



**Лаборатория Неорганической Кристаллохимии
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ**

Рентгеновское излучение.

Источники рентгеновского излучения.

Взаимодействие рентгеновского излучения с
веществом.

Качественный рентгенофазовый анализ

Литература

1. V.K. Pecharsky & P.Y. Zavalij "Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials"
2. А. Вест Химия твёрдого тела, т.1.
3. Л.М. Ковба, В.К. Трунов «Рентгенофазовый анализ»
4. "The Rietveld method" (Edited by R.A.Young)
5. G.E. Bacon "Neutron diffraction"
6. "Structure Determination from Powder Diffraction Data" (Edited by W.I.F. David *et al.*)
7. www.ccp14.ac.uk

Содержание

1. Рентгеновское излучение (РИ)

2. Источники РИ. Спектральный состав РИ.

2.1 Характеристическое рентгеновское излучение. Закон Мозли.

2.2 Рентгеновские трубки. Спектр рентгеновской трубки.

2.3 Синхротронные источники. Изотопные источники.

3. Взаимодействие РИ с веществом

3.1 Упругое рассеяние.

3.2 Комптоновское рассеяние.

3.3 Фотоэффект. Рентгеновская флуоресценция.

3.4 Линейный коэффициент поглощения. Уравнения Гамильтона – Дарвина.

3.5 Дифракция рентгеновского излучения.

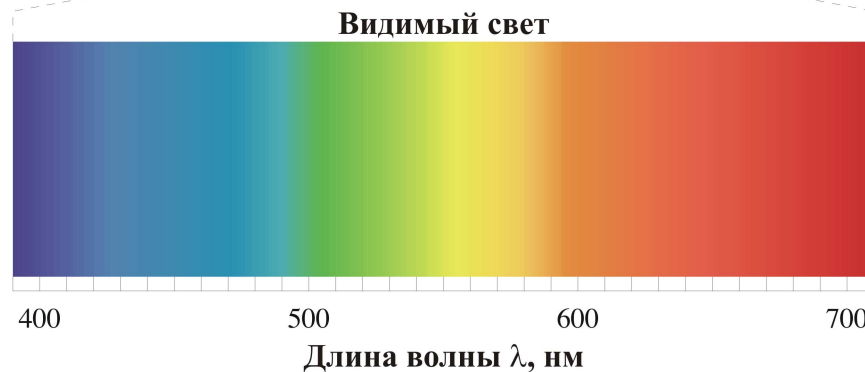
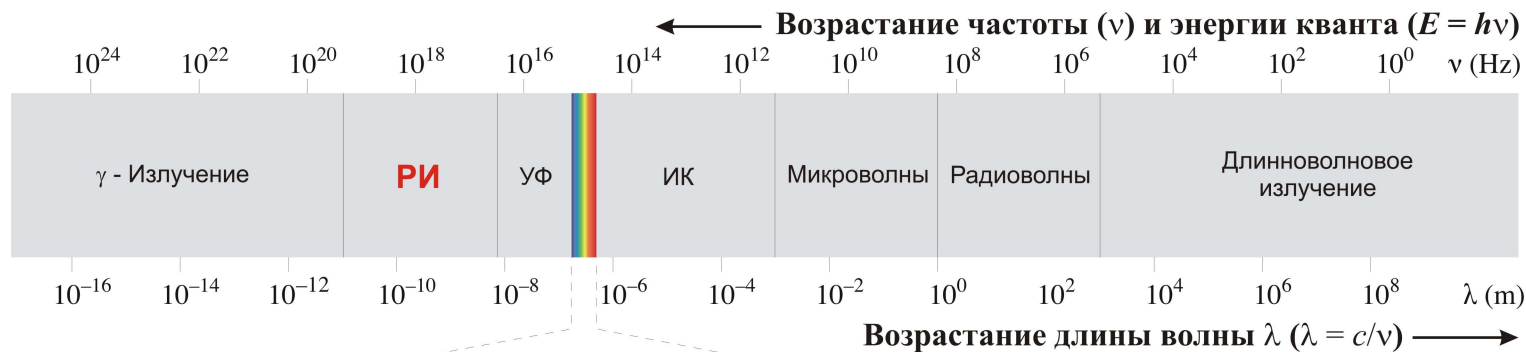
4. Дифракция РИ на монокристалле и поликристаллической пробе

4.1 Дифракция РИ на монокристалле.

4.2 Дифракция РИ на поликристаллической пробе.

1.Рентгеновское излучение (РИ)

РИ (X-Rays, Röntgenstrahlung) – электромагнитное излучение с $\lambda = 5 \times 10^{-2} \div 10^2 \text{ \AA}$. ($E = 250 \text{ кэВ} - 100 \text{ эВ}$).



Кстати:
$$\lambda[A] = \frac{12.4}{E[\text{кэВ}]}$$



В.К.Рентген

**1-я
Нобелевская
премия по
физике (1901)**

1.Рентгеновское излучение (РИ)

Как и всякое ЭМ излучение, РИ характеризуется:

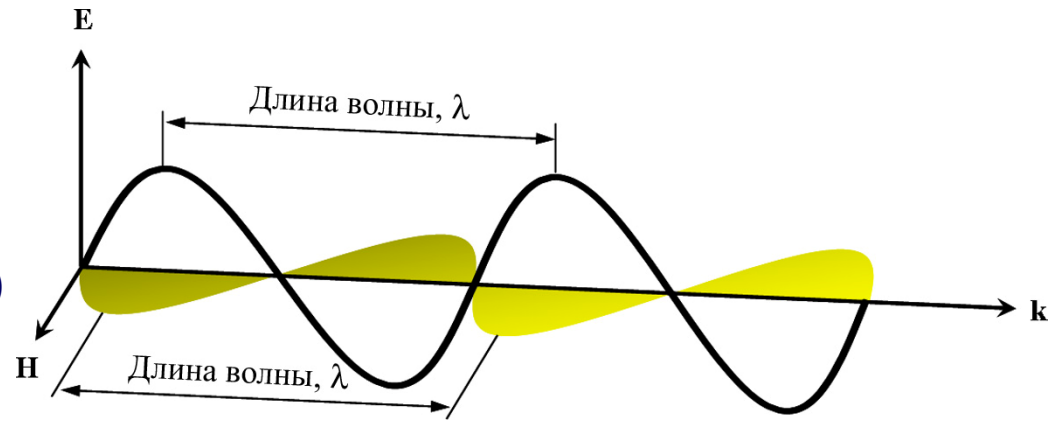
1. Волновым вектором $\mathbf{k}$

$$|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda = \omega/c$$

2. Амплитудой A

(а точнее, амплитудами E и H)

3. Поляризацией



В комплексном виде:

$$\hat{a}(t) = A \exp i(\omega t + \varphi) = \hat{A} \exp i\omega t$$

$$I \sim |\hat{A}|^2$$

Кстати:

В теории дифракции РИ часто считают

$$|\mathbf{k}| = 1/\lambda$$

Это все для когерентного монохроматического излучения ☹.

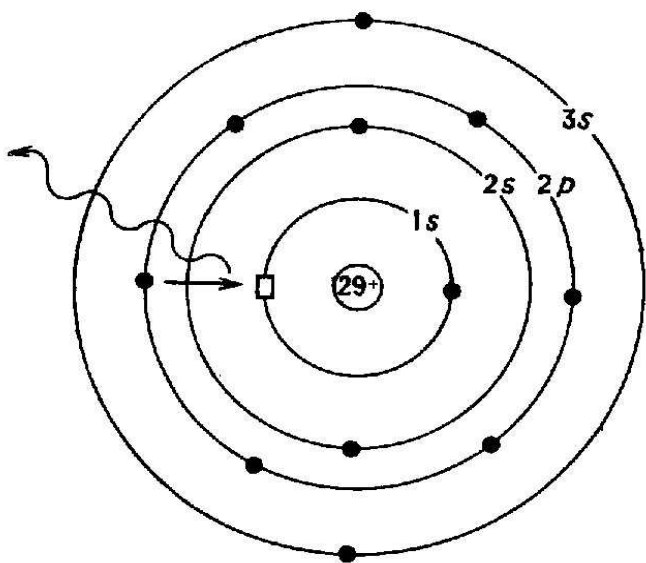
1. Когерентные источники РИ (рентгеновский лазер) ☺.....
2. Обычно РИ имеет протяженный спектр, некогерентно.
3. Длина когерентности РИ ~ 1 мкм.

2. Источники РИ. Спектральный состав РИ.

Энергия связи электронов на низшей (*K*) оболочке атомов:

H: 13.6 эВ (= Ry) → Be: 115.6 эВ → Cu: 8.983 кэВ → Pu: 121.768 кэВ

Характеристическое РИ:

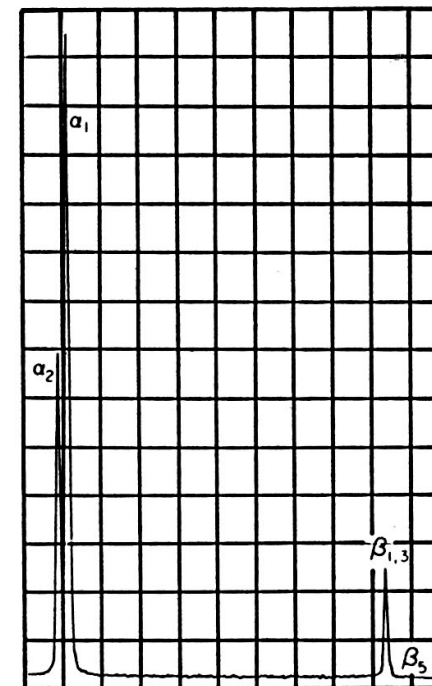
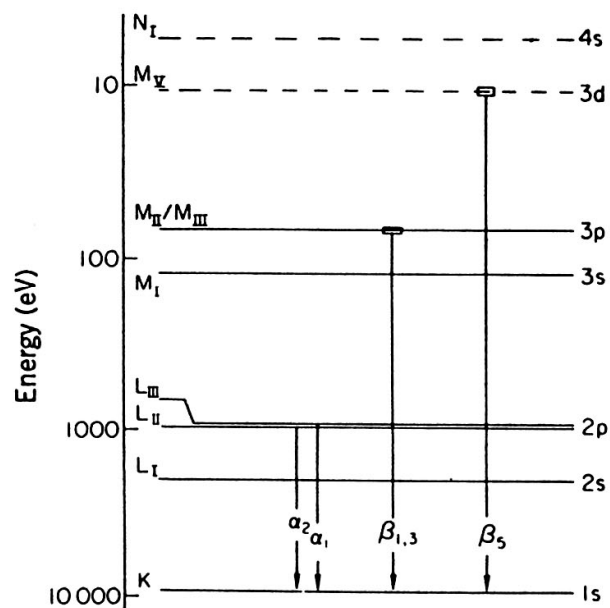


$$E(K\alpha) = E_{1s} - E_{2p}$$

$$K\alpha_1 = 2p_{3/2} \rightarrow 1s$$

$$K\beta_1 = 3p_{3/2} \rightarrow 1s$$

$$L\alpha_1 = 3d_{3/2} \rightarrow 2p_{1/2}$$



Закон Мозли (для *K* – серии)

$$E(Z) = Ry \times (Z - 1)^2 \times \left(1 - \frac{1}{n^2}\right), n = 2, 3, \dots$$

2. Источники РИ. Спектральный состав РИ.

Обозначения линий характеристического РИ

K-серия		L-серия		M-серия	
Переход	Индекс линии	Переход	Индекс линии	Переход	Индекс линии
K—L _{II}	α_2	L _I —M _{II}	β_4	M _{III} —N _V	γ
K—L _{III}	α_1	L _I —M _{III}	β_3	M _{IV} —N _{III}	δ
K—M _{II}	β_3	L _I —M _{IV}	β_{10}	M _{IV} —	β
K—M _{III}	β_1	L _I —M _V	β_9	—N _{VI,V II}	
K—M _{IV}	β_{15}^{II}	L _I —N _{II}	γ_2	M _{IV} —	η
K—M _V	β_5^I	L _I —N _{III}	γ_3	—O _{II, III}	
K—M _{IV,V}	β_6	L _I —O _{II}	γ_4	M _V —N _{II}	ϵ_1
K—N _{II}	β_2^{II}	L _I —O _{III}	γ_4	M _V —N _{III}	ϵ_2
K—N _{III}	β_2^I	L _I —P _{II,III}	γ_{13}	M _V —	ϵ
K—N _{II, III}	β_3	L _{II} —M _I	η	—N _{II, III}	
K—N _{IV}	$\beta_{4,r}$	L _{II} —M _{IV}	β_1	M _V —N _{VI}	α_2
K—N _V	β_3	L _{II} —N _I	γ_5	M _V —N _{VII}	α_1
		L _{II} —N _{IV}	γ_1		
		L _{II} —O _I	γ_8		
		L _{II} —O _{IV}	γ_6		
		L _{III} —M _I	l		
		L _{III} —M _{II}			
		L _{III} —M _{III}	s		
		L _{III} —M _{IV}	α_2		
		L _{III} —M _V	α_1		
		L _{III} —N _I	β_6		
		L _{III} —N _{IV}	β_{15}		
		L _{III} —N _V	β_2		
		L _{III} —	β_7		
		—N _{VI, VII}			
		L _{III} —O _I	β_7		
		L _{III} —O _{IV,V}	β_5		

Уровень электрона в атоме

Терм уровня

Уровень электрона в атоме

Терм уровня

1s- 2s 2p_{1/2} 2p_{3/2} 3s
K L_I L_{II} L_{III} M_I

3p_{1/2} 3p_{3/2} 3d_{3/2} 3d_{5/2} н т. д.
M_{II} M_{III} M_{IV} M_V н т. д.

Интенсивности линий внутри каждой серии связаны между собой определенным образом:

Например, для Cu K-серии:

$$I\alpha_1:I\alpha_2:I\beta_1\approx 10:5:2$$

Cu K

$$\lambda_{\alpha_1} = 1.5406 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{\alpha_2} = 1.5444 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{\beta_1} = 1.3930 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$$

$\lambda_{K_{\alpha_1}}$ для

Ag 0.5594 \AA

Mo 0.7093 \AA

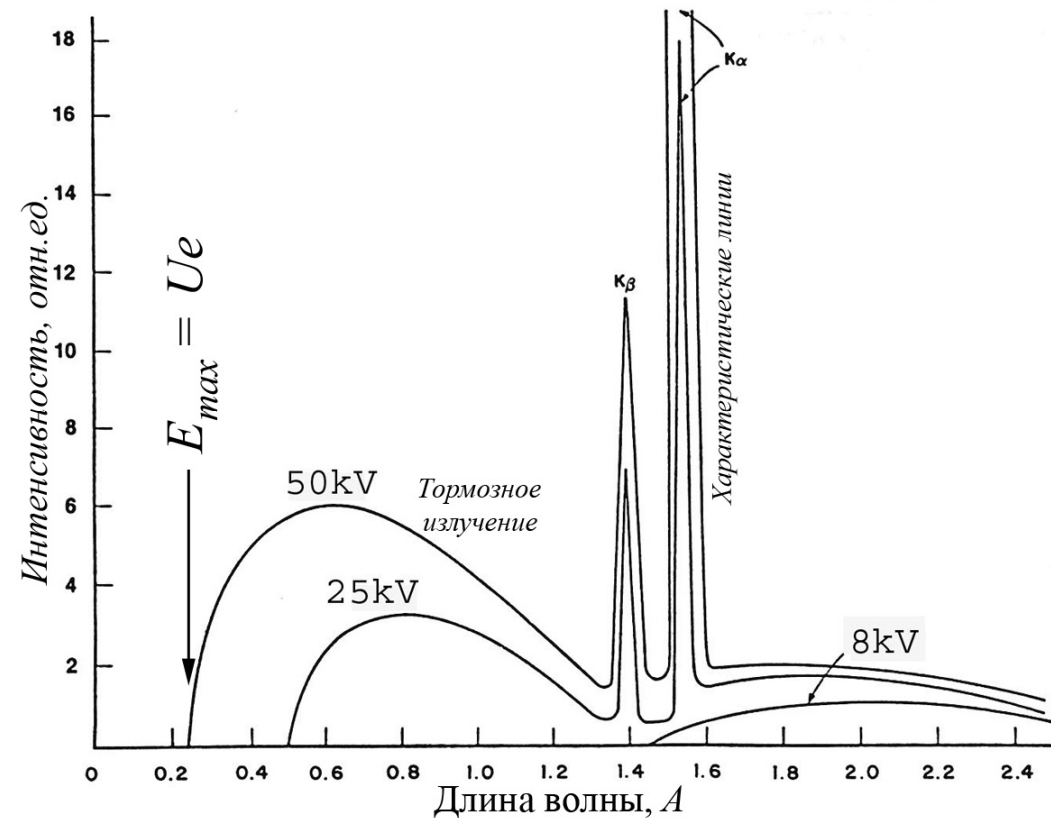
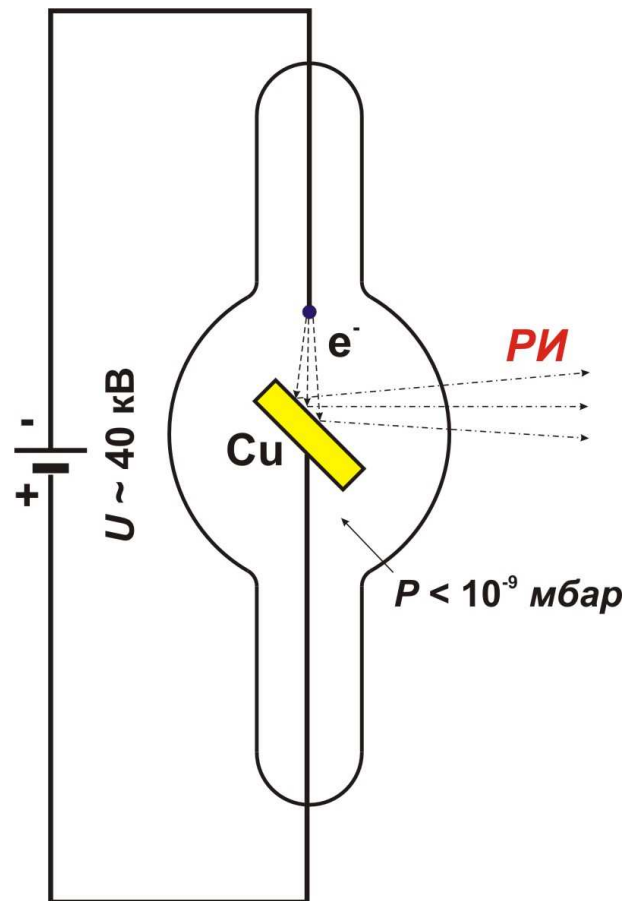
Co 1.7890 \AA

Fe 1.9360 \AA

Cr 2.2897 \AA

2. Источники РИ. Спектральный состав РИ.

Рентгеновская трубка
(Cu - анод)



Характеристическое излучение:

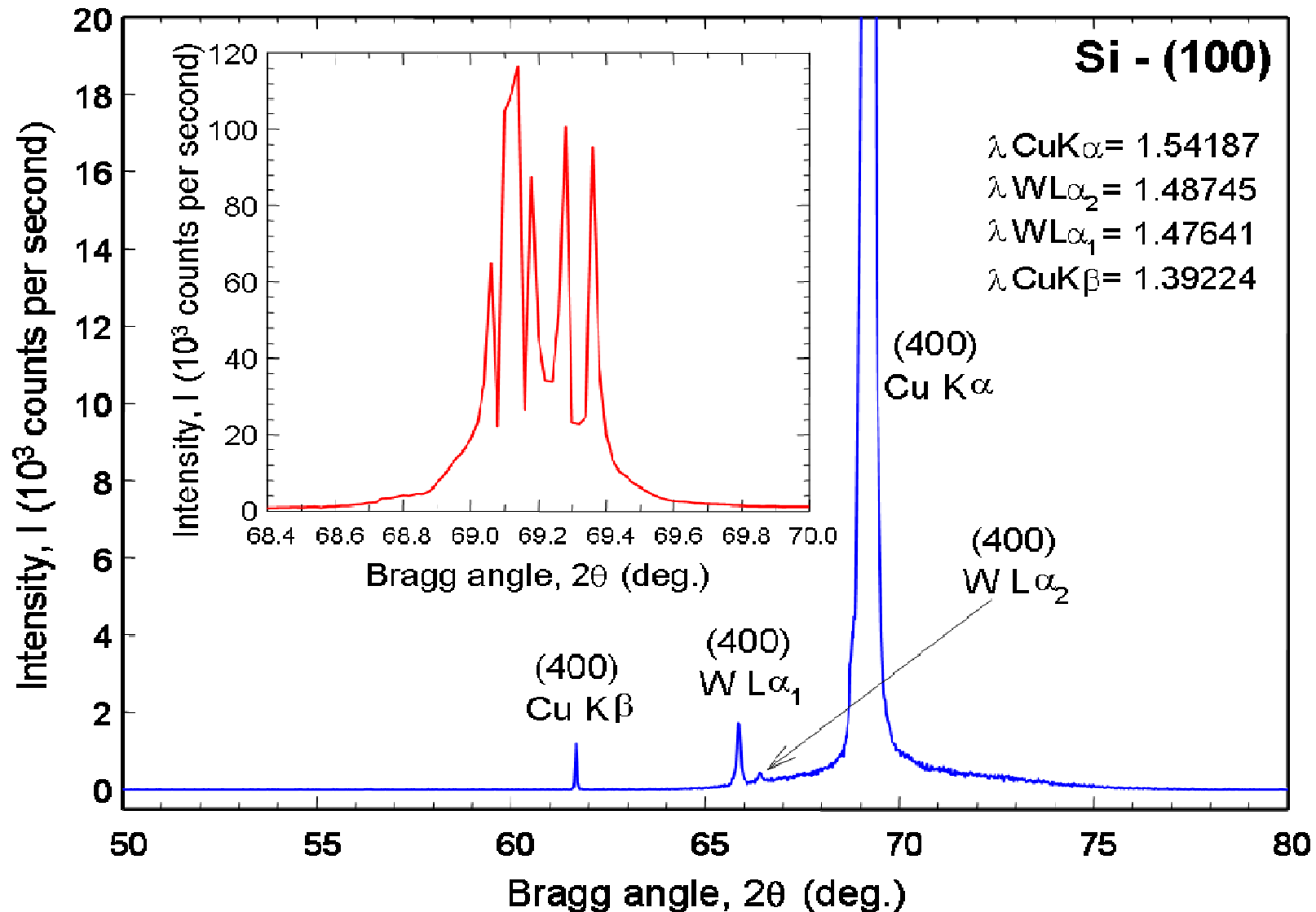
$$I \sim i \times (U - U_0)^n, 1.6 < n < 2 \quad U_0(\text{Cu}) \sim 9 \text{ кВ}$$

Тормозное излучение (белый спектр):

$$I \sim i \times U^2 Z, Z - \text{ атомный номер материала анода}$$

2. Источники РИ. Спектральный состав РИ.

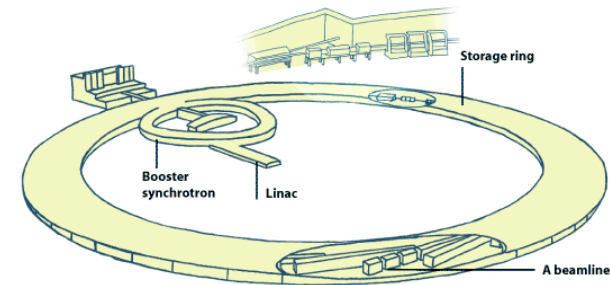
Многокомпонентный анод (Cu с примесью W):



2. Источники РИ. Спектральный состав РИ.

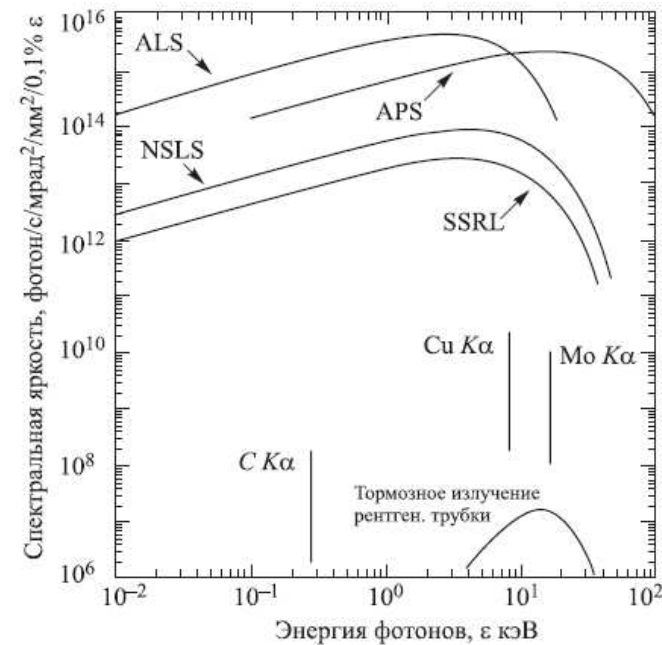
Синхротронные источники:

- Синхротронное излучение – излучение релятивистских электронов, движущихся с ускорением.
- Интенсивность – в $10^6 - 10^{20}(!)$ раз выше, чем у рентгеновской трубки.
- Протяженный гладкий спектр.
- Поляризованное излучение.



Изотопные источники:

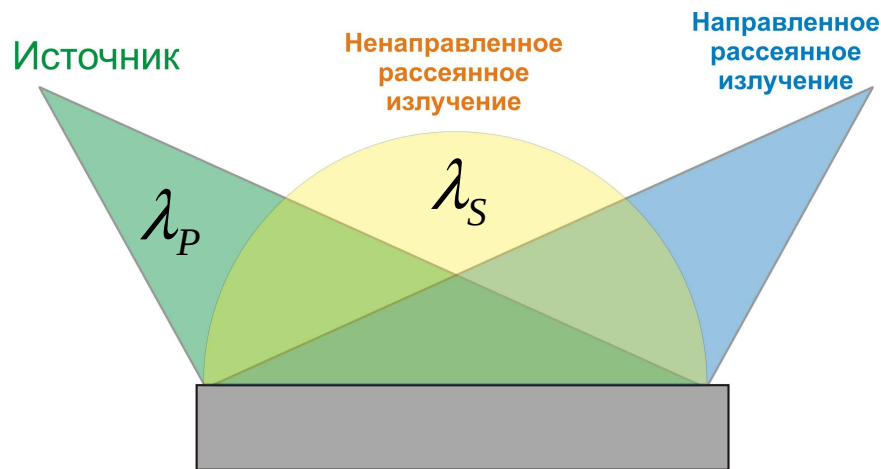
- Распад K – захватом:
 $^{55}\text{Fe} + e^- \rightarrow ^{55}\text{Mn} + \nu_e$ ($\tau_{1/2} = 2.6$ года)
- Практически чистая K – серия (без тормозного излучения).
- Таких изотопов сравнительно немного, например ^{26}Al (Mg K), ^{59}Ni (Co K) и т.п.



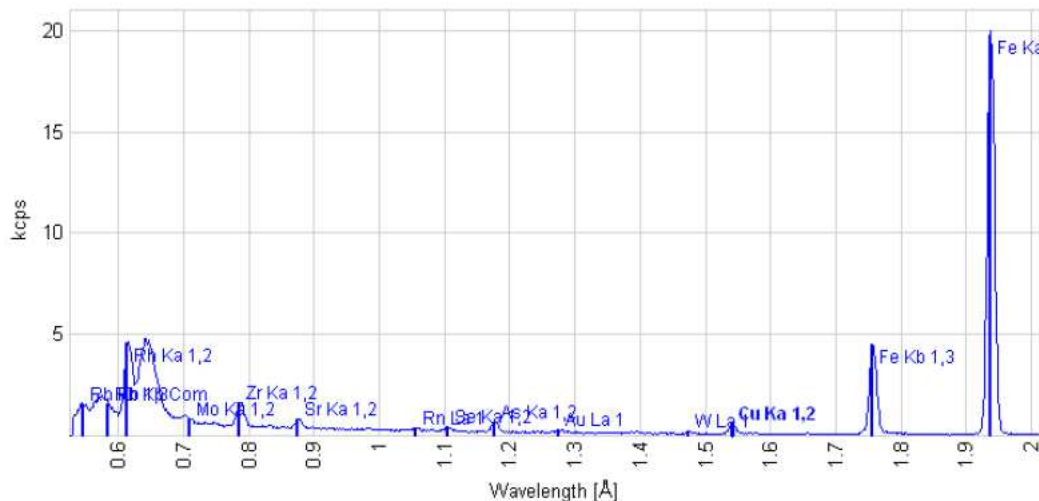
(по Г.В.Фетисов, 2007)

3. Взаимодействие РИ с веществом.

Взаимодействие РИ с веществом



Типичный спектр рассеянного излучения



Упругое рассеяние

- Релеевское рассеяние

$$\lambda_P = \lambda_S$$

Неупругое рассеяние

- Комptonовское рассеяние – взаимодействие со слабо связанным электроном

$$\lambda_S = \lambda_P + \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \alpha)$$

- Фотоэффект и последующая рентгеновская флуоресценция

$$\lambda_P > \lambda_S = \lambda_{K,L,M}^X$$

Упругое когерентное рассеяние

- Дифракция

$$\lambda_P = \lambda_S$$

для когерентного рассеяния первичного пучка

3.1 Упругое (релеевское/томсоновское) рассеяние

Томсоновское рассеяние – упругое рассеяние на заряженных частицах.

Рассеяние происходит упруго - с сохранение длины волны: $\lambda_p = \lambda_s$

Полное сечение рассеяния: $\sigma = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2$

Очевидно, что $\sigma_N \ll \sigma_p \ll \sigma_e$ -
рассеяние происходит, в основном, на электронах

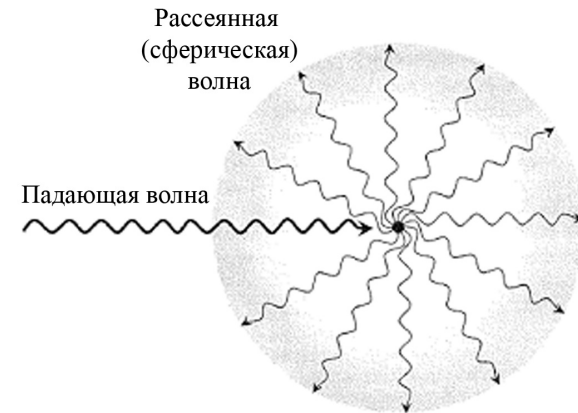
Интенсивность рассеянного излучения:

$$\frac{d\epsilon}{d\Omega} = I_0 n \left(\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

Рассеянное излучение – сферическая волна.

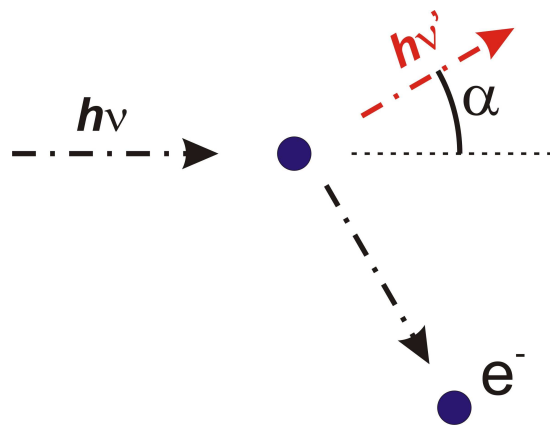
$$I \sim \frac{1}{r^2}$$

Рассеянное излучение поляризовано (параллельно ускорению частицы).



3.2 Комptonовское рассеяние

Соударение кванта РИ и слабо связанного (!) электрона

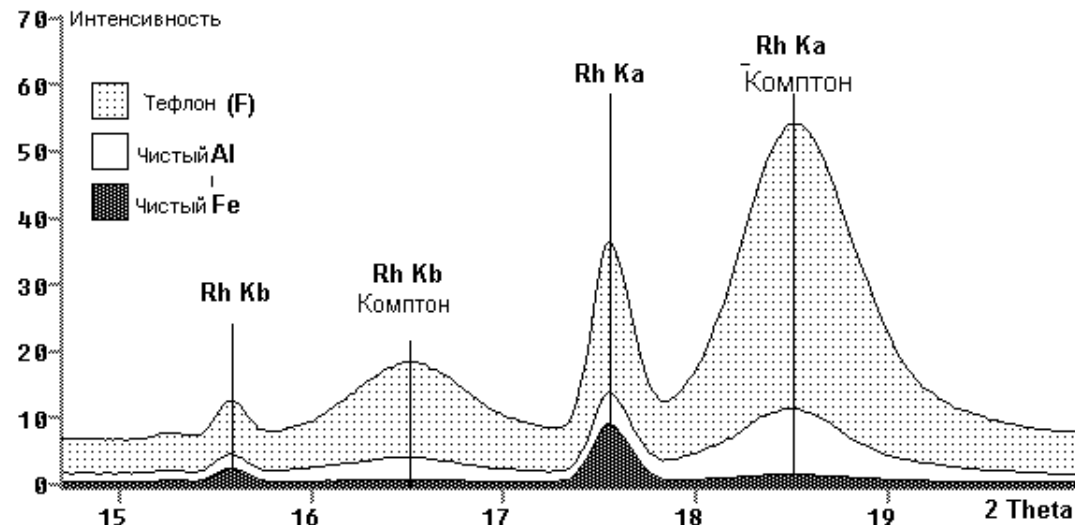


Часть энергии кванта $h\nu$ передается электрону:

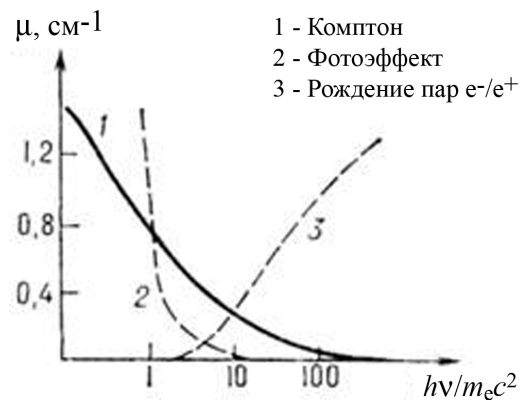
$$\lambda' = \lambda + \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \alpha)$$

для свободного покоящегося электрона

Соотношение $I^{\text{Relay}}/I^{\text{Compton}}$ зависит от типа вещества



Широкий комptonовский пик ↔ распределение импульсов связанных электронов

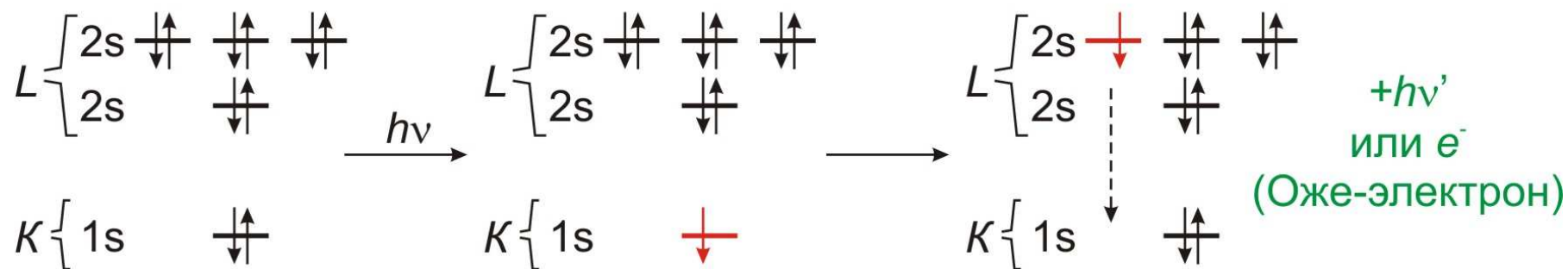


Сечение рассеяния комptonовского излучения имеет сложную зависимость

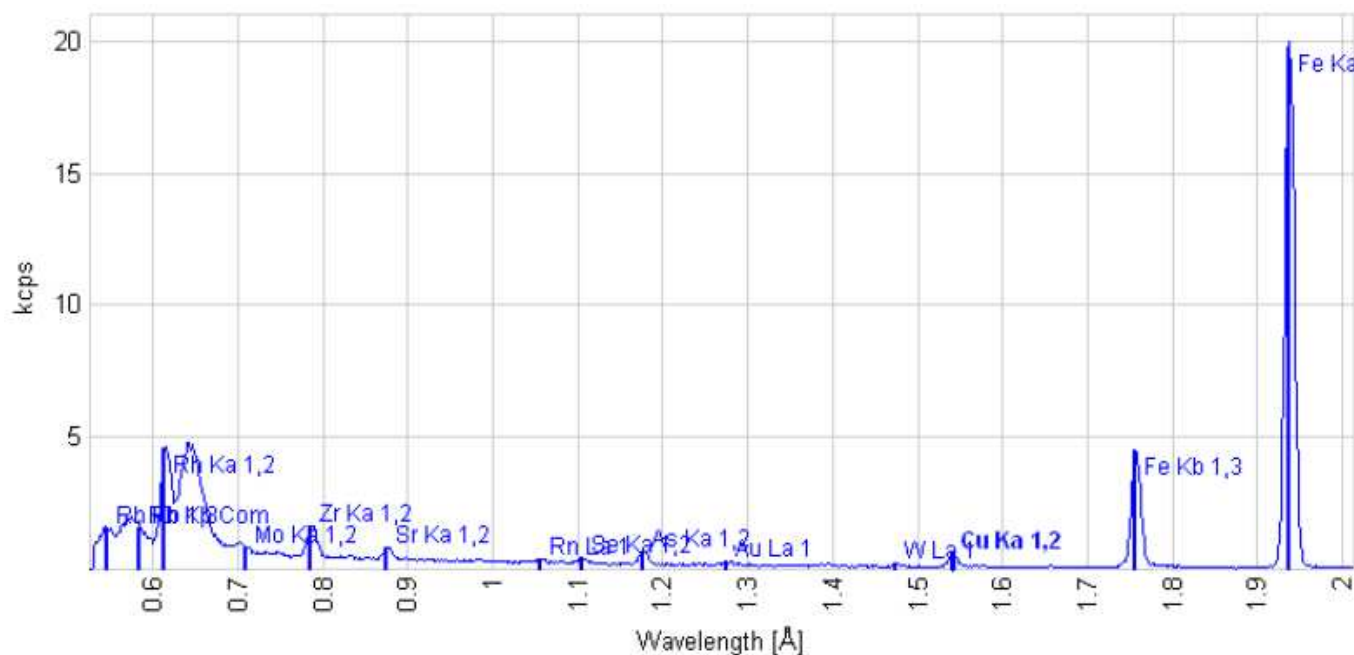
3.3 Фотоэффект. Рентгеновская флуоресценция.

Взаимодействие электрона с K -оболочки с квантом РИ.

$$+ e^- (E = h\nu - \varepsilon_{1s})$$

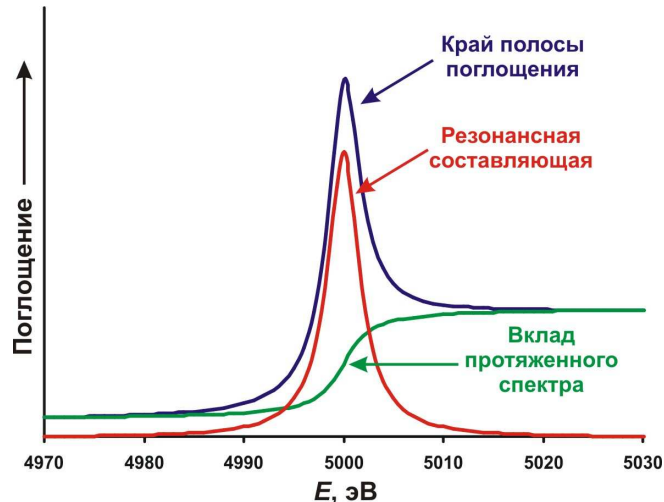


Спектр рассеянного излучения

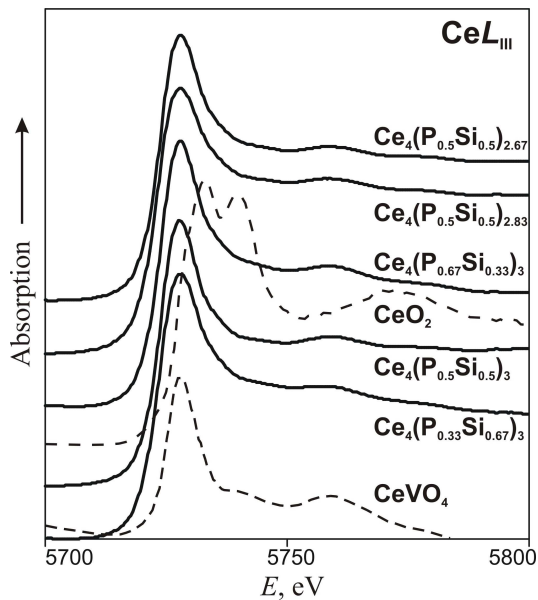


3.3 Фотоэффект. Рентгеновская флуоресценция.

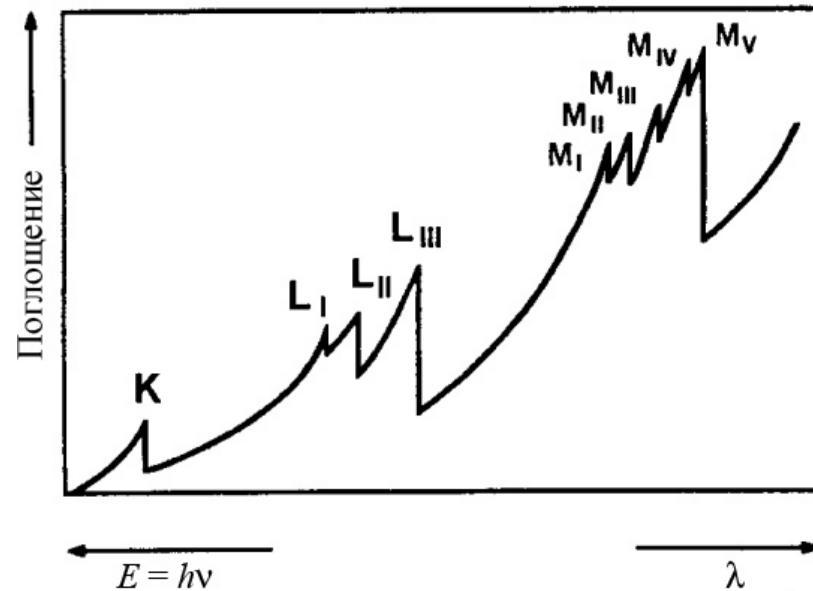
Какова зависимость вероятности фотоэффекта от энергии кванта?



XANES, EXAFS



Край полосы поглощения ($h\nu = E_{K,L,M...}$)



**Вдали от края полосы
поглощения:**

$$\mu \sim \lambda^3 Z^3$$

Наибольшая вероятность поглощения кванта
- у сильно связанных электронов (K-
уровень).

3.4 Линейный коэффициент поглощения. Уравнения Гамильтона – Дарвина.

Закон Бугера-Ламберта-Бэра:

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x}$$

Линейный коэффициент поглощения μ
– сумма всех видов взаимодействий

Очевидно, что $\mu = \mu(\lambda, \text{материал})$. $[\mu] = \text{мм}^{-1} = 10 \text{ см}^{-1} = (1000 \text{ м}^{-1})$

Для более детального описания взаимодействия РИ с веществом применяют
т.н. **уравнения Гамильтона – Дарвина:**

$$\frac{\partial I_P}{\partial t_P} = \mu I_P + \sigma_2 I_S$$

I_P – интенсивность первичного пучка с
направлением распространения t_P ,

$$\frac{\partial I_S}{\partial t_S} = \mu I_S + \sigma_1 I_P$$

I_S – интенсивность вторичного пучка с
направлением распространения t_S , σ – сечение
рассеяния для векторов t_P, t_S .

Зачастую принимают:

$$\frac{\partial I_P}{\partial t_P} = \mu I_P$$

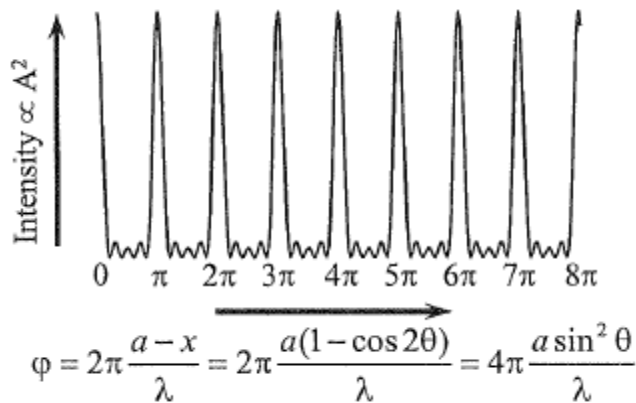
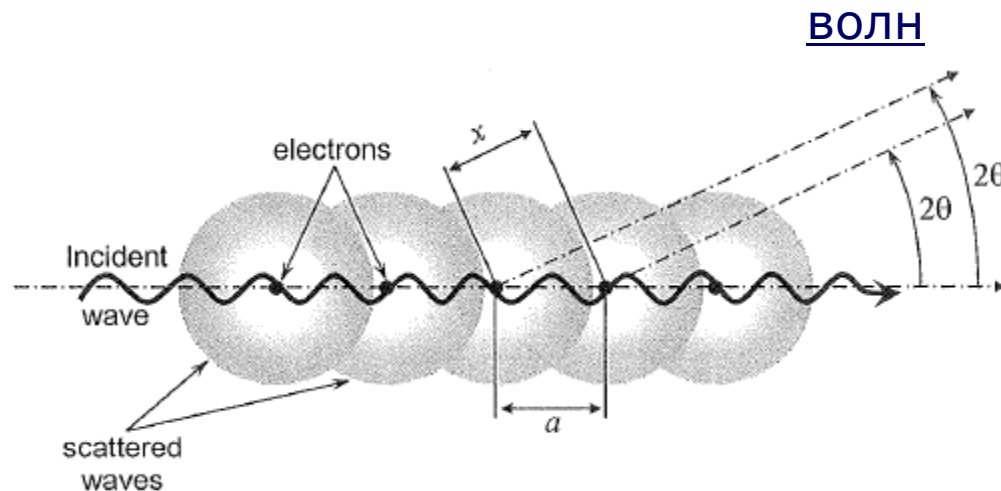
- пренебрежение
т.н. «экстинкцией»

$$\frac{\partial I_S}{\partial t_S} = \mu I_S + \sigma I_P$$

**Эти уравнения понадобятся
нам при расчете
коэффициентов абсорбции,
количественном РФА,
исследовании тонких
пленок...**

3.5 Дифракция рентгеновского излучения

Дифракция рентгеновского излучения – когерентное упругое рассеяние рентгеновского излучения с интерференцией вторичных



(по Pecharsky, Zavalij)

При упругом рассеянии от
точечного объекта
– сферическая волна

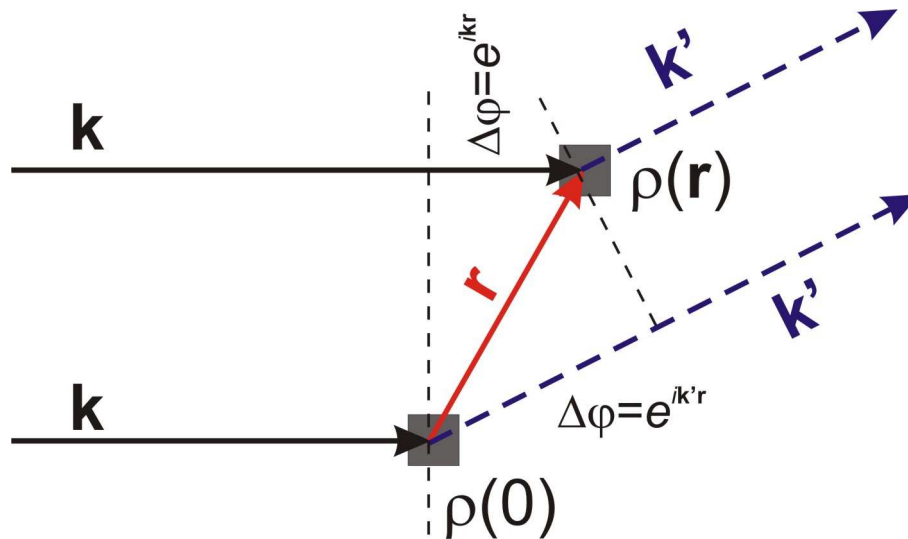
В результате **когерентного**
рассеяния от множественных
объектов – интерференция
сферических волн,
и в результате, появление в
пространственном
распределении
интенсивности (амплитуды)
максимумов и минимумов

3.5 Дифракция рентгеновского излучения

Дифракция на протяженном объекте:

Пусть $\rho(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r})$, $\mathbf{k}$ – волновой вектор первичного пучка, $\mathbf{k}'$ – волновой вектор дифрагированного пучка

Считая волну плоской и принимая начальную фазу волны в точке $\mathbf{r}_0 = 0$ равной φ_0 получаем для точки $\mathbf{r}$:



Фаза первичной волны:

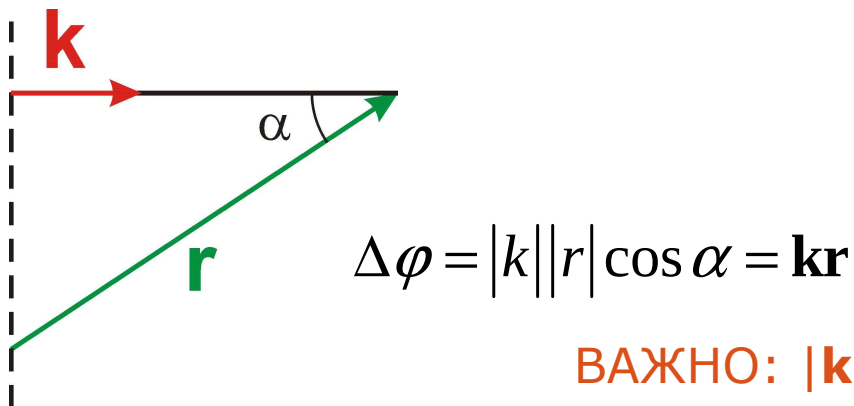
$$\Delta\varphi_1 = \mathbf{k}\mathbf{r} + \varphi_0$$

Фаза вторичной волны (точка $\mathbf{r}$):

$$\Delta\varphi'_1 = \mathbf{k}\mathbf{r} + \varphi_0 + \pi$$

Фазовый сдвиг вторичной волны относительно референсной (рассеянной в точке $\mathbf{r}_0=0$)

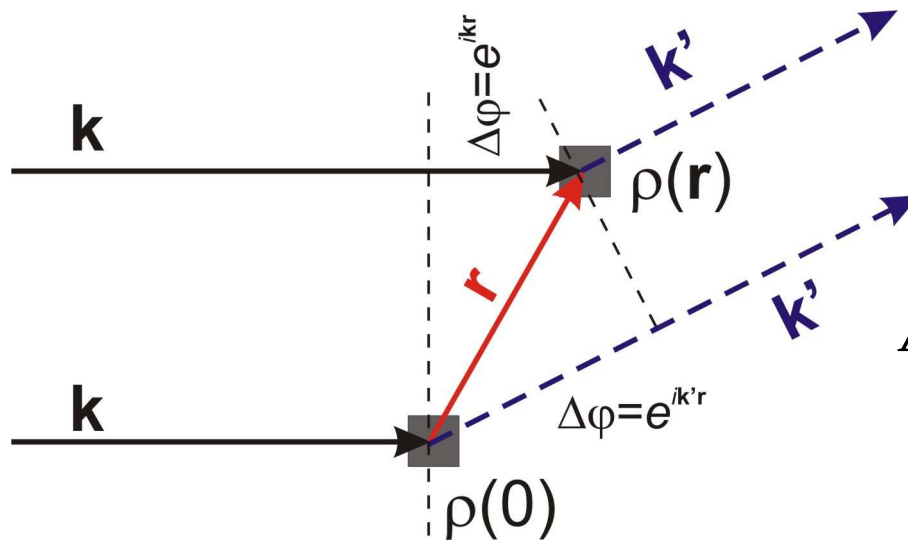
$$\Delta\varphi_2 = -\mathbf{k}'\mathbf{r}$$



ВАЖНО: $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$ - рассеяние упругое!

3.5 Дифракция рентгеновского излучения

Дифракция на протяженном объекте:



Тогда комплексная амплитуда для дифрагированного пучка, рассеянного в точке $\mathbf{r}$ в направлении $\mathbf{k}'$

$$\hat{A}(\mathbf{r}) = \hat{A}_0(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\mathbf{k}'\mathbf{r} + i\varphi_0 + i\pi} = \hat{A}_0(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} e^{i\varphi_0 + i\pi}$$

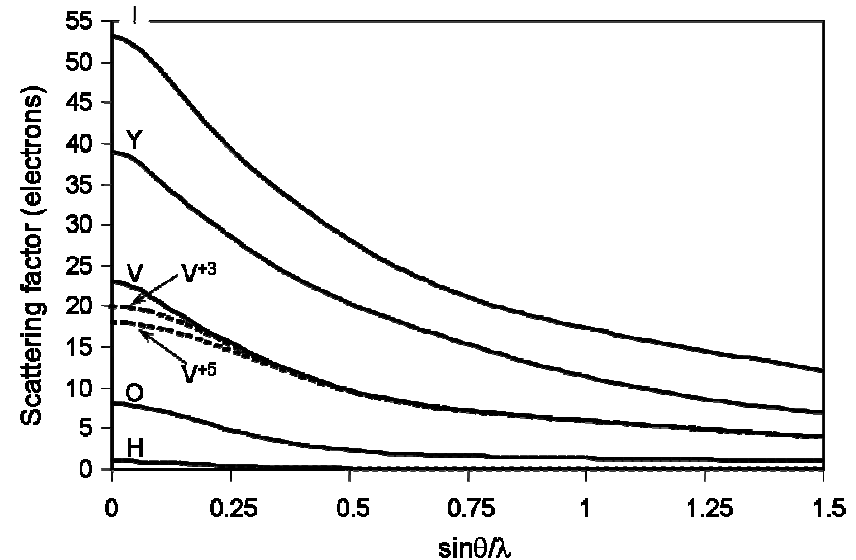
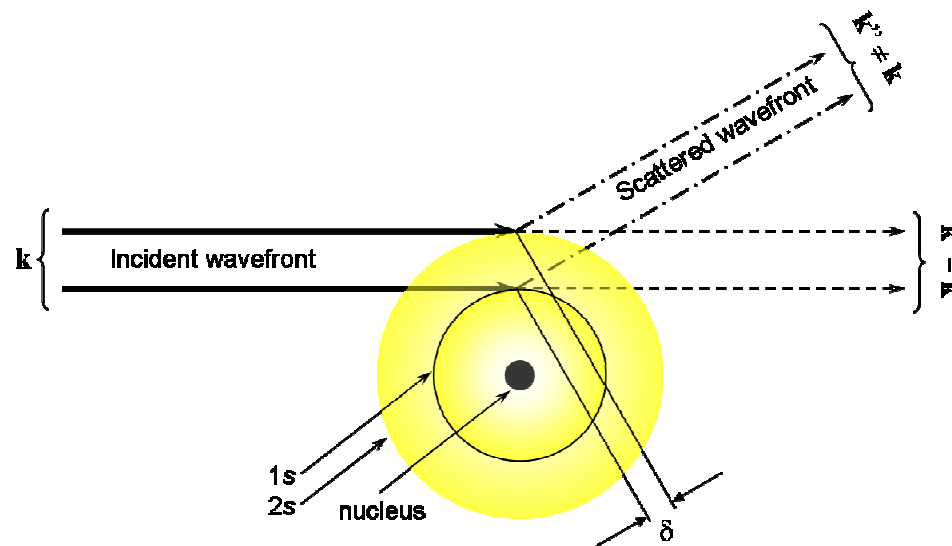
Здесь $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$

Интегрируем комплексную амплитуду по объему (точнее, по всему множеству радиус-векторов) и пренебрегая постоянным фазовым сдвигом (считаем его нулевым):

$$\hat{A} = \hat{A}_0 \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} \text{амплитуда рассеянного излучения пропорциональна} \\ \text{соответствующей Фурье-компоненте электронной} \\ \text{плотности} \end{array}$$

3.5 Дифракция рентгеновского излучения

Рассеяние протяженным объектом сферической симметрии (атомом).

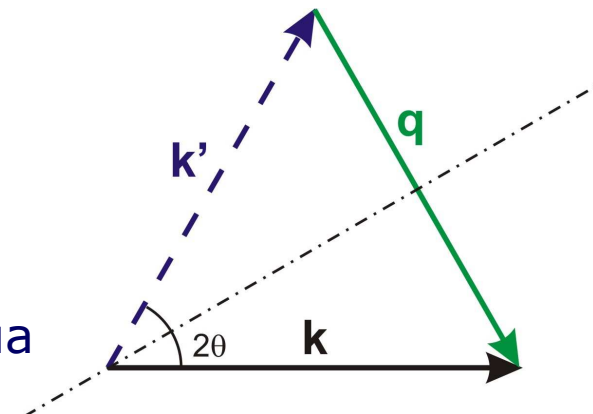


Рассеивающий фактор атома: $F(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$, $F = Z$ при $\mathbf{q} = 0$

Кстати: удобно ввести координату $\sin\theta/\lambda = |\mathbf{q}|/2$

Рассеивающий фактор атома

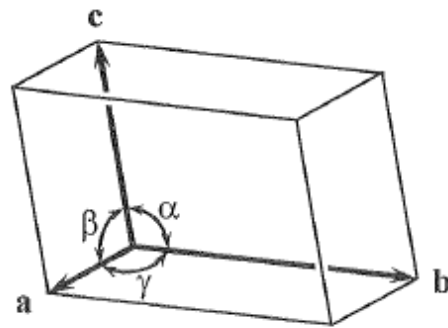
—
монотонно уменьшающаяся с $|\mathbf{q}|$ величина



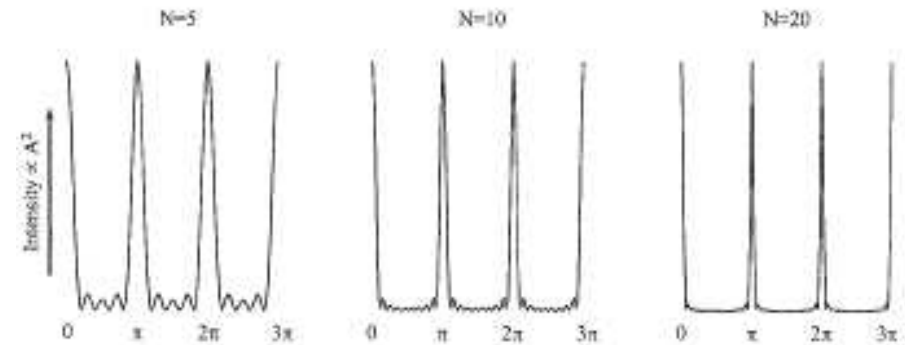
4.1 Дифракция РИ на монокристалле

Дифракция на монокристалле.

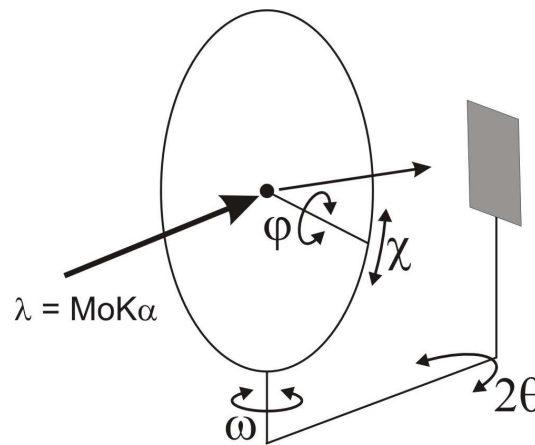
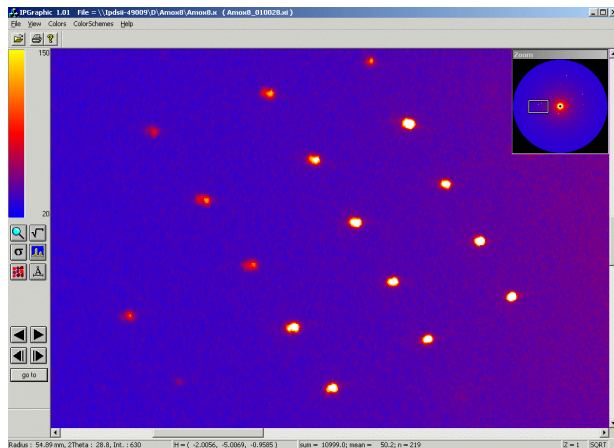
$\rho(\mathbf{r})$ обладает свойством периодичности, число ячеек (периодов) велико



Узкие
максимумы,
3D картина



Три измерения – 3 Фурье-индекса h, k, l (Индексы Миллера).



Исследование
отдельных
максимумов
(рефлексов) с
разными
 $\mathbf{q} = \mathbf{q}(h, k, l)$

4.2 Закон Брегга

Распределение амплитуд рассеянного излучения есть Фурье-образ электронной плотности

$$\hat{A} = \hat{A}_0 \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

Обратное пространство – также пространство дифракционных векторов $\mathbf{q}$

Для периодической функции $\rho(\mathbf{r})$ Фурье-образ:

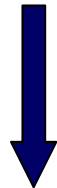
$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) e^{2\pi i \mathbf{k}\mathbf{x}}$$



Закон Брегга в векторной форме:

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{q}$$

где $\mathbf{q}$ – вектор обратной решетки кристалла



$$F\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \delta(\mathbf{q} - \mathbf{k})$$

Уравнения Лауэ

$$a(\cos \alpha_1 - \cos \alpha_2) = h\lambda$$

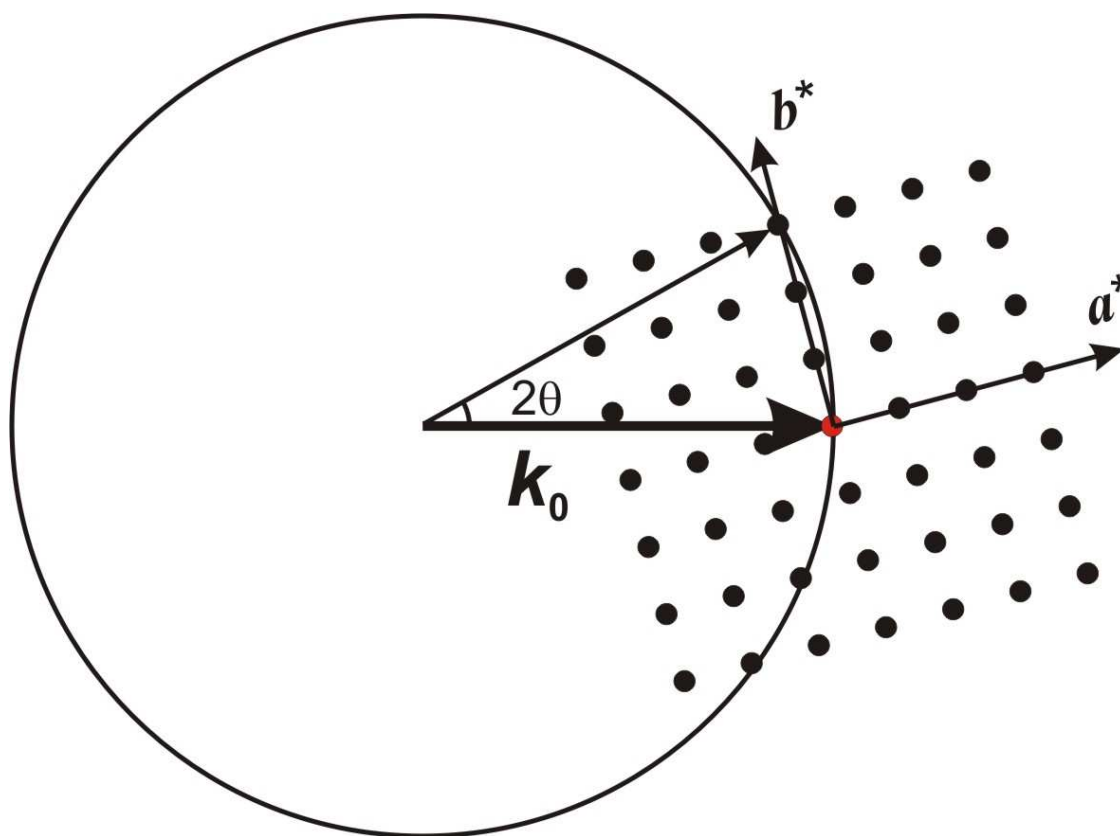
$$b(\cos \beta_1 - \cos \beta_2) = h\lambda$$

$$c(\cos \gamma_1 - \cos \gamma_2) = h\lambda$$

4.3 Сфера Эвальда

Сфера Эвальда – удобный геометрический образ для описания дифракции на монокристалле

1. Сфера волновых векторов – условие упругого рассеяния
2. Разность между волновыми векторами – вектор обратной решетки

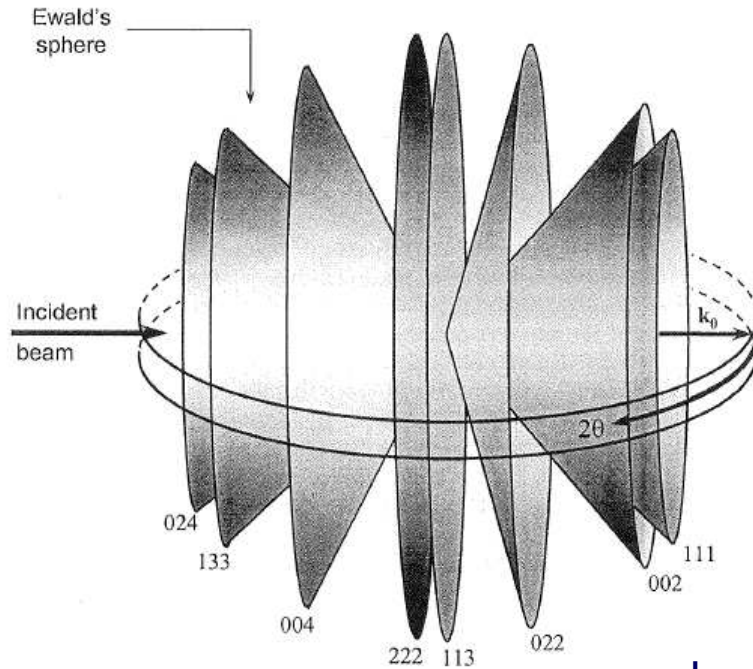


Каждый
рефлекс
характеризуется
(hkl) –
индексами
Миллера

**Рефлекс (030) – в
отражающем
положении**

4.2 Дифракция РИ на поликристаллической пробе

Дифракция на порошке (много разупорядоченных монокристаллов).



- 1D проекция 3D картины
- Нельзя определить вектор $\mathbf{q}(h,k,l)$.
- Можно исследовать $|\mathbf{q}_{hkl}|$

$$\sin\theta/\lambda = |\mathbf{q}/2|$$

$$\downarrow$$
$$2\sin\theta/|\mathbf{q}| = (n)\lambda, n = 1, 2, \dots$$

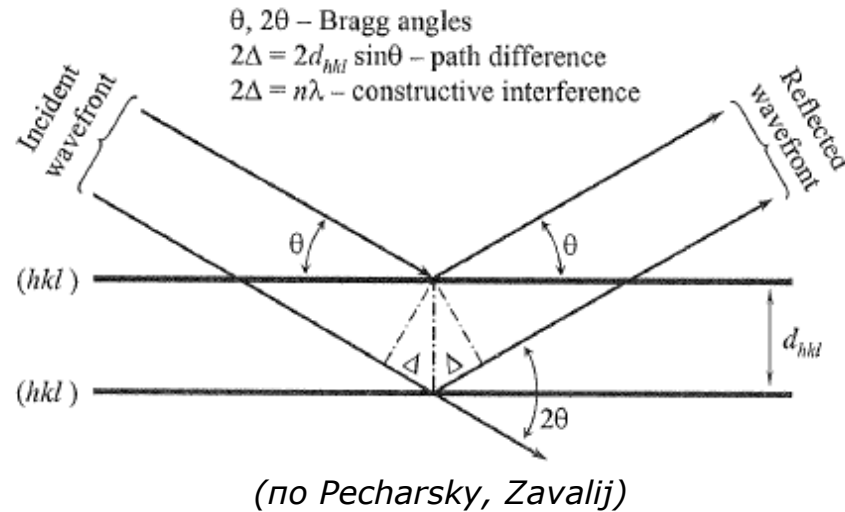
$$|\mathbf{q}_{hkl}| = 1/d_{hkl} - \text{межплоскостное расстояние}$$

И снова закон Брегга – но уже в «скалярной» форме!

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Его точный физический смысл откроется несколько позже...

4.2 Дифракция РИ на поликристаллической пробе

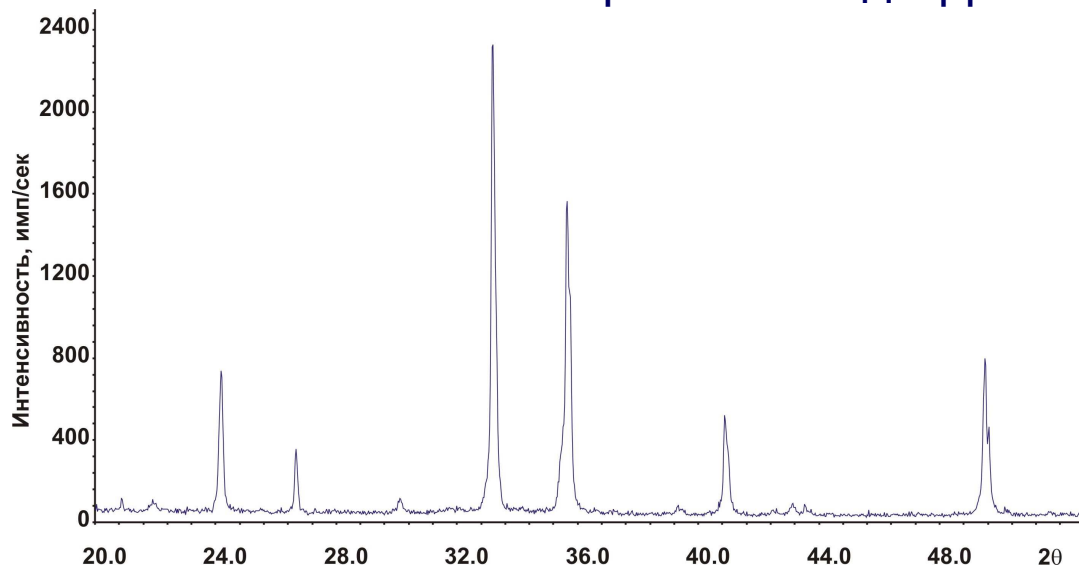


Закон Брегга-Вульфа:

1. Дифракцию можно рассматривать как отражение от кристаллографических плоскостей
2. Положение максимумов (рефлексов) выражается следующим образом:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Порошковая дифрактограмма *as is*



- Дифракционный угол 2θ
- Интенсивность
(имп., имп./сек, отн.ед.
и т.д. и т.п.)

Summary

1. Рентгеновское излучение (РИ) – коротковолновое ($0.05 - 100 \text{ \AA}$) ЭМ излучение.
2. РИ возникает при переходах во внутренних оболочках атомов (характеристическое РИ)
3. Источники РИ: рентгеновская трубка, синхротрон, изотопы...
4. Взаимодействие с веществом РИ комплексное: упругое и неупругое рассеяние, фотоэффект...
5. При упругом рассеянии вторичные волны могут интерферировать – явление дифракции РИ.
6. Амплитуда дифрагировавшего РИ пропорциональна Фурье-компоненте электронной плотности
7. Для периодической системы – монокристалла – Фурье образ состоит из узких максимумов.
8. Закон Брегга – «Разность волновых векторов есть вектор обратной решетки»
9. Для порошка - 1D проекция 3D картины.