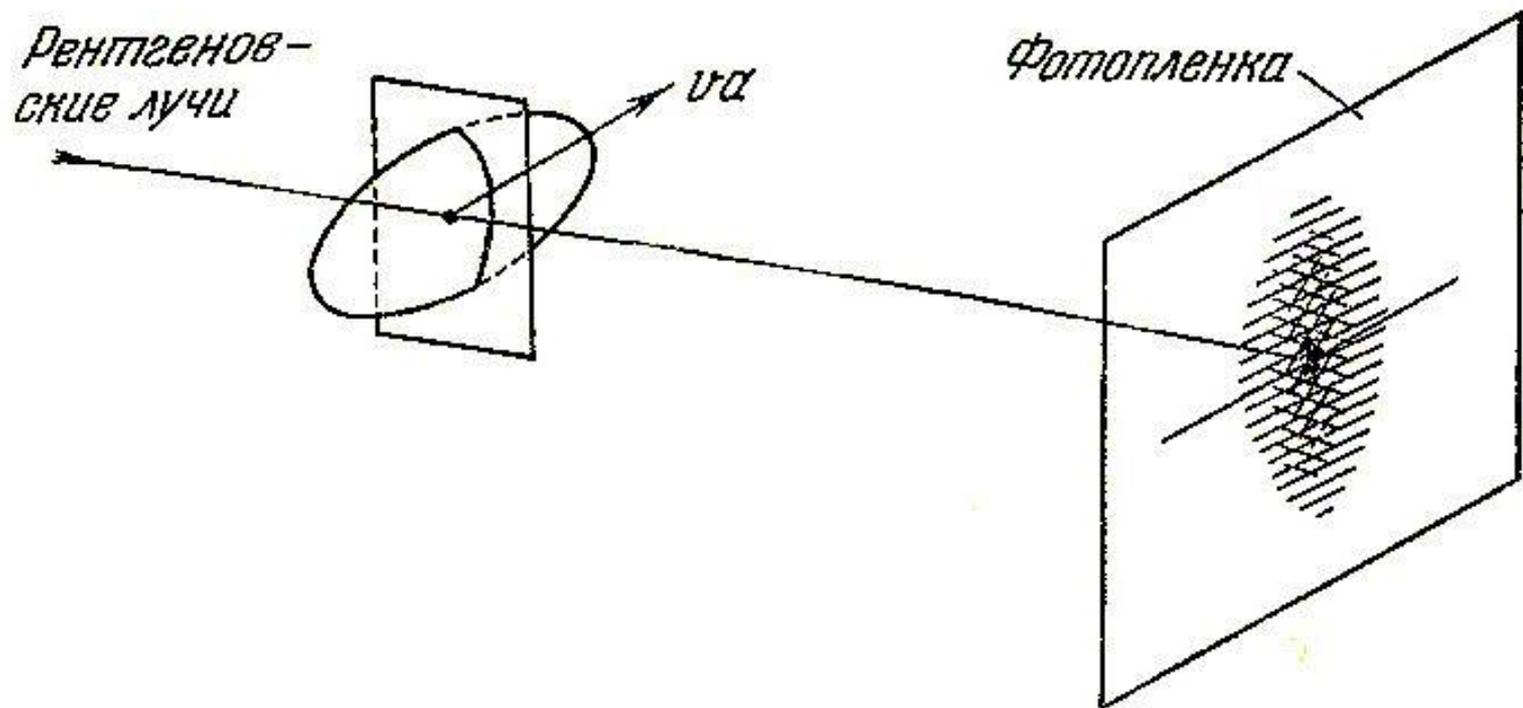
Угол наклона этой прямой определяет радиус инерции частиц принимавших участие в рассеянии, а отрезок отсекаемый на оси ординат связан с количеством рассеивающих частиц. ($y=ax+b$)



Зависимость $\text{Ln}l(s)$ для смеси в равной пропорции из двух сфер радиусов R_1 и R_2 ($R_1 > R_2$)

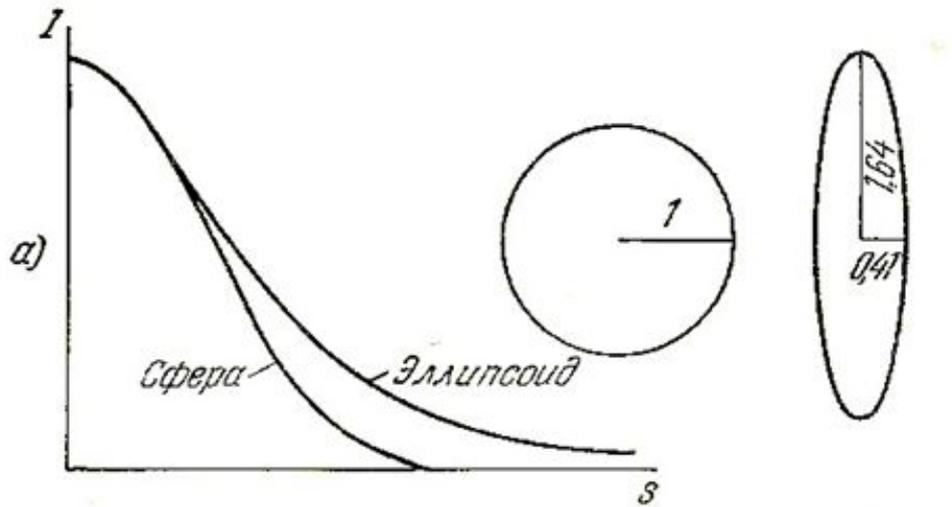


Вид функции $\text{Ln}l(s)$ для смеси частиц широкого спектра размеров

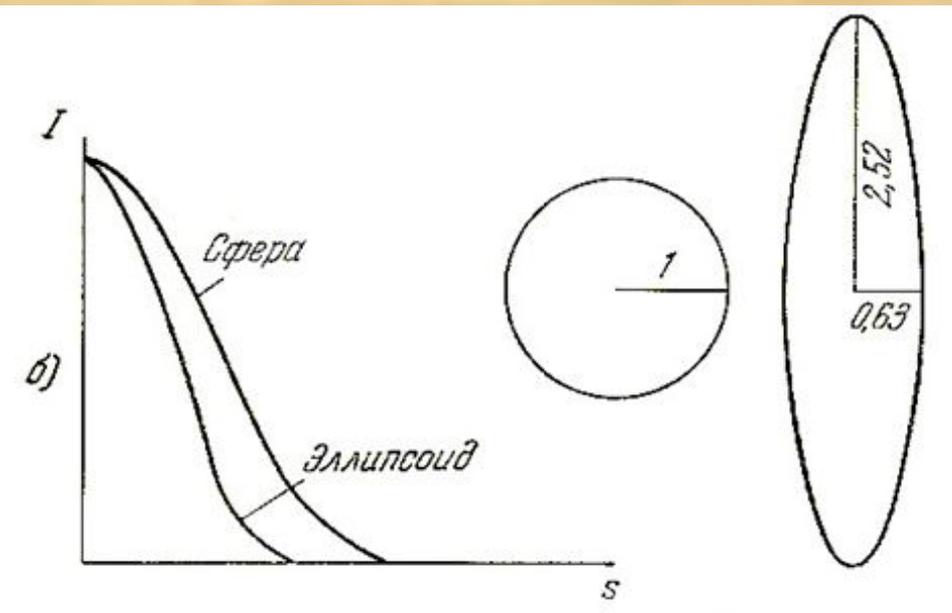


Дифракция под малыми углами на частицах в виде эллипсоида вращения с осью перпендикулярной к направлению падающего пучка

Кривые интенсивности рассеянной частицами разных форм и размеров под малыми углами при $|S| \rightarrow 0$



а) – частицы с одинаковыми радиусами инерции:
сфера $R=1$, эллипсоид $a=1,41$
 $b=0,41$;



б) – частицы одинаковых объемов:
сфера $R=1$, эллипсоид $a=0,63$ $b=2,52$

Основная литература

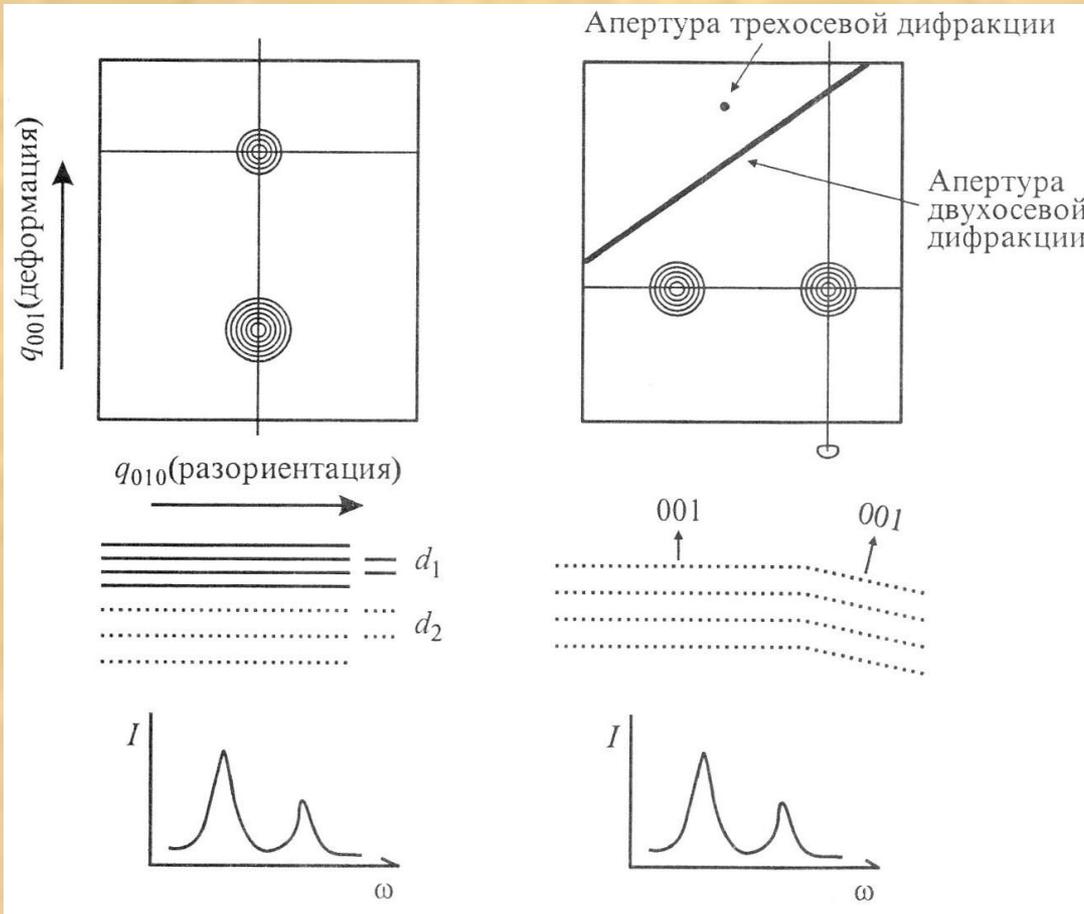
1. Свергун Д. И., Фейгин Л. А., Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние, М., 1986
2. А.Гинье Рентгенография кристаллов
ФМ, Москва, 1961
3. В.И.Иверонова, Г.П.Ревкевич, Теория рассеяния рентгеновских лучей
Москва, МГУ, 1978, с.278

Дополнительная литература

1. Guinier A., Fournet G., Small-angle scattering of X-ray, N. Y.- L., 1955
2. Small-angle X-ray scattering, ed. by O. Glatter, O. Kratky, L., 1982
3. Останевич Ю. М., Сердюк И. Н., Нейтронографические исследования структуры биологических макромолекул, "УФН", 1982, т. 137, с. 85
4. Черемской П. Г., Методы исследования пористости твердых тел, М., 1985
5. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем, под ред. Ю. С. Липатова, т. 1-2, К., 1986.

**3. Методы изучения
тонкой структуры
узлов обратной решетки
(дифракционных рефлексов)**

Суть интегральных методов состоит в детальном исследовании тонкой структуры обратного пространства реального кристалла

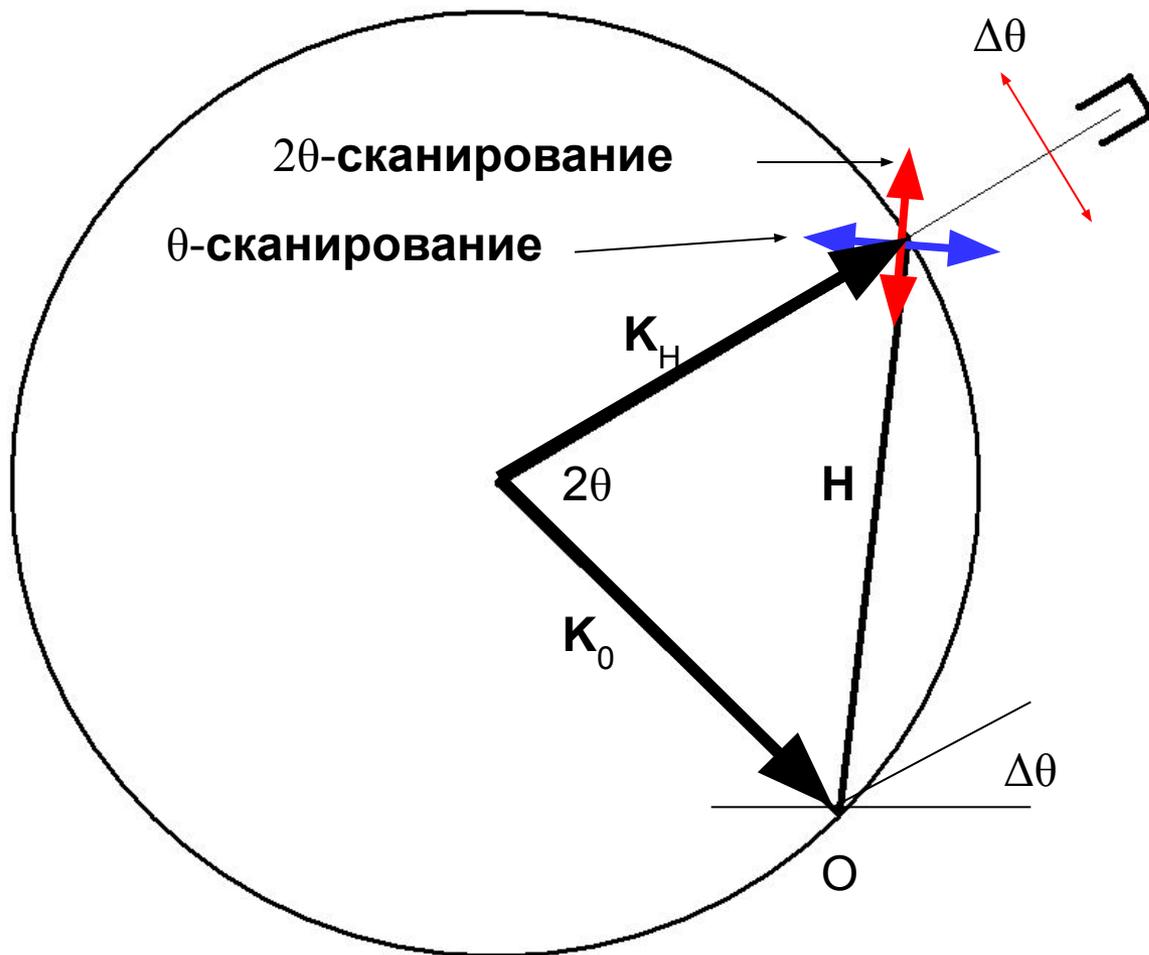


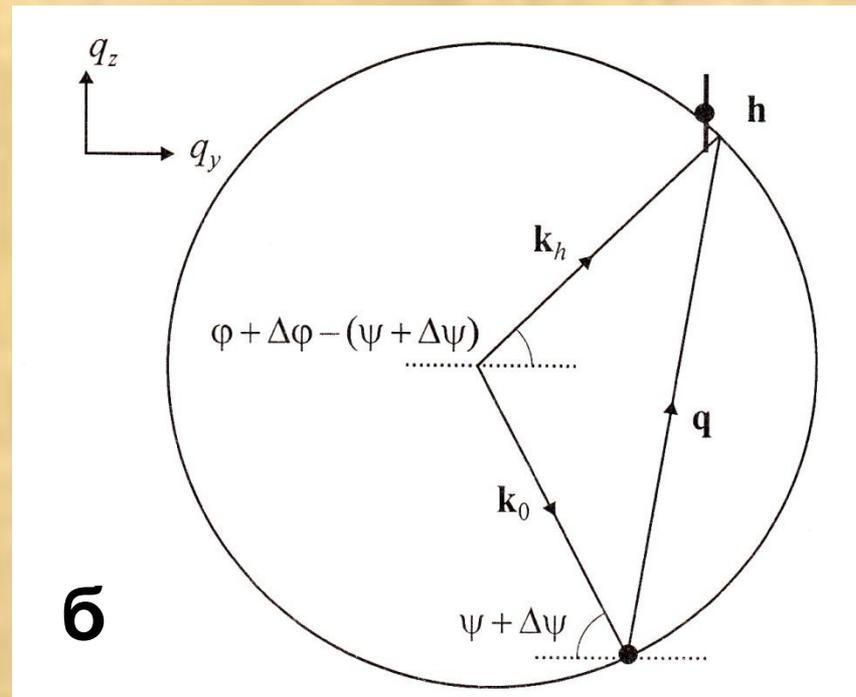
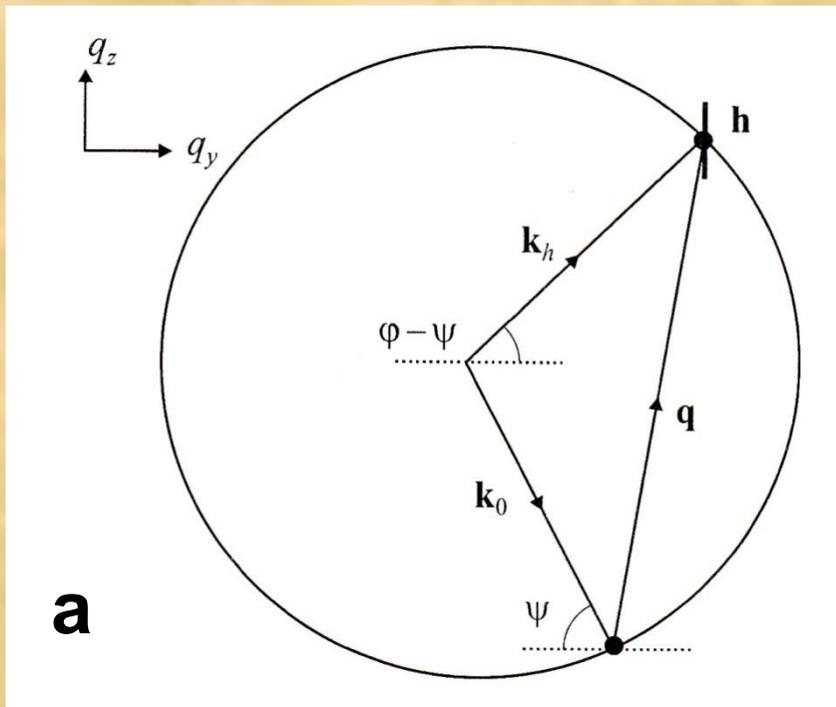
$$2d \cdot \sin \theta = \lambda$$

$$\delta\theta = \frac{\Delta d}{d} \cdot \operatorname{tg} \theta + \Delta\theta$$

$$\delta d = \frac{\Delta d}{d} + \Delta\theta \cdot \operatorname{ctg} \theta$$

Поворот кристалла вокруг точки O приводит к смещению узла обратной решетки H со сферы Эвальда (θ -сканирование), одновременный поворот кристалла и детектора ($\theta-2\theta$ сканирование). Используя эти перемещения можно исследовать окрестности узла обратной решетки H .





Построение Эвальда: в Брегговском положении (а) и около Брегговского положения (б)