

Г.С.ЖДАНОВ,
А.С.ИЛЮШИН,С.В.НИКИТИНА

ДИФРАКЦИОННЫЙ И РЕЗОНАНСНЫЙ СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

РЕНТГЕНО-, ЭЛЕКТРОНО-, НЕЙТРОНО-,
МЕССБАУЭРОГРАФИЯ
И МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Под общей редакцией
засл. деят. науки и техники РСФСР
проф. Г. С. ЖДАНОВА

*Допущено Министерством высшего
и среднего специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений*



МОСКВА «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1980

22.36

Ж 42

УДК 539.1

Дифракционный и резонансный структурный анализ (рентгено-, электроно-, нейтроно-, мессбауэрография и мессбауэровская спектроскопия). *Жданов Г. С., Илюшин А. С., Никитина С. В.*— М.: «Наука». Главная редакция физико-математической литературы. 1980.

Учебное пособие посвящено сжато изложению на современном уровне широкого круга вопросов теории, методов, аппаратуры и ряда применений структурного анализа (СА) к исследованию атомной и магнитной структуры твердых тел. Одновременно с дифракционными методами СА впервые дается изложение теории и практики резонансного СА, основанного на эффекте Мёссбауэра. Последний существенно расширяет возможности исследования атомной и магнитной структуры, внутрикристаллических полей, сверхтонких взаимодействий электронной и ядерной подсистем твердых тел.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	7
1. Плазма и атомы (7). 2. Многообразие мира атомов (8). 3. Атомная структура (9). 4. Структурный анализ (9). 5. Структурный анализ как преобразования Фурье (10). 6. Интенсивность дифракционной картины (13). 7. Фазовая проблема и ее решение (13). 8. Задачи, решаемые с помощью структурного анализа (14). 9. Этапы развития структурного анализа (15).	

Ч А С Т Ь I

ДИФРАКЦИОННЫЙ СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Глава I. Фурье-трансформанта кристалла и интерференционная функция пространственной решетки	17
1. Пространство объекта и пространство Фурье (17). 2. Связь r -, H - и R -пространств (18). 3. Фурье-трансформанты и симметрия функций (20). 4. Фурье-трансформанта конфигурации объектов (21). 5. Фурье-трансформанта ядра (22). 6. Фурье-трансформанта электронной плотности атома (23). 7. Фурье-трансформанты функций с особыми точками (25). 8. Фурье-трансформанта элементарной ячейки (28). 9. Фурье-трансформанта конечного кристалла (28). 10. Фурье-трансформанта линейной цепочки (29). 11. Интенсивность спектра дифракционной решетки (32). 12. Фурье-трансформанта кристалла с точечными дефектами (33). 13. Интерференционная функция пространственной решетки (34). 14. Интенсивность дифракционной картины кристалла (35). 15. Форм-фактор кристалла (35). 16. Геометрия дифракционной картины кристалла (36). 17. Фурье-трансформанта поликристалла (38).	
Глава II. Симметрия и геометрия кристаллического пространства	39
1. Симметрия (39). 2. Преобразования и элементы симметрии (40). 3. Энантиоморфизм (43). 4. Сумма и произведение преобразований симметрии (43). 5. Группы симметрии (49). 6. Точечные группы симметрии (51). 7. Кристаллические системы и классы симметрии (54). 8. Пространственные (федоровские) группы (59). 9. Прямая и обратная решетки (63). 10. Фурье-трансформанты сложных решеток Браве. Погасания (68). 11. Специальные погасания (70).	
Глава III. Рассеяние излучений атомом	72
1. Условие коротких волн (72). 2. Волны де Бройля (72). 3. Длина рассеяния (74). 4. Поперечное сечение рассеяния (74). 5. Рассеяние электромагнитных волн атомом (75). 6. Рассеяние электронов (78). 7. Рассеяние тепловых нейтронов ядром (79). 8. Магнитное рассеяние нейтронов атомом (81).	
Глава IV. Интенсивность рассеяния регулярными совокупностями атомов	83
1. Определения (83). 2. Интенсивность брегговского отражения для кристаллической пластинки (84). 3. Формулы интенсивности для типичных случаев (88). 4. Интенсивность отражения для идеального кристалла (91).	
Глава V. Интенсивность рассеяния искаженными кристаллами	99
1. Статические и динамические искажения и их влияние на рассеяние рентгеновских лучей (99). 2. Тепловое диффузное рассеяние рентгеновских лучей и фактор Дебая — Валлера (101). 3. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей стареющими сплавами (105).	

Глава VI. Методы дифракционных структурных исследований . . .	111
1. Классификация экспериментальных методов рентгеновских дифракционных исследований (111). 2. Метод Лауэ (113). 3. Метод вращения кристалла (115). 4. Рентгеногонометрические методы (116). 5. Метод поликристалла (118). 6. Рентгеновская дифрактометрия (119).	

Глава VII. Аппаратура для дифракционных структурных исследований	123
1. Аппаратура для рентгеновских дифракционных исследований в обычных условиях (124). 2. Аппаратура для рентгеновских дифракционных исследований в особых условиях (134). 3. Аппаратура для электронографических и нейтронографических структурных исследований (144).	

Глава VIII. Некоторые применения дифракционных методов исследования в физике твердого тела	146
1. Идентификация кристаллических веществ и рентгеновский фазовый анализ (147). 2. Определение размеров элементарной ячейки кристаллов (149). 3. Определение симметрии кристаллов полуэграммам (151). 4. Применение методов температурной рентгенографии к некоторым задачам физики твердого тела (153). 5. Дифракционный анализ фаз, существующих только в особых условиях (165). 6. Изучение атомно-структурного механизма фазовых превращений в металлических сплавах (168).	

ЧАСТЬ II

РЕЗОНАНСНЫЙ СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Глава IX. Основы теории ядерного гамма-резонанса	174
1. Резонансное взаимодействие гамма-квантов с ядрами (174). 2. Полное эффективное сечение резонансного поглощения (175). 3. Классическая теория эффекта Мёсбауэра (177).	

Глава X. Экспериментальные основы ядерного гамма-резонанса	188
1. Методика эксперимента по исследованию эффекта Мёсбауэра (188). 2. Основные параметры мессбауэровского спектра (191). 3. Стандартизация мессбауэровских спектров и калибровка ЯГР спектрометров по скоростям (194).	

Глава XI. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия как метод структурных исследований кристаллов	196
1. Исследование электронных состояний в кристалле (196). 2. Определение величины и ориентировки электрических и магнитных полей в кристаллах (205). 3. Исследование фазового состава при помощи эффекта Мёсбауэра (217). 4. Изучение распределения атомов по координационным сферам (218).	

Глава XII. Ядерная гамма-резонансная дифракция как метод структурного анализа кристаллов	226
1. Основы теории резонансного рассеяния гамма-квантов (226). 2. Методика экспериментов по дифракции мессбауэровских гамма-квантов (232). 3. Применение резонансного рассеяния и дифракции гамма-квантов к расшифровке структуры кристаллов (234). 4. Применение резонансного рассеяния и дифракции гамма-квантов к определению магнитной и электрической структуры кристаллов (239). 5. Симметрия внутрикристаллических сверхтонких взаимодействий в кристалле (243).	

Литература	245
-----------------------------	------------

Предметный указатель	251
---------------------------------------	------------

ПРЕДИСЛОВИЕ

Эта книга написана авторами на основании опыта и по материалам чтения лекций в 1974—78 гг. для студентов кафедры физики кристаллов и ряда других кафедр физического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, для которых структурный анализ не является профилирующей дисциплиной, а также для слушателей факультета повышения квалификации МГУ — преподавателей вузов по специальности физика твердого тела.

Нам хотелось бы указать на две особенности книги, выделяющие ее среди большинства монографий и учебных пособий по структурному анализу как в отечественной, так и в мировой литературе. В книге дано последовательное изложение основ теории структурного анализа с помощью математического аппарата фурье-преобразований, что позволяет в наиболее компактной и изящной форме охватить все направления дифракционного структурного анализа. Здесь же впервые дано изложение резонансного структурного анализа, для исследования строения твердых тел использующего эффект Мёссбауэра. В книге читатель найдет материал, относящийся к рентгено-, электроно-, нейтроно- и мессбауэрографии. Под мессбауэрографией, в широком смысле слова, мы понимаем различные аспекты применения ядерного гамма-резонанса, как явления и метода, позволяющего в наиболее полной и комплексной форме проводить исследование строения вещества по сравнению с рентгенографией и нейтронографией, включая и магнитную нейтронографию.

Несмотря на сжатость и лаконичность изложения и неполноту охвата весьма обширного материала (этот недостаток мы пытались устранить конкретными ссылками на литературу), данная книга может быть использована как учебное пособие студентами вузов, изучающими дифракционный структурный анализ. Вместе с тем она может представить интерес и для специалистов, творчески применяющих методы структурного анализа, а также для лиц, желающих изучить бурно развивающийся структурный анализ с целью познания атомно-электронного строения весьма обширного многообразия веществ, от простейших неорганических

соединений до наиболее сложных биологических объектов: белков, нуклеиновых кислот и др.

Введение и главы I—IV написаны проф. Г. С. Ждановым, главы V—VIII канд. физ.-матем. наук А. С. Илюшиным, главы IX—XII — канд. физ.-матем. наук С. В. Никитиной.

Пользуемся случаем выразить нашу признательность профессорам М. М. Уманскому, В. А. Копцику и коллегам по кафедре физики твердого тела физического факультета МГУ, с которыми мы имели возможность обсудить некоторые вопросы, изложенные в книге, а также инженеру Е. Г. Розанцевой и ст. лаборанту И. А. Никаноровой за помощь при подготовке рукописи к печати. Авторы будут признательны всем, кто пришлет свои соображения о характере содержания и недочетах книги.

ВВЕДЕНИЕ

...все тела состоят из атомов — маленьких телец, которые находятся в непрерывном движении, притягиваются на небольшом расстоянии, но отталкиваются, если одно из них плотнее прижать к другому. В одной этой фразе .. содержится невероятное количество информации о мире...

*Фейнмановские лекции по физике *)*

То, что стабильные единицы в атомном мире не заряжены, открывает возможность композиции таких единиц, как молекулы, макромолекулы и кристаллы; это допускает бесконечное разнообразие материи, живой или мертвой, той, которой мы окружены. Ядерные агрегаты не могут быть образованы таким путем и, следовательно, мир ядер до некоторой степени беднее атомного мира.

*В. Вейскопф **)*

1. Плазма и атомы

Рассмотрим состояния вещества при двух существенно различных температурах — высокой и низкой. Нижнюю границу T_2 высокотемпературной области определим из энергии отрыва последнего электрона у тяжелого атома (заряд ядра $Z = 100$; $E \approx \approx 10^5$ эВ, $T_2 \approx 10^9$ К). При температурах $T > T_2$ вещество находится в состоянии высокотемпературной плазмы и представляет обезличенную, хаотическую смесь электронов и оголенных ядер, в которой полностью исчезли привычные нам свойства химических элементов.

Верхнюю границу T_1 низкотемпературной области приравняем наименьшему потенциалу ионизации атомов (цезий, $I_{и} \approx \approx 4$ эВ; $T_1 \approx 4,6 \cdot 10^4$ К). В промежуточной области температур $T_1 < T < T_2$ ядра способны удерживать большее или меньшее число электронов, которые начинают застраивать квазипериодические

*) Издание II, т. 1. — М.: Мир, 1967, с. 23. (Курсив автора.)

***) Проблемы ядерной структуры. — УФН, 1962, т. 76, с. 167.

электронные оболочки, в соответствии со строгими законами квантовой теории атомов.

В области температур $T < T_1$ электронные оболочки у всех ядер полностью застроены, вещество находится в атомарном состоянии и представляет совокупность атомов — ядер, окруженных электронными атмосферами.

2. Многообразие мира атомов

В зависимости от мест, занимаемых атомами в периодической системе элементов Д. И. Менделеева, их физико-химические свойства закономерно изменяются. Наиболее интересна область температур от 0 К до нескольких тысяч градусов. В этой области под действием сил химических связей и молекулярных сил происходит дальнейшая агрегация вещества, образуются устойчивые группы атомов — молекулы и кристаллы. Совокупность атомов переходит в конденсированное состояние, возникает многообразный мир окружающих нас простых и сложных газообразных, жидких и твердых тел, включающий в себя и биологические объекты. Вблизи абсолютного нуля температуры наиболее ярко проявляются квантовые свойства конденсированных систем.

Многообразие мира атомов иллюстрируется следующими примерами. Число естественных неорганических соединений — минералов — составляет несколько тысяч и вряд ли существенно изменится. Число искусственно синтезированных неорганических соединений составляет десятки тысяч, органических соединений — несколько миллионов и принципиально не видно предела возможностям химического синтеза. Число металлических сплавов трудно оценить из-за возможности образования многокомпонентных систем на основе ~ 80 химических элементов, обладающих металлическими свойствами.

Для понимания природы и свойств конденсированного состояния вещества существенно знание микрораспределений плотности $\rho(\mathbf{r})$, которые описывают расположение атомов в пространстве, показывают перераспределение плотности валентных электронов (химическая связь) и характеризуют динамику теплового движения атомов.

Функции $\rho(\mathbf{r})$ могут изображать различные типы микрораспределений в одном и том же объекте: электронной и ядерной плотности, электрического потенциала, спиновой плотности, распределение градиентов внутренних электрических и магнитных полей. Знание указанных микрораспределений (атомной и магнитной структуры вещества) позволяет понять генезис и величину различных физико-химических свойств в простых и сложных конденсированных системах, зависимость свойств от температуры и других параметров, установить механизмы разнообразных процессов, протекающих в конденсированных системах, включая некоторые процессы, относящиеся к геологии, биохимические

процессы, протекающие в почвах и в живых организмах (действие ферментов, работа мышц и др.). Расшифровка структур нуклеиновых кислот и ряда белков дала мощный стимул развитию молекулярной генетики и молекулярной биологии.

3. Атомная структура

Знание законов межатомного взаимодействия и статистических методов расчета позволяет написать уравнения для потенциальной энергии взаимодействия любой конфигурации атомов и для свободной энергии конденсированной системы. В принципе этих уравнений достаточно для нахождения вариационными методами конфигурации и состояния системы, отвечающих наименьшим значениям энергии и, следовательно, для априорного расчета структуры в равновесном состоянии системы. Но даже и в этом случае, не говоря уже о часто встречающихся в твердых телах метастабильных состояниях, соответствующие расчеты нельзя довести до конца из-за математических трудностей. Поэтому единственно надежным путем остается экспериментальное определение атомной структуры.

Знание атомной структуры необходимо для решения одной из кардинальных проблем физики и химии твердого тела:

состав — структура — свойства — функция [1].

В настоящее время, как известно, твердые тела используются в радио- и микроэлектронике как многофункциональные устройства. Отметим, что сформулированная проблема относится и к молекулярной биологии. Молекулы глобулярных белков (гемоглобина, пепсина и др.) обладают достаточно жесткой структурой, испытывающей определенные трансформации при выполнении этими молекулами специфических функций в биохимических процессах жизнедеятельности организмов.

4. Структурный анализ

Основную задачу структурного анализа можно сформулировать весьма просто [2]. Дан вещественный объект (кристалл, аморфное тело, жидкость, газ) с неизвестной функцией микрораспределения плотности $\rho(\mathbf{r})$. Нужно определить эту функцию. Для этой цели используется рассеяние коротковолнового излучения объектом. Картина рассеяния содержит информацию, необходимую для определения атомной, а в магнетиках — и магнитной структуры вещества. Действительно, как мы покажем несколько ниже, явление рассеяния производит фурье-анализ и позволяет получить спектр плотности $\Phi(\mathbf{H})$ объекта. С помощью фурье-синтеза по спектру $\Phi(\mathbf{H})$ можно вычислить функцию плотности $\rho(\mathbf{r})$. По этой причине теория структурного анализа явно или неявно использует математический аппарат представления функций с помощью рядов и интегралов Фурье.

На опыте измеряется интенсивность рассеянного объектом излучения $\mathcal{Y}(\mathbf{R})$ в лабораторной системе координат (R -пространство). Интенсивность $\mathcal{Y}(\mathbf{R})$ зависит от ориентации исследуемого объекта относительно направления падающей волны. Зная условия эксперимента, можно осуществить переход $\mathcal{Y}(\mathbf{R}) \rightarrow \mathcal{Y}(\mathbf{H})$ и найти распределение интенсивности $\mathcal{Y}(\mathbf{H})$ в обратном пространстве Фурье (H -пространство), жестко связанном с пространством объекта (r -пространство).

Спектр плотности кристалла в пространстве Фурье характеризуется трехмерной модулированной периодической функцией. Описание и анализ этой функции, так же как и периодической структуры кристалла, требуют владения языком структурной кристаллографии и знания теории симметрии кристаллов.

Формулы интенсивности рассеяния представляют произведение ряда множителей. Вывод этих формул требует использования сведений из атомной и ядерной физики, знания классической и квантовой теории рассеяния, а также основ физики твердого тела (динамики решетки, структурных дефектов, понятий о реальном, мозаичном и идеальном кристаллах и др.).

Математические операции фурье-синтеза, так же как подготовка, получение и обработка экспериментальных данных в случае сложных структурных задач, связаны с большим объемом вычислительной работы. Поэтому в структурном анализе для указанных целей, а также для автоматизации эксперимента, приходится использовать большие и малые ЭВМ с соответствующими наборами программ.

Изложенное показывает, что структурный анализ представляет собой комплексную дисциплину.

5. Структурный анализ как преобразования Фурье

Идея основного эксперимента структурного анализа состоит в наблюдении картины рассеяния монохроматического излучения вещественным объектом P (рис. В.1, a), имеющим конечный объем V . Для бесконечного объекта интенсивность рассеяния, без учета поглощения, должна быть бесконечной. Предполагаем, что объект полностью «кушается» в первичной волне. Трехмерную картину рассеяния трехмерным объектом удобно описывать в векторной форме.

Вектор первичной волны \mathbf{k}_0 определяет ее направление и длину λ_0

$$|\mathbf{k}_0| = \left(\frac{1}{\lambda_0} \right). \quad (\text{В.1})$$

Уравнение плоской первичной волны с амплитудой A_0 в точке O , в которой помещаем начало координат, имеет вид

$$y(t) = A_0 e^{-2\pi i(\mathbf{v}_0 t + \varphi_0)} = A_0 K(t), \quad (\text{В.2})$$

где ν_0 — частота, α_0 — начальная фаза волны. Интенсивность волны $\mathcal{Y}_0 = y \cdot \tilde{y} = A_0^2$ не зависит от фазового временного множителя $K(t)$, который в дальнейшем выводе опускаем.

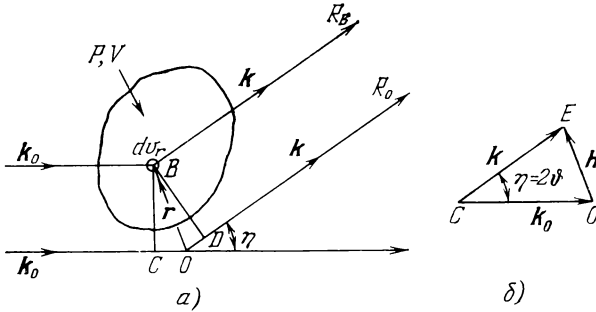


Рис. В.1. а) К расчету суммарной амплитуды рассеяния; б) векторный треугольник.

Рассеивающую способность объекта $\rho_s(\mathbf{r})$, отнесенную к единице объема, полагаем пропорциональной плотности объекта $\rho(\mathbf{r})$, взаимодействующего с первичной волной:

$$\rho_s(\mathbf{r}) = b_s \rho(\mathbf{r}). \quad (\text{В.3})$$

Коэффициент b_s , характеризующий рассеяние, в общем случае может зависеть от угла рассеяния η :

$$b_s = b_s(\eta). \quad (\text{В.4})$$

Уравнение элементарной сферической волны, рассеиваемой элементом объема dv_r , расположенном в точке B объекта, будет

$$dA_B = A_0 \frac{\rho_s(\mathbf{r}) dv_r}{R_B} e^{-2\pi i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0, \mathbf{r})}, \quad (\text{В.5})$$

где \mathbf{r} — радиус-вектор точки B , $(\mathbf{k}\mathbf{r})$ и $-(\mathbf{k}_0\mathbf{r})$ — разности хода лучей OD и CO , проходящих через точки B и O соответственно для рассеянной и первичной волн, R_B — расстояние от точки B до точки наблюдения.

В достаточно удаленной точке наблюдения фронты элементарных рассеянных волн для всех элементов объема V можно считать плоскими и параллельными друг другу. При когерентном упругом рассеянии, определяемом условием

$$\lambda = \lambda_0, \quad \text{или} \quad |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0|, \quad (\text{В.6})$$

амплитуды элементарных волн складываются. В знаменателе (В.5) можно положить $R_B \approx R_0 = R$, где R — среднее расстояние от объекта до точки наблюдения. В рассматриваемом случае

плоских волн (дифракция Фраунгофера) в пренебрежении поглощением и взаимодействием рассеянных волн с первичной волной (кинематическое приближение) [3] суммарная амплитуда волны, рассеянной объектом в целом, равна интегралу выражения (В.5), взятому по объему V :

$$A(\mathbf{k}_0, \mathbf{k}) = \int_V dA_B dv_r = \frac{A_0 b_s}{R} \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{-2\pi i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0, \mathbf{r})} dv_r. \quad (\text{В.7})$$

Разность волновых векторов рассеянной и первичной волн представляет вектор рассеяния \mathbf{H} (рис. В.1, б)

$$\mathbf{H} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0. \quad (\text{В.8a})$$

Длина этого вектора возрастает с увеличением угла рассеяния η . При упругом рассеянии, определяемом (В.6), векторный треугольник (В.8a) является равнобедренным. Из рис. В.1, б в таком случае следует

$$|\mathbf{H}| = 2|\mathbf{k}| \sin \vartheta = \frac{2 \sin \vartheta}{\lambda}, \quad (\text{В.8б})$$

где угол ϑ равен половине угла рассеяния, $\vartheta = \frac{1}{2} \eta$.

В квантовой теории произведение $\hbar \mathbf{k}$ планковской постоянной \hbar на волновой вектор равно импульсу частицы. С квантовой точки зрения формула (В.8a), умноженная на \hbar , выражает закон сохранения импульса при рассеянии частицы — фотона, электрона или нейтрона — объектом. Произведение $\hbar \mathbf{H}$ равно импульсу, передаваемому объекту при рассеянии.

Пользуясь (В.8a), запишем суммарную амплитуду рассеяния в виде

$$A(\mathbf{H}) = \frac{A_0 b_s}{R} \int_0^\infty \rho(\mathbf{r}) e^{-2\pi i(\mathbf{H}\mathbf{r})} dv_r = \frac{A_0 b_s}{R} \Phi(\mathbf{H}). \quad (\text{В.9})$$

В (В.9) пределы интегрирования мы распространили на все пространство. Это возможно, так как вне объекта, т. е. за пределами объема V , $\rho(\mathbf{r}) = 0$. Интеграл, обозначенный $\Phi(\mathbf{H})$, это интеграл Фурье [4]. Формула (В.9) показывает, что амплитуда волны, рассеянной объектом, пропорциональна интегралу Фурье от функции плотности $\rho(\mathbf{r})$.

Из свойств интегралов Фурье следует их обратимость, что приводит к двум взаимнопреобразуемым друг в друга интегралам Фурье:

$$\Phi(\mathbf{H}) = \int_0^\infty \rho(\mathbf{r}) e^{-2\pi i(\mathbf{H}\mathbf{r})} dv_r, \quad (\text{В.10a})$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_0^\infty \Phi(\mathbf{H}) e^{2\pi i(\mathbf{H}\mathbf{r})} dv_{\mathbf{H}}. \quad (\text{В.10б})$$

Здесь $\Phi(\mathbf{H})$ — гармонический спектр или трансформанта Фурье функции плотности. Формула (В.10а) выражает операцию *фурье-анализа* функции $\rho(\mathbf{r})$ и позволяет найти ее гармонический спектр $\Phi(\mathbf{H})$, если функция $\rho(\mathbf{r})$ известна. Формула (В.10б) выражает операцию *фурье-синтеза* и позволяет найти функцию $\rho(\mathbf{r})$, если известен ее спектр.

Как мы показали, фурье-анализ функции плотности объекта описывает физическое явление рассеяния синусоидальной волны на этом объекте. Обратная операция (фурье-синтез) представляет чисто математическую процедуру интегрирования или суммирования рядов Фурье. Формулы (В.10) дают решение основной задачи структурного анализа — определения функции плотности $\rho(\mathbf{r})$. Для этого используются экспериментальные картины трехмерной дифракции от объекта.

6. Интенсивность дифракционной картины

На опыте измеряется интенсивность картины рассеяния $\mathcal{I}(\mathbf{H})$, равная квадрату модуля амплитуды рассеяния:

$$\mathcal{I}(\mathbf{H}) = |A(\mathbf{H})|^2 = \left(\frac{A_0 b_s}{R}\right)^2 |\Phi(\mathbf{H})|^2 = \left(\frac{A_0 b_s}{R}\right)^2 I(\mathbf{H}). \quad (\text{В.11а})$$

Здесь

$$I(\mathbf{H}) = |\Phi(\mathbf{H})|^2 \quad (\text{В.11б})$$

— *интерференционная функция* объекта. Формула (В.11а) показывает, что распределение интенсивности дифракционной картины $\mathcal{I}(\mathbf{H})$ от объекта определяется через его интерференционную функцию $I(\mathbf{H})$ распределением плотности объекта $\rho(\mathbf{r})$.

7. Фазовая проблема и ее решение

Функция плотности $\rho(\mathbf{r})$ является вещественной, а ее спектральная функция в общем случае, как следует из (В.10а), комплексная (см. также формулы (I.9), (I.10)). Для фурье-синтеза по формуле (В.10б) нужно знать как модули $\Phi(\mathbf{H})$, так и фазы $\alpha(\mathbf{H})$ соответствующих компонент гармонического спектра. Из обычного дифракционного эксперимента по формуле (В.11б) можно определить только модули спектральной функции:

$$|\Phi(\mathbf{H})| = \sqrt{I(\mathbf{H})}, \quad (\text{В.12})$$

а фазы являются утерянными. Отсюда возникает фазовая проблема структурного анализа, заключающаяся в нахождении фаз $\alpha(\mathbf{H})$.

Дифракционные спектры кристаллов характеризуются дискретными максимумами (гл. I, п. 13). Теория структурного анализа показывает, что при полном разрешении дифракционных спектров фазовая проблема структурного анализа решается [5,

с. 228], т. е. возможен переход от набора модулей амплитуд к набору фаз, изображаемый схемой

$$|\Phi(\mathbf{H})| \rightarrow |\Phi(\mathbf{H})| + \alpha(\mathbf{H}). \quad (\text{B.13})$$

Предложены различные алгоритмы осуществления такого перехода, называемые прямыми методами структурного анализа. Однако применение прямых методов при расшифровках сложных кристаллических структур часто наталкивается на значительные трудности, обусловленные по большей части экспериментальными причинами (недостаточная разрешающая способность, погрешности измерения интенсивности и соответственно — модулей $|\Phi(\mathbf{H})|$, несовершенства кристаллов как дифракционных решеток). Поэтому наряду с прямыми методами разработаны и успешно используются различные экспериментальные приемы решения фазовой проблемы (методы тяжелого атома, изоморфных замещений, аномального рассеяния [6, гл. V—VII]). Новые перспективы решения фазовой проблемы открывает мессбауэрография — резонансный структурный анализ [7].

Следует отметить, что в большинстве задач, решаемых с помощью структурного анализа и перечисленных в следующем пункте, исследователю не приходится сталкиваться с фазовой проблемой. Это относится, например, к задачам изучения структуры реальных твердых тел. В этих случаях предполагается, что периодическая структура исходного совершенного кристалла известна.

8. Задачи, решаемые с помощью структурного анализа

На явлении рассеяния основаны экспериментальные методы получения спектров плотности в структурном анализе. Эти методы применимы к определению функций распределения плотности независимо от агрегатного состояния вещества. В газе нет корреляции в расположении частиц, поэтому складываются интенсивности волн, рассеянных отдельными частицами. Из картины рассеяния, в случае одноатомного газа, путем фурье-преобразования находят распределение электронной плотности в атомах. Для многоатомного газа с помощью модельных расчетов определяют строение газовых молекул, в растворах изучают форму и размеры макромолекул, частиц вирусов и т. д. В жидкостях и аморфных телах существует корреляция в расположении ближайших соседей. Анализ картин рассеяния в этом случае позволяет определить ближний порядок. В кристаллах, как следствие периодичности структуры, имеется как ближний, так и дальний порядок. Дифракционная картина, получаемая от кристалла, является по содержащейся в ней информации наиболее богатой. Из этой картины, даже для таких сложных объектов, как биополимеры, можно определить координаты всех атомов кристалла [8].

Нарушения периодичности структуры проявляются в особенностях картины рассеяния (спутники, диффузный фон и др.). Анализ этих особенностей позволяет определить как динамические нарушения, обусловленные тепловым движением частиц кристалла, так и тип и распределение статических дефектов кристаллической структуры (точечные дефекты, дислокации и т. д.). Динамические и статические нарушения структуры влияют на все физические свойства твердых тел, в наибольшей мере сказываясь на транспортных свойствах кристаллов, связанных с переносом электричества, тепла или массы, включая пластичность и прочность. Так, коэффициент диффузии в одном и том же веществе может меняться на 10 порядков.

В твердых телах распространены явления полиморфизма, изоморфизма, морфотропии и фазовых переходов, часто сопровождающиеся возникновением метастабильных состояний с большим временем жизни (алмаз, закаленная сталь и т. д.). Изучение этого круга явлений методами структурного анализа представляет большой интерес.

Итак, с помощью структурного анализа возможно определение: а) периодической атомной структуры кристалла; б) магнитной структуры магнетиков; в) динамических нарушений (фононных и магнонных спектров); г) типа и распределений статических структурных дефектов в реальных кристаллах; д) структурного механизма фазовых переходов и структурных особенностей метастабильных состояний в твердых телах; е) ближнего порядка в аморфных телах и в жидкостях; ж) формы и строения частиц в растворах; з) структуры газовых молекул; и) фазового состава вещества.

Методы структурного анализа моно- и поликристаллов широко используются для решения различных «прикладных» вопросов (установление фазового состава, определение ориентации кристаллов и кристаллических срезов, определение истинных коэффициентов теплового расширения кристаллических веществ, измерение деформаций решетки и внутренних напряжений, анализ дисперсности, определение текстур, контроль процессов отжига и рекристаллизации и т. д.).

9. Этапы развития структурного анализа

Начало дифракционного структурного анализа было положено знаменитым опытом Лауэ, открывшим дифракцию рентгеновских лучей в кристаллах (1912 г.) [9]. Следующим важным шагом явилось установление волновых свойств частиц вещества де Бройлем, предложившим формулу $\lambda = \frac{h}{mv}$ (1925 г.). Эта формула была блестяще подтверждена в опытах Дэвисона — Джермера, наблюдавших дифракцию электронов в монокристаллах (1927 г.), и П. С. Тартаковского и Г. П. Томсона в поликристаллах (1928 г.)

[10]. В 1932 г. был открыт нейтрон, а уже в 1936 г. была экспериментально показана дифракция нейтронов (Хольбан — Прайсверк и др.). Первый нейтронный спектрометр был построен в 1945 г., когда оказалось возможным использовать мощные потоки нейтронов от ядерных реакторов [11].

Эти открытия позволили последовательно создать ряд дополняющих друг друга методов дифракционного структурного анализа (рентгено-, электроно-, нейтронографию). Большой вклад в создание основ теории структурного анализа внесли работы отечественных кристаллографов по точечным, пространственным и магнитным группам симметрии кристаллов (А. В. Гадолин, Е. С. Федоров, Ю. В. Вульф, А. В. Шубников, Н. В. Белов) [12].

В 1958 г. Р. Мёссбауэр открыл уникальное по степени монохроматичности ($\Delta\lambda/\lambda \sim 10^{-12} - 10^{-22}$) явление ядерного гамма-резонанса [13]. В 1960—1964 гг. была установлена когерентность резонансного рассеяния гамма-квантов на атомных ядрах и рэлеевского рассеяния на электронных оболочках атомов.

Рассеяние и поглощение резонансных гамма-квантов широко используется в весьма популярном методе мёссбауэровской спектроскопии. Дифракция резонансных гамма-квантов используется в новом резонансном методе структурного анализа — мёссбауэрографии, сочетающем возможности рентгено- и нейтронографии и открывающем новые перспективы в исследовании атомной и магнитной структуры твердых тел и в изучении внутрикристаллических магнитных и электрических полей.

Ч А С Т Ь I

ДИФРАКЦИОННЫЙ СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Г л а в а I

ФУРЬЕ-ТРАНСФОРМАНТА КРИСТАЛЛА И ИНТЕРФЕРЕНЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ РЕШЕТКИ

1. Пространство объекта и пространство Фурье [1]

Подынтегральные выражения в интегралах Фурье (В.10а) и (В.10б) представляют собой уравнения трехмерных плоских стоячих волн [2, с. 154—156]. В интеграле (В.10а) подынтегральное выражение $\rho(\mathbf{r})e^{-2\pi i(\mathbf{H}\mathbf{r})}$ при $\mathbf{H} = \text{const}$ является уравнением элементарной стоячей волны плотности в пространстве объекта (r -пространство). Амплитуда этой волны $\rho(\mathbf{r})$ зависит от координат точек r -пространства, а ее волновым вектором, определяющим положение фронта и периодичность волны \bar{D} , является вектор рассеяния \mathbf{H} :

$$D = \frac{1}{|\mathbf{H}|}. \quad (\text{I.1})$$

В интеграле (В.10б) подынтегральное выражение $\Phi(\mathbf{H})e^{2\pi i(\mathbf{H}\mathbf{r})}$ — уравнение элементарной стоячей волны спектральной функции в пространстве Фурье (H -пространство), в котором радиусом-вектором является вектор рассеяния \mathbf{H} , а вектор \mathbf{r} — волновой вектор. Различие в знаках степеней у экспонент (+) и (−) указывает на то, что волновые векторы соответствующих волн направлены в противоположные стороны.

Формулы (В.10а) и (В.10б) симметричны относительно векторов \mathbf{r} и \mathbf{H} и функций $\rho(\mathbf{r})$ и $\Phi(\mathbf{H})$. Интеграл Фурье (В.10а) отображает функцию $\rho(\mathbf{r})$, заданную в r -пространстве в функцию $\Phi(\mathbf{H})$ в H -пространстве. Интеграл Фурье (В.10б) выполняет обратную операцию, а именно, функцию $\Phi(\mathbf{H})$, заданную в H -пространстве, отображает в функцию $\rho(\mathbf{r})$ в r -пространстве.

Отметим, что симметрия взаимно-связанных интегралов Фурье нарушается, если функция $\rho(\mathbf{r})$ описывает физическую величину, обладающую размерностью. Пусть $\rho(\mathbf{r})$ — электронная плотность, измеряемая числом электронов, приходящихся на единицу

объема

$$\rho(r) = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Z}{\Delta v} \right).$$

Размерность электронной плотности $[\rho(r)] = \text{эл}/\text{Å}^3$, тогда как размерность ее спектральной функции будет просто число электронов

$$[\Phi(H)] = \text{эл.}$$

2. Связь r -, H -, и R -пространств

Пусть r -пространство является пространством объекта. Если объект — твердое тело, то система координат r -пространства жестко связана с твердым телом. В кристалле это будет кристаллографическая система координат. Размерность длины в r -пространстве $[L]$. Размерность длины в H -пространстве (пространстве Фурье) $[L^{-1}]$, и оно является *обратным пространством* по отношению к r -пространству. Пространством, обратным H -пространству, является, очевидно, r -пространство. Эти пространства взаимно обратны и при фурье-преобразованиях одно пространство преобразуется в другое.

Возьмем в r - и H -пространствах тройки основных векторов \mathbf{a}_k и \mathbf{a}_l^* , определяющих в общем случае косоугольные системы координат с анизотропной метрикой (длины осевых масштабов для разных осей координат различны). Исходя из симметрии интегралов (В.10а) и (В.10б), свяжем основные векторы r - и H -пространств симметричными соотношениями¹

$$(\mathbf{a}_k \mathbf{a}_l^*) = \delta_{kl} \quad (k, l = 1, 2, 3), \quad (I.2)$$

где δ_{kl} — символ Кронекера ($\delta_{ll} = 1$; $\delta_{kl} = 0$ при $k \neq l$). Девяти соотношений (I.2) достаточно для определения компонент основных векторов одного пространства по девяти компонентам основных векторов другого пространства. Действительно, шесть соотношений типа $\delta_{kl} = 0$ определяют направления векторов \mathbf{a}_k и \mathbf{a}_l^* друг относительно друга. Из этих соотношений следует перпендикулярность основных векторов одного пространства координатным плоскостям другого пространства:

$$\mathbf{a}_1^* = \alpha_1 [\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3], \quad \mathbf{a}_2^* = \alpha_2 [\mathbf{a}_3 \mathbf{a}_1], \quad \mathbf{a}_3^* = \alpha_3 [\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2]; \quad (I.3a)$$

здесь α_i — множители пропорциональности. Три соотношения типа $\delta_{ll} = 1$ нормируют длины векторов. Из первого соотношения находим

$$\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_1^* = \alpha_1 (\mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3]) = 1,$$

откуда

$$\alpha_1 = 1/v, \quad (I.4)$$

где v и v^* — объемы параллелепипедов, построенных на тройках основных векторов r - и H -пространств:

$$v = (\mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3]), \quad v^* = (\mathbf{a}_1^* [\mathbf{a}_2^* \mathbf{a}_3^*]). \quad (I.5)$$

В этих формулах возможна циклическая перестановка векторов. Из (I.3а), учитывая (I.4) и равенства $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$, получаем формулы:

$$\mathbf{a}_1^* = \frac{1}{v} [\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3], \quad \mathbf{a}_2^* = \frac{1}{v} [\mathbf{a}_3 \mathbf{a}_1], \quad \mathbf{a}_3^* = \frac{1}{v} [\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2], \quad (I.3б)$$

определяющие векторы \mathbf{a}_i^* по векторам \mathbf{a}_i . Формулы, определяющие \mathbf{a}_i по векторам \mathbf{a}_i^* , очевидно аналогичны (I.3б). Покажем взаимную обратность объемов v и v^* . Запишем скалярное произведение $(\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_1^*) = 1$ в виде

$$1 = (\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_1^*) = \frac{1}{vv^*} [\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3] [\mathbf{a}_2^* \mathbf{a}_3^*],$$

и воспользуемся формулой

$$[\mathbf{ab}][\mathbf{cd}] = (\mathbf{ac})(\mathbf{bd}) - (\mathbf{ad})(\mathbf{bc}).$$

Тогда получим

$$vv^* = (\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_2^*) (\mathbf{a}_3 \mathbf{a}_3^*) - (\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3^*) (\mathbf{a}_3 \mathbf{a}_2^*) = 1. \quad (I.6)$$

Раскроем выражение скалярного произведения (\mathbf{Hr}) , входящего в фазовые множители волн Фурье в формулах (B.10а) — (B.10б). Для этого запишем векторы \mathbf{r} и \mathbf{H} в виде векторных сумм их компонент:

$$\mathbf{r} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3, \quad \mathbf{H} = h_1 \mathbf{a}_1^* + h_2 \mathbf{a}_2^* + h_3 \mathbf{a}_3^*. \quad (I.7)$$

Скалярное произведение этих векторов

$$(\mathbf{Hr}) = h_1 m_1 + h_2 m_2 + h_3 m_3, \quad (I.8)$$

равно сумме парных произведений компонент векторов, где h_i и m_i — любые вещественные числа — текущие координаты точек непрерывных H - и r -пространств.

Теперь становится ясным смысл замены разности волновых векторов \mathbf{k} и \mathbf{k}_0 в выражении амплитуды рассеяния (B.7) на вектор рассеяния \mathbf{H} , который представляет собой вектор пространства Фурье. Эта замена означает перевод трехмерной картины рассеяния, вид которой вообще зависит от ориентации рассеивающего объекта относительно первичного пучка \mathbf{k}_0 в лабораторной системе координат (R -пространство), в пространство Фурье, в которой интенсивность и амплитуда рассеяния (B.9) являются функциями только одного вектора \mathbf{H} . Это упрощает запись и дальнейший анализ дифракционной картины. Переход от пространства Фурье к R -пространству осуществляется с помощью нелинейного соотношения (B.8б).

3. Фурье-трансформанты и симметрия функций

Запишем интеграл Фурье в тригонометрической форме:

$$\Phi(\mathbf{H}) = \int_0^{\infty} \rho(r) \cos 2\pi(\mathbf{H}r) dv_r + \\ + i \int_0^{\infty} \rho(r) \sin 2\pi(\mathbf{H}r) dv_r = \Phi_c(\mathbf{H}) + i\Phi_s(\mathbf{H}). \quad (I.9)$$

Для действительной функции $\rho(r)$ (а функции плотности являются действительными) интеграл Фурье представляет комплексную величину и его можно записать в виде

$$\Phi(\mathbf{H}) = |\Phi(\mathbf{H})| e^{-i\alpha(\mathbf{H})}, \quad (I.10a)$$

где $|\Phi|$ — модуль, α — фаза, определяемые соотношениями

$$|\Phi(\mathbf{H})| = \sqrt{\Phi_c^2(\mathbf{H}) + \Phi_s^2(\mathbf{H})}, \quad \operatorname{tg} \alpha(\mathbf{H}) = \frac{\Phi_s(\mathbf{H})}{\Phi_c(\mathbf{H})}. \quad (I.10b)$$

Следовательно, с каждой точкой пространства Фурье следует связать фазовую плоскость, на которой значение интеграла Фурье $\Phi(\mathbf{H})$ определяется двумя величинами: $\Phi_c(\mathbf{H})$ и $\Phi_s(\mathbf{H})$ или $|\Phi(\mathbf{H})|$ и фазой $\alpha(\mathbf{H})$. Обращенный интеграл Фурье (B.10b) изображает действительную функцию $\rho(r)$; отсюда следует, что в точках, определяемых радиусами-векторами $\pm\mathbf{H}$, значения $\Phi(\mathbf{H})$ являются комплексно-сопряженными:

$$\Phi(-\mathbf{H}) = \bar{\Phi}(\mathbf{H}). \quad (I.11)$$

Для четной функции $\rho(-r) = \rho(r)$, $\Phi_s(\mathbf{H}) = 0$ и интеграл Фурье становится действительным. Для нечетной функции $\rho(-r) = -\rho(r)$, $\Phi_c(\mathbf{H}) = 0$ и интеграл Фурье содержит только мнимую часть. В обоих случаях фазовая проблема сводится к выбору знака (+) или (-) у модулей $|\Phi(\mathbf{H})|$.

На примере гармонической кривой покажем, что в зависимости от выбора начала координат кривую можно описать либо четной, либо нечетной функцией. Так, если начало координат поместить на оси абсцисс в одном из центров симметрии кривой, то гармоническая кривая описывается нечетной функцией $\sin x$, а если начало координат сместить в точку, отвечающую абсциссе максимума, то кривая описывается четной функцией $\cos x$. В этих случаях интеграл Фурье будет соответственно чисто мнимым или действительным. При смещении начала координат в произвольную точку на оси абсцисс интеграл Фурье гармонической кривой будет комплексным и при этом утрачиваются преимущества упрощения вида интеграла Фурье, связанные с симметрией кривой.

4. Фурье-трансформанта конфигурации объектов

Пусть функция $\rho(\mathbf{r})$ задана в объемах $v_1, v_2, \dots, v_m, \dots, v_M$, получаемых подразделением объема V объекта на примыкающие друг к другу объемы v_m (рис. I.1) так, что

$$\sum_{m=1}^M v_m = V,$$

либо образующих дискретную конфигурацию. В каждом объеме v_m одну из точек O_m выберем за начало локальной системы координат, в которой текущий вектор \mathbf{r}_l определяет положение точки L объема v_m . Вектор \mathbf{r}_{ml} связывает эту точку с общим началом координат O , а вектор \mathbf{r}_m соединяет точку O с точкой O_m , так что

$$\mathbf{r}_{ml} = \mathbf{r}_m + \mathbf{r}_l. \quad (\text{I.12a})$$

Функцию плотности объекта $\rho(\mathbf{r})$ запишем как сумму функций плотностей ρ_m объемов v_m :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}_{ml}) = \sum_{m=1}^M \rho_m(\mathbf{r}_l). \quad (\text{I.12б})$$

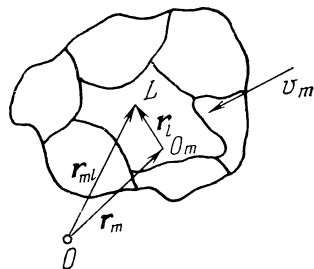


Рис. I.1. Подразделение объема v на сумму объемов v_m .

Пользуясь (I.12a) и (I.12б), запишем трансформанту Фурье объекта в виде

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{H}) &= \int_V \rho(\mathbf{r}_{ml}) e^{-2\pi i(\mathbf{H}\mathbf{r}_{ml})} dv_r = \int_V \rho(\mathbf{r}_m) e^{-2\pi i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_m + \mathbf{r}_l)} dv_r = \\ &= \int_V \sum_{m=1}^M \rho_m(\mathbf{r}_l) e^{-2\pi i(\mathbf{H}\mathbf{r}_m)} \cdot e^{-2\pi i(\mathbf{H}\mathbf{r}_l)} dv_r = \\ &= \sum_{m=1}^M e^{-2\pi i(\mathbf{H}\mathbf{r}_m)} \int_V \rho_m(\mathbf{r}_l) e^{-2\pi i(\mathbf{H}\mathbf{r}_l)} dv_r. \end{aligned}$$

Интегралы, стоящие под знаком суммы, представляют трансформанты Фурье $\Phi_m(\mathbf{H})$ функций плотности объемов v_m . Итак,

$$\Phi(\mathbf{H}) = \sum_{m=1}^M \Phi_m(\mathbf{H}) e^{-2\pi i(\mathbf{H}\mathbf{r}_m)}. \quad (\text{I.13})$$

Отсюда следует, что трансформанта Фурье конфигурации объектов равна сумме трансформант Фурье составляющих объектов, умноженных на фазовые множители, учитывающие разности фаз волн, рассеянных объектами конфигурации.

Применим формулы (I.12) и (I.13) к нахождению фурье-трансформанты кристалла, которую представим как сумму фурье-трансформант элементарных ячеек, составляющих кристалл, а

фурье-трансформанту элементарной ячейки найдем в свою очередь как сумму фурье-трансформант атомов, содержащихся в ячейке. Атом имеет ядро и электронную оболочку. Найдем фурье-трансформанты функций распределения плотностей ядра и электронной оболочки атома.

5. Фурье-трансформанта ядра

а) Покоящееся ядро. Ядро, диаметр которого 10^{-13} см, по сравнению с электронной оболочкой ($\sim 10^{-8}$ см) можно считать точечным и описать распределение его плотности $q(\mathbf{r})$ дельта-функцией Дирака:

$$\begin{aligned} q(\mathbf{r}) &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = 0 & \text{при } \mathbf{r} \neq \mathbf{r}_0; \\ q(\mathbf{r}) &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = \infty & \text{при } \mathbf{r} = \mathbf{r}_0, \end{aligned} \quad (I.14)$$

где \mathbf{r}_0 — радиус-вектор, определяющий положение ядра. Условием возможности фурье-преобразования функции является конечность интеграла от абсолютного значения функции, взятого по всему пространству. Поэтому нормируем соответствующий интеграл функции Дирака:

$$\int_0^{\infty} |\rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)| dv_r = C, \quad (I.14a)$$

где C — некоторая константа (масса ядра).

Поместим начало координат в ядре, тогда $\mathbf{r}_0 = 0$ и (I.14) примет вид

$$\begin{aligned} q(\mathbf{r}) &= \delta(\mathbf{r}) = 0 & \text{при } \mathbf{r} \neq 0; \\ q(\mathbf{r}) &= \delta(\mathbf{r}) = \delta(0) = \infty & \text{при } \mathbf{r} = 0. \end{aligned} \quad (I.15)$$

Условие (I.14a) можно записать в виде

$$\int_0^{\infty} \delta(\mathbf{r}) dv_r = 1, \quad (I.15a)$$

где константа $C = 1$. Функция (I.15) является четной. Ее фурье-трансформанта содержит только косинусный интеграл. При $\mathbf{r} = 0$ $\cos 2\pi(Hr) = 1$. Поэтому фурье-трансформанта покоящегося ядра будет

$$\varphi(H) = 1. \quad (I.15b)$$

Распределение ядерной плотности и ее фурье-трансформанта показаны на рис. I.2, а.

б) Колеблющееся ядро. В кристалле атомы вместе с ядрами совершают тепловые колебания, амплитуды которых достигают $\sim 10\%$ межатомных расстояний, что приводит к «размазыванию» ядерной плотности по конечному объему даже при абсолютном нуле температуры (нулевые колебания). Волновая функция $\psi_n(p\mathbf{r})$ квантового гармонического осциллятора [3, с. 34] пропорциональ-

на выражению

$$\Psi_n(pr) \approx H_n(pr) e^{-1/2 p^2 r^2}, \quad (I.16)$$

где r — смещение ядра из положения равновесия, n — квантовое число, H_n — полином Эрмита. В основном состоянии $n = 0$, $H_0 =$

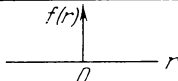
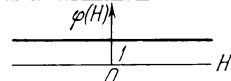
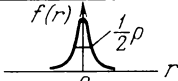
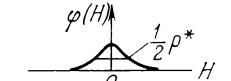
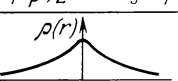

	Пространство объекта	Пространство Фурье
a)	 <p>$f(r) = \delta(r)$ — функция Дирака (ядро)</p> <p>$r \neq 0 \quad \delta(r) = 0$ $r = 0 \quad \delta(0) = \infty$</p> <p>$\int_0^\infty \delta(r) dv_r = 1$</p>	 <p>$\varphi(H) = 1$</p>
б)	 <p>$f(r) = e^{-p^2 r^2}$ — функция Гаусса (осциллятор)</p> <p>$\int_0^\infty f(r) dv_r = \frac{1}{p} ; \frac{1}{2} p$ — полуширина кривой</p>	 <p>$\varphi(H) = e^{-p^{*2} H^2}$ — функция Гаусса</p> <p>$p^* = 1/p$</p>
в)	 <p>$\rho(r) = e^{-p r }$ — экспонента (атом водорода)</p>	 <p>$f(H) = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{2\pi H}{p}\right)^2}}$</p>

Рис. I.2. Фурье-трансформанты: а) δ -функции, б) функции Гаусса, в) экспоненциальной функции.

$= 1$ и распределение ядерной плотности, пропорциональное квадрату модуля волновой функции

$$q(r) = |\psi_0(pr)|^2 = e^{-p^2 r^2}, \quad (I.16a)$$

описывается функцией Гаусса, полуширина которой равна $1/2p$. Ее фурье-трансформанта $\varphi(H)$ — также функция Гаусса

$$\varphi(H) = e^{-p^{*2} H^2} = e^{-H^2/p^2}, \quad (I.16б)$$

имеет обратное значение полуширины. Полуширины обеих функций удовлетворяют условию $pp^* = 1$. Чем больше размазывание ядерной плотности, тем меньше полуширина изображающей ее функции в пространстве Фурье (рис. I.2, б).

6. Фурье-трансформанта электронной плотности атома

Электронная плотность сферически-симметричного атома $\rho(r) = \rho(r)$ является функцией только длины радиуса-вектора r , а ее фурье-трансформанта $f(H)$ из-за сферической симметрии H -про-

пространства будет функцией длины радиуса-вектора H . Возьмем сферическую систему координат (r, α, β) , в которой вектор H направим вдоль линии, соединяющей полюсы, и условимся широту α отсчитывать от одного из полюсов. В таком случае скалярное произведение $(Hr) = Hr \cos \alpha$, а элемент объема

$$dv_r = r^2 \sin \alpha \, d\alpha \, d\beta \, dr.$$

В сферической системе координат фурье-трансформанту сферически-симметричной функции, в рассматриваемом случае электронной плотности атома, можно представить как произведение трех интегралов с разделенными переменными:

$$f(H) = \int_0^{\infty} \rho(r) e^{-2\pi i(Hr)} dv_r = \int_0^{\infty} \rho(r) r^2 dr \int_0^{\pi} e^{-2\pi i Hr \cos \alpha} \sin \alpha \, d\alpha \int_0^{2\pi} d\beta.$$

Сферическая симметрия r -пространства позволяет выполнить интегрирование по углам α, β . Для интегрирования по α введем новую переменную χ :

$$\chi = -\cos \alpha, \quad d\chi = \sin \alpha \, d\alpha;$$

тогда получим

$$f(H) = \int_0^{\infty} 2\pi r^2 \rho(r) dr = \int_{-1}^{+1} e^{2\pi i Hr \chi} d\chi = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin 2\pi Hr}{2\pi Hr} dr.$$

Введем функцию $u(r)$ радиального распределения плотности

$$u(r) = 4\pi r^2 \rho(r), \quad (I.17)$$

характеризующую электронную плотность в сферическом слое, заключенном между радиусами r и $r + dr$, и запишем фурье-трансформанту электронной плотности атома в окончательном виде:

$$f(H) = \int_0^{\infty} u(r) \frac{\sin \gamma r}{\gamma r} dr, \quad (I.18a)$$

где γ — величина, пропорциональная длине вектора пространства Фурье

$$\gamma = 2\pi H. \quad (I.18b)$$

В структурном анализе (I.18a) обычно называют *атомным фактором*; более точно — это атомная амплитуда рассеяния.

Для выполнения интегрирования по r нужно задать функцию электронной плотности атома $\rho(r)$. Соответствующие функции можно найти из решения уравнения Шредингера. Волновая функция водородоподобного атома в основном состоянии $1s$ описывается экспонентой вида [3, с. 65]

$$\psi_{1s} = C_0 e^{-r/a}, \quad (I.19)$$

где C_0 — постоянная, определяемая из условия нормировки волновой функции, a — радиус первой боровской орбиты $a = \hbar^2/me^2Z$. Здесь m и e — масса и заряд электрона, Z — порядковый номер ядра. Для атома водорода ($Z = 1$) $a = a_0 = 0,53 \cdot 10^{-8}$ см. Электронная плотность является экспоненциальной функцией:

$$\rho(r) = |\psi_{1s}|^2 = C_0^2 e^{-2r/a} = C_0^2 e^{-pr}, \quad (I.20)$$

где

$$p = \frac{2Z}{a_0}. \quad (I.20a)$$

Фурье-трансформанта экспоненты будет [В.2, с. 304] функцией вида

$$f(H) = \frac{1}{\sqrt{1 + (\gamma/p)^2}}. \quad (I.20б)$$

Графики функций электронной плотности (I.20) и атомной амплитуды рассеяния (I.20б) показаны на рис. I.2, в. Убывание атомной амплитуды рассеяния с увеличением H и соответственно угла рассеяния $\eta = 2\theta$ обусловлено внутриатомной интерференцией. При увеличении заряда ядра в 10 раз радиус первой боровской орбиты, равный наиболее вероятному расстоянию нахождения электрона от ядра, уменьшается в 100 раз и составляет $\sim 0,005$ Å. Распределение электронного облака приближается к виду, характеризуемому δ -функцией. При больших значениях Z и соответственно параметра p , вторым членом под знаком корня в фурье-трансформанте (I.20б) можно пренебречь. Значение трансформанты при этом стремится к единице: $f(H) \rightarrow 1$ (ср. рис. I.2, а).

Атомные амплитуды рассеяния рассчитаны с определенной степенью точности для атомов практически всех химических элементов. Таблицы соответствующих данных (в масштабе $\frac{1}{2} H = \frac{\sin \theta}{\lambda}$) можно найти во многих руководствах и справочниках по рентгеноструктурному анализу (см., например, [4]).

7. Фурье-трансформанты функций с особыми точками

На рис. I.3, а показан объект, плотность которого $\rho(x)$ меняется по линейному закону, описываемому кривой, которая имеет форму равнобедренного треугольника и включает отрезки оси x от $-\infty$ до $+\infty$, за вычетом отрезка от $-a$ до $+a$ (основание треугольника). В точках с абсциссами $x = \pm a$ первая производная функции плотности претерпевает разрыв. Фурье-трансформанта треугольника представляет собой функцию вида $(\sin y/y)^2$, описываемую кривой с затухающими положительными осцилляциями.

На рис. I.3, б показан объект, плотность которого на протяжении всей оси x от $-\infty$ до $+\infty$ равна нулю, за исключением отрезка, заключенного между точками с абсциссами $x = \pm 1/2a$,

для которого она имеет постоянное значение, $\rho(x) = 1$. В точках $x = x_0 = \pm 1/2 a$ функция $\rho(x)$ испытывает разрывы непрерывности I рода. Это значит, что при подходе к точкам $x = x_0$ справа и слева, соответствующие ветви кривой, изображающей функцию $\rho(x)$, стремятся к определенным предельным значениям $f(+x_0)$ и $f(-x_0)$. В точках разрыва функция изменяется скачком. Величина скачка в точке разрыва равна разности предельных значений

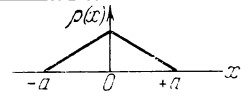
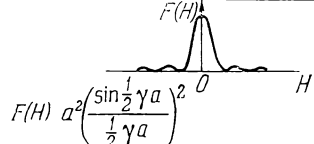
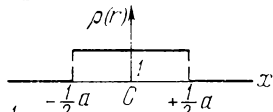
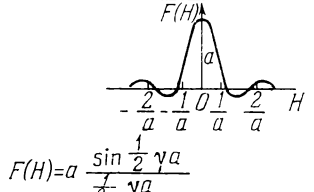
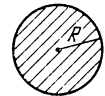
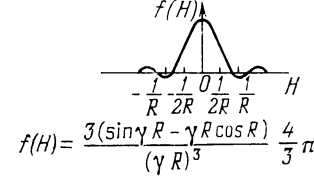
	Пространство объекта	Пространство Фурье
а)	 <p> $\rho(x) \uparrow$ x $-a$ 0 $+a$ </p> <p> $x < a$ $\rho(x) = a - x$ $x > a$ $\rho(x) = 0$ </p>	 <p> $F(H) \uparrow$ H 0 </p> <p> $F(H) = a^2 \left(\frac{\sin \frac{1}{2} \gamma a}{\frac{1}{2} \gamma a} \right)^2$ </p>
б)	 <p> $\rho(x) \uparrow$ x $-\frac{1}{2} a$ 0 $\frac{1}{2} a$ </p> <p> $x < \frac{1}{2} a$ $\rho(x) = 1$ $x \geq \frac{1}{2} a$ $\rho(x) = 0$ </p>	 <p> $F(H) \uparrow$ H $-\frac{2}{a}$ $-\frac{1}{a}$ 0 $\frac{1}{a}$ $\frac{2}{a}$ </p> <p> $F(H) = a \frac{\sin \frac{1}{2} \gamma a}{\frac{1}{2} \gamma a}$ </p>
в)	 <p>Шар</p> <p> $r \leq R$ $\rho(r) = 1$ <i>плотности</i> $r > R$ $\rho(r) = 0$ <i>радиуса R</i> </p>	 <p> $F(H) \uparrow$ H $-\frac{1}{R}$ $-\frac{1}{2R}$ 0 $\frac{1}{2R}$ $\frac{1}{R}$ </p> <p> $f(H) = \frac{3(\sin \gamma R - \gamma R \cos R)}{(\gamma R)^3} \frac{4}{3} \pi R^3$ </p>

Рис. 1.3. Фурье-трансформанты функций с особыми точками: а) функция с разрывом первой производной (треугольник), б) функция с разрывом I рода (плато), в) функция с разрывом I рода (однородный шар).

$f(+x_0) - f(-x_0)$. В рассматриваемом случае скачки равны соответственно $+1$ и -1 . Функции, удовлетворяющие изложенному условию, называются кусочно-непрерывными.

Фурье-трансформанта «прямоугольника» (он не имеет вертикальных боковых сторон) является функцией вида $\sin y/y$ и изображается синусоидой, совершающей осцилляции, затухающие по закону гиперболы. Осцилляции фурье-трансформанты $F(H)$ около оси абсцисс, с положительными и отрицательными значениями ординат, обусловлены волнами разрыва.

Фурье-трансформанта рассмотренного вида

$$F(H) = \frac{\sin y}{y} = \frac{\sin \frac{1}{2} \gamma a}{\frac{1}{2} \gamma a} = \frac{\sin \pi H a}{\pi H a}$$

описывает как рассеяние на объекте, плотность которого отлична от нуля на отрезке длины a , так и дифракцию Фраунгофера от

щели ширины a в непрозрачном экране [5]. Для бесконечно узкой щели или точечного объекта ($a = 0$) получаем $F(H) = 1$, что в R -пространстве соответствует сферической волне.

Рассмотрим теперь шар радиуса R (см. рис. I.3, e), плотность которого постоянна $\rho(r) = 1$ и изменяется скачком на поверхности шара до значения $\rho(r) = 0$ ($r > R$). Точки поверхности шара являются точками разрыва функции плотности I рода. Фурье-трансформанту шара $f(H) = f(\gamma)$, где γ определяется (I.18б), находим по формуле (I.18а), при $u(r) = 4\pi r^2$ и верхнем пределе интегрирования, равном радиусу шара. После небольших преобразований получаем

$$f(\gamma) = \frac{4\pi}{\gamma} \int_0^R r \sin(\gamma r) dr \equiv \frac{4\pi}{\gamma^3} \int_0^{X, \gamma} x \sin x dx,$$

где $x = \gamma r$ и $X = \gamma R$. Интегрируя по частям, находим $\int x \sin x dx = \sin x - x \cos x$. Отсюда

$$f(\gamma) = \frac{4\pi}{\gamma^3} (\sin \gamma R - \gamma R \cos \gamma R) = \frac{3(\sin \gamma R - \gamma R \cos \gamma R)}{(\gamma R)^3} V_0, \quad (I.21a)$$

V_0 — объем шара. Фурье-трансформанта шара (I.21а), линейное сечение которой показано на рис. I.3, e справа, представляет собой сферически-симметричную функцию, совершающую при увеличении γ быстро затухающие осцилляции около оси H . Нулевые значения функции при $X_n = \gamma_n R$ определяются из трансцендентного уравнения

$$\operatorname{tg} X_n = X_n, \quad (I.21б)$$

решение которого можно найти в математических справочниках [7, с. 47]. Из положения первого минимума $\gamma_1 R = 4,49$, пользуясь формулой (B.8б), находим

$$\sin \vartheta_1 = 0,357 \frac{\lambda}{R}, \quad (I.21в)$$

где $2\vartheta_1$ — угол рассеяния, под которым будет наблюдаться первый максимум интенсивности при дифракции излучения с длиной волны λ на шаре радиуса R . При больших значениях радиуса шара ($R \gg \lambda$) осцилляции фурье-трансформанты, — волны разрыва, — стягиваются в область столь малых углов рассеяния, что сливаются с первичным пучком.

Дельта-функция Дирака (см. рис. I.2, a) изменяется скачком в точке $r_0 = 0$. Ее фурье-трансформанту $\varphi(H) = 1$ можно рассматривать как бесконечно широкую спектральную линию, осцилляции и волны разрыва которой находятся в бесконечности.

В качестве примера, иллюстрирующего возможное использование фурье-преобразования шара, укажем, что шаром постоянной плотности в k -пространстве импульсов описывается распределение электронов электронного газа. Фурье-преобразование этого

шара позволяет по положению нулей функции фурье-образа с высокой степенью точности определять параметры поверхности Ферми [8].

8. Фурье-трансформанта элементарной ячейки

Пусть элементарная ячейка (параллелепипед объема v) содержит n атомов. Фурье-трансформанту элементарной ячейки $F(\mathbf{H})$ можно записать как в интегральной форме,

$$F(\mathbf{H}) = \int_v \rho(\mathbf{r}) e^{-2\pi i(\mathbf{H}\mathbf{r})} dv, \quad (1.22a)$$

так и в векторной форме, пользуясь выражением (1.13) для фурье-трансформанты конфигурации объектов

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{H}) e^{-2\pi i(\mathbf{H}\mathbf{r}_j)}. \quad (1.22b)$$

Здесь $f_j(\mathbf{H})$ — фурье-трансформанта j -го атома, \mathbf{r}_j — векторы, определяющие положение атомов в ячейке.

Фурье-трансформанту элементарной ячейки $F(\mathbf{H})$ в структурном анализе называют *структурной амплитудой*. Именно она содержит информацию о положении, координатах и типе атомов, образующих структуру кристалла.

9. Фурье-трансформанта конечного кристалла

Периодичность структуры кристалла позволяет построить кристалл параллельным прикладыванием друг к другу одинаковых элементарных параллелепипедов (элементарных ячеек). Положение ячеек друг относительно друга определяется вектором пространственной решетки

$$\mathbf{r}_{m_l} = n_l \mathbf{a}_l = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3, \quad (1.23a)$$

где m_l — целочисленные координаты узловых точек решетки

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \dots \pm M_l, \pm \dots \quad (l = 1, 2, 3). \quad (1.23b)$$

Построим кристалл в форме большого параллелепипеда, ребра и грани которого параллельны ребрам и граням образующих его элементарных ячеек. Пусть вдоль осей координат X_l , параллельных ребрам параллелепипеда, укладывается соответственно M_l ячеек. Общее число ячеек в кристалле будет

$$M = \prod_{l=1}^3 M_l = M_1 M_2 M_3, \quad (1.24a)$$

а объем кристалла

$$V = Mv, \quad (1.24b)$$

где v — объем элементарного параллелепипеда (I.5). Влияние (отображение) конечности числа ячеек M_l и формы кристалла на вид его фурье-трансформанты $\Phi_M(\mathbf{H})$ рассмотрим несколько позже. Запишем фурье-трансформанту кристалла, как фурье-трансформанту конфигурации составляющих его элементарных ячеек. Пользуясь (I.13), получим

$$\Phi_M(\mathbf{H}) = F(\mathbf{H}) \sum_{m_l}^M e^{-2\pi i(\mathbf{H} \mathbf{r}_{m_l})} = F(\mathbf{H}) \phi_M(\mathbf{H}), \quad (\text{I.25})$$

где $F(\mathbf{H})$ — фурье-трансформанта элементарной ячейки, одинаковая для всех ячеек, вынесена за знак суммы, \mathbf{r}_{m_l} — вектор пространственной решетки, пробегающий значения по всем M ячейкам в объеме V рассматриваемого конечного кристалла.

Лауэвская сумма в (I.25), обозначенная $\phi_M(\mathbf{H})$, это фурье-трансформанта пространственной решетки, узловые точки которой описываются δ -функцией с весами, нормированными к единице. Пользуясь (I.8), запишем фурье-трансформанту пространственной решетки в виде произведения трех однотипных фурье-трансформант линейно-независимых одномерных решеток, различающихся только числом узлов M_l :

$$\begin{aligned} \phi_M(\mathbf{H}) &= \sum_{m_l=1}^M e^{-2\pi i(\mathbf{H}_l \mathbf{r}_{m_l})} = \sum_{m_1=1}^{M_1} \sum_{m_2=1}^{M_2} \sum_{m_3=1}^{M_3} e^{-2\pi i(h_1 m_1 + h_2 m_2 + h_3 m_3)} = \\ &= \sum_{m_1=1}^{M_1} e^{-2\pi i h_1 m_1} \sum_{m_2=1}^{M_2} e^{-2\pi i h_2 m_2} \sum_{m_3=1}^{M_3} e^{-2\pi i h_3 m_3} = \\ &= \phi_{M_1}(h_1) \phi_{M_2}(h_2) \phi_{M_3}(h_3) = \prod_{l=1}^3 \phi_{M_l}(h_l) \quad (l = 1, 2, 3). \quad (\text{I.26}) \end{aligned}$$

10. Фурье-трансформанта линейной цепочки

Бесконечная линейная решетка имеет два семейства центров симметрии (рис. I.4, б). Центры симметрии одного семейства расположены в узлах решетки, а другого — в центрах интервалов между узлами. Конечная линейная цепочка имеет единственный центр симметрии, лежащий при нечетном числе узлов $M = 2M' + 1$ в центральном узле цепочки, а при четном $M = 2M'$ — в середине центрального интервала.

Начало координат поместим в центре симметрии цепочки (рис. I.4, а), которая в этом случае описывается четной функцией. Ее фурье-трансформанта представляет собой сумму косинусов — гармоник, при нечетном числе узлов $M = 2M' + 1$ вида (для четного M конечный результат получается тот же)

$$\begin{aligned} \phi_M(h) &= 1 + 2 \sum_{m=1}^{M'} \cos m\gamma = \\ &= 1 + 2(\cos \gamma + \cos 2\gamma + \dots + \cos M'\gamma) = 1 + 2X, \quad (\text{I.27a}) \end{aligned}$$

где $\gamma = 2\pi h$. Коэффициенты у всех членов суммы X равны единице и при неограниченном возрастании числа членов $M' \rightarrow \infty$ получаем расходящийся тригонометрический ряд. В этом отличие суммы (1.27а) от аналогичной суммы и ряда Фурье, коэффициенты

Пространство объекта

Пространство Фурье

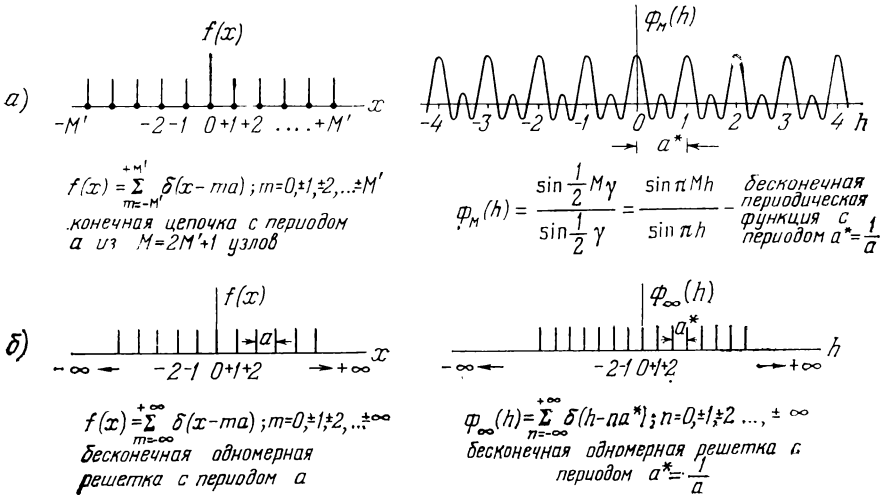


Рис. 1.4. Фурье-трансформанты: а) конечной цепочки из M узлов, б) бесконечной одномерной решетки с периодом a .

которого должны стремиться к нулю при $m \rightarrow \infty$. Для нахождения суммы X используем следующий прием (другой способ вывода см. [5]). Выпишем цепочку тригонометрических тождеств для последовательно возрастающих значений m :

$$\begin{aligned}
 m \quad & 2 \cos m\gamma \cdot \cos \gamma = \cos(m+1)\gamma + \cos(m-1)\gamma, \\
 1 \quad & 2 \cos \gamma \cdot \cos \gamma = \cos 2\gamma + 1, \\
 2 \quad & 2 \cos 2\gamma \cdot \cos \gamma = \cos 3\gamma + \cos \gamma, \\
 & \dots \\
 & \dots \\
 M' \quad & 2 \cos M'\gamma \cdot \cos \gamma = \cos(M'+1)\gamma + \cos(M'-1)\gamma.
 \end{aligned}$$

Складывая раздельно левые и правые части написанных равенств и производя простые алгебраические преобразования, получим

$$2X \cos \gamma = 2X + (1 - \cos \gamma) + \cos(M'+1)\gamma - \cos M'\gamma,$$

откуда

$$X = -\frac{1}{2} + \frac{\sin \frac{1}{2}(2M'+1)\gamma \cdot \sin \frac{1}{2}\gamma}{2 \sin^2 \frac{1}{2}\gamma} = -\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\sin \frac{1}{2} M'\gamma}{\sin \frac{1}{2}\gamma} \right).$$

Подставляя это выражение X в (I.27a), приводим трансформанту Фурье цепочки к виду $\sin My/\sin y$:

$$\Phi_M(h) = \frac{\sin^{1/2} M\gamma}{\sin^{1/2} \gamma} = \frac{\sin \pi Mh}{\sin \pi h}. \quad (\text{I.27б})$$

В предельном случае $M = 1$ из (I.27б) получаем $\Phi_1(h) = 1$, что совпадает со значением фурье-трансформанты (I.15б) для точечного центра и описывает в пространстве объекта сферическую волну. В общем случае при $M > 1$ фурье-трансформанта конечной цепочки (I.27б) является периодической функцией координаты h (см. рис. I.4, а). Числитель в (I.27б) определяет как координаты h_0 нулевых значений трансформанты, так и координаты h_e побочных экстремальных значений осцилляций из соотношений

$$\left. \begin{aligned} \sin \pi M h_0 &= 0, & h_0 &= \frac{2p}{2M}, \\ \sin \pi M h_e &= \pm 1, & h_e &= \frac{2p+1}{M} \end{aligned} \right\} p = 0, 1, \dots, (M-1). \quad (\text{I.28а})$$

В узловых точках обратной решетки $h = n$ одновременно с числителем обращается в нуль и знаменатель функции (I.27б). Для раскрытия возникающей неопределенности типа 0/0 ищем предельное значение функции при $h \rightarrow 0$:

$$\Phi_M(0) = \lim_{h \rightarrow 0} \left(\frac{\sin \pi M h}{\sin \pi h} \right) \rightarrow \left(\frac{\pi M h}{\pi h} \right) = M. \quad (\text{I.28б})$$

Следовательно, ординаты главных пиков растут с увеличением числа звеньев цепочки, а ширина основания пиков, равная расстоянию между соседними нулями функции

$$2\Delta h = \frac{2}{M}, \quad (\text{I.28в})$$

уменьшается. При достаточно большом M ($\sim 10^3$) отношение полуширины пика Δh (ширина пика на половине его высоты)

$$\Delta h = \frac{1}{M} \quad (\text{I.28г})$$

к его высоте

$$\frac{\Delta h}{M} = \frac{1}{M^2} \quad (\text{I.28д})$$

мало ($\sim 10^{-6}$). Такой пик с достаточной точностью можно аппроксимировать равнобедренным треугольником, площадь которого

$$S = \frac{1}{2} \frac{2}{M} M = 1 \quad (\text{I.28е})$$

не зависит от числа рассеивающих центров.

Для бесконечной одномерной решетки ($M \rightarrow \infty$) трансформанта Фурье представляет периодическую δ -функцию Дирака, транс-

ляционная симметрия которой описывается обратной одномерной решеткой (рис. I.4, б) с периодом $a^* = 1/a$, где a — период решетки в пространстве объекта. Конечное число M периодов цепочки проявляется в расширении узлов обратной решетки, которые из точек превращаются в области (отрезки) с распределением спектральной плотности, определяемым профилем главного пика (рис. I.5). При уменьшении M полуширина пика Δh растет по закону гиперболы (I.28г) (дифракционное расширение).

11. Интенсивность спектра дифракционной решетки

Интенсивность спектра I_M пропорциональна $|\Phi_M|^2$. Ее можно выразить через двойную лауэвскую сумму и через интерференционную функцию. Для конечного кристалла из (I.25) получаем

$$I_M(\mathbf{H}) = \Phi_M(\mathbf{H}) \cdot \tilde{\Phi}_M(\mathbf{H}) = |F(\mathbf{H})|^2 \sum_{n_1}^M \sum_{n_2}^M e^{-2\pi i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_{m_1} - \mathbf{r}_{n_2})}. \quad (\text{I.29a})$$

Интерференционная функция линейной цепочки из (I.27б)

$$I_M(h) = |\tilde{\Phi}_M(h)|^2 = \frac{\sin^2 \pi M h}{\sin^2 \pi h}. \quad (\text{I.29б})$$

График функции $I_M(h)$ для $M = 5$ показан на рис. I.5. С увеличением M возрастает число побочных максимумов, а их высоты (по-

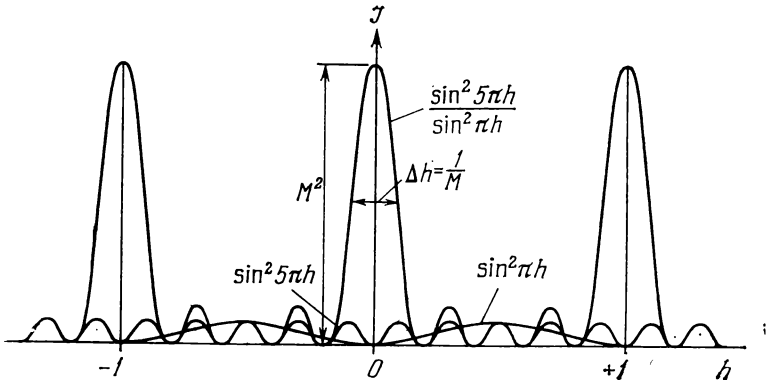


Рис. I.5. Интерференционная функция $I(h)$.

рядка единицы) почти не меняются, тогда как высота главных максимумов (пиков интенсивности) существенно растет:

$$I_M(0) = M^2. \quad (\text{I.30a})$$

Найдем интегральную интенсивность рассеяния цепочки, измеряемую площадью, ограничиваемой интерференционной кривой, включая площади побочных максимумов. Как показывает

расчет [В.2, с. 137]

$$(I_M)_{\text{интегр}} = \int_0^1 \frac{\sin^2 \pi M h}{\sin^2 \pi h} dh = M. \quad (\text{I.30б})$$

Интегральная интенсивность когерентного рассеяния упорядоченной структуры, при расчете которой складываются амплитуды элементарных рассеянных волн, так же как и интегральная интенсивность рассеяния неупорядоченной структуры (газ), при расчете которой складываются интенсивности рассеяния отдельных частиц, пропорциональна числу рассеивающих частиц (закон сохранения энергии рассеянного излучения).

Покажем теперь, что при увеличении числа частиц цепочки интенсивность рассеяния побочных максимумов «перекачивается» в интенсивность главных пиков. Для этого найдем интегральную интенсивность главного пика, измеряемую его площадью. В аппроксимации пика равнобедренным треугольником получим

$$(I_M)_{\text{интегр}} \approx \frac{1}{2} \frac{2}{M} M^2 = M, \quad (\text{I.30в})$$

т. е. значение, совпадающее с (I.30б).

12. Фурье-трансформанта кристалла с точечными дефектами

Согласно принципу Бабине [6, с. 288] картины дифракции на отверстиях в непрозрачном экране и на куске непрозрачного экрана, по форме и размерам совпадающем с отверстием, одинаковы. Дополнительными экранами в смысле Бабине являются в оптике металлическая отражательная и стеклянная прозрачная дифракционные решетки.

В кристалле в качестве отверстий можно рассматривать «вакансии», т. е. незанятые атомами позиции в структуре. Дифракционную картину реального кристалла, содержащего точечные дефекты (в общем случае, помимо вакансий это могут быть атомы замещения и внедрения), можно описать суммой двух фурье-трансформант. Одна трансформанта относится к кристаллу с ненарушенной структурой, эквивалентного по форме, размерам и периодичности рассматриваемому реальному кристаллу, у которого удалены или компенсированы дефекты, нарушающие периодичность. Другая трансформанта относится к дефектам, изъятым из реального кристалла, с амплитудами рассеяния, измененными по фазе на 180° и с сохранением пространственной конфигурации, которые эти дефекты образовывали в реальном кристалле.

Проиллюстрируем сказанное на примере кристалла, содержащего некоторое количество вакансий B (рис. 1.6, a), статистически распределенных в структуре кристалла. Заполним эти вакансии соответствующим числом частиц, эквивалентных частицам A кристалла с ненарушенной периодической структурой

(рис. 1.6, б). Для компенсации добавленных частиц и соответственно их вклада в общее рассеяние кристалла, мы должны построить в пространстве точную конфигурацию дефектов с отрицательными рассеивающими способностями (рис. 1.6, в). Искусственно построенная нами конфигурация из отрицательных дефектов, статистически распределенных в пространстве, даст диффузную картину газового рассеяния, на фоне которой будут видны главные пики

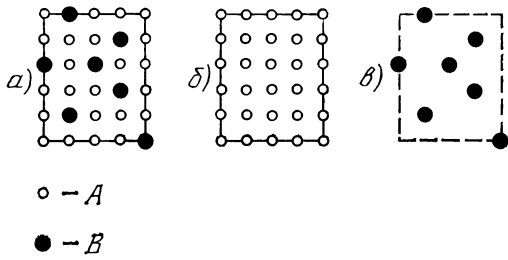


Рис. 1.6. Распределение плотности кристалла: а) с точечными дефектами B , как сумма плотностей; б) идеального кристалла; в) конфигурации дефектов.

интенсивности, определяемые интерференционной функцией регулярной периодической структуры.

13. Интерференционная функция пространственной решетки

Вернемся к кристаллу с ненарушенной структурой. Интенсивность спектра такого кристалла $\mathcal{Y}_M(\mathbf{H})$ пропорциональна квадрату модуля фурье-трансформанты (1.25) пространственной решетки, описывающей трансляционную симметрию кристалла

$$\mathcal{Y}_M(\mathbf{H}) \approx I_M(\mathbf{H}) = |\Phi_M(\mathbf{H})|^2 = |\phi_{M_1}(h_1)|^2 |\phi_{M_2}(h_2)|^2 |\phi_{M_3}(h_3)|^2 = \prod_{l=1}^3 I_{M_l}(h_l). \quad (1.31a)$$

Интерференционная функция пространственной решетки в развернутой форме имеет вид

$$I_M(\mathbf{H}) = \left(\frac{\sin \pi M_1 h_1}{\sin \pi h_1} \right)^2 \cdot \left(\frac{\sin \pi M_2 h_2}{\sin \pi h_2} \right)^2 \cdot \left(\frac{\sin \pi M_3 h_3}{\sin \pi h_3} \right). \quad (1.31б)$$

Главные максимумы функции (1.31б) отвечают произведению главных максимумов образующих ее множителей, что имеет место при одновременном обращении в нуль трех знаменателей, т. е. при выполнении условий

$$h_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \dots \quad (l = 1, 2, 3). \quad (1.32a)$$

Эти условия показывают, что положения главных максимумов интерференционной функции отвечают узлам обратной решетки кристалла, т. е. вектору $\mathbf{H} = h_l \mathbf{a}_l^*$ с целочисленными координатами.

14. Интенсивность дифракционной картины кристалла

Интерференционная функция является непрерывной функцией вектора обратного пространства, и между узлами обратной решетки имеется *диффузный фон* функции, содержащий информацию о нарушениях периодической структуры кристалла. Главные максимумы или *селективные отражения* дифракционного спектра кристалла, из которых идет переход части интенсивности в диффузный фон, в зависимости от нарушений строго периодической структуры кристалла, служат основным источником информации о структурном множителе $|F(\mathbf{H})|^2$ и структурной амплитуде $F(\mathbf{H})$, в которой содержатся данные о функции плотности $\rho(\mathbf{r})$ элементарной ячейки кристалла. Полуширины главных максимумов согласно (I.28г) определяются соотношениями

$$\Delta h_l = \frac{1}{M_l} \quad (l = 1, 2, 3), \quad (\text{I.32б})$$

и их высоты — согласно (I.28б) — произведением

$$\{I_M(\mathbf{H})\}_{\text{макс}} = \prod_{l=1}^3 M_l^2 = M^2. \quad (\text{I.32в})$$

Интегральная интенсивность селективного отражения

$$\{I_M(\mathbf{H})\}_{\text{интегр}} \approx M_1 M_2 M_3 = M$$

пропорциональна числу элементарных ячеек, или объему кристалла $V = Mv$, участвующего в рассеянии. Следовательно, интегральную интенсивность селективных максимумов непоглощающего кристалла ($\mu = 0$) можно записать в виде

$$\{I_M(\mathbf{H})\}_{\text{интегр}} \approx QV, \quad (\text{I.33а})$$

где Q — рассеивающая способность единицы объема кристалла.

15. Форм-фактор кристалла

Конечность размеров кристалла является одним из видов нарушений периодичности и проявляется в расширении узлов обратной решетки. В соответствии со свойствами фурье-преобразования ширина главного максимума Δh_l (I.32б) вдоль оси обратной решетки X_l^* обратно пропорциональна числу ячеек кристалла M_l вдоль оси кристалла X_l . Интенсивность главного максимума $I(\mathbf{H})$ сосредоточена вокруг узла в области, форма и размеры которой определяются формой и размерами кристалла, а распределение интенсивности — интенсивностью спектра плотности кристалла (I.31б). Область, заполняемая главным максимумом интенсивности, описывается векторным соотношением

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_h + \Delta \mathbf{H}, \quad (\text{I.34})$$

где ΔH — вектор, лежащий в пределах профиля главного максимума. Форма изодиффузных

поверхностей (поверхностей равной интенсивности), окружающих узлы обратной решетки, определяется форм-фактором кристалла.

Кристаллу сферической формы отвечают сферические области в пространстве Фурье (рис. 1.7. а): пластинчатому кристаллу — стержни («штабы»), вытянутые вдоль нормали к пластинке (рис. 1.7. б), игольчатому кристаллу — диффузные области в форме пластинок (рис. 1.7. в). Интерференционное расширение максимумов интенсивности растет по закону гиперболы и особенно велико для малых значений M_l , т. е. для кристаллов коллоидальных размеров ($L_l = M_l a_l < 10^{-6}$ см), что можно использовать для определения их средних размеров и формы.

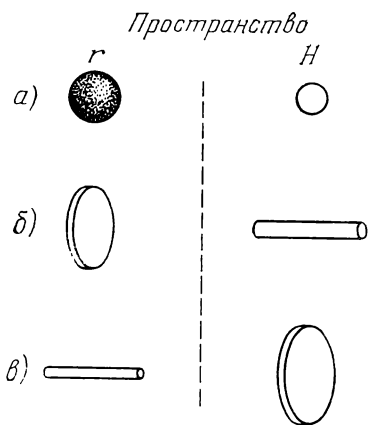


Рис. 1.7. Отображение формы кристалла (r -пространство) в форме узлов обратной решетки (H -пространство).

16. Геометрия дифракционной картины кристалла

В лабораторной системе координат (R -пространство) положение селективных максимумов дифракционной картины кристалла описывается тремя уравнениями Лауэ или формулой Вульфа — Брэгга. Обе формы записи эквивалентны, но вторая, из-за большей простоты и наглядности, используется чаще. Интерференционное уравнение (В.8а) содержит в себе и уравнения Лауэ и формулу Вульфа — Брэгга.

а) Уравнения Лауэ. Умножим левую и правую части уравнения (В.8а), где вектор H — теперь вектор обратной решетки кристалла, скалярно на базисные векторы a_l пространственной решетки кристалла. Получим три уравнения Лауэ:

$$(a_l, k - k_0) = (a_l H) \quad (l = 1, 2, 3). \quad (1.35a)$$

Раскрывая выражения скалярных произведений, получим уравнения Лауэ в обычной скалярной форме:

$$a_l (\cos \alpha_l - \cos \alpha_l^0) = h_l \lambda \quad (l = 1, 2, 3), \quad (1.35б)$$

где α_l^0 и α_l — углы, образуемые соответственно первичным и рассеянным лучом с осью X_l кристалла.

б) Формула Вульфа — Брэгга. На рис. 1.8, а совмещены два пространства, а именно — пространство Фурье, представленное сеткой обратной решетки (для простоты взята квадратная сетка)

и пространство волнового вектора \mathbf{k} излучения. OCE — векторный треугольник $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = -\mathbf{H}_h$, где \mathbf{H}_h — вектор обратной решетки. Из начала координат обратной решетки O откладываем вектор $(-\mathbf{k}_0)$ и находим точку C , которую принимаем за центр сферы OCG радиуса $1/\lambda$ (сфера отражений). Ищем точки пересечения сферы отражения с узлами обратной решетки. При произвольном положении вектора \mathbf{k}_0 таких точек, кроме начала координат, не будет. В этом как раз заключается селективность трехмерной дифракции от периодической структуры. Для получения

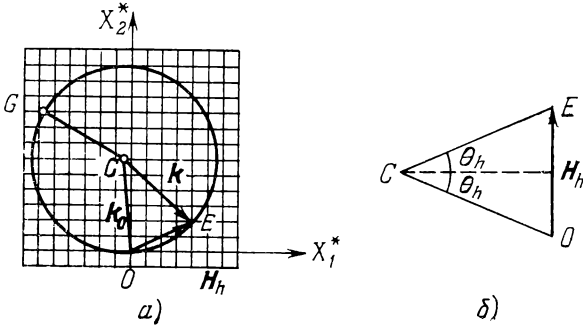


Рис. 1.8. а) Совмещение пространства Фурье кристалла (обратной решетки) с волновым пространством излучения (сферой отражения); б) векторный треугольник, изображающий условие селективного отражения.

отражения нужно повернуть кристалл около какой-либо оси, проходящей через начало координат O (метод вращения или колебания кристалла) или изменить направление первичного луча \mathbf{k}_0 относительно кристалла, т. е. перемещать источник излучения, что, как правило, менее удобно. Изменение взаимной ориентации обратного пространства кристалла (H -пространства) и волнового пространства излучения (k -пространства) позволяет получить пересечение сферы отражения с теми или иными узлами обратной решетки. На рис. 1.8, а такими узлами, лежащими на сфере отражения, будут E и G . Векторы, соединяющие узлы E и G с началом координат, будут векторами обратной решетки, определяющими положение двух селективных максимумов.

Рассмотрим треугольник OCE (рис. 1.8, б), из которого найдем длину основания как сумму проекций двух боковых сторон:

$$|\mathbf{H}_h| = 2|\mathbf{k}| \sin \vartheta_h. \quad (1.36a)$$

Вектор обратной решетки \mathbf{H}_h кристалла обладает двумя свойствами (см. гл. II, п. 9, б): 1) он перпендикулярен к семейству плоскостей кристалла с миллеровскими индексами (h_i) (см. там же, п. 9, а); 2) его длина обратно пропорциональна межплоскостному расстоянию d_h :

$$|\mathbf{H}_h| = 1/d_h. \quad (1.36б)$$

Пользуясь этими свойствами, из (1.36а) находим

$$\lambda = 2d_h \sin \vartheta_h \quad (1.36в)$$

— формулу Вульфа — Брэгга.

Из построения рис. 1, 8, б следует свойство взаимности волновых векторов, заключающееся в том, что любой из векторов \mathbf{k} можно выбрать за направление первичного луча, тогда остальные укажут направления отраженных лучей.

17. Фурье-трансформанта поликристалла

Будем поворачивать обратную решетку кристалла около начала координат, равномерно варьируя три вращательные степени свободы твердого тела и осуществляя, таким образом, все возможные ориентации кристалла в пространстве. Концы векторов обратной решетки \mathbf{H}_h , соединяющие узлы решетки с началом координат, опишут при этом бесконечный ряд концентрических сфер, задаваемых последовательностью их радиусов:

$$H_1, H_2, H_3, \dots, \quad (1.37а)$$

где H_1 — расстояние до ближайшего к началу координат узла. Радиусы сфер определяются длиной вектора обратной решетки:

$$|H_h| = |h_1 a_1^* + h_2 a_2^* + h_3 a_3^*|, \quad (1.37б)$$

и меняются дискретно при изменении целочисленных индексов h_l .

Описанная последовательность концентрических сфер в обратном пространстве является фурье-трансформантой поликристалла с хаотически неупорядоченной ориентацией кристалликов в R -пространстве.

Глава II

СИММЕТРИЯ И ГЕОМЕТРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПРОСТРАНСТВА

1. Симметрия

Одним из характерных признаков кристаллов является их симметрия. *Симметрией* называется свойство бесконечного пространства или его конечной области (фигуры, тела) *совмещаться* самим с собой после выполнения некоторых преобразований или операций S , называемых *преобразованиями* или *операциями симметрии*. Пространством может быть не только пространство Евклида, но и любое физическое пространство, например, поля тяготения, электрических зарядов и т. д., анизотропные кристаллические пространства и их части — кристалл, упруго-напряженные пластинки и т. п.

Симметрия представляет собой обобщение понятия равенства. В геометрии равными называются два тела (фигуры), у которых равны расстояния между соответственными точками

$$r_{12}^{\prime} = r_{12}. \quad (\text{II.1})$$

Условию (II.1) удовлетворяют два просто равных тела, различающиеся положением в пространстве, например, две одинаковые левые перчатки), которые в общем случае можно совместить друг с другом одним *винтовым движением*, т. е. *параллельным переносом* вдоль некоторой прямой и *поворотом* около этой прямой (теорема Шаля [1]). В частных случаях такое совмещение осуществляется либо параллельным переносом, либо простым поворотом около оси. Таким образом, движения тела без деформаций представляют преобразования симметрии.

Условию (II.1) удовлетворяют также два тела, равных друг другу зеркально, например, левая и правая перчатки (рис. II. 1, в), которые преобразуются и совмещаются друг с другом после *отражения* в зеркале. Зеркально-симметричными являются правая и левая системы координат (рис. II.1, з).

Алгебра и физика позволяют включить в критерий равенства дополнительные признаки: знак или заряд тела, его цвет и т. д.

Так возникла черно-белая симметрия А. В. Шубникова, названная первоначально «антисимметрией» [2]. Черно-белую симметрию иллюстрируют черные и белые перчатки (рис. II.2). Для совмещения левой белой перчатки с правой черной нужно совершить две операции: отражение в зеркале и изменение цвета.

Одна из областей применения черно-белой симметрии в физике — коллинеарные дипольные, электрические и магнитные структуры сегнето- и антисегнетоэлектриков, ферро- и антиферромагнетиков, для которых операция изменения цвета (знака) означает изменение на 180° направления электрического диполя или магнитного момента.

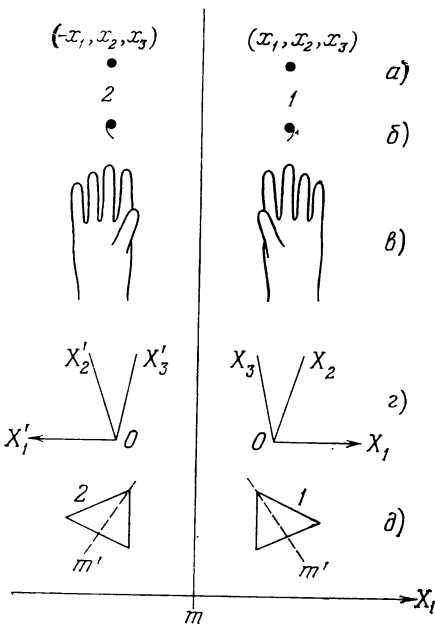


Рис. II.1. Отражение в зеркальной плоскости m : а) геометрической точки, б) «запятой», в) правой и левой перчаток, г) правой и левой системы координат, д) фигуры (равнобедренный треугольник), имеющей плоскость симметрии m' .



Рис. II.2. Черные и белые перчатки, иллюстрирующие черно-белую симметрию.

2. Преобразования и элементы симметрии

К преобразованиям симметрии S относятся преобразования координат, сохраняющие инвариантность расстояний между двумя произвольно выбранными точками тела:

$$|r'| = |S(r)| = |r|, \quad (II.2)$$

если после выполнения этих преобразований происходит самосовмещение тела. Преобразования (II.2) принадлежат к группе линейных преобразований. Связь между координатами x'_i и x_j дается матрицей с постоянными коэффициентами вида

$$\begin{matrix} x_1 & x_2 & x_3 \\ x'_1 & a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ x'_2 & a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ x'_3 & a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{matrix} \quad (II.3)$$

Преобразования (II.3) в общем случае описывают *однородные деформации*, при которых прямые и плоскости преобразуются соответственно в прямые и плоскости. Требование (II.4) означает, что преобразования координат должны быть *ортогональными*, не изменяющими ни углов между прямыми (ортогональная система координат остается ортогональной), ни масштаба ($r_1^2 = r^2$). Условие ортогональности имеет вид [3, с. 51]

$$|a_{ik}|^2 = 1, \quad (\text{II.4})$$

где $|a_{ik}|$ — детерминант, составленный из коэффициентов матрицы (II.3). Из (II.4) получаем

$$|a_{ik}| = \pm 1. \quad (\text{II.5})$$

Знак (+) означает, что преобразование не меняет типа системы координат, а знак (—) — что преобразование меняет тип системы координат; правая система при этом переходит в левую систему и наоборот.

Первичным преобразованием симметрий является отражение в плоскости [4, с. 57]. Пусть m (рис. II.1, а) — след зеркальной плоскости симметрии, перпендикулярной к плоскости чертежа. При отражении в плоскости m точка 1 преобразуется в точку 2. Следующее отражение преобразует точку 2 в исходную точку 1. Отражение в плоскости — симметрическое преобразование, состоящее из двух элементарных операций отражений. При неограниченном числе отражений точки 1 и 2 преобразуются друг в друга. Порядок или кратность операции отражения в плоскости равна двум.

Выберем плоскость m за координатную плоскость (X_2X_3), а ось X_1 направим по нормали к плоскости m . Тогда координаты группы двух симметрически эквивалентных точек, преобразующихся друг в друга отражением в координатной плоскости (X_2X_3), будут

$$1) (x_1, x_2, x_3); \quad 2) (-x_1, x_2, x_3). \quad (\text{II.6})$$

Отражение (инверсия) в центре симметрии i является более сложным преобразованием симметрии. Его можно представить как результат отражений в трех взаимно перпендикулярных плоскостях. При отражении точки 1 в каждой из этих плоскостей изменяется знак у соответствующей координаты. Поэтому координаты симметрически эквивалентной точки 2, получаемой путем инверсии в начале координат, равны координатам точки 1 с измененными знаками:

$$1) (x_1, x_2, x_3); \quad 2) (-x_1, -x_2, -x_3), \quad (\text{II.7a})$$

или, в векторной форме,

$$\mathbf{r}_2 = -\mathbf{r}_1, \quad (\text{II.7б})$$

откуда видно, что отражения в трех ортогональных друг к другу плоскостях эквивалентны инверсии в точке пересечения этих плоскостей, которая является центром симметрии.

В п. 4 показано, что поворот около оси и трансляция эквивалентны отражениям в двух плоскостях.

Преобразования симметрии, не изменяющие тип системы координат, называются преобразованиями I рода, а изменяющие тип системы координат — преобразованиями II рода. Движения тела — повороты и параллельные переносы — примеры преобразований

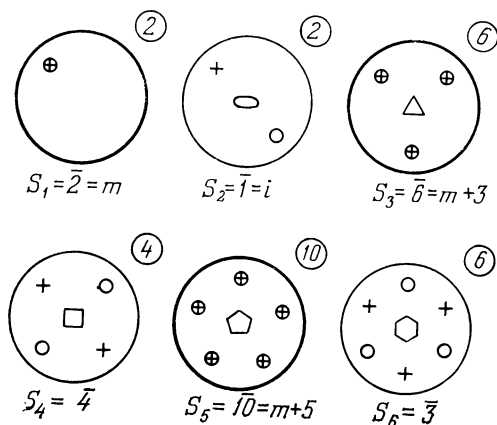


Рис. II.3. Стереографические проекции пучков эквивалентных прямых (нормалей к плоскостям), порождаемых зеркально-поворотными осями симметрии S_n . Направления осей перпендикулярны к плоскости проекции, для проекций с нечетными $n = 1, 3, 5, \dots$ жирные линии кругов показывают наличие экваториальной плоскости симметрии. Пересечение прямых со сферой в северном и южном полушариях отмечены соответственно крестиками и кружками. Обозначения на чертежах осей симметрии и других элементов симметрии см. в [5].

симметрии I рода, отражение в зеркальной плоскости и инверсия в центре симметрии — примеры преобразований симметрии II рода. Четное и нечетное число преобразований симметрии II рода представляют соответственно преобразования симметрии I и II рода.

Плоскость отражения, ось поворота, центр инверсии, вектор переноса (трансляция) — это геометрические образы, с помощью которых можно осуществить соответствующие преобразования симметрии. Эти образы называются *элементами симметрии*.

Приведем обозначения некоторых из элементов симметрии с конечной кратностью: плоскость симметрии (P или m), ось симметрии (C_n или n), зеркально-поворотная ось симметрии (S_n), сочетающая поворот около оси n с отражением в перпендикулярной к ней плоскости m (рис. II.3), инверсионная ось симметрии (\bar{n}), сочетающая поворот около оси n с инверсией в центре симмет-

рии i , лежащем на оси поворота. В скобках даны обозначения элементов симметрии по Шенфлису и международные *).

С помощью стереографических проекций, показывающих пересечение со сферой пучка симметрично-эквивалентных прямых, генерируемых соответствующим преобразованием симметрии (см. рис. II.3), можно установить соответствие между зеркально-поворотными и инверсионными осями симметрии. В частных случаях $S_2 = \bar{2} = m$ и $S_1 = \bar{1} = i$ означают отражение в плоскости и инверсию в центре симметрии.

Укажем теперь некоторые элементы симметрии с бесконечной кратностью. К ним относятся: трансляция (a_1) и сочетания трансляции с поворотом или отражением; винтовая ось (n_m), сочетающая поворот около оси n со сдвигом на $\frac{m}{n} a_1$ вдоль оси поворота, где $m = 0, 1, \dots, (n - 1)$; плоскость скользящего отражения, сочетающая отражение в плоскости со сдвигом параллельно плоскости на $\frac{1}{2} a_1$.

3. Энантиоморфизм

Отразим в плоскости симметрии асимметричное тело, не имеющее плоскости симметрии, например, правую «запятую» или правую перчатку (см. рис. II.1, б и в), получим соответственно левую «запятую» и левую перчатку. Как уже указывалось, правая система координат при отражении преобразуется в левую систему (рис. II.1, г). Если само тело имеет плоскость симметрии (рис. II.1, д) и состоит из правой и левой половин, соединенных в единое целое (дисимметрия), то при отражении в плоскости m тело 1 преобразуется в геометрически равное ему тело 2. Два одинаковых дисимметричных тела 1 и 2 можно совместить друг с другом одним винтовым движением, тогда как два тела 1 и 2, из которых одно является левым по отношению к другому правому и наоборот, нельзя совместить одними движениями.

Правые и левые формы часто встречаются в живой и неживой природе, например, правые и левые кристаллы винной кислоты (рис. II.4, а), правые и левые кристаллы α -кварца (рис. II.4, б). Возникновение правых и левых форм кристаллов называется *энантиоморфизмом*. Можно указать две причины энантиоморфизма кристаллов: а) существование правых и левых форм молекул, как это имеет место в молекулярных кристаллах винной кислоты, образованных либо правыми, либо левыми молекулами; б) способ расположения в пространстве структурных элементов кристалла. Так, структура α -кварца образована тетраэдрами SiO_4 , соединенными атомами кислорода в бесконечные трехходовые спираль-

*) Обозначения Шенфлиса применяются, в основном, для описания симметрии точечных групп и макроразлических свойств кристаллов. Международные обозначения используются для описания пространственных групп и в структурном анализе кристаллов.

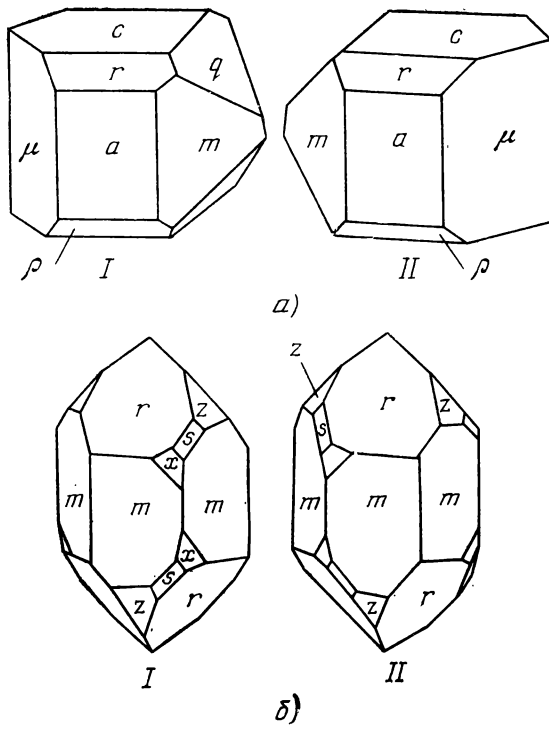


Рис. 11.4. Энантиморфные формы кристаллов: а) винной кислоты $C_4H_6O_6$, I — правая, II — левая формы; б) α -кварца, I — правая, II — левая формы.

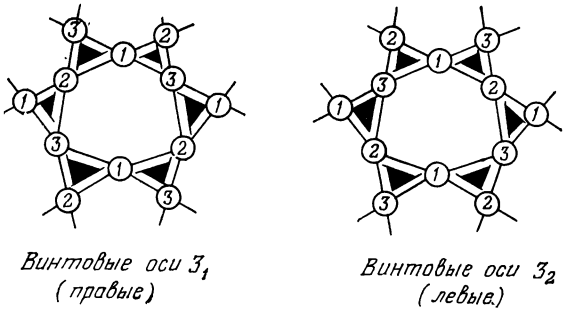


Рис. 11.5. Проекция атомов кремния ...1, 2, 3... в правом и левом α -кварце на плоскость, перпендикулярную к тригональной оси симметрии. Атомы кремния, расположенные на разной высоте относительно плоскости проекции, образуют либо правые, либо левые трехходовые спирали, параллельные тригональной оси.

ные цепи либо с правым, либо с левым направлением вращения (рис. II.5).

Энантиоморфизм проявляется в некоторых физических свойствах кристаллов, например, в возникновении оптической активности. Кристаллы правого и левого кварца различаются знаком направления вращения плоскости поляризации. При плавлении или растворении, т. е. при разрушении кристаллической структуры, оптическая активность кварца исчезает, тогда как при растворении молекулярных энантиоморфных кристаллов оптическая активность в растворах сохраняется. Смеси одинакового количества правых и левых молекул, называемые *рацематами*, не проявляют оптической активности. То же относится к кристаллам, в структурах которых имеется одинаковое число правых и левых винтовых осей (алмаз).

4. Сумма и произведение преобразований симметрии

Суммой преобразований симметрии

$$S_1 + S_2 \quad (\text{II.8})$$

называется сумма результатов преобразований тела, выполняемых независимо слагаемыми операциями симметрии. Например, сумма двух трансляций эквивалентна трансляции, определяемой правилом параллелограмма.

Произведением преобразований симметрии

$$S_1 \cdot S_2 \quad (\text{II.9a})$$

называется преобразование, при котором сначала выполняется первое преобразование $r' = S_1(r)$, а затем над полученным результатом — второе преобразование

$$S_2(r') = S_2\{S_1(r)\}. \quad (\text{II.9b})$$

В отличие от суммы преобразований, произведение преобразований симметрии в общем случае некоммутативно: $S_2 S_1 \neq S_1 S_2$. Отметим, что произведение и сумма двух трансляций представляют эквивалентные операции симметрии.

Покажем, что простейшие преобразования симметрии I рода движения — параллельный перенос и поворот — представляют произведения отражений в двух плоскостях. Параллельный перенос точки A_1 на вектор трансляции a эквивалентен произведению отражений в двух виртуальных плоскостях m_1 и m_2 (см. рис. II.6, a), перпендикулярных к направлению вектора трансляции и отстоящих друг от друга на расстояние $\frac{1}{2} a$. После отражений в плоскостях m_1 и m_2 возникает симметрично эквивалентная точка A_2 , при отражении которой возникает точка A_3 , смещенная в свою очередь на вектор трансляции a . При дальнейшем повторении отражений генерируется бесконечный периодический ряд точек A_1, A_2, A_3, \dots . Изменение порядка отражений в плоско-

стях m_1 и m_2 приводит к изменению направления трансляции точки A_1 , т. е. к изменению знака вектора трансляции на $(-a)$. Отсюда видно, что произведение двух отражений — некоммутативное преобразование симметрии. Положение эквивалентных точек, удовлетворяющих трансляционной симметрии, аналитически записывается вектором линейной одномерной решетки r_m :

$$r_m = ma, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \dots, \pm \infty. \quad (\text{II.10})$$

Трансляция представляет собой преобразование симметрии бесконечного порядка.

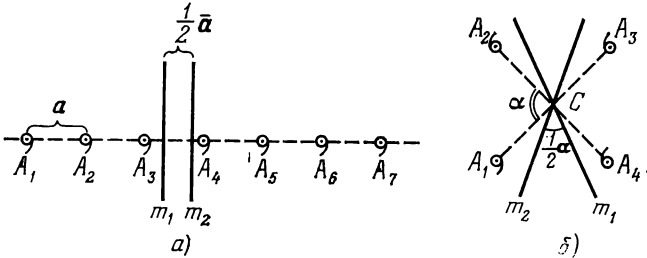


Рис. II.6. Отражения в двух плоскостях m_1 и m_2 , пересекающихся под углом $1/2\alpha$, эквивалентно повороту на угол α около линии пересечения плоскостей C (б); отражения в двух параллельных плоскостях m_1 и m_2 , отстоящих друг от друга на расстояние $1/2a$, эквивалентно параллельному переносу на вектор a по нормали к плоскостям (а).

Поворот точки A_1 на угол α около оси C (рис. II.6, б) эквивалентен отражению в двух виртуальных плоскостях m_1 и m_2 , образующих друг с другом угол $1/2\alpha$ и пересекающихся на оси поворота. Последовательные отражения в плоскостях m_1 и m_2 приводят к образованию циклической группы точек A_1, A_2, A_3, \dots . Изменение порядка отражений в плоскостях m_1 и m_2 изменяет на обратное направление цикла преобразований. Ось C является осью симметрии C_n при условии замыкания цикла, т. е. когда существует *элементарный угол поворота* α_n , составляющий целую дробную часть от полного угла поворота 2π :

$$\alpha_n = \frac{2\pi}{n} \quad (n = 1, 2, 3, \dots, \infty), \quad (\text{II.11})$$

где n — порядок оси поворота. Предельными случаями являются: а) вырожденная ось симметрии с бесконечно малым элементарным углом поворота C_∞ , представляющая ось симметрии тела вращения и б) ось C_1 с углом поворота 2π (или 0). Очевидно, что любая прямая пространства является осью C_1 , представляющей собой тождественное преобразование симметрии. Отсутствие других преобразований симметрии свидетельствует о полной асимметрии тела. Отметим, что параллельный перенос — отражение в двух параллельных зеркалах — можно рассматривать как поворот около

оси, перпендикулярной к вектору трансляции и находящейся в бесконечности.

Число элементарных преобразований или кратность оси C_n в пределах одного цикла равна $2n$, так как направления поворотов возможны по и против стрелки часов. Координаты эквивалентных точек группы, генерируемой осью C_n , связаны между собой преобразованиями симметрии, и их можно определить по координатам любой из точек группы, поскольку они расположены в вершинах правильного n -угольника. Так, для оси четвертого порядка C_4 такая группа представляет квадрат, перпендикулярно к которому через его центр проходит ось C_4 . Выберем эту ось

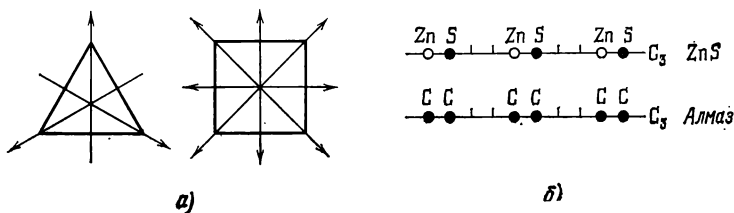


Рис. 11.7. а) Оси симметрии C_2 в правильных многоугольниках: полярные оси в нечетном (треугольник) и неполярные оси в четном (квадрат) n -угольнике; б) расположение атомов вдоль телесных диагоналей куба (оси симметрии C_3) в гомологичных структурах сфалерита α -ZnS (полярная ось) и алмаза (неполярная ось).

за ось X_3 , а плоскость квадрата — за координатную плоскость (X_1X_2); оси X_1 и X_2 направим параллельно сторонам квадрата. В таком случае координаты вершин квадрата будут

$$\begin{aligned}
 &1) x_1, x_2, 0; \quad 2) -x_2, x_1, 0; \quad 3) -x_1, -x_2, 0; \\
 &4) x_2, -x_1, 0. \quad (11.12)
 \end{aligned}$$

Оси симметрии могут быть полярными и неполярными. Покажем это на примерах осей симметрии второго порядка C_2 правильных n -угольников с четным и нечетным числом сторон. Четные многоугольники обладают, а нечетные не обладают центром симметрии. Поэтому оси симметрии C_2 нечетных многоугольников имеют ясно выраженную полярность, задаваемую направлением «середина стороны — вершина» (рис. 11.7, а). Четные многоугольники имеют две группы осей симметрии C_2 . Одни — типа «вершина — вершина» проходят через диаметрально противоположные вершины, а другие — типа «середина — середина» — через середины противоположных сторон многоугольника (рис. 11.7, а). И те и другие оси пересекают центр симметрии, имеющийся во всяком четном правильном n -угольнике. Инверсия делает любую ось, проходящую через центр симметрии (включая ось C_n , перпендикулярную к плоскости n -угольника), двусторонней, т. е. неполярной.

Рассмотрим возможную причину полярности оси на атомном уровне. На рис. II, 7, б для двух кубических кристаллов с алмазоподобными структурами: сфалерита (α -ZnS) и алмаза — показано расположение атомов . . . Zn—S . . . Zn—S . . . и соответственно . . . C—C . . . C—C . . . вдоль телесных диагоналей элементарной ячейки, являющихся осями симметрии третьего порядка C_3 . Как показывает расположение атомов, в сфалерите эти оси полярны, а в алмазе неполярны.

Большинство перечисленных в п. 2 элементов симметрии и связанных с ними преобразований симметрии представляют собой произведения преобразований симметрии. Интересен случай зеркально-поворотных осей симметрии, из которых нечетные оси представляют собой

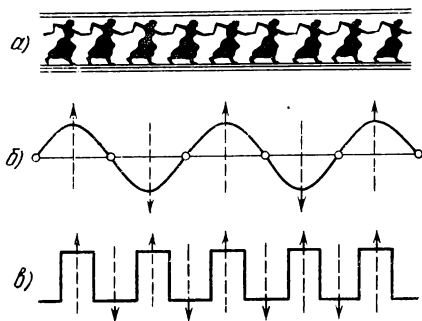


Рис. II.8. Однократно периодические структуры: а) цепочка бегущих фигур, б) синусоида, в) дифракционная решетка (кривая изменения прозрачности).

сумму поворота и отражения $S_{2n+1} = C_{2n+1} + P$, а четные оси — произведение соответствующих операций $S_{2n} = C_n \cdot P$. Нетрудно показать эквивалентность группы зеркально-поворотных и группы инверсионных осей симметрии.

На рис. II.8 показаны части бесконечных однократно-периодических структур (бордюров). Бордюр в виде непрерывной цепочки бегущих фигур (рис. II.8, а) обладает только трансляционной

симметрией. Здесь нет особых точек симметрии, в которые можно было бы поместить начало одномерной решетки. В этом отношении все точки бордюра эквивалентны. На рис. II.8 б, изображена непрерывная гармоническая кривая, периодичность которой указывают «особые» точки: вершины, впадины и два семейства нулевых значений функции, различающиеся знаком производной. Гармоническая кривая, помимо трансляционной симметрии, имеет еще два семейства центров симметрии и два семейства зеркальных линий отражений, отмеченных стрелками, направленными соответственно вверх и вниз. Такой же симметрией обладает непрерывная кривая (рис. II.8, в), показывающая периодическое изменение прозрачности одномерной дифракционной решетки. При наличии (помимо трансляций) дополнительных элементов симметрии начало трансляции удобно поместить в одном из них, что позволяет подразделить элементарную ячейку на эквивалентные области. Операции отражения, инверсии и трансляции позволяют получить из области ячейки, равной в случаях рис. II.7, б и в $1/4$ периода, всю неограниченную гребенку или синусоиду.

5. Группы симметрии

а) **Предельные группы с вырожденной симметрией.** Сочетания преобразований симметрии генерируют новые преобразования симметрии $S_1 + S_2 \rightarrow S_3$. В учении о симметрии представляют интерес определенные сочетания преобразований симметрии, приводящие не к разветвленным цепям, а к замкнутым циклам преобразований или *группам симметрии*. В случае разветвляющихся цепей мы получаем предельные группы с вырожденной симметрией. Такой группой является ось вращения C_∞ . С осью вращения совмещается весь бесконечный набор осей симметрии C_n , от $n = 1$ до $n = \infty$, поскольку тело вращения допускает поворот около оси вращения на любой угол. Через ось вращения проходит также бесконечное число плоскостей зеркального отражения.

Еще более высокую степень вырождения симметрии имеет шар (по Платону, — самое совершенное тело). Шар допускает все преобразования симметрии, за исключением преобразований, содержащих трансляции. Шаровую симметрию имеет поле точечного заряда.

Трехмерное пространство Евклида гомогенно, непрерывно, изотропно и бесконечно. В нем нет ни особых точек, а при отсутствии в нем тел — ни меток, ни реперов. Пространство Евклида совмещается само с собою при любых преобразованиях симметрии: отражениях в любых плоскостях симметрии, поворотах около любых прямых на любые углы, при трансляциях по любому направлению на отрезки любой длины, включая бесконечно малые переносы. Симметрия пространства Евклида полностью вырождена. Каждая точка пространства Евклида обладает симметрией шара. Сплошная упругая, *изотропная* среда (например, плексиглас) является примером физического пространства с вырожденной симметрией. Поле ориентированных механических напряжений делает такую среду *анизотропной* и снимает вырождение. В неоднородном поле напряжений (изгиб, кручение) характер и степень анизотропии меняются от точки к точке. В однородном поле (растяжение, сдвиг) они одинаковы во всех точках среды, симметрия которой в этом случае определяется ее симметрией в одной точке.

б) **Точечные и пространственные группы.** Симметрия конечных тел, а также симметрия пространства в той или иной его точке, описывается *точечной группой* симметрии. Преобразования симметрии точечной группы оставляют на месте по крайней мере одну точку тела (пространства), поэтому они не содержат трансляций. К элементам симметрии точечных групп относятся: зеркальные плоскости симметрии, поворотные оси симметрии, центр симметрии, а также их суммы и произведения. Точечная группа симметрии в какой-либо точке тела или пространства определяется группой элементов симметрии, проходящих через рассматриваемую точку или, что приведет к тому же результату, симметрией окружения данной точки.

Группы симметрии, содержащие трансляции и их сочетания с другими преобразованиями симметрии, описывают симметрию бесконечных периодических пространств и называются *пространственными* (федоровскими) *группами*. В пространственной группе G выделим подгруппу трансляций G_t и подгруппу вращений G_r :

$$G = G_t + G_r. \quad (\text{II.13})$$

Подгруппа вращений включает собственно повороты $C_n - n$, отражения $P - m$ и их сочетания с трансляциями (винтовые оси C_n^n и плоскости скользящего отражения a, b, c, n).

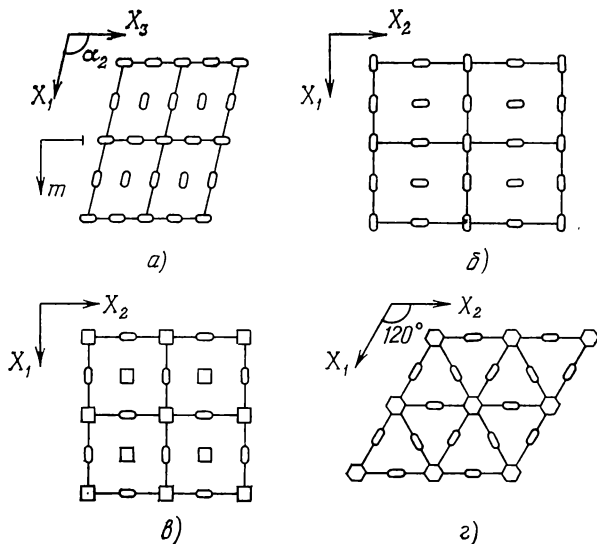


Рис. II.9. Плоские сетки из а) параллелограммов (моноклинная), б) прямоугольников (ромбическая), в) квадратов (тетрагональная), г) правильных треугольников и шестиугольников (тригональная и гексагональная).

Трансляции размножают элементы симметрии в бесконечные периодические семейства эквивалентных элементов (рис. II.9) и подразделяют бесконечное трехмерное пространство на идентичные, параллельно расположенные и примыкающие друг к другу *элементарные области* (ячейки), имеющие форму параллелепипедов. Для описания пространственной группы достаточно указать элементы симметрии в одной элементарной ячейке.

Разные точки элементарной ячейки описываются разными точечными группами. Точки, не лежащие на элементах симметрии точечных групп и называемые точками *общего положения*, имеют наименьшую симметрию $1 = C_1$. Точки, лежащие на элементах симметрии и занимающие *частные положения*, имеют симметрию не ниже симметрии соответствующего элемента. Точки, лежащие на

пересечении нескольких элементов симметрии, имеют симметрию точечной группы, отвечающей сочетанию этих элементов.

в) **Микро- и макросимметрия кристаллов.** Кристалл микроскопически представляет собой периодическое пространство (однородный дисконтинуум), симметрия которого описывается пространственной группой. Макроскопически кристалл — сплошная анизотропная среда (анизотропный континуум), симметрия которой описывается точечной группой. Точечная группа кристалла определяет симметрию его макроскопических физических свойств, а для ограниченных кристаллов — симметрию его формы (габитуса). Симметрия физических свойств и формы может быть выше, но не ниже симметрии точечной группы. Точечная группа кристалла однозначно связана с его пространственной группой и получается из последней приравниванием нулю длин всех трансляций. Все элементы симметрии пространственной группы, содержащие трансляции, превращаются при этом в соответствующие элементы симметрии точечной группы (винтовые оси симметрии и плоскости скользящего отражения переходят в поворотные оси и в плоскости зеркального отражения). При равенстве нулю длин трансляций все элементы симметрии получаемой точечной группы имеют по крайней мере одну общую точку.

6. Точечные группы симметрии

В табл. II.1 приведены все возможные типы точечных групп. Таблица состоит из двух частей. Первая часть содержит семь бесконечных наборов точечных групп, имеющих одну главную ось симметрии n , направление которой считаем вертикальным (рис. II.10). Исключениями являются группы i и m , не имеющие поворотных осей симметрии, и группа D_2 с тремя взаимно ортогональными осями C_2 . Принцип сочетания элементов симметрии в этих наборах простой. Каждая ось симметрии n может быть перпендикулярна к двойной оси симметрии (группы D_n), кроме того, она

Т а б л и ц а II.1

Точечные группы симметрии

№№	С одной главной осью симметрии n (бесконечные наборы групп $n = 1, 2, \dots, \infty$)		С несколькими высшими осями симметрии $n > 2$ (точечные группы правильных многогранников)	
	Обозначения группы		обозначения группы	элементы симметрии
1.	$C_n - n$	$\bar{1} = i, \bar{2} = m$	$T - 23$	$3C_2, 4C_3$
2.	$C_{nv} - nm$		$O - 43$	$3C_4, 4C_3, 6C_2$
3.	$D_n = n2$		$T_h - m3$	$3C_2, 4C_3, 3P, i$
4.	$S_{2n} \sim \bar{n}$		$T_d - 43m$	$3C_2 = 3S_4, 4C_3, 6P$
5.	$C_{nh} - n/m$		$O_h - m3m$	$3C_4, 4C_3, 6C_2, (3+6)P, i$
6.	$D_{nh} - n/mmm$		\mathcal{I}	$(3+12)C_2, 10C_2, 6C_5$
7.	D_{nd}		\mathcal{I}_h	

может быть перпендикулярна к горизонтальной плоскости симметрии (группы C_{nh} , S_{2n}) или лежать в вертикальных плоскостях симметрии (группы C_{nv} , D_{nh} и D_{nd} ; в последнем случае индекс d

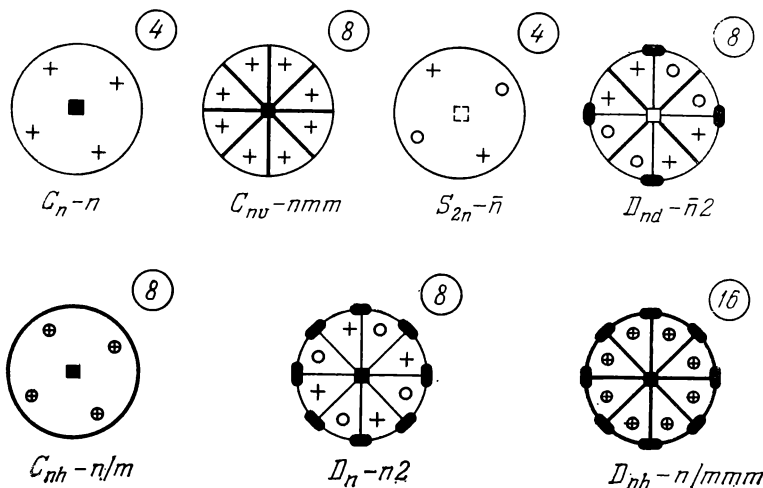


Рис. II.10. Стереографические проекции 7-ми бесконечных наборов точечных групп с одной главной осью симметрии n (на примере оси $n = 4$), положение которой отмечено квадратиком. Эллипсы показывают выходы двойных осей симметрии, жирные линии — положения плоскостей симметрии.

означает диагональные плоскости симметрии, проходящие между двойными осями симметрии). В группах C_n и C_{nv} оси n полярны.

Вторая часть табл. II.1 содержит семь точечных групп, каждая из которых имеет несколько осей симметрии порядка $n > 2$.

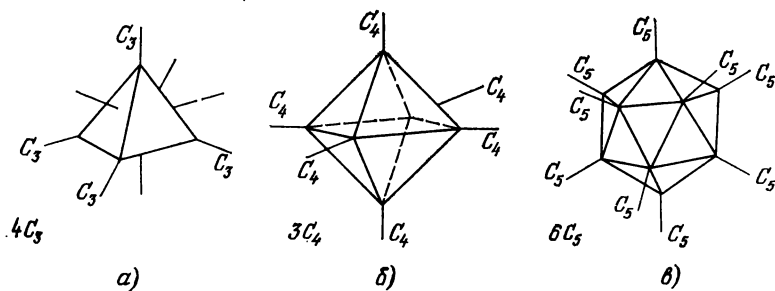


Рис. II.11. Правильные многогранники с треугольными гранями: а) тетраэдр T , б) октаэдр O , в) икосаэдр I .

Часть из этих групп является аксиальной (группы содержат только оси симметрии), в других добавляются плоскости и центр симметрии. Эти группы являются группами или подгруппами симметрии правильных многогранников: тетраэдра, октаэдра и икоса-

эдра (рис. II.11) с гранями в форме правильных треугольников (перпендикулярно к ним направлены тройные оси симметрии).

Покажем, что этими случаями исчерпываются все возможности сочетания высших осей симметрии. Для этого возьмем две пересекающиеся оси C_3 и C_n . В результате поворотов около оси C_3 получим три эквивалентные оси C_n , являющиеся ребрами равностороннего сферического треугольника ABC (рис. II.12). Через середины сторон этого треугольника проходят двойные оси симметрии, а через его центр — тройная ось симметрии; α_n — элементарный угол поворота оси C_n , β — искомый угол возможного пересечения осей C_n друг с другом. Из сферического треугольника ABC , в котором известны углы α_n , находим его стороны:

$$\cos \beta = \frac{\cos \alpha_n}{1 - \cos \alpha_n}. \quad (\text{II.14})$$

Для $n = 2$, $\alpha_n = 180^\circ$ получаем $\beta = 120^\circ$, т. е. компланарную группу из трех равнозначных осей C_2 (точечная группа D_3). Для $n = 6$ находим $\beta = 0$, т. е. ось C_6 может преобразоваться только сама в себя. Таким образом, остаются лишь три решения уравнения (II.14) (табл. II.2), отвечающие осям симметрии тетраэдра, октаэдра и икосаэдра.

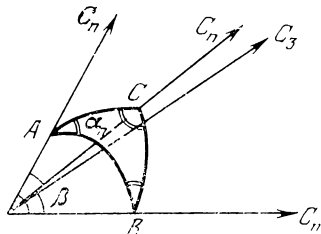


Рис. II.12. Равносторонний сферический треугольник ABC , образованный тремя осями симметрии C_n .

Таблица II.2

Углы β возможных сочетаний высших осей симметрии C_n

n	$\cos \beta$	β	Группы осей C_n правильных многогранников
3	$-1/3$	$109^\circ 28'$	4 оси C_3 тетраэдра (T)
4	0	90°	3 оси C_4 октаэдра (O)
5	0,447	$63^\circ 24'$	6 осей C_5 икосаэдра (I)

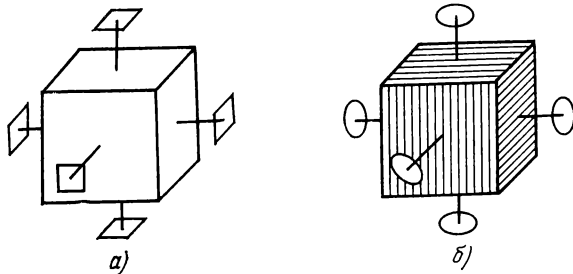


Рис. II.13. а) Голоэдрический и б) гемиэдрический кубы.

Каждая из точечных групп, принадлежащих к классам T , O и \mathcal{Y} , имеет три взаимно ортогональные и эквивалентные оси симметрии, преобразующиеся друг в друга путем поворотов около тройных осей симметрии. Все эти группы относятся к кубической системе координат. В группах класса октаэдра O оси координат являются осями симметрии четвертого порядка (голоэдриа), а в группах классов T и \mathcal{Y} — осями симметрии только второго порядка (гемиэдриа — пониженная симметрия).

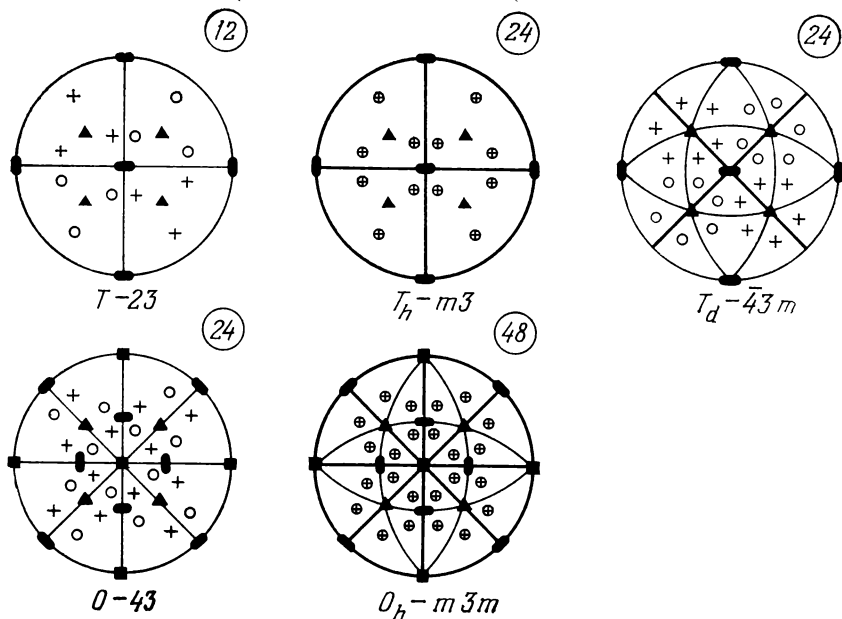


Рис. II.14. Стереографические проекции точечных групп, содержащих несколько высших осей симметрии (показаны элементы симметрии и пересечения точек эквивалентных прямых со сферой, проекции $+$ и o).

На рис. II.13 показан голоэдрический и гемиэдрические кубы. Понижение симметрии граней в последнем случае отмечено штриховкой. Стереографические проекции кубических точечных групп приведены на рис. II.14, на которых для большей наглядности указаны проекции только элементов симметрии.

7. Кристаллические системы и классы симметрии

а) Сочетание поворотных осей симметрии с трансляциями.

Возьмем ось симметрии C_n и подействуем на нее наклонной трансляцией. Прежде всего разложим трансляцию на две компоненты: параллельную и перпендикулярную к оси симметрии. Параллельная трансляция превращает поворотную ось симметрии C_n в винтовую ось симметрии C_n^m , сочетающую поворот на угол α_n (по стрелке или против стрелки часов) со сдвигом (шагом) вдоль оси поворота на вектор $(m/n)\mathbf{a}$, где $m = 0, 1, \dots, n - 1$. Группа

винтовых осей симметрии n -го порядка C_n^m включает поворотную ось $C_n^0 = C_n^n$ и содержит n осей симметрии, различающихся величиной элементарного сдвига вдоль оси симметрии. Значениям m и $(n - m)$ отвечают правая и левая винтовые оси с одинаковыми величинами сдвигов.

Трансляция \mathbf{a}_1 , перпендикулярная к оси симметрии, размножает эту ось в бесконечный одномерный периодический ряд эквивалентных поворотных осей симметрии. В пересечении с перпендикулярной плоскостью эти оси образуют линейный ряд точек \dots, A_j, \dots с периодом \mathbf{a}_1 . Последовательные повороты около осей C_n на элементарный угол α_n образуют на плоскости бесконечные параллельные аналогичные ряды точек \dots, A_k, \dots , пересекающие исходный ряд под углом α_n . В результате получим двумерное семейство идентичных осей C_n , около каждой из которых возможны в свою очередь циклические преобразования симметрии. Задача заключается в том, чтобы найти значения углов α_n , при которых точки \dots, A_j, A_k, \dots образуют двумерную периодическую структуру.

Т е о р е м а. Подгруппа вращений периодических структур может содержать поворотные оси симметрии C_n (и соответственно винтовые оси C_n^m) следующих порядков: $n = 1, 2, 3, 4, 6$.

На рис. II.15 показано начало процесса размножения осей и трансляций. Трансляция \mathbf{a}_1 преобразует точку A_1 в точку A_2 . Повороты около точек A_1 и A_2 на углы α_n порождают две новые трансляции, \mathbf{a}_2 и \mathbf{a}'_2 , и две новые точки, A_3 , и A_4 . В полученной равнобедренной трапеции $A_1A_2A_3A_4$ длины боковых сторон и верхней стороны равны $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = |\mathbf{a}'_2| = a$. Транслируя точку A_3 , получим точку A_5 . Длина основания трапеции $\overline{A_3A_4} = a(1 + 2 \cos \alpha_n)$ должна быть кратна целому числу периодов $|\mathbf{a}_1| = a$. Из этого условия получаем тригонометрическое уравнение

$$2 \cos \alpha_n = p, \quad (\text{II.15})$$

где p — целое число, которое, очевидно, не может быть больше двух. Следовательно, имеется всего пять решений уравнения (II.15): $\alpha_n = 0; 180; 120; 90$ и 60° , отвечающих пяти типам осей симметрии, которые возможны в периодических структурах:

$$C_1, C_2, C_3, C_4 \text{ и } C_6. \quad (\text{II.15a})$$

В этой последовательности характерно отсутствие оси C_5 и всех осей симметрии порядка выше шестого ($n > 6$). Результат (II.15a),

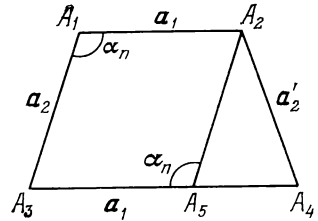
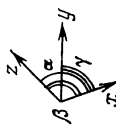
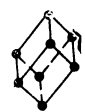
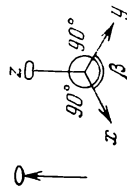

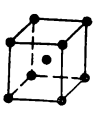
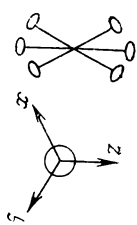

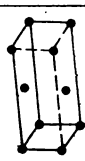
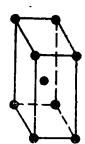
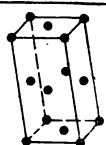



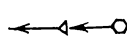
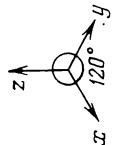



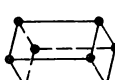
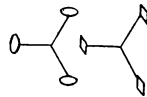
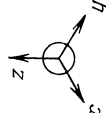





Рис. II.15. Начало размножения оси C_n перпендикулярной трансляцией a ; сочетание трансляций и поворотов приводит к образованию группы параллельных равнозначных осей симметрии A_1, A_2, \dots

Кристаллические системы (сингонии) и решетки Браве

№	Кристаллическая система (сингония)	Главная ось симметрии	Расположение осей симметрии и направление осей координат	Элементарная ячейка, ее ребра и углы	Решетки Браве		
					Простые P	Сложные	
						A, B, C	γ
1	Триклинная	нет			—	—	—
2	Моноклинная	одна 2 (или m)			—		—
3	Ромбическая	три взаимно перпендикулярные 2* (или три m)					

4	Ромбоэдрическая	одна, 3 или 3			Ромбоэдр $a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$		—	—	—
5	Гексагональная	одна 3** или 6			Прямая призма, в ее основании правильный ромб $a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$		—	—	—
6	Тетрагональная	одна 4 или 4			Квадратная призма $a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		—	—	—
7	Кубическая	три 2***) или 4			Куб $a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		—		

*) Оси симметрии неэквивалентны.

***) В отличие от ромбоэдрических кристаллов здесь основные трансляции перпендикулярны к главной оси.

*) Оси симметрии эквивалентны.

легко получаемый из теории решетки, был известен как основной закон описательной макроскопической кристаллографии, полученный обобщением многовековых визуальных наблюдений, а затем и гониометрических исследований габитусных форм большого числа минералов.

Геометрический смысл результатов (II.15) прост. Как видно из рис. II.9, на плоской поверхности можно плотно уложить в параллельном положении только четыре типа параллелограммов: 1) квадраты (симметрия C_4), 2) правильные ромбы, 3) прямоугольники (симметрия C_2), 4) параллелограммы (симметрия C_2). Как видно из рис. II.9, z , перпендикулярно к плоской сетке правильных ромбов проходят оси симметрии C_6 (голоэдриа). Каждый ромб состоит из двух равносторонних треугольников, повернутых на 180° . При маркировке одинаковой меткой половины треугольников, находящихся в параллельном положении, понижается симметрия сетки до C_3 (гемиэдриа).

б) Кристаллические системы (сингонии). Описание геометрии и структуры кристалла значительно упрощается, если систему координат выбрать, используя симметрию кристалла. За оси *кристаллографической системы координат* выбирают оси симметрии или направления, лежащие в плоскостях симметрии. При отсутствии осей и плоскостей симметрии, как это имеет место в триклинных кристаллах, за координатные оси обычно берут направления трех некомпланарных коротких периодов пространственной решетки. Из закона симметрии (II.15) следует, что существует семь типов кристаллографических систем координат — *кристаллических систем*, названия и характеристики которых приведены в левой части табл. II.3.

Элементарные ячейки кристаллов, принадлежащих к разным кристаллическим системам и изображенных в правой части табл. II.3 в колонке «простые решетки Бравэ», можно получить путем однородных деформаций растяжений и сдвигов высокосимметричной кубической ячейки, что приводит к утрате различных элементов симметрии куба. При растяжении куба вдоль одного, а затем другого ребра, получаем сначала тетрагональную (прямая призма с квадратным основанием), а затем ромбическую ячейку (прямоугольный параллелепипед). Растяжение вдоль одной из телесных диагоналей превращает куб в ромбоэдр, а растяжением тетрагональной ячейки вдоль диагонали основания можно превратить квадрат в правильный ромб и получить гексагональную ячейку. Растяжение последней вдоль одной из сторон ромба приведет нас к моноклинной ячейке — прямой призме, в основании которой лежит параллелограмм, а деформация сдвига в направлении, параллельном основанию, превратит эту призму, в косугольный параллелепипед, т. е. в элементарную ячейку триклинных кристаллов.

в) Кристаллические классы. Кристаллическими классами называются точечные группы кристаллов. Число кристаллических

классов строго ограничено (32). Их отбор из табл. II.1 производится на основании закона симметрии кристаллов (II.15а). Распределение кристаллических классов по системам показано в табл. II.4.

Т а б л и ц а II.4

Кристаллические классы и их распределение по сингониям

Системы	Кристаллические классы			
Триклинная	$C_1 = 1$	$C_i = 1$		
Моноклинная	$C_2 = 2$	$C_s = m = \bar{2}$	$C_{2h} = 2/m$	
Ромбическая				
Ромбоэдрическая	$C_3 = 3$	$C_{3i} = \bar{3}$		
Тетрагональная	$C_4 = 4$	$S_4 = \bar{4}$	$C_{4h} = 4/m$	$D_{2d} = \bar{4}2m$
Гексагональная	$C_6 = 6$	$C_{3h} = 6$	$C_{6h} = 6/m$	$D_{3h} = \bar{6}m$
Кубическая	$T = 23$		$T_h = m\bar{3}$	$T_d = \bar{4}3m$

Системы	Кристаллические классы			
Триклинная				
Моноклинная				
Ромбическая	$C_{2v} = 2mm$	$D_2 = 222$	$D_{2h} = mmm$	
Ромбоэдрическая	$C_{3v} = 3mm$	$D_3 = 32$	$D_{3h} = \bar{3}m$	
Тетрагональная	$C_{4v} = 4mm$	$D_4 = 42$	$D_{4h} = 4/mmm$	
Гексагональная	$C_{6v} = 6mm$	$D_6 = 62$	$D_{6h} = 6/mmm$	
Кубическая		$O = \bar{4}3$	$Q_h = m\bar{3}m$	

8. Пространственные (федоровские) группы

Пространственную группу G можно получить сочетанием трансляций с точечными группами кристаллов. Выделим в группе G подгруппу трансляций (параллельных переносов) G_t и подгруппу вращений G_r :

$$G = G_t + G_r. \quad (\text{II.16})$$

а) Подгруппа параллельных переносов. На основе семи простых пространственных решеток (см. табл. II.3) можно образовать сложные решетки, обладающие трансляционной симметрией. Очевидно, что трансляционная симметрия не нарушается, если в простых решетках центрировать идентичными узлами: а) объемы элементарных ячеек, б) центры их граней, в) середины ребер. В результате получим семь типов сложных решеток: объемно-центрированные (\bar{Y}) гранецентрированные (F) и базоцентрированные (A , B или C) по одной из пар граней, элементарные ячейки которых показаны в табл. II.3. В простой решетке число узлов $Z = 1$, координаты базиса $[[000]]$; в базоцентрированной $Z = 2$, базис $[[000; 1/2 1/2 0]]$; в объемно-центрированной $Z = 2$,

базис $[[000; 1/2 \ 1/2 \ 1/2]]$; в гранецентрированной $Z = 4$, базис $[[000; 1/2 \ 1/2 \ 0; \Omega]]$.

Центрировка ребер ячейки не приводит к новым типам решеток, так как сводится просто к уменьшению вдвое длин исходных трансляций.

В кубической системе нельзя ограничиться центрировкой одной пары граней, так как это понизит симметрию решетки до тетрагональной. Тетрагональная решетка, центрированная по двум парам боковых граней, не является новым типом трансляционной решетки, поскольку простым преобразованием осей координат

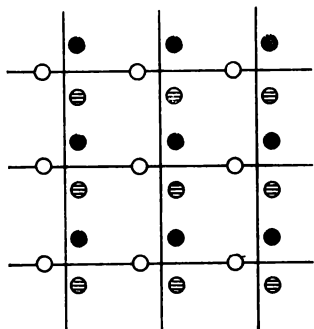


Рис. II.16. Несогласованное сочетание винтовой оси Z_1 с квадратной сеткой трансляций [6].

сводится к объемно-центрированной тетрагональной решетке. Подгруппа параллельных переносов состоит из 14-ти типов трансляционных решеток, называемых *решетками Бравэ*. Всякую сложную решетку Бравэ соответствующим выбором базисных векторов (трансляций) всегда можно свести к простой решетке, координаты узлов которой будут целыми числами. Так, гранецентрированная кубическая решетка Бравэ сводится к ромбоэдрической решетке с координатными углами при вершине ромбоэдра $\alpha_{rh} = 60^\circ$. При этом, однако, утрачиваются как представление о кубической симметрии исходной решетки, так и удобства, связанные с использованием кубической системы координат.

б) Сочетания точечных групп с трансляциями. Для вывода пространственных групп следует рассмотреть согласованные сочетания 32-х точечных групп кристаллов с трансляциями. На рис. II.16 показан пример несогласованного сочетания тройной винтовой оси с системой квадратных трансляций, взятый из книги крупного специалиста по рентгенографии Р. Глокера [6]. Такое сочетание понизило бы симметрию решетки до моноклинной и его возникновение с кристаллохимической точки зрения маловероятно (во втором издании книги этот рисунок был заменен).

Трансляции размножают элементы симметрии кристаллического класса в семейство параллельных элементов симметрии (см. рис. II.9) и преобразуют поворотные оси симметрии в винтовые, а зеркальные плоскости — в плоскости скользящего отражения. В результате из каждого кристаллического класса образуется несколько пространственных групп. Общее число пространственных групп 230. Это значит, что помимо одного непрерывного и изотропного пространства Евклида существует 230 типов дискретных и анизотропных периодических пространств, представителями которых являются кристаллы. В числе 230

имеется 11 пар энантиоморфных пространственных групп, которые представляют зеркальные отражения друг друга, различаются только направлением вращения винтовых осей и описывают симметрию правых и левых форм кристаллов. Поэтому число независимых пространственных групп 219.

Вывод пространственных групп дал знаменитый русский кристаллограф Е. С. Федоров (1890 г.). После открытия дифракции рентгеновских лучей федоровские группы микросимметрии кристаллов составили основу, на которой стал развиваться структурный анализ. Простой способ вывода федоровских групп предложил Н. В. Белов [7].

в) **Пространственные группы кристаллического класса $D_{2d} - \bar{4}2m$.** Стереографическая проекция тетрагонального кристаллического класса $D_{2d} - \bar{4}2m$ показана на рис. II.17, а. Элементами

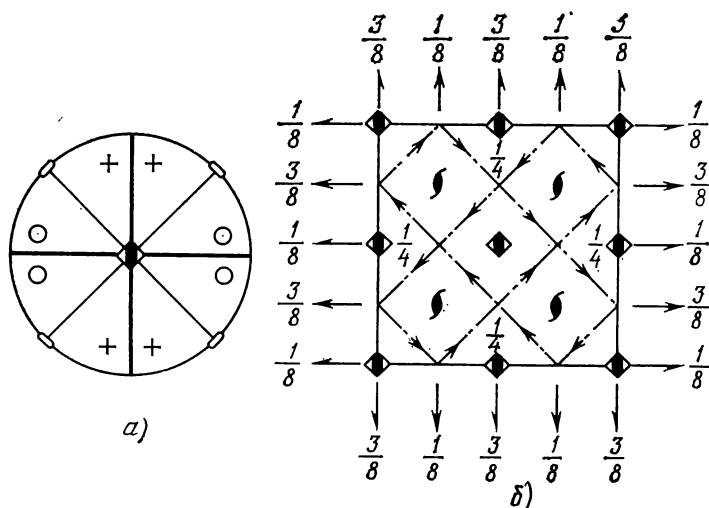


Рис. II.17. а) Стереографическая проекция кристаллического класса $D_{2d} - \bar{4}2m$; б) элементы симметрии пространственной группы $D_{2d}^{12} - \bar{4}2d$ [56].

симметрии класса являются инверсионная ось $\bar{4}$, две перпендикулярные к ней оси C_2 и две вертикальные плоскости симметрии m , проходящие по диагоналям относительно осей C_2 . Кратность класса равна 8. Сочетание с трансляциями приводит к 12-ти пространственным группам, обозначения которых приведены в табл. II.5.

Международный символ группы содержит обозначения либо всех, либо минимального набора элементов, с помощью которого можно получить остальные элементы симметрии пространственной группы. Различные пространственные группы получаются комбинированием поворотных и винтовых осей симметрии 2 и 2_1

Пространственные группы кристаллического класса $D_{2d}-\bar{4}2m$ [56]

Обозначения					
Шенфлиса	международные	Шенфлиса	международные	Шенфлиса	международные
D_{2d}^1	$P\bar{4}2m$	D_{2d}^5	$C\bar{4}2m$	D_{2d}^9	$I\bar{4}2m$
D_{2d}^2	$P\bar{4}2c$	D_{2d}^6	$C\bar{4}2c$	D_{2d}^{10}	$I\bar{4}2c$
D_{2d}^3	$P\bar{4}2_1m$	D_{2d}^7	$C\bar{4}2b$	D_{2d}^{11}	$\mathcal{Y}\bar{4}2m$
D_{2d}^4	$P\bar{4}2_1c$	D_{2d}^8	$C\bar{4}2n$	D_{2d}^{12}	$\mathcal{Y}\bar{4}2d$

с диагональными зеркальными плоскостями симметрии m и плоскостями скользящего отражения b , c , n и d со сдвигами вдоль осей X_2 , X_3 и диагоналей ячейки на $1/2$ и $1/4$ ее длины. Среди пространственных групп данного класса имеются группы с примитивными, базовыми, объемными и гранецентрированными решетками Бравэ. Поворотом около оси $\bar{4}$ решетки C сводятся к P , а решетки F — к \mathcal{Y} .

На рис. II.17, б изображены элементы симметрии пространственной группы $\mathcal{Y}\bar{4}2d$. Цифры около горизонтальных чередующихся осей симметрии 2 и 2_1 , различающихся оперением стрелок, указывают высоту положения осей над плоскостью чертежа. Цифры около вертикальных осей показывают высоту положения виртуальных центров симметрии. Плоскости симметрии являются диагональными плоскостями скользящего отражения со сдвигом, равным $1/4$; стрелки показывают направления сдвигов. Размножая точку, взятую в частных или в общем положениях, можно найти координаты эквивалентных точек, которые приводятся в таблицах пространственных групп. Для рассматриваемой группы $D_{2d}^{12} - \mathcal{Y}\bar{4}2d$ находим положения точек:

$$\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) + \quad (\text{II.17a})$$

$$\left. \begin{array}{l} 4 : (a) \quad 000; \quad 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{1}{4}. \quad (b) \quad 00 \frac{1}{2}; \quad 0 \frac{1}{2} \frac{3}{4}. \\ 8 : (c) \quad 00z; \quad 00\bar{z}; \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} + z; \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} - z. \\ (d) \quad x \frac{1}{4} \frac{1}{8}; \quad \bar{x} \frac{3}{4} \frac{1}{8}; \quad \frac{3}{4} x \frac{7}{8}; \quad \frac{1}{4} \bar{x} \frac{7}{8}. \\ 16 : (e) \quad xyz; \quad \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4} - z; \quad \bar{y}x\bar{z}; \quad y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4} + z; \\ \quad \quad \quad x\bar{y}z; \quad x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{4} - z; \quad yx\bar{z}; \quad \bar{y}, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4} + z. \end{array} \right\}$$

(II.17б)

Точечные группы в положениях точек (a), (b) будут $S_4 - \bar{4}$, в положениях (c), (d) — C_2 , в положениях (e) — C_1 . В (II.17a) записан базис объемно-центрированной решетки. Координаты этого базиса следует прибавить к координатам точек, записанным в (II.17б). Цифры 4, 8, 16 перед координатами точек означают кратность соответствующих положений. По сравнению с кратностью точечной группы $\bar{4}2m$ кратность пространственной группы в два раза больше за счет объемной центрировки ячейки.

9. Прямая и обратная решетки

Трехмерная пространственная решетка представляет бесконечную трехкратно-периодическую систему узлов, положения которых определяются вектором решетки (I.23a) — (I.23б) с целочисленными координатами m_l ($l = 1, 2, 3$). Пространственная решетка содержит подпространства узловых прямых и узловых плоскостей. Каждое из этих подпространств можно выбрать бесконечным числом способов. Для определения положения узлов, узловых прямых и узловых плоскостей используется условная система цифровых индексов.

а) Кристаллографические индексы. Положение узла решетки определяется числами трансляций m_1, m_2, m_3 вдоль осей координат. Три таких числа в двойных квадратных скобках

$$[[m_1, m_2, m_3]] \quad (\text{II.18a})$$

являются кристаллографическими индексами узла.

Направление семейства параллельных, идентичных узловых прямых однозначно определяется направлением прямой семейства, проходящей через начало координат. Координаты периодического ряда узлов, лежащих вдоль этой прямой, имеют вид $[[pm_1, pm_2, pm_3]]$, где $p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ — номер узла, если считать от начала координат. Координаты первого узла в одинарных квадратных скобках

$$[m_1, m_2, m_3] \quad (\text{II.18б})$$

являются кристаллографическими индексами узловой прямой.

Выделим в решетке какое-либо семейство параллельных, равноотстоящих и идентичных плоскостей (рис. II.18). Пронумеруем плоскости, считая их от начала координат: $s = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Отрезки A_i^s , отсекаемые на осях координат s -й плоскостью, про-

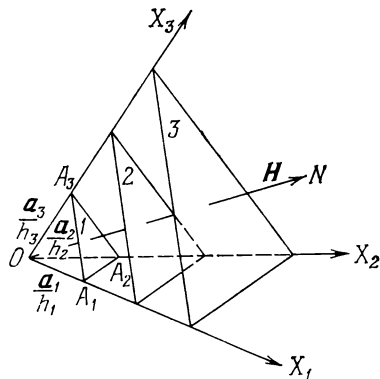


Рис. II.18. Семейство плоскостей решетки $s = 1, 2, 3, \dots$; ON — вектор обратной решетки H .

порциональны отрезкам, отсекаемым 1-й плоскостью:

$$A_l^s = sA_l^1 \quad (l = 1, 2, 3). \quad (\text{II.19a})$$

Уравнение плоскости в отрезках имеет вид

$$\frac{x_1}{A_1} + \frac{x_2}{A_2} + \frac{x_3}{A_3} = 1. \quad (\text{II.20a})$$

Координаты x_l узловых точек, измеренные в масштабах a_l основных векторов решетки, равны целым числам

$$x_l = m_l a_l. \quad (\text{II.19б})$$

Вводя (II.19a) и (II.19б) в (II.20a), получим уравнение

$$\left(\frac{a_1}{A_1^1}\right)m_1 + \left(\frac{a_2}{A_2^1}\right)m_2 + \left(\frac{a_3}{A_3^1}\right)m_3 = s, \quad (\text{II.20б})$$

которое запишем в виде

$$h_1 m_1 + h_2 m_2 + h_3 m_3 = s. \quad (\text{II.20в})$$

Здесь свободный член s — номер плоскости — пропорционален ее расстоянию от начала координат. Коэффициенты h_l уравнения (II.20в) пропорциональны направляющим косинусам нормали к плоскостям семейства и обратно пропорциональны отрезкам, отсекаемым плоскостями на осях координат, измеренным в масштабах базисных векторов:

$$h_1 : h_2 : h_3 = \frac{1}{\left(\frac{A_1^s}{a_1}\right)} : \frac{1}{\left(\frac{A_2^s}{a_2}\right)} : \frac{1}{\left(\frac{A_3^s}{a_3}\right)}. \quad (\text{II.19в})$$

Отношения этих коэффициентов можно привести к отношению трех целых чисел, не содержащих общего множителя. Эти числа однозначно определяют положение семейства узловых плоскостей. Их пишут в круглых скобках

$$(h_1, h_2, h_3) \quad (\text{II.19г})$$

и называют миллеровскими индексами плоскости. Уравнение (II.20в) — уравнение плоскости аналитической геометрии в целых числах.

Символ группы симметрически эквивалентных плоскостей, называемой кристаллической формой, пишут в фигурных скобках:

$$\{h_1, h_2, h_3\}. \quad (\text{II.19д})$$

Здесь допустимы перестановки индексов и изменения знаков у индексов, разрешаемые преобразованиями симметрии соответствующего кристаллического класса. В кубических кристаллах оси координат X_l эквивалентны; это значит, что возможны любые перестановки индексов (вращение около оси C_3). Таких перестановок 6. При этом нормали к соответствующим плоскостям формы

лежат в пределах одного октанта пространства. В наиболее симметричном кубическом классе O_h координатные плоскости являются зеркальными плоскостями симметрии. Это значит, что возможны изменения знаков у индексов (знак «минус» пишется при этом над соответствующим индексом). Изменения знаков у индексов означает перевод нормалей из одного октанта в другой. Число октантов 8. Следовательно, общая кристаллическая форма $\{h_1, h_2, h_3\}$ в классе O_h представляет собой 48-гранник. Частные формы $\{h_1, h_2, h_2\}$, $\{h_1, h_2, 0\}$ имеют 24 грани. Форма $\{110\}$ — двенадцатигранник (додекаэдр), $\{111\}$ — октаэдр, $\{100\}$ — куб. Число плоскостей формы p называется *множителем повторяемости*.

Совокупность (связка) симметрически эквивалентных прямых обозначается символом с угловыми скобками

$$\langle m_1, m_2, m_3 \rangle. \quad (\text{II.18в})$$

б) Свойства вектора обратной решетки. Докажем два свойства вектора обратной решетки: 1) вектор \mathbf{H}_h перпендикулярен к семейству плоскостей прямой решетки с миллеровскими индексами (h_i) . 2) Длина вектора (\mathbf{H}_h) обратно пропорциональна межплоскостному расстоянию d_h семейства плоскостей (h_i) .

Для доказательства первого свойства достаточно показать перпендикулярность \mathbf{H} двум прямым, лежащим в какой-либо плоскости семейства, например, векторам $\mathbf{A}_1\mathbf{A}_2$ и $\mathbf{A}_2\mathbf{A}_3$ (рис. II.18) лежащим в первой плоскости. Составим скалярное произведение вектора \mathbf{H} на первый из этих векторов:

$$(\mathbf{H}, \mathbf{A}_1\mathbf{A}_2) = (h_1\mathbf{a}_1^* + h_2\mathbf{a}_2^* + h_3\mathbf{a}_3^*, \frac{\mathbf{a}_2}{h_2} - \frac{\mathbf{a}_1}{h_1}) = 1 - 1 = 0. \quad (\text{II.21})$$

Аналогично показываем равенство нулю скалярного произведения \mathbf{H} на второй вектор. Отсюда следует, что вектор \mathbf{H} направлен по нормали ON (см. рис. II.18) к плоскостям семейства (h_i) .

Для доказательства второго свойства напомним уравнение плоскости номера s :

$$(\mathbf{n}_h, \mathbf{r}_m) = sd_h, \quad (\text{II.22})$$

где \mathbf{n}_h — единичный вектор нормали. Пользуясь первым свойством вектора обратной решетки, запишем это выражение в виде

$$\left(\frac{\mathbf{H}_h}{|\mathbf{H}_h|} \cdot \mathbf{r}_m \right) = \frac{1}{|\mathbf{H}_h|} (h_1m_1 + h_2m_2 + h_3m_3) = \frac{s}{|\mathbf{H}_h|}.$$

Сравнивая полученное с (II.22), находим

$$d_h = \frac{1}{|\mathbf{H}_h|}. \quad (\text{II.23})$$

в) Квадратичные формы решеток. Узловые прямые решетки $[[m_i]]$ в зависимости от индексов различаются длиной периода \mathcal{I}_m , квадрат которого определяется квадратом вектора решетки,

т. е. квадратичной формой вида

$$y_m^2 = (\mathbf{r}_m)^2 = (m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3)^2. \quad (\text{II.23a})$$

Для триклинного кристалла квадратичная форма в развернутом виде состоит из шести членов. Для ромбического кристалла она сводится к трем членам:

$$y_m^2 = m_1a_1^2 + m_2a_2^2 + m_3a_3^2. \quad (\text{II.23б})$$

Как частные случаи, отсюда получаем выражения форм для тетрагонального и кубического кристаллов. В последнем случае форма имеет наиболее простой вид:

$$y_m^2 = a^2(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2). \quad (\text{II.23в})$$

Узловые плоскости решетки (h_l) различаются величиной межплоскостного расстояния d_h , определяемого квадратичной формой вида

$$\frac{1}{d_h^2} = (H_h)^2 = (h_1\mathbf{a}_1^* + h_2\mathbf{a}_2^* + h_3\mathbf{a}_3^*)^2, \quad (\text{II.24a})$$

которая для ромбического кристалла имеет вид

$$\frac{1}{d_h^2} = \frac{h_1^2}{a_1^2} + \frac{h_2^2}{a_2^2} + \frac{h_3^2}{a_3^2}, \quad (\text{II.24б})$$

а для кубического

$$\frac{1}{d_h^2} = \frac{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}{a^2}. \quad (\text{II.24в})$$

г) Особенности суммы квадратов индексов. В формулы (II.23в) и (II.24в) входят суммы квадратов трех индексов,

$$n = m_1^2 + m_2^2 + m_3^2 = \sum_{l=1}^3 m_l^2, \quad (\text{II.25})$$

где n — целое число. В теории чисел существует теорема, в соответствии с которой любое целое число можно представить как сумму четырех, но не трех квадратов. Поэтому в последовательности натурального ряда чисел, выражаемых формулой (II.25)

$$1, 2, 3, 4, 5, 6^*, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14^*, 16, 17, 18, 19, 20, \\ 21, 22^*, 24, \dots \quad (\text{II.26})$$

будут характерные пропуски: 7, 15, 23..., места которых отмечены звездочками. Эти пропуски позволяют отличить простую кубическую решетку Браве от объемно-центрированной по дифракционным спектрам поликристаллов. Отметим, что в то же время некоторые целые числа можно разложить на сумму трех квадратов не одним, а несколькими способами, например, $n = 9$ (300; 221) $n = 17$ (410; 322), $n = 50$ (170; 550; 543). В этих случаях в дифрак-

дионных спектрах поликристаллов имеет место наложение нескольких линий, что затрудняет анализ интенсивностей этих линий.

д) **Неоднозначность выбора базисных векторов.** В низкосимметричных косоугольных решетках элементарную ячейку можно выбрать бесконечным числом способов. Единственное требование заключается в том, чтобы эти ячейки не содержали лишних узлов, и, следовательно, были бы равновелики по объему. Различные возможности выбора элементарного параллелограмма в моноклинной плоскости показаны на рис. II.19. Для приведения к единственной ячейке сравнивают длину короткой диагонали с длинами сторон параллелограмма и более короткий вектор выбирают за базисный. Теорию однозначной установки (выбора единственной ячейки) для триклинных решеток разработал Б. Н. Делоне [8].

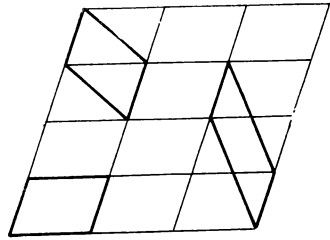


Рис. II.19. Многозначность выбора элементарного параллелограмма в моноклинной плоскости.

е) **Собственная область узла решетки.** Элементарную ячейку всегда можно выбрать в виде примитивного параллелепипеда, содержащего один узел решетки. Элементарную область решетки можно определить и по другому принципу, а именно, как область периодического пространства, целиком принадлежащего данному узлу. Это и будет собственная область узла («домен»). Математики ее называют областью Вороного, кристаллографы — параллеледромом Федорова, физики — ячейкой Вигнера — Зейтца и зоной Бриллюэна (в случае обратной решетки). Выбор собственной области узла решетки всегда однозначен.

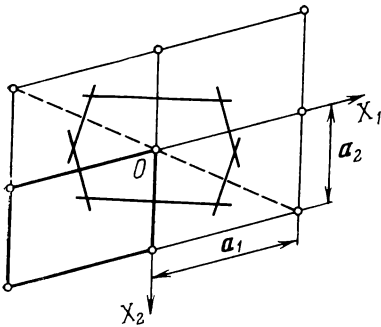


Рис. II.20. Выбор собственной области узла решетки в двумерной решетке.

Для нахождения собственной области берут какой-либо узел решетки, соединяют его прямыми с остальными узлами и через середины полученных отрезков проводят перпендикулярные плоскости (рис. II.20). Эти плоскости отсекают вокруг узла замкнутую область, все точки которой расположены к данному узлу ближе, чем к остальным узлам. Это и будет собственной областью узла решетки. Точки на границах области принадлежат двум соседним узлам. Собственные области могут совпадать, а могут и отличаться по форме от элементарного параллелепипеда. В про-

стой кубической решетке собственная область узла представляет элементарный куб $\{100\}$, в объемно-центрированной кубической решетке — сочетание двух форм: куба $\{100\}$ и октаэдра $\{111\}$ — кубооктаэдр (14-гранник) (рис. II.21), в гранецентрированной

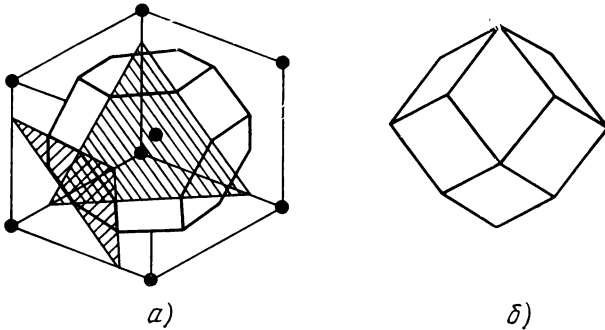


Рис. II.21. Собственная зона узла а) ОЦК решетки (кубооктаэдр); б) ГЦК решетки (ромбический додекаэдр).

кубической решетке — ромбический додекаэдр $\{110\}$ (двенадцатигранник) (рис. II.21, б).

10. Фурье-трансформанты сложных решеток Бравэ. Погасания

Фурье-трансформанта кристалла (I.25) представляет собой произведение двух множителей — фурье-трансформанты $\phi_M(\mathbf{H})$ примитивной пространственной решетки (I.26) и фурье-трансформанты элементарной ячейки $F(\mathbf{H})$ — структурной амплитуды (I.226):

$$\Phi_M(\mathbf{H}) = F(\mathbf{H})\phi_M(\mathbf{H}). \quad (\text{II.27})$$

Для примитивных решеток Бравэ, содержащих один узел в ячейке $[[000]]$, $F(\mathbf{H}) = 1$. Этот случай был рассмотрен в гл. I. Исследуем теперь структурную амплитуду для сложных решеток Бравэ.

а) Объемно-центрированная решетка. Беря базис ОЦ решетки (см. стр. 60), находим структурную амплитуду

$$F(\mathbf{H}) = 1 + e^{-\pi i(h_1 + h_2 + h_3)} = 1 + \cos \pi(h_1 + h_2 + h_3), \quad (\text{II.28a})$$

которая имеет только два значения для любых h_i :

$$F(\mathbf{H}) = 2 \quad \text{для} \quad h_1 + h_2 + h_3 = 2n; \quad (\text{II.28б})$$

$$F(\mathbf{H}) = 0 \quad \text{для} \quad h_1 + h_2 + h_3 = 2n + 1.$$

В спектре ОЦ решетки веса узлов $[[h_1, h_2, h_3]]$ обратной решетки с четной суммой индексов равны 2, а с нечетной суммой индексов — нулю. Соответствующие отражения в дифракционных спектрах ОЦ решетки Бравэ не будут наблюдаться. Следовательно, формула (II.28б) определяет закон погасания в спектрах кристаллов с ОЦ решетками Бравэ (независимо от сингонии, к которой относится

кристалл). Запишем в порядке возрастания индексы отражений, которые могут наблюдаться в дифракционном спектре ОЦ решетки, включая спектр нулевого порядка,

$$000; 110; 200; 211; 220; 310; 222; \dots \quad (\text{II.28в})$$

Пользуясь этими координатами, отметим в обратной решетке соответствующие узлы. Нетрудно видеть, что непогашенные узлы образуют гранецентрированную решетку. Мы пришли к интересному результату: решетка, обратная ОЦ решетке, является ГЦ решеткой. Из свойства взаимности прямого и обратного пространств Фурье следует, что решетка, обратная ГЦ, будет ОЦ решеткой. Справедливость этого утверждения вытекает из анализа структурной амплитуды ГЦ решетки.

б) Гранецентрированная решетка. Беря (см. стр. 60) базис ГЦ решетки, находим ее структурную амплитуду:

$$F(\mathbf{H}) = 1 + \cos \pi (h_1 + h_2) + \cos \pi (h_2 + h_3) + \cos \pi (h_3 + h_1). \quad (\text{II.29a})$$

Анализ (II.29a) показывает, что для любых h_i структурная амплитуда имеет только два значения, в зависимости от того, будут ли индексы иметь одинаковую или разную четность:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{H}) &= 4 \quad \text{для } h_1, h_2, h_3 \text{ несмешанных,} \\ F(\mathbf{H}) &= 0 \quad \text{для } h_1, h_2, h_3 \text{ смешанных.} \end{aligned} \quad (\text{II.29б})$$

Запишем последовательность непогашенных отражений в спектре ГЦ решетки Бравэ:

$$000; 111; 200; 220; 311; 222; \dots \quad (\text{II.29в})$$

Отметив в обратной решетке узлы с координатами последовательности (II.29б), получим ОЦ решетку.

в) Базоцентрированная решетка. Базис решетки Бравэ, центрированной по грани C , будет $\left[\left[000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right] \right]$. Структурная амплитуда

$$F(\mathbf{H}) = 1 + \cos \pi (h_1 + h_2) \quad (\text{II.30a})$$

для любых h_i имеет два значения:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{H}) &= 2 \quad \text{для } h_1 + h_2 = 2n; \\ F(\mathbf{H}) &= 0 \quad \text{для } h_1 + h_2 = 2n + 1. \end{aligned} \quad (\text{II.30б})$$

В отличие от ОЦ и ГЦ решеток, в которых три оси координат равноправны относительно центрировок ячеек по объему или по всем граням, и, следовательно, допустимы перестановки местами трех индексов h_i , в базоцентрированных решетках допустимы перестановки только двух индексов, соответствующих координатным осям центрированной грани ячейки.

11. Специальные погасания

В спектрах пространственных групп, содержащих комбинированные трансляционные элементы симметрии: винтовые оси n_p и плоскости скользящего отражения, появляются дополнительные погасания, позволяющие отличить винтовую ось симметрии от поворотной и плоскость скользящего отражения — от зеркальной плоскости.

а) **Плоскость скольжения.** На рис. II.22 показаны проекции узлов решетки на плоскость (101) для случаев, когда параллельно плоскости чертежа проходит зеркальная плоскость симметрии

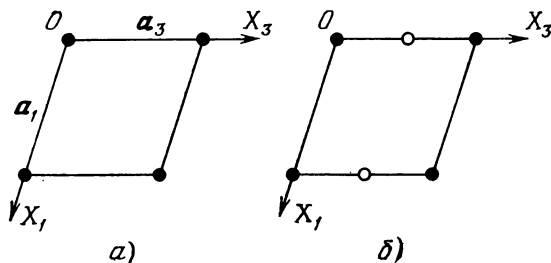


Рис. II.22. Проекция узлов решеток с горизонтальными а) зеркальной плоскостью симметрии и б) плоскостью скользящего отражения со сдвигом $\frac{1}{2}a_3$.

а) и плоскость скользящего отражения со сдвигом $\frac{1}{2}a_3$ (б). Во втором случае происходит кажущееся уменьшение периода решетки a_3 вдвое. Поэтому для всех плоскостей зоны *) [010], имеющих индексы $(h_1 \ 0 \ h_3)$, будут погашены отражения с нечетными значениями h_3 :

$$\begin{aligned} F(\mathbf{H}) &= 2 \quad \text{для отражений } h_1 \ 0 \ h_3 \text{ с } h_3 = 2n, \\ F(\mathbf{H}) &= 0 \quad \text{для отражений } h_1 \ 0 \ h_3 \text{ с } h_3 = 2n + 1. \end{aligned} \quad (\text{II.31})$$

Если плоскость скользящего отражения является плоскостью типа n , т. е. имеет сдвиг $\frac{1}{2}(a_1 + a_3)$, то будут погашены все отражения $h_1 \ 0 \ h_3$ с нечетным суммой индексов.

б) **Винтовые оси симметрии.** Выберем поворотную ось симметрии C_3 за координатную ось X_3 (рис. II.23, а), а перпендикулярную к ней плоскость (001) — за координатную плоскость (X_1, X_2) : Пусть d — межплоскостное расстояние семейства плоскостей $(00h_3)$, для которого будут наблюдаться отражения $00h_3$ разных порядков.

*) *Зоной* называется совокупность плоскостей кристалла, пересекающих одну и ту же прямую — *ось зоны*; плоскости зоны напоминают листы свободно раскрытой книги, а в опыте рентгеновских лучей их действие эквивалентно дискретно поворачивающемуся около оси зеркалу.

Если же ось симметрии является винтовой осью C_3^1 , то прежнее межплоскостное расстояние $d = a_3$ разделится на три части и будет равно $\frac{1}{3}a_3$ (рис. II.23, б). Это значит, что отражения $00h_3$ будут наблюдаться при $h_3 = 3n$, а отражения с $h_3 = 3n \pm 1$ будут погашены. Для всех же остальных семейств плоскостей решетки, пересекающих ось симметрии C_3^1 под некоторым углом, вставленные плоскости не будут подразделять их основного межплоскостного расстояния на равные части и для них будут наблюдаться все порядки отражений. Поэтому для определения типа оси симметрии нужно исследовать спектр отражений от семейства плоскостей, перпендикулярного к этой оси.

Если межплоскостное расстояние d равно периоду идентичности вдоль оси симметрии $d = a_2$, то ось симметрии является поворотной. Если же межплоскостное расстояние составляет некоторую целую часть периода $d = \frac{1}{m}a_2$, где

$m = 2, 3, 4$ или 6 , на что укажут соответствующие погашения в спектрах типа $00h_3$, то это значит, что ось симметрии является винтовой осью.

в) Таблица погашений. Изложенное показывает, что анализ систематических общих погашений в дифракционных спектрах кристаллов позволяет определить тип решетки Бравэ, а анализ специальных погашений — установить природу плоскостей и осей симметрии в тех случаях, когда специальные погашения не перекрываются общими погашениями. Примером подобного перекрытия могут служить объемно-центрированные решетки, для которых, как следует из общего закона погашений ($h_1 + h_2 + h_3 = 2n$), вытекает, что отражения типа $00h_3$ будут наблюдаться только в четных порядках, т. е. при $h_3 = 2n$.

Систематический анализ погашений в спектрах всех пространственных групп показывает [9], что существует 120 типов спектров, различающихся погашениями. Так как общее число пространственных групп 230, то однозначное определение пространственной группы по погашениям возможно не во всех случаях. Таблицы погашений воспроизведены во многих курсах и справочниках по структурному анализу.

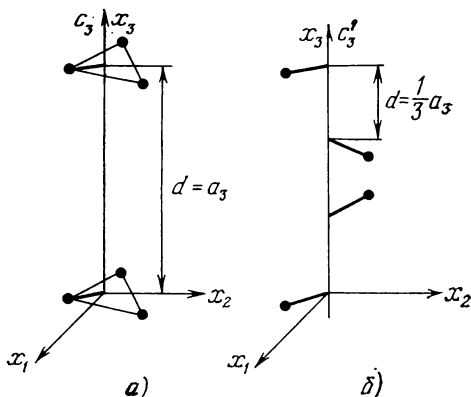


Рис. II.23. К выводу погашений, характерных для винтовых осей симметрии.

Глава III

РАСSEЯНИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ АТОМОМ

1. Условие коротких волн

Основным параметром микрогеометрии твердого тела является атомный диаметр a . Поэтому для исследования микрогеометрии — атомной структуры — с помощью дифракционного структурного анализа следует использовать излучения, длины волн λ которых удовлетворяют условию коротких волн

$$\lambda < 2a. \quad (\text{III.1})$$

При выполнении этого условия можно наблюдать картины дифракции и интерференции волн, рассеянных атомами объекта, содержащие необходимую информацию о его структуре.

Граница, разделяющая области коротких и длинных волн, соответствует $\lambda \sim 3\text{Å}$. В спектре электромагнитных волн условию (III.1) удовлетворяют рентгеновские и мягкие гамма-лучи.

Рассеяние излучений веществом описывает как классическая, так и квантовая теория. Последняя является более полной и строгой. В случае упругого рассеяния результаты обеих теорий совпадают, и обычно используют классическую теорию рассеяния.

2. Волны де Бройля

Квантовая механика описывает явление рассеяния как столкновение частиц — волн. Одну частицу считаем первичной, рассеиваемой, а другую частицу — рассеивающей. Первичная свободная частица массы m (нейтрон или электрон), до столкновения имеющая скорость v и импульс $p = mv$, описывается уравнением Шрёдингера

$$\Psi''(x) + \frac{p^2}{\hbar^2} \Psi(x) = 0 \quad \text{или} \quad \Psi''(x) + k^2 \Psi(x) = 0. \quad (\text{III.2})$$

Частными решениями уравнения (III.2) являются плоские монохроматические волны

$$\Psi(x) = A_0 e^{\pm 2\pi i k x}, \quad (\text{III.3a})$$

распространяющиеся соответственно в положительном (+) и отрицательном (-) направлениях оси x . Плотность вероятности местонахождения частицы постоянна вдоль всей траектории:

$$\Psi\Psi^* = A_0^2 = \text{const.} \quad (\text{III.3б})$$

Свободная частица нелокализована. Это следствие принципа неопределенности, поскольку импульс частицы p задан, ее координату x определить нельзя. Волновая функция свободной частицы не удовлетворяет одному из физических требований, накладываемых обычно на решения уравнения Шрёдингера, а именно, она не обращается в нуль на бесконечности. Поэтому следует рассмотреть конечный пакет волн, т. е. обрезанную синусоиду. В формулах (III.2) и (III.3а) k — волновой вектор:

$$k = \frac{p}{\hbar} = \frac{1}{\lambda}. \quad (\text{III.4а})$$

Формула (4а) выражает закон де Бройля

$$\lambda = \frac{\hbar}{mv}, \quad (\text{III.4б})$$

лежащий в основе вывода уравнения Шрёдингера.

Приведем некоторые значения длин волн, характерные для быстрых и медленных тепловых нейтронов. Быстрые нейтроны получаются в реакторах с энергией ~ 10 МэВ и им соответствуют длины волн $\lambda \sim 10^{-4}$ Å, сравнимые с размерами атомных ядер. Медленные тепловые нейтроны, находящиеся в тепловом равновесии с замедлителем при температурах от 0 до 100° С, имеют длины волн соответственно от 1,55 до 1,33 Å *). Это обстоятельство позволяет использовать медленные нейтроны в структурной нейтрографии.

В замедлителях, охлажденных до низких температур, получают длинноволновые *холодные* нейтроны с малыми величинами импульса p . Это позволяет использовать холодные нейтроны для исследования колебательных (фононных) и магнетонных спектров кристаллов с помощью неупругого рассеяния.

Формула де Бройля (III.4а) показывает, что условию коротких волн (III.1) удовлетворяют как *медленные электроны* с энергиями порядка нескольких электронвольт, так и *быстрые электроны*, энергия которых составляет сотни и миллионы электронвольт. Метод дифракции медленных электронов позволяет исследовать структуру нескольких атомных слоев на поверхности твердого тела. Быстрые электроны используются в обычной электрографии для изучения тонких пленок и поверхностных слоев в 100 Å и более.

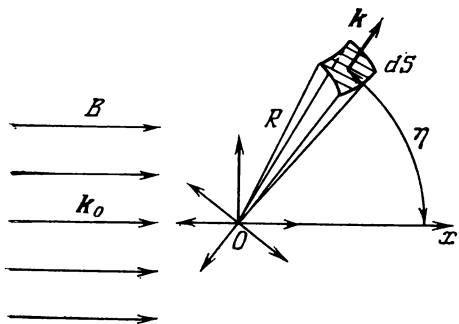
*) Отметим условность термина «медленные нейтроны». Длинам волн 1,55 и 1,33 Å соответствуют скорости частиц, равные 2,5 и 3,5 км/с!

3. Длина рассеяния

Пусть в т. O (рис. III.1) находится рассеивающий центр, на который падает монохроматическая волна k_0 . Плоская первичная волна и сферическая рассеянная волна описываются уравнением

$$\Psi = A_0 e^{2\pi i k x} + \frac{A}{R} e^{2\pi i (kR)} = A_0 e^{2\pi i k x} + A_0 \frac{b_s(\eta, \varphi)}{R} e^{2\pi i (kR)}, \quad (\text{III.5a})$$

где A_0 и A — амплитуды первичной и рассеянной волн, R — расстояние от центра рассеяния до точки наблюдения. Амплитуда рассеянной волны



$$A = A_0 b_s(\eta, \varphi) \quad (\text{III.5б})$$

пропорциональна амплитуде первичной волны A_0 и коэффициенту рассеяния

$$b_s = b_s(\eta, \varphi), \quad (\text{III.5в})$$

Рис. III.1. Рассеяние плоской первичной волны k_0 точечным центром O , k — волновой вектор части фронта рассеянной волны, проходящей через элементарную площадку dS , η — угол рассеяния.

зависящему от типа излучения и природы рассеивающего центра; η и φ — полярные углы, определяющие направление рассеяния. Коэффициент

рассеяния b_s имеет размерность длины и называется длиной рассеяния.

4. Поперечное сечение рассеяния

На опыте измеряется интенсивность \mathcal{I} или энергия E волны, пропорциональные квадрату амплитуды волны. Поток энергии $\Delta \mathcal{I}_{dS}$, проходящий через элементарную площадку dS за единицу времени, рассеянной точечным центром, будет

$$\Delta \mathcal{I}_{dS} = \mathcal{I} \frac{dS}{R^2} = \mathcal{I} d\Omega = \mathcal{I}_0 q(\eta, \varphi) d\Omega, \quad (\text{III.6a})$$

где $d\Omega$ — телесный угол, под которым видна площадка из центра рассеяния, а

$$q(\eta, \varphi) = b_s^2(\eta, \varphi) \quad (\text{III.6б})$$

Функция $q(\eta, \varphi)$ имеет размерность площади и называется дифференциальным поперечным сечением рассеяния. Интеграл от функции (III.6б), взятый по всему телесному углу 4π ,

$$K = \int_{4\pi} q(\eta, \varphi) d\Omega, \quad (\text{III.6в})$$

представляет полное или интегральное поперечное сечение рассеяния. Одной из задач теории рассеяния является нахождение функций $b_s(\eta, \varphi)$ и $q(\eta, \varphi)$.

5. Рассеяние электромагнитных волн атомом

а) Рассеяние электронами и протонами. Неравномерно движущийся электрический заряд создает в окружающем пространстве электромагнитное поле, распространяющееся со скоростью света, и излучает энергию, пропорциональную квадрату ускорения. Поскольку масса протона m_p почти в 2000 раз больше массы электрона m_e , то ускорения, сообщаемые протоном, будут почти в 2000 раз меньше. Энергия, рассеиваемая протонами, ничтожно мала по сравнению с энергией, рассеиваемой электронами. При точности измерения энергии рентгеновского рассеяния $\sim 1\%$, вкладом протонов в это рассеяние можно пренебречь. Итак, в атомах центрами, рассеивающими электромагнитные волны, являются электроны.

б) Сечение рассеяния свободного электрона [В.14]. Пусть свободный электрон находится в поле электромагнитной волны, электрический вектор которой изменяется по гармоническому закону $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$, где \mathbf{E}_0 — амплитуда, ω — частота первичной волны. Уравнение движения электрона

$$m\ddot{\mathbf{x}} = e\mathbf{E} \quad (\text{III.7a})$$

является уравнением гармонического осциллятора, колеблющегося с частотой первичных волн. Ускорение осциллятора

$$\ddot{\mathbf{x}} = \frac{e\mathbf{E}_0}{m_e} e^{i\omega t}, \quad (\text{III.7б})$$

а смещение

$$\mathbf{x} = -\frac{e\mathbf{E}_0}{m_e \omega^2} e^{i\omega t}. \quad (\text{III.7в})$$

Электромагнитное поле электрического осциллятора описывается уравнениями Герца. В волновой зоне осциллятора на расстояниях, больших по сравнению с длиной волны рассеиваемого излучения, электрический \mathbf{E} и магнитный \mathbf{M} векторы рассеянной волны определяются выражением

$$|\mathbf{E}| = |\mathbf{M}| = \frac{|E_0|}{R} \frac{e^2}{m_e c^2} \cos \eta = \frac{|E_0|}{R} f_e. \quad (\text{III.7г})$$

Здесь R — расстояние до осциллятора от точки наблюдения. Тогда длина рассеяния свободного электрона

$$f_e = \frac{e^2}{m_e c^2} \cos \eta = r_e \cos \eta \quad (\eta = 2\vartheta), \quad (\text{III.7д})$$

где

$$r_e = \frac{e^2}{m_e c^2} = 2,82 \cdot 10^{-13} \text{ см} \quad (\text{III.7е})$$

— электромагнитный радиус электрона. Вследствие аксиальной симметрии осциллятора длина рассеяния электрона f_e зависит только от угла рассеяния η , отсчитываемого от экваториальной плоскости осциллятора $f_e = f_e(\eta) = f_e(2\theta)$.

Поток энергии электромагнитного поля \mathcal{Y} определяется вектором Пойнтинга

$$\mathcal{Y} = \frac{c}{4\pi} |\mathbf{EM}|. \quad (\text{III.8a})$$

В применении к осциллятору это дает

$$\mathcal{Y}_e = \frac{cE_0^2}{4\pi R^2} \frac{e^4}{m^2 c^4} \cos^2 \eta = \mathcal{Y}_0 f_e^2. \quad (\text{III.8б})$$

Из формулы (III.8б) находим дифференциальное поперечное сечение рассеяния свободного электрона для плоскополяризованной первичной волны:

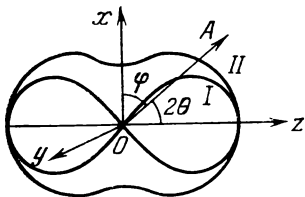


Рис. III.2. Полярная диаграмма поперечного сечения рассеяния электрона $q_e = f_e^2$ для плоскополяризованной (кривая I) и неполяризованной (кривая II) первичной электромагнитной волны.

$$q_e(\theta) = f_e^2 = r_e^2 \cos^2 2\theta. \quad (\text{III.8в})$$

Полярная диаграмма зависимости $q_e(\theta)$ от θ показана на рис. III.2 (кривая I). Обычно используется неполяризованное первичное излучение, для которого сечение рассеяния определяется формулой Томсона (кривая II)

$$q_e(\theta)_{\text{неполяр}} = r_e^2 \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2}. \quad (\text{III.8г})$$

Для вывода (III.8г) неполяризованную волну следует разложить на сумму двух взаимно ортогональных плоскополяризованных волн с векторами поляризации, лежащими соответственно в плоскости падения (сечение описывается формулой (III.8в) и перпендикулярно к ней (сечение не зависит от угла рассеяния и равно r_e^2), и сложить энергии этих волн с весами, равными 1/2. Полное поперечное сечение рассеяния свободного электрона K получаем интегрированием (III.8в) по сфере

$$K = \frac{8\pi}{3} r_e^2. \quad (\text{III.9})$$

Это сечение очень мало. Отношение интенсивностей рассеянной и первичной волн $\mathcal{Y}_e/\mathcal{Y}_0 \sim 10^{-25}$. Заметная интенсивность рентгеновской интерференционной картины для жидких и твердых тел обусловлена тем, что в просвечиваемом объеме содержится большое число электронов N . Полагая радиус атома $\sim 1,5 \cdot 10^{-8}$ см, атомный объем $2,7 \cdot 10^{-23}$ см³ и просвечиваемый объем 10^{-4} см, находим, что в этом объеме содержится $N = 4 \cdot 10^{18} Z$ электронов, где Z — порядковый номер элемента. Для различных элементов

число электронов в рассеивающем объеме лежит в пределах от $4 \cdot 10^{18}$ до $4 \cdot 10^{20}$. Интегральная интенсивность рассеяния таким объемом составляет $J/J_0 = 3,2 \cdot Z \cdot 10^{-7}$, откуда доля рассеянной энергии равна 10^{-4} — 10^{-6} , что по порядку величины соответствует экспериментальным данным.

в) Сечение рассеяния связанного электрона. Уравнение движения связанного электрона запишем в виде (III.7а) с добавлением члена, учитывающего связь

$$m_e \ddot{x} + fx = -eE_0 e^{i\omega t}. \quad (\text{III.10a})$$

Здесь f — коэффициент связи, определяющий собственную частоту колебаний осциллятора $\omega_0 = \sqrt{f/m}$. Решение уравнения (III.10а) ищем в форме (III.7в):

$$x = \xi e^{i\omega t}, \quad (\text{III.10б})$$

где ξ — некоторый параметр. Вводя в (III.10а) вторую производную $\ddot{x} = -\xi \omega^2 e^{i\omega t}$, находим

$$\xi (\omega_0^2 - \omega^2) = -\frac{e}{m_e} E_0,$$

откуда определяем ξ и получаем решение (III.10б) в виде

$$x = -\frac{eE_0}{m_e (\omega_0^2 - \omega^2)} e^{i\omega t}; \quad \ddot{x} = \frac{e\omega^2 E_0}{m_e (\omega_0^2 - \omega^2)} e^{i\omega t}. \quad (\text{III.10в})$$

Для плоскополяризованной первичной волны значения электрического и магнитного векторов волны, рассеянной связанным электроном, имеют вид

$$|\mathbf{E}| = |\mathbf{M}| = \frac{|\mathbf{E}_0|}{R} \frac{e^2}{m_e c^2} \frac{\omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)} \cos 2\vartheta. \quad (\text{III.10г})$$

Отсюда для длины рассеяния связанного электрона получаем

$$f_e = \frac{r_e}{\left(1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2}\right)} \cos 2\vartheta. \quad (\text{III.10д})$$

Формула (III.10д) отличается от (III.7д) резонансным членом, стоящим в знаменателе. Для поперечного сечения связанного электрона и плоскополяризованной первичной волны находим

$$q_e(\vartheta)_{\text{неполяр}} = r_e^2 \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2} \left[\left(\frac{\omega_0}{\omega} \right)^2 - 1 \right]^{-2}. \quad (\text{III.10е})$$

г) Сечение рассеяния атома. Длина рассеяния атомом электромагнитных волн f_a определяется выражением

$$f_a = f f_e = f \left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda} \right) f_e(\vartheta), \quad (\text{III.11})$$

где f — атомная амплитуда или фурье-трансформанта электронной плотности атома (I.18а), выраженная в единицах заряда элект-

трона e ; f_e — длина рассеяния электрона. Фурье-трансформанта электронной плотности атома $f\left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)$ является монотонной функцией порядкового номера Z атома и растет с увеличением Z . Фурье-трансформанты $f\left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)$ можно определить как из опытов по рассеянию рентгеновских лучей веществом, так и с достаточной степенью точности вычислить теоретически, пользуясь результатами

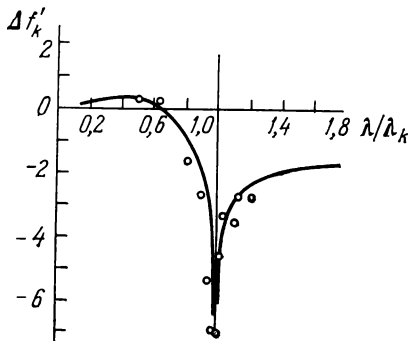


Рис. III.3. Вариация $\Delta f'_k$ амплитуды рассеяния атома Са в области аномальной дисперсии.

$\vartheta = 0$, для атома Са показана на рис. III.3. В области аномальной дисперсии наблюдается значительный дефицит атомного рассеяния, достигающий для редкоземельных металлов 15 электронных единиц [3].

приближенных расчетов электронных плотностей атомов методами квантовой механики.

Атом представляет собой резонансную систему. При совпадении частоты первичной волны ω с собственной частотой одного из электронов атома $\omega = \omega_k$ возникает аномальная дисперсия из-за вклада, вносимого резонансным рассеянием. В этом случае длина рассеяния атома f_a зависит от частоты ω или длины волны λ первичного излучения. Вариация атомной амплитуды $\Delta f'$ в зависимости от длины волны, экстраполированная в каждой точке на угол рассеяния

6. Рассеяние электронов

Электроны рассеиваются на неоднородностях электрического потенциала, создаваемого в атоме концентрированным точечным зарядом ядра Z и распределением электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. Формулу углового распределения электронов, рассеянных атомом, можно получить из формулы Резерфорда кулоновского рассеяния заряженных частиц [4], имеющей вид

$$q(\vartheta) = \left(\frac{ZZ_1 e^2}{2m_e v^2}\right)^2 \frac{1}{\sin^4 \vartheta}. \quad (\text{III.12a})$$

В случае электронов заряд $Z_1 = 1$. В знаменателе формулы (III.12a) $m_e v^2$ — удвоенная кинетическая энергия электронов, бомбардирующих атом. Из (III.12a) длина рассеяния электронов точечным ядром

$$\phi_{\text{яд}}(\vartheta) = \frac{Ze^2}{2m_e v^2} \frac{1}{\sin^2 \vartheta}, \quad (\text{III.12б})$$

К этой длине следует прибавить с обратным знаком длину рассеяния электронов на электронной оболочке атома, пропорциональную фурье-трансформанте $f(H)$ электронной плотности атома. В результате для длины рассеяния электронов атомом получаем

$$\Phi_e(\vartheta) = \frac{e^2}{2m_e v^2} (Z - f) \frac{1}{\sin^2 \vartheta}, \quad (\text{III.12в})$$

где f — длина рассеяния рентгеновских лучей атомом, входящая в формулу (III.11).

7. Рассеяние тепловых нейтронов ядром

Атомное ядро представляет собой конденсированную систему нуклонов, удерживаемых короткодействующими ядерными силами с радиусом действия 10^{-13} см. Плотность ядерного вещества постоянна и в первом приближении ядра можно рассматривать как капельки ядерной жидкости. Радиусы ядер $r_{\text{яд}}$ приблизительно пропорциональны корню кубическому из массового числа M :

$$r_{\text{яд}} \approx 1,5 \cdot 10^{-13} M^{1/3} \text{ см.} \quad (\text{III.13})$$

Нейтроны, не имеющие электрического заряда, в отличие от электронов не испытывают кулоновского рассеяния. Тепловой нейтрон, сталкиваясь с ядром, взаимодействует с нуклонами, находящимися на поверхности ядра, и рассеивается ими. Поперечное сечение этого *потенциального* рассеяния описывается формулой сечения рассеяния жестких сфер:

$$\sigma = 4\pi b^2. \quad (\text{III.14а})$$

В отличие от рентгеновских и электронных амплитуд, которые можно рассчитать и которые монотонно растут с увеличением порядкового номера Z атома, ядерные амплитуды рассеяния нерегулярно меняются в зависимости от массового числа M и не могут быть теоретически вычислены по ряду причин. Значения σ приходится определять из опытов по рассеянию нейтронов веществом.

Для ядра со спином J при сложении со спином нейтрона, равным $1/2$, возможно образование составных ядер двух типов со спинами соответственно $J \pm 1/2$. Этим двум типам составных ядер соответствуют две различные амплитуды рассеяния b_+ и b_- и два различных типа рассеяния [5]. Сечение рассеяния ядра представляет собой сумму двух членов:

$$\sigma = S + s. \quad (\text{III.14б})$$

Здесь S — сечение *когерентного* рассеяния, способного интерферировать с рассеянием от других ядер, а s — сечение *некогерентного* рассеяния. Эти сечения выражаются через веса обоих возможных состояний составного ядра, w_+ и w_- [6],

$$w_+ = \frac{J+1}{2J+1}, \quad w_- = \frac{J}{2J+1} \quad (w_+ + w_- = 1), \quad (\text{III.14в})$$

и через амплитуды b_+ и b_- , а именно:

$$S = 4\pi (w_+ b_+ + w_- b_-)^2, \quad (\text{III.14и})$$

$$s = 4\pi w_+ w_- (b_+ - b_-)^2 = 4\pi [(w_+ b_+ - w_- b_-)^2 - (w_+ b_+ + w_- b_-)^2], \quad (\text{III.14д})$$

$$\sigma = 4\pi (w_+ b_+^2 + w_- b_-^2). \quad (\text{III.14е})$$

Для ядер с нулевым спином выражения (III.14г) и (III.14е) приводят к формуле (III.14а). Сечение некогерентного рассеяния обращается в нуль $s = 0$. Величины b_+ и b_- могут иметь противоположные знаки. Когерентное рассеяние может оказаться очень малым, если при этом произведение $w_+ b_+$ и $w_- b_-$ окажутся равными по абсолютной величине. Подобный случай имеет место для протона (атом водорода), для которого $b_+ = 1,04 \cdot 10^{-12}$ см, $b_- = -0,47 \cdot 10^{-12}$ см, $J = 1/2$. Поэтому сечение некогерентного рассеяния $\sigma = 81 \cdot 10^{-24}$ см², а когерентного рассеяния $S = 2 \cdot 10^{-24}$ см².

Атомы химических элементов в большинстве случаев представляют собой смеси изотопов, ядра которых различаются ядерными спинами и массовыми числами. Рассеивающая способность ядер изотопов различна. Поэтому в рассеянии нейтронов объектами, содержащими элементы с неразделенным естественным изотопным составом, появляются изотопическая и спиновая некогерентности.

Ядро обладает рядом энергетических уровней. Пусть E_r — энергетический уровень, наиболее близкий к энергии E тепловых нейтронов. В результате взаимодействия нейтрона с ядром возможно образование составного ядра, сопровождающееся ядерными реакциями. Нас интересует *резонансное поглощение* нейтрона и его реэмиссия без изменения энергии (упругое рассеяние). Поэтому наряду с рассмотренным выше потенциальным рассеянием следует учесть возможность *резонансного рассеяния*, сечение которого описывается формулой Брейта — Вигнера:

$$\sigma = 4\pi \left[b + \frac{C}{(E - E_r) + \frac{1}{2} i (\Gamma_n^{(r)} + \Gamma_a^{(r)})} \right]^2. \quad (\text{III.14ж})$$

Здесь E — энергия падающего нейтрона, E_r — энергия ядерного уровня, $\Gamma_a^{(r)}$ и $\Gamma_n^{(r)}$ — соответственно полуширины резонансного уровня для поглощения нейтрона и для реэмиссии без изменения энергии нейтрона, C — постоянная. Первый член в этой формуле описывает потенциальное, а второй — резонансное рассеяние. Если уровень E_r сильно отличается от энергии нейтрона E , то резонансный член мал. При уменьшении разности $(E - E_r)$ вклад резонансного члена в общее рассеяние возрастает. Разность $(E - E_r)$ может быть положительной и отрицательной, поэтому сечение σ может быть больше и меньше $4\pi b^2$. Например, для ядра ванадия V^{51} результирующая длина рассеяния оказывается очень маленькой — $0,05 \cdot 10^{-12}$ см, а в случае ядер водорода, титана и

марганца длины рассеяния имеют большие отрицательные значения.

Длина рассеяния нейтронов покоящимся ядром не зависит от угла рассеяния ϑ (рис. III.4), кривая *a*). Тепловые колебания атомов в твердых телах и в молекулах, амплитуды которых достигают 10% межатомных расстояний, «размазывают» плотность точечного ядра по объему, поперечником которого нельзя пренебречь по сравнению с длиной волны излучения. Появляется амплитудный температурный форм-фактор, определяемый множителем Дебая — Валлера e^{-M} , который учитывает влияние тепловых колебаний частиц кристалла на их рассеяние (см. гл. V). Длина рассеяния частицы (ядра или атома в целом) при учете тепловых колебаний принимает вид

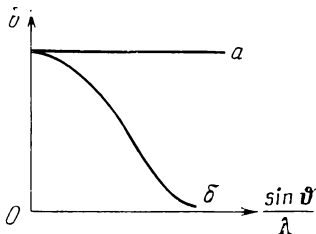


Рис. III.4. Длина рассеяния нейтронов: *a*) покоящимся ядром, *б*) ядром, участвующим в тепловых колебаниях.

$$b(T) = b(0) e^{-M} = b(0) e^{-\bar{u}^2 \left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda} \right)^2}, \quad (\text{III.15})$$

где \bar{u}^2 — среднеквадратичное смещение атомов из положений равновесия, возрастающее с повышением температуры. Как показывает (III.15), амплитуда ядерного рассеяния убывает с увеличением температуры и угла рассеяния (рис. III.4, кривая *б*).

8. Магнитное рассеяние нейтронов атомом

Уникальную возможность изучения магнитной структуры вещества дает явление магнитного рассеяния нейтронов, обусловленное наличием у нейтрона собственного магнитного момента. Магнитные моменты нейтрона ($-1,935 M_{\text{яд}}$) и протона ($2,785 M_{\text{яд}}$) по абсолютной величине малы по сравнению с магнитным моментом электрона, равным магнетону Бора $M_B = \frac{\hbar e}{2m_e c}$, так как ядерный магнетон $M_{\text{яд}} = \frac{\hbar e}{2m_p c}$, где m_p — масса протона, почти в 2000 раз меньше магнетона Бора. Поэтому магнитным взаимодействием нейтрона с магнитным моментом ядра (если таковой не равен нулю) вообще можно пренебречь по сравнению со спиновым магнитным моментом атома, который обусловлен результирующим спином S_M незастроенных электронных оболочек атомов переходных и редкоземельных металлов и актиноидов.

Длина магнитного рассеяния нейтронов b_M атомом с результирующим спиновым квантовым числом S_M дается выражением

$$b_M = r_e f_s \sqrt{\frac{2}{3} S_M (S_M + 1) \gamma}, \quad (\text{III.16})$$

r_e — классический радиус электрона, f_s — магнитный фактор атома, вклад в который вносят только электроны незастроенной электронной оболочки, образующие результирующий спин атома S_M , γ — магнитный момент нейтрона, выраженный в ядерных магнетонах.

В магнетиках картина рассеяния нейтронов представляет собой наложение независимых картин ядерного и магнитного рассеяний. Соответствующими экспериментальными приемами (воздействием на магнитную структуру магнитным полем и изменением температуры, использованием поляризованного пучка нейтронов) можно выделить вклад магнитного рассеяния. Магнитное рассеяние позволяет определить распределение спиновой плотности $S(\mathbf{r})$ в веществе.

Глава IV

ИНТЕНСИВНОСТЬ РАССЕЯНИЯ РЕГУЛЯРНЫМИ СОВОКУПНОСТЯМИ АТОМОВ

1. Определение

Регулярными совокупностями атомов являются: а) кристаллический блок с правильной периодической структурой; б) поликристалл, состоящий из хаотически ориентированных кристаллических блоков (монокристаллов), в) мозаичный кристалл, состоящий из кристаллических блоков, разделенных границами (средний угол мозаичности составляет доли градуса), г) идеальный кристалл.

Различие между блоками мозаики и идеальным кристаллом чисто количественное. В зависимости от способа получения размеры блоков мозаичного кристалла могут меняться от 10^{-5} см до ~ 1 мм, тогда как линейные размеры идеального кристалла могут достигать 5—10 см. В дифракционных экспериментах граница между кристаллическим блоком и идеальным кристаллом определяется *экстинкционной длиной*, показывающей, при каких размерах блоков необходимо учитывать взаимодействие рассеянных волн с первичной волной в кристалле. Экстинкционная длина определяется сечением рассеяния, т. е. степенью взаимодействия излучения с веществом. Для рентгеновского излучения эта длина $\sim 10^{-4}$ см, тогда как для электронов и нейтронов она сдвигается соответственно в область меньших и больших размеров.

Селективный дифракционный максимум для каждого семейства плоскостей $(h_1 h_2 h_3)$ кристалла представляет собой острый пик. При угле падения $\vartheta = \vartheta_0$, где ϑ_0 — угол, удовлетворяющий формуле Вульфа — Брегга, все отраженные волны находятся в фазе. Амплитуды отраженных волн складываются, и интенсивность в максимуме пика пропорциональна квадрату числа частиц кристалла. Измерить интенсивность в максимуме пика экспериментально чрезвычайно трудно, так как при небольшом отклонении угла $\vartheta = \vartheta_0 \mp \varepsilon$ от брегговского угла ϑ_0 будет регистрироваться интенсивность на крутом склоне пика, которая значительно меньше максимальной. При измерении интенсивности отражения от

неподвижного мозаичного кристалла (рис. IV.1) в отражающем положении окажется только часть блоков мозаики, зависящая от степени мозаичности, т. е. от закона распределения блоков мозаики по углам дезориентировки.

Дополнительная экспериментальная трудность связана с невозможностью получения строго параллельного монохроматического первичного пучка. При неподвижном кристалле не все компоненты этого пучка будут отражаться одинаково интенсивно.



Рис. IV.1. Блочная структура мозаичного кристалла.

Перечисленные трудности устраняются, если измерять интегральную интенсивность $(\mathcal{I}_M)_{\text{интегр}}$ отражения, пропорциональную площади пика, т. е. в случае измерения детектором суммарной интенсивности отражения при повороте кристалла на малый угол ε в пределах $\pm \Delta\vartheta$, что соответствует интервалу углов $\sim 1-2^\circ$.

Как было показано (I.28г), разрешающая способность решетки, проявляющаяся в сужении полуширины пика по закону гиперболы, растет с увеличением числа рассеивающих центров. Отсюда площадь селективного максимума равна числу рассеивающих центров (I.30б), а интегральная интенсивность отражения для прозрачного кристалла пропорциональна отражающему объему кристалла (I.33а). Эта формула применима, очевидно, и к мозаичному кристаллу. Первой задачей является вычисление Q — отражающей способности единицы объема прозрачного кристаллика.

2. Интенсивность брегговского отражения для кристаллической пластинки

а) **Постановка и путь решения задачи.** Возьмем неограниченную по площади кристаллическую пластинку, состоящую из семейства M плоскостей типа $(h_1 h_2 h_3)$, параллельных внешнему ограничению. Для расчета $Q = Q(h_i)$ найдем сначала отражающую способность $q^2(\mathbf{H}) = q^2(\vartheta)$ одной атомной плоскости, представляющую собой плавную функцию угла ϑ (рис. IV.2), квадрат которой умножим на интерференционную функцию одномерной решетки $\varphi_M^2 = \frac{\sin^2 Mx}{\sin^2 x}$, состоящую из острых максимумов. Полученное произведение проинтегрируем в пределах одного селективного максимума, что даст нам искомое значение $Q(\mathbf{H}) = Q(\vartheta)$.

б) **Амплитуда рассеяния одной атомной плоскостью.** На плоскость P (рис. IV.3) под произвольным углом ϑ падает сферическая монохроматическая волна. Согласно законам оптики возникнет плоская отраженная волна с углом отражения, равным углу падения.

Возьмем произвольную точку B , расположенную на отраженном луче MB на расстоянии R_0 от точки падения M . Суммарная

амплитуда волны, отраженной плоскостью в точке B , определяется рассеянием с небольшой площадки, расположенной около точки M . Для нахождения этой амплитуды можно воспользоваться построением зон Френеля. При наклонном падении луча зоны Френеля представляют собой ряд концентрических эллипсов с общим центром в точке M , определяемых тем,

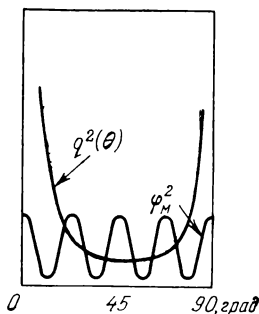


Рис. IV.2. Кривая коэффициента отражений q^2 для атомной плоскости и интерференционная функция φ_M^2 для одномерной решетки (к выводу интегральной интенсивности Q).

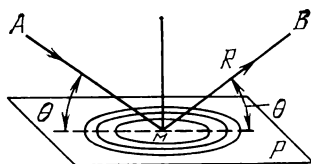


Рис. IV.3. Построение зон Френеля для отражения плоской волны от атомной плоскости.

что разность хода лучей, попадающих в точку B от границ зон, каждый раз возрастает на половину длины волны (рис. IV.4). Площадь первой зоны Френеля

$$s = \frac{\pi \lambda R}{\sin \theta}. \quad (IV.1)$$

Для рентгеновского излучения $\lambda \sim 10^{-8}$ см; беря $R = 1$ см и $\sin \theta = 1$, находим $s \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см², т. е. несколько квадратных микрон. Несмотря на такие малые размеры, на этой площади размещается несколько миллионов элементарных ячеек кристалла, поскольку средняя поверхностная плотность ячеек $n_0 \sim 10^{14}$ на 1 см². При такой плотности распределение рассеивающих центров кристалла на отражающей плоскости можно считать квазинепрерывным и, следовательно, оправданным использование построения зон Френеля.

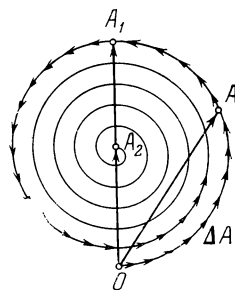


Рис. IV.4. Спираль Корню.

Разобьем первую зону Френеля на элементарные площадки. Вследствие разности хода лучей, рассеянных центральной и периферийными площадками, волны, достигающие точки B , интерферируют и частично гасят друг друга. Пользуясь векторной диаграммой амплитуд волн, рассеянных всеми элементарными площадками первой зоны, найдем, что длина результирующей амплитуды

равна диаметру окружности OA_1 , а сумма длин элементарных амплитуд равна длине полуокружности OAA_1 . Отсюда рассеяние первой зоны Френеля равно $\frac{2R}{\pi R} = \frac{2}{\pi} = 0,638$ от площади зоны.

Переходя к следующим зонам и продолжая построение векторной диаграммы, получим спираль Корню (см. рис. IV.4), из которой следует, что результирующая амплитуда рассеяния OA_2 равна $1/2$ амплитуды рассеяния первой зоны OA_1 . Отсюда рассеяние всех зон Френеля, начиная со второй равно $2R/R = 1/2$ — половине амплитуды рассеяния первой зоны Френеля.

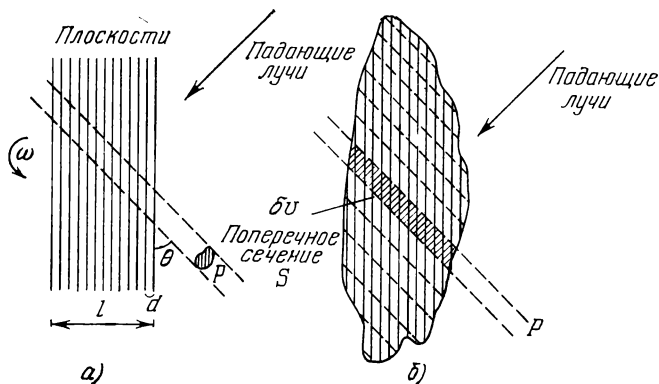


Рис. IV.5. Отражение плоской волны от а) кристаллической пластинки, б) массивного кристалла.

При отражении от плоскости фаза отраженной волны изменяется на четверть периода. Поэтому амплитуда отражения будет

$$\frac{A}{A_0} = qe^{-i\pi/2} = -iq. \quad (IV.2)$$

Суммируя изложенное выше, для амплитудного коэффициента отражения получим $q = A/A_0$. Отсюда

$$q(\mathbf{H}) = -\frac{\pi l R}{\sin \theta} \frac{2}{\pi} \frac{1}{2} n_0 \frac{b_s F(\mathbf{H})}{R} = \frac{Nd\lambda}{\sin \theta} b_s F(\mathbf{H}). \quad (IV.3)$$

Амплитуда отражения q не зависит от расстояния R до точки наблюдения. Это показывает, что отраженная волна является плоской; $n_0 = Nd$, где N — число элементарных ячеек в единице объема кристалла, d — «толщина» атомной плоскости — межплоскостное расстояние.

в) Интегральная интенсивность рассеяния для кристаллической пластинки. Рассмотрим рассеяние кристаллической пластинкой, содержащей M параллельных плоскостей с межплоскостным расстоянием d (рис. IV.5, а). В точку наблюдения P попадает энергия, рассеянная объемом кристалла, содержащимся в узком цилиндрическом канале сечением в несколько зон Френеля. Общее количество отраженной энергии, измеряемой детектором излуче-

ния, определяется площадью окна детектора или площадью сечения S отраженного пучка. В таком случае отраженная интенсивность

$$\mathcal{Y}_M(\mathbf{H}) = q^2 \frac{\sin^2 Mx}{\sin^2 x} S, \quad (\text{IV.4})$$

где $x = 1/2 kD$, $D = 2d \sin \vartheta$ — разность хода лучей, отраженных двумя последовательными плоскостями решетки,

$$x = \pi \frac{2l \sin \vartheta}{\lambda}. \quad (\text{VI.4a})$$

Интегральная интенсивность отражения измеряется площадью селективного максимума:

$$(\mathcal{Y}_M)_{\text{интегр}} = \int_{-\Delta\vartheta}^{+\Delta\vartheta} \mathcal{Y}_M(\mathbf{H}) d\vartheta = \int_{-\Delta\vartheta}^{+\Delta\vartheta} S q^2 \frac{\sin^2 Mx}{\sin^2 x} d\vartheta. \quad (\text{IV.4б})$$

Из формулы (IV.4a) получаем

$$d\vartheta = \frac{\lambda}{2\pi d \cos \vartheta} dx. \quad (\text{IV.4в})$$

Подставим (IV.4в) в (IV.4б) и вынесем за пределы интеграла функции угла ϑ , медленно меняющиеся в интервале малого угла $2\Delta\vartheta$, определяемого шириной селективного максимума. В качестве пределов интегрирования можно взять период интерференционной функции. Тогда получим

$$(\mathcal{Y}_M)_{\text{интегр}} = \frac{S q^2 \lambda}{2\pi d \cos \vartheta} \int_0^\pi \frac{\sin^2 Mx}{\sin^2 x} dx. \quad (\text{IV.4г})$$

Интеграл интерференционной функции в (IV.4г) равен πM . Следовательно,

$$(\mathcal{Y}_M)_{\text{интегр}} = \frac{S q^2 \lambda M}{2l \cos \vartheta}. \quad (\text{IV.4д})$$

Введем значение q (из (IV.3), принимая во внимание, что толщина кристаллической пластинки $l = Md$). В таком случае

$$(\mathcal{Y}_M)_{\text{интегр}} = b_s |F|^2 \frac{N^2 \lambda^3}{\sin 2\vartheta} \frac{Sl}{\sin \vartheta} = Q \delta v, \quad (\text{IV.4е})$$

где δv — элемент объема пластинки, отражающий излучение в точку B , Q — отражающая способность единицы объема кристалла:

$$Q(\mathbf{H}) = b_s^2 |F(\mathbf{H})|^2 \frac{N^2 \lambda^3}{\sin 2\vartheta}. \quad (\text{IV.4ж})$$

Величина Q определяется тремя множителями: сечением рассеяния, квадратом модуля структурной амплитуды $|F|^2$ и множителем Лоренца для монокристалла $1/\sin 2\vartheta$.

г) **Интенсивность рассеяния от небольшого кристалла.** Небольшой кристалл (с размерами меньше экстинкционной длины) неправильной формы (см. рис. IV.5, б) можно рассеять на параллельные цилиндрические элементы. Каждый элемент отражает пропорционально своему объему. Поэтому весь кристалл объема v , полностью купающийся в первичном пучке, дает интегральное отражение

$$(\mathcal{J}_M)_{\text{интегр}} = Qv. \quad (\text{IV.4з})$$

Объемы, ограниченные пунктирными линиями, остаются эффективно постоянными, так как угловой интервал покачивания кристалла в области отражения невелик. Формулу (IV.4з) можно применить и к мозаичному кристаллу, так как интегральное отражение каждого блока мозаики пропорционально его объему.

д) **Множитель поглощения.** В случае поглощения излучения в объекте вместо объема V освещенной части объекта следует взять эффективный объем объекта (он может быть и поликристаллом), участвующий в рассеянии. Выражение для эффективного объема имеет вид

$$A = \iiint e^{-\mu(s_1+s_2)} dv, \quad (\text{IV.4и})$$

где μ — линейный коэффициент поглощения, s_1 и s_2 — соответственно длины путей, проходимых в объекте первичным и рассеянным лучами до и от элемента объема dv . При отсутствии поглощения $\mu = 0$ и $A = V$. Эффективный объем можно вычислить для объектов простой или правильной формы: цилиндр, плоская пластинка, шар [4, с. 393].

3. Формулы интенсивности для типичных случаев

а) **Множитель поглощения для отражения от толстой плоской пластинки (брегговский случай)** (рис. IV.6, а). Первичный пучок \mathcal{J}_0 сечением S_0 падает и отражается под углом ϑ от толстой пластинки. Рассмотрим элементарный слой толщины dz , расположенный на глубине z от поверхности. Общий путь первичного и отраженного от этого слоя лучей $s_1 + s_2 = \frac{2z}{\sin \vartheta}$, элемент объема $dv = \frac{S_0 dz}{\sin \vartheta}$. Подставляя эти выражения в (IV.4и) и полагая $S_0 = 1$, получим

$$A = \int_0^{z_0} \exp\left(-\frac{2\mu z}{\sin \vartheta}\right) \frac{dz}{\sin \vartheta} = \frac{1}{2\mu} \left(1 - \exp\left(-\frac{2\mu z_0}{\sin \vartheta}\right)\right). \quad (\text{IV.5})$$

Для достаточно толстого кристалла ($z_0 \rightarrow \infty$), в котором первичный пучок поглощается полностью, множитель поглощения

$$A = \frac{1}{2\mu} \quad (\text{IV.5а})$$

не зависит от угла падения и одинаков для разных порядков отражения.

б) Множитель поглощения для лауэвского случая (см. рис. IV.6, б). В этом случае падающий и отраженный лучи проходят через пластинку заданной толщины z_0 . Для очень тонкой и очень толстой пластинок интенсивности рассеяния малы из-за малой величины рассеивающего объема в первом случае и большого поглощения во втором случае. Поэтому существует оптимум

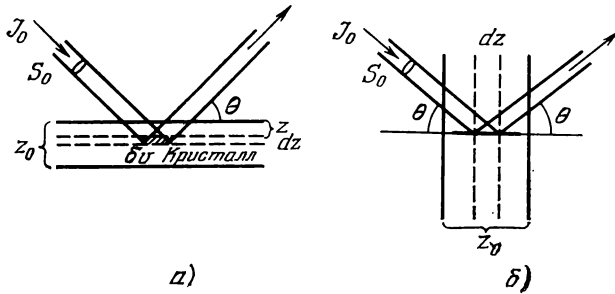


Рис. IV.6. К вычислению множителя поглощения для кристаллической пластинки а) брегговский случай, б) лауэвский случай.

толщины пластинки z_M , определяемый в основном коэффициентом поглощения. Элемент рассеивающего объема $dv = \frac{Sdz}{\cos \vartheta}$, пути первичного и отраженного лучей $s_1 = \frac{z_0}{\cos \vartheta}$, $s_2 = \frac{z_0 - z}{\cos \vartheta}$, общий путь $s = s_1 + s_2 = \frac{z_0}{\cos \vartheta}$. Для множителя поглощения при $S_0 = 1$ находим

$$A = \int_0^{z_0} \exp\left(-\frac{\mu z_0}{\cos \vartheta}\right) \frac{dz}{\cos \vartheta} = \frac{z_0}{\cos \vartheta} \exp\left(-\frac{\mu z_0}{\cos \vartheta}\right) = s \exp(-\mu s). \quad (IV.56)$$

В лауэвской геометрии поправка на поглощение зависит от угла ϑ .

в) Оптимум толщины пластинки в дифракционных экспериментах на «прохождение». Найдем максимум A из (IV.56):

$$\frac{dA}{ds} = (1 - \mu s) e^{-\mu s} = 0,$$

отсюда $\mu s_M = 1$ и

$$z_M = \frac{\cos \vartheta}{\mu}. \quad (IV.6)$$

Найдем среднее значение для рабочего интервала углов $15^\circ < \vartheta < 75^\circ$:

$$\overline{\cos \vartheta} = \frac{3}{\pi} \int_{15^\circ}^{75^\circ} \cos \vartheta d\vartheta = \frac{3}{\pi} (\sin 75^\circ - \sin 15^\circ) \approx 0,674.$$

Следовательно, среднее значение z_M :

$$\bar{z}_M = \frac{0,674}{\mu}. \quad (\text{IV.6a})$$

Толщина слоя, в котором интенсивность из-за поглощения убывает наполовину, определяется из соотношения $\mu z_{1/2} = 0,69$. Существует правило: для получения наибольшей интенсивности интерференций в лауэском случае следует брать образцы с толщинами, равными примерно толщине слоя половинного поглощения.

г) Интегральная интенсивность рассеяния поликристаллом. Дифракционная картина поликристалла состоит из последовательности коаксиальных дифракционных конусов с углами полураствора 2θ (гл. VI, п. 5). Общая интенсивность какого-либо дифракционного конуса $h_1 h_2 h_3$ определяется формулой

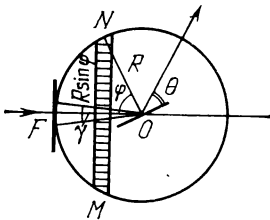
$$I(h_i)_{\text{полн}} = QwpNv = QwpV, \quad (\text{IV.7})$$

где u -- вероятность нахождения в отражающем положении семейства плоскостей $(h_1 h_2 h_3)$ какого-либо кристаллика, p -- множитель повторяемости, учитывающий число эквивалентных плоскостей кристаллической формы $\{h_1 h_2 h_3\}$ в данном кристаллике (см. (II.19д)), N -- число кристалликов в освещаемом объеме поликристалла, v -- средний объем кристаллика. Поясним, что в кубическом кристалле множитель повторяемости для граней куба $\{100\}$ $p_{100} = 6$, для граней октаэдра $\{111\}$ $p_{111} = 8$, для граней общей формы $\{h_1 h_2 h_3\}$ $p_{h_1} = 48$. Множитель повторяемости определяется симметрией кристалла. В триклинном кристалле для любого типа плоскостей $p = 2$.

Вычислим теперь вероятность отражения. Пусть в точке O находится микрокристаллик (рис. IV.7), из которого под углом γ видна проекция фокуса F (источника излучения). Точная форма фокуса не существенна, так как для всех кристалликов в малом освещенном объеме поликристалла фокус будет виден одинаково.

Нормаль к грани (h_i) , находящейся в отражающем положении, образует с первичным пучком угол $\varphi = 1/2\pi - \theta$. Все нормали к граням (h_i) различных кристалликов, пересекающие сферический пояс MN , принадлежат кристалликам, находящимся в отражающем положении и участвующим в образовании дифракционного конуса h_i . Поэтому искомая вероятность

Рис. IV.7. К расчету вероятности отражения от точечного кристаллика.



Нормаль к грани (h_i) , находящейся в отражающем положении, образует с первичным пучком угол $\varphi = 1/2\pi - \theta$. Все нормали к граням (h_i) различных кристалликов, пересекающие сферический пояс MN , принадлежат кристалликам, находящимся в отражающем положении и участвующим в образовании дифракционного конуса h_i . Поэтому искомая вероятность

$$w = \frac{\text{площадь сферического пояса } MN}{\text{площадь всей сферы проекции}} = \frac{2\pi R (\cos \theta) \gamma R}{4\pi R^2} = \frac{1}{2} \gamma \cos \theta. \quad (\text{IV.7a})$$

Множитель γ зависит только от формы фокуса и его расстояния до кристаллика, т. е. от геометрических условий съемки. Он не

зависит от ϑ и одинаков для всех дифракционных колец. Таким образом, вероятность отражения u убывает с возрастанием угла ϑ вследствие уменьшения площади пояса MN . Оценим величину вероятности для конкретного примера: $\gamma = 1 \text{ мм}/100 \text{ мм} = 0,01$; $\cos \vartheta = 0,9$, $p = 8$, $wp \approx 1/28$, т. е. из 30 кристалликов один будет находиться в отражающем положении.

Обычно измеряется интенсивность не всего дифракционного кольца, а его участка длиной l , детектором, находящимся на расстоянии R от образца. В таком случае интегральная интенсивность определяется формулой

$$I(h)_i = \frac{Qp(\cos \vartheta)V}{2} \frac{l}{2\pi R \sin 2\vartheta} = \frac{Qp l V}{8\pi R \sin \vartheta}. \quad (\text{IV.76})$$

д) Вторичная экстинкция. При учете влияния поглощения на интегральную интенсивность мы рассматривали до сих пор обычный коэффициент поглощения μ , обусловленный некогерентными явлениями (фотоэффект, комптон-эффект и др.). В кристаллических веществах ослабление интенсивности первичного пучка происходит также за счет отражений от кристаллических плоскостей. Например, в мозаичном кристалле наружные блоки экранируют внутренние блоки, находящиеся в параллельном положении. Поэтому интенсивность первичного пучка, доходящего до какого-либо блока, находящегося в отражающем положении, ослаблена и за счет обычного поглощения, и за счет интерференционного поглощения. Последнее обусловлено уменьшением интенсивности при отражении от параллельно расположенных выше лежащих блоков. Излучение, отраженное от какого-либо блока, при выходе из мозаичного кристалла также испытывает интерференционное ослабление при отражении от параллельно расположенных блоков. По этим причинам доля, вносимая в интегральное отражение отдельными блоками, уменьшается. Такое дополнительное ослабление называется *вторичной экстинкцией*. Вторичную экстинкцию можно учесть введением эффективного коэффициента поглощения μ_0 , который зависит от степени и характера мозаичности (величины блоков, степени их дезориентировки)

$$\mu_0 = \mu + gQ. \quad (\text{IV.8})$$

Здесь g — постоянный для конкретного образца коэффициент, зависящий от характера мозаики, Q — интегральная интенсивность. Наибольшее влияние вторичная экстинкция оказывает на самые интенсивные дифракционные максимумы. Коэффициент g для данного образца можно определить экспериментально.

4. Интенсивность отражения для идеального кристалла

а) Отраженная и проходящая волны. При прохождении плоской монохроматической волны T_0 через атомную плоскость $r = 0$ возникают две вторичные плоские волны: отраженная

(S_0) и проходящая за плоскость (T_1), направления распространения которых симметрично расположены относительно атомной плоскости, образуя углы ϑ . Отраженная волна распространяется под углом рассеяния $\eta = 2\vartheta$, проходящая волна — под углом рассеяния $\eta = 0$. Амплитуды обеих волн q и q_0 определяются одной и той же формулой (IV.3), в которой надо учесть лишь различие углов рассеяния:

$$\begin{aligned} q(\mathbf{H}) &= q(h_1 h_2 h_3) = -b_s \frac{Nd\lambda'}{\sin \vartheta} F(h_1 h_2 h_3); \\ q_0 &= -b_s \frac{Nd\lambda}{\sin \vartheta} F(000). \end{aligned} \quad (\text{IV.9})$$

Для рентгеновской дифракции амплитуды отражения малы, $q_0 \gtrsim q \sim 10^{-4}$.

б) Изменение фазы рассеянных волн. Пусть φ — изменение фазы волн, рассеянных атомной плоскостью. Положим амплитуду первичной волны $T_0 = 1$. Тогда суммарная амплитуда волны, прошедшей за атомную плоскость в направлении первичной волны, будет $(1 + q_0 e^{i\varphi})$, а амплитуда отраженной волны $q e^{i\varphi}$. Напишем закон сохранения энергии для первичной и рассеянной волн:

$$|1 + q_0 e^{i\varphi}|^2 + |q e^{i\varphi}|^2 = 1, \quad (\text{IV.10})$$

отсюда

$$\cos \varphi = -\frac{q_0^2 + q^2}{2q_0} \approx -q. \quad (\text{I.10a})$$

Из (IV.10a) следует, что $\cos \varphi$, хотя и близок к нулю, но имеет небольшое отрицательное значение, поэтому фаза рассеянных волн не точно равна $\pi/2$, а несколько больше и, следовательно, амплитуда волны, прошедшей за атомную плоскость, меньше амплитуды первичной волны. Возникающая разность энергий представляет энергию отраженной волны.

в) Показатель преломления кристалла. Показатель преломления ν равен отношению скоростей распространения волны в вакууме и в среде: $\nu = c/v$ (где v — фазовая скорость в среде). В качестве примера возьмем кристаллическую пластинку, выведенную из положения брегговского отражения $\vartheta \neq \vartheta_0$. Пусть первичная волна под углом ϑ пересекает M плоскостей кристалла, проходя в кристалле путь

$$z = \frac{Md}{\sin \vartheta}. \quad (\text{IV.11})$$

После прохождения атомной плоскости результирующая амплитуда волны будет $T_0(1 - iq_0)$; поскольку изменение фазы рассеянной волны q_0 мало, то с хорошим приближением можно написать: $T_0 e^{-iq_0}$. При прохождении M атомных плоскостей фаза первичной волны изменится на Mq_0 , кроме того, изменение фазы на пути z будет $2\pi z/\lambda$. Следовательно, полное изменение фазы волны

в кристалле будет

$$2\pi \frac{z}{\lambda} + Mq_0 = \frac{2\pi z}{\lambda} \left[1 + \frac{\sin \vartheta}{d} \frac{\lambda}{2\pi} q_0 \right] = \frac{2\pi z}{\lambda} (1 - \delta),$$

тогда как в вакууме на том же отрезке пути оно равно $2\pi z/\lambda$.

Отсюда для показателя преломления получаем

$$v = 1 - \delta = 1 - \frac{b_s N \lambda^2}{2\pi} F(000). \quad (\text{IV.12})$$

Для случая рентгеновских лучей

$$\delta = \frac{e^2}{2\pi m c^2 m_H} \frac{Z}{A} \rho \lambda^2, \quad (\text{IV.12a})$$

где ρ — плотность, A — атомный вес, m_H — масса атома водорода, $F(000) = Z$ — полное число электронов в ячейке.

Оценки показывают, что показатель преломления рентгеновских лучей меньше единицы и отличается от единицы на несколько миллионных. Проведенный расчет относится к кристаллу и аморфному веществу того же состава и плотности. При возникновении селективных отражений нужно учитывать их взаимодействие с первичным пучком, что приводит к небольшим отклонениям от первой формулы Вульфа — Брегга.

г) Отклонения от закона Вульфа — Брегга. Вследствие преломления отраженный максимум будет лежать не под углом ϑ_0 , определяемым формулой $\lambda = 2d \sin \vartheta$, а под несколько смещенным углом ϑ_1 . Найдем величину смещения. Пусть λ и ϑ_1 — длина волны и угол падения (и отражения) вне кристалла, а λ' и ϑ' — внутри кристалла. Показатель преломления $v = 1 - \delta$, поэтому

$$\lambda = (1 - \delta) \lambda', \quad \cos \vartheta_1 = (1 - \delta) \cos \vartheta',$$

откуда $\vartheta_1 - \vartheta' = \delta \operatorname{ctg} \vartheta_1$. Формулу Вульфа — Брегга $\lambda = 2d \sin \vartheta_0$ с учетом преломления запишем в виде $\lambda' = 2d \sin \vartheta'$. Деля первое выражение на второе, получим $\sin \vartheta' (1 - \delta) = \sin \vartheta_0$. Отсюда $\vartheta_0 - \vartheta' = -\delta \operatorname{tg} \vartheta_0$. Вычитая это выражение из $\vartheta_1 - \vartheta'$, получим

$$\vartheta_1 - \vartheta_0 = \frac{2\delta}{\sin 2\vartheta_0}. \quad (\text{IV.13})$$

Так как для рентгеновских лучей величина δ мала, то смещение положения максимума также мало и измеряется секундами. Несмотря на малость величины смещения, оно было экспериментально обнаружено.

д) Отражение от идеального кристаллического полупространства с учетом взаимодействия первичной и отраженных волн (динамическая теория рассеяния). Пусть r — номер плоскости, отсчитываемый от поверхности полупространства; для первой плоскости считаем $r = 0$ (рис. IV.8). Пусть под углом ϑ , близким к углу брегговского отражения, падает плоская монохроматическая волна с амплитудой T_0 . Возникает отраженная волна с ам-

плитудой S_0 . Нужно найти отношение амплитуд S/T_0 , учитывая многократные отражения на плоскостях кристаллического полупространства. Амплитуда рассеяния при прохождении какой-либо плоскости q_0 , амплитуда отражения при падении волны на плоскость сверху q , а при падении на ту же плоскость снизу \bar{q} . В большинстве случаев $\bar{q} = q$, но в нецентросимметричных кристаллах, возможен случай $\bar{q} \neq q$.

Поскольку явления рассеяния при прохождении и отражении на любой из плоскостей одинаковы, за исключением убывания амплитуд волн по мере удаления кристаллических плоскостей от

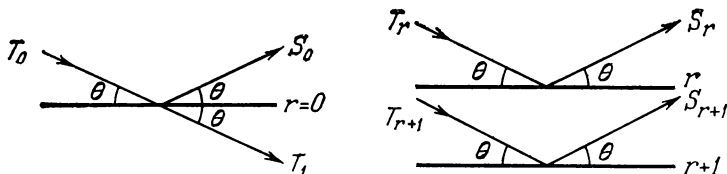


Рис. IV.8. Возникновение проходящей T_r и отраженных S_r волн.

поверхности, найдем рекуррентные соотношения между соответствующими амплитудами для двух соседних плоскостей, r и $r + 1$. Пусть T_r и S_r — амплитуды первичной и отраженной волны в точках, лежащих непосредственно над r -й поверхностью (см. рис. IV.8). Амплитуда S_r состоит из части T_r , отраженной от r -й плоскости сверху и части S_{r+1} , проходящей через ту же плоскость. При этом следует учесть, что луч S_{r+1} проходит по сравнению с лучом S_r в кристалле путь на $d \sin \vartheta$ больший, что создает разность фаз

$$\varphi = \frac{2\pi d \sin \vartheta}{\lambda} = kd \sin \vartheta = m\pi + \beta, \quad (\text{IV.14})$$

где m — целое число, а β — малый угол, равный нулю при $\vartheta = \vartheta_0$. Итак,

$$S_r = -iqT_r + (1 - iq_0)e^{-i\varphi}S_{r+1}. \quad (\text{IV.15a})$$

Аналогично T_{r+1} состоит из части T_r , проходящей через r -ю плоскость, и части S_{r+1} , отражающейся от r -й плоскости снизу:

$$T_{r+1} = (1 - iq_0)e^{-i\varphi}T_r - i\bar{q}e^{-2i\varphi}S_{r+1}. \quad (\text{IV.15б})$$

Фаза волны S_{r+1} удваивается, так как эта волна проходит путь между плоскостями r и $r + 1$ дважды. Формулы (IV.15) представляют собой искомые рекуррентные соотношения, которые можно применять для любого $r = 0, 1, 2, \dots$

Подставим в (IV.15a) значение S_{r+1} и S_r из формулы (IV.15б) при r , уменьшенном на единицу. Это приведет к системе уравнений для амплитуд проходящих волн:

$$(1 - iq_0)(T_{r-1} + T_{r+1}) = [q\bar{q}e^{-i\varphi} + (1 - iq_0)^2 e^{-i\varphi} + e^{i\varphi}]T_r, \quad (\text{IV.16})$$

которую решаем подстановкой:

$$T_{r+1} = xT_r, \quad (\text{IV.17})$$

где x не зависит от r . При ϑ близком к ϑ_0 , изменение фазы при переходе от плоскости к плоскости можно записать в виде

$$x = (1 - \xi) e^{-im\pi}. \quad (\text{IV.18})$$

Подстановка (IV.17) и (IV.18) в (IV.16) с учетом (IV.14) дает

$$(1 - iq_0) \left(1 - \xi + \frac{1}{1 - \xi}\right) = q\bar{q} e^{-i\beta} + (1 - iq_0)^2 e^{-i\beta} + e^{i\beta}.$$

Раскрывая это равенство и сохраняя лишь квадраты малых величин, получим

$$\xi^2 = q\bar{q} - (q_0 + \beta)^2. \quad (\text{IV.19})$$

Аналогично соотношению (IV.17), из (IV.15) получается $S_{r+1} = xS_r$. Подставляя это в (IV.15а) и полагая $r = 0$, получим

$$\frac{S_0}{T} = \frac{-iq}{1 - x(1 - iq_0) e^{-i(m\pi + \beta)}}. \quad (\text{IV.20})$$

С помощью (IV.18) и (IV.19), пренебрегая квадратами малых величин в знаменателе, получим искомое соотношение

$$\frac{S_0}{T_0} = \frac{-q}{q_0 + \beta \pm \sqrt{(q_0 + \beta)^2 - q\bar{q}}}. \quad (\text{IV.21})$$

Отношение интенсивности отраженной волны к интенсивности падающей волны $|S_0/T_0|^2$ равно квадрату модуля правой части. Выбор знака у квадратного корня определяется тем, что из закона сохранения энергии указанное соотношение интенсивностей не может быть больше единицы.

е) **Профиль линии отражения.** Введем величину $\varepsilon = q_0 + \beta$; тогда (IV.14) можно записать в виде

$$kd \sin \vartheta = m\pi - q_0 + \varepsilon. \quad (\text{IV.22})$$

Если ϑ_1 — угол отражения, соответствующий видоизмененному за счет преломления закону Вульфа — Брегга (см. п. 2), то $kd \sin \vartheta_1 = m\pi - q_0$. Вычитая это выражение из (IV.22), получим

$$kd (\sin \vartheta - \sin \vartheta_1) = \varepsilon \quad \text{или} \quad kd \cos \vartheta_1 \Delta\vartheta_1 = \varepsilon, \quad (\text{IV.23})$$

где $\Delta\vartheta_1 = \vartheta - \vartheta_1$. Величина ε пропорциональна отклонению угла падения от угла, соответствующего закону Вульфа — Брегга с учетом преломления.

Введем ε в (IV.21) и примем $\bar{q} = q$, тогда получим

$$\frac{S_0}{T_0} = \frac{-q}{\varepsilon \pm \sqrt{\varepsilon^2 - q^2}}. \quad (\text{IV.24})$$

Рассмотрим три области значений ε для амплитуд S_0/T_0 :

$$\frac{S_0}{T_0} = \begin{cases} -\frac{q}{\varepsilon - \sqrt{\varepsilon^2 - q^2}} & \text{при } \varepsilon < -q, \\ -\frac{q}{\varepsilon \pm i\sqrt{q^2 - \varepsilon^2}} & \text{при } -q < \varepsilon < +q, \\ -\frac{q}{\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 - q^2}} & \text{при } q < \varepsilon. \end{cases} \quad (\text{IV.25})$$

Перейдем от амплитуд к интенсивностям $|S_0/T_0|^2$; тогда для трех рассматриваемых случаев получим:

$$\left| \frac{S_0}{T_0} \right|^2 = \begin{cases} \frac{q^2}{(\varepsilon - \sqrt{\varepsilon^2 - q^2})^2} & \text{при } \varepsilon < -q, \\ 1 & \text{при } -q < \varepsilon < +q, \\ \frac{q^2}{(\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 - q^2})^2} & \text{при } q < \varepsilon. \end{cases} \quad (\text{IV.26})$$

Отношение $R(\varepsilon) = |S^2/T_0|^2$ называется коэффициентом отражения. На рис. IV.9 показан

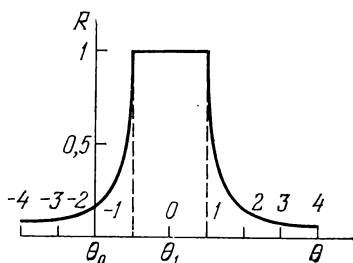


Рис. IV.9. Профиль линии отражения для идеального кристалла.

профиль отражения для идеального кристалла в зависимости от угла ε , отсчитываемого от центра линии. Профиль линии имеет форму узкого плато шириной $2q$ и высотой $R = 1$. Это значит, что в области плато интенсивность отраженной волны равна интенсивности падающей волны. Плато окружено двумя симметричными, круго падающими ветвями. Центр плато ($\varepsilon = 0$) отвечает углу θ_1 в исправленной на преломление формуле Вульфа — Брега; θ_0 — брегговский угол, вычисляемый по неисправленной формуле. Ширина области полного

отражения $2q$ (см. (IV.3)) очень мала и измеряется секундами.

ж) Интегральная интенсивность отражения для идеального кристалла определяется выражением:

$$\mathcal{J}(\mathbf{H})_{\text{интегр}} = \int_{-\infty}^{+\infty} R(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Разобьем всю область интегрирования на три участка: от $-\infty$ до $-q$, от $-q$ до $+q$, от $+q$ до $+\infty$. Тогда

$$\mathcal{J}(\mathbf{H})_{\text{интегр}} = \int_{-\infty}^{-q} R(\varepsilon) d\varepsilon + \int_{-q}^{+q} R(\varepsilon) d\varepsilon + \int_{+q}^{+\infty} R(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (\text{IV.27})$$

Поскольку в области полного отражения $R = 1$, а два крайних интеграла в (IV.27) равны друг другу, то

$$\mathcal{Y}(\mathbf{H})_{\text{интегр}} = 2q + 2 \int_{+q}^{+\infty} R(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (\text{IV.27a})$$

$$\int_{+q}^{+\infty} R(\varepsilon) d\varepsilon = q^2 \int_q^{\infty} \frac{d\varepsilon}{(\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 - q^2})^2} = \frac{1}{3} q.$$

Итак,

$$\mathcal{Y}(\mathbf{H})_{\text{интегр}} = \frac{8}{3} q. \quad (\text{IV.28})$$

Подставляя q из (IV.3) в (IV.28), получаем выражение интегральной интенсивности отражения для идеального кристалла

$$\mathcal{Y}(\mathbf{H})_{\text{интегр}} = \frac{8}{3} b_s \frac{Nd\lambda}{\sin \theta} |F(\mathbf{H})|, \quad (\text{IV.29})$$

т. е. $\mathcal{Y}(\mathbf{H})_{\text{интегр}} \sim |F(\mathbf{H})|$.

Сравнение (IV.29) с (IV.4) показывает, что пренебрежение взаимодействием первичной волны с отраженными волнами (кинематическое приближение) дает для мозаичного кристалла:

$$\mathcal{Y}(\mathbf{H}) \sim |F(\mathbf{H})|^2.$$

з) Первичная экстинкция. Как было показано выше, волна, испытавшая в кристалле двукратное отражение, отстает по фазе от первичной волны на 180° и, следовательно, будет погашать первичную волну. Поэтому если на идеальный кристалл под углом берегговского отражения падает монохроматическая волна, то в отражении принимают участие только верхние плоскости кристалла, так как вследствие многократных отражений интенсивность первичной волны в кристалле быстро ослабевает. Верхние плоскости кристалла экранируют ниже лежащие плоскости, которые по этой причине не принимают участия в отражении. Описанное явление, по Дарвину, называется *первичной экстинкцией*. Формально первичную экстинкцию можно трактовать как увеличение обычного коэффициента поглощения в том случае, когда падающая волна проходит через область углов отражения и энергия этой волны «перекачивается» в энергию отраженной волны.

Согласно (IV.17) и (IV.18) ослабление первичной волны после пересечения r плоскостей определяется формулой $T_r = T_0 x^r$, где $x = (1 - \xi) e^{-im\pi} = (-1)^m (1 - \xi)$. Так как вблизи и внутри области отражения ξ — малая величина, то можно положить $1 - \xi = e^{-\xi}$ и, переходя к интенсивностям, написать $\mathcal{Y}_z = \mathcal{Y}_0 e^{-2\xi r} = \mathcal{Y}_0 e^{-2\xi z/d}$. Отсюда видно, что величина $2\xi/d$ играет роль коэффициента поглощения. Пренебрегая обычным поглощением, что, как мы сейчас увидим, допустимо, из (IV.19) находим для середины области отражения: $q_0 + \beta = \varepsilon = 0$, $\xi = q$. Таким образом, коэффициент экстинкции равен

$$\frac{2\xi}{d} = \frac{2q}{d}. \quad (\text{IV.30})$$

и) Поправки на экстинкцию. Для маленького кристалла, обладающего совершенной структурой, явление экстинкции ничтожно мало и его можно оставить без внимания. В таком случае применимы формулы кинематической теории рассеяния (см. п. 2). Для более крупных кристаллов начинают проявлять себя эффекты динамического рассеяния в тем большей степени, чем крупнее когерентно рассеивающие области кристалла. Однако в тех случаях, когда первичная экстинкция играет сравнительно малую роль, можно пользоваться формулой интенсивности для мозаичного кристалла, в которую вводится поправка на первичную экстинкцию.

Вывод соответствующей поправки представляет математические трудности. Идея вывода заключается в том, что рассматривается кристаллическая пластинка, содержащая m плоскостей. Один раз находится интегральная интенсивность с учетом экстинкции, а другой — без учета экстинкции. Соответствующие решения имеют вид

$$\int |S_0|^2 d\xi = |T_0|^2 \frac{q\pi}{kd \cos \vartheta} \operatorname{th} mq, \quad (\text{IV.31a})$$

$$\int |S_0|^2 d\xi = |T_0|^2 \frac{q\pi}{kd \cos \vartheta} mq. \quad (\text{IV.31б})$$

Таким образом, поправка на первичную экстинкцию в мозаичном кристалле, содержащем m слоев, имеет вид

$$\mathcal{J}(\mathbf{H})_{\text{интегр}} = QV \frac{\operatorname{th} mq}{mq}. \quad (\text{IV.32})$$

В табл. IV.1 приведены значения поправки.

Поправка на первичную экстинкцию

Таблица IV.1

mq	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0
$\frac{\operatorname{th}(mq)}{mq}$	0,971	0,949	0,896	0,832	0,761	0,604	0,482	0,332	0,25	0,20

При малом mq формула (IV.32) переходит в формулу интенсивности для мозаичного кристалла $\mathcal{J}(\mathbf{H})_{\text{интегр}} = QV$. В случае, когда можно пренебречь первичной экстинкцией, размеры блока кристалла определяются из равенства $mq \approx 0,4-0,5$. Поскольку q зависит от λ и структурной амплитуды, то в разных случаях и для разных отражений он будет различным. Для сильных отражений величина поправки на экстинкцию больше. Предельный размер блоков в идеально мозаичном кристалле не должен превышать 1000 атомных слоев, что соответствует $10^{-5} - 10^{-4}$ см. Формула интенсивности динамической теории применима к когерентно рассеивающим кристаллам, толщина которых составляет 10^5 атомных слоев, т. е. к кристаллам толщиной не менее $10^{-3} - 10^{-2}$ см. В промежуточной области $10^{-4} - 10^{-3}$ см следует пользоваться формулой (IV.32). Отметим, что указанные выше размеры блоков приведены для случая рентгеновского излучения.

Глава V

ИНТЕНСИВНОСТЬ РАССЕЯНИЯ ИСКАЖЕННЫМИ КРИСТАЛЛАМИ

1. Статические и динамические искажения и их влияние на рассеяние рентгеновских лучей

В гл. I было показано, что в рамках кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей дифракционный спектр идеально мозаичного кристалла $\mathcal{J}(\mathbf{H})$ описывается следующей формулой:

$$\mathcal{J}(\mathbf{H}) = \left(\frac{\sin \pi M_1 h_1}{\sin \pi h_1} \right)^2 \left(\frac{\sin \pi M_2 h_2}{\sin \pi h_2} \right)^2 \left(\frac{\sin \pi M_3 h_3}{\sin \pi h_3} \right)^2. \quad (\text{V.1})$$

Положения главных максимумов дифракционного спектра $\mathcal{J}(\mathbf{H})$ соответствуют узлам обратной решетки правильного кристалла, а функция $\mathcal{J}(\mathbf{H})$ является непрерывной функцией вектора обратного пространства \mathbf{H} . Любое искажение правильной структуры кристалла будет сопровождаться перераспределением части интенсивности главных максимумов дифракционного спектра в области обратного пространства между узлами обратной решетки. Это проявляется на рентгенограммах в виде диффузного фона между главными отражениями. Геометрия и интенсивность диффузного фона зависит от характера искажений правильной трехмерно-периодической структуры кристалла, благодаря чему возможно экспериментальное изучение нарушений кристаллической структуры по эффектам диффузного рассеяния. Подробное изложение теории диффузного рассеяния рентгеновских лучей можно найти в работах [1—4].

В дифракционном структурном анализе принято разделять всевозможные искажения кристаллической структуры на две группы искажений: динамические и статические. Искажения правильной периодической структуры, обусловленные тепловыми колебаниями атомов, называют *динамическими*, а искажения, связанные со статическими смещениями атомов из узлов «средней» решетки (например, при образовании твердых растворов, выделении новых фаз, образовании дислокаций и т. п.) называют *статическими*.

Как было показано ранее, даже простейший вид нарушений правильной трехмерной периодичности структуры кристалла, вы-

званный конечностью размеров кристалла, приводит к расширению узлов обратной решетки, т. е. к «размазыванию» главных максимумов дифракционного спектра. В другом примере, приведенном в гл. I, п. 12, показано, что введение в кристалл вакансий или растворенных атомов сопровождается образованием диффузного фона.

Рассмотрим идеальный кристалл, состоящий из атомов одного сорта, которые распределены по узлам правильной трехмерно-периодической решетки. Положения атомов в такой решетке задаются векторами \mathbf{r}_{0j} :

$$\mathbf{r}_{0j} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3, \quad (\text{V.2})$$

где m_1, m_2, m_3 — целые числа.

Амплитуда рассеяния рентгеновских лучей таким кристаллом определяется формулой (I.22б):

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{H}) e^{-2\pi i(\mathbf{H}\mathbf{r}_{0j})}. \quad (\text{V.3})$$

В реальных кристаллах атомы могут быть смещены из своих идеальных положений \mathbf{r}_{0j} на величину \mathbf{u}_j . В такой искаженной решетке положения атомов описываются векторами \mathbf{R}_j ,

$$\mathbf{R}_j = \mathbf{r}_{0j} + \mathbf{u}_j, \quad (\text{V.4})$$

и выражение для амплитуды рассеяния рентгеновских лучей таким кристаллом будет иметь следующий вид:

$$F_{\text{иск}}(\mathbf{H}) = \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{H}) e^{-2\pi i(\mathbf{H}\mathbf{R}_j)} = f \sum_{j=1}^n e^{-2\pi i(\mathbf{H}\mathbf{R}_j)}. \quad (\text{V.5})$$

Интенсивность дифракционного спектра искаженного кристалла

$$\begin{aligned} \mathcal{I} &= f^2 \sum_{j=1}^n \sum_{j'=1}^{n'} e^{-2\pi i(\mathbf{H}, \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})} = \\ &= f^2 \sum_{j=1}^n \sum_{j'=1}^{n'} e^{-2\pi i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} e^{-2\pi i(\mathbf{H}, \mathbf{u}_j - \mathbf{u}_{j'})}. \end{aligned} \quad (\text{V.6})$$

Для того чтобы рассчитать интенсивность дифракционного спектра искаженного кристалла, необходимо провести усреднение по всем возможным конфигурациям смещений. Детали процедуры усреднения зависят от типа искажения кристаллической структуры и различаются для динамических и статических нарушений. Однако при проведении расчетов теоретической интенсивности дифракционного спектра всегда учитывают следующие два факта.

1. Период колебаний электромагнитного излучения во много раз меньше периода тепловых колебаний атомов в кристалле, т. е. атомы кристалла в момент взаимодействия с пучком волн практически неподвижны.

2. Время формирования дифракционного спектра существенно превышает период тепловых колебаний атомов, т. е. следует учитывать все возможные конфигурации смещений и проводить усреднение по всем величинам смещений u_j .

2. Тепловое диффузное рассеяние рентгеновских лучей и фактор Дебая — Валлера

Выражение для интенсивности дифракционного спектра кристалла с динамическими искажениями аналогично выражению (V.6), в котором усреднение проведено по всем возможным конфигурациям смещений атомов из положений равновесия u_j :

$$\mathcal{I}(\mathbf{H}) = f^2 \sum_{j=1}^n \sum_{j'=1}^{n'} e^{-2\pi i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} e^{-2\pi i(\mathbf{H}, u_j - u_{j'})}. \quad (\text{V.6a})$$

При проведении процедуры усреднения используется следующий математический прием [1, с. 26]. Величину $2\pi(\mathbf{H}, u_j - u_{j'})$ обозначают через $P_{jj'}$ и функцию $\exp(-iP)$ разлагают в ряд

$$e^{-iP} = 1 - iP - \frac{P^2}{2!} + i \frac{P^3}{3!} + \dots, \quad (\text{V.7})$$

учитывая, что средние значения членов ряда с нечетными степенями P равны нулю. В результате этого выражение (V.7) преобразуется к виду

$$e^{-iP} = 1 - \frac{P^2}{2} + \frac{P^4}{24} - \dots \quad (\text{V.7a})$$

С достаточной для дальнейших вычислений точностью выражение (V.7a) может быть записано в следующем виде:

$$e^{-iP} = e^{-\frac{P^2}{2}}. \quad (\text{V.8})$$

Подставляя (V.8) в (V.6a), получим следующее выражение для среднего значения интенсивности дифракционного спектра искаженного кристалла $\mathcal{I}_{\text{иск}}$:

$$\mathcal{I}_{\text{иск}}(\mathbf{H}) = f^2 \sum_{j=1}^n \sum_{j'=1}^{n'} e^{-2\pi i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} e^{-\frac{P_{jj'}^2}{2}}. \quad (\text{V.9})$$

В явном виде среднее значение величины $\overline{P_{jj'}^2}$ будет

$$\overline{P_{jj'}^2} = \left[\frac{4\pi \sin \vartheta}{\lambda} \right]^2 \overline{(u_{j\mathbf{H}} - u_{j'\mathbf{H}})^2},$$

где $\overline{u_{j\mathbf{H}}}$ — средние значения проекций вектора смещений на вектор \mathbf{H} . Так как средние значения проекций вектора смещения $u_{j\mathbf{H}}$ на вектор \mathbf{H} одинаковы и не зависят от j и j' , то $\overline{u_{j\mathbf{H}}u_{j'\mathbf{H}}} = 0$ при $j \neq j'$ и равны друг другу при $j = j'$:

$$\overline{u_{j\mathbf{H}}^2} = \overline{u_{j'\mathbf{H}}^2} = \overline{u_{\mathbf{H}}^2}.$$

В приведенных выше расчетах предполагалось, что атомы в кристалле колеблются независимо друг от друга (модель Эйнштейна). Для этого случая выражение (V.6) может быть записано в следующей форме:

$$I_{\text{иск}}(\mathbf{H}) = N + e^{-\frac{P^2}{2}} \sum_{j=1}^n \sum_{j'=1}^{n'} e^{-2\pi i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})}, \quad (\text{V.10})$$

где N — полное число атомов в кристалле, $P^2/2 = 16\pi^2 \overline{u_{\mathbf{H}}^2} (1/\lambda^2) \times \sin^2 \vartheta$ и не зависит от j и j' , $\overline{u_{\mathbf{H}}^2}$ — среднее квадратичное смещение атомов.

Добавляя и вычитая член $N e^{-P^2/2}$, выражение (V.10) можно преобразовать к следующему виду:

$$I_{\text{иск}}(\mathbf{H}) = e^{-P^2/2} \mathcal{L} + N (1 - e^{-P^2/2}) = e^{-2M} \mathcal{L} + N (1 - e^{-2M}), \quad (\text{V.11})$$

где \mathcal{L} — интерференционная функция Лауэ (см. (I.316)):

$$\mathcal{L} = \frac{\sin^2 \pi M_1 h_1}{\sin^2 \pi h_1} \frac{\sin^2 \pi M_2 h_2}{\sin^2 \pi h_2} \frac{\sin^2 \pi M_3 h_3}{\sin^2 \pi h_3}.$$

Анализ выражения (V.11) показывает, что первый член $e^{-P^2/2} \mathcal{L}$ описывает интенсивность главных максимумов дифракционного спектра. Существенно отметить, что для рассмотренной модели искажений кристаллической структуры ширина главных максимумов дифракционного спектра такая же, как и для идеального кристалла. Независимые колебания атомов в кристалле приводят только к уменьшению их интенсивности пропорционально множителю

$$\exp \left[-16\pi^2 \overline{u_{\mathbf{H}}^2} \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2} \right].$$

Второй член в выражении (V.11) пропорционален числу атомов в кристалле и монотонно возрастает с увеличением угла дифракции ϑ и с ростом величины среднее квадратичных смещений атомов из положения равновесия. Он описывает диффузный фон на рентгенограммах, обусловленный независимыми тепловыми колебаниями атомов.

Проведенные выше расчеты базировались на допущении о независимости тепловых колебаний атомов в кристалле, что в действительности несправедливо. Тепловые колебания атомов в кристалле зависят друг от друга и их смещения u_j и $u_{j'}$ связаны между собой. Поэтому при усреднении выражения (V.6) для расчета интенсивности дифракционного спектра искаженного кристалла нельзя использовать условие $\overline{u_{j\mathbf{H}} u_{j'\mathbf{H}}} = 0$. Тепловые колебания атомов в кристалле представляют собой спектр упругих стоячих волн, и амплитуды смещений атомов $u_{j\mathbf{H}}$ и $u_{j'\mathbf{H}}$ связаны между собой, т. е. среднее по времени значение величины $\overline{u_{j\mathbf{H}} u_{j'\mathbf{H}}} \neq 0$.

Детальный расчет показывает (см., например, [1, 2]), что в этом случае интенсивность дифракционного спектра кристалла, иска-

женного тепловыми колебаниями атомов, описывается выражением следующего вида:

$$y = e^{-2M} \mathcal{L} + e^{-2M} \sum_{j=1}^n \sum_{j'=1}^{n'} \left(16\pi^2 \frac{\sin^2 \phi}{\lambda^2} \overline{u_{j\mathbf{H}} u_{j'\mathbf{H}}} \right) \times \\ \times e^{-2\pi i (\mathbf{H}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})}. \quad (\text{V.12})$$

Как и в выражении (V.11), первый член (V.12) описывает интенсивность главных максимумов дифракционного спектра, ослабленную из-за тепловых колебаний атомов пропорционально тепловому множителю e^{-2M} (называемому фактором Дебая — Валлера), где $M = 8\pi^2 \overline{u_{\mathbf{H}}^2} (1/\lambda^2) \sin^2 \phi$. Так как амплитуда тепловых колебаний атомов возрастает с температурой, то интенсивность главных максимумов уменьшается при нагревании кристалла и перераспределяется в область обратного пространства между главными максимумами.

Второй член в выражении (V.12) описывает диффузное рассеяние, локализованное вблизи узлов обратной решетки и его интенсивность возрастает с ростом величины вектора \mathbf{H} .

Для вычисления величины среднеквадратичного смещения атомов в кристалле $\overline{u_j^2}$ необходимо знание спектра колебаний, т. е. «фононного спектра» кристалла. Вычисление фононного спектра кристалла проводилось как в приближении теории решетки (Борн и фон Карман), так и с помощью теории континуума, в которой кристалл рассматривается как сплошное твердое тело (Дебай) [см., например, 5].

В теории Дебая кристалл, состоящий из N атомов, обладает $3N$ степенями свободы и максимальное число частот колебаний в кристалле также равно $3N$. Максимальная частота в дебаевском спектре определяется из условия

$$\hbar\omega_{\max} = k_{\text{B}}\Theta,$$

где Θ — характеристическая температура Дебая, k_{B} — постоянная Больцмана.

Расчет величины среднеквадратичных смещений атомов $\overline{u_j^2}$ в кристалле, проведенный в дебаевском приближении, показал, что

$$\overline{u^2} = \frac{9\hbar^2}{mk_{\text{B}}\Theta} \left(\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right), \quad (\text{V.13})$$

где $\Phi(x)$ — функция Дебая, полученная им при расчете теплоемкости кристалла. Эта функция хорошо известна в физике твердого тела и протабулирована (см., например, [5, 6]). Аргумент функции $\Phi(x)$ $x = T/\Theta$.

Для кубического кристалла показатель степени в тепловом множителе e^{-2M} имеет следующий вид:

$$2M = \frac{16\pi^2 \overline{u^2}}{3} \frac{\sin^2 \phi}{\lambda^2} = \frac{12\hbar^2}{mk_{\text{B}}\Theta} \left(\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right) \frac{\sin^2 \phi}{\lambda^2}. \quad (\text{V.14})$$

Величина Θ представляет собой среднее значение характеристической дебаевской температуры, которая определяется из соотношения:

$$\frac{3}{\Theta^2} = \frac{2}{\Theta_l^2} + \frac{1}{\Theta_t^2}, \quad (\text{V.15})$$

где Θ_l и Θ_t — характеристические дебаевские температуры для продольной и поперечной упругих волн. Член в выражении (V.13), равный $1/4$, обусловлен энергией колебаний атомов в кристалле при абсолютном нуле температур.

Характеристическая дебаевская температура Θ является параметром, указывающим границы применимости рассмотренного выше приближения. Рассмотрение асимптотики выражения (V.14) при высоких температурах ($T \gg \Theta$) показывает, что функция $\Phi(x)/x$ достаточно хорошо описывается функцией $1/x$, т. е. фактор Дебая — Валлера при высоких температурах практически линейно растет с ростом T :

$$2M = \frac{12\hbar^2}{mk_B\Theta^2} T \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}. \quad (\text{V.16})$$

Вторым членом в выражении (V.14) можно пренебречь.

Установленная асимптотическая зависимость фактора Дебая — Валлера позволила осуществить экспериментальную проверку формулы (V.16) путем измерения интенсивности главных максимумов дифракционного спектра, искаженного тепловыми колебаниями кристалла. Для двух различных, но достаточно высоких температур T_1 и T_2 логарифм интенсивности какого-либо дифракционного максимума $\{h_1 h_2 h_3\}$ определяется выражением

$$\ln \frac{\mathcal{I}_{\{h\}}^{T_1}}{\mathcal{I}_{\{h\}}^{T_2}} = A - B (T_1 - T_2). \quad (\text{V.17})$$

По углу наклона прямой, описываемой выражением (V.17), можно определить характеристическую температуру Дебая, а по тому, насколько линейна температурная зависимость функции $\ln \mathcal{I}^{T_1}/\mathcal{I}^{T_2}$ в достаточно широком температурном интервале, определяются границы применимости теории.

Экспериментальная проверка показала, что формула (V.16) достаточно хорошо выполняется для кристаллов кремния, германия и для ряда других веществ с большими значениями величины Θ , однако при приближении к температурам плавления у большинства веществ наблюдается значительное отклонение функции (V.17) от линейной, что обусловлено ангармонизмом колебаний атомов [1, 2].

При рассмотрении влияния тепловых колебаний атомов в кристалле на рассеяние других излучений (электронов, нейтронов) получены аналогичные формулы для интенсивности дифракционного спектра [3].

3. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей стареющими сплавами

Влияние статических искажений кристаллической структуры на рассеяние рентгеновского излучения будет рассмотрено на примере стареющих сплавов. Стареющие сплавы представляют собой твердые растворы с ограниченной растворимостью одного из компонентов сплава в решетке другого. В процессе термической обработки, например, при отпуске, происходит выделение избыточного компонента или образование новой фазы. И в том и в другом случае происходит статическое искажение кристаллической решетки сплава, сопровождающееся трансформацией дифракционного спектра.

Рассмотрим бинарный сплав AB , представляющий собой твердый раствор замещения компонента B в решетке компонента A . Предположим, что все узлы кристаллической решетки компонента A структурно эквивалентны и заняты либо атомами A , либо атомами B . Вероятность обнаружения в произвольном узле решетки того или иного атома определяется их концентрацией в сплаве c_A или c_B , причем $c_A + c_B = 1$. Дифракционная картина от такого кристалла аналогична той, которая наблюдается в кристалле с вакансиями (см. гл. I, п. 12). На фоне диффузной картины газового рассеяния наблюдаются δ -образные максимумы, описывающие среднюю периодическую решетку матричного кристалла.

В процессе отпуска атомы A и B перераспределяются по узлам решетки, в результате чего в кристалле образуются области, в которых средняя концентрация компонентов A и B отличается от их средней концентрации в сплаве. В результате этого в дифракционном спектре кристалла появляются дополнительные эффекты: диффузное рассеяние, сверхструктурные максимумы и т. п. Изучение трансформации дифракционного спектра сплава позволяет устанавливать закономерности перестройки атомно-кристаллической структуры [7].

Для расчета дифракционных эффектов в стареющих сплавах обычно используют два теоретических подхода. В одном из этих подходов рассматривают рассеяние рентгеновских лучей на отдельном нарушении, а затем рассчитывают интерференционную картину, обусловленную вторичными волнами, идущими от этих нарушений, и производят усреднение по всем конфигурациям распределений нарушений по кристаллу матрицы. В другом подходе кристалл сплава рассматривается как периодическая структура, состоящая из «средних» атомов, образующих кристаллическую решетку. В такой модели все возможные нарушения правильной периодичности описываются с помощью флуктуационной волны, искажающей правильную кристаллическую решетку «среднего» сплава. Такая флуктуационная волна может описывать либо изменение концентрации сплава, либо распределение статических смещений атомов, либо то и другое одновременно. В этом случае периодиче-

ская структура матричного кристалла дает на рентгенограммах селективные дифракционные максимумы, характерные для средней решетки, а флуктуационная волна «модулирует» диффузный фон.

Приведем пример использования первого подхода для расчета интенсивности дифракционного спектра кристалла P , в котором в областях Q нарушена правильная периодичность (рис. V.1) [8].

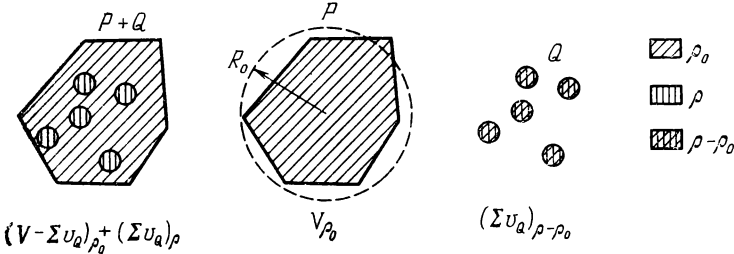


Рис. V.1. Схема разбиения кристалла с нарушениями для вычисления амплитуды рассеяния рентгеновских лучей.

Амплитуда рассеяния рентгеновских лучей таким кристаллом дается вычислением

$$\Phi(\mathbf{H}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i (\mathbf{H}\mathbf{r})} dV_r, \quad (\text{V.18})$$

здесь V — объем всего кристалла.

Из выражения (V.18) видно, что $\Phi(\mathbf{H})$ представляет собой фурье-трансформанту кристалла. Вне нарушений Q функция $\rho(\mathbf{r})$ является идеальной трехмерно-периодической функцией $\rho_0(\mathbf{r})$, поэтому фурье-трансформанта кристалла P может быть представлена в виде

$$\Phi(\mathbf{H}) = \int_{V - \sum v_Q} \rho_0(\mathbf{r}) e^{2\pi i (\mathbf{H}\mathbf{r})} dV_r + \int_{\sum v_Q} \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i (\mathbf{H}\mathbf{r})} dV_r, \quad (\text{V.19})$$

где $\sum v_Q$ — объем кристалла, занятый нарушениями Q .

Используя прием, изложенный в гл. 1, п. 12, преобразуем (V.18) к следующему виду:

$$\Phi(\mathbf{H}) = \int_V \rho_0(\mathbf{r}) e^{2\pi i (\mathbf{H}\mathbf{r})} dV_r + \int_{\sum v_Q} [\rho(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r})] e^{2\pi i (\mathbf{H}\mathbf{r})} dV_r. \quad (\text{V.19a})$$

Так как объем кристалла достаточно велик, а $\rho_0(\mathbf{r})$ — трехмерно-периодическая функция, то первый член в (V.19a) отличен от нуля только в непосредственной близости к узлам обратной решетки кристалла с ненарушенной структурой, т. е. там, где $\mathbf{H} = \mathbf{H}_{hkl}$.

Диффузное рассеяние будет иметь амплитуду

$$\Phi_{\text{диф}}(\mathbf{H}) = \int_{\sum v_Q} [\rho(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r})] e^{2\pi i (\mathbf{H}\mathbf{r})} dV_r, \quad (\text{V.20})$$

при условии, что $(\mathbf{H} - \mathbf{H}_{hkl}) > 1/R$, где R — средний размер кристалла.

Отсюда следует, что интенсивность диффузного рассеяния кристаллом P , содержащим нарушения Q , определяется разницей в распределении электронной плотности в идеальной и нарушенной его частях:

$$\mathcal{J}_{\text{диф}}(\mathbf{H}) = \left| \int_{\Sigma v_Q} [\rho(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r})] e^{2\pi i(\mathbf{H}\mathbf{r})} dv_r \right|^2. \quad (\text{V.21})$$

Если нарушения Q идентичны друг другу и удалены одно от другого настолько, что волны, рассеянные этими нарушениями, не интерferируют между собой, то в этом случае диффузное рассеяние определяется выражением

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{\text{диф}}(\mathbf{H}) &= \left| \int_{\Sigma v_Q} [\rho(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r})] e^{2\pi i(\mathbf{H}\mathbf{r})} dv_r \right|^2 = \\ &= \sum_{\text{по всем наруш.}} \left| \int_{v_Q} [\rho - \rho_0] e^{2\pi i(\mathbf{H}\mathbf{r})} dv_r \right|^2 = \\ &= N \left| \int_{v_Q} \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i(\mathbf{H}\mathbf{r})} dv_r \right|^2 + N \left| \int_{v_Q} \rho_0(\mathbf{r}) e^{2\pi i(\mathbf{H}\mathbf{r})} dv_r \right|^2; \quad (\text{V.22}) \end{aligned}$$

здесь N — число нарушений в кристалле.

В этом случае диффузное рассеяние концентрируется вблизи узлов обратных решеток матрицы и нарушения в виде идентичных областей, соответствующих форме нарушения (см. рис. 1.7).

Анализ экспериментальных результатов проводится следующим образом. Выбирается модель отдельного нарушения с заданной функцией распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ и для этой модели проводится расчет по формуле (V.22). Варьируя вид функции $\rho(\mathbf{r})$, подбирают такую модель распределения электронной плотности, чтобы достичь наилучшего согласия расчета с экспериментом.

В том случае, когда в расположении нарушений Q имеется корреляция и само число нарушений N достаточно велико, интенсивность диффузного рассеяния $\mathcal{J}_{\text{диф}}(\mathbf{H})$ от такого кристалла определяется выражением

$$\mathcal{J}_{\text{диф}}(\mathbf{H}) = N |\Phi(\mathbf{H})|^2 \zeta(\mathbf{H}), \quad (\text{V.23})$$

где $\Phi(\mathbf{H})$ — фурье-трансформанта каждого нарушения, $\zeta(\mathbf{H})$ — функция, определяющая характер распределения нарушений по кристаллу и зависящая от расстояний R между соседними нарушениями.

В этом случае характер диффузного рассеяния существенным образом зависит от того, как распределяются нарушения по кристаллу. В работе [9] показано, что $\zeta(\mathbf{H})$ заметно меняется только в области малых значений вектора \mathbf{H} и при больших значениях вектора \mathbf{H} стремится к единице. Отсюда следует, что в области малых

углов рассеяния диффузное рассеяние определяется как структурой самих нарушений, так и характером их распределения по кристаллу. В области же больших углов рассеяния вид диффузных эффектов целиком определяется функцией $\Phi(\mathbf{H})$, т. е. структурой самих нарушений.

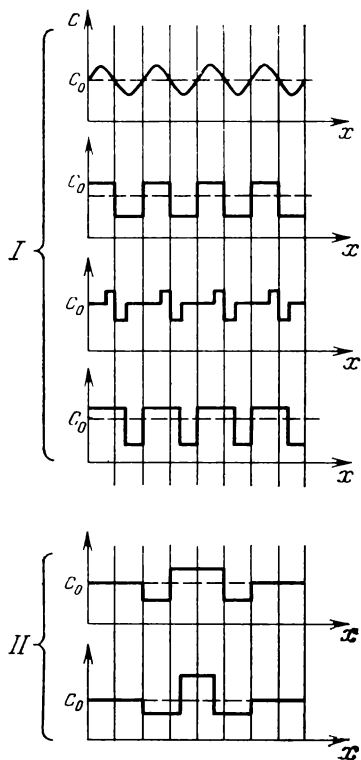


Рис. V.2. Схематическое изображение распределений концентрации легирующего компонента в стареющих сплавах для одномерных моделей периодических I и аperiodических II модулированных структур.

Опираясь на изложенные выше теоретические расчеты, авторы работ [10] исследовали распад пересыщенных твердых растворов в металлических сплавах с помощью изучения эффектов диффузного рассеяния вблизи дифракционных максимумов с большими $\{h_1 h_2 h_3\}$, т. е. с большим значением \mathbf{H} . Это позволило им изучить структуру выделяющейся фазы на самых ранних стадиях распада и дать достаточно обоснованную картину атомно-кристаллического механизма фазовых превращений в этих сплавах.

При экспериментальных рентгеновских исследованиях большой группы стареющих сплавов на рентгенограммах были обнаружены эффекты диффузного рассеяния в виде сателлитов, сопровождающих главные максимумы дифракционного спектра матричного кристалла. Для объяснения этих дифракционных эффектов были предложены различные модели структуры твердого раствора на промежуточных стадиях распада, получивших название *периодических* и *аperiodических модулированных структур*.

Для расчета дифракционных эффектов в сплавах с модулированными структурами наиболее распространенным стал второй подход, использующий представление о флуктуационных волнах концентрации и статических смещений [3, 7, 11, 12].

На рис. V.2 показаны схематические распределения концентрации легирующего компонента в сплаве по направлению типа $\langle 100 \rangle$ матричного кристалла. Модели группы I (периодические модулированные структуры) базируются на предположении о распространении по направлению $\langle 100 \rangle$ флуктуационной волны концентрации $\lambda = na$, где a — период кристаллической решетки матрицы, n — число межплоскостных расстояний по направлению распростране-

ния флуктуации. Модели группы II (апериодические модулированные структуры) предполагают образование в матричном кристалле изолированных флуктуаций состава, хаотически распределенных по объему кристалла.

Ясно, что изменение состава сплава в различных его участках будет сопровождаться как вариацией рассеивающей способности этих участков (поскольку f_A и f_B различны), так и вариацией межплоскостного расстояния, если параметр решетки зависит от концентрации легирующего компонента.

Одной из первых моделей периодических модулированных структур явилась модель, предложенная Даниэль и Липсоном [11] для интерпретации диффузных эффектов в сплавах Cu — Ni — Fe. В этой модели предполагалось синусоидальное изменение параметра решетки сплава по направлению $\langle 100 \rangle$ от $a - \delta$ до $a + \delta$. Расчеты показали, что при рассеянии рентгеновских лучей на такой структуре в дифракционном спектре кристалла каждое отражение должно сопровождаться диффузными сателлитами.

На рис. V.3 показана обратная решетка монокристалла сплава с синусоидальным изменением параметра решетки. Согласно [11] около каждого узла обратной решетки должны наблюдаться одна, две или три пары сателлитов по направлениям $\langle 100 \rangle$. Число пар таких сателлитов равно числу индексов узла, отличных от нуля. Сателлиты располагаются симметрично по отношению к узлам матричного кристалла и удалены от него на расстояния, равные $1/n$. Интенсивности сателлитов, лежащих справа и слева от основного отражения, одинаковы и относятся к интенсивности основного отражения как

$$\frac{(nAh)^2}{2} : 1 : \frac{(nAh)^2}{2}, \quad (V.24)$$

где: $A = \delta/a$ — амплитуда волны синусоидального изменения параметра решетки, выраженная в долях a .

Из (V.24) видно, что интенсивность сателлитов возрастает с увеличением индексов отражения по квадратичному закону.

В случае модуляции фактора атомного рассеяния f по синусоидальному закону, $\bar{f} = f_0 \left(1 + g \sin \frac{2\pi k}{n} \right)$, модель Даниэль и Липсона предсказывает появление около каждого узла обратной решетки матричного кристалла, включая и нулевой узел, трех пар сателли-

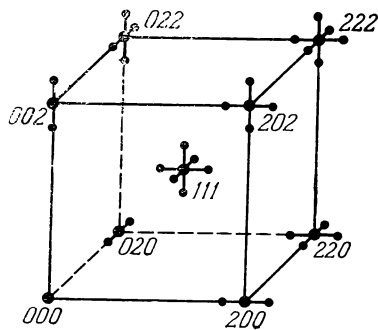


Рис. V.3. Расположение сателлитов, обусловленных модуляцией межплоскостного расстояния в сплавах типа Cu—Ni—Fe с ГЦК решеткой в обратном пространстве матричного кристалла.

тов по направлениям $\langle 100 \rangle$. Отношение интенсивности спутников и основного отражения дается выражением:

$$\frac{g^2}{4} : 1 : \frac{g^2}{4}, \quad (\text{V.25})$$

и не зависит от индексов отражения $(h_1 h_2 h_3)$.

В работе [11] была получена формула, связывающая угловое расстояние между спутниками на рентгенограммах поликристаллов $2\delta\vartheta$ с величиной периода модуляции n , индексами отражения $(h_1 h_2 h_3)$ и брегговским углом ϑ :

$$n = \frac{h \operatorname{tg} \vartheta}{\sum h_i^2 \cdot \delta \vartheta}. \quad (\text{V.26})$$

Предложенная в [11] модель структуры сплава с синусоидальной флуктуацией концентрации в общих чертах достаточно хорошо описывала дифракционные эффекты на рентгенограммах стареющих сплавов, но не объясняла расхождений в распределении интенсивности спутников. В ряде последующих работ были предложены модифицированные одномерные модели модулированных структур, частично устранившие расхождение результатов эксперимента с расчетами дифракционных спектров. Однако дальнейшие исследования стареющих сплавов показали, что с помощью одномерных моделей модулированных структур нельзя объяснить все экспериментально наблюдавшиеся эффекты диффузного рассеяния. К примеру, эти модели не объясняют появление спутников около основных отражений матрицы по направлениям типа $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ — так называемые «перекрестные спутники» [12].

Объяснение этим экспериментальным дифракционным картинам было дано с помощью модели трехмерно-периодической модулированной структуры. Она позволила обобщить все экспериментальные случаи и показать, почему в одних сплавах перекрестные спутники наблюдались, а в других — нет [12—14]. Определяющим фактором для появления перекрестных спутников является величина амплитуды модуляции параметра решетки сплава $A = \delta/a$, т. е. величина несоответствия параметров решеток сплава в областях, обогащенных и обедненных легирующим компонентом. Так, в сплавах тиконал возникает модулированная структура, у которой амплитуда модуляции параметра решетки $A = \delta/a$ составляет величину 0,010—0,015. На рентгенограммах монокристаллов этих сплавов появляются спутники только по направлениям $\langle 100 \rangle$, а перекрестные спутники отсутствуют. В сплавах Fe — Ве амплитуда модуляции параметра решетки $\delta/a = 0,028$, т. е. в 2—3 раза больше, чем в сплавах тиконал, и в этом случае наряду с спутниками по направлениям $\langle 100 \rangle$ были обнаружены и перекрестные спутники [12]. Подробно с вопросами исследования модулированных структур можно познакомиться в [7].

Глава VI

МЕТОДЫ ДИФРАКЦИОННЫХ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Классификация экспериментальных методов рентгеновских дифракционных исследований

Многие направления развития экспериментальных методов структурных исследований были намечены уже в первых работах М. Лауэ, В. Л. Брегга, П. Дебая и других исследователей, однако эта область физики твердого тела непрерывно развивается и совершенствуется.

В основу классификации экспериментальных методов рентгенографии можно положить либо способ регистрации дифракционного спектра (фотографический или ионизационный), либо агрегатное состояние исследуемого объекта (поли- или монокристалл, аморфное вещество, жидкость или газ). Несмотря на существование единого физического подхода к проблеме дифракции рентгеновских лучей (см. Введение и гл. I), различия в методических особенностях экспериментальных исследований различных объектов весьма существенны и приводят к появлению специальных областей рентгеноструктурного анализа. Например, значительная информация о белках, полимерах и ряде других объектов сосредоточена в области малых углов рассеяния: от нескольких угловых минут до 3—5 градусов. С позиций физики рассеяния рентгеновских лучей между этой и всей остальной частью дифракционного спектра нет никакой принципиальной разницы, однако, специфические экспериментальные трудности, в первую очередь — малая интенсивность рассеянного излучения, привели к созданию специального рентгеновского оборудования — малоугловых рентгеновских камер и дифрактометров [1].

Совершенно очевидно, что рентгеновские дифракционные исследования могут проводиться как в обычных условиях (комнатная температура, атмосферное давление), так и в «особых» условиях, для создания и поддержания которых необходимы специальные приспособления и устройства

Под *особыми условиями* принято понимать низкие или высокие температуры, вакуум или высокие давления, магнитные или

электрические поля и т. п. Возможно создание комбинированных воздействий, например, высокой температуры и высокого давления, низкой температуры и магнитного поля и т. д.

Регистрация дифракционного спектра может осуществляться как фотографическим способом, так и ионизационным. Несколько лет назад в научной литературе, преимущественно американской, преобладало мнение о том, что наиболее перспективным является

ионизационный способ регистрации, а фотографический метод себя изжил и является своеобразным анахронизмом. Однако практика показала, что фотографический метод регистрации имеет свои несомненные достоинства, к числу которых относятся надежность и простота аппаратуры, возможность одновременной регистрации всего дифракционного спектра или большей его части, более простые требования к стабильности источника рентгеновского излучения.

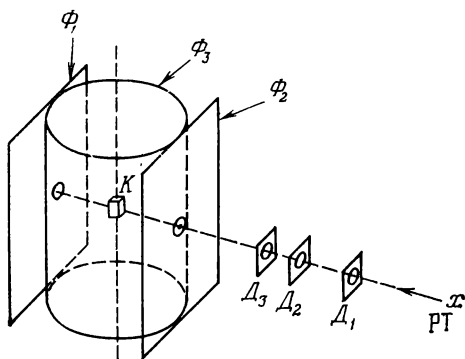


Рис. VI.1. Схема опыта для наблюдения дифракции рентгеновских лучей в кристаллах.

Создание новых фотоматериалов и «сухих» методик проявления значительно повысило чувствительность фотометода и увеличило его «экспрессность». Ни ионизационный, ни фотографический методы регистрации дифракционной картины не являются всеобъемлющими и каждый из них имеет достоинства и недостатки. В практике исследовательской работы необходимо владеть как тем, так и другим методом, умело сочетая их и руководствуясь принципом наибольшей эффективности методики в конкретном исследовании. Отметим, что сейчас разработаны конструкции дифрактометров, регистрирующие дифракционную картину с помощью одномерных и двумерных счетчиков, позволяющих одновременно регистрировать различные точки дифракционного спектра.

В основе всех экспериментальных исследований структуры кристаллов дифракционными методами лежит получение функциональной зависимости интенсивности рассеянного излучения $\mathcal{I}(\mathbf{H})$, описывающей дифракционную картину. Дифракционная картина представляет собой пространственное распределение рассеянного образцом рентгеновского излучения и может быть описана путем указания интенсивности рассеянного излучения в каждой точке пространства, окружающего кристалл.

Обычная схема опыта для наблюдения дифракции рентгеновских лучей показана на рис. VI.1. Система диафрагм $D_1 - D_2 - D_3$ формирует параллельный пучок рентгеновских лучей, генерируе-

мых рентгеновской трубкой РТ. Пучок падает на кристалл K и рассеивается им. Явление дифракции удается наблюдать только в том случае, когда выполняется условие Вульфа — Брегга (I.36в):

$$2d_h \sin \vartheta_h = \lambda.$$

Любое кристаллическое вещество обладает фиксированным для данного вещества и состояния набором межплоскостных расстояний d , поэтому на практике можно варьировать только две величины — длину волны рентгеновского излучения λ или угол ϑ , образующийся между первичным пучком рентгеновских лучей и кристаллографической плоскостью.

Из курса атомной физики известно, что рентгеновское излучение, генерируемое рентгеновской трубкой, имеет сплошной и характеристический спектры [2]. В рентгеноструктурном анализе используется как тот, так и другой. Сплошной спектр рентгеновского излучения зависит от напряжения, подаваемого на трубку, а характеристический спектр определяется материалом ее анода.

Наибольшее применение в дифракционном структурном анализе получили три компоненты характеристического спектра рентгеновского излучения K_β , K_{α_1} и K_{α_2} . Не вдаваясь в подробности, укажем только, что существуют экспериментальные методики, позволяющие выделять из всего спектра излучения ту или иную характеристическую компоненту, например, с помощью кристаллов-монокроматоров, фильтров и т. д. [3]. В настоящее время промышленность выпускает рентгеновские трубки с анодами из различных материалов, которым соответствуют характеристические длины волн K -серии рентгеновского излучения, лежащие в интервале от 0,5 до 2,5 Å и наиболее подходящие для целей структурного анализа. Спектральные характеристики рентгеновского излучения для различных материалов анода можно найти в справочниках [4, 5].

2. Метод Лауэ

В методе Лауэ используется неподвижный монокристалл и непрерывный (сплошной) спектр рентгеновского излучения, т. е. варьируется длина волны λ . Монокристалл K (см. рис. V.1) работает как спектральный прибор: из всего непрерывного спектра рентгеновского излучения $\lambda_{\min} \leq \lambda \leq \lambda_{\max}$ выбираются только те длины волны, для которых при заданной ориентации монокристалла, т. е. при фиксированных $\vartheta_{(h)}$, выполняется условие Вульфа — Брегга.

Рассеянное излучение может быть зафиксировано плоскими фотоэмульсиями Φ_1 и Φ_2 , расположенными либо позади кристалла, либо перед ним, так что их плоскость перпендикулярна к первичному пучку. Рентгенограммы, полученные по схеме «на прохожде-

ние» по методу Лауэ, называют *лауэграммами*, а рентгенограммы, полученные по схеме «на отражение», называют *эпиграммами*. На рис. VI.2 приведены схемы получения рентгенограмм монокристалла указанными методами, а сами рентгенограммы показаны на рис. VI.2, в, г. На лауэграммах пятна располагаются по эллипсам, а на эпиграммах — по гиперболам. Лауэграмма может быть получена и на цилиндрическую пленку Φ_3 , ось которой совпадает с центром кристалла K и перпендикулярна к первичному пучку.

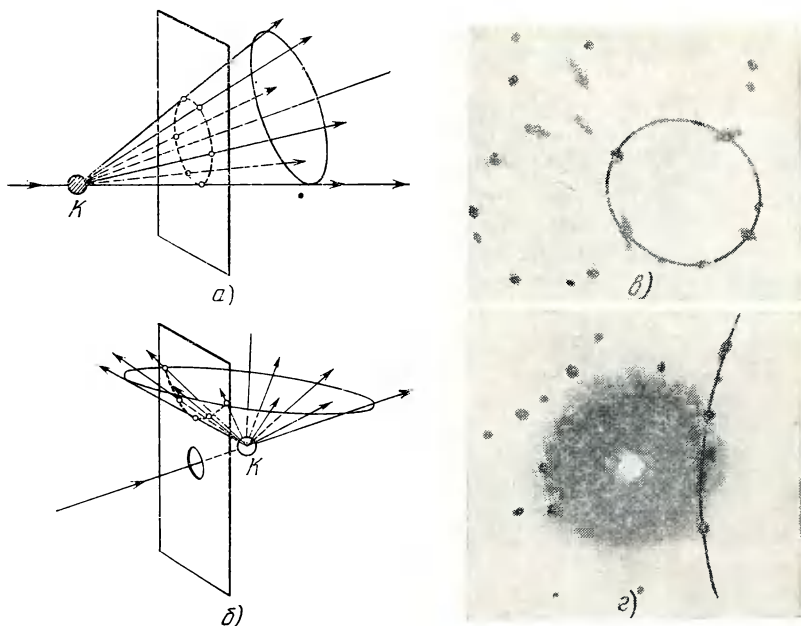


Рис. VI.2. Схемы рентгено съемки, иллюстрирующие формирование дифракционных пятен на лауэграммах (а) и эпиграммах (б) и соответствующие рентгенограммы монокристалла меди (в, г).

Достоинством этого способа является более полная регистрация интерференционной картины. Существуют и другие способы установки пленки для регистрации лауэграмм [6]. Рентгеновские камеры отечественного производства типа РКСО или РКВ-86 обеспечивают возможность получения рентгенограмм по методу Лауэ для различных способов закладки фотопленки [3].

Метод Лауэ получил наибольшее распространение для определения ориентации монокристаллов, изучения их симметрии и степени совершенства их кристаллического строения, однако с его помощью успешно решаются и другие задачи структурной кристаллографии. В гл. VIII показано, как с помощью лауэграмм определяется симметрия кристаллов.

3. Метод вращения кристалла

В методе вращения кристалла используется монохроматическое излучение с фиксированной длиной волны λ и кристалл, вращающийся вокруг одной из своих осей. Регистрация дифракционной картины в этом случае производится, как правило, на цилиндрическую фотопленку, ось которой совпадает с осью вращения кристалла.

В гл. I было показано, что использование представления об обратной решетке и сфере отражений значительно облегчает решение дифракционных задач. Метод вращения кристалла в этом случае представляет собой вращение обратной решетки исследуемого

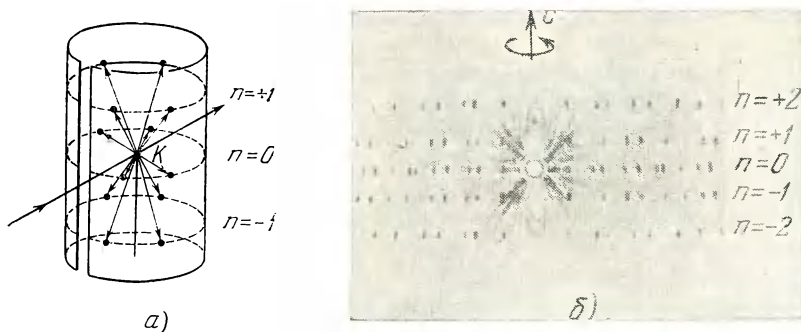


Рис. VI.3. Схема рентгено съемки по методу вращения (а) и рентгенограмма вращения монокристалла кварца вокруг оси c (б).

кристалла вокруг одной из своих осей около неподвижной сферы отражений. Пересечение узлов обратной решетки сферой отражений порождает селективные максимумы, располагающиеся на горизонтальных линиях рентгенограммы вращения. Эти горизонтальные линии перпендикулярны к оси вращения кристалла и называются *слоевыми линиями*. Линия, лежащая в одной плоскости с первичным пучком рентгеновских лучей, называется нулевой слоевой линией. Все остальные линии нумеруются по мере удаления от нулевой слоевой линии. В зависимости от того, выше или ниже нулевой слоевой линии лежит линия с номером n , она имеет знак плюс или минус.

Схема рентгено съемки по методу вращения кристалла, наглядно иллюстрирующая формирование слоевых линий на рентгенограммах, приведена на рис. VI.3, а, а на рис. VI.3, б показана рентгенограмма вращения монокристалла кварца вокруг оси c .

Каждая слоевая линия на рентгенограмме вращения представляет собой отображение плоскости обратной решетки кристалла, перпендикулярной к оси вращения, на цилиндрическую поверхность. В соответствии с симметрией кристалла ряд селективных максимумов на рентгенограмме вращения может налагаться друг

на друга, поэтому в некоторых случаях целесообразно получать не всю рентгенограмму вращения, а только часть ее, покачивая кристалл в определенном угловом интервале. Такие рентгенограммы называют рентгенограммами качания. Их можно получить в рентгеновских камерах типа РКВ-86 и РКОП (см. гл. VII).

По расстоянию между слоевыми линиями на рентгенограммах вращения или качания можно определить период решетки кристалла по направлению оси вращения:

$$I_n = \frac{n\lambda}{\sin \left(\arctg \frac{l_n}{D} \right)}, \quad (\text{VI.4})$$

где λ — длина волны характеристического излучения, n — номер слоевой линии, D — диаметр фотопленки, l_n — расстояние между слоевыми линиями с номерами $+n$ и $-n$.

С помощью измерений периодов решетки кристалла вдоль трех некомпланарных направлений можно определить элементарную ячейку кристалла, которая не обязательно будет ячейкой Браве. Однако переход от выбранной по рентгенограммам вращения элементарной ячейки к ячейке Браве принципиальных трудностей не представляет и может быть проведен аналитическим способом.

4. Рентгеногонометрические методы

Непосредственным развитием метода вращения кристалла является рентгеногонометрическая развертка слоевой линии по методу Вайсенберга [3, 6]. Как было показано выше, в методе

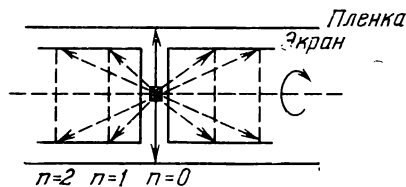


Рис. VI.4. Схема рентгеноъемки по методу Вайсенберга для случая перпендикулярного падения первичного пучка.

вращения плоскость обратной решетки кристалла проецируется на слоевую линию рентгенограммы, т. е. получается одномерная проекция двумерного объекта. Для получения на рентгенограмме двумерной проекции плоскости обратной решетки исследуемого кристалла в рентгеновской камере перед пленкой устанавливается экран с прорезью, пропускающей только одну слоевую линию

(рис. VI.4). Сама же цилиндрическая пленка совершает возвратно-поступательные движения вдоль оси вращения кристалла синхронно с его вращением. В этом случае каждой плоскости обратной решетки кристалла на рентгенограмме соответствует искаженная двумерная проекция, однозначно связывающая каждую точку рентгенограммы с соответствующей точкой обратного пространства. Такие рентгенограммы называются рентгеногонометрическими развертками плоскостей ($h_1h_2h_3$) или вайсенбергограммами.

Первоначальные схемы рентгено съемок по методу Вайсенберга предполагали строго фиксированное расположение первичного пучка по отношению к оси вращения кристалла и составлявшее угол 90° . В результате этого при рентгено съемке ненулевой слоевой линии с большими значениями n существует «слепая» область, точки которой не отображаются на рентгенограмме.

В модифицированных схемах метода Вайсенберга была предусмотрена возможность изменять угол μ , образующийся между первичным пучком и плоскостью обратной решетки. Это позволило избежать появления «слепых» областей. В существующих конструкциях рентгеновских гониометров для рентгено съемки по методу Вайсенберга предусмотрена возможность установки произвольного угла наклона первичного пучка, т. е. обеспечена рентгено съемка без «слепых» областей [3].

Вайсенбергограммы дают искаженные изображения плоскостей обратной решетки кристалла, что затрудняет индентирование рентгенограмм. В отличие от метода Вайсенберга, методика рентгено съемки, предложенная де Ионгом и Боуеном, обеспечивает получение на рентгенограммах неискаженных проекций плоскостей обратной решетки монокристаллов. В методе де Ионга и Боуена рентгено съемка ведется на плоскую пленку, вращающуюся с той же угловой скоростью, что и кристалл. Ось вращения фотопленки параллельна оси вращения кристалла, однако не совпадает с ней. Перед пленкой, как и в методе Вайсенберга, устанавливается экран с прорезью, вырезающий только один дифракционный конус. Центр вращения пленки, центр вращения регистрируемой плоскости обратной решетки и центр сферы отражений находятся на одной прямой. Отметим, что в этом методе на рентгенограммах существует «слепая» область, в которой невозможно зафиксировать дифракционную картину. Диаметр этой области равен нулю для нулевой слоевой линии и увеличивается с увеличением номера слоевой линии. Подробно с методикой рентгено съемки по де Ионгу и Боуену можно ознакомиться по монографии [7], укажем только, что рентгенограммы такого типа могут быть получены в рентгеновском гониометре КФОР и называются *кфорограммами*. Индентирование кфорограмм достаточно просто и наглядно.

Существуют и другие схемы получения рентгеногониометрических разверток слоевых линий, реализованные в конструкциях различных рентгеновских камер и дифрактометров с достаточно сложной кинематикой.

Рентгеногониометрические методы оказались наиболее удобными для прямого определения атомно-кристаллической структуры веществ, так как они сразу же позволяют получать экспериментальные фурье-представления соответствующего сечения обратной решетки кристалла. Методика прямого определения кристаллических структур дифракционными методами достаточно подробно изложена в работах [6, 7].

5. Метод поликристалла

В методе поликристалла (метод Дебая — Шеррера) используется *монохроматическое излучение* λ и *поликристаллический образец*, состоящий из множества мелких кристалликов, хаотически ориентированных по отношению к первичному пучку рентгеновских лучей. Если образец состоит из сравнительно мелких кристалликов (порядка 1—5 мкм), то в участке образца, облучаемом рентгеновским пучком, всегда найдется достаточное число таких кристалликов, ориентация которых удовлетворяет условию Вульфа — Брега (I.36в).

В гл. I, п. 18 было показано, что фурье-трансформанта поликристалла в обратном пространстве представляет собой последовательность концентрических сфер, радиусы которых задаются выражением (I.37б). При сечении сферой отражений фурье-трансформанты поликристалла векторы рассеяния \mathbf{k} , выходящие из центра сферы отражения и опирающиеся на соответствующие круговые сечения фурье-трансформанты поликристалла, образуют как в обратном пространстве, так и в R -пространстве систему коаксиальных дифракционных конусов с углами раствора $4\vartheta_n$, где ϑ_n определяется формулой Вульфа — Брега (I.36в):

$$\lambda = 2d_n \sin \vartheta_n.$$

Все дифрагированное излучение будет распространяться по образующим дифракционных конусов, коаксиальных с первичным пучком (рис. VI.5). Эти конусы описывают геометрию дифракционной картины поликристалла. Ре-

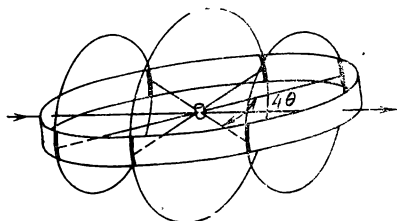


Рис. VI.5. Схема рентгеновской пленки по методу поликристалла.

гистрировать дифракционный спектр в методе поликристалла можно как на плоскую пленку, так и на цилиндрическую. В первом случае дифракционная картина представляет собой систему концентрических окружностей с центром, находящимся в точке пересечения плоской фотопленки и первичного пучка. Во втором случае, дифракционная картина имеет вид дуг, образующихся при пересечении дифракционных конусов с цилиндрической пленкой. Достоинством второго способа регистрации является более полный охват дифракционного спектра. Рентгенограммы, полученные по методу поликристалла, часто называют дебаеграммами.

В методе поликристалла удастся регистрировать рассеянное излучение по обе стороны от первичного пучка, поэтому определение «нуля» для отсчета угла дифракции ϑ не представляет принципиальных трудностей. По измерениям величины дифракционных углов ϑ по формуле (I.36в) находят величину межплоскостных

расстояний d_h . Эти расстояния описываются квадратичной формой решетки (II.24a) — (II.24b), позволяющей в принципе определить размеры элементарной ячейки исследуемого кристалла. Проводя фотометрирование интенсивности дифракционных линий \mathcal{U}_h , можно по формулам интенсивности рассеяния поликристалла (IV.7) определить значения квадратов структурных амплитуд $|F_h|^2$, что обеспечивает принципиальную возможность расфигуровки кристаллической структуры (см. Введение).

Метод поликристалла получил широкое распространение при решении прикладных задач рентгеновского структурного анализа, таких, как идентификация кристаллических веществ, фазовый анализ смесей, измерение периодов кристаллических решеток и т. п. Достаточно подробно эти вопросы применения метода поликристалла рассмотрены в работах [8, 9].

6. Рентгеновская дифрактометрия

При работе фотометодом информация об интенсивности дифракционного спектра содержится в почернении фотопленки, на которой зарегистрирована соответствующая дифракционная картина. Для проведения измерений почернения рентгенограмм используются специальные приборы — микрофотометры — и разработаны различные методики таких измерений [3]. При ионизационном способе регистрации дифракционного спектра его интенсивность может быть измерена непосредственно по числу квантов, рассеянных в данном направлении в единицу времени. Регистрация в этом случае осуществляется с помощью счетчиков квантов и позволяет избежать фотографической обработки пленки и измерений ее почернения. Все это сокращает время проведения рентгеновских измерений. Развитие и совершенствование электронной техники, в частности, создание новых счетчиков квантов, значительно повышает чувствительность ионизационных способов регистрации дифракционной картины.

В рассмотренных выше рентгенографических методах использовались узкие пучки рентгеновских лучей и маленькие кристаллы. Это обстоятельство значительно снижает интенсивность дифракционных картин. Применение же фокусирующих методов рентгено съемки существенно увеличивает светосилу рентгеновских камер. В литературе описаны конструкции фокусирующих камер с различными принципами фокусировки дифрагированных лучей [3]. При фотографической регистрации дифракционной картины условия фокусировки должны соблюдаться по всей поверхности фотопленки одновременно, так как рассеянное образцом излучение фиксируется всей фотопленкой одновременно. При ионизационном способе регистрация дифракционного спектра производится одновременно в узких угловых интервалах. Это позволяет широко использовать в рентгеновской дифрактометрии фокусирующие методы, поскольку при ионизационном способе регистрации условие фокусировки должно выполняться только в той точке простран-

ства, в которой в данный момент находится щель счетчика. Фокусирующие методы обеспечивают более высокую разрешающую способность при значительной светосиле [10].

Основными узлами рентгеновского дифрактометрического устройства являются гониометр, обеспечивающий перемещение образца и счетчика квантов относительно первичного пучка, источник рентгеновского излучения, счетчик квантов, укрепленный на гониометре, с соответствующим электронным и измерительным устройством.

Запись дифракционного спектра в дифрактометре может быть произведена либо по точкам, путем измерения количества рассеянных образцов квантов в заданный угловой интервал в единицу времени, либо в режиме автоматической записи с помощью самопишущего электронного потенциометра. В связи с тем, что регистрация дифракционного спектра производится при дифрактометрическом способе одновременно, необходимо стабилизировать интенсивность первичного рентгеновского пучка. Промышленные образцы современных дифрактометров обеспечивают стабилизацию первичного рентгеновского излучения на уровне 0,5—0,1%.

Регистрация дифракционного спектра в дифрактометре осуществляется одновременно, поэтому необходимо сокращать время регистрации отдельной точки дифракционной картины, в результате чего в дифрактометре, как правило, реализуется фокусирующая рентгенооптическая схема.

В рентгеновской дифрактометрии применяются различные способы фокусировки рентгеновских лучей, однако, наиболее широкое распространение получила фокусировка по Бреггу — Брентано. Схематическое изображение этого способа приведено на рис. VI.6. Принцип фокусировки основывается на теореме о равенстве вписанных углов, опирающихся на общую хорду: $\varphi_1 = \varphi_2$. При фокусировке по Бреггу — Брентано плоский образец, фокус рентгеновской трубки и приемная щель счетчика лежат на одной окружности (показана пунктиром). Расходящийся пучок рентгеновских лучей, выходящий из фокуса рентгеновской трубки F , падает на плоский образец K , образующий угол θ с первичным пучком, отражается от образца и фокусируется в точке C гониометрического круга (показан сплошной линией). Ось поворота образца совпадает с центром гониометрического круга, а фокус рентгеновской трубки F и приемная щель счетчика, находящегося в т. C , располагаются на гониометрическом круге.

Такая рентгенооптическая схема позволяет вращать образец в собственной плоскости и дает возможность применять широко расходящийся пучок без нарушения условий фокусировки.

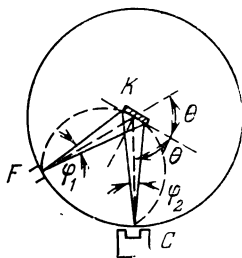


Рис. VI.6. Схема фокусировки рентгеновских лучей по методу Брегга — Брентано.

Рентгенооптическая схема фокусировки рентгеновских лучей по Бреггу — Brentano реализована в конструкциях отечественных дифрактометров типа ДРОН при работе с поликристаллами и срезами монокристаллических образцов. Основной частью рентгеновского дифрактометра является гониометрическое устройство, позволяющее измерять углы дифракции с точностью до нескольких десятых угловой минуты. Дифракционная картина, регистрируемая дифрактометрическим методом, представляет собой зависимость интенсивности рассеянного образцом излучения от угла дифракции \mathcal{U} (θ). Она может быть представлена либо в виде таблиц, либо в графической форме (рис. VI.7).

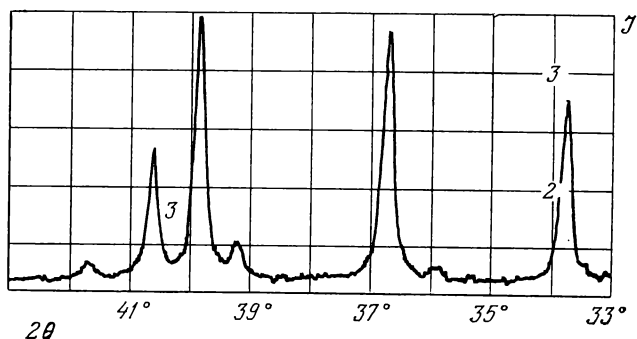


Рис. VI.7. Фрагмент дифрактограммы поликристаллического образца интерметаллического соединения ErMn_2 (фильтрованное излучение от медного анода).

При измерении углов отражения дифрактометрическим методом необходимо знать положение нуля счетчика, так как, в отличие от метода поликристалла с фотографической регистрацией, в дифрактометре регистрируется только одна половина дифракционного спектра. В хорошо отъюстированном дифрактометре плоскость образца совпадает с осью гониометрического устройства и с прямой линией, проходящей через центры коллимирующих щелей, формирующих первичный пучок, фокус трубки и центр приемной щели счетчика. Существует несколько методов калибровки дифрактометра: по эталонам, по максимуму пучка, проходящего через узкую щель, установленную на оси гониометра, и т. д. [10]. Применение для калибровки эталонных веществ не обеспечивает наилучшей точности. В настоящее время широкое распространение получил метод калибровки, предложенный Турнари. Использование метода Турнари дает возможность определить положение нуля счетчика с точностью не хуже, чем $0,01^\circ$.

При измерении интенсивности дифракционного спектра дифрактометрическим методом обычно пользуются такой величиной как скорость счета, представляющей собой общее количество

импульсов N , зарегистрированных за время T :

$$n = N/T. \quad (\text{VI.2})$$

Распределение импульсов во времени подчиняется закону Пуассона, поэтому среднеквадратичная ошибка абсолютных измерений интенсивности равна

$$\sigma_N = \sqrt{N}, \quad (\text{VI.3})$$

а относительная ошибка ε_N при измерениях общего числа импульсов N составит величину, равную

$$\varepsilon_N = \frac{\sigma_N}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (\text{VI.4})$$

Ошибки в измерениях скорости счета n будут равны соответственно

$$\sigma_n = \frac{\sigma_N}{T} = \sqrt{\frac{n}{T}} \quad (\text{среднеквадратичная ошибка абсолютных измерений скорости счета}), \quad (\text{VI.5})$$

$$\varepsilon_n = \varepsilon_N = \frac{1}{\sqrt{nT}} \quad (\text{относительная ошибка измерений скорости счета}). \quad (\text{VI.6})$$

Из выражений (VI.2) — (VI.6) видно, что ошибки измерений будут тем меньше, чем выше интенсивность дифракционного спектра или чем больше время измерений.

С методикой обработки дифрактометрических экспериментов можно подробно познакомиться по работам [10].

Глава VII

АППАРАТУРА ДЛЯ ДИФРАКЦИОННЫХ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Широкое внедрение дифракционных структурных методов, и, в частности, рентгенографии, в практику исследования материалов привело к созданию новой отрасли современной промышленности — рентгеновского приборостроения. К настоящему времени отечественная приборостроительная промышленность освоила серийное производство всех основных видов современной рентгеновской аппаратуры *), позволяющей проводить структурные исследования и в обычных, и в особых условиях [1, 2]. Советская рентгеновская аппаратура в значительной мере удовлетворяет потребностям научно-исследовательских и заводских лабораторий и успешно конкурирует с лучшими зарубежными моделями. Выпускаются в нашей стране и электронные микроскопы, позволяющие проводить электронно-микроскопические исследования дифракционными методами.

Большая работа по созданию аппаратуры и развитию методики дифракционных структурных исследований проводится на кафедре физики твердого тела физического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, в Институте кристаллографии им. А. В. Шубникова АН СССР и в других научно-исследовательских институтах страны. Новейшие достижения советских ученых в области создания аппаратуры и разработок методики рентгеноструктурного анализа освещаются в периодических сборниках «Аппаратура и методы рентгеновского анализа» и в журналах «Кристаллография», «Приборы и техника эксперимента», «Заводская лаборатория». В США регулярно издаются труды конференций по прикладным вопросам рентгеновского анализа «Advances in X-ray Analysis».

В настоящей главе дан краткий обзор современной отечественной аппаратуры для дифракционных структурных исследова-

*) Разработка и выпуск промышленной рентгеновской аппаратуры на основе научных работ советских исследователей производится НИО «Буревестник» в Ленинграде. Выпуск рентгеновских камер осуществляет ПО «Научприбор» в г. Орле.

ний, получившей широкое применение в экспериментальной физике и химии твердого тела, металловедении и металлообработке, геологии, почвоведении, геофизике, молекулярной биологии и т. д.

1. Аппаратура для рентгеновских дифракционных исследований в обычных условиях

а) **Источники рентгеновского излучения.** Наибольшее распространение в качестве источников рентгеновского излучения получили отпаянные рентгеновские трубки. Разборные рентгеновские трубки применяются значительно реже, например, тогда, когда необходимо получить излучение большой мощности при помощи вращающегося анода.

В рентгеноструктурном анализе используются различные рентгенооптические схемы, поэтому нужны рентгеновские трубки, имеющие фокус различной формы и размеров. Основные характеристики отпаянных рентгеновских трубок для структурного анализа, выпускаемых отечественной промышленностью, приведены в табл. VII.1.

Питание рентгеновских трубок осуществляется при помощи высоковольтных генераторных устройств, смонтированных в виде рентгеновских аппаратов и получивших наименование высоковольтных источников питания (ВИП). При фотографической регистрации дифракционной картины степень стабилизации интенсивности не имеет существенного значения, поэтому в таких случаях часто ограничиваются стабилизацией напряжения накала рентгеновской трубки при помощи феррорезонансного стабилизатора напряжения мощностью в несколько десятков ватт. Вся дифракционная картина (или же ее большая часть) регистрируется одновременно и в течение достаточно длительного времени, и фотопленка «усредняет» все колебания интенсивности излучения.

При дифрактометрических исследованиях дифракционная картина регистрируется последовательно от точки к точке, поэтому в этих случаях требуется высокая степень стабилизации рентгеновского излучения. В большинстве случаев стабилизируется напряжение, подаваемое на все генераторное устройство, кроме того, стабилизируется ток, проходящий через рентгеновскую трубку. Для стабилизации напряжения используются электронные стабилизаторы, обеспечивающие степень стабилизации напряжения и тока в пределах 0,1—0,3%, что соответствует стабилизации излучения с точностью 0,3—1% [2].

В качестве детекторов, регистрирующих дифракционную картину, используются рентгеновские пленки и счетчики (гейгеровские, сцинтилляционные и пропорциональные). С основными характеристиками современных детекторов рентгеновского излучения можно ознакомиться в работе [2].

Оттянутые рентгеновские трубки
для рентгеноструктурного анализа [3]

Тип трубки	Число окон	Размеры фокуса (мм)		Напряжение (кВ)	Ток *) (мА)	Мощность **) (кВт)
		истинный	проекция			
БСВ-1	4	круг Ø5	эллипс 5×0,5	70	30	0,8
БСВ-2	2	1,2×12	1,2×1,2	55	30	0,8
БСВ-4	4	круг Ø5	эллипс 3×0,3	60	7	0,15
БСВ-5	2	круг Ø0,04	эллипс	45	0,45	0,02
БСВ-7	2	0,1×2	0,1×0,1	45	2,5	0,11
БСВ-8	3	1×10	2 пучка 1×1 1 пучок 0,1×10	50	40	1,0
БСВ-9	3	2×10	2 пучка 1×2 1 пучок 0,2×10	50	60	1,5
БСВ-10 БСВ-11	3	0,4×8	2 пучка 0,4×0,4 1 пучок 0,02×8	50	32	0,8

Примечания.

*) Максимально допустимые значения силы тока.

**) Предельная мощность при молибденовом аноде (трубки выпускаются с анодами из W, Ag, Mo, Cu, Ni, Co, Fe, Cr).

1. Для всех перечисленных выше рентгеновских трубок, за исключением БСВ-7, угол выхода рентгеновских пучков составляет 6°.

2. Для БСВ-7 угол выхода 3°. Регулировка величины фокуса от 50 до 200 мкм и силы тока от 0 до 4,5 мА в трубке БСВ-7 осуществляется изменением напряжения смещения (отрицательного) на фокусирующем электроде.

3. Трубки БСВ-8, БСВ-9, БСВ-10 имеют унифицированный корпус. Трубка БСВ-11 отличается от трубки БСВ-10 внутренней цоколевкой.

Для проведения рентгеноструктурных исследований в камерах различного типа с фотографической регистрацией дифракционной картины выпускаются рентгеновские аппараты для структурного анализа УРС-1,0 и УРС-2,0 [4]. Для каждого из них налажено производство рентгеновских трубок с различными анодами.

На рис. VII.1, *a* приведен общий вид настольного рентгеновского аппарата УРС-1,0. Он малогабаритен, прост в эксплуатации, надежен в работе и позволяет производить одновременную рентгеносъемку в двух рентгеновских камерах с фотографической регистрацией. Этот аппарат состоит из высоковольтного генераторного устройства 1, на котором смонтирована рентгеновская трубка 2 типа БСВ-2 и пульта управления 3. Рентгеновская трубка БСВ-2 работает в режиме самовыпрямления, максимальная мощность трубки с медным анодом составляет 0,8 кВт.

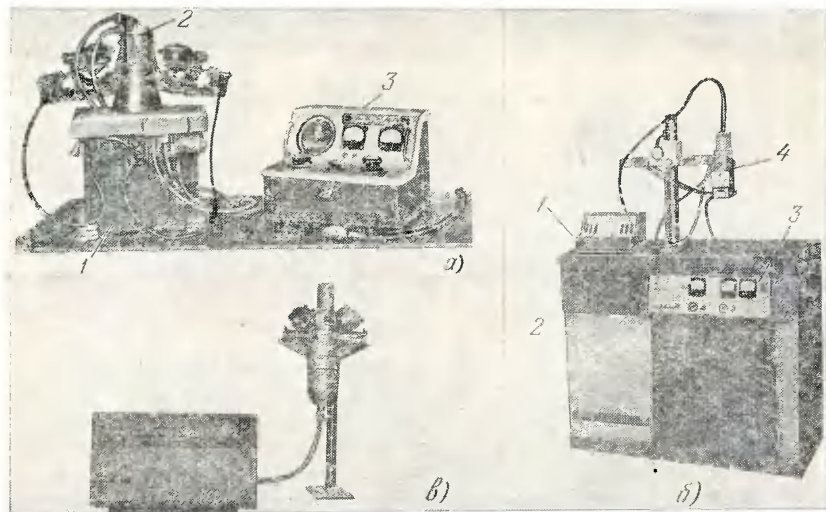


Рис. VII.1. Рентгеновские аппараты для структурного анализа УРС-1,0 (*a*), УРС-2,0 (*б*) и УРС-0,1 (*в*).

Рентгеновский аппарат УРС-2 показан на рис. VII.1, *б*. В его состав входят оперативный стол 1 с источником питания 2 и пультом управления 3. На выносном штативе, укрепленном на оперативном столе, смонтирована рентгеновская трубка 4 типа БСВ-8, БСВ-9 или БСВ-10. Аппарат УРС-2 более сложен, чем аппарат УРС-1,0. Он допускает одновременную работу двух рентгеновских трубок, г. е. на этом аппарате можно одновременно проводить рентгеносъемку в шести рентгеновских камерах с фотографической регистрацией. Максимальная полезная мощность источника высокого напряжения составляет 2 кВт, что в 2,5 раза больше, чем у аппарата УРС-1,0.

Для проведения рентгеносъемки в камерах, требующих использования острофокусного источника рентгеновского излучения, отечественная промышленность выпускает рентгеновские аппараты УРС-0,1 и УРС-0,02. В рентгеновском аппарате УРС-0,1 применяется трубка БСВ 7, размеры оптического фокуса которой

составляют $0,1 \times 0,1$ мм, максимальная мощность рентгеновской трубки с медным анодом равна 0,1 кВт. Острофокусная трубка помещается в специальный кожух, который крепится на штативе отдельно от высоковольтного генераторного устройства и пульта управления.

Рентгеновский аппарат УРС-0,02 значительно компактнее аппарата УРС-0,1 (рис. VII.1, е). В нем используется рентгеновская трубка типа БСМ-1, диаметр оптического фокуса которой 40 — 60 мкм. Максимальная мощность трубки с медным анодом 0,02 кВт. Блок питания и пульт управления смонтированы в одном шкафу. Рентгеновская трубка, помещенная в защитный кожух, крепится на штативе.

Для генерации рентгеновского излучения большой интенсивности с высокой степенью стабилизации излучения служит рентгеновский аппарат АРТВ-5,0, в котором установлена рентгеновская трубка с вращающимся анодом. В комплект аппарата АРТВ-5,0 входят оперативный стол, допускающий вертикальную или горизонтальную установку рентгеновской трубки, устройство охлаждения и высоковольтный источник питания. Конструкция рентгеновской трубки предусматривает формирование как «точечной» проекции фокуса размерами $0,5 \times 0,5$ мм, так и «штриховой» — размерами $(0,3-0,5) \times (3-5)$ мм. Максимальная мощность трубки с медным анодом 5 кВт. Аппарат АРТВ-5,0 позволяет проводить структурные исследования и фотографическими методами в рентгеновских камерах различного типа и ионизационными методами с помощью дифрактометров.

б) Рентгеновские камеры. В СССР в настоящее время создан и выпускается целый комплекс рентгеновских камер с фотографической регистрацией дифракционной картины, позволяющих исследовать поликристаллические образцы и монокристаллы. Большинство этих камер подробно описано в монографии [1].

Наиболее распространенной камерой для рентгенографических исследований поликристаллов по методу Дебая — Шеррера является камера РКД-57. Она может быть использована для исследования структуры поликристаллов, проведения фазового анализа образцов (качественного и полуколичественного), определения размеров элементарной ячейки кристаллов и т. д. Регистрация дифракционной картины производится в угловом интервале от 4 до 84° по углу θ на цилиндрическую пленку с расчетным диаметром 57,3 мм. Образцы готовят в виде проволочек, цилиндров или пластинок.

Более сложной по конструкции является универсальная рентгеновская камера РКУ-114М, которая наряду с перечисленными для камеры РКД-57 областями применения позволяет проводить прецизионные измерения размеров элементарной ячейки как на поликристаллах, так и на монокристаллических образцах. Камера РКУ-114М обеспечивает регистрацию дифракционной картины в угловом интервале от 4 до 86° по углу θ . Расчетный диа-

метр пленки составляет 114,59 мм. Общий вид камер РКД-57 и РКУ-114М показан на рис. VII.2.

Экспрессная рентгено съемка поликристаллических образцов для проведения фазового анализа или для прецизионных измерений размеров элементарной ячейки может быть выполнена с помощью рентгеновской камеры для экспрессной съемки поликристаллов типа РКЭ. Камера обеспечивает фотографическую регистрацию дифракционной картины в двух угловых интервалах: от 10 до 30° и от 60 до 86° по ϕ . Экспрессность рентгено съемки обеспечивается фокусировкой первичного пучка, выходящего непосредственно из фокуса рентгеновской трубки. Достаточно острая

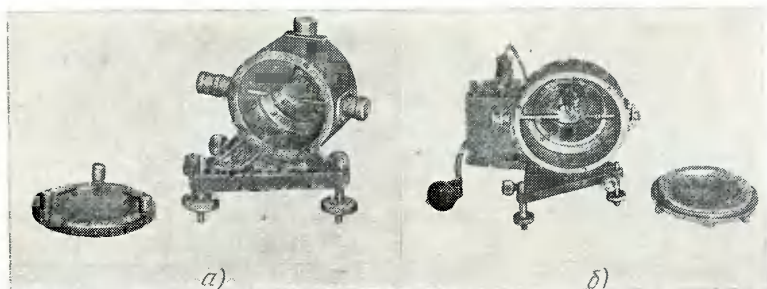


Рис. VII.2. Рентгеновские камеры для исследования поликристаллов РКД-57 (а) и РКУ-114М (б).

фокусировка обеспечивается только для относительно узкого интервала углов ϕ . Съемка производится на плоскую пленку и время экспозиции, как правило, не превышает нескольких минут. Для проведения экспрессного фазового анализа регистрация дифракционной картины производится в угловом интервале от 10 до 30° по ϕ . Прецизионные измерения размеров элементарной ячейки осуществляются по дифракционным линиям с углами отражения $\phi = 60 \div 86^\circ$.

Для работы с поликристаллами выпускаются и другие, более сложные по конструкции камеры, такие, как камера-монокроматор для съемки поликристаллов КМСИ, камера для обратной съемки КРОС, фокусирующая камера РКФ-86 и другие. Сведения об устройстве этих камер и приемах работы на них можно найти в работах [1, 2].

Исследование монокристаллов проводят в специальных рентгеновских камерах, однако, следует помнить, что большинство из них с успехом может быть использовано и для изучения поликристаллов.

Центрировка и юстировка монокристалла в рентгеновских камерах производится с помощью специального приспособления, называемого *гонометрической головкой*. Она обеспечивает поступательное перемещение монокристалла в двух взаимно перпенди-

кулярных направлениях и изменение его наклона относительно двух взаимно перпендикулярных осей. Существуют различные типы конструкций гониометрических головок, две из которых приведены на рис. VII.3. Все гониометрические головки имеют унифицированное крепление и могут быть использованы в различных рентгеновских камерах отечественного производства.

Лауэграммы и эпиграммы с неподвижного кристалла могут быть получены в рентгеновской камере РКСО-2 (рис. VII. 4, а). Съемка осуществляется на плоские кассеты 1 и 2, которые могут быть установлены позади кристалла или перед ним.

Рентгеновская камера РКВ-86А, показанная на рис. VII.4, б, обладает существенно бóльшими возможностями для экспериментального рентгеновского изучения монокристаллов по сравнению с рентгеновской камерой РКСО-2. Наряду с плоскими лауэграммами и эпиграммами, получаемыми в кассетах 1 и 2, камера РКВ-86А позволяет получать лауэграммы на цилиндрической пленке, установленной в специальной кассете 3. Наличие в камере РКВ-86А специального механизма обеспечивает получение рентгенограмм вращения и качания. Цилиндрическая кассета дает возможность регистрировать дифракционную картину по нулевой слоевой линии в интервале углов ϑ от 4 до 84°, а сами слоевые линии регистрируются по углам μ от -48 до +48°. Качание образца можно производить в угловых интервалах 3, 6, 10 или 15°, причем переход от одного положения к другому и смена интервала качаний возможны в процессе рентгено съемки.

В камере РКВ-86А имеется оптическая система 4, превращающая прибор в однокружный оптический отражательный гониометр. С помощью этой оптической системы можно проводить гониометрические измерения и установку хорошо ограненного и хорошо отражающего кристалла оптическими методами непосредственно в рентгеновской камере.

По рентгенограммам вращения и рентгенограммам качания можно определить величину периода решетки монокристалла по оси вращения, а следовательно, имеется возможность изучать размеры и форму элементарной ячейки кристаллов. Для решения подобных задач предназначена *рентгеновская камера для определения периодов решетки* РКОП-А, показанная на рис. VII. 4, в.

Кристалл, установленный на гониометрической головке, может быть повернут вокруг трех различных осей, причем с помощью этих поворотов любое кристаллографическое направление $[h_1h_2h_3]$ может быть установлено на оси качаний. В рентгеновской камере РКОП-А предусмотрена фотографическая регистрация рентгенограмм неподвижного кристалла и рентгенограмм качания на плоскую 1 и полуцилиндрическую 2 кассеты. Качание образца может быть проведено в следующих угловых интервалах: 2, 5, 10, 15 и 20°.

Исследования структуры кристаллов рентгеногониометрическими методами можно провести в *рентгеновском гониометре*



Рис. VII.3. Гониометрические головки к рентгеновским камерам.

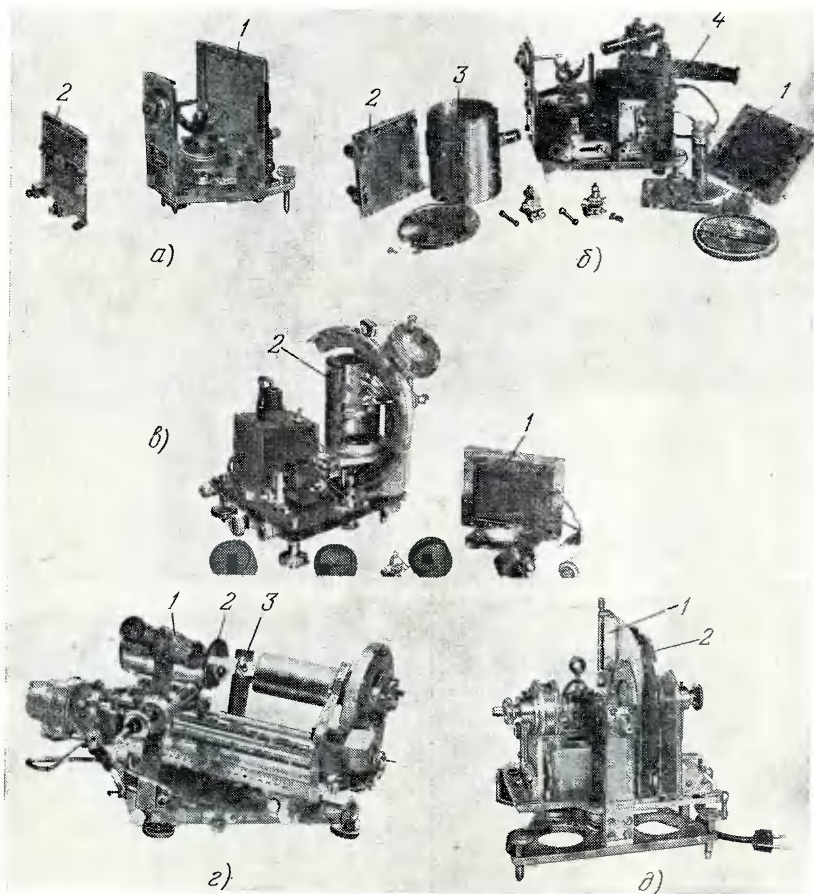


Рис. VII.4. Рентгеновские камеры для исследования монокристаллов: а) РКСО-2, б) РКВ-86А, в) РКОП-А и рентгеновские гониометры г) РГНС, д) КФОР-4.

наклонной съемки РГНС и в рентгеновской камере для фотографирования обратной решетки КФОР-4, общий вид которых приведен на рис. VII.4, г, д. Рентгеновский гониометр КФОР-4 позволяет получать неискаженные изображения плоскостей обратной решетки монокристалла, по которым можно определить величину и форму элементарной ячейки кристалла, измерить интенсивность дифракционных максимумов, найти законы погасания и установить пространственную группу исследуемого кристалла. С приемами работы на перечисленных выше камерах, а также на рентгеновских камерах других типов можно подробно ознакомиться в монографии [1].

в) Рентгеновские дифрактометры. При ионизационном способе регистрация дифракционной картины осуществляется последовательно от точки к точке в необходимом угловом интервале с помощью счетчика ионизирующего излучения (гейгеровского, пропорционального или сцинтилляционного). Это предъявляет весьма высокие требования к стабильности источника рентгеновских лучей и всей системы в целом. Наличие в дифрактометрических аппаратах сложных электронных устройств (стабилизаторов, анализаторов и т. п.) существенно усложняет рентгеновскую аппаратуру и значительно увеличивает ее стоимость, во много раз превышающую стоимость рентгеновских камер с фотографической регистрацией. При проведении современных рентгеноструктурных исследований широко используются большие и малые ЭВМ, составляющие единое целое с рентгеновским дифрактометром.

В СССР налажено производство целого комплекса рентгеновской аппаратуры для дифрактометрических исследований [2, 4, 5].

*Рентгеновский дифрактометр общего назначения ДРОН-2,0 **) предназначен для проведения общего рентгеноструктурного анализа, а также для изучения поликристаллов, текстур и срезов монокристаллов в виде пластинок. Общий вид дифрактометра ДРОН-2,0 представлен на рис. VII.5.

ДРОН-2,0 является сложным современным прибором, в состав которого входят высоковольтный источник питания ВИП 1 с дифрактометрической стойкой 2 и гониометром типа ГУР-5 3, устройство вывода информации УВИ 4, электронно-вычислительное устройство ЭВУ 5 и блок автоматического управления БАУ 6.

Одной из важнейших частей современного дифрактометра является рентгеновское гониометрическое устройство (гониометр), представляющее собой сложный оптико-механический прибор, предназначенный для измерения углов дифракции ионизационным методом. От того, насколько точно гониометр позволяет измерять углы дифракции, зависит точность всех дифрактометрических из-

*) Ранее выпускались дифрактометры УРС-50ИМ, ДРОН-0,5, ДРОН-1,0 и ДРОН-1,5 [6].

мерений. В отечественных дифрактометрах используются рентгеновские гониометры типа ГУР-5, которые обеспечивают возможность регистрации дифракционного спектра в угловом интервале от -90 до $+164^\circ$ при точности измерения углов $\pm 0,005^\circ$. Гониометр устанавливается на оперативном столе в строго фиксированном положении по отношению к источнику рентгеновских лучей. С помощью специальных рукояток можно изменять угловое положение образца и счетчика либо независимо друг от друга, либо одновременно в связанном состоянии ($\omega = 2\theta$) в необходимых угловых интервалах, контролируя величину углового поворота по

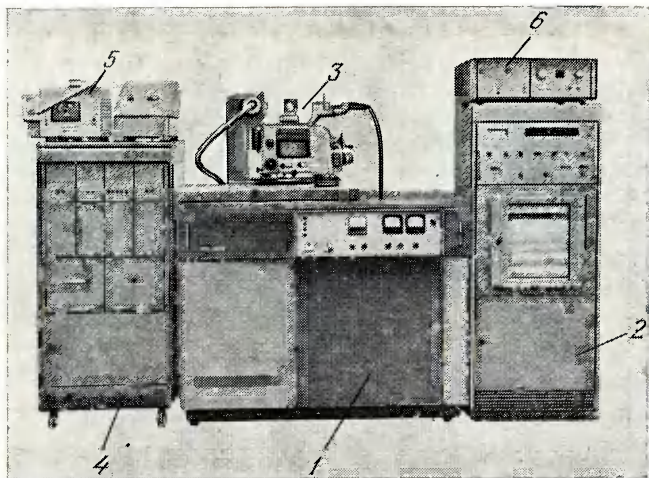


Рис. VII.5. Рентгеновский дифрактометр общего назначения ДРОН-2,0.

специальной шкале. Запись дифракционного спектра осуществляется на диаграммную ленту электронного потенциометра или с помощью цифрорпечатающего устройства. Переход от одного способа записи к другому происходит с помощью специальных переключателей.

В качестве источника рентгеновских лучей в дифрактометре ДРОН-2,0 служат рентгеновские трубки БСВ-8М и БСВ-10М. Максимальная мощность трубки БСВ-8М с медным анодом составляет 2 кВт.

В комплекте с дифрактометром ДРОН-2,0 может быть приобретена *рентгеновская приставка для фотометода ПРФ-1*, предназначенная для рентгеноструктурных исследований с помощью рентгеновских камер различного типа.

Экспериментальные возможности рентгеновского дифрактометра ДРОН-2,0 могут быть значительно расширены при помощи различных приставок и устройств, которые можно устанавливать на рентгеновском гониометре ГУР-5. Это позволяет изучать тек-

стуры и достаточно крупные образцы. Дополнительный узел — *гониометрическое малоугловое устройство ГМУ* — обеспечивает проведение малоугловых рентгеновских исследований пленок, пластин и волокон. Оно представляет собой асимметричный фокусирующий кварцевый монохроматор, формирующий интенсивный монохроматический пучок рентгеновских лучей, сфокусированный на приемную щель счетчика гониометра ГУР-5. Измерение дифракционного спектра на дифрактометре ДРОН-2,0 с малоугловым устройством ГМУ производится в угловом интервале от $15'$ до 100° в масштабе 2θ .

Таким образом, дифрактометр ДРОН-2,0 с различными приспособлениями позволяет решать большой круг задач структурной физики твердого тела.

Полный структурный анализ монокристаллов может быть проведен с помощью *автоматического рентгеновского дифрактометра для исследования монокристаллов ДАР-УМБ* [5а, 7].

Он обеспечивает автоматическое получение полного набора структурных амплитуд $F(H)$.

Для проведения малоугловых рентгеновских исследований различных биологических объектов, полимерных пленок, волокон, смол и других веществ подобного рода разработаны и серийно выпускаются промышленностью *автоматический малоугловой дифрактометр ДРАМ-2,0* и *рентгеновская малоугловая установка КРМ-1* [4]. Малоугловая рентгеновская установка КРМ-1 позволяет изучать диффузное и селективное рассеяние в интервале углов θ от -2 до $+9^\circ$ при точности измерения углов $\pm 0,005^\circ$. Предусмотрена возможность проведения исследований в широком температурном интервале от -120 до $+500^\circ\text{C}$. Рентгеновский автоматический малоугловой дифрактометр ДРАМ-2,0 обеспечивает регистрацию дифракционного спектра в интервале углов от -3 до $+20^\circ$ при точности измерения углов $\pm 0,005^\circ$ в автоматическом режиме записи. Полученный дифракционный спектр представляет собой кривые малоуглового рассеяния.

Рентгеновские дифрактометры ДРФ-2,0 и ДАРТ-2,0 имеют более узкие области применения. Дифрактометр ДРФ-2,0 предназначен для проведения фазового анализа поликристаллов в условиях заводских и научно-исследовательских лабораторий. Его целесообразно использовать в тех случаях, когда имеют дело с большим количеством образцов различного состава. Дифракционный спектр в дифрактометре ДРФ-2,0 регистрируется в интервале углов от 0 до 150° при точности их измерения $\pm 0,05^\circ$ [8]. Рентгеновский дифрактометр ДАРТ-2,0 служит для изучения текстур в металлах, сплавах и других кристаллических веществах [9]. С его помощью можно строить полюсные фигуры для фольг, листов и шлифов с высокой точностью и малыми временными затратами.

2. Аппаратура для рентгеновских дифракционных исследований в особых условиях

Рентгеновские дифракционные исследования структуры твердых тел в настоящее время проводятся в широком интервале температур (от 1,2 °K до 3000 °C) и давлений (от 10^{-6} тор до 500 кбар). В научной литературе описано множество различных устройств, обеспечивающих создание необходимых условий рентгено съемки и позволяющих исследовать как поликристаллические образцы, так и монокристаллы. Подробную библиографию по этим вопросам можно найти в работах [2, 10—12].

В этом разделе дается описание только тех приборов, которые нашли наиболее широкое применение в практике экспериментальных исследований твердых тел дифракционными методами. Отбор материала производился таким образом, чтобы обеспечить достаточно полный охват доступных в настоящее время температур и давлений. Предпочтение отдавалось тем приборам, которые в настоящее время серийно выпускаются отечественной приборостроительной промышленностью.

Современная аппаратура для рентгеновских исследований структуры твердых тел в особых условиях должна удовлетворять следующим требованиям [10, 12]:

1) конструкция рентгеновского прибора должна обеспечивать получение дифракционной картины достаточно высокого качества;

2) достижение заданного уровня условий (температур и давлений) и переход от одного уровня к другому должны происходить достаточно быстро и легко стабилизироваться с необходимой точностью;

3) достигнутые в приборе температуры и давления должны измеряться достаточно точно и надежно;

4) прохождение всего температурного интервала не должно сопровождаться существенным изменением режима работы прибора, например, сменой охлаждающей жидкости или способа охлаждения.

Практический опыт рентгеновских исследований твердых тел в особых условиях показал нецелесообразность создания универсальных приборов, позволяющих, например, работать во всех температурных режимах. Вместе с тем в ряде случаев возникает необходимость структурных исследований твердых тел в широком интервале температур, включающем в себя как низкие, так и высокие температуры, и когда переключка кристалла нежелательна или сопряжена с возможностью повреждения. Одним из возможных компромиссных решений этой проблемы является создание унифицированных устройств для крепления образцов, которые могут быть установлены как в криостат, так и в термостат. Подобное приспособление к рентгеновскому дифрактометру, обеспечивающее проведение рентгенографирования в интервале температур от 100 до 600 °K, описано в работе [13].

а) Аппаратура для температурных исследований.

Низкие температуры. Для достижения низких температур наиболее широкое распространение в качестве хладагентов получили жидкий гелий, жидкий азот, твердая углекислота или ее смесь со спиртом. Область низких температур принято делить на три температурных интервала: 1,2—4,2 °К, 6—77 °К и 80—300 °К [12]. Температуры от 1,2 до 4,2 °К достигаются при охлаждении образцов жидким гелием, кипящим при пониженном давлении. Температуры 6—77 и 80—300 °К могут быть получены с помощью охлаждения медного блока, являющегося держателем образца, жидким гелием или соответственно жидким азотом. На держателе монтируется электрический нагреватель, позволяющий изменять температурный режим образца. Широко распространены конструкции криостатов, в которых образец охлаждается парами сжиженного азота. Электрический нагреватель в этом случае вводится в поток газа и регулирует его температуру.

Наиболее распространенным и надежным способом измерения температуры в низкотемпературной рентгенографии является метод измерения электродвижущей силы различных термопар. В температурном интервале от 80 до 300 °К обычно используется термопара «медь — константан», при более низких температурах (6—77 °К) применяют термометры сопротивления, например, «германий — платина».

К настоящему времени предложены и изготовлены различные конструкции низкотемпературных рентгеновских камер, позволяющих проводить дифракционные исследования как в области «гелиевых» так и в области «азотных» температур. В СССР серийно изготавливается низкотемпературная рентгеновская установка УРНТ-180, за рубежом выпускаются низкотемпературные камеры «CRYOEX» (США), «Oxford Instruments» (Англия), «Rigaku Denku» (Япония) и др. Все они предназначены для исследования поликристаллов или срезов монокристаллов в виде пластин.

Для проведения структурных исследований монокристаллов в дифрактометрах с наклонной геометрией типа ДАР-1 в работе [14] предложена конструкция низкотемпературного устройства, обеспечивающего возможность структурных исследований в интервале температур от 120 до 300 °К. Это же устройство может быть использовано в дифрактометрах общего назначения типа ДРОН, например, в дифрактометре ДРОН-2,0. В этом устройстве охлаждение образца, укрепленного на гониометрической головке, производится в помощью ламинарного потока испаряемого азота, выходящего из сопла криостата. Температура струи азота может изменяться в пределах рабочего интервала температур (120—300 °К) и поддерживается постоянной с точностью не хуже $\pm 0,5^\circ$ при помощи системы автоматического регулирования. Такой способ охлаждения образца наиболее рационален с точки зрения геометрии съемки в дифрактометрах с неподвижной главной осью гониометра. Он обеспечивает необходимую

свободу регулировок и позволяет достаточно просто избежать обмерзания образца. Время работы устройства без пополнения сосуда составляет 6—7 часов при расходе хладагента не более 1 л/ч. Большим достоинством данного устройства является то, что в нем

тяжелый кристалл крепится на специальном штативе, не связанном с гониометром.

Низкотемпературная камера-приставка «CRYOEX» к рентге-

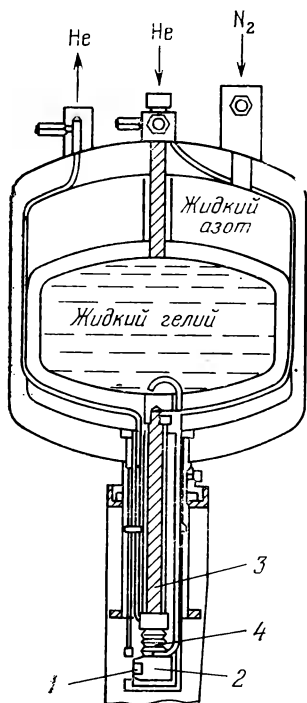


Рис. VII.6. Схематическое изображение низкотемпературной камеры-приставки «CRYOEX» (США).

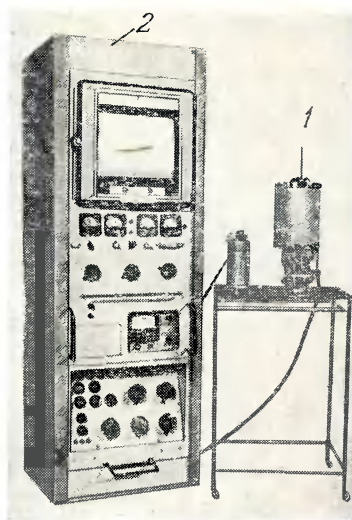


Рис. VII.7. Низкотемпературная рентгеновская установка УРНТ-180.

новским дифрактометрам типа «General Electric» предназначена для рентгеновских исследований порошковых образцов или монокристаллических срезов в температурном интервале от 5 до 310 °К. Точность поддержания температуры $\pm 0,5^\circ$. Схема камеры-приставки «CRYOEX» представлена на рис. VII.6.

Образец 1 крепится на специальном держателе 2, конструктивно выполненном в виде стержня 3, соединенного с гелиевым криостатом. Охлаждение образца осуществляется за счет циркуляции струи жидкого гелия по держателю образца. Быстрое и точное достижение необходимой температуры обеспечивает электрический нагреватель 4, вмонтированный в держатель образца, и соответствующая электронная схема регулировки и поддержания температуры. Измерение и контроль температуры производится откалиброванными термометрами сопротивления «германий — пла-

тина». Образец находится в вакууме, а вся камера-приставка снабжена «рубашкой» из жидкого азота. Емкость гелиевого дьюара составляет 2,5 л, что обеспечивает возможность непрерывных измерений в течение 4 ч. Крепление камеры-приставки «СР УОЕХ» на гониометре осуществляется с помощью специального посадочного устройства, позволяющего производить продольные перемещения камеры-приставки и ее наклон в пределах, достаточных для юстировки.

Низкотемпературная рентгеновская установка УРНТ-180 [16] предназначена для рентгеновских исследований поликристаллов и монокристаллических срезов дифрактометрическим методом в интервале температур от 100 до 300 °К. Общий вид низкотемпературной установки УРНТ-180 показан на рис. VII.7. Установка состоит из низкотемпературной камеры-приставки 1, обеспечивающей охлаждение образца до заданной температуры, и системы автоматического регулирования температуры 2. Установка УРНТ-180 может быть использована совместно с дифрактометрами общего назначения типа ДРОН.

В конструкции низкотемпературной камеры-приставки УРНТ-180 применена безвакуумная схема охлаждения образца потоком сухого газа. В качестве хладагента используется жидкий азот. Измерение температуры и ее контроль производится термопарой «медь — константан» с соответствующей электронной схемой регулирования. В камере-приставке 1 обеспечена возможность вращения образца в собственной плоскости со скоростью 80 об/мин. Запас жидкого азота позволяет проводить непрерывные измерения в течение 2,5 часов. Стабилизация температуры, осуществляемая с помощью блока регулировки температуры, во всем температурном интервале не хуже 0,3°. Посадочное устройство, обеспечивающее надежное крепление камеры-приставки к гониометру, имеет достаточное число регулировок, позволяющих производить ее юстировку известными методами [5].

Высокие температуры. Для получения высоких температур в высокотемпературной рентгенографии используются различные способы нагрева образца, например, путем пропускания электрического тока через образец либо его индукционный или радиационный нагрев. Широко применяются электрические печи сопротивления, создающие достаточно широкое и равномерное температурное поле. В ряде случаев для нагрева образца используют сфокусированное на его поверхности световое излучение.

Для достижения температур до 1500 °С в большинстве случаев нагрев образца осуществляется с помощью электрического нагревателя особой конфигурации, обеспечивающей малые температурные градиенты в рабочем объеме камеры. Рабочий температурный интервал в этом случае определяется материалами, из которых изготовлены проволока нагревателя и керамика. При температурах, превышающих 1500 °С, использование керамики затруднительно, поэтому часто применяют безкерамические нагреватели,

изготовленные из проводников тока большого сечения с малым электрическим сопротивлением и требующих поэтому большой силы тока [10, 12].

Нагрев образца до высоких температур может сопровождаться его активным взаимодействием с окружающей средой, поэтому часто возникает необходимость вакуумировать образец или создавать вокруг него инертную атмосферу.

В настоящее время в СССР и других странах разработаны и серийно выпускаются промышленностью высокотемпературные рентгеновские камеры и установки для фотографической и ионизационной методик регистрации дифракционного спектра.

Высокотемпературные рентгеновские установки ГПВТ-1500 и УРВТ-2000 предназначены для проведения высокотемпературных рентгеновских исследований поликристаллических образцов в виде пластин и порошков и монокристаллических плоских срезов дифрактометрическим методом. Они могут использоваться совместно с дифрактометрами общего назначения типа ДРОН, а установка УРВТ-2000 может работать также и с

дифрактометром MR-62 с гониометром НРС-3 производства ГДР.

Высокотемпературная установка ГПВТ-1500 обеспечивает возможность проведения рентгеновских исследований кристаллических веществ в температурном интервале от 20 до 1200 °С при работе на воздухе или в атмосфере инертного газа и до 1500 °С при работе в вакууме. Установка УРВТ-2000 расширяет диапазон рабочих температур до 1800° при работе в атмосфере инертного газа и до 2000° — при работе в вакууме. Система автоматического регулирования температуры обеспечивает для ГПВТ-1500 во всем рабочем интервале стабилизацию температуры ± 3 , а для УРВТ-2000 — не хуже, чем $\pm 4^\circ$. С помощью этих высокотемпературных установок можно исследовать высокотемпературные фазовые превращения в металлах и сплавах, определять фазовый состав смесей и параметры элементарных ячеек, изучать их зависимость от температуры, измерять истинные коэффициенты теплового расширения и т. д.

Установки ГПВТ-1500 и УРВТ-2000 однотипны. На рис. VII.8 показан внешний вид установки ГПВТ-1500, которая состоит из высокотемпературной камеры-приставки 1, предназначенной

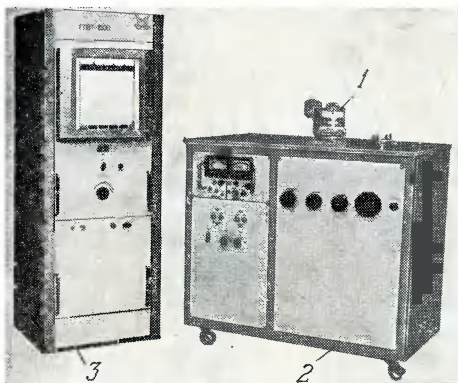


Рис. VII.8. Высокотемпературная рентгеновская установка ГПВТ-1500.

для нагрева образца до заданной температуры, вакуумного поста для откачки рабочего объема камеры-приставки 2 и системы автоматического регулирования температуры 3.

Рентгеновская высокотемпературная установка УРВТ-1300 [18] предназначена для рентгенографических исследований поликристаллов по методу Дебая — Шеррера при высоких температурах. Она обеспечивает получение дебаеграмм поликристаллов в интервале температур от 20 до 1100 °С при работе на воздухе или в среде инертного газа и до 1300 °С — при работе в вакууме. Регистрация дифракционного спектра производится в угловом интервале от 16 до 164° по углу 2θ — на фотопленку, укрепленную в кассете диаметром 114 мм. Образцы для исследования имеют вид волокон диаметром 0,2—1 мм или порошка, запрессованного в кварцевые капилляры того же диаметра. Нагрев образца осуществляется с помощью электрического нагревателя, уложенного в керамический держатель специальной конфигурации, обеспечивающей вход первичного пучка и выход рассеянного образцом излучения. Система регулирования температуры обеспечивает стабилизацию температурного режима камеры во всем рабочем интервале не хуже, чем $\pm 3^\circ$.

Установка УРВТ-1300 состоит из высокотемпературной камеры, системы автоматического регулирования температуры, выполненной в виде двух отдельных блоков — блока регулирования температуры и блока питания нагревателя камеры, и вакуумного поста для откачки рабочего объема камеры. Время нагрева образца до температуры 1300 °С составляет 40—50 мин, а охлаждение образца от 1300° до 150 °С происходит за 2 ч. Вакуумный пост обеспечивает разрежение в рабочем объеме камеры 2×10^{-4} мм рт. ст. через 0,5—1 ч после его включения. Конструкция высокотемпературной камеры позволяет вращать образец во время съемки со скоростью 2 об/мин. Установка УРВТ-1300 может работать совместно с рентгеновскими аппаратами УРС-1,0 и УРС-2,0, а также с рентгеновскими аппаратами предшествующих выпусков.

Высокотемпературная приставка к отечественным дифрактометрам общего назначения типа ДРОН, позволяющая проводить рентгеновские исследования графита и других аналогичных веществ при высоких температурах до 3000 °С, описана в работе [9]. Приставка обеспечивает возможность проведения высокотемпературных рентгеновских исследований дифрактометрическим методом как в вакууме, так и в атмосфере инертного газа при нормальном и избыточном (до 4 атм) давлениях. Измерение температуры до 1200 °С производится термопарой, выше 1200 °С — оптическим пирометром через специальное окно в корпусе приставки. Регистрация дифракционного спектра осуществляется в пределах углов, обеспечиваемых конструкцией дифрактометра. Нагрев образца до заданной температуры достигается пропусканием тока непосредственно через него. Следует отметить, что область применения данной высокотемпературной приставки ограничена материалом

исследуемых образцов. Опыт эксплуатации приставки показал, что при температурах 2800—3000 °С ухудшается качество поверхности образцов, в результате чего уменьшается точность измерений. Нередки случаи «перегара» образцов, поэтому измерения при этих температурах должны проводиться достаточно быстро. Длительные измерения (до 10 час) возможны лишь при температурах до 2600 °С.

Высокотемпературные рентгеновские исследования поликристаллических образцов и монокристаллических срезов можно проводить при помощи серийных установок и камер, описанных выше. Исследование же монокристаллов при высоких температурах наталкивается на значительные экспериментальные трудности, одна из которых связана с разъюстировкой монокристаллического образца при нагреве. За исключением высокотемпературной рентгеновской камеры РКВТ-400 [1] отечественное приборостроение не выпускает рентгеновских камер, специально предназначенных для высокотемпературных исследований монокристаллов.

Высокотемпературная рентгеновская камера для съемки монокристаллов РКВТ-400 представляет собой модернизацию рентгеновской камеры вращения типа РКВ-86А, приспособленную для исследований монокристаллов и поликристаллических веществ в температурном интервале от 20 до 400 °С. Она обеспечивает получение нулевых слоевых линий рентгенограмм вращения и качаний монокристалла и дебаеграмм поликристаллов. Рентгеносъемка проводится на воздухе на фотоленку, помещенную в цилиндрическую кассету с расчетным диаметром 114,59 мм. Кристалл, установленный на гониометрической головке, нагревается с помощью термостатирующего устройства, обеспечивающего вдоль оси камеры постоянную температуру. Кассета с пленкой крепится вне термостата, что позволяет производить замену пленки без нарушения теплового режима образца. Измерение температуры производится термопарой «хромель-капель», а ее стабилизация достигается с помощью специальной электрической схемы, обеспечивающей точность не хуже $\pm 0,3^\circ$.

Интересная конструкция высокотемпературной приставки к рентгеногониометру типа КФОР предложена в работе [19]. Авторы применили в качестве юстировочного устройства гониометрическую головку оригинальной конструкции, что позволило вынести механизм поворотов образца из области повышенных температур. С помощью этой высокотемпературной приставки можно исследовать монокристаллы при температурах до 500 °С рентгеногониометрическими методами, что особенно важно для определения пространственных групп высокотемпературных фаз сегнетоэлектриков и других кристаллов, претерпевающих фазовые переходы в этой температурной области.

Более подробно с вопросами рентгенографических исследований при низких и высоких температурах можно ознакомиться по работам [10, 12].

б) Аппаратура для исследований при высоких давлениях. Устройства для рентгенографических исследований при высоких давлениях отличаются друг от друга величиной и способом создания высокого давления, а также условиями рентгеносъемки. В научной литературе описано множество различных устройств [11, 12, 20, 21]. Наибольшее распространение в практике рентгеноструктурных исследований получила аппаратура типа наковален Бриджмена, которая при относительной простоте конструкции обеспечивает достижение давлений, превышающих 200 кбар.

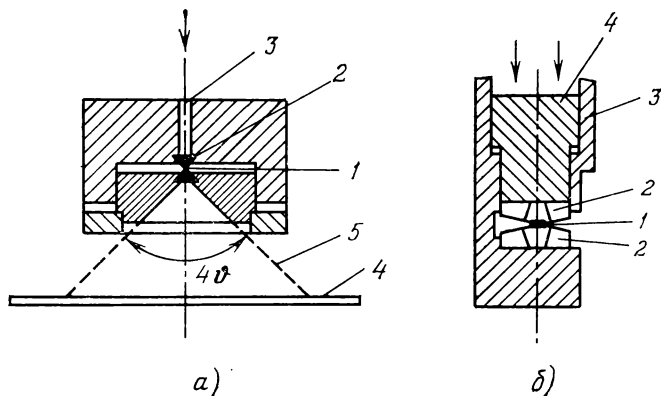


Рис. VII.9. Рентгенооптические схемы рентгеновских камер для структурных исследований при высоких давлениях для коллинеарного (а) и перпендикулярного (б) расположений первичного пучка по отношению к направлению приложенного давления.

Наковальни Бриджмена очень удобны для рентгенографических методов, так как для них нужны образцы небольших размеров, а хорошая фокусировка первичного пучка позволяет избежать рассеяния от самих наковален. В этом случае возможны две различные геометрические схемы рентгеносъемки: с коллинеарным и с перпендикулярным расположением первичного пучка рентгеновских лучей по отношению к направлению приложенного давления.

На рис. VII.9, а изображена схема рентгеновской камеры высокого давления с коллинеарным расположением первичного пучка. Исследуемый образец 1 зажат между двумя алмазами 2. Алмазы играют роль противоположно направленных наковален и одновременно служат окнами, сквозь которые проходят рентгеновские лучи. Первичный пучок рентгеновских лучей, пройдя через коллиматор 3 и первый из алмазов, попадает на образец 1 и рассеивается им. Рассеянное излучение проходит через второй алмаз и регистрируется фотоэмульсией 4, установленной позади него. Рассеянное излучение ограничено конусом 5, ось которого совпадает с направлением первичного пучка, а угол раствора 4ϕ определяется конструктивными особенностями камеры. Данная схема была реализована в рентгеновской камере высокого давления кон-

струкции Пирмарини и Уэйра, в которой удалось получить давления на образце, превосходящие 200 кбар [20].

Схема рентгеновской камеры высокого давления с взаимно перпендикулярными направлениями нагрузки и первичного пучка дана на рис. VII.9, б. Образец 1, запрессованный в таблетку из порошкового бора, установлен между наковальными 2, изготовленными из алмаза или карбида вольфрама. Нагрузка к верхней наковальне 2 передается с помощью плунжера 4, скользящего по втулке 3. Рассеянное излучение может быть зафиксировано в широком угловом интервале фотопленкой или счетчиком.

Во всех случаях рассеянное излучение рентгеновских лучей проходит через материалы деталей приборов, передающих давление, поэтому в рентгеновских исследованиях при высоких давлениях, как правило, используют жесткое рентгеновское излучение $Mo K_{\alpha}$ или $Ag K_{\alpha}$.

В Институте физики высоких давлений АН СССР разработана конструкция камеры-приставки в дифрактометрах общего назначения типа ДРОН. В этой установке была использована рентгенооптическая схема с перпендикулярным расположением пучка по отношению к направлению приложенного давления. Накováльни были изготовлены из карбида вольфрама, давление создавалось с помощью гидравлического пресса. Максимальное давление, достигнутое в камере, составляло 100 кбар [21]. Камера позволяет исследовать фазовые превращения в поликристаллах, происходящие при высоких давлениях.

Калибровку камер высокого давления производят либо по измерениям параметра элементарной ячейки NaCl, являющегося эталоном, либо по реперным точкам. При этом используют величины давлений для фазовых переходов хорошо известных соединений [12, 20]. Одна из существеннейших трудностей в проведении калибровки камер высокого давления заключается в возникновении между наковальными радиальных градиентов давления.

С техникой рентгеновских исследований при более высоких давлениях, требующих применения более сложных устройств (тетраэдрические установки, аппаратура типа «Белт» и т. п.) можно познакомиться в работах [11, 12, 20].

в) Аппаратура для «горячих» лабораторий. Стандартная рентгеновская аппаратура оказывается практически непригодной для структурных исследований радиоактивных материалов. Это обусловлено тем, что сами радиоактивные образцы обладают достаточно интенсивным γ - и β -излучением, искажающим дифракционный спектр от исследуемого кристалла. Кроме того, радиоактивное излучение оказывает вредное физиологическое воздействие на организм человека, поэтому необходимо для структурных исследований радиоактивных образцов иметь рентгеновский дифрактометр с дистанционным управлением.

В работе [22] была описана рентгеновская установка для дифрактометрических исследований высокоактивных образцов, соз-

данная на базе отечественного дифрактометра общего назначения. Разработанная в [22] установка явилась прототипом современного серийного рентгеновского дифрактометра ДРД-4 с дистанционным управлением, который предназначен для рентгеноструктурных исследований поликристаллических радиоактивных образцов при работе в «горячих» лабораториях.

На рис. VII.10 показана кинематическая схема рентгеновской дифрактометрической установки для исследования структуры высокоактивных поликристаллических образцов. Схема предусматривает вращение рентгеновской трубки и неподвижное счетное

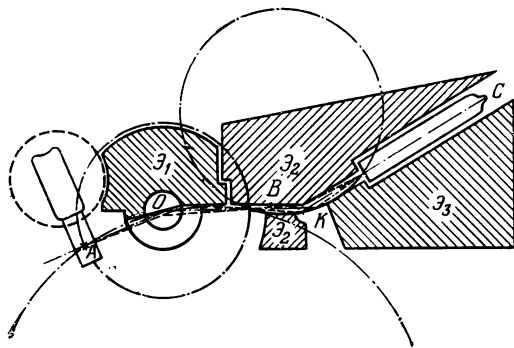


Рис. VII.10. Кинематическая схема рентгеновской установки для дифрактометрических исследований радиоактивных образцов.

устройство при сохранении фокусировки по Бреггу — Брентано для плоских образцов. Данная кинематическая схема рентгено съемки позволяет защитить счетчик ионизирующего излучения от прямого радиоактивного излучения образца достаточно надежными свинцовыми экранами \mathcal{E}_1 , \mathcal{E}_2 , \mathcal{E}_3 . Рентгеновское излучение от штрихового фокуса рентгеновской трубки A падает на образец O и фокусируется в области входной щели B , позади которой установлен кристалл-монокроматор K . Дифрагированный луч «отражается» кристаллом-монокроматором в щель счетного устройства C и регистрируется им. Использование схемы двойного дифракционного отражения позволяет регистрировать только дифракционные максимумы, избегая «паразитного» γ -излучения. Кроме того, такая схема обеспечивает возможность установки регистрирующего устройства в стороне от направления дифракционного луча и позволяет разместить между ним и радиоактивным образцом систему защитных экранов.

В настоящее время советская приборостроительная промышленность выпускает рентгеновский дифрактометр с дистанционным управлением ДРД-4 [4], предназначенный для работы в «горячих» лабораториях и позволяющий регистрировать дифракционную картину от радиоактивных образцов активностью до 10 Ки (кюри) в присутствии α -, β - и γ -излучений. Образцы могут иметь

вид порошков, плоских шлифов или монокристаллических срезов. Регистрация дифракционных спектров осуществляется с помощью сцинтилляционного счетчика в угловом интервале от -4 до $+160^\circ$ в масштабе 2θ с точностью $\pm 0,5^\circ$.

3. Аппаратура для электронографических и нейтронографических структурных исследований

Отечественная и зарубежная приборостроительная промышленность выпускает в настоящее время различные электронные микроскопы, обладающие высокой разрешающей способностью, что позволяет изучать детали микроструктуры образцов, недоступные для обычных оптических микроскопов *). Вместе с тем практически любой электронный микроскоп обеспечивает возможность наблюдения микродифракционной картины, т. е. может работать как обыкновенный электронограф. Для этого необходимо только изменить режим работы проекционной системы прибора [23].

Выпускаемый в СССР электронный микроскоп УЭВМ-100В является прибором I класса. Ускоряющее напряжение составляет 100 кВ, максимальное разрешение, достигнутое в электронном микроскопе — менее 5 Å. Электронный микроскоп УЭВМ-100В снабжен гониометрическим устройством, позволяющим наклонять образец на угол до 20° и поворачивать его в азимутальном направлении на угол до 180° . Конструкция прибора позволяет использовать приставки для растяжения образцов и для их нагрева непосредственно в электронном микроскопе в интервале температур от 20 до 1000°C .

Общий вид электронного микроскопа УЭВМ-100В показан на рис. VII.11, а. В его состав входят колонна 1, вакуумная система 2, стенд 3 и блоки системы питания 4. Колонна, вакуумная система и пульт управления микроскопом смонтированы на оперативном столе стенда микроскопа. Наблюдение картин микродифракции производится на флуоресцирующем экране и регистрируется на фотопластинках.

В отличие от рентгеновской и электронографической аппаратуры аппаратура для нейтронографических структурных исследований изготавливается по индивидуальным проектам, так как число лабораторий, имеющих источники нейтронов, все еще невелико. Нейтронный источник представляет собой пучок нейтронов высокой энергии (1—2 МэВ), образующихся в результате ядерных реакций. Эти нейтроны проходят через специальное устройство, называемое замедлителем, и испытывают большое количество столкновений с материалом замедлителя, в процессе которых теряют часть своей энергии. В результате этих столкновений энергия нейтронов, вылетающих из замедлителя, обычно составляет 10—20 кэВ, что соответствует длинам волн $\lambda \approx 1-2$ Å. После

*) Электронные микроскопы I класса имеют разрешение ~ 5 Å, микроскопы II класса — 10—15 Å.

выхода из замедлителя пучок нейтронов коллимируется и монохроматизируется путем отражения от кристалла-монокроматора, в качестве которого наиболее часто применяются монокристаллы свинца, бериллия или меди. Таким способом удастся получить монохроматические пучки нейтронов интенсивностью до 10^8 нейтрон/мин.

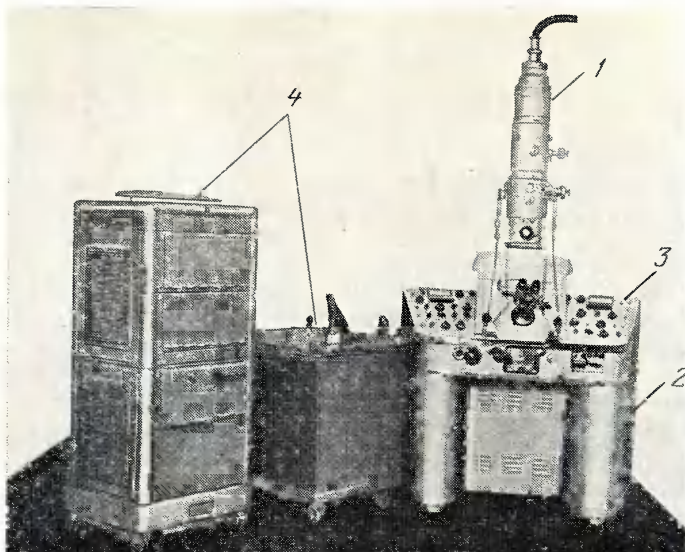


Рис. VII.11. Электронный микроскоп УЭМВ-100В.

После отражения от кристалла-монокроматора монохроматический пучок нейтронов падает на исследуемый образец и рассеивается им. Рассеянное излучение регистрируется счетчиком.

Излучение нейтронов, так же как и радиоактивное излучение, оказывает вредное физиологическое воздействие на организм человека, поэтому при работе с нейтронографической аппаратурой необходимо использовать достаточно надежную защиту от проникающих излучений и применять либо дифрактометры с дистанционным управлением, либо полностью автоматизированные установки. Размеры аппаратуры для нейтронографии по крайней мере на порядок превосходят размеры аппаратуры для рентгеноструктурного анализа, а мощности нейтронных пучков в то же время на 2—3 порядка меньше. Тем не менее, во многих случаях для исследования магнитных структур нейтронография является единственно возможным методом «прямого» изучения распределения магнитных моментов атомов в кристаллах [24]. В последние годы широко используются автоматизированные нейтронографические дифрактометры, связанные с вычислительными и управляющими ЭВМ.

Глава VIII

НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ ДИФРАКЦИОННЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ В ФИЗИКЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Важнейшей областью применения дифракционных методов является прямое определение атомно-кристаллической и магнитной структуры твердых тел. Подробное изложение теории и методов структурного анализа можно найти в работах [В.2, 5—10].

Вместе с тем дифракционные методы получили широкое распространение при решении множества прикладных задач в физике твердого тела, металлловедении, геологии, биологии и других науках. Сейчас уже невозможно дать описание всех или даже большинства проблем, успешно решаемых дифракционными методами, однако ряд методических приемов структурного анализа является достаточно общим для различных областей науки и техники. Любое экспериментальное исследование должно начинаться с подробного изучения исходного объекта. По его дифракционному спектру $I(\theta)$ определяют атомно-кристаллическую структуру или идентифицируют ее с известной структурой эталона, изучают фазовый состав объекта, определяют размеры элементарной ячейки. В случае монокристаллических образцов определяют ориентацию и степень совершенства кристалла, для поликристаллов бывает важным знание размеров зерен и наличия текстуры.

Если исследуемый объект подвергается каким-либо воздействиям (механическим, тепловым, радиационным и т. п.), то его дифракционный спектр трансформируется. Например, пластическая деформация металлов приводит к уширению дифракционных линий спектра [V.2], образование зародышей новой фазы в кристалле матрицы сопровождается появлением диффузного рассеяния [V.8, 9], фазовый переход из одной кристаллической модификации в другую дает новый дифракционный спектр.

Ниже будут приведены некоторые примеры использования дифракционных методов в физике твердого тела для решения конкретных задач, связанных в основном с изучением различных фазовых переходов (структурных, магнитных, электрических и т. п.). Основное внимание при этом будет уделено вопросам диф-

рациональных исследований в особых условиях, мало освещенным в учебной литературе, но получившим широкое распространение в последние годы в практике научных исследований.

1. Идентификация кристаллических веществ и рентгеновский фазовый анализ

Дифракционный спектр кристаллического вещества, представляющий собой для порошкового образца совокупность значений межплоскостных расстояний $d_{(h)}$ и относительных интенсивностей $\mathcal{I}_{(h)}$ дифракционных линий $\{h_1h_2h_3\}$, является однозначной характеристикой этого вещества в данном состоянии. На этом и основана возможность идентификации кристаллических веществ по их дифракционным спектрам. Ясно, что идентификацию кристаллических веществ можно провести и без знания атомно-кристаллической структуры. Достаточно лишь сравнить экспериментальный дифракционный спектр исследуемого вещества с дифракционными спектрами известных веществ — эталонов. Если вещество не является однофазным, а содержит две или более фаз, то подобным образом можно определить фазовый состав вещества, т. е. провести *фазовый анализ*.

Рентгеновский фазовый анализ кристаллических веществ подразделяется на *качественный* и *количественный*. Задачей качественного фазового анализа является установление фазового состава исследуемого вещества, выявление всех присутствующих в образце фаз и их идентификация. Во многих случаях при экспериментальных исследованиях твердых тел этим этапом и ограничиваются. В задачу количественного фазового анализа входит установление объемных количеств присутствующих в образце фаз. Чувствительность рентгеновского фазового анализа определяется тем минимальным количеством фазы в образце, которого достаточно для формирования собственного дифракционного спектра. Обычно нижняя граница чувствительности дифракционных методов оценивается в 10—15 процентов, хотя в ряде случаев удается выявить присутствие фаз, содержание которых не превышает 5%.

Фазовый анализ смеси из двух или более фаз проводится путем сопоставления $d_{(h)}$ и $\mathcal{I}_{(h)}$ исследуемого вещества и эталонов, и его успешное проведение зависит от того, насколько полным является набор эталонов. Значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей для различных веществ приведены в различных справочниках и руководствах по рентгеноструктурному анализу [1—3]. Наиболее обширной является картотека, опубликованная американским обществом по испытанию материалов (ASTM). В этой картотеке соответствующие рентгенометрические характеристики кристаллических веществ отпечатаны на отдельных карточках, образец которых представлен на рис. VIII.1. Картотека ASTM снабжена двумя указателями — предметным и ключом. С методикой работы с картотекой ASTM

можно ознакомиться по публикациям [4, 5].¹ Достоинством картотеки ASTM является ее систематическое пополнение и уточнение. Специальная рентгеновская лаборатория Национального Бюро Стандартов США постоянно ведет работу в этом направлении и результаты этих исследований публикуются в Трудах Национального Бюро Стандартов [6] и издаются в виде дополнений к картотеке. Более ранние издания картотеки ASTM содержали

3-1027 MAJOR CORRECTION

3-1027 d 3-1004	2.06	4.03	2.02	4.24	MgNi ₂					
1/1, 3-1027	100	80	60	8	MAGNESIUM NICKEL					
Rad. MoKα	λ 0.709 Å	0	Filter ZnO ₂		d Å	1/1 ₁	hkl	d Å	1/1 ₁	hkl
Di. 16 INCHES	Cut off 17A		Coll. 0.02% ± 0.02%		4.24	8	100			
I/I ₁	COMPARATOR SCALE		d corr. abs.? No		4.03	80	101			
Ref. THE DON CHEMICAL COMPANY					3.71	32	102			
					2.43	16	110			
					2.25	40	106			
Sys. HEXAGONAL		S.G. D _H ² - P6 ₃ /mmc			2.06	100	{ 201			
a ₀ 4.815	b ₀	c ₀ 15.80	A	C 3.28	2.02	60	{ 114			
α	β	γ	Z 8		1.99	12	202			
Ref. LAVES AND WITTE, METALLWIRT. 14, 645 (1935)					1.95	50	203			
ε a	n ω β	ε	Sign		1.86	12	204			
2V	D 5.92	mp	Color		1.79	8	108			
Ref.					1.75	32	205			
					1.64	24	206			
C14 TYPE										
SPECIMEN, -MELT OF 2Ni + Mg										

1449

Рис. VIII.1. Карточка картотеки ASTM.

данные о дифракционных спектрах веществ, полученных на различных излучениях, что вносило дополнительные трудности в проведение фазового анализа. В настоящее время все дифракционные спектры исследуемых веществ в лаборатории Национального Бюро Стандартов получают только на фильтрованном медном излучении.

Если химический состав исследуемого вещества известен заранее, то качественный фазовый анализ сводится к сопоставлению $d_{(h)}$ и $J_{(h)}$ экспериментального дифракционного спектра исследуемого объекта со сравнительно небольшим количеством эталонов возможных соединений или фаз. В этом случае предпочтительнее использовать предметный указатель. В том случае, когда химический состав вещества неизвестен, сопоставление проводится по значениям $d_{(h)}$ экспериментального спектра с эталонами картотеки. Для этого она снабжена ключом, в который входят три наиболее интенсивные линии с достаточно большими межплоскостными расстояниями ($\sim 8 \div 2$ Å). Предварительный отбор обычно проводится только по этим трем дифракционным линиям ключа, в результате чего удается выбрать группу возможных веществ или фаз, состоящую из 10—15 эталонов. Для этой группы отобранных веществ сравнение проводится уже по всем линиям и принято

считать, что наличие данной фазы в смеси установлено, если все сильные линии и большая часть слабых линий дифракционного спектра совпадает с эталоном. Если же часть сильных линий отсутствует, то такое совпадение можно считать случайным, однако, следует помнить, что некоторые дифракционные линии могут быть отнесены одновременно к двум фазам, присутствующим в образце.

Количественный фазовый анализ базируется на том экспериментальном факте, что интенсивности дифракционных спектров отдельных фаз зависят от их процентного содержания в исследуемом образце. Однако эта зависимость достаточно сложна и не выражается в виде удобных для расчета математических формул. Поэтому для количественного фазового анализа используют полуэмпирические методы, заключающиеся в сравнении относительных интенсивностей дифракционных линий каждой из присутствующих в образце фаз с интенсивностями дифракционных линий для смесей тех же фаз с известным соотношением. Существуют различные способы таких сравнений, с их достоинствами и недостатками можно подробно ознакомиться по работам [4, 5]. Там же детально описаны экспериментальные приемы рентгеновского количественного фазового анализа.

В последнее десятилетие для проведения рентгеновского фазового анализа широко используются большие и малые ЭВМ [7]. В рентгеновской лаборатории Национального Бюро Стандартов США картотека ASTM введена в память ЭВМ и разрабатываются программы для проведения автоматического фазового анализа. Работы по автоматизации рентгеновского фазового анализа ведутся и в нашей стране [7а], причем в СССР разработана и выпускается приборостроительной промышленностью специальная рентгеновская аппаратура для автоматического фазового анализа.

2. Определение размеров элементарной ячейки кристаллов

Многочисленные применения рентгеновских дифракционных методов связаны с возможностью прецизионных измерений размеров элементарной ячейки кристаллов. Размеры элементарной ячейки зависят от состава кристалла, его температуры, от приложенного к нему давления и т. д. В большинстве случаев изменения величины размеров элементарных ячеек кристаллов, обусловленные перечисленными выше причинами, сравнительно невелики, поэтому необходимо иметь возможность проводить соответствующие измерения с достаточной точностью.

Дифференцируя уравнение Вульфа — Брегга по ϑ и проведя соответствующие преобразования, получим следующее выражение для относительной ошибки в определении межплоскостного расстояния:

$$\frac{\Delta d}{d} = - \operatorname{ctg} \vartheta \Delta \vartheta. \quad (\text{VIII.1})$$

Видно, что относительная ошибка в определении межплоскостного расстояния $\Delta d/d$ стремится к нулю при приближении дифракционного угла ϑ к 90° . Отсюда следует, что для проведения прецизионных измерений размеров элементарной ячейки необходимо использовать отражения под большими углами ϑ , близкими к 90° . Однако далеко не всегда и не для всех кристаллов удается наблюдать отражения в прецизионной области углов $\sim 75-85^\circ$, поэтому для прецизионных измерений параметров широко используют экстраполяционные методы обработки экспериментальных результатов с помощью введения различных экстраполяционных функций.

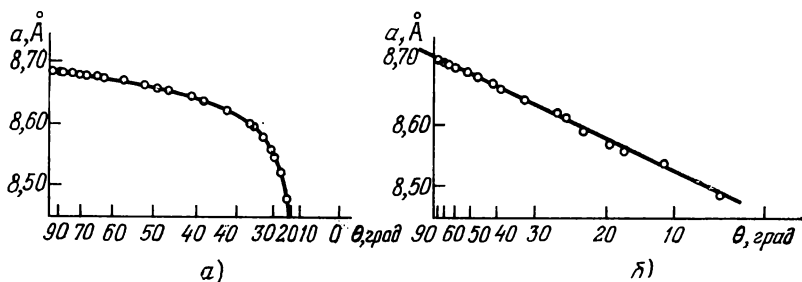


Рис. VIII.2. Зависимость параметра решетки γ -фазы Cu_9Al_4 от дифракционного угла для двух экстраполяционных функций: а) $\cos^2 \vartheta$;

$$б) \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \vartheta}{\sin \vartheta} + \frac{\cos^2 \vartheta}{\vartheta} \right).$$

Детальный анализ влияния различных систематических ошибок на точность рентгеновских измерений параметров элементарных ячеек проведен в работе [8]. В этой работе показано, что ошибка в определении межплоскостного расстояния $\Delta d/d$ складывается из ошибки, вызванной поглощением рентгеновских лучей в образце, ошибки, обусловленной эксцентриситетом образца и неопределенностью эффективного радиуса, и ошибки, возникающей за счет расходимости пучка. Проведенный анализ влияния этих ошибок на точность измерений показал, что при больших значениях угла ϑ вполне оправдано использование в качестве экстраполяционной функции $\cos^2 \vartheta$. Еще лучшей экстраполяционной функцией является функция $\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \vartheta}{\sin \vartheta} + \frac{\cos^2 \vartheta}{\vartheta} \right)$, предложенная Тейлором, Синклером, Нельсоном и Райли.

На рис. VIII.2 приведены кривые зависимостей параметра элементарной ячейки γ -фазы Cu_9Al_4 от угла рассеяния ϑ , построенные для экстраполяционных функций $\cos^2 \vartheta$ и $\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \vartheta}{\sin \vartheta} + \frac{\cos^2 \vartheta}{\vartheta} \right)$. Видно, что для второй из экстраполяционных функций зависимость параметра элементарной ячейки от этой функции является линейной практически во всем угловом интервале.

3. Определение симметрии кристаллов по лауэграммам

В гл. II было показано, что существуют только 32 кристаллических класса и их отбор из всех возможных точечных групп определяется законами симметрии кристаллов. Симметрию кристаллов можно определить по лауэграммам, однако, с их помощью нельзя различить все 32 класса. Причина заключается в неразличимости

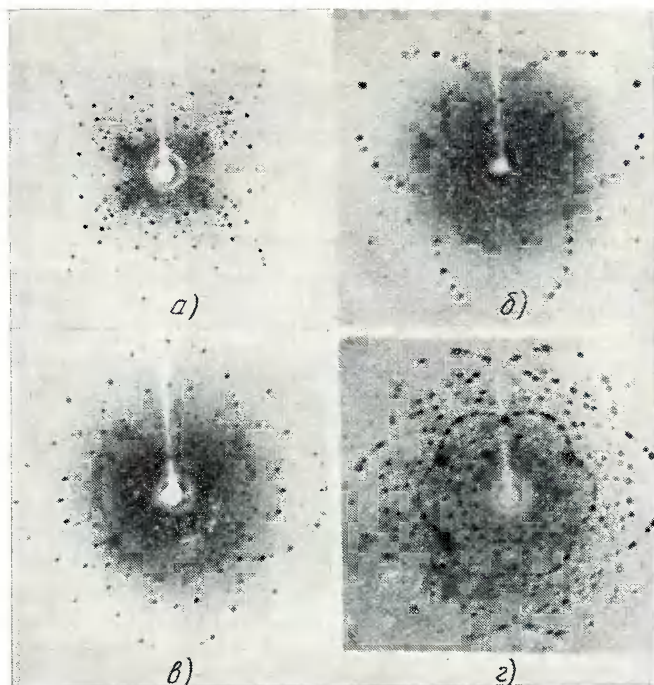


Рис. VIII.3. Лауэграммы кристаллов различной симметрии: $2mm$ (а); $3m$ (б); $4mm$ (в); $6mm$ (г).

рентгеновских отражений от плоскостей $(h_1h_2h_3)$ и $(\bar{h}_1\bar{h}_2\bar{h}_3)$. Действительно, несмотря на то, что амплитуды этих отражений равны, их фазы будут различны. Рентгеновский эксперимент позволяет измерить только амплитуды рассеяния, поэтому отражения от разных сторон одной и той же кристаллографической плоскости рентгенографически неразличимы. В результате этого по *рентгенограммам никогда не удастся обнаружить отсутствие центра симметрии в кристалле*. Это утверждение известно в рентгеновской кристаллографии как закон Фриделя.

Добавление центра симметрии к 32-м кристаллическим классам сокращает их количество до 11-ти. Эти 11 centrosymmetric кристаллических классов называются классами Фриделя, и толь-

Преобразование 32-х точечных групп в 11
при добавлении центра симметрии

Кристаллические системы (сингонии)	Исходная точечная группа	Центросимметричная точечная группа
Триклинная	1 $\bar{1}$	$\bar{1}$
Моноклинная	2 m $2/m$	$2/m$
Орторомбическая	2 2 2 m m 2 $2/m$ $2/m$ $2/m$	$2/m$ $2/m$ $2/m$
Гексагональная	3 $\bar{3}$	$\bar{3}$
	3 2 3 m $\bar{3}$ $2/m$	$\bar{3}$ $2/m$
	6 $\bar{6}$ $6/m$	$6/m$
	6 2 2 6 m m $\bar{6}$ 2 m $6/m$ $2/m$ $2/m$	$6/m$ $2/m$ $2/m$
Тетрагональная	4 $\bar{4}$ $4/m$	$4/m$
	4 2 2 4 m m $\bar{4}$ 2 m $4/m$ $2/m$ $2/m$	$4/m$ $2/m$ $2/m$
Кубическая	2 3 $2/m$ $\bar{3}$	$2/m$ $\bar{3}$
	4 3 2 $\bar{4}$ 3 2 $4/m$ $\bar{3}$ $2/m$	$4/m$ $\bar{3}$ $2/m$

ко эти классы можно определить методом рентгенографии. Табл. VIII.1 показывает, как преобразуются 32 кристаллических класса при добавлении центра симметрии в 11 классов Фриделя.

На рис. VIII.3 приведены некоторые характерные лауэграммы, позволяющие непосредственно по снимку выявить наличие в кристалле тех или иных элементов симметрии. Во многих случаях этого оказывается достаточно для однозначного заключения об ориентации исследуемого кристалла.

Возможности метода Лауэ не ограничиваются только определением симметрии кристалла и его ориентации. Он может быть использован для определения структуры кристалла, для изучения диффузного рассеяния и для ряда других задач [9]. Интересный пример применения метода Лауэ для установления ориентационных соотношений фаз, возникающих при распаде пересыщенных твердых растворов, приведен в работе [10]. Авторы показали, что выявление и анализ элементов симметрии матрицы и фазы на лауэграммах монокристалла распавшегося сплава позволяют установить ориентационные соотношения между их кристаллическими решетками. Большим преимуществом этого метода является его экспрессность и наглядность.

4. Применение методов температурной рентгенографии к некоторым задачам физики твердого тела

а) Рентгеновская дилатометрия. Температурная рентгенография позволяет определять не только основные структурные характеристики твердых тел, находящихся в особых температурных условиях, но также дает возможность изучать полиморфизм кристаллических фаз, тепловое расширение кристаллов (рентгеновская дилатометрия), исследовать фазовые переходы I и II рода, устанавливать температуры фазовых переходов непосредственно по факту перестройки кристаллической структуры и т. д.

Задачей рентгеновской дилатометрии является измерение теплового расширения кристаллов методами температурной рентгенографии. Несмотря на то, что точность рентгеновских измерений коэффициентов теплового расширения (КТР) кристаллических тел обычно не превосходит 10^{-5} *) и существенно ниже точности обычных дилатометрических методов, тем не менее рентгеновская дилатометрия имеет свои несомненные преимущества, обусловившие ее широкое применение в экспериментальных исследованиях. К их числу относятся возможность определения КТР анизотропных кристаллов на поликристаллических образцах и меньшая чувствительность к присутствию в образце макроскопических дефектов. Для некоторых кристаллов рентгеновская дилатометрия является единственным возможным методом определения КТР,

*) На уникальных приборах высокого класса удается достичь точности рентгенодилатометрических измерений порядка 10^{-7} .

например, для сегнетоэлектриков, двойнящихся при фазовых переходах.

Методика рентгенодилатометрических измерений развита в работах [11, 12], из которых следует, что наиболее целесообразно для этого использовать дифрактометры типа ДРОН с низкотемпературными и высокотемпературными устройствами, описанными в гл. VII.

Известно [13], что коэффициент линейного теплового расширения α равен

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T}, \quad (\text{VIII.2})$$

где l — длина кристалла при температуре T , Δl — изменение размера кристалла, вызванное изменением температуры на ΔT . Дифференцируя уравнение Вульфа — Брегга (VIII.1) по температуре T и проводя соответствующие преобразования для КТР кристалла по направлению $\{h_i\}$, получим следующее выражение:

$$\alpha_{\{h_i\}} = \frac{d}{dT} \ln d_{\{h_i\}} = \frac{d}{dT} \left(\ln \frac{\lambda}{2} - \ln \sin \vartheta_{\{h_i\}} \right), \quad (\text{VIII.3})$$

где $d_{\{h_i\}}$ — межплоскостное расстояние, $\vartheta_{\{h_i\}}$ — дифракционный угол, λ — длина волны рентгеновского излучения.

Учитывая, что λ не зависит от температуры, для КТР кристалла в окончательном виде имеем выражение:

$$\alpha_{\{h_i\}} = - \frac{d}{dT} \ln \sin \vartheta_{\{h_i\}}. \quad (\text{VIII.4})$$

Из (VIII.4) видно, что рентгеновский метод позволяет определять КТР кристаллов непосредственно по температурной зависимости дифракционного угла ϑ без предварительного вычисления межплоскостных расстояний или параметров кристаллической решетки для каждой из температур T .

Рентгенографическое определение КТР производится следующим образом: измеряется положение дифракционного профиля соответствующего отражения $\{h_i\}$ при различных температурах T в необходимом температурном интервале, и по измеренным значениям $\vartheta(T)$ строится графическая зависимость $\ln \sin \vartheta$. Затем функциональную зависимость $\ln \sin \vartheta$ дифференцируют по температуре либо графически, либо аналитически и получают температурную зависимость КТР кристалла. В последнем случае функциональную зависимость $\ln \sin \vartheta$ представляют в виде степенного ряда:

$$\ln \sin \vartheta = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + \dots \quad (\text{VIII.5})$$

и определяют коэффициенты A, B, C, \dots этого ряда по методу наименьших квадратов, используя усредненные экспериментальные точки графика функции $\ln \sin \vartheta$. Последующее дифференцирование по температуре выражения (VIII.5) с найденными коэффи-

циентами A, B, C, \dots дает температурную зависимость КТР в аналитической форме.

Оценка влияния ошибок различного рода на точность рентгенографического определения КТР, проведенная в работе [12], показала, что основной вклад в ошибку определения КТР дает случайная погрешность измерения положения дифракционного профиля $\Delta\theta$. Ошибка рентгенографических определений КТР, как правило, не превосходит 5% и может быть сведена к 1—2%.

Для построения графической зависимости $\ln \sin \theta$ обычно используют достаточно большое число экспериментальных точек для уменьшения влияния случайных ошибок в измеренных значениях положения дифракционного профиля $\Delta\theta$ и температуры ΔT . Опыт экспериментальных исследований показал, что при низкотемпературных измерениях определение положения дифракционного профиля целесообразно проводить через 2—3°, уменьшая температурный шаг до 0,1—0,3° при подходе к точке фазового перехода. В этом случае за разумное время измерений удастся получить 100—200 экспериментальных точек в одной серии. При высокотемпературных измерениях в широком температурном интервале (~ 1500 — 2000 °C) температурный шаг увеличивается до 50—100°. Если же измерения проводятся в небольшом температурном интервале и при не очень высоких температурах (~ 500 °C), то в этом случае целесообразно вести измерения с температурным шагом 5—10°.

Тепловое расширение большинства кристаллов анизотропно и описывается с помощью тензора теплового расширения [13]. При однородном нагревании или охлаждении кристалла тензор термических деформаций $[\varepsilon_{ij}]$ связан с тензором теплового расширения $[\alpha_{ij}]$ следующим образом:

$$[\varepsilon_{ij}] = [\alpha_{ij}] dT. \quad (\text{VIII.6})$$

Тензоры $[\varepsilon_{ij}]$ и $[\alpha_{ij}]$ являются симметричными и могут быть приведены к главным осям. Тогда (VIII.6) преобразуется к виду

$$\varepsilon_i = \alpha_i dT, \quad (\text{VIII.7})$$

где α_i — главные КТР, которые могут быть как положительными, так и отрицательными.

Число независимых компонент тензора теплового расширения $[\alpha_{ij}]$ определяется сингонией кристалла и равно единице для кубических кристаллов, двум — для одноосных (тетрагональных и гексагональных) и трем — для ромбических кристаллов. Для определения тензора теплового расширения, кроме трех главных КТР, необходимо задать ориентацию главных осей. В общем случае принято представлять тензор теплового расширения характеристической поверхностью второго порядка $\alpha_{ij}x_i x_j = 1$, радиус-векторы которой равны абсолютным значениям КТР по соответствующим направлениям. Конфигурация этой поверхности зависит от знаков главных КТР, а ее симметрия определяется симмет-

рией кристалла. Направления главных осей для кристаллов всех систем, кроме триклинной и моноклинной, однозначно связаны с направлениями кристаллографических осей [13].

Для кубических кристаллов поверхность КТР представляет собой сферу, и тензор теплового расширения $[\alpha_{ij}]$ полностью определяется одним КТР. Для одноосных кристаллов поверхность КТР является эллипсоидом вращения с осью вращения вокруг главной оси кристалла, и тензор теплового расширения задается двумя независимыми компонентами. Тензор теплового расширения кристаллов ромбической системы определяется тремя независимыми компонентами, и оси поверхности КТР ориентированы вдоль осей второго порядка.

Объемный коэффициент теплового расширения β равен сумме диагональных членов тензора α_i или главных КТР:

$$\beta = \sum \alpha_i = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}. \quad (\text{VIII.8})$$

Рентгеновская дилатометрия кубических кристаллов может быть проведена по температурной зависимости дифракционного профиля отражения с любыми h_i . Обычно для подобных измерений выбирают отражения с большой величиной $\sum_i h_i^2$, так как они дают большее угловое смещение при изменении температуры и обеспечивают большую точность измерений (см. гл. VIII, п. 2). Для определения главных КТР одноосных кристаллов целесообразно использовать отражения типа $(h_1 h_2 0)$ и $(00 h_3)$, а для ромбических кристаллов — отражения типа $(h_1 0 0)$, $(0 h_2 0)$, $(0 0 h_3)$, однако в некоторых случаях, особенно для поликристаллических образцов, отражения с простыми индексами могут оказаться недостаточно интенсивными или будут налагаться на другие отражения. В этом случае приходится использовать для измерений такие отражения, индексы которых хотя и не являются оптимальными, однако сами отражения располагаются под большими углами θ , имеют хорошую форму и достаточную интенсивность.

б) Изучение теплового расширения и фазовых переходов в кристаллах с особыми физическими свойствами. В этом разделе будут показаны возможности метода рентгеновской дилатометрии для изучения фазовых переходов в кристаллах с особыми электрическими и магнитными свойствами. Варьируя состав этих кристаллов, можно изменять их физические свойства в достаточно широких пределах, что позволяет осуществлять целенаправленный выбор материалов с заданным комплексом физических свойств для создания новой техники. В связи с этим изучение структуры и свойств кристаллических веществ с особыми физическими свойствами имеет не только научное, но также и большое практическое значение.

Переориентационные фазовые переходы в редкоземельных замещенных ортоферритах диспрозия [14]. Редкоземельные ортофер-

риты $RFeO_3$ (пространственная группа $D_2^{16} - Pbnm$) представляют собой слабые ферромагнетики с ориентацией спинов вдоль кристаллографической оси [100] ромбического кристалла. Симметрия ортоферритов допускает переориентацию спинов к оси [001], в результате которой происходит переход из слабомагнитного в чисто антиферромагнитное состояние — так называемый переход «типа Морина». Подобный переход был обнаружен в ортоферрите диспрозия $DyFeO_3$ при температуре 40 °К. Изоморфное замещение ионов железа ионами кобальта смещает температуру перехода в область более высоких температур, причем в замещенных ортоферритах $DyFe_{1-x}Co_xO_3$ был обнаружен еще один спин-переориентационный переход в плоскости (101). В монокристаллах замещенных ортоферритов $DyFe_{1-x}Co_xO_3$ переход $G_zF_x \rightarrow G_xF_z$ осуществляется путем плавного вращения спинов, а переход $G_y \rightarrow G_zF_x$ происходит скачком и представляет собой фазовый переход I рода.

Низкотемпературное рентгеновское исследование спин-переориентационных переходов в замещенном ортоферрите $DyFe_{1-x}Co_xO_3$ состава $x = 0,002$ было проведено в интервале температур от 100 до 260 °К. Исследование проводилось по методике, описанной выше, на монокристаллических срезах в низкотемпературном устройстве УРНТ-180 совместно с дифрактометром типа ДРОН. Тепловое расширение монокристалла замещенного ортоферрита диспрозия $DyFe_{1-x}Co_xO_3$ (состава $x = 0,002$) по направлениям главных осей определялось по температурному смещению дифракционных профилей отражений (600), (060) и (008). Рентгеносъемка производилась на $K\alpha$ -излучении кобальта.

Результаты рентгенодилатометрических измерений замещенного ортоферрита представлены на рис. VIII.4, а в форме температурных зависимостей параметров элементарной ячейки кристалла. Из приведенного рисунка видно, что тепловое расширение исследуемого кристалла происходит немонотонно по всем трем главным осям, а в двух температурных интервалах (вблизи 140° и 168—178 °К) в ходе кривых наблюдаются аномалии.

В узком температурном интервале $\sim 3-5^\circ$ вблизи температуры 140 °К параметры a , b и c кристалла претерпевают скачкообразное изменение, после чего монотонно возрастают практически по линейному закону. В интервале температур $\sim 168-178^\circ$ К углы наклона кривых температурных зависимостей параметров a , b и c плавно изменяются, что указывает на изменение величин главных КТР.

На рис. VIII.4, б представлены температурные зависимости главных КТР, измеренные по рентгеновским данным. Отчетливо видно, что вблизи температуры 140 °К в ходе температурных кривых $\alpha(T)$ наблюдаются аномалии типа положительной λ -точки для α_a и α_b и отрицательной λ -точки для α_c . Температурный интервал 168—178 °К характеризуется плавным изменением величин главных КТР, объемный КТР в этом температурном интер-

вале возрастает от $212 \cdot 10^{-7}$ до $252 \cdot 10^{-7}$. Результаты рентгенодилатометрических измерений хорошо согласуются с тензометрическими данными как по знаку главных КТР, так и по порядку величин.

Проведенные рентгенодилатометрические измерения показали, что в замещенном ортоферрите диспрозия $\text{DyFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ состава $x = 0,002$ наблюдаются два фазовых перехода различного рода, сопровождающиеся деформацией элементарной ячейки.

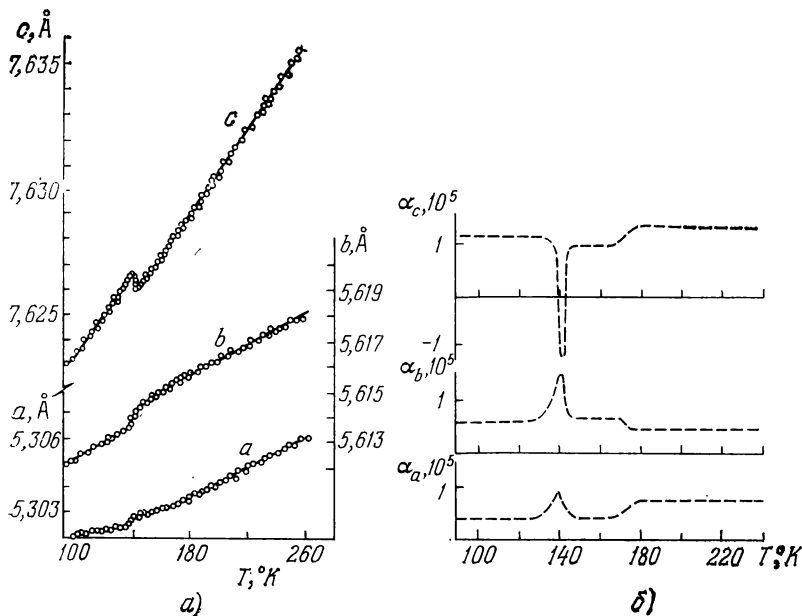


Рис. VIII.4. Кривые температурных зависимостей параметров элементарной ячейки (а) и главных КТР (б) замещенного ортоферрита диспрозия $\text{DyFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,002$).

Магнитные измерения, проведенные на тех же образцах, выявили спин-переориентационную природу обнаруженных фазовых переходов.

Структурный фазовый переход и тепловое расширение в кристаллах дигидрофосфата калия KN_2PO_4 [15]. Кристаллы дигидрофосфата калия KN_2PO_4 (KDP) принадлежат большому классу одноосных сегнетоэлектриков, нашедших широкое применение в радиоэлектронной промышленности. Возможность широко варьировать состав этих кристаллов путем изоморфного замещения атомов калия атомами рубидия, цезия и других элементов, а также замещения атомов водорода атомами дейтерия, позволяет существенно изменять их физические характеристики, такие, как температура Кюри T_K , величина спонтанной поляризации и т. п.

Температура Кюри кристаллов KDP равна -151°C . Выше этой температуры кристаллы KDP находятся в неполярной фазе с тетрагональной структурой (пространственная группа $\bar{4}2d$). При охлаждении кристалла ниже температуры Кюри он испытывает фазовый переход в полярную фазу с ромбической структурой (пространственная группа $Fdd2$). Полярной осью является ось c тетрагонального кристалла.

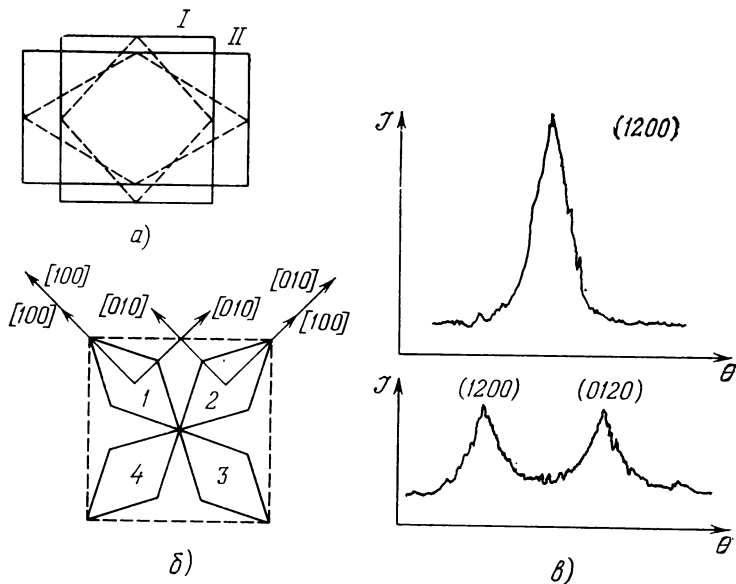


Рис. VIII.5. Элементарные ячейки кристалла KDP до и после перехода в сегнетоэлектрическое состояние (а) (I — $\bar{4}2d$, II — $Fdd2$, полярная ось C перпендикулярна к чертежу); схематическое изображение эквивалентных конфигураций доменов в сегнетоэлектрической фазе (б); дифракционные профили отражений (1200) и (0120) кристалла KDP до и после фазового перехода (в).

После фазового перехода оси a_1 и a_2 полярной фазы развернуты на угол 45° вокруг оси c неполярной фазы, поэтому при исследовании фазовых переходов в кристаллах KDP исходную неполярную фазу принято описывать в пространственной группе $\bar{4}2d$. При таком выборе элементарных ячеек направления осей a'_1 и a'_2 , до и после перехода, не изменяются. Элементарная ячейка кристалла KDP при описании с помощью пространственной группы $\bar{4}2d$ содержит 4 формульные единицы, а при использовании пространственной группы $F\bar{4}d2$ — 8 формульных единиц. На рис. VIII.5, а показаны элементарные ячейки кристалла KDP до I и после II перехода, описанные в различных пространственных группах.

Переход из неполярной фазы в полярную сопровождается разбиением спонтанно поляризованного кристалла KDP на домены

с образованием эквивалентных конфигураций, совместимых со спонтанным сдвигом (рис. VIII.5, б). Из приведенного рисунка видно, что вдоль направления [100] неполярной фазы располагаются направления [100] одной конфигурации доменов и направления [010] другой конфигурации доменов в полярной фазе. Поэтому измерение теплового расширения поляризованного кристалла по направлениям [100] и [010] макроскопическими методами можно провести лишь при условии перевода образца в однодоменное состояние. Рентгеновский метод свободен от этого недостатка и позволяет изучать тепловое расширение кристалла KDP по всем направлениям без перевода в однодоменное состояние.

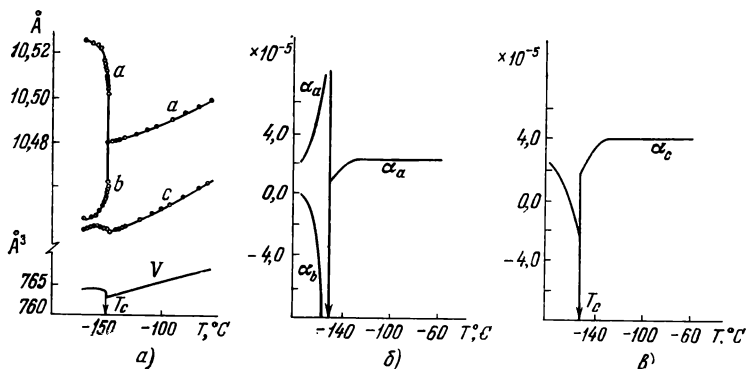


Рис. VIII.6. Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки (а) и главных КТР (б, в) кристалла KDP.

На рис. VIII, 5, в показаны дифракционные профили отражений (1200) и (0120) выше и ниже температуры Кюри. Фазовый переход фиксируется по расщеплению дифракционного максимума (1200) неполярной фазы на два максимума (1200) и (0120) полярной фазы, т. е. непосредственно по изменению кристаллической структуры. Одинаковая интенсивность дифракционных максимумов 1200 и 0120 в полярной фазе свидетельствует о том, что в спонтанно поляризованном кристалле KDP домены двух ориентаций образуются в равных количествах.

На рис. VIII.6, а представлены температурные зависимости параметров a , b , c и объема V элементарной ячейки кристалла KDP. Отчетливо видно, что вблизи температуры Кюри происходит структурный фазовый переход. На рис. VIII.6, б, в показаны температурные зависимости главных КТР кристалла KDP, причем в ходе температурных кривых вблизи точки Кюри наблюдаются аномалии типа λ -точки, свидетельствующие о наличии фазового перехода I рода.

Исследование теплового расширения дейтерированных кристаллов дигидрофосфата рубидия (RDP — DRDP) показало, что фазовый переход в кристаллах RbH_2PO_4 происходит при темпера-

туре -125°C по тому же механизму, что и в кристаллах KDP. Изоморфное замещение атомов водорода дейтерием без заметного изменения механизма фазового перехода существенно повышает температуру Кюри дейтерированных сегнетоэлектриков. На рис. VIII, 7, а показаны температурные зависимости объема элементарных ячеек кристаллов $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ при различном

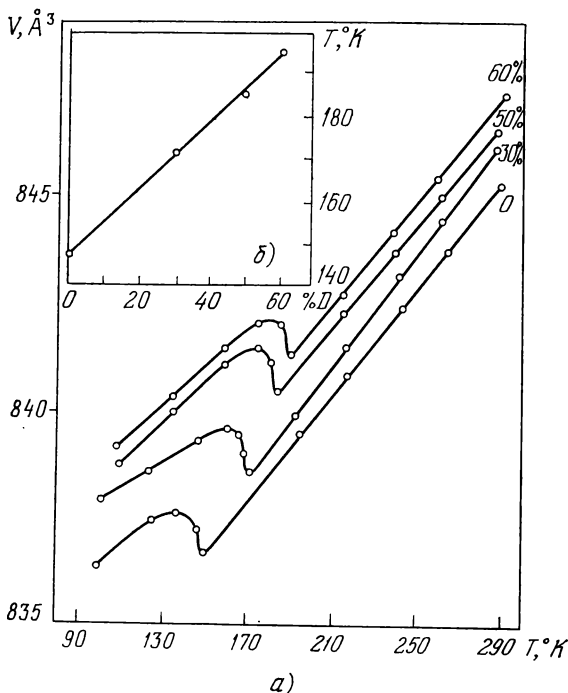


Рис. VIII.7. Температурные зависимости объемов элементарных ячеек дейтерированных кристаллов $\text{Rb}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ (а) и кривая зависимости температуры Кюри этих кристаллов от степени дейтерирования x этих кристаллов (б).

содержании дейтерия. Легко видеть, что дейтерирование кристаллов RDP сопровождается увеличением объема элементарной ячейки и повышением температуры Кюри. Рис. VIII, 7, б иллюстрирует почти линейное возрастание температуры Кюри с концентрацией дейтерия.

Аномальное увеличение объема элементарных ячеек кристаллов KDP и DRDP в полярной фазе обусловлено тем, что в «нормальное» тепловое расширение вносит свой вклад расширение, вызванное спонтанной поляризацией кристалла. На рис. VIII.8 показано, что зависимость «аномального» увеличения объема элементарной ячейки кристалла RDP от температуры (а) и соответствующая температурная зависимость величины спонтанной поляризации P_s (б) аналогичны. По мере удаления от температуры

Кюри в полярной фазе происходит плавное возрастание как P_s , так и ΔV , что и подтверждает вывод о связи «аномального» увеличения объема элементарной ячейки кристалла RDP со стрикционными эффектами.

Применение высокотемпературной рентгенографии для изучения полиморфизма железа. Вся современная практика изготовления и термической обработки сталей базируется на уникальном физическом свойстве железа — его аллотропии или полиморфизме, открытом в 1868 г. Д. К. Черновым.

Железо существует в четырех модификациях: α , β , γ , δ . Низкотемпературная ферромагнитная α -модификация железа устойчива вплоть до температуры 768 °С и имеет кубическую объемно-центрированную структуру. Параметр решетки при 20 °С равен

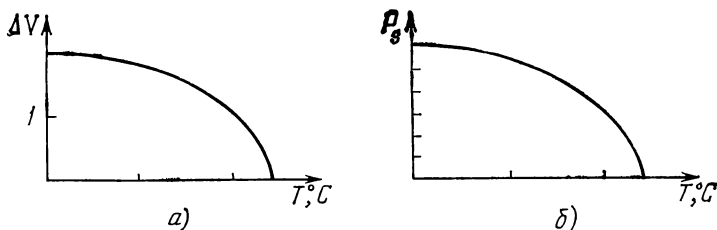


Рис. VIII.8. Температурные зависимости: «аномального» увеличения объема элементарной ячейки кристалла RDP (а) и величины спонтанной поляризации P_s (б).

2,861 Å. Выше температуры 768 °С железо теряет ферромагнитные свойства и переходит в «немагнитную» модификацию β . Эта модификация устойчива до температуры 916 °С, выше которой образуется γ -модификация с кубической гранецентрированной структурой. Она устойчива до 1392 °С, а выше этой температуры γ -модификация трансформируется в δ -модификацию с кубической объемно-центрированной структурой.

Применение методов высокотемпературной рентгенографии для изучения полиморфизма железа позволило получить ряд принципиальных результатов. Только с его помощью удалось показать, что кристаллические структуры α - и β -модификаций аналогичны, что превращение β - в γ -модификацию заключается в перестройке ОЦК структуры в ГЦК структуру, что δ -модификация железа, так же как α - и β -модификации, обладает ОЦК структурой (Вестгрен, 1921 г.).

На рис. VIII.9 приведена кривая, характеризующая температурную зависимость атомного объема различных модификаций железа. Видно, что во всех кристаллических модификациях атомный объем практически линейно возрастает с температурой. При этом γ -модификация характеризуется более высокой плотностью упаковки по сравнению с α - и δ -модификациями, для которых кривые $V_{ат}(T)$ практически продолжают друг друга. В точках фазо-

вых переходов $\alpha \rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow \delta$ величины атомных объемов фаз претерпевают скачкообразное изменение, причем знаки скачков различны.

Изучение теплового расширения марганца методами высокотемпературной и низкотемпературной рентгенографии [18, 19]. Марганец занимает особое место в периодической системе элементов. Обусловлено это тем, что он имеет четыре полиморфных модификации, α , β , γ и δ , причем две из них, α и β , не встречаются больше ни у одного из элементов периодической системы. При повышении температуры четыре модификации марганца, α , β , γ , δ , последовательно преобразуются друг в друга; при этом высокотемпературные модификации γ и δ не удается зафиксировать закалкой при комнатной температуре. Это обстоятельство заставляет применять для изучения структуры γ - и δ -модификаций высокотемпературную рентгенографию.

α -модификация марганца устойчива до температуры 742°C и обладает сложной кубической структурой. Элементарная ячейка содержит 58 атомов, находящихся в четырех структурно-неэквивалентных положениях. Структура α -Mn описывается про-

странственной группой $T_d^3 - \gamma \bar{4}3m$. При 2°C параметр кристаллической решетки равен $8,912 \text{ \AA}$. В интервале температур от 742 до 1095°C устойчива β -модификация марганца со сложной кубической структурой, описываемой пространственной группой $O^6 - P4_33$. В элементарной ячейке насчитывается 20 атомов, размещающихся в двух структурно-неэквивалентных положениях. Параметр кристаллической решетки при 20°C равен $6,3145 \text{ \AA}$. Выше 1095° и до 1134°C устойчива γ -модификация марганца с ГЦК структурой, а выше 1134° существует δ -модификация с ОЦК структурой. Отметим, что с помощью резкой закалки можно зафиксировать только β -модификацию марганца при комнатной температуре.

Тепловое расширение марганца в температурном интервале от 20 до 1500°C исследовалось методом высокотемпературной рентгенографии в [18]. В работе [19] приведены данные исследования теплового расширения α - и β -модификаций марганца в интервале температур от -180 до $+20^\circ\text{C}$, выполненного методом низкотемпературной рентгенографии. Результаты этих исследований дают достаточно полную информацию как о полиморфных превращениях в марганце, так и о характере теплового расширения во всех четырех модификациях.

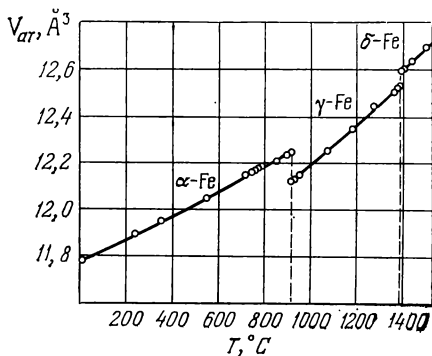


Рис. VIII.9. Температурная зависимость величины атомного объема Fe [17].

На рис. VIII.10 приведены кривые температурных зависимостей параметров элементарных ячеек (а) и КТР (б) α - и β -модификаций марганца, полученные в интервале температур от 80 до 300 °K.

Тепловое расширение α -Mn в низкотемпературной области происходит нелинейно и вблизи точки Нееля (~ 98 °K) наблюдается резкий перегиб, характеризующийся изменением знака КТР (а). В температурной зависимости линейного КТР для α -Mn в этой области наблюдается аномалия типа отрицательной λ -точки, характерная для фазовых переходов II рода. В этой температурной

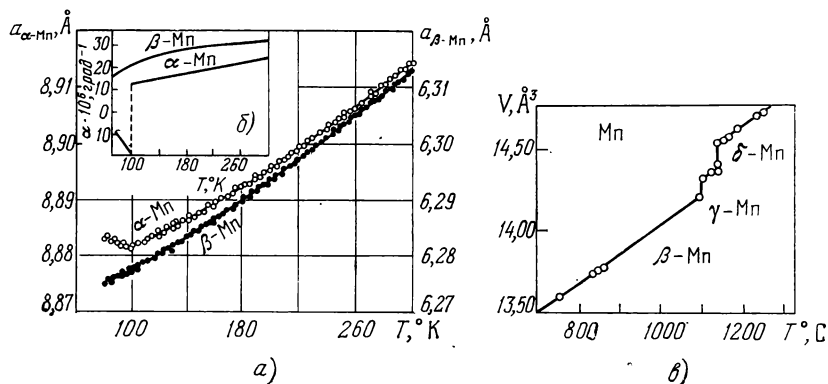


Рис. VIII.10. Температурные зависимости параметров элементарных ячеек (а); главных КТР (б); атомного объема (в) α -, β -, γ - и δ -модификаций марганца.

области α -Mn находится в магнитоупорядоченном состоянии и аномалии в температурной зависимости параметра кристаллической решетки α -модификации связаны с тем, что в нормальное тепловое расширение марганца добавляется вклад, обусловленный магнитным взаимодействием. Зависимость линейного КТР β -Mn от температуры носит нелинейный характер, однако каких-либо аномалий в ее ходе, указывавших на наличие фазового перехода в исследованной температурной области, не наблюдается (б).

Изучение температурной зависимости параметров решеток α -, β -, γ -, δ -модификаций марганца в температурном интервале от 20 до 1500 °C показало, что на кривых зависимостей удельных атомных объемов от температуры имеются небольшие положительные скачки в точках образования высокотемпературных модификаций. На рис. VIII, 10, в приведена кривая температурной зависимости атомного объема β -, γ - и δ -модификаций марганца. Видно, что с увеличением температуры уменьшается плотность «упаковки» структур β -, γ - и δ -модификаций и каждая из модификаций имеет различную величину коэффициента теплового расширения.

Данные о величине средних КТР для различных модификаций марганца, полученные методом рентгеновской дилатометрии, приведены в табл. VIII.2.

Таблица VIII.2

Коэффициенты теплового расширения α -, β -, γ - и δ -модификаций марганца [18]

Среднее значение КТР ($\times 10^{-6}$, град $^{-1}$)	Кристаллическая модификация марганца			
	α	β	γ	δ
	37	43	45,2	41,6

5. Дифракционный анализ фаз, существующих только в особых условиях

В предыдущем параграфе было показано, насколько успешным оказывается применение дифракционных методов для изучения кристаллических веществ, находящихся в особых температурных условиях. Важность подобных исследований определяется тем, что только в этих условиях многие кристаллические модификации обладают уникальными физическими свойствами, необходимыми для практического использования. Так, например, на интерметаллических соединениях TbFe₂ и TbCo₂ была открыта «гигантская» магнитострикция, более чем в 100 раз превосходящая обычные значения магнитострикции, на соединениях Hf_{1-x}Zr_xV₂ были получены высокие значения температур перехода в сверхпроводящее состояние и т. д. Примечательно, что большинство аномалий физических свойств для этих веществ наблюдается при низких температурах. Вместе с тем, в теоретических работах [20] предсказывается образование в упомянутых выше интерметаллических соединениях новых кристаллических модификаций.

Экспериментальные исследования структуры низкотемпературных модификаций интерметаллических соединений TbCo₂ и TbFe₂, выполненные методами низкотемпературной рентгенографии [21] и нейтронографии [22], подтвердили теоретические расчеты работы [20].

На рис. VIII.11, а, б показаны закономерности трансформации некоторых дифракционных максимумов интерметаллического соединения TbCo₂ при охлаждении образца от комнатной температуры до -180 °С. При комнатной температуре соединение TbCo₂ изоструктурно фазе Лавеса MgCu₂ (пространственная группа *Fd3m*) с кубической гранецентрированной решеткой. Из рисунка видно, что охлаждение образца интерметаллида TbCo₂ сопровождается уширением, а в некоторых случаях и расщеплением ряда дифракционных максимумов. Проведенные в работе [21] расчет и анализ наблюдающихся дифракционных картин показали, что наблю-

дающаяся трансформация дифракционной картины обусловлена образованием низкотемпературной модификации интерметаллида $TbCo_2$ с ромбоэдрической структурой. Подобную структуру

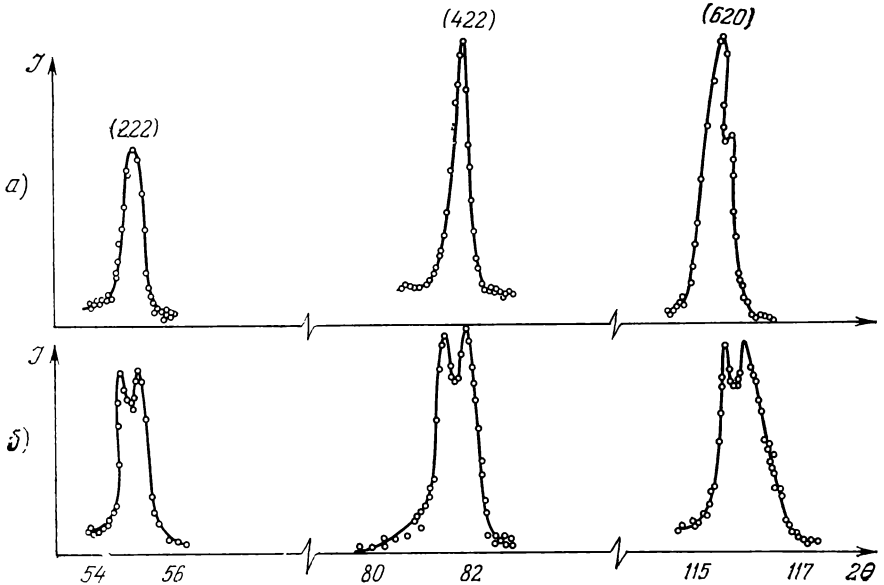


Рис. VIII.11. Дифракционные картины интерметаллида $TbCo_2$ при -20 (а) и $-180^\circ C$ (б).

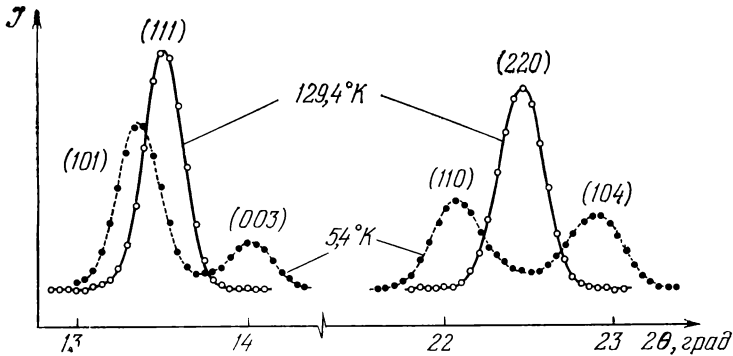


Рис. VIII.12. Дифракционные профили отражений (111) и (200) на нейтронограммах интерметаллида Zr_2V выше и ниже точки фазового перехода.

можно представить себе в виде куба, слегка растянутого вдоль телесной диагонали $\langle 111 \rangle$. Параметры элементарной ячейки низкотемпературной модификации $TbCo_2$ при $-170^\circ C$ равны

$$a = (7,203 \pm 0,003) \text{ \AA}, \quad \alpha = (89,76 \pm 0,04)^\circ.$$

При комнатной температуре параметр элементарной ячейки $TbCo_2$ равен $(7,199 \pm 0,002) \text{ \AA}$.

Причиной появления низкотемпературной модификации интерметаллида $TbCo_2$ является спонтанная магнитострикция. Относительная деформация кристаллической решетки по направлению $\langle 111 \rangle$, оцененная по рентгеновским данным, составляет величину $5 \cdot 10^{-3}$, что хорошо согласуется с данными магнитных измерений.

На рис. VIII.12 показаны типичные дифракционные профили отражений (111) и (220) на нейтронограммах интерметаллида ZrV_2 при температурах выше и ниже точки фазового перехода. Анализ нейтронографических данных показал, что низкотемпературная модификация интерметаллида ZrV_2 также обладает ромбоэдрической структурой, причем фазовое превращение происходит с небольшим увеличением объема (фазовый переход I рода).

Приложение внешнего давления также приводит к появлению новых кристаллических модификаций. В работе [23] было исследовано фазовое превращение в соединении $SnSb$ под действием внешнего давления. Исследование проводилось рентгеновским

дифрактометрическим методом в камере высокого давления, описанной в гл. VII, п. 3б. На рис. VIII.13 показаны три дифрактограммы соединения $SnSb$, полученные при различных давлениях. При давлении 75 кбар соединение $SnSb$ обладает структурой типа $CsCl$ и дифрактограмма имеет вид, характерный для структуры этого типа. При давлении 100 кбар соединение $SnSb$ имеет структуру типа $NaCl$. Рентгеносъемка при давлении 95 кбар показала, что переход от структуры типа $CsCl$ к структуре типа $NaCl$ в соединении $SnSb$ осуществляется через образование двухфазной области. Проведенное исследование показало, что приложение давления в 100 кбар перестраивает кристаллическую структуру соединения $SnSb$.

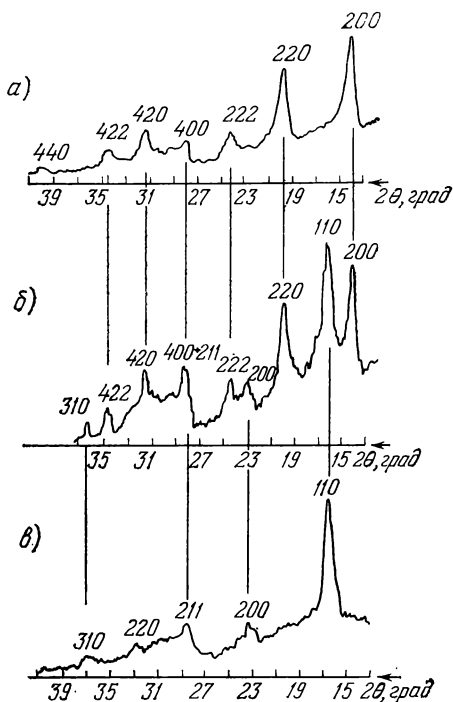


Рис. VIII.13. Дифрактограммы соединения $SnSb$, полученные при давлениях: а) 75 кбар, структура типа $NaCl$; б) 95 кбар, двухфазная система; в) 100 кбар, структура типа $CsCl$.

6. Изучение атомно-структурного механизма фазовых превращений в металлических сплавах

При определенных термодинамических условиях металлические сплавы испытывают фазовые превращения, в процессе которых в сплавах возникают метастабильные состояния, характеризующиеся разнообразными физическими свойствами. Эти метастабильные состояния в сплавах можно зафиксировать на весьма продолжительное время (например, с помощью закалки) и тем самым получить материалы с определенным комплексом физических свойств.

Ниже на примере исследования магнитного сплава типа тиконал будут показаны некоторые возможности дифракционных методов [24—26]. Магнитожесткие сплавы типа тиконал являются одним из основных материалов для изготовления постоянных магнитов в радиотехнической и электронной промышленности. Оптимальные магнитные свойства сплавы тиконал приобретают после специальной термической обработки на определенной стадии распада пересыщенного твердого раствора *).

При температурах выше 1250 °С сплавы тиконал представляют собой пересыщенный твердый раствор с ОЦК решеткой и параметром $a = 2,886 \text{ \AA}$. При температурах ниже 850 °С сплавы тиконал распадаются на две изоструктурные β - и β_2 -фазы с ОЦК решетками и параметрами 2,860 \AA и 2,898 \AA .

Исследование процесса распада пересыщенного твердого раствора в сплавах тиконал, проведенное методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей на монокристаллах после закалки с 1250 °С и изотермического отпуска при температурах 800 и 650 °С, показало, что распад происходит по схеме: твердый раствор — модулированная структура — метастабильные тетрагональные фазы — равновесные кубические объемно-центрированные фазы.

На начальных стадиях распада сплава тиконал ЮНДК 40 Т7 при 650° после отпуска в течение 1—3 мин на рентгенограммах монокристаллов наблюдаются только дифракционные максимумы пересыщенного твердого раствора. Только после отпуска в течение 10 мин на рентгенограммах около отражений (110), (200), (211), (220) и (310) появляются эффекты диффузного рассеяния в виде сталлитов по направлениям $\langle 100 \rangle$ (рис. VIII.14, а). Количество пар сателлитов и их угловое удаление от основных отражений полностью соответствует модели, предложенной Даниэль

*) Сплавы типа тиконал являются многокомпонентными. Например, сплав ЮНДК40 Т7 содержит (в вес. %): Со — 40; Fe — 27; Ni — 13,5; Al — 7,5; Cu — 3,5; Ti — 7,3; FeS — 1,2. Оптимальные магнитные свойства сплавы приобретают после следующих термообработок: закалка с 1250° в свинцовую ванну с температурой 800—830°, изотермическая выдержка в магнитном поле при этих температурах в течение 10 мин (ИТМО) и ступенчатый отпуск по режиму (в часах): 675°—0,5; 650°—2; 585°—16; 560°—20. После подобной обработки коэрцитивная сила сплавов достигает 2000 Э, а магнитная энергия $\sim 10^7$ Гс·Э.

и Липсоном (см. гл. V). Проведенный анализ показал, что появление спутников обусловлено модуляцией межплоскостного расстояния по направлениям типа $\langle 100 \rangle$. Увеличение времени отпуска от 10 мин до 100 ч сопровождается увеличением интенсивности спутников и приближением их к основным отражениям. Начиная с времени отпуска 1 час при 650° на рентгенограммах

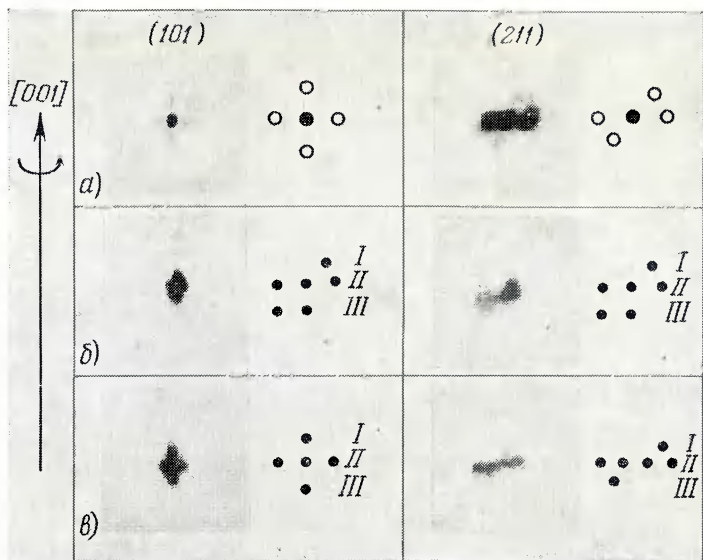


Рис. VIII.14. Фрагменты рентгенограмм колебаний и схемы распределения интенсивности в отражениях (101) и (211) монокристалла сплава ЮНДК 40 Т7 после различных термообработок: а) 10 мин 650°C ; б) 1000 ч, 650°C , в) 30 мин 800°C .

неподвижного кристалла удается выявить около всех отражений твердого раствора по три пары спутников, обусловленных модуляцией рассеивающей способности по направлениям $\langle 100 \rangle$.

Оценка величины периода модуляции $L = na$, проведенная по формуле (V.26), показала, что в процессе отпуска с 10 мин до 100 ч он возрастает от 70 до 160 \AA (табл. VIII.3).

Дальнейшее увеличение времени отпуска при 650° до 250, 500, 750 и 1000 ч приводит к изменению вида дифракционных картин в местах рентгенограммы, отвечающих основным отражениям твердого раствора. Вместо спутников вблизи отражений (101) и (211), располагающихся на первой слоевой линии, наблюдаются группы из шести рефлексов (см. рис. VIII.14, б). Они располагаются на трех горизонталях, которым соответствуют периоды идентичности, равные 2,870, 2,890 и $2,918 \text{ \AA}$. Более подробный анализ расположения рефлексов в отражении (220) показал, что

Таблица VIII.3

Изменение величины периода модуляции в сплаве тиконал в процессе изотермического отпуска

Температура °C отпуска	Время отпуска	Период модуляции (в Å)
650 °C	10 мин	70
	30 мин	80
	1 ч	90
	5 ч	115
	10 ч	130
	50 ч	150
	100 ч	160
800 °C	1 мин	140
	5 мин	160
	10 мин	175

это отражение состоит из шести рефлексов, причем три из них, лежащие под меньшими углами отражения, имеют существенно меньшую интенсивность, по сравнению с тремя другими, расположенными под большими углами (см. рис. VIII, 14, б).

При температуре 800 °C изотермический отпуск сплава также приводит к появлению сателлитов по направлениям $\langle 100 \rangle$ около основных отражений твердого раствора. Увеличение отпуска от 1 до 10 мин сопровождается ростом периода модуляции от 140 до 175 Å (см. табл. VIII.3). Дальнейшее увеличение отпуска до 30 мин приводит к исчезновению сателлитов и к появлению независимого рассеяния от метастабильных тетрагональных фаз. Однако, в отличие от дифракционных картин, наблюдавшихся при 650°, отпуск при 800° приводит к другому распределению рефлексов в отражениях (101) и (211) на рентгенограммах колебаний (см. рис. VIII.14, в). Как и ранее, они располагаются на трех горизонталях I, II, III, однако их число и расположение отличается от наблюдавшегося ранее. В этом случае горизонталям I, II, III соответствуют периоды идентичности, равные 2,842, 2,886 и 2,930 Å. Отметим, что в этом случае интенсивность всех рефлексов в отражениях (101) и (211) примерно одинакова.

Для выяснения характера сопряжения метастабильных тетрагональных фаз в сплаве тиконал ЮНДК 40 Т7 после различных термообработок был проведен анализ распределения рефлексов в отражениях (101), (200), (211), (220) при трех различных типах сопряжения. Учитывая тот факт, что в равновесном состоянии в сплаве тиконал при температурах ниже 850° имеются две структурные ОЦК фазы, расположенные так, что их плоскости $\{100\}$ параллельны друг другу, были рассмотрены четыре типа

возможных сопряжений тетрагональных β_2 и β -фаз:

- 1) $a_\beta = a_{\beta_2}$, $c_\beta \neq c_{\beta_2}$; 3) $a_\beta = c_{\beta_2}$;
- 2) $a_\beta \neq a_{\beta_2}$, $c_\beta = c_{\beta_2}$; 4) $c_\beta = a_{\beta_2}$.

Случаи 3 и 4, по существу, являются вариантами одного и того же типа сопряжения. Для проведения анализа возможных типов сопряжения тетрагональных фаз в сплаве титанал были построены схемы обратных решеток этих фаз в предположении, что

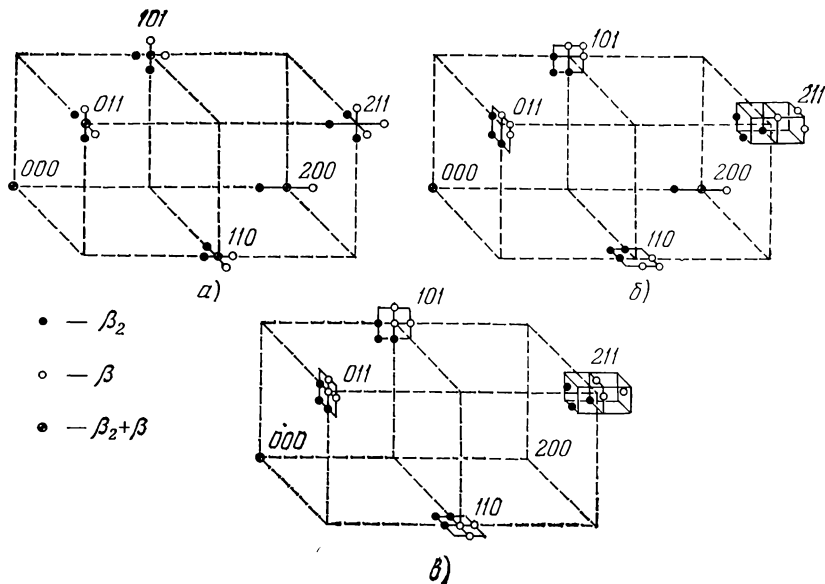


Рис. VIII.15. Схемы расположения узлов обратных решеток тетрагональных β_2 - и β -фаз при различных типах сопряжения: а) сопряжение по плоскостям базиса тетрагональных фаз 001; б) сопряжение по оси c тетрагональных фаз; в) сопряжение разноименного типа, когда параметр β -фазы равен параметру c β_2 -фазы.

степень тетрагональности невелика, т. е. c/a лишь немного отличается от единицы и что в различных микрообластях матрицы кристаллы тетрагональных фаз ориентированы осями c по всем трем направлениям типа $\langle 100 \rangle$.

На рис. VIII.15, а—в показаны схемы расположения узлов обратных решеток тетрагональных фаз для трех случаев когерентного сопряжения. Легко видеть, что характер распределения рефлексов в отражениях (101) и (211) будет различным для каждого из возможных типов сопряжения.

Сопоставляя экспериментальные данные о числе и расположении рефлексов в отражениях (101) и (211) на рентгенограммах колебаний монокристаллов сплава титанал после отпуска при 650 и 800°, можно выяснить характер сопряжения тетрагональных

фаз в этом сплаве после указанных термообработок (см. рис. VIII. 14). Действительно, легко видеть, что расположение рефлексов на рентгенограммах сплава тиконал после отпуска при 800° соответствует схеме сопряжения тетрагональных фаз по плоскостям базиса (001). Подобные схемы сопряжения были обнаружены и в

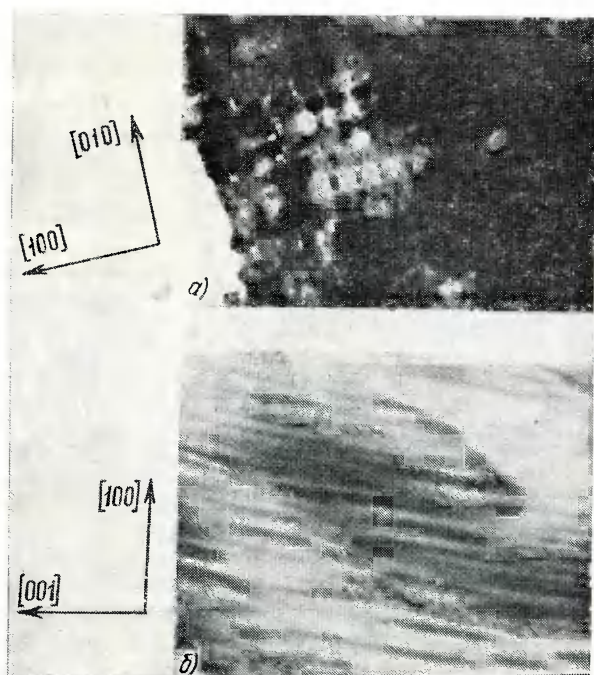


Рис. VIII.16. Электронно-микроскопические микрофотографии тонких фольг сплава тиконал в высокоэрицивном состоянии: а) плоскость фольги (001), перпендикулярна к направлению магнитного поля H ; б) плоскость фольги (010) параллельна H .

сплавах $Cu - Ni - Co$ и $Cu - Ni - Fe$. Сопоставление же данных эксперимента, проведенного при 650° с построенными схемами, показывает, что в сплаве тиконал при 650° реализуется сопряжение, при котором параметр a β -фазы равен параметру c β_2 -фазы. Расчет степени тетрагональности, т. е. степени искажения β_2 - и β -фаз после отпуска при 800° , показал, что c/a для β -фазы равно 0,985, а c/a для β_2 -фазы 1,015, т. е. обе фазы искажены примерно одинаково. После отпуска в течение 1000 ч при 650° c/a для β -фазы равно 0,992, а для β_2 -фазы 0,984, т. е. сильнее искажена β_2 -фаза, количество которой в сплаве меньше, чем β -фазы.

Итак, проведенное исследование показало, что в зависимости от соотношения относительных количеств β_2 - и β -фаз в сплаве и условий термической обработки могут реализоваться различные

типы сопряжения метастабильных тетрагональных фаз. При этом фазы стремятся приспособиться друг к другу так, чтобы искажения были минимальными. Диффузный характер отражений тетрагональных фаз указывает на большие упругие напряжения, возникающие при распаде твердого раствора. В работе [27] в сплаве тиконал другого состава было обнаружено сопряжение метастабильных тетрагональных фаз типа 2, что свидетельствует о том, что в зависимости от состава и условий термообработки могут реализоваться различные типы сопряжения.

В случае же воздействия при термообработке магнитного поля вдоль одного из направлений $\langle 100 \rangle$ в сплаве тиконал метастабильные тетрагональные фазы сопрягаются по оси c , ориентированной вдоль направления магнитного поля, и образуют одноосную кристаллическую текстуру. На рис. VIII.16 показаны электронно-микроскопические фотографии фольг сплава тиконал в высококоэрцитивном состоянии. Отчетливо видно, что в плоскости $\{001\}$, перпендикулярной к направлению магнитного поля, выделения образуют правильную прямоугольную сетку и периодически расположены по направлениям $[100]$ и $[010]$. В плоскости, параллельной направлению магнитного поля, выделения имеют вид стержней, расположенных периодически в направлении, перпендикулярном к магнитному полю. Толщина выделений $\sim 200 \text{ \AA}$, а отношение длины к толщине порядка $30 \div 40$, т. е. выделения характеризуются достаточно большой анизотропией формы.

На рентгенограммах качания (рис. VIII.17, a — e) наблюдаются рефлексы тетрагональных фаз только одной ориентировки, а именно — сопряженных по оси c , параллельной магнитному полю при ИТМО.

Таким образом, применение дифракционных методов исследования для изучения сплавов тиконал позволило выявить тонкие детали атомно-структурного механизма фазовых превращений в этих сплавах на различных стадиях распада.

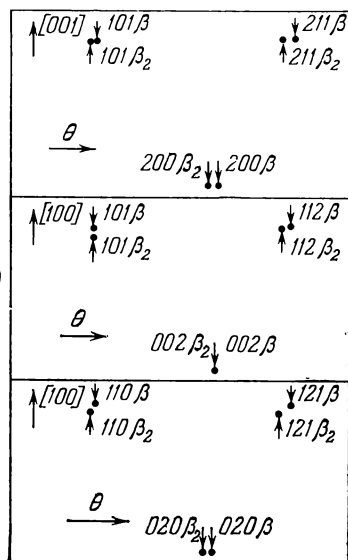


Рис. VIII.17. Рентгенограммы колебаний монокристалла сплава тиконал в высококоэрцитивном состоянии: a) колебание вокруг оси $[001]$, параллельной направлению магнитного поля H ; $б$) $в$) колебания вокруг оси $[100]$, перпендикулярной к H .

Ч А С Т Ь II

РЕЗОНАНСНЫЙ СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Глава IX

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ЯДЕРНОГО ГАММА-РЕЗОНАНСА

1. Резонансное взаимодействие гамма-квантов с ядрами

Кристалл представляет собой систему, состоящую из двух взаимодействующих подсистем: электронной и ядерной. В рассеянии излучений принимают участие обе подсистемы, однако, интенсивность рассеяния на каждой из них зависит от природы рассеиваемого излучения. Например, интенсивность потенциального рассеяния рентгеновских лучей на ядрах атомов (томпсоновское рассеяние) примерно в 10^6 раз меньше интенсивности, рассеянной электронными оболочками тех же самых атомов, поэтому в теории дифракции рентгеновских лучей рассеянием на ядрах пренебрегают. Известны некоторые изотопы, ядра которых как раз попадают в область длин волн, используемых в структурном анализе. Сечение взаимодействия таких ядер имеет резонансный характер и по величине может значительно превышать сечение взаимодействия излучения с электронными оболочками атома.

Первые работы с ядрами, имеющими низколежащие энергетические уровни, относятся к области ядерной физики и связаны с вопросами изучения энергетического строения ядер, их структуры. Однако с самого начала на этом пути стояла значительная трудность. Дело в том, что, как правило, эти ядерные резонансы имеют сравнительно большое время жизни и, следовательно, очень малую ширину линии. В процессе поглощения или рассеяния γ -квантов на ядре ядро согласно законам сохранения энергии и импульса испытывает отдачу, что в силу узости линии полностью нарушает резонанс. Поэтому предпринимались попытки компенсировать отдачу различными методами. В частности, применялось вращение источника, а также нагревание источника и поглотителя.

Вращение источника с определенной скоростью давало возможность получать доплеровское смещение линии испускания на величину, необходимую для компенсации энергии отдачи в источнике и поглотителе. Скорости вращения в таких экспериментах

достигали значительной величины, порядка 10^4 см/с. Нагревание источника и поглотителя приводило к доплеровскому уширению линии испускания и поглощения, чем и достигалось их перекрывание. Несмотря на всю сложность подобных экспериментов, удалось наблюдать явление резонансного рассеяния γ -квантов, испущенных ядрами [1, 2].

В 1958 г. Р. Мёссбауэр впервые наблюдал новый эффект безотдаточного испускания и поглощения γ -квантов ядрами, находящимися в связанном состоянии в кристаллической решетке [3, 4].

Это явление было объяснено сильным влиянием химической связи атомов в решетке кристалла на величину сечения ядерного поглощения. Эффект влияния химической связи атомов в кристалле был описан с помощью теории Лэмба, построенной для изучения резонансного поглощения тепловых нейтронов ядрами кристаллической решетки [5]. Наблюденный эффект безотдаточного поглощения γ -квантов атомами кристалла получил название эффекта Мёссбауэра.

2. Полное эффективное сечение резонансного поглощения

Рассмотрение процессов, происходящих при прохождении пучка γ -квантов через вещество, начнем с простой схемы. Пусть имеется какой-либо источник γ -квантов, испускающий параллельный пучок фотонов интенсивности \mathcal{I}_0 . Фотоны попадают на пластину какого-либо вещества, толщина которой равна x . Если за пластиной поместить детектор, то интенсивность пучка γ -квантов, попавших в детектор, окажется меньше, чем \mathcal{I}_0 , т. е. произойдет ослабление первичного пучка.

Если на поверхности пластины $x = 0$, $\mathcal{I} = \mathcal{I}_0$, то на глубине x' , $\mathcal{I} = \mathcal{I}_{x'}$. Относительное изменение интенсивности $d\mathcal{I}_{x'}$ на пути пучка dx между точками с координатами x' и $x' + dx$ будет равно

$$\frac{d\mathcal{I}_{x'}}{\mathcal{I}_{x'}} = -\mu dx. \quad (\text{IX.1})$$

Далее, проинтегрировав (IX.1) по всей толщине пластины, т. е. от 0 до x , получаем закон, по которому происходит ослабление пучка γ -квантов при прохождении через вещество:

$$\frac{\mathcal{I}_x}{\mathcal{I}_0} = e^{-\mu x}. \quad (\text{IX.2})$$

Коэффициент μ , как следует из формулы (IX.1), имеет размерность см^{-1} (когда x выражено в сантиметрах) и называется линейным коэффициентом ослабления. Если толщина поглощающего вещества выражена в единицах г/см^2 или атом/см^2 , электрон/ см^2 , то коэффициент μ будет иметь размерность соответственно: $\text{см}^2/\text{г}$, $\text{см}^2/\text{атом}$, $\text{см}^2/\text{электрон}$.

Из выражения (IX.2) видно, что с ростом толщины пластинки ослабление пучка γ -квантов происходит по экспоненциальному закону, а процессы, которые приводят к ослаблению, характеризуются коэффициентом μ , который часто называют эффективным сечением процесса. Вообще под эффективным сечением процесса поглощения или рассеяния понимают такое сечение атома, проходя через которое фотон обязательно будет поглощен или рассеян. Понятие коэффициента ослабления μ аналогично понятию эффективного сечения атома σ .

В том случае, когда процессы взаимодействия γ -квантов с веществом протекают независимо, коэффициент σ представляет собой сумму эффективных сечений σ_i каждого из таких процессов:

$$\sigma = \sum_i \sigma_i. \quad (\text{IX.3})$$

Диапазон энергий для γ -квантов, соответствующих мессбауэровскому излучению ядер, лежит в интервале от ~ 1 кэВ до ~ 500 кэВ, поэтому мы в нашем рассмотрении остановимся только

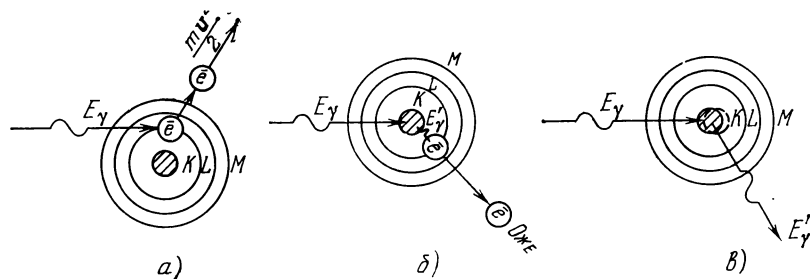


Рис. IX.1. Схемы процессов взаимодействия γ -излучения с веществом: а) фотоэлектрическое поглощение γ -квантов; б) процесс внутренней конверсии; в) неупругое поглощение γ -квантов.

на тех процессах, которые могут протекать (и которые имеют значительную величину эффективного сечения), когда γ -квант такой энергии попадает в вещество, и поэтому могут приводить к ослаблению первичного пучка фотонов. Таких процессов в основном три.

Первый из них — фотоэлектрический эффект (рис. IX.1, а) — процесс, при котором фотон, падающий на атом, передает всю свою энергию какому-либо связанному электрону атома (чаще всего им оказывается наиболее близкий к ядру K -электрон). При этом нарушается равновесие, существующее между электроном и атомным остовом вещества, происходит разрыв связи электрон — атом. Оторванный электрон вылетает со скоростью v , определяемой разницей между энергией падающего γ -кванта и энергией связи электрона в атоме:

$$E_\gamma - E_{\text{связи}} = \frac{m_e v^2}{2},$$

где m — масса электрона, равная $9,1 \cdot 10^{-28}$ г $\sim 0,511$ МэВ. Фотоэлектрическое поглощение преобладает при энергиях до 500 кэВ, уменьшается с ростом энергии и резко возрастает с ростом заряда ядра ($\sim Z^5$). Фотоэффект характеризуется сечением поглощения $\sigma_{\text{ф}}$.

Вторым важным процессом является процесс внутренней конверсии (рис. IX.1, б). При этом процессе фотон поглощается ядром, переводя его в возбужденное состояние. Переход ядра в основное состояние может происходить не сразу, а через промежуточные возбужденные состояния с меньшей энергией. Высвеченная энергия возбуждения передается какому-либо электрону из оболочки атома, в результате чего этот электрон оказывается выбитым из атома (так называемый электрон Оже). Эффективное сечение процесса внутренней конверсии будем обозначать $\sigma_{\text{к}}$.

Наконец, возможен еще один механизм, приводящий к ослаблению первичного пучка γ -квантов. Ядро, перешедшее в возбужденное состояние после поглощения γ -кванта с энергией $\hbar\omega_0$, через некоторый промежуток времени τ , называемый временем жизни возбужденного состояния, возвращается в основное состояние и при этом должен опять-таки испустить γ -квант с той же энергией $\hbar\omega_0$. Однако если в момент испускания γ -кванта ядро испытывает отдачу, которая уменьшает энергию γ -кванта на величину R , то испущенный γ -квант имеет несколько другую энергию: $\hbar\omega_1 = \hbar\omega_0 - R$ и, следовательно, становится нерезонансным (рис. IX.1, в). Процессы испускания γ -кванта, сопровождающиеся отдачей, т. е. рождением фонона в кристаллической решетке, являются неупругими и могут быть охарактеризованы эффективным сечением $\sigma_{\text{н}}$.

Таким образом, для γ -квантов, энергия которых попадает в область резонансных энергий, полное эффективное сечение поглощения равно сумме эффективных сечений перечисленных выше процессов, а именно:

$$\sigma = \sigma_{\text{ф}} + \sigma_{\text{к}} + \sigma_{\text{н}}.$$

Процессы внутренней конверсии и неупругого рассеяния γ -квантов ядрами важны лишь в узкой области энергий (вблизи ядерного резонанса). В области же энергий, выходящих за пределы резонанса, ослабление пучка γ -квантов обусловлено в основном фотоэлектрическим поглощением.

3. Классическая теория эффекта Мёссбауэра [6]

Общая теория эффекта Мёссбауэра в квантово-механическом приближении изложена в [7]. Однако физика процессов, происходящих при испускании и поглощении γ -квантов без отдачи ядрами с низколежащими резонансами, может быть рассмотрена на основе классических представлений.

К настоящему времени известно большое число так называемых «мессбауэровских» изотопов, таблицу которых можно найти

в [8, 9] (ниже, если это будет необходимо для приведения каких-либо количественных оценок, будем для конкретного рассмотрения говорить о мессбауэровском изотопе ^{57}Fe).

Предположим сначала, что ядро жестко закреплено в начале координат и не может двигаться. Напряженность электромагнитного поля, излучаемого ядром при переходе в основное состояние в момент времени t и в точке r , имеет временную зависимость

$$A(t) = \bar{A}_0 \cdot \begin{cases} 0, & t < 0, \\ \exp \left[ikr - i\omega_0 t - \frac{\Gamma t}{2} \right], & t \geq 0, \end{cases} \quad (\text{IX.4})$$

где $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar = \omega \mathbf{n}/c$ — волновой вектор; $\omega_0 = (E_n - E_0)/\hbar$ — частота, соответствующая энергии γ -перехода; $\Gamma = 1/\tau$ — постоянная затухания; τ — время жизни возбужденного состояния.

Конечная ширина линии Γ возникает вследствие конечного времени перехода ядра из возбужденного состояния в основное в результате соотношения неопределенностей для энергии и времени:

$$\Gamma \tau \approx \hbar.$$

Здесь Γ — ширина линии гамма-излучения — соответствует неопределенности в энергии, а τ — среднее время жизни возбужденного состояния ядра, соответствует неопределенности во времени. Обычно время жизни возбужденного состояния ядра характеризуют периодом полураспада $\tau_{1/2}$, а сам процесс перехода ядра из возбужденного состояния в основное описывается уравнением

$$N_t = N_0 e^{-\tau t},$$

где N_t — количество активных ядер в момент времени t . Тогда $\tau_{1/2} = (\ln 2)/\tau = 0,693/\tau$ и, следовательно, ширина линии γ -излучения будет равна

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} = \frac{0,693\hbar}{\tau_{1/2}}. \quad (\text{IX.5})$$

Для мессбауэровских изотопов время жизни ядра в возбужденном состоянии находится в интервале от 44 с (для изотопа ^{107}Ag) до $1,4 \cdot 10^{-9}$ с (для изотопа ^{57}Fe), поэтому ширина линии соответственно отвечает интервалу от 10^{-17} до 10^{-7} эВ.

Найдем теперь частотный спектр $\bar{A}(\omega)$ испускаемого излучения. Для этого проинтегрируем временную зависимость $A(t)$, описываемую выражением (IX.4), по времени:

$$\bar{A}(\omega) \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} A(t) e^{i\omega t} dt = \frac{\bar{A}_0}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} \exp \left[-i(\omega_0 - \omega)t - \frac{\Gamma t}{2} \right] dt.$$

После интегрирования получим

$$\bar{A}(\omega) = A_0 \frac{1/\sqrt{2\pi}}{\omega - \omega_0 - i\Gamma/2}. \quad (\text{IX.6})$$

Проведем нормировку, полагая $|A_0|^2 = 1$. Тогда спектральная интенсивность излучения $\mathcal{J}(\omega)$ будет равна

$$\mathcal{J}(\omega) = |\bar{A}(\omega)|^2 = \frac{\Gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2/4}. \quad (\text{IX.7})$$

Спектр излучаемых частот при экспоненциальном законе распада возбужденного состояния (IX.4) имеет так называемую лоренцевскую зависимость (IX.7) с центром в ω_0 и шириной кривой на половине высоты Γ (рис. IX.2), причем спектральная интенсивность $\mathcal{J}(\omega)$ нормирована на единицу:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{J}(\omega) d\omega = 1.$$

Очевидно, что процесс, обратный испусканию — резонансное поглощение — (мы, по-прежнему, говорим о жестко закрепленном ядре) имеет ту же частотную зависимость, что и (IX.7). Следовательно, эффективное сечение резонансного поглощения $\sigma(\omega)$ имеет вид

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 \frac{\Gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2/4}, \quad (\text{IX.8})$$

где σ_0 — так называемое максимальное эффективное сечение поглощения, которое определяется физикой процесса и в нашем случае имеет вид

$$\sigma_0 = \frac{2J_a + 1}{2J_b + 1} \frac{\lambda_0^2}{2\pi}, \quad (\text{IX.9})$$

J_a и J_b — моменты (спины) основного и возбужденного состояний ядра; $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0$ — длина волны излучения при резонансе.

Низколежащие уровни ядра, которые соответствуют интервалу энергий мессбауэровского излучения, после поглощения γ -кванта могут переходить в основное состояние как радиационно (т. е. система испускает γ -квант), так и конверсионно (т. е. с испусканием электрона конверсии). В процессе внутренней конверсии энергия γ -перехода передается одному из внутренних электронов атома и этот электрон выбивается с энергией

$$E = \hbar\omega - E_i,$$

где $\hbar\omega$ — энергия γ -кванта; E_i — энергия связи электрона в атоме.

Поскольку радиационный и конверсионный процессы высвечивания ядра являются конкурирующими, то полная ширина

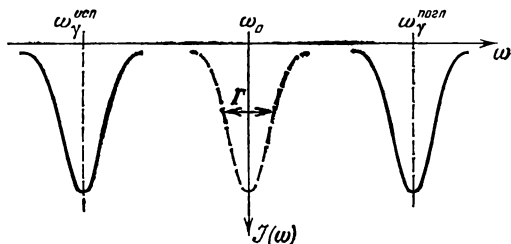


Рис. IX.2. Схема энергетического расположения линий испускания и поглощения, имеющих лоренцевское спектральное распределение в случае, когда ядро испытывает отдачу.

линии Γ должна представлять собой сумму парциальных ширин Γ_γ для радиационного и Γ_e для конверсионного переходов, а именно:

$$\Gamma = \Gamma_\gamma + \Gamma_e.$$

Для учета конверсионных электронов вводят коэффициент внутренней конверсии α , равный отношению числа конверсионных электронов N_e , вылетающих из атома в единицу времени, к числу γ -квантов N_γ , покидающих ядро в единицу времени:

$$\alpha = N_e/N_\gamma,$$

причем коэффициент α есть сумма коэффициентов конверсии на различных внутренних оболочках атома, поскольку электроны могут быть выбиты из любой внутренней оболочки атома, для которой энергетически возможен процесс конверсии. Таблицы, содержащие значения коэффициента α , даны в [10].

Выражение сечения поглощения (IX.8) теперь следует записывать в виде

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 \frac{\Gamma_\gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2/4}, \quad (\text{IX.10})$$

где $\Gamma = \Gamma_\gamma + \Gamma_e$ — полная ширина линии; Γ_γ — радиационная ширина линии, равная обратному времени жизни возбужденного состояния τ_γ в отношении радиационного распада.

Рассмотрим реальные физические процессы, происходящие при резонансном испускании и поглощении γ -излучения ядрами, т. е. теорию эффекта Мёссбауэра. Будем считать теперь (как это и есть на самом деле), что ядро может перемещаться в пространстве, но в начальный момент времени оно покоится (этому требованию всегда можно удовлетворить подходящим выбором системы координат). Пусть в момент времени t ядро начинает излучать. Тогда, поскольку излученный квант обладает определенной энергией $\hbar\omega$ и импульсом $\hbar\mathbf{k}$, ядро согласно законам сохранения должно получить энергию отдачи и начать двигаться в обратном направлении со скоростью \mathbf{v} . В начальный момент времени ядро имеет массу m_0 и скорость $\mathbf{v} = 0$. После процесса излучения масса ядра становится равной m , ядро приобретает скорость \mathbf{v} (будем считать, что скорость направлена по одной из координатных осей), и, кроме того, имеется квант с энергией $E_\gamma = \hbar\omega$. Следовательно, согласно законам сохранения энергии и импульса (в релятивистском приближении) можно написать:

$$m_0c^2 = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \beta^2}} + E_\gamma, \quad (\text{IX.11a})$$

$$\frac{m\mathbf{v}}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \frac{\hbar\omega}{c}, \quad (\text{IX.11б})$$

где, как обычно, обозначено $\beta = v/c$. Из уравнения (IX.11б) находим, что $\beta^2 = [1 + (mc^2/\hbar\omega)^2]^{-1}$, и подставляя это выражение

в (IX.11a), получаем

$$E_\gamma = m_0 c^2 - mc^2 \left[1 - \left(1 + \left(\frac{mc^2}{\hbar\omega} \right)^2 \right)^{-1} \right]^{-1/2}. \quad (\text{IX.12})$$

Рассмотрим ядро ^{57}Fe . Оно находится в первом возбужденном состоянии, из которого переходит в основное, лежащее ниже на энергетической шкале, состояние, испуская γ -квант с энергией $E_\gamma = 14,4$ кэВ.

Итак, для рассматриваемого нами изотопа ^{57}Fe величина $mc^2 \gg 1$ Мэв, а $\hbar\omega = 14,4$ кэВ. Поэтому $mc^2/\hbar\omega \gg 1$. Следовательно, $\beta^2 \ll 1$ и тогда в (IX.12) можно разложить правую часть в ряд по $\hbar\omega/mc^2 \ll 1$, сохранив лишь члены первого порядка малости. Получаем

$$E_\gamma = m_0 c^2 - mc^2 - \frac{E_\gamma^2}{2mc^2}. \quad (\text{IX.13})$$

Разность $(m_0 - m) c^2$ есть энергия γ -кванта, излучаемого бесконечно тяжелым ядром (или, что то же самое, жестко закрепленным ядром):

$$E_0 = \hbar\omega_0 = \frac{m_0 - m}{c^2}. \quad (\text{IX.14})$$

Сравнивая (IX.13) и (IX.14), находим, что ядро, которое может двигаться, и, следовательно, испытывает отдачу, испускает квант с энергией E_γ , которая на $E_\gamma^2/2mc^2 = R$ меньше, чем E_0 . Таким образом, спектральная линия на шкале частот смещается влево (в сторону меньших частот), как это показано на рис. IX.2.

Если теперь мы рассматриваем процесс поглощения, то здесь, наоборот, линия резонансного поглощения смещается в сторону больших частот от ω_0 , так что падающий γ -квант, чтобы быть резонансно поглощенным ядром, должен иметь энергию

$$E_0 + R = E_\gamma.$$

Полная разность энергий между линией испускания и поглощения равна

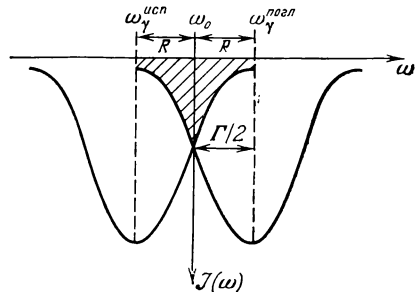


Рис. IX.3. Условие, необходимое для резонансного поглощения γ -квантов.

$$2R = \hbar (\omega_\gamma^{\text{погл}} - \omega_\gamma^{\text{исп}}) = \frac{E_\gamma^2}{mc^2} = \frac{\hbar^2 \omega_0^2}{mc^2}. \quad (\text{IX.15})$$

Очевидно, что процесс резонансного поглощения возможен только тогда, когда линии испускания и поглощения перекрываются (рис. IX.3), т. е. имеет место условие

$$2R \lesssim \Gamma \hbar. \quad (\text{IX.16})$$

Если рассмотреть в качестве примера изотоп ^{57}Fe , то $\Gamma = 10^8 \text{ Гц}$ (10^{-7} эВ), а $2R \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$, так что имеет место не условие (IX.16), а обратное ему:

$$\Gamma \hbar \ll 2R, \quad (\text{IX.17})$$

т. е. линии испускания и поглощения раздвинуты благодаря отдаче столь далеко, что совершенно не перекрываются и, следовательно, резонансное поглощение невозможно.

Компенсировать энергетический сдвиг $2R$ между линиями испускания и поглощения можно за счет эффекта Доплера, если заставить излучающее и поглощающее ядра двигаться с относительной скоростью v , определяемой соотношением

$$v = c \frac{2R}{E_\gamma} \quad (\text{так как } \Delta E = \frac{E_\gamma v}{c} \text{ и } \Delta E = 2R).$$

Для изотопа ^{57}Fe значение $v \approx 80 \text{ м/с}$, откуда следует, что такая компенсация является не простой экспериментальной задачей.

Сущность открытия Р. Мёссбауэра состоит в том, что если излучающее и поглощающее ядра находятся в кристаллической решетке, то линии испускания и поглощения могут перекрываться и без выполнения каких-либо дополнительных условий, т. е. для ядер, связанных в решетке, возможны (с определенной вероятностью) процессы испускания и поглощения без отдачи, так что линии не смещаются из ω_0 .

Известно [7], что сечение резонансного процесса поглощения без потери на отдачу имеет следующий вид:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0 \frac{\Gamma_\gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma/4} e^{-2W} = \sigma(\omega) e^{-2W}, \quad (\text{IX.18})$$

где $\sigma(\omega)$ определяется выражением (IX.8), а e^{-2W} — так называемый множитель Дебая — Валлера (см. гл. V), который определяет вероятность процесса без отдачи. Таким образом, изменяется лишь величина максимального сечения резонансного поглощения, в то время как спектр остается неизменным.

Атомное ядро, связанное в кристаллической решетке, колеблется около положения равновесия с некоторой частотой. Если излучающее ядро движется в кристалле и в момент времени t находится не в начале координат, а в положении $u(t)$, то очевидно, что компоненты поля имеют следующую временную зависимость:

$$A \sim \exp \left[ikr - i\omega_0 t - \frac{\Gamma t}{2} \right] \exp [-iku(t)]. \quad (\text{IX.19})$$

Для простейшего описания такого движения (по Эйнштейну) используется модель твердого тела, согласно которой каждый атом колеблется подобно простому гармоническому осциллятору в потенциальной яме, образованной силами его взаимодействия с со-

седами. В этом случае функция $u(t)$ представляет собой синусоидальную зависимость от времени:

$$u(t) = u_0 \sin \Omega t,$$

где u_0 и Ω — амплитуда и частота синусоидальных колебаний соответственно. Векторный потенциал A принимает такой вид:

$$A = A_0 \exp(i\omega_0 t) \exp[iu_0 \sin \Omega t / \lambda]. \quad (\text{IX.20})$$

Используя разложение $\exp[iu_0 \sin \Omega t / \lambda]$ в ряд по функциям Бесселя \mathcal{Y}_n , выражение для потенциала поля можно преобразовать к виду

$$A = A_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \mathcal{Y}_n \frac{u_0}{\lambda} \exp[i(\omega_0 + n\Omega)t]. \quad (\text{IX.21})$$

Выражение (IX.21) описывает электромагнитную волну, представляющую собой суперпозицию волн с частотами ω_0 , $\omega_0 \pm \Omega$, $\omega_0 \pm 2\Omega$, ..., $\omega_0 \pm n\Omega$. Амплитуда каждой волны определяется значением функции Бесселя. причем несмещенную линию с $\omega = \omega_0$ можно идентифицировать с мессбауэровской (рис. IX.4). Здесь следует заметить, что в реальном твердом теле, где колебания атомов связаны и образуют квазинепрерывный спектр (Дебай), центральная несмещенная линия рис. IV. 4 будет иметь естественную ширину, в то время как линии-спутники будут, размываясь, перекрываться, образуя некоторый непрерывный фон.

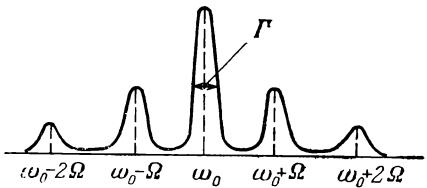


Рис. IX.4. Спектр классической электромагнитной волны конечной протяженности, испускаемой твердым телом по модели Эйнштейна.

В общем случае [7] спектральная плотность $\mathcal{Y}(\omega)$ вероятности излучения системой некогерентно излучающих ядер, рассчитанная на единицу частоты и на одно ядро, пропорциональна квадрату модуля компоненты Фурье (по времени) выражения (IX.19):

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}(\omega) &\sim \left\langle \left| \int_0^\infty \exp \left[i(\omega - \omega_0)t' - \frac{\Gamma t'}{2} \right] \exp[-iku(t')] dt' \right|^2 \right\rangle = \\ &= \int_0^\infty \int_0^\infty dt dt' \exp \left[i(\omega_0 - \omega)(t - t') - \left[\frac{\Gamma(t+t')}{2} \right] \right] \times \\ &\quad \times \langle \exp[iku(t)] \exp[-iku(t')] \rangle, \quad (\text{IX.22}) \end{aligned}$$

где $\langle \dots \rangle$ — статистическое усреднение по распределению Гиббса.

Если внешние поля отсутствуют, то система однородна во времени и функция

$$\langle \exp [iku(t)] \exp [-iku(t')] \rangle = g_s(\mathbf{k}, t - t') \quad (\text{IX.23})$$

зависит только от разности $(t - t')$, но не зависит от самих времен. Переходя в двойном интеграле (IX.22) при $t > t'$ к переменным $(t - t')$ и t' , а при $t < t'$ к переменным $(t - t')$ и t и проводя в этих областях интегрирование по t' и t соответственно, получим

$$\mathcal{Y}(\omega) \approx \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[i(\omega_0 - \omega)t - \frac{\Gamma|t|}{2} \right] g_s(\mathbf{k}, t) dt. \quad (\text{IX.24})$$

Коэффициент пропорциональности определен из условия нормировки:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{Y}(\omega) d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(t) \exp \left[\frac{\Gamma|t|}{2} \right] g_s(\mathbf{k}, t) dt = 1.$$

Для неподвижного ядра, когда $\mathbf{u}(t) = 0$, распределение сводится к лоренцевскому (IX.7) с полушириной линии $\Gamma/2$.

При учете электронов конверсии для сечения поглощения можно записать выражение:

$$\sigma_a(\omega) = \frac{1}{4} \sigma_0 \Gamma_\nu \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[i(\omega - \omega_0)t - \frac{\Gamma|t|}{2} \right] g_s(\mathbf{k}, t) dt. \quad (\text{IX.25})$$

Как видно из приведенных выражений, спектральное распределение для испускания и поглощения фотонов определяется функцией $g_s(\mathbf{k}, t)$. Эта функция является компонентой Фурье функции автокорреляции:

$$g_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp[-i\mathbf{k}\mathbf{r}] g_s(\mathbf{k}, t) d\mathbf{k}.$$

Функция $g_s(\mathbf{r}, t)$ определяет вероятность того, что в момент времени t излучающее ядро находится в точке \mathbf{r} , если при $t = 0$ $\mathbf{r} = 0$.

Из физических соображений ясно, что для колеблющегося в кристалле атома корреляция между положениями в момент времени t и 0 должны быть существенными при временах порядка периода высокочастотных колебаний атомов в решетке кристалла ($\sim 10^{-13}$ с). В этой области $g_s(\mathbf{k}, t)$ существенно зависит от времени, уменьшаясь (не монотонно) от $g_s(\mathbf{k}, t) = 1$ при $t = 0$. Однако при $t \gg T$ (где T — период высокочастотных колебаний атомов в решетке) корреляция становится несущественной и можно заменить среднее произведение в выражении (IX.22) на произведение средних значений сомножителей.

Поэтому в рассматриваемом случае отсутствия выделенных нормальных колебаний при больших временах t , $g_s(\mathbf{k}, t)$ стремится

к постоянному значению

$$g_s(\mathbf{k}, \infty) = |\langle \exp [i\mathbf{k}\mathbf{u}(0)] \rangle|^2. \quad (\text{IX.26})$$

Если есть выделенные нормальные колебания, для которых существенна корреляция, функция $g_s(\mathbf{k}, t)$ становится, например, периодической или сложно осциллирующей. Тогда, если разбить $g_s(\mathbf{k}, t)$ на предельное постоянное значение и переменную часть:

$$g_s(\mathbf{k}, t) = g_s(\mathbf{k}, \infty) + [g_s(\mathbf{k}, t) - g_s(\mathbf{k}, \infty)],$$

то спектральное распределение может быть записано в виде

$$\mathcal{J}(\omega) = g_s(\mathbf{k}, \infty) \frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2/4}. \quad (\text{IX.27})$$

Положение максимума и ширина линии, как следует из (IX.27), остаются такими же, как и в случае неподвижных атомов, а движение приводит лишь к уменьшению интенсивности на величину $g_s(\mathbf{k}, \infty)$.

В гармоническом приближении движение атомов описывается нормальными координатами, соответствующими невзаимодействующим осцилляторам, а распределение вероятностей для координаты осциллятора q является гауссовским [11].

Из теории вероятности известно, что вероятность статистически независимых величин подчиняется гауссовскому распределению, если распределение каждого слагаемого является гауссовским [12]. Отсюда следует, что для скалярного произведения $\mathbf{k}\mathbf{u}$, являющегося линейной функцией нормальных координат, распределение тоже является гауссовским и имеет вид

$$w(\mathbf{k}\mathbf{u}) \sim \exp - \frac{(\mathbf{k}\mathbf{u})^2}{2 \langle (\mathbf{k}\mathbf{u})^2 \rangle}. \quad (\text{IX.28})$$

Усредним теперь экспоненту $\exp [i\mathbf{k}\mathbf{u}]$ в (IX.26) по гауссовскому распределению (IX.28). Тогда получим

$$\begin{aligned} \langle \dots \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \exp (i\mathbf{k}\mathbf{u}) \cdot \exp \left[- \frac{(\mathbf{k}\mathbf{u})^2}{2 \langle (\mathbf{k}\mathbf{u})^2 \rangle} \right] \right\} du \times \\ &\quad \times \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[- \frac{(\mathbf{k}\mathbf{u})^2}{2 \langle (\mathbf{k}\mathbf{u})^2 \rangle} \right] du \right\}^{-1}. \quad (\text{IX.29}) \end{aligned}$$

Вычисляя эти интегралы, найдем, что

$$\langle \dots \rangle = \exp [- \langle (\mathbf{k}\mathbf{u})^2 \rangle].$$

В таком случае, фурье-образ функции автокорреляции $g_s(\mathbf{k}, \infty)$ равен

$$g_s(\mathbf{k}, \infty) = |\langle \exp [i\mathbf{k}\mathbf{u}(0)] \rangle|^2 = \exp [- \langle (\mathbf{k}\mathbf{u})^2 \rangle], \quad (\text{IX.30})$$

где показатель экспоненты $\langle (ku) \rangle^2$ обычно обозначают $2W$:

$$g_s(\mathbf{k}, \infty) = \exp[-2W] \quad (\text{IX.31})$$

и называют множителем Дебая — Валлера.

Таким образом, мы пришли к результату (IX.18), который показывает, что для связанных в кристаллической решетке ядер всегда существует вероятность $\sim \exp[-2W]$ испускания (поглощения) несмещенной спектральной линии, что и означает возможность наблюдения резонансного поглощения ядерного γ -излучения.

Результат (IX.30) показывает, что интенсивность несмещенной линии зависит от двух величин: от энергии γ -перехода и величины среднего квадрата смещений ядра из положения равновесия в решетке. Чем меньше энергия и ниже температура, при которых находится кристалл, тем больше вероятность эффекта М сбауэра.

Разумеется, что средне-квадратичная амплитуда смещения ядра зависит от типа кристалла и может быть вычислена с использованием различных моделей твердого тела.

Эйнштейновская модель твердого тела, согласно которой кристалл состоит из большого числа независимых линейных осцилляторов, каждый из которых колеблется с характеристической частотой ω_0 , довольно просто дает возможность объяснить процесс с отсутствием возбуждения фононов. Согласно этой модели энергия, необходимая для возбуждения, определяется характеристической частотой фононов и равна $E_0 = \hbar\omega_0$. Если же энергия отдачи меньше E_0 , вероятность перехода без отдачи $f = e^{-R/\hbar\omega_0}$.

Более сложная модель твердого тела, дебаевская, полагает, что кристалл состоит из целого ряда осцилляторов, имеющих непрерывный спектр частот, от $\omega_0 = 0$ до некоторой граничной частоты ω_D и отвечает квадратичной зависимости для функции распределения по частотам. В дебаевской модели введено значение характеристической температуры Дебая Θ_D :

$$E_D = \hbar\omega_D = k\Theta_D,$$

где ω_D — граничная частота колебаний $3N$ осцилляторов твердого тела ($3N$ — число степеней свободы). Согласно этой модели возможность безотдаточного испускания или поглощения для фононов с самой короткой длиной волны аналогична модели Эйнштейна. Возбуждение же фононов в длинноволновой части спектра колебания наиболее вероятно, если возбуждаются сразу N атомов, а длина волны в этом случае пропорциональна произведению постоянной решетки на $2N$; при этом энергия оказывается больше энергии отдачи, которая в случае системы из N атомов становится равной R/N_i (поскольку масса системы mN).

Дискретная модель твердого тела, предложенная Борном и Карманом, и наиболее правильно описывающая спектр колебания атомов в кристалле, довольно сложна, и для соответствующих расчетов обычно рассматривают первые две модели.

В качестве примера использования конкретных моделей твердого тела для расчета эффективного сечения поглощения без отдачи, можно привести результаты, полученные в работе [13], где с использованием приближения Дебая были рассчитаны значения эффективных сечений поглощения и испускания для γ -квантов с энергией 129 кэВ (изотоп ^{191}Ir). В предположении одной и той же кристаллической структуры у поглотителя и источника было получено хорошее соответствие результатов расчета с экспериментальными данными при температурах поглотителя и источника, равных 88 °К, если характеристическую температуру Дебая для иридия считать равной 316 °К.

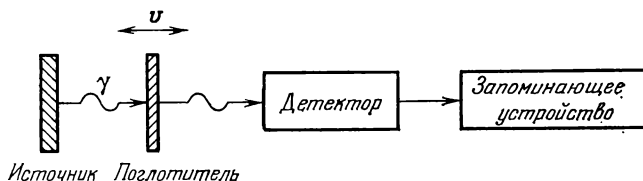
Глава X

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ЯДЕРНОГО ГАММА-РЕЗОНАНСА

1. Методика эксперимента по исследованию эффекта Мёссбауэра

Мёссбауэровская линия испускания (или поглощения) имеет настолько малую ширину, что достаточно придать незначительное относительное движение источнику γ -квантов или поглотителю, чтобы резонанс был полностью нарушен, или, наоборот, возможен вследствие различий энергетических состояний ядер в кристаллах источника и поглотителя.

Большинство экспериментов по исследованию эффекта Мёссбауэра осуществляется по схеме на поглощение в приборах, называемых ЯГР спектрометрами. Принципиальная схема такого



Источник Поглотитель

Рис. X.1. Принципиальная схема ЯГР спектрометра.

спектрометра приведена на рис. X.1. Она состоит из источника γ -квантов, поглотителя, являющегося обычно исследуемым образцом, детектора, фиксирующего прошедшее через поглотитель излучение, и запоминающего устройства. Поглотителю сообщается некоторая скорость движения v относительно источника γ -квантов, в результате чего создается доплеровский сдвиг линии поглощения относительно линии испускания. Изменяя величину скорости движения поглотителя, можно получить зависимость интенсивности прошедшего через поглотитель излучения от скорости поглотителя, т. е. спектр поглощения.

Если ядра мёссбауэровского изотопа в источнике и в поглотителе находятся в одинаковом химическом окружении, то при зна-

чении относительной скорости движения поглотителя $v = 0$ происходит резонансное поглощение γ -квантов. При увеличении модуля скорости v область перекрывания линий испускания и поглощения постепенно уменьшается и при некотором значении v условия резонанса полностью нарушаются. В процессе мессбауэровского поглощения происходит интегрирование по площади линии поглощения линией испускания, в результате чего ширина экспериментальной линии спектра поглощения $\Gamma_{\text{эсп}} \geq \Gamma_{\text{ист}} + \Gamma_{\text{полг}}$.

ЯГР спектрометры, применяемые в гамма-резонансной спектроскопии, по характеру относительного движения источника и поглотителя можно разделить на спектрометры с постоянной скоростью и спектрометры с постоянным ускорением.

В спектрометрах с постоянной скоростью построение мессбауэровского спектра поглощения происходит путем последовательной регистрации прошедших через поглотитель γ -квантов при каждом значении скорости относительного движения. Это существенно увеличивает затрату времени на эксперимент, а конструктивные особенности таких спектрометров обычно ограничивают диапазон возможных скоростей относительного движения поглотителя. Однако применение спектрометров такого типа оправдано и необходимо для экспериментов, связанных с точным промером и с произвольным изменением интервала скоростей. Они позволяют уменьшать шаг скоростного интервала, в результате чего удается «растягивать» мессбауэровский спектр. Это бывает необходимо при исследовании синглетных линий поглощения с целью точного измерения величины изомерного сдвига *), а также в тех случаях, когда надо тщательно изучить отдельные участки достаточно сложного спектра.

В спектрометрах с постоянным ускорением относительная скорость движения источника и поглотителя периодически меняется по линейному или гармоническому закону, что позволяет регистрировать исследуемый спектр в заданном интервале скоростей. Обычно в таких спектрометрах информация записывается в памяти многоканального анализатора, работающего во временном режиме, когда каналы памяти открываются синхронно с циклом скорости.

Детальное описание экспериментальных ЯГР спектрометров для проведения мессбауэровских экспериментов дано в работах [1] и [IX.8]. В данном разделе сформулируем лишь основные требования к источникам, поглотителям и детекторам, используемым в ЯГР спектроскопии.

а) Источники. В настоящее время существует около шестидесяти изотопов, пригодных для мессбауэровской спектроскопии, однако в чистом виде большинство из них по ряду причин не может быть использовано в экспериментальных исследованиях. Например, многие изотопы имеют достаточно большой коэффициент

*) Об изомерном сдвиге см. гл. XI, п. 1.

внутренней конверсии, в результате чего доля резонансных γ -квантов в их излучении мала; у ряда изотопов линия испускания не является синглетной, а расщеплена из-за некубической симметрии кристаллической решетки или из-за наличия у мессбауэровского ядра собственного магнитного момента. Поэтому в качестве источников мессбауэровского излучения на практике используют химические соединения или сплавы соответствующих элементов.

Например, линия испускания изотопа ^{57}Fe расщеплена на шесть компонент благодаря наличию у ядра железа собственного магнитного момента μ (см. гл. XI. 3). Однако диффузия ^{57m}Co , распадающегося с переходом в ^{57}Fe в матрицу из меди, платины, палладия, хрома или нержавеющей стали, позволяет получить источник мессбауэровского излучения, обладающий синглетной линией испускания с большим значением величины вероятности испускания γ -квантов.

Источники, используемые в ЯГР спектроскопии, должны иметь синглетную узкую линию испускания γ -квантов без потери на отдачу и большое значение величины вероятности излучения таких квантов. Желательно, чтобы вероятность излучения f была значительной уже при комнатной температуре (т. е. чтобы дебаевская температура вещества источника была высока). Это существенно для сокращения времени, затрачиваемого на эксперимент.

Интенсивность излучения источника γ -квантов со временем ослабевает, поэтому необходимо, чтобы методика приготовления источника была не слишком трудоемкой и обеспечивала хорошую воспроизводимость ширины линии испускания. Линия испускания должна оптимально располагаться в шкале энергий. Наибольшее распространение в ЯГР спектроскопии получили изотопы ^{57m}Co , ^{119m}Sn , ^{121m}Sb , ^{125m}Te и ^{197m}Au .

Для расчета мессбауэровских спектров и интерпретации экспериментальных данных при работе с конкретным источником γ -квантов необходимо знать его амплитудный энергетический спектр и ядерные характеристики: период полураспада возбужденного состояния, коэффициент внутренней конверсии, спины и четность уровней, величины квадрупольного и дипольного моментов уровней.

б) Поглотители. В качестве поглотителей резонансных γ -квантов обычно используют исследуемое вещество. Объект исследования должен содержать резонансно поглощающие ядра и иметь оптимальную толщину, т. е. поглотитель должен быть достаточно «прозрачным» для γ -квантов соответствующего диапазона длин волн и в то же время число резонансных ядер должно быть таким, чтобы обеспечивать максимально возможную вероятность эффекта.

Эксперименты по исследованию эффекта Мессбауэра, так же как и дифракционные эксперименты, могут проводиться в обычных и в особых условиях, а именно: в широком интервале температур (от гелиевых до нескольких сотен градусов) и давлений (до

500 кбар); во внешних электрических и магнитных полях. Принципиальная конструкция специальных устройств для создания особых условий образцам для ЯГР спектроскопии практически аналогична конструкциям устройств, используемым в рентгенографии и нейтронографии (см. гл. VII, п. 2). Отметим только, что при проведении мессбауэровских экспериментов в особых условиях относительное движение сообщается не поглотителю, а источнику.

в) **Детекторы.** Диапазон энергий γ -квантов, используемых в мессбауэровской спектроскопии, достаточно широк, он находится в пределах от 1 до 500 кэВ, поэтому в каждом конкретном случае детектор γ -квантов подбирается отдельно. Детектор должен иметь высокое амплитудное разрешение, высокую эффективность регистрации мягкого излучения, быть стабильным во времени и достаточно быстродействующим (т. е. иметь малую величину мертвого времени). Наиболее широкое распространение в ЯГР спектроскопии получили сцинтилляционные и пропорциональные счетчики. Сцинтилляционные счетчики применяются для регистрации излучения с энергией γ -квантов от 10 кэВ и выше, а пропорциональные счетчики используются в основном для регистрации более мягкого излучения. Сцинтилляционные счетчики обладают почти стопроцентной эффективностью и их разрешение улучшается с увеличением энергии γ -квантов. Толщина кристалла-сцинтиллятора подбирается такой, чтобы он, поглощая большую часть мессбауэровского излучения, оставался малоэффективным для больших энергий. Пропорциональные счетчики обладают такой же хорошей эффективностью, фактически нечувствительны к жесткому излучению и имеют очень низкий уровень шумов.

2. Основные параметры мессбауэровского спектра

В результате мессбауэровского эксперимента получают спектр поглощения γ -квантов в исследуемом объекте — зависимость интенсивности \mathcal{U} прошедшего через образец излучения от скорости v движения поглотителя. На рис. X.2 представлен ряд возможных форм линий поглощения, наблюдаемых при проведении эксперимента. Линия поглощения может быть синглетной (а), иметь форму дублета (б) или более сложную расщепленную форму, соответствующую зеemanовскому сверхтонкому взаимодействию в исследуемом веществе (в). И одиночная линия и компоненты расщепления описываются выражением (IX.7) и имеют лоренцевскую форму с шириной линии $\Gamma_{\text{экс}}$, что верно для тонкого поглотителя.

Расчеты [2] показали, что увеличение толщины поглотителя или источника приводит к уширению линии поглощения и спектральная линия для толстого поглотителя описывается распределением Гаусса. Если же линия поглощения расщепляется на несколько компонент, то каждая компонента спектра будет уширена по-разному и полный спектр приобретает более сложный вид.

Причины, приводящие к уширению или даже искажению линии поглощения в экспериментальном спектре, могут быть и другими. Например, если образец, через который проходит пучок γ -квантов, неоднороден по составу, т. е. состоит из двух (или более) фаз, для которых электронная плотность на резонансных ядрах почти одинакова, то в спектре присутствуют линии поглощения с незначительным отличием в положении на шкале скоростей. В результате неразрешения налагающихся линий в спектре наблюдается одна линия поглощения (может быть, даже лоренцевской формы), но уширенная за счет сложения синглетных линий спектров, составляющих образец фаз (рис. X.2, з).

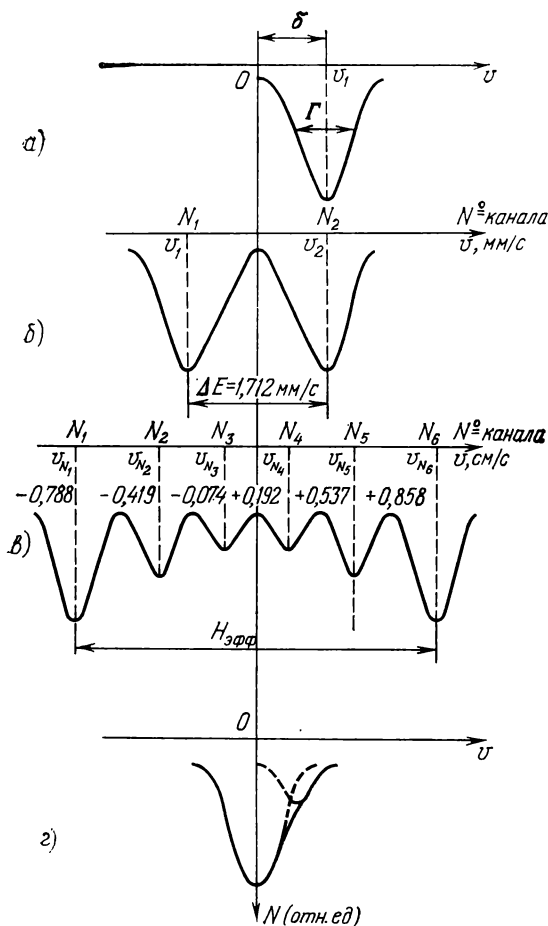


Рис. X.2. Типичные формы мессбауэровских спектров поглощения: а) синглетная лоренцевская линия с изомерным сдвигом δ ; б) спектральный дублет (нитропруссид натрия); в) сверхтонкое магнитное расщепление (α - Fe_2O_3); г) мессбауэровский спектр двухфазного образца.

линии необходимо учитывать угловое распределение γ -квантов в падающем на поглотитель пучке, так как излучение в этом случае распространяется в виде конуса. Перечислим еще несколько явлений, которые могут искажать форму мессбауэровского спектра поглощения. В поликристаллических образцах возможна ани-

зотропия фактора Дебая — Валлера, в результате чего спектральный дублет может стать асимметричным (эффект Гольданского — Карягина). Спин-спиновые и спин-решеточные релаксационные процессы, происходящие в парамагнитных кристаллах, также могут привести к искажению формы мессбауэровского спектра [3]. Асимметрия мессбауэровских спектров, обусловленная релаксационными процессами в кристаллах, уменьшается при повышении температуры.

Основными параметрами мессбауэровского спектра являются ширина экспериментальной линии поглощения $\Gamma_{\text{эксп}}$, изомерный (химический) сдвиг δ , квадрупольное расщепление ΔE , магнитное (зеemanовское) сверхтонкое расщепление H и вероятность эффекта f .

1. Ширина линии поглощения или испускания определяется выражением (IX.5). Экспериментальное измерение ширины $\Gamma_{\text{эксп}}$ для линии лоренцевской формы проводят на половине глубины максимума поглощения (см. рис. X.2, а).

2. Если источник и поглотитель находятся в одинаковых физических условиях и химически тождественны, то максимум линии поглощения находится на шкале скоростей в положении $v = 0$, если же хотя бы одной из условий нарушается, то максимальное перекрытие линий испускания и поглощения происходит уже при некотором значении относительной скорости $v = v_1$. Значение $v_1 - v_0 = \delta$ называется изомерным (химическим) сдвигом линии поглощения относительно линии испускания. Экспериментально значение δ определяется как разность между положением центра тяжести линии поглощения и нулевым значением скорости v_0 на шкале скоростей (см. рис. X.2, а).

3. Квадрупольное расщепление ΔE является следующим важным параметром мессбауэровского спектра. Оно определяется как разность между координатами центров тяжести линий дублета (см. рис. X. 2, б) $\Delta E = v_2 - v_1$ на шкале скоростей и характеризует взаимодействие электрических квадрупольных моментов ядер с внутрикристаллическими электрическими полями (см. гл. XI, п.2).

4. Магнитное (зеemanовское) сверхтонкое расщепление мессбауэровской линии, типичный вид которого представлен на рис. X.2, в, позволяет экспериментально измерять величину внутреннего эффективного магнитного поля $H_{\text{эфф}}$ на резонансных ядрах (см. гл. XI, п. 2). В результате магнитных взаимодействий возникает сверхтонкая магнитная структура мессбауэровского спектра, состоящая из нескольких спектральных линий поглощения. Величина внутреннего эффективного поля определяется из разницы в положении центров тяжести крайних пиков расщепления (число максимумов поглощения, на которые расщеплена мессбауэровская линия, зависит от величины спина основного и возбужденного состояний ядра).

5. Вероятность эффекта f экспериментально определяется как площадь спектра поглощения, т. е. как интегральная интенсив-

ность спектральной линии. Величина f зависит от динамики движения излучающих и поглощающих резонансных ядер в кристалле, т. е. зависит от температуры источника и поглотителя. По характеру температурной зависимости величины вероятности эффекта можно экспериментально исследовать динамические свойства вещества, получать информацию о силовых константах межатомных взаимодействий в кристаллах и т. п.

3. Стандартизация мессбауэровских спектров и калибровка ЯГР спектрометров по скоростям

Обработка экспериментальных данных по ядерному гамма-резонансу возможна только в том случае, если проведена калибровка ЯГР спектрометра по скоростям и определены положения линий поглощения каких-либо веществ, выбранных в виде стандарта. Обычно в качестве стандарта используют вещества, которые могут быть достаточно легко изготовлены и воспроизведены в идентичных условиях. Они должны быть стабильны, должны иметь достаточно большую величину вероятности поглощения γ -квантов без потери энергии на отдачу, их мессбауэровские спектры должны представлять собой узкую линию, характеризующуюся малым температурным сдвигом.

Для мессбауэровской спектроскопии железа и его соединений в настоящее время в качестве стандартного вещества принят нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, принадлежащий к просторанственной группе $D_{2h}^{12} - P_{nm}$ и имеющий орторомбическую решетку с параметрами $a = 6,17 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b = 11,84 \pm 0,06 \text{ \AA}$, $c = 15,43 \pm 0,08 \text{ \AA}$. Согласно данным, полученным в Национальном Бюро Стандартов США, нитропруссид натрия имеет величину квадрупольного расщепления $\Delta E = 1,712 \pm 0,004 \text{ мм/с}$ при $T = +25^\circ \text{C}$, причем сама величина ΔE не зависит от ориентации кристалла. Из всех известных к настоящему времени соединений железа нитропруссид натрия имеет самую узкую ширину линии поглощения. Для не очень толстого поглотителя, содержащего от 5 до 30 мг/см² природного железа, характерные значения ширины линии заключены в интервале скоростей от 0,25 до 0,28 мм/с [4]. Принято, что положение центра дублетного спектра нитропрussaда натрия является нулем шкалы изомерного сдвига. Все остальные источники ^{57m}Co , введенные в различные матрицы, будут иметь определенные величины изомерных сдвигов δ по отношению к нитропруссиду натрия (табл. X.1).

Для других мессбауэровских изотопов подобная стандартизация положений спектральных линий пока не проведена. Поэтому при работе с другими источниками величину изомерных сдвигов относят к наиболее изученным соединениям соответствующих изотопов. Например, мессбауэровские спектры, полученные с изотопом ^{119}Sn , сравниваются либо со спектрами $\beta\text{-Sn}$ или $\alpha\text{-Sn}$ (белое и серое олово), либо со спектром интерметаллического

Т а б л и ц а X.1

Изомерные сдвиги для ^{57m}Co , введенного
в различные матрицы

Матрица источника	Изомерный сдвиг ^{57}Fe (мм/с) относительно нитропруссиды натрия [X1.1]
Pt	+0,607
Cu	+0,479
Pd	+0,444
Fe	+0,253
Cr	+0,075
Нержавеющая сталь 302	+0,161
Нитропруссид натрия	0,000

соединения Mg_3Sn или соединения BaSnO_3 . Информацию по другим источникам можно найти в работе [X1.1].

Калибровка ЯГР спектрометра по скоростям включает в себя в качестве необходимого этапа нахождение цены деления канала скорости. Для этого можно воспользоваться как нитропруссидом натрия, так и другими эталонами ($\alpha\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), параметры мессбауэровских спектров которых достаточно хорошо известны [5]. Рассмотрим в качестве примера определение цены деления канала по спектру нитропруссиды натрия. Пусть конструкция ЯГР спектрометра обеспечивает линейную зависимость шкалы скоростей от номера канала. Тогда положению центра тяжести левого спектрального пика дублетного спектра нитропруссиды натрия соответствует канал с номером N_1 , а положению центра тяжести правого спектрального пика — канал с номером N_2 . Отсюда, зная величину квадрупольного расщепления ΔE нитропруссиды натрия, находим цену деления канала скорости:

$$\Delta = \frac{\Delta E}{N_2 - N_1} \text{ (мм/с)}.$$

Аналогичную процедуру можно провести и для известного спектра со сверхтонкой магнитной структурой (рис. X.2, в). Зная номера каналов, соответствующие положениям центров тяжести крайних пиков спектра, можно найти цену деления канала по формуле

$$\Delta = \frac{v_{N_6} - v_{N_1}}{N_6 - N_1} \text{ (см/с)}.$$

Глава XI

ЯДЕРНАЯ ГАММА-РЕЗОНАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАК МЕТОД СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ КРИСТАЛЛОВ

1. Исследование электронных состояний в кристалле

Ядро атома окружено электронным зарядом электронной оболочки и электростатически взаимодействует с этим зарядом. Проведем расчет энергии взаимодействия заряда ядра с окружающими его электронами, основываясь на классических представлениях.

Пусть имеется ядро, представляющее собой однородно заряженную сферу радиуса R . Будем считать, что плотность электронного заряда равномерно распределена по всей области ядра. Энергия электростатического взаимодействия заряда ядра с окружающими его электронами может быть записана в виде

$$U_E = \int_{\tau_A} \rho_e(x_i) \varphi_e(x_i) d\tau_A, \quad i = 1, 2, 3, \quad (\text{XI.1})$$

где $\rho_e(x_i)$ — плотность заряда ядра, $\varphi_e(x_i)$ — электростатический потенциал, создаваемый в точке x_i окружающими ядро электронами, $d\tau_A$ — элементарный объем ядра.

Так как мы положили распределение плотности заряда по ядру постоянным, выберем начало координат в центре ядра. Тогда при условии, что размеры ядра значительно меньше расстояния между ядром и окружающими его электронами, потенциал $\varphi_e(x_i)$ можно разложить в ряд:

$$\varphi_e(x_i) = \varphi_e(0) + \sum_{\alpha=1}^3 x_{\alpha} \left(\frac{\partial \varphi_e}{\partial x_{\alpha}} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 x_{\alpha} x_{\beta} \left(\frac{\partial^2 \varphi_e}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right) + \dots \quad (\text{XI.2})$$

Ограничимся в нашем рассмотрении тремя первыми членами в разложении (XI.2). После подстановки (XI.2) в (XI.1) выражение

для энергии электростатического взаимодействия приобретает вид

$$U_E = \varphi_e(0) \int_{\tau_A} \rho_e(x_i) d\tau_A + \\ + \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{\partial \varphi_e}{\partial x_\alpha} \right) \int_{\tau_A} \rho_e(x_i) x_\alpha d\tau_A + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \left(\frac{\partial^2 \varphi_e}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \right) \int_{\tau_A} \rho_e(x_i) x_\alpha x_\beta d\tau_A. \quad (\text{XI.3})$$

Поскольку $\int_{\tau_A} \rho_e(x_i) d\tau_A = Ze$ есть не что иное, как заряд ядра, то

первый член разложения (XI.3) будет описывать кулоновское взаимодействие точечного ядра с окружающими его электронами. Второй член выражения (XI.3) характеризует взаимодействие электрического дипольного момента ядра с полем внешних электронов. Этот член в нашем разложении будет равен нулю, так как измеримый дипольный момент у ядер отсутствует, поскольку наличие электрического дипольного момента у ядра нарушало бы зеркальную симметрию ядра по отношению к экваториальной плоскости. Третий член отличен от нуля и описывает энергию квадрупольного взаимодействия заряда с окружающими его электронами. Обозначим третий член выражения (XI.3) через U_{1E} :

$$U_{1E} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \left(\frac{\partial^2 \varphi_e}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \right) \int_{\tau_A} \rho_e(x_i) x_\alpha x_\beta d\tau_A. \quad (\text{XI.4})$$

Выражение (XI.4) представляет собой скалярное произведение двух тензоров второго ранга, а именно: тензора квадрупольного момента ядра

$$\left(\begin{array}{ccc} \int_{\tau_A} \rho_e x_1^2 d\tau_A & \int_{\tau_A} \rho_e x_1 x_2 d\tau_A & \int_{\tau_A} \rho_e x_1 x_3 d\tau_A \\ \int_{\tau_A} \rho_e x_2 x_1 d\tau_A & \int_{\tau_A} \rho_e x_2^2 d\tau_A & \int_{\tau_A} \rho_e x_2 x_3 d\tau_A \\ \int_{\tau_A} \rho_e x_3 x_1 d\tau_A & \int_{\tau_A} \rho_e x_3 x_2 d\tau_A & \int_{\tau_A} \rho_e x_3^2 d\tau_A \end{array} \right) = \left\{ \begin{array}{ccc} Q_{x_1 x_1} & Q_{x_1 x_2} & Q_{x_1 x_3} \\ Q_{x_2 x_1} & Q_{x_2 x_2} & Q_{x_2 x_3} \\ Q_{x_3 x_1} & Q_{x_3 x_2} & Q_{x_3 x_3} \end{array} \right\}, \quad (\text{XI.4a})$$

и тензора градиента напряженности электрического поля в месте расположения ядра:

$$\left(\begin{array}{ccc} \frac{\partial^2 \varphi_e}{dx_1^2} & \frac{\partial^2 \varphi_e}{dx_1 dx_2} & \frac{\partial^2 \varphi_e}{dx_1 dx_3} \\ \frac{\partial^2 \varphi_e}{dx_2 dx_1} & \frac{\partial^2 \varphi_e}{dx_2^2} & \frac{\partial^2 \varphi_e}{dx_2 dx_3} \\ \frac{\partial^2 \varphi_e}{dx_3 dx_1} & \frac{\partial^2 \varphi_e}{dx_3 dx_2} & \frac{\partial^2 \varphi_e}{dx_3^2} \end{array} \right) = \left\{ \begin{array}{ccc} \varphi_{x_1 x_1} & \varphi_{x_1 x_2} & \varphi_{x_1 x_3} \\ \varphi_{x_2 x_1} & \varphi_{x_2 x_2} & \varphi_{x_2 x_3} \\ \varphi_{x_3 x_1} & \varphi_{x_3 x_2} & \varphi_{x_3 x_3} \end{array} \right\}, \quad (\text{XI.4б})$$

где $\{Q_{\alpha\beta}\} = \left\{ \int_{\tau_A} \rho_e(x_i) x_\alpha x_\beta d\tau_A \right\}$ — компоненты тензора электрического квадрупольного момента ядра, а $\{\varphi_{\alpha\beta}\} = \left\{ \frac{\partial^2 \varphi_e}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \right\}$ — компоненты тензора градиента электрического поля.

Если учесть возможное отклонение распределения заряда ядра от сферической симметрии (квадрупольный момент ядра), то тензор $Q_{\alpha\beta}$ вследствие вращательной симметрии ядра можно представить в виде

$$Q_{\alpha\beta} = \int_{\tau_A} [3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2] \rho_e(x_i) d\tau_A. \quad (\text{XI.5})$$

Тогда

$$\int_{\tau_A} x_\alpha x_\beta \rho_e(x_i) d\tau_A = \frac{1}{3} Q_{\alpha, \beta} + \frac{1}{3} \int_{\tau_A} \delta_{\alpha\beta} r^2 \rho_e(x_i) d\tau_A.$$

В результате выражение (XI.4) можно переписать в виде

$$U_{1E} = Ze\varphi_e(0) + \frac{1}{6} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \left[\frac{\partial^2 \varphi_e}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} Q_{\alpha\beta} + \left(\frac{\partial^2 \varphi_e}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \right) \delta_{\alpha\beta} \times \right. \\ \left. \times \int_{\tau_A} \rho_e(x_i) r^2 d\tau_A \right]. \quad (\text{XI.6})$$

Поскольку в дальнейшем нас будут интересовать переходы между уровнями, т. е. разность энергий U_{1E} и U_{1E}^* , и так как член, описывающий кулоновское взаимодействие $Ze\varphi_e(0)$ одинаков для основного и возбужденного состояний ядра, мы опустим его при дальнейшем рассмотрении.

При исследовании электронных состояний в кристалле существенным оказывается третий член выражения (XI.6), к конкретному рассмотрению которого мы и перейдем. Итак,

$$U'_{1E} = \frac{1}{6} \frac{\partial^2 \varphi_e}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \delta_{\alpha\beta} \int_{\tau_A} \rho_e(x_i) r^2 d\tau_A. \quad (\text{XI.7})$$

Главные оси тензора градиента поля могут быть выбраны таким образом, чтобы при $\alpha \neq \beta$

$$\frac{\partial^2 \varphi_e}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} = 0.$$

Потенциал φ_e (если у ядра есть заряд) удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial^2 \varphi_e}{\partial x_\alpha^2} = 4\pi\rho_e.$$

Тогда, учитывая, что плотность заряда ядра пропорциональна электронной плотности вероятности заряда электрона на ядре $\Psi_e(x_i)$, т. е.

$$\rho_e(x_i) = -e |\Psi_e(x_i)|^2,$$

получаем

$$\sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial^2 \Phi_e}{\partial x_\alpha^2} = -4\pi e |\Psi_e(x_i)|^2 = -4\pi e |\Psi_e(0)|^2. \quad (\text{XI.8})$$

Последнее равенство справедливо, так как заряд ядра распределен равномерно. Учитывая все выше сказанное, формулу (XI.7) можно переписать в виде

$$U'_{1E} = \frac{1}{6} \frac{\partial^2 \Phi_e}{\partial x_\alpha^2} \int_{\tau_A} \rho_e(x_i) r^2 d\tau_A = -\frac{4\pi e}{6} |\Psi_e(0)|^2 \int_{\tau_A} \rho_e(x_i) r^2 d\tau_A. \quad (\text{XI.9})$$

Это выражение характеризует взаимодействие электрического заряда ядра с проникающим в область ядра облаком s и $p_{1/2}$ электронов.

Определим среднеквадратичный радиус ядра как

$$\int_{\tau_A} \rho_e(x_i) r^2 d\tau_A = \langle r_e^2 \rangle Ze, \quad (\text{XI.10})$$

где Z — порядковый номер ядра, e — заряд электрона. Тогда при переходе ядра из возбужденного состояния в основное с учетом (XI.10) имеем для источника γ -квантов:

$$\begin{aligned} U'_{1E \text{ ист}} &= (E_{\text{возб}} + U'_{1E \text{ возб}}) - (E_{\text{осн}} + U'_{1E \text{ осн}}) = \\ &= E_0 + \frac{2}{3} \pi e^2 Z [\langle r_e^2 \text{ возб} \rangle - \langle r_e^2 \text{ осн} \rangle] |\Psi_{e \text{ ист}}(0)|^2, \end{aligned} \quad (\text{XI.11})$$

где $E_0 = E_{\text{возб}} - E_{\text{осн}}$ — энергия γ -перехода.

При поглощении γ -кванта ядром аналогично

$$U'_{1E \text{ погл}} = E_0 + \frac{2}{3} \pi e^2 Z [\langle r_e^2 \text{ возб} \rangle - \langle r_e^2 \text{ осн} \rangle] |\Psi_{e \text{ погл}}(0)|^2. \quad (\text{XI.12})$$

Вычитая из (XI.12) выражение (XI.11), получаем разницу в энергии при резонансном поглощении γ -кванта ядром, обусловленную окружающими ядро электронами в источнике и поглотителе — так называемый **изомерный сдвиг линии**:

$$\begin{aligned} \delta &= U'_{1E \text{ погл}} - U'_{1E \text{ ист}} = \\ &= \frac{2}{3} \pi e^2 Z [\langle r_e^2 \text{ возб} \rangle - \langle r_e^2 \text{ осн} \rangle] [|\Psi_{e \text{ погл}}(0)|^2 - |\Psi_{e \text{ ист}}(0)|^2]. \end{aligned} \quad (\text{XI.13})$$

Схема расположения ядерных уровней, соответствующая рассматриваемому случаю, а также мессбауэровский спектр, имеющий изо-

мерный сдвиг линии поглощения относительно источника, представлены на рис. XI.1.

В выражении (XI.13) множитель [$\langle r_e^2 \text{ возб} \rangle - \langle r_e^2 \text{ осн} \rangle$] представляет собой изомерную разность, которая для данного вещества и для данной пары уровней есть величина постоянная и является ядерной характеристикой. В предположении, сделанном ранее,

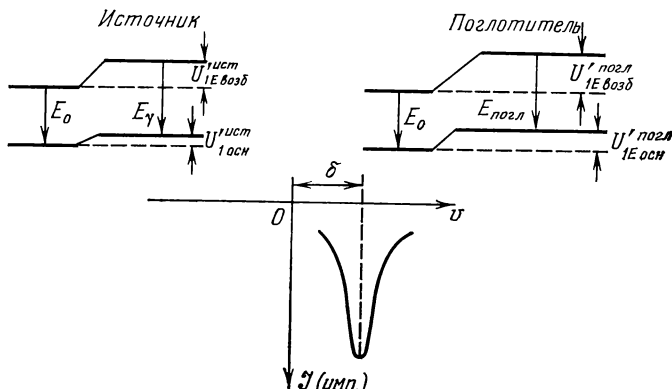


Рис. XI.1. Изомерный сдвиг линии резонансного поглощения.

и состоящем в утверждении, что ядро представляет собой однородно заряженный шар радиуса R , для плотности заряда ядра имеем

$$\rho_e = \frac{Ze}{V_{\text{эф}}} = \frac{3Ze}{4\pi R^3}.$$

поскольку

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3}{5} R^2.$$

Тогда выражение для изомерного сдвига линии может быть переписано в виде

$$\begin{aligned} \delta &= -\frac{2}{3} \pi e^2 Z [|\psi_{\text{епогл}}(0)|^2 - |\psi_{\text{еист}}(0)|^2] \frac{3}{5} (R_{\text{возб}}^2 - R_{\text{осн}}^2) = \\ &= \frac{2}{5} \pi e^2 Z \Delta R^2 [|\psi_{\text{епогл}}(0)|^2 - |\psi_{\text{еист}}(0)|^2], \end{aligned} \quad (\text{XI.14})$$

но так как $\Delta R^2 = (R_{\text{возб}} + R_{\text{осн}})(R_{\text{возб}} - R_{\text{осн}}) = 2R\Delta R$, то формула изомерного сдвига (XI.14) приобретает вид

$$\delta = \frac{4}{5} \pi e^2 Z \frac{\Delta R}{R} R^2 [|\psi_{\text{епогл}}(0)|^2 - |\psi_{\text{еист}}(0)|^2], \quad (\text{XI.15})$$

где $\Delta R/R$ — изменение зарядового радиуса ядра при переходе его из возбужденного состояния в основное — величина, постоянная для данного изотопа.

Таким образом, изомерный сдвиг линии спектра определяется разностью электронной плотности на ядрах источника и поглотителя.

теля. Сведения об изомерных сдвигах, получаемых из экспериментального спектра поглощения, служат важным источником информации об электронном окружении резонансных ядер в решетке кристалла. Подробное рассмотрение вопроса об изомерных сдвигах мессбауэровских линий поглощения в химических соединениях можно найти в [1].

Исследование изомерных сдвигов в металлических системах можно подразделить на три области: изомерные сдвиги в интерметаллических соединениях, в сплавах и на примесных ядрах (когда атомы резонансно поглощающего изотопа введены в матрицу исследуемого вещества в таком количестве, что практически не взаимодействуют друг с другом).

Разнообразие свойств и сложность кристаллического строения интерметаллических соединений дает возможность получать при исследовании изомерных сдвигов сведения, которые позволяют понять механизмы, управляющие природой химической связи атомов в кристаллической решетке таких соединений.

В интерметаллических соединениях изменение электронной плотности на ядре происходит вследствие изменения состояния валентных электронов мессбауэровского атома. Изменение плотности s -электронов на ядре обуславливается или непосредственно изменением числа s -электронов, локализованных на мессбауэровском ядре, или изменением экранировки кулоновского потенциала, действующей на s -электроны со стороны ядра. При образовании интерметаллических соединений или промежуточных фаз возможно изменение типа связи от металлической до ковалентной. Такое изменение типа связи оказывает большое влияние на величину изомерного сдвига, поэтому изомерный сдвиг может давать информацию о перераспределении валентных электронов в зависимости от атомной концентрации компонентов.

Величина изомерного сдвига в сплавах, особенно в твердых растворах на основе чистых металлов, в отличие от химических и интерметаллических соединений, в основном связана с изменением плотности электронов проводимости, причем δ для данной фазы незначительно меняется с изменением концентрации s растворенного компонента. На рис. XI.2 представлена зависимость изомерного сдвига от концентрации олова для системы In—Sn, где

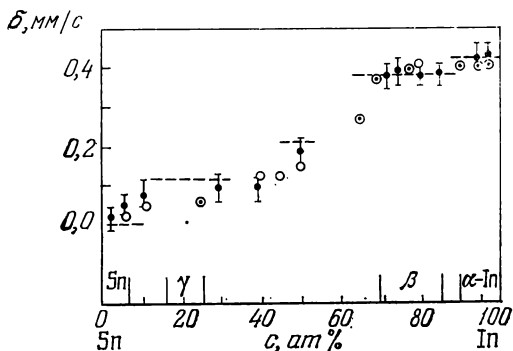


Рис. XI.2. Концентрационная зависимость изомерного сдвига δ для системы In—Sn.

видно, что в области существования одной фазы значение изомерного сдвига остается постоянным в пределах ошибки эксперимента. При переходе же от одной фазы к другой наблюдается скачкообразное изменение величины δ (с).

Относительная нечувствительность s -электронной плотности на ядре ^{119}Sn к изменению параметра решетки в пределах одной фазы, ее изменение при переходе к другой фазе могут быть объяснены, если исходить из теории зон Бриллюэна. В области твердого

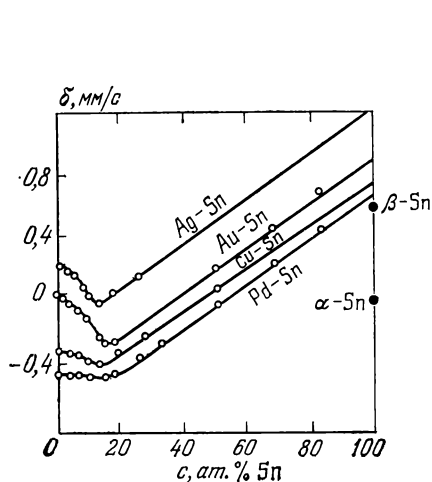


Рис. XI.3. Изомерные сдвиги систем Ag—Sn, Au—Sn, Cu—Sn и Pd—Sn.

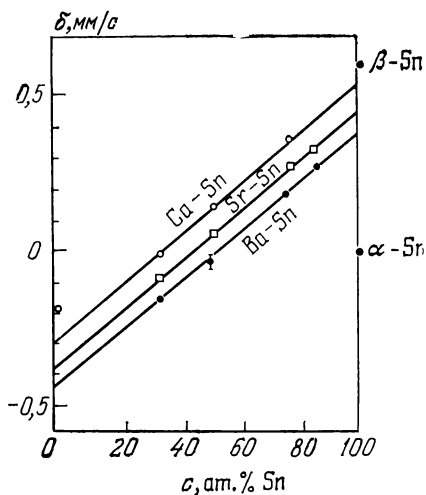


Рис. XI.4. Концентрационная зависимость изомерного сдвига для систем Ca—Sn, Sr—Sn и Ba—Sn.

раствора с изменением постоянной решетки изменяется размер зоны Бриллюэна, а добавление валентных электронов растворенного элемента изменяет энергию Ферми. Изменение волновой функции более значительно при изменении типа решетки, которое происходит тогда, когда с добавлением электронов в общую зону проводимости поверхность Ферми расширяется до соприкосновения и пересечения с границей зоны Бриллюэна.

В работе [2] проводилось систематическое исследование величины изомерного сдвига для систем Ag—Sn и Au—Sn. На рис. XI.3 представлены результаты измерения изомерных сдвигов для сплавов этих систем, а также зависимость δ (с) для систем Cu—Sn [3] и Pd—Sn [4]. Наблюдается линейная зависимость δ (с) для составов интерметаллических соединений, которые оказываются размещенными на параллельных прямых разного наклона. Обращает на себя внимание, что изомерные сдвиги для системы Au—Sn оказались лежащими между прямыми изомерных сдвигов систем Cu—Sn и Ag—Sn, что не отвечает порядку расположения элементов в периодической системе. Этот факт был объяснен химическим

средством меди и золота, образующими непрерывный ряд твердых растворов в системе Cu—Au, в то время как система Cu—Ag не имеет широкой области взаимного растворения компонентов. В области α -твердого раствора обратный знак зависимости δ (c) позволил предположить, что в то время, как при приближении состава соединения к олову плотность s -электронов на ядрах приближается к $|\psi_e(0)|^2$ в металлическом олове, в области α -твердого раствора происходит уменьшение плотности s -электронов на ядрах олова за счет обобществления s - и p -электронов олова и включения их в зону проводимости сплава.

Исследование концентрационной зависимости δ (c) для систем Ca—Sn, Sr—Sn и Ba—Sn позволило установить аналогичную зависимость [5] (рис. XI.4). Экспериментальные точки δ (c) для всех систем располагаются на параллельных прямых, которые сдвинуты на величину $\Delta\delta$ (c) относительно друг друга, причем наклон этих прямых изменяется по ординате приблизительно в два раза по сравнению со значениями δ (c) для систем IV элементов с оловом, что соответствует изменению валентности рассматриваемой группы Ca, Sr, Ba по отношению к представленной на рис. XI.3 группе Cu, Ag, Au. Явное группирование значений δ (c) в области α -Sn указывает на наличие ковалентных связей у соединений этих систем. Предположив, что электронная плотность на ядре ^{119}Sn для установленных изоморфных групп соединений коррелирует с атомным радиусом замещенной компоненты ($r_{\text{Ca}} = 1,04 \text{ \AA}$, $r_{\text{Sr}} = 1,20 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ba}} = 1,38 \text{ \AA}$), можно объяснить постоянный изомерный сдвиг между прямыми рис. XI.4 ($\Delta r \sim 0,17 \text{ \AA}$ соответствует $\Delta\delta \sim 0,07 \text{ мм/с}$).

При образовании ковалентных связей атом большего размера имеет большие по протяженности орбитали, делая вклад в которые, олово отдает и большую часть своих валентных электронов. Это приводит к тому, что плотность на ядрах ^{119}Sn уменьшается в ряду $\text{Ca}_m\text{Sn}_n \rightarrow \text{Sr}_m\text{Sn}_n \rightarrow \text{Ba}_m\text{Sn}_n$, где m и n — числа, отвечающие стехиометрическому составу соединений. Общий ход зависимости δ (c) для этих трех систем характеризует повышение s -плотности на ядрах ^{119}Sn , которая остается всегда ниже $|\psi_e(0)|^2$ в β -Sn, а параллельность прямых δ (c) показывает, что правило электронного усреднения для сплавов действует и в этом случае.

Примесные ядра, находясь в «чужой» матрице, локально возбуждают ее, но и в самом примесном атоме происходят изменения электронной конфигурации вследствие взаимодействия примеси с атомами основной решетки. Это изменение, а именно изменение распределения электронов вокруг примеси, определяется потенциальными полями кристаллической решетки. Следовательно, величина изомерного сдвига на примесном ядре в разных матрицах должна характеризовать электронное строение матрицы.

Большой интерес представляет сопоставление значений изомерных сдвигов на примесных ядрах с другими, макроскопическими, характеристиками матриц, которые могут быть определяю-

щами для микроскопических изменений на примесном ядре. В работе [6] наблюдалась корреляция изомерных сдвигов для примесных ядер ^{119}Sn в матрицах металлов с эффективными силовыми константами ($k = \Theta_D^2 M$, где Θ_D — температура Дебая для матрицы, M — масса атомов матрицы) (см. рис. XI.5). Наблюдаемое уменьшение величины изомерных сдвигов с увеличением силовых

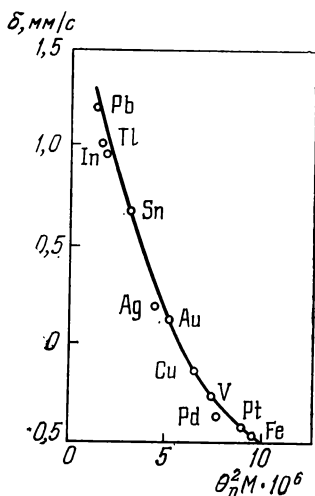


Рис. XI.5. Зависимость изомерного сдвига на ядрах ^{119}Sn в матрицах различных элементов от параметра матрицы $\Theta_D^2 M$ (значения δ даны относительно Mg_2Sn).

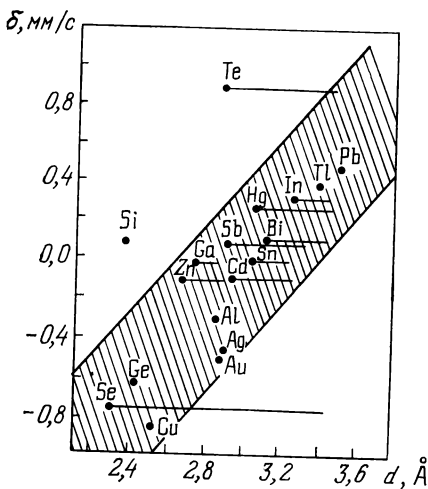


Рис. XI.6. Зависимость изомерных сдвигов на примесных ядрах ^{119}Sn в различных матрицах от ближайшего расстояния d между атомами соответствующих элементов.

постоянных матриц дает возможность предполагать, что эффективное число коллективизированных электронов на примесном атоме изменяется в различных окружениях так, чтобы выравнять силовые постоянные.

Корреляция величин изомерных сдвигов на примесных ядрах ^{119}Sn в матрицах различных элементов с ближайшим расстоянием между атомами матрицы, наблюдаемых в работах [7] и [8], представлены на рис. XI.6. Видно, что с увеличением параметра решетки увеличивается и электронная плотность на ядре ^{119}Sn . Для тех матриц, для которых кристаллическая структура отличается от кубической, приведены два значения кратчайших расстояний между атомами, отвечающие одному и тому же значению изомерного сдвига. Обнаруженная тенденция распределения значений изомерных сдвигов в сторону увеличения $|\psi_e(0)|^2$ с возрастанием d связана с ослаблением направленных ковалентных связей с увеличением ближайшего межатомного расстояния, что соответ-

ствуется переходу типа связи от ковалентной к металлической по мере увеличения номера группы и атомного номера элемента.

Из приведенных примеров следует, что исследование изомерных сдвигов в экспериментах по ядерному гамма-резонансу дает важную информацию о характере химических связей атомов в кристаллической решетке, что является необходимым этапом при проведении структурных исследований твердого тела и создания веществ с заданными физическими свойствами.

2. Определение величины и ориентировки электрических и магнитных полей в кристаллах

Рассмотрим следующий член выражения (XI.6):

$$U''_{1E} = \frac{1}{6} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \frac{\partial^2 \varphi_e}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} Q_{\alpha\beta}. \quad (\text{XI.16})$$

В том случае, когда ядро не является сферически-симметричным, но обладает вращательной симметрией относительно оси, по которой направлен полный момент ядра, и если электроны обладают распределением с вращательной симметрией относительно оси J (полный момент оболочки атома), в (XI.4а) и (XI.4б) исчезают недиагональные члены и тогда тензоры момента и градиента могут быть приведены к главным осям. Выражение (XI.16) принимает вид

$$U''_{1E} = \frac{1}{2} e \sum_{\alpha, \beta=1}^3 [Q_{\alpha\beta} \varphi_{\alpha\beta}]. \quad (\text{XI.17})$$

Если для рассматриваемых электронов в месте расположения ядра $\Delta\varphi = 0$, приняв направление полного момента атома за x_3 , получаем

$$\varphi_{x_3 x_3} = -2\varphi_{x_1 x_1} = -2\varphi_{x_2 x_2}.$$

В результате принятых предположений в месте расположения ядра рассматриваемый нами член может быть выражен только через $\varphi_{x_3 x_3}$, а именно:

$$U''_{1E} = \frac{\varphi_{x_3 x_3}(0)}{4} e \int_{\tau_A} (3x_3^2 - r^2) \rho_e(x_i) d\tau_A, \quad (\text{XI.18})$$

где $r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$, а интеграл обычно обозначается через Q , причем произведение eQ называют квадрупольным моментом ядра атома. Величина Q имеет размерность площади и представляет собой меру отклонения распределения заряда ядра от сферической симметрии. В рассматриваемом нами случае для значений $Q > 0$ ядра вытянуты вдоль оси x_3 , а при значениях $Q < 0$ ядра оказываются сплюснутыми вдоль этой оси.

Если тензор квадрупольного момента ядра не сферический и не аксиально симметричный, то для учета асимметрии вводят величину, называемую параметром асимметрии. Эта величина обычно обозначается η и равна

$$\eta = \frac{Q_{x_1x_1} - Q_{x_2x_2}}{Q_{x_3x_3}}. \quad (\text{XI.19})$$

Характер распределения заряда ядра в данном энергетическом состоянии связан с главными квантовыми числами, характеризующими это состояние следующим образом [9]:

$$\int_{\tau_A} \rho_e(x_i) (3x_3^2 - r^2) d\tau_A = e^2 Q \frac{3m_J^2 - J(J+1)}{3J^2 - J(J+1)}; \quad (\text{XI.20})$$

здесь m_J — проекция спина ядра J на ось x_3 ; eQ — квадрупольный момент ядра в данном энергетическом состоянии. Тогда собственные значения выражения (XI.18) с учетом отклонения ядра от

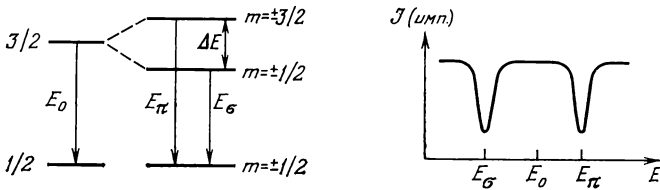


Рис. XI.7. Квадрупольное расщепление мессбауэровской линии.

сферической и аксиальной симметрии можно записать следующим образом:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4J(2J-1)} [3m_J^2 - J(J+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}, \quad (\text{XI.21})$$

где $m_J = J, J-1, \dots, -J$ — магнитное квантовое число, q — градиент электрического поля, η — параметр асимметрии.

Для таких распространенных мессбауэровских ядер, как ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{125}Te , спины основного и возбужденного состояний соответственно равны $1/2$ и $3/2$. Поэтому вследствие того, что снятие вырождения происходит только на величину m_J , независимо от знака уровня, так как в выражении (XI.21) магнитное квантовое число m_J входит в формулу в квадрате, в неоднородном электрическом поле уровень $J = 3/2$ расщепится на два подуровня с энергиями:

$$E_{\pm 1/2} = - \frac{e^2 q Q}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2},$$

$$E_{\pm 3/2} = + \frac{e^2 q Q}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}.$$

На рис. XI.7 представлена схема расщепления мессбауэровской линии для случая, когда в кристалле существует градиент элект-

рического поля, причем энергетический переход с уровня $J = \pm 3/2$ на уровень $J = \pm 1/2$ обозначается как π -переход, а с уровня $J = \pm 1/2$ на уровень $J = \pm 1/2$ — как σ -переход.

Таким образом, квадрупольное расщепление линии в мессбауэровском спектре поглощения можно наблюдать только для ядер, для которых квантовое число момента ядра больше $1/2$, так как ядра со значением $J = 0$ и $J = 1/2$ обладают сферически-симметричным зарядом ядра.

Для определения знака константы квадрупольного взаимодействия e^2qQ необходимо дополнительно выяснить, какой из максимумов поглощения соответствует π -, а какой σ -переходу, если ранее проводимые эксперименты не содержат сведений о знаке квадрупольного момента ядра.

Градиент электрического поля на ядрах в кристалле прежде всего обусловлен теми электронами, для которых квантовое число полного момента электрона больше или равно единице, если только суперпозиция их не образует сферически-симметричного окружения ядра зарядом электронов. Исследование градиента электрического поля на ядрах в кристалле дает возможность получать важные сведения о характере химических связей атомов в твердом теле, о распределении атомов, окружающих резонансное ядро в кристаллической структуре. Следует отметить, что для ядер

атомов, находящихся в связанном состоянии в решетке, дополнительное влияние на градиент электрического поля оказывают окружающие ядро ионы. Это влияние существенно сказывается на поляризации электронных оболочек, окружающих ядро атома, т. е. создается пространственная асимметрия электронного заряда, что приводит к появлению градиента электрического поля на ядре.

Анализ интенсивностей мессбауэровского спектра поглощения монокристаллов с квадрупольно расщепленной линией позволяет получать информацию о средне-квадратичных отклонениях резонансного ядра от равновесия (возникающих вследствие тепловых колебаний атома в решетке кристалла), от направления градиента электрического поля на резонансном ядре, а также знак константы квадрупольного взаимодействия. Теоретические основы метода определения таких величин заложены работами [X.2] и [10]. Согласно этим работам вероятность эффекта Мессбауэра имеет угловую зависимость, являющуюся следствием анизотропии средне-квадратичных отклонений колеблющегося ядра. При этом рассматри-

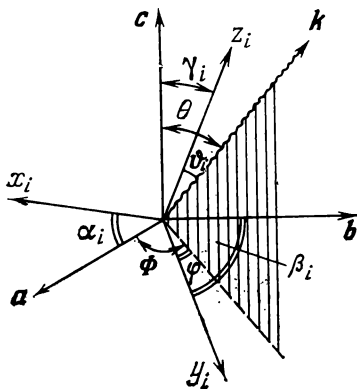


Рис. XI.8. Параметры, характеризующие взаимную ориентацию осей кристалла и градиента электрического поля на ядре.

ваются все эквивалентные положения атомов в кристаллической решетке, которые, однако, могут иметь разную ориентировку осей градиента электрического поля относительно осей кристалла.

Рис. XI.8 поясняет рассматриваемую ситуацию. Углы ϑ и φ являются полярным и азимутальным углами, составляемыми падающим неполяризованным излучением относительно поля, вызывающего расщепление ядерных уровней. Углы Θ и Φ определяют ориентацию падающего излучения относительно осей (a ,

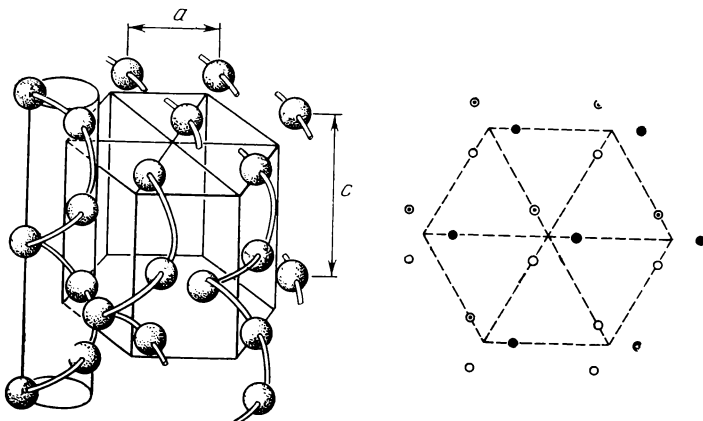


Рис. XI.9. Кристаллическая структура Те.

b , c) кристалла. Единичные векторы x_i , y_i , z_i локализуют главные оси градиента электрического поля в i -м положении, а углы α_i , β_i , γ_i определяют их положение относительно осей кристалла. Углы ϑ_i и φ_i ориентируют падающее излучение относительно (x_i, y_i, z_i) .

Анализ интенсивностей компонент дублетного спектра состоит в определении соотношения между площадями под максимумом поглощения и нахождении соотношения

$$\frac{S_n}{S_m} = \frac{\sum_i p_n(\vartheta_i, \varphi_i) f'(\vartheta_i, \varphi_i)}{\sum_i p_m(\vartheta_i, \varphi_i) f'(\vartheta_i, \varphi_i)},$$

где $p_n(\vartheta_i, \varphi_i)$ — зависящая от ориентации вероятность отклонения поглощения для n -го перехода, $f'(\vartheta_i, \varphi_i)$ — вероятность резонансного поглощения γ -квантов без потери энергии на отдачу, также зависящая от ориентации градиента электрического поля. Предполагая изотропность f' , получают уравнения, связывающие величину экспериментального отношения площадей для разных ориентаций кристалла с неизвестными параметрами тензора градиента электрического поля.

Дальнейшее развитие метод получил в работах [11], [12], где учитывается поляризация излучения сверхтонких компонент мессбауэровского спектра. Исследование электрических квадрупольных взаимодействий в монокристаллическом поглотителе было проведено в работе [13]. Теллур по своим электрическим свойствам относится к полупроводникам. Его гексагональная структура образована параллельно расположенными спиральными цепочками атомов Te, в которых каждый атом теллура находится на расстоянии 2,86 Å от следующего (рис. XI.9). Валентный угол равен в цепочке 102,6°, атомы теллура в цепочке связаны ковалентно. Расстояние между цепочками равно 3,74 Å. Теллур относится к пространственной группе D_{3d}^4 , а параметры его элементарной ячейки соответственно равны: $a = 4,457$ Å, $c = 5,929$ Å, $c/a = 1,330$.

В ходе исследования было получено значение квадрупольного расщепления $\Delta E = 7,74 \pm 0,1$ мм/с, а также определен параметр асимметрии $\eta = 0,64 \pm 0,04$, что подтвердило достаточное соответствие приближения ближайших соседей для электрического квадрупольного взаимодействия в структуре теллура. Кроме того, было показано, что высокоэнергетической компонентой в квадрупольном спектре теллура является π -компонента, что свидетельствовало о том, что квадрупольный момент на ядре Te положителен, а z -компонента тензора градиента электрического поля в Te отрицательна и имеет величину $Q_{zz} = 9,2 \pm 1,0 \cdot 10^{-18}$ В/см².

Анализ полученных экспериментальных данных позволил установить, что наилучшее согласие рассчитанных значений с экспериментальными достигается при ориентровке градиента электрического поля, как это представлено на рис. XI.10. Оси x_i и y_i градиента электрического поля расположены в плоскости Te—Te—Te одной цепочки, а главная ось z_i составляет с гексагональной осью кристалла угол, равный 45°.

Таким образом, исследование внутрикристаллических полей методом ЯГР дает возможность получить дополнительную информацию (по сравнению с методами РСА) об атомах, составляющих решетку кристалла.

В работе [14] было проведено исследование эффекта Мёссбауэра в монокристаллах парателлурида α -TeO₂ и теллурида β -TeO₂, в результате чего были найдены направления главных осей

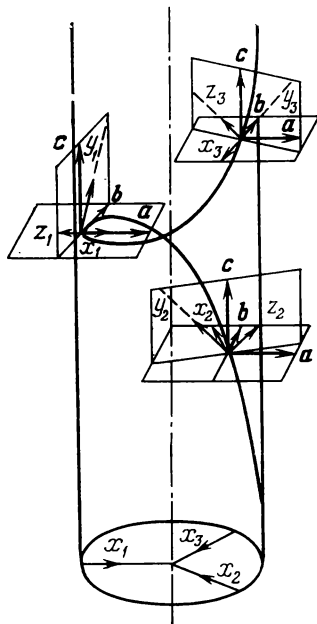


Рис. XI.10. Ориентировка градиента электрического поля на ядрах теллура в структуре Te.

градиента электрического поля на ядрах теллура в этих структурах, и показано, что химическая связь в TeO_2 осуществляется в основном за счет p_x и p_y электронов, а градиент электрического поля создается электронами в p_z -состоянии. Уменьшение квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров и величины изомерных сдвигов в $\beta\text{-TeO}_2$ по сравнению с $\alpha\text{-TeO}_2$ свидетельствовало об увеличении степени ионности связи $\text{Te}-\text{O}$ в теллурите.

Аналогичные исследования были проведены в работе [15] для нитропруссиды натрия и в работе [16] для $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ и $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$.

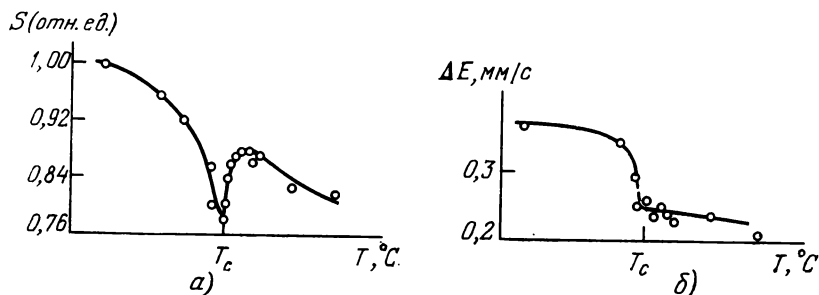


Рис. XI.11. Температурная зависимость площади S под линией спектра (а) и величины квадрупольного расщепления ΔE (б) для сегнетоэлектрика $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$.

Исследование температурной зависимости величины квадрупольного расщепления спектров резонансного поглощения γ -квантов в кристаллах-сегнетоэлектриках, позволяет определять критическую температуру перехода T_c . Например, в работе [17] изучалось изменение параметров мессбауэровского спектра поглощения на ядрах ^{57}Fe в сегнетоэлектрике $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. На рис. XI.11 представлена температурная зависимость площади спектра $S(T)$, нормированной к площади спектра при $T = 20^\circ$ (а), а также величины квадрупольного расщепления $\Delta E(T)$ (б). Оба параметра имеют особенность поведения при температуре, совпадающей с точкой Кюри для данного вещества. Уменьшение $S(T_c)$ связано с тем, что в кристаллах-сегнетоэлектриках со структурой перовскита при переходе через точку Кюри происходит anomalous уменьшение частоты одного из поперечных оптических колебаний решетки ($\omega^2(T) \sim (T - T_c)$). Уменьшение же величины $\Delta E(T)$ с повышением температуры вплоть до T_c связано с уменьшением спонтанной поляризации. Далее, резкое уменьшение ΔE в критической точке связано с переходом структуры $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ из ромбоэдрически искаженной (ниже T_c) в кубическую (выше T_c). Небольшое квадрупольное расщепление линии спектра при $T > T_c$ связано, очевидно, с некубическим окружением ионов Fe из-за статистического распределения атомов Fe и Nb в кристаллической решетке.

В химических соединениях исследование квадрупольного расщепления мессбауэровских спектров поглощения позволяет получать информацию о распределении ионных зарядов в матрице, о степени ионности и ковалентности химических связей [1].

Рассмотрим теперь случай, когда атомное ядро мессбауэровского изотопа обладает отличным от нуля магнитным моментом μ_J .

В этом случае магнитное взаимодействие ядра и электронной оболочки атома может быть представлено посредством введения векторного потенциала ядра \mathbf{u}_μ и плотности тока электронной оболочки атома η . Энергия такого взаимодействия может быть записана в виде

$$U_m = - \int_{\tau_A} (\mathbf{u}_\mu \eta) d\tau_A. \quad (\text{XI.22})$$

Вне ядра потенциал \mathbf{u}_μ можно разложить по степеням r^{-1} , причем в первом приближении потенциал ядра будет иметь вид векторного потенциала магнитного диполя ядра:

$$\mathbf{u}_\mu = \chi_m \frac{[\mu_J \mathbf{r}]}{r^3},$$

где χ_m — магнитная восприимчивость; μ_J — собственный магнитный момент ядра. Тогда выражение (XI.22) можно переписать в виде

$$U_m = - \chi_m \int_{\tau_A} \left(\frac{[\mu_J \mathbf{r}] \eta}{r^3} \right) d\tau_A = - \chi_m \int_{\tau_A} \left(\frac{\mu_J [\mathbf{r} \eta]}{r^3} \right) d\tau_A. \quad (\text{XI.23})$$

Величина $\chi_m \int_{\tau_A} \frac{[\mathbf{r} \eta]}{r^3} d\tau_A = \mathbf{H}(0)$ есть не что иное, как магнитное поле, образуемое электронами в месте расположения ядра. Тогда выражение (XI.23) принимает вид

$$U_m = - (\mu_J \mathbf{H}(0)) = - \mu_J H(0) \cos(\mu_J, \mathbf{H}(0)). \quad (\text{XI.24})$$

Поскольку магнитный дипольный момент ядра определяется собственными и орбитальными магнитными моментами составляющих ядро частиц, то величина магнитного дипольного момента может быть записана в виде

$$\mu_J = \mu_n J g_J,$$

где $\mu_n = e\hbar/2m$ — ядерный магнетон Бора, \hbar — постоянная Планка, деленная на 2π ; g_J — гидромагнитное отношение; J — спин ядра; e и m — соответственно заряд и масса протона.

Значит, результирующее значение приращения энергии уровней ядра за счет магнитного взаимодействия можно записать как

$$U_m = - \mu_n J g_J H(0) \cos(\mu_J, \mathbf{H}(0)).$$

Собственные значения выражения энергии взаимодействия (XI.24) для случая, когда направление магнитного поля совпадает с направлением магнитного момента ядра μ_J , будут иметь вид

$$E_m = -\frac{\mu H m_J}{J} = -g_J \mu_n H m_J, \quad (\text{XI.25})$$

где m_J — магнитное квантовое число, принимающее $2J + 1$ значений от $+J$ до $-J$.

Если энергия, соответствующая переходу между подуровнями ядра больше характерных значений ширины мессбауэровской линии Γ , тогда в спектре, получаемом в эксперименте, наличие

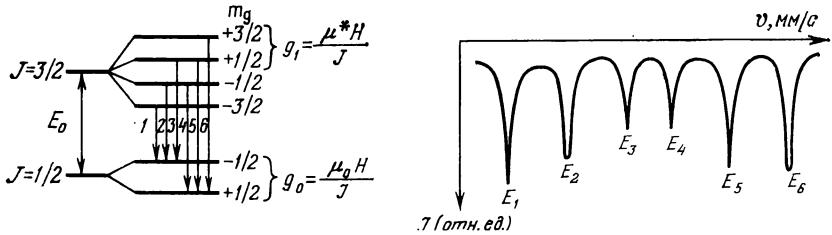


Рис. XI.12. Магнитное расщепление мессбауэровской линии.

расщепления уровней ядра приведет к появлению дополнительных линий поглощения. Если же $\Gamma > \Delta H$, то результатом будет уширение мессбауэровской линии.

Поскольку в выражение (XI.25) магнитное квантовое число входит в первой степени, то очевидно, что при наличии магнитного взаимодействия ядра с окружающими его электронами вырождение снимается как по величине m_J , так и по знаку магнитного квантового числа.

На рис. XI.12 приведена схема расщепления ядерных уровней для изотопов со значением спина $J = 3/2$ в возбужденном состоянии и $J = 1/2$ в основном состоянии, а также мессбауэровский спектр, соответствующий этому случаю.

Расчет экспериментально полученного спектра с магнитной сверхтонкой структурой линии поглощения позволяет получить значение величины внутреннего эффективного поля на ядре изотопа. В качестве примера рассмотрим расчет мессбауэровского спектра для изотопа ^{57}Fe . Согласно энергетической схеме, представленной на рис. XI.12, спектр поглощения состоит из шести линий, для которых энергии перехода ядра из возбужденного состояния в основное обозначены соответственно E_1, E_2, \dots, E_6 . Тогда поскольку расщепленные уровни в возбужденном состоянии расположены эквидистантно и энергетическая разница между двумя соответствующими близлежащими подуровнями равна

$$g_1 = \frac{\mu^* H_{\text{эфф}}}{J} = \frac{2\mu^* H_{\text{эфф}}}{3},$$

здесь μ^* — величина магнитного момента ядра в возбужденном состоянии (для ^{57}Fe $\mu^* = 0,153 \mu_n$), $H_{\text{эфф}}$ — величина внутреннего эффективного поля на ядрах, а основное состояние расщепляется на два подуровня с энергетическим интервалом

$$[g_0 = \frac{\mu_0 H_{\text{эфф}}}{J} = 2\mu_0 H_{\text{эфф}},$$

где μ_0 — величина магнитного момента ядра в основном состоянии (для ^{57}Fe $\mu_0 = 0,09 \mu_n$), значения E_1, E_2, \dots, E_6 соответственно равны

$$E_1 = E_0 - \frac{2}{3} \mu^* H_{\text{эфф}} - \frac{1}{3} \mu^* H_{\text{эфф}} - \mu_0 H_{\text{эфф}} = E_0 - \mu^* H_{\text{эфф}} - \mu_0 H_{\text{эфф}},$$

$$E_2 = E_0 - \frac{1}{3} \mu^* H_{\text{эфф}} - \mu_0 H_{\text{эфф}},$$

$$E_3 = E_0 + \frac{1}{3} \mu^* H_{\text{эфф}} - \mu_0 H_{\text{эфф}},$$

$$E_4 = E_0 - \frac{1}{3} \mu^* H_{\text{эфф}} + \mu_0 H_{\text{эфф}},$$

$$E_5 = E_0 - \frac{1}{3} \mu^* H_{\text{эфф}} + \mu_0 H_{\text{эфф}},$$

$$E_6 = E_0 + \mu^* H_{\text{эфф}} + \mu_0 H_{\text{эфф}}.$$

Необходимая нам величина внутреннего эффективного поля на резонансном ядре $H_{\text{эфф}}$ может быть найдена из разницы между двумя любыми переходами мессбауэровского спектра, если приравнять разницу в энергиях между подуровнями и соответствующую разницу в энергиях между максимумами поглощения в экспериментальном спектре:

$$E_6 - E_1 = 2H_{\text{эфф}}(\mu^* + \mu_0) = \Delta E_{6,1},$$

$$E_5 - E_1 = \frac{2}{3} \mu^* H_{\text{эфф}} + 2\mu_0 H_{\text{эфф}} = \Delta E_{5,1},$$

.....

где

$$\Delta E_{6,1} = \frac{\Delta v_{6,1} E_0}{c} \text{ (эВ)}, \quad \Delta E_{5,1} = \frac{\Delta v_{5,1} E_0}{c} \text{ (эВ)},$$

c — скорость света.

Исследования эффекта Мессбауэра часто проводятся на веществах, в которых либо ближайшее окружение резонансно поглощающих ядер имеет симметрию ниже кубической, либо в кубической решетке есть примесные атомы или ионы, приводящие к появлению отличного от нуля градиента электрического поля. Если при этом ядро обладает отличным от нуля собственным магнитным моментом, то в мессбауэровском спектре наблюдается сверхтонкое расщепление линии поглощения, обусловленное комбинационным электрическим и магнитным взаимодействием. В результате такого взаимодействия спектр усложняется, линии

магнитного сверхтонкого расщепления располагаются неэквидистантно.

В качестве примера на рис. XI.13 приведен спектр ЯГР на ядрах изотопа ^{57}Fe , а также схема расположения уровней ядра в присутствии комбинированного взаимодействия. Следует отметить, что уровни с одним значением магнитного квантового числа при наложении квадрупольного расщепления смещаются на одинаковую величину в одну сторону, в результате чего разница в энергетическом положении для крайних максимумов поглощения

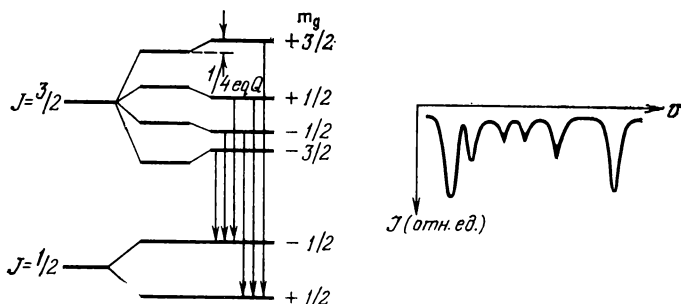


Рис. XI.13. Расщепление мессбауэровской линии при комбинированном взаимодействии.

(в случае изотопа ^{57}Fe это разница $E_6 - E_1$) не зависит от присутствия электрического сверхтонкого взаимодействия и дает возможность в эксперименте прямо определять величину внутреннего эффективного поля на ядрах мессбауэровского изотопа.

Исследования внутренних эффективных полей на ядрах мессбауэровских изотопов и изучение механизма их происхождения чрезвычайно важны для понимания природы возникновения ферромагнитных, антиферромагнитных и ферримагнитных состояний. Исследование температурной зависимости величины внутреннего эффективного поля на ядре в магнитных веществах дает возможность исследовать магнитные фазовые превращения, определять значения критической температуры магнитного перехода.

Ниже точки Кюри, когда исследуемое вещество находится в магнитном состоянии, спектры поглощения представляют собой разрешенную шестерку линий, соответствующих зеемановскому сверхтонкому взаимодействию. Значение внутреннего эффективного поля на резонансных ядрах с повышением температуры уменьшается и выше точки Кюри спектр поглощения представляет собой синглетную линию, соответствующую парамагнитному состоянию вещества. Уменьшение величины внутреннего эффективного поля на резонансных ядрах с повышением температуры происходит почти пропорционально намагниченности M_s и описывается функцией Бриллюэна.

Исследование структуры мессбауэровского спектра поглощения может давать информацию о магнитной структуре исследуемого объекта, о характере перестройки магнитной структуры, при образовании сложных соединений [18].

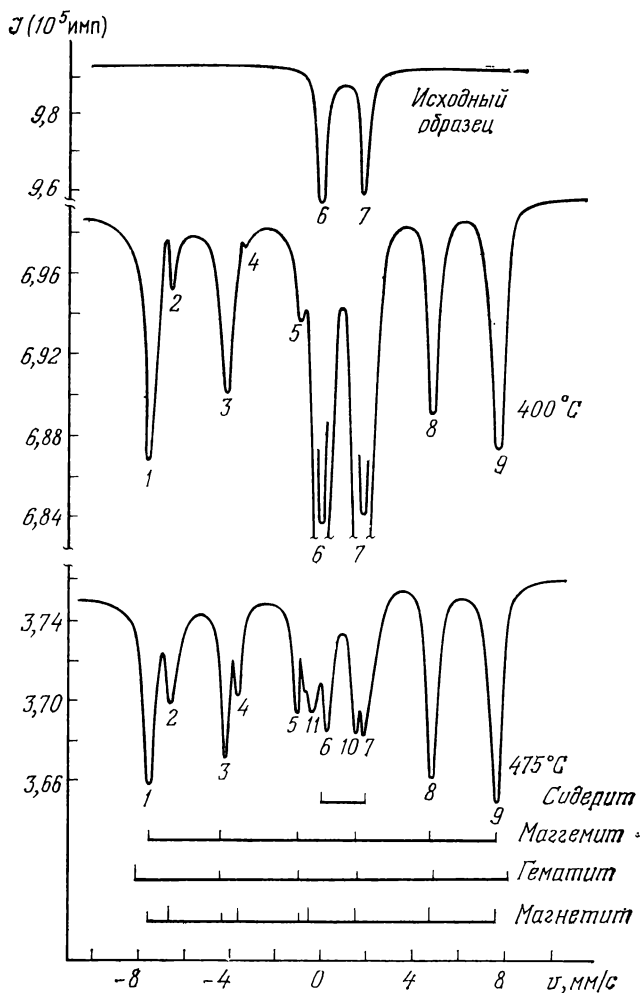


Рис. XI.14. Спектры поглощения на ядрах ^{57}Fe при различной термообработке сидерита.

Изучение магнитных превращений в сидерите (FeCO_3), прошедшем термообработку на воздухе в области температур от 400° до 800° [19], позволило построить модель геологического процесса образования гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. На рис. XI.14 представлены спектры, позволяющие проследить кинетику таких превращений.

Спектр исходного образца сидерита представляет собой хорошо разрешенный дублет. Нагревание образца при $t = 400^\circ\text{C}$ привело к резкому изменению вида спектра и появлению максимумов поглощения, соответствующих промежуточной фазе — маггемиту ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), которому соответствуют на рисунке пики 1, 3, 5; 8, 9. Пик 2 по положению линии совпадает с левым крайним пиком

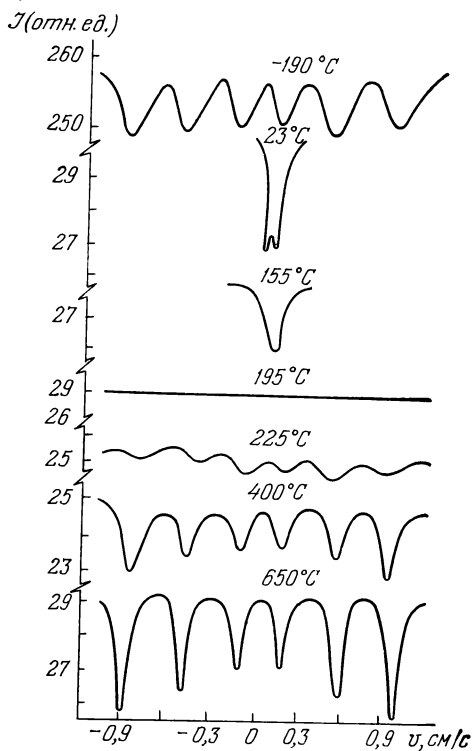


Рис. XI.15. Спектры поглощения на ядрах ^{57}Fe при температурном превращении $\delta\text{-FeOOH}$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

зеemanовского расщепления и отвечает b -подрешетке маггемита. Сидерит (пики 6 и 7) остается еще основной фазой, причем вероятность эффекта возрастает более чем в два раза. Спектр прогретого при 475°C сидерита имеет уже более сложную структуру. Кроме линий, отвечающих маггемиту и сидериту, появляются новые максимумы поглощения (11 и 7), что свидетельствует о том, что в процессе перехода сидерита в гематит появляется новая, ранее не обнаруженная фаза, состав которой, вероятно, соответствует некоторому промежуточному состоянию в трехфазной системе при переходе Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Выше температуры 750°C линии 11 и 7 размываются, что соответствует перестройке структуры, а при температуре 800°C полностью отсутствуют. Эта температу-

ра соответствует окончанию процесса перехода сидерита в конечный продукт реакции — гематит.

Таким образом, исследование мессбауэровских спектров поглощения позволяет проводить исследования структурных фазовых превращений. В работе [20] исследовалась кристаллическая структура синтезированной δ -гидроокиси ($\delta\text{-FeOOH}$) при температурном превращении в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Исследования проводились при комнатной температуре на образцах, предварительно отожженных в интервале температур от 23 до 155°C . Мессбауэровский спектр δ -гидроокиси представлен на рис. XI.15. Он характеризует суперпарамагнитное состояние вещества с параметрами спектра $\delta = 0,64 \pm 0,06$ мм/с

и $\Delta E = 0,48 \pm 0,06$ мм/с. Превращение δ -гидроокиси в гематит приходится на интервал 155—225 °С, причем при этом наблюдается резкое уменьшение величины эффекта и скачок в зависимости изомерного сдвига от температуры. Ширина мессбауэровской линии увеличивается. Интересным представляется тот факт, что при температуре 195 °С спектр поглощения отсутствует, а значение изомерного сдвига меняется скачкообразно. Это промежуточное состояние, возникающее при температурном структурном превращении δ -FeOОН в α -Fe₂O₃, устойчиво при комнатной температуре и, по-видимому, характеризуется большим числом структурных дефектов, что приводит к увеличению среднеквадратичного смещения атомов Fe и является причиной уменьшения эффекта до полного размытия линии поглощения.

Большие перспективы открывает применение эффекта Мёссбауэра для исследования свойств специальных сталей, в состав которых всегда входит в той или иной концентрации железо. Такие исследования несут информацию о фазовых (структурных) превращениях в сталях, дают сведения, позволяющие исследовать прочность, износостойкость и так далее. Например, наблюдаемое в работе [21] аномальное поведение температурной зависимости величины внутреннего эффективного поля на ядрах ⁵⁷Fe в интервале температур, совпадающем с температурой хладноломкости для сталей У9А и ст. 10, указывает на изменение характера химической связи при электронном фазовом переходе, который может быть первопричиной перехода стали из пластичного состояния в хрупкое. Исследование сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров на ядрах ⁵⁷Fe в сплаве Fe + 48,2 ат.% Ni и в чистом железе [22] позволило обнаружить отклонения величины относительных интенсивностей компонентов спектра для образцов, подвергнутых деформации от относительных интенсивностей компонентов спектра, полученного с недеформированного образца, что объясняется влиянием магнитной текстуры прокатки, вызванной кристаллографической текстурой прокатки и рекристаллизации.

3. Исследование фазового состава при помощи эффекта Мёссбауэра

Применение эффекта Мёссбауэра для исследования фазового состава образцов фактически основано на том же принципе, что и рентгенографический фазовый анализ, с той лишь разницей, что в ядерном гамма-резонансе характеристическими величинами для идентификации линий спектра поглощения являются изомерный сдвиг линии поглощения δ , квадрупольное расщепление линии ΔE и значение величины внутреннего эффективного поля на ядрах резонансного изотопа. В случае рентгеновских исследований каждому из веществ соответствует определенный набор дифракционных углов отражения (межплоскостные расстояния) и ин-

тенсивностей, а в случае ядерного γ -резонанса — определенное состояние уровней резонансно поглощающих ядер, а, следовательно, определенный набор величин δ , ΔE , $H_{\text{эфф}}$.

На рис. XI.16 приведен вид спектров поглощения для фаз и соединений системы Au—Sn [23]. Согласно диаграмме состояния в системе Au—Sn существует область твердого раствора Sn в Au (α -фаза) и ξ -фаза, а также соединения AuSn, AuSn₂ и AuSn₄. Как

видно из рисунка, все спектры соответствующих участков диаграммы состояния имеют разный изомерный сдвиг линии поглощения, а соединения AuSn₂ и AuSn₄, имеющие некубическую решетку, обнаруживают в спектре квадрупольное расщепление линии.

На рис. XI.17 [8] приведен вид мессбауэровских спектров для системы Fe—Sn, полученных на изотопах ⁵⁷Fe и ¹¹⁹Sn. Спектры, соответствующие разным областям диаграммы состояния, существенно отличаются друг от друга по виду и форме линии поглощения, а также по соответствующим параметрам резонансного спектра.

Следует отметить, что в силу своей избирательной способности (эффект может быть наблюден только на резонансных ядрах), эффект Мессбауэра является незаменимым методом для исследования фазового состава сложных образцов, когда необходимо проводить

идентификацию фаз, содержащих резонансный изотоп. В этом случае все остальные фазы не дают вклада в форму спектра поглощения и, следовательно, картина существенно упрощается. Такая необходимость часто возникает при работе с природными геологическими объектами и почвами.

4. Изучение распределения атомов по координационным сферам

В однородных соединениях, имеющих одинаковые окружения всех резонансных ядер, мессбауэровские спектры содержат столько компонент, сколько допускается в соответствии с правилами отбора для ядерных переходов. Так, например, как мы видели выше, для магнитного дипольного перехода ядра с уровня со спином $J = 3/2$ на уровень со спином $J = 1/2$ в присутствии внешнего маг-

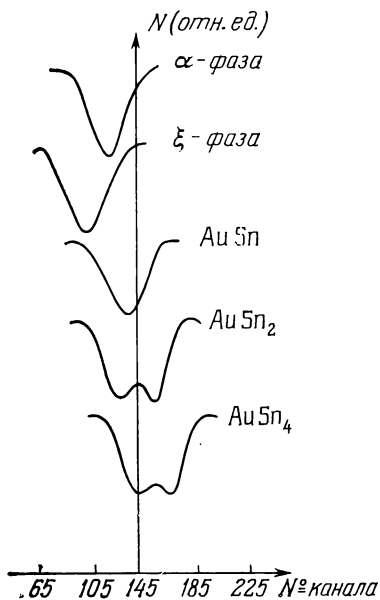


Рис. XI.16. Вид мессбауэровских спектров разных фаз системы Au—Sn на ядрах ¹¹⁹Sn.

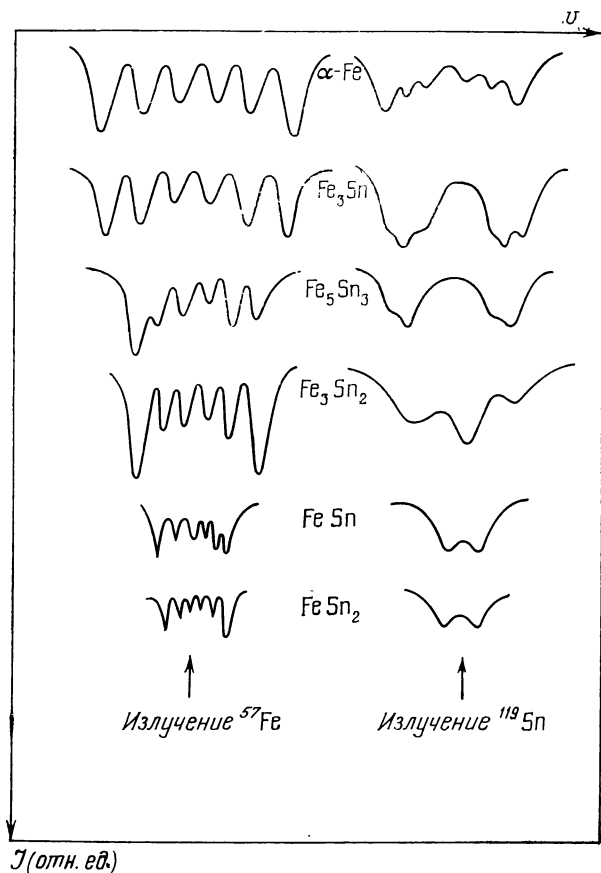


Рис. XI.17. Вид мессбауэровских спектров системы Fe—Sn на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn .

нитного поля таких компонент шесть. В сплавах и соединениях, имеющих сложную решетку, когда мессбауэровские ядра могут находиться в неэквивалентных положениях (иметь разные координационные окружения), форма мессбауэровского спектра более сложная. Разное окружение резонансных ядер приводит к смещению энергии уровней для таких ядер, в результате чего в экспериментальных спектрах происходит наложение нескольких линий, отвечающих одному и тому же переходу, что в свою очередь может привести к уширению компонентов спектра или даже к изменению их формы.

Интенсивность каждой резонансной линии, компоненты сложного мессбауэровского спектра, будет зависеть от числа ядер, дающих вклад в соответствующий переход для каждого возможного окружения, встречающегося в образце. Поэтому для интер-

претации таких спектров нужно знать или определить, как распределены атомы в решетке по разным типам окружений. Для таких расчетов широко применяется модель, в которой предполагается, что атомы хаотически распределены по узлам решетки. Это предположение приводит к тому, что в образце встречаются мессбауэровские атомы, окруженные разным числом атомов матрицы и примеси. Поскольку целесообразным является учет только ближайшего распределения (ближайших координационных сфер ядра), то в силу хаотического характера распределения атомов в решетке кристалла и в предположении об отсутствии вакансий и дислокаций вероятность распределения атомов в ближайшем окружении резонансного ядра описывается так называемым распределением Бернулли:

$$P(n_B^{(1)}, \dots, n_B^{(k)}) = \prod_{i=1}^k \binom{z^{(k)}}{n_B^{(k)}} c_{B_i}^{n_B^{(k)}} (1 - c_B)^{z^{(k)} - n_B^{(k)}}; \quad (\text{XI.26})$$

здесь k — номер координационной сферы, $n_B^{(k)}$ — число атомов матрицы (сорта B) в k -й сфере, $z^{(k)}$ — координационное число k -й сферы, c_B — концентрация атомов сорта B , $\binom{z^{(k)}}{n_B^{(k)}}$ — биномиальный коэффициент.

Эта схема дает возможность получать достоверную информацию при интерпретации мессбауэровских спектров образцов, в которых отсутствуют явления упорядочения. Однако возможно получать информацию о ближайшем координационном окружении резонансного ядра, используя какую-либо конкретную модель распределения атомов в координационном окружении и при наличии ближнего порядка в исследуемом объекте.

В качестве примера рассмотрим построение линии теоретического спектра для твердого раствора атомов сорта B в матрице атомов сорта A с кубической объемно-центрированной решеткой. Пусть концентрация атомов сорта B будет равна $c = 0,05$ ат.%. Тогда, используя схему распределения Бернулли для рассмотрения распределения атомов примеси в твердом растворе, согласно которой нахождение каждого атома в любом из узлов решетки равновероятно и независимо, с учетом первой и второй координационных сфер окружения резонансного узла с атомом A , вероятность распределения согласно [25] запишется в виде

$$P(n_1, n_2) = \binom{8}{n_1} \binom{6}{n_2} c^{n_1+n_2} (1 - c)^{14-n_1-n_2},$$

где

$$\binom{8}{n_1} = \frac{8!}{(8 - n_1)! n_1!}, \quad \binom{6}{n_2} = \frac{6!}{(6 - n_2)! n_2!},$$

8 — число атомов в первой координационной сфере ОЦК решетки; 6 — число атомов во второй координационной сфере ОЦК решетки.

соответствующий плато на экспериментальном спектре, а \mathcal{Y} — интенсивность в импульсах на максимуме поглощения), необходимо ввести критерий обрыва ряда $\sum_{n_1 n_2} P(n_1, n_2)$

$$1 - \sum_{n_1 n_2} P(n_1, n_2) < \frac{\sqrt{\Phi}}{\mathcal{Y}}.$$

Дальнейшая процедура состоит в построении лоренцевской линии с учетом вклада атомов соответствующих координационных сфер. Поскольку интенсивность мессбауэровской линии поглощения может быть описана соотношением

$$f_i(x) = \mathcal{Y}(x) = \sum_{n_1=0}^8 \sum_{n_2=0}^6 P(n_1, n_2) \frac{\sigma^2}{\sigma^2 + x^2},$$

где $\sigma = \Gamma_{\text{эксп}}/2$ — полуширина экспериментальной линии, а x соответствует значениям скорости (в случае записи спектра на многоканальном анализаторе эти значения можно задавать в номерах канала записи), то необходимо провести умножение найденных значений функции $P(n_1, n_2)$ на множитель, описывающий форму линии поглощения, а именно на $\sigma^2/(\sigma^2 + x^2)$, значение которого может быть найдено из табл. XI.3, построенной для значения $\sigma = 1$ в единицах, соответствующих единицам, выбранным для шкалы скоростей. Если значение экспериментальной ширины

Т а б л и ц а XI.3

Значения функции $\frac{\sigma^2}{\sigma^2 + x^2}$ при $\sigma = 1$

x'	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	1,000	0,990	0,962	0,917	0,862	0,800	0,735	0,671	0,610	0,552
1	0,500	0,452	0,409	0,379	0,333	0,308	0,281	0,257	0,236	0,217
2	0,200	0,185	0,171	0,159	0,148	0,133	0,129	0,121	0,113	0,106
3	0,100	0,094	0,091	0,084	0,080	0,075	0,072	0,068	0,065	0,062
4	0,059	0,056	0,054	0,051	0,049	0,047	0,045	0,043	0,041	0,040
5	0,038	0,037	0,035	0,034	0,033	0,032	0,031	0,030	0,029	0,023
6	0,027	0,026	0,025	0,024	0,023	0,023	0,022	0,021	0,021	0,020
7	0,020	0,019	0,018	0,018	0,017	0,017	0,017	0,016	0,016	0,015
8	0,015	0,015	0,014	0,014	0,014	0,013	0,013	0,013	0,012	0,012
9	0,012	0,012	0,011	0,011	0,011	0,011	0,010	0,010	0,010	0,010
10	0,009									

линии отлично от единицы, для нахождения соответствующих значений функции $y = \sigma^2/(\sigma^2 + x^2)$ необходимо перейти к новым переменным x' и y' , так что

$$x' = \frac{x}{\sigma}, \quad y' = \frac{1}{1 + x'^2},$$

и построение линии поглощения проводить в новых переменных (например, пусть в нашем случае σ равно трем каналам, тогда для $x = 1$ $x' = 0,3$; $y' = 0,917$; для $x = 2$ $x' = 0,7$, $y' = 0,671$; для $x = 3$ $x' = 1$, $y' = 0,500$ и т. д.).

Положение максимума поглощения для каждой линии, соответствующей тому или иному координационному окружению, определяется на шкале скоростей эмпирически, исходя из физических предпосылок о влиянии рассматриваемой координационной конфигурации атомов на значение внутреннего эффективного поля на резонансном ядре. Пусть в нашем случае максимум поглощения для координационного окружения (0, 0) приходится на пятидесятый канал, который будет соответствовать $x = 0$ для линии Лоренца окружения (0, 0). Максимум поглощения для координационного окружения (1, 0) сдвинут на три канала влево (т. е. нахождение одного атома примеси в первой координационной сфере резонансного ядра увеличивает внутреннее поле на ядре), а максимум поглощения координационного окружения (0, 1) сдвинут на два канала вправо от положения максимума (0, 0), и так далее. Тогда, вычисляя соответствующие значения функции f_i и суммируя их по всем координационным окружениям, принятым к рассмотрению, получают значения интенсивностей в каждом значении скорости для построения теоретического спектра поглощения (табл. XI.4).

Для того чтобы нанести полученные теоретические значения интенсивностей на экспериментальный спектр, необходимо провести нормировку:

$$\frac{J_{\max}}{\sum f_{i \max}} = \xi,$$

согласно которой значение интенсивности теоретического спектра поглощения будет выражаться как

$$J(x) = \xi \sum f_{i \max}.$$

Степень согласия теоретического спектра поглощения экспериментальному свидетельствует о соответствии выбранной модели распределения атомов действительному состоянию образца.

Следует отметить, что такой путь построения теоретической кривой поглощения применим и в случае разрешения спектров, полученных с неоднородных образцов, однако в этом случае вероятность распределения атомов соответствует конкретному виду кристаллической решетки фазы.

Исследование вопросов, связанных с распределением атомов в кристаллической решетке — процесс достаточно трудоемкий, поэтому в этом случае целесообразным является привлечение к расчетам техники ЭВМ.

Уже в первых работах, посвященных изучению влияния ближайшего окружения резонансного ядра на форму и параметры мессбауэровского спектра (например, [24]) было установлено, что

Построение теоретической линии поглощения
для ОЦК решетки с учетом вклада атомов соответствующих
координационных сфер в интенсивность

№ канала	54	53	52	51	50	49	48
$\frac{\sigma_0}{\sigma_0^2 + x^2} (0, 0)$	0,360	0,500	0,671	0,917	1,000	0,917	0,671
$f_1 = P(0, 0) \frac{\sigma_2}{\sigma_0^2 + x^2}$	0,176	0,244	0,328	0,436	0,488	0,436	0,328
$\frac{\sigma_0}{\sigma_0^2 + x^2} (1, 0)$	0,917	1,000	0,917	0,671	0,500	0,379	0,257
$f_2 = P(1, 0) \frac{\sigma_0}{\sigma_0^2 + x^2}$	0,180	0,205	0,180	0,140	0,102	0,076	0,05
$\frac{\sigma_0}{\sigma_0^2 + x^2} (0, 1)$	0,200	0,257	0,379	0,500	0,671	0,917	1,000
$f_3 = P(0, 1) \frac{\sigma_0}{\sigma_0^2 + x^2}$	0,031	0,039	0,057	0,077	0,108	0,139	0,154
$\sum_i f_i$	0,387	0,488	0,565	0,653	0,698	0,651	0,532

спектр сверхтонкого взаимодействия проявляет дополнительную структуру в пределах его двух или четырех внешних линий, а то обстоятельство, что линия три и четыре (для спектра с шестеркой линий зеемановской структуры) остаются узкими, указывает на существование некоторой зависимости между сдвигом линии и расщеплением, которую можно использовать в качестве чувствительного средства для определения изомерного сдвига из расщепления. Использование схемы распределения Бернулли для расчета вероятностей окружения резонансно поглощающих ядер при учете соответствующего сдвига в поглощении, обусловленного первой и второй координационных сферами (α и β), позволило получить хорошее соответствие для рассчитанных спектров и экспериментально полученных [24] на ядрах ^{57}Fe в сплавах железа, содержащих 0, 4, 8, 12 и 16 ат. % V.

Подобные исследования, а именно — вопросы, связанные с перераспределением атомов в объекте исследования в зависимости от тех или иных причин (таких, как термообработка, внутренние

напряжения, старение, усталость, легирование и так далее) являются, пожалуй, самыми основными при использовании в качестве объекта исследования сталей. При этом качественная информация практически всегда может быть получена из рассмотрения непосредственно формы мессбауэровского спектра, количественная — ограничивается лишь чувствительностью метода.

Исследования, проведенные в работе [25] по изучению эффекта Мессбауэра в разбавленных твердых растворах переходных элементов в железе, позволили получить значения эффективных полей на ядрах ^{57}Fe и значения величины изомерного сдвига линии с учетом вклада от первой и второй координационных сфер атомов железа. Эти измерения позволили установить, что влияние примесей Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt на вид мессбауэровских спектров незначительно, в то время как присутствие Ti, V, Cr, Mn, Mo, Re, W, Os в ближайшем координационном окружении резонансного ядра сильно сказывается на величине внутреннего эффективного магнитного поля на ядрах ^{57}Fe .

В работе [26] дан метод для описания распределения атомов в решетке бинарных сплавов и твердых растворов с небольшими концентрационными примесями на основе модели трехмерной решетки Изинга с учетом взаимодействия между атомами. Этот метод позволил разработать методику математической обработки мессбауэровских спектров сплавов, в которых присутствует ближний порядок, что является существенным развитием в решении вопросов изучения распределения атомов в таких системах по сравнению со схемой распределения Бернулли, наиболее широко используемой в настоящее время. Примененная к обработке мессбауэровских спектров поглощения α -твердого раствора Si в Fe (2 вес. % Si), такая методика позволила получить хорошее согласие теоретически рассчитанного спектра с экспериментальным и установить существование некоторого ближнего порядка в закаленном и отпущенном образцах, и, кроме того, дала возможность получить значения энергии смещения в первых двух координационных сферах резонансного ядра.

Глава XII

ЯДЕРНАЯ ГАММА-РЕЗОНАНСНАЯ ДИФРАКЦИЯ КАК МЕТОД СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА КРИСТАЛЛОВ

1. Основы теории резонансного рассеяния гамма-квантов

При исследовании резонансного рассеяния γ -квантов в кристалле существенным является то, что γ -кванты резонансных энергий будут рассеиваться резонансно только в тех узлах решетки, где находятся атомы, содержащие ядра соответствующего изотопа. В то же время все без исключения атомы решетки будут рассеивать падающее излучение на своих электронных оболочках подобно рассеянию обычных рентгеновских лучей. Таким образом, процесс рассеяния мессбауэровских γ -квантов пойдет по двум каналам: резонансному и релеевскому. Как впервые было показано в работах [1] и [2], оба эти канала рассеяния мессбауэровских γ -квантов когерентны между собой и могут интерферировать друг с другом.

Рассмотрим процесс рассеяния на мессбауэровском атоме, причем будем считать его неподвижным, чтобы не учитывать пока температурного фактора. Пусть излучение, падающее на атом, имеет спектральное распределение

$$A = A_0 \exp \left\{ -i\omega t \left[i(\omega_0 - \omega) + \frac{\Gamma_1}{2} \right]^{-1} \right\}, \quad (\text{XII.1a})$$

где ω_0 — центр частотного распределения, Γ_1 — ширина линии излучения на половине высоты частотного распределения.

Если центр спектрального распределения падающего излучения достаточно близок к резонансной частоте возбуждения ядра атома ω_1 (в пределах ширины линии), то рассеяние идет по двум каналам и вследствие когерентности процессов полная амплитуда рассеяния равна сумме парциальных амплитуд релеевского и резонансного рассеяний:

$$A' = A'_R + A'_r.$$

Причем амплитуда релеевского рассеяния (поскольку диапазон длин волн мессбауэровского излучения совпадает с диапазоном

длин волн рентгеновских лучей, используемых в структурном анализе) пропорциональна атомной амплитуде рассеяния: $A_R \sim f_R$, а амплитуда резонансного рассеяния соответственно пропорциональна ядерной амплитуде рассеяния и имеет следующую частотную зависимость:

$$A_r' \sim f_r 2\omega [\omega_1^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_2]^{-1}. \quad (\text{XII.16})$$

Полная относительная амплитуда рассеяния, таким образом, может быть записана в виде

$$\frac{A'}{A} = f_R \left[i(\omega_0 - \omega) + \frac{i\Gamma_1}{2} \right]^{-1} + f_r [\omega_1^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_2]^{-1} \times \\ \times \left[i(\omega_0 - \omega) + \frac{\Gamma_1}{2} \right]^{-1} 2\omega. \quad (\text{XII.2})$$

Тогда относительная интенсивность рассеяния соответственно равна:

$$\frac{\mathcal{J}}{\mathcal{J}_0} = \frac{|A'|^2}{|A|^2} = \sigma_R \left[(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{\Gamma_1^2}{4} \right]^{-1} + \\ + \sigma_r \left[(\omega_1 - \omega)^2 + \frac{\Gamma_2^2}{4} \right]^{-1} \left[(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{\Gamma_1^2}{4} \right]^{-1} + \\ + 2f_R f_r (\omega_1 - \omega) \left[(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{\Gamma_1^2}{4} \right]^{-1} \left[(\omega_1 - \omega)^2 + \frac{\Gamma_2^2}{4} \right]^{-1}, \quad (\text{XII.3})$$

где \mathcal{J}_0 — интенсивность падающего пучка γ -квантов. Таким образом, получаем, что при рассеянии мессбауэровских γ -квантов на атоме, содержащем резонансное ядро, полная интенсивность рассеяния состоит из трех слагаемых, первое из которых характеризует релеевское рассеяние, второе — резонансное рассеяние, третье представляет собой интерференционный член: $\mathcal{J} = \mathcal{J}_R + \mathcal{J}_r + \mathcal{J}_{\text{интерф}}$.

На рис. XII.1, а представлены частотные зависимости каждого из выше перечисленных членов выражения (XII.3). Очевидно, что спектральная интенсивность релеевского рассеяния в пределах ширины линии вблизи резонанса практически совпадает со спектром падающего излучения.

Спектральное распределение интенсивности ядерного резонансного рассеяния имеет два максимума, происхождение которых связано со сдвигом между резонансными частотами рассеивателя и источника. Это может быть как изомерный сдвиг, так и сдвиг линий испускания и рассеяния за счет доплеровской скорости, сообщаемой источнику или поглотителю. Наконец, интерференционный член имеет довольно сложный вид зависимости $\mathcal{J}_{\text{интерф}}(\omega)$, которая при $\omega = \omega_1$ меняет знак. Таким образом, $\mathcal{J}_{\text{интерф}}$ дает заметный вклад в интенсивность рассеяния при достаточной близости ω_0 и ω_1 , однако при $\omega_0 = \omega_1$ вклад от интерференционного члена равен нулю.

Поскольку при исследовании эффекта Мёссбауэра большой интерес представляют результаты измерений, показывающие зависимость интенсивности от частотного сдвига между линиями падающего и рассеянного излучений рассмотрим эти зависимости для каждого из членов выражения (XII.3), для чего проведем некоторые преобразования. Обозначим $2(\omega_0 - \omega)/\Gamma_2 = x$;

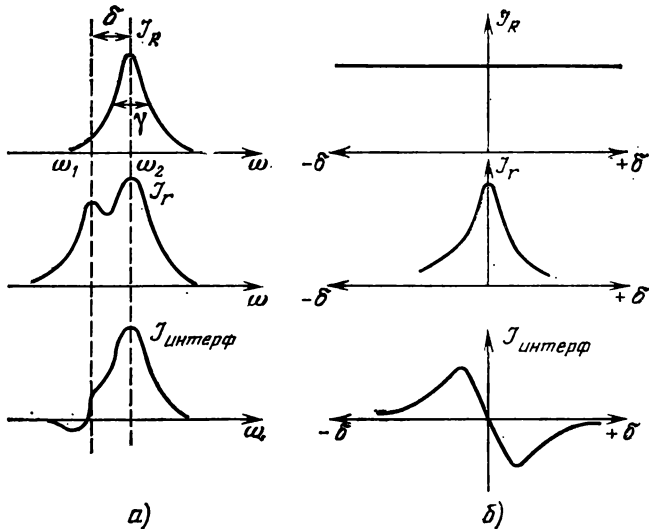


Рис. XII.4. Спектральное распределение слагаемых интенсивности дифракционной линии (а) и их зависимости от частотного сдвига (б).

$2(\omega_1 - \omega_0)/\Gamma_2 = \delta$ и $\Gamma_1/\Gamma_2 = \xi$. Тогда (XII.3) можно переписать в виде

$$\frac{\mathcal{J}(x)}{\mathcal{J}_0} = \frac{\sigma_R}{x^2 + \xi^2} + \frac{\sigma_r}{(x^2 + \xi^2)[(x + \delta)^2 + 1]} + \frac{2f_R f_r (x + \delta)}{(x^2 + \xi^2)[(x + \delta)^2 + 1]}. \quad (\text{XII.4})$$

Далее, проинтегрировав (XII.4) по x , получим

$$\frac{\mathcal{J}}{\mathcal{J}_0} = \frac{\pi}{\xi} \left\{ \sigma_R + \sigma_r \frac{1 + \xi}{(1 + \xi)^2 + \delta^2} + 2f_R f_r \frac{\delta}{(1 + \xi)^2 + \delta^2} \right\}, \quad (\text{XII.5})$$

где σ_R и σ_r — сечение релеевского и резонансного рассеяний соответственно. Анализ выражения (XII.5) показывает (см. рис. XII.4, б), что интенсивность релеевского рассеяния не зависит от разности частот падающего и рассеянного излучений, при $\delta \gg \Gamma_2$ интенсивность релеевского рассеяния будет такой же, как и вблизи резонанса. Распределение интенсивности резонансного рассеяния в зависимости от δ имеет вид лоренцевской кривой, а вклад интерференционного члена в полную интенсивность рассеяния имеет в зависимости от разницы частот ω_0 и ω_1 вид дисперсионной кривой. Максимальный вклад в интенсивность от интерферен-

рентгеновского члена $J_{\text{интерф}}^{\text{max}} = \pm \pi f_r f_R / 2$ наблюдается при $\delta_{\text{max}} = \pm [1 + (\Gamma_1/\Gamma_2)]$.

Таким образом, становится очевидным, что в экспериментах по исследованию резонансного рассеяния γ -квантов необходим точный учет формы спектральных распределений для всех членов, входящих в (XII.3). Техника эффекта Мёссбауэра позволяет легко разделить вклады от каждого члена в полную интенсивность рассеяния.

Выше мы вели наше рассмотрение, пользуясь моделью неподвижного мессбауэровского атома. Перейдем теперь к кристаллической решетке и рассмотрим, каким образом ведет себя ядерная амплитуда рассеяния при учете тепловых колебаний атомов и в том случае, когда уровни мессбауэровских атомов расщеплены из-за присутствия сверхтонких взаимодействий на ядре.

Итак, мы имеем два канала, по которым идет процесс рассеяния мессбауэровских квантов в кристалле. Релеевское рассеяние на электронных оболочках атома — процесс, при котором время взаимодействия γ -кванта с электроном $\tau_R \sim 10^{-18}$ с, что намного меньше характерных значений периода колебаний атома в решетке кристалла $\tau_{\text{реш}} \sim 10^{-13}$ с. Таким образом, за время, необходимое для поглощения и высвечивания γ -кванта электроном, атом не успевает сместиться на сколько-нибудь заметную величину из того положения, в котором произошло поглощение фотона, и рассеяние γ -квантов на электронных оболочках атомов представляет собой процесс, когда атомы находятся в некотором фиксированном неподвижном состоянии для каждого акта рассеяния. Таким образом, γ -кванты падающий и рассеянный когерентны между собой, а импульс $\hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ полностью передается всей решетке кристалла (здесь $\hbar\mathbf{k}$ и $\hbar\mathbf{k}'$ — соответственно импульсы падающего и рассеянного γ -квантов, а их векторная разность есть не что иное, как вектор \mathbf{H} обратного пространства).

Так как размеры атома соизмеримы с длиной волны λ мессбауэровского излучения, между волнами, рассеянными отдельными электронами, возникает разность фаз, что приводит к зависимости f_R от угла рассеяния ϑ и длины излучения λ . Тепловые колебания решетки как бы «размазывают» атом в пространстве, в результате чего зависимость f_R от угла рассеяния при изменении тепловых колебаний атома будет меняться (рис. XII.2, а). Температурный фактор, определяющий влияние тепловых колебаний атома на величину атомной амплитуды рассеяния f_R , равен известному фактору Дебая — Валлера при рассеянии рентгеновских лучей, который записывается обычно как

$$\exp(-2M) = \exp\left(-16\pi^2 \langle u_s^2 \rangle \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda}\right),$$

где $\langle u_s^2 \rangle = \frac{9\hbar^2}{mk\theta_m} \left(\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4}\right)$ — среднеквадратичное смещение атомов в решетке, $\Phi(x)$ — известная из теории теплоемкости функ-

ция Дебая, а Θ_m — среднее значение характеристической температуры, определяемое следующей зависимостью между Θ_l для продольных и Θ_t для поперечных волн:

$$3\Theta_m^2 = \Theta_l^2 + 2\Theta_t^2.$$

Ядерное резонансное рассеяние — процесс с характерными временами взаимодействия $\tau_r \sim 10^{-7} \div 10^{-9}$ с, что существенно больше периода колебания атомов в кристаллической решетке. В этом случае за время прошедшее между актами поглощения γ -кванта ядром и высвечивания, атом успевает сместиться в пространстве

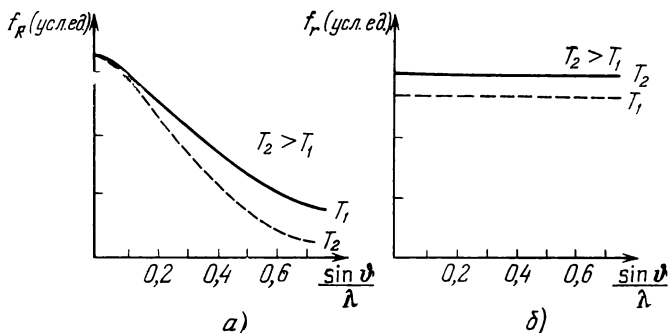


Рис. XII.2. Угловая и температурная зависимости атомной (а) и ядерной (б) амплитуд рассеяния.

настолько сильно, что между поглощенным фотоном и высвеченным уже не может существовать никакой корреляции. В результате для ядерной амплитуды рассеяния нет зависимости от угла рассеяния, а учет тепловых колебаний атомов в кристаллической решетке приводит к необходимости введения температурного фактора, равного произведению отдельных факторов для поглощения и испускания, каждый из которых пропорционален $\exp(-2M)$. Таким образом, зависимость ядерной амплитуды рассеяния от температуры имеет зависимость $f_r \sim \exp(-4M)$, откуда следует, что при повышении температуры рассеивателя значение f_r уменьшается (рис. XII, 2, б).

В том случае, когда ядерные уровни мессбауэровских атомов, рассеивающих γ -кванты кристалла, имеют сверхтонкую структуру, обусловленную магнитными или электрическими взаимодействиями ядра с окружающими его электронами, разрешенные мессбауэровские переходы имеют особенность, состоящую в существовании угловых зависимостей интенсивности компонент мессбауэровского спектра относительно направления сверхтонких полей на ядре. В результате, если в рассеивающем объекте имеются ядра с разными направлениями градиента электрического поля или внутреннего эффективного поля, то ядерная амплитуда рассеяния для таких ядер будет различна, что может привести к появлению

дополнительных максимумов рассеяния. Угловые зависимости электромагнитных ядерных переходов определяются мультипольностью излучения, так как для таких переходов должны выполняться законы сохранения момента импульса и четности. Следствием этого является переход от плосковолновых представлений к сферическим.

Впервые выражение, определяющее угловую зависимость ядерной амплитуды рассеяния f_r для случая магнитно-дипольного сверхтонкого расщепления уровней мессбауэровского ядра было получено в работе [3]. Дальнейшее развитие этих представлений позволили автору работы [4] получить выражение, представляющее в явном виде зависимость ядерной амплитуды рассеяния (угловую и энергетическую) для любых случаев сверхтонких взаимодействий. Ядерная амплитуда рассеяния монохроматических γ -квантов энергии E_{k_0} , падающих в направлении \mathbf{k}_0 и имеющих поляризацию σ_0 , после рассеяния в направлении \mathbf{k}_f с поляризацией σ_f имеет следующую энергетическую и угловую зависимость (относительно осей сверхтонкого взаимодействия):

$$f_r(E_{k_0}, \mathbf{k}_0, \mathbf{k}_f, z_i) = \frac{\Gamma_i}{2(2J_0 + 1)} \sum_{n, p} \frac{1}{E_{k_0} - E_1(n, p) + i\Gamma_0/z} \times \\ \times \sum_{m_i, m_g, m_a, m_b} \langle p | m_i \rangle^* \langle p | m_g \rangle \langle n | m_b \rangle^* \langle n | m_a \rangle \times \\ \times \langle m_a | \hat{\mathcal{H}}_1 | m_i \rangle \langle m_g | \hat{\mathcal{H}}_2 | m_b \rangle; \quad (\text{XII.6})$$

здесь суммирование ведется по всем возможным переходам между подуровнями системы; $E_1(n, p) = E_1 + E_n + E_p$ — резонансная энергия с учетом всех возможных магнитных (n) и электрических (p) сверхтонких взаимодействий, $\langle m_a | \hat{\mathcal{H}}_1 | m_i \rangle$ — член, характеризующий поглощение падающего γ -кванта системой, в результате чего ядро переходит из состояния, характеризуемого магнитным квантовым числом m_i , в состояние, характеризуемое m_a :

$$\langle m_a | \hat{\mathcal{H}}_1 | m_i \rangle = \sum_{L, \mu, \pi} \sum_M \langle 0\sigma_0 | LM\pi \rangle^* \times \\ \times D_{\mu M}^L(3 \rightarrow \mathbf{k}_0) \langle J_1 m_i L_\mu | J_0 m_a \rangle \langle J_1 \| L\pi \| J_0 \rangle. \quad (\text{XII.7})$$

Здесь L, π, J_1, J_0 — квантовые числа, характеризующие состояние системы при поглощении γ -кванта, $\langle J_1 m_i L_\mu | J_0 m_a \rangle \langle J_1 \| L\pi \| J_0 \rangle$ — протабулированные коэффициенты Клебша — Гордона, определяющие вклад различных волновых функций в состоянии системы, соответствующие определенным значениям квадрата полного момента проекции полного момента и квадрату момента [5], $(3 \rightarrow \mathbf{k}_0)$ — матрица вращения из произвольной системы 3 в систему \mathbf{k}_0 в углах Эйлера; $D_{\mu M}^L$ — D -функции вращения (функции Вигнера), преобразующие волновые функции в системе координат x, y, z к новой системе координат x', y', z' .

Член $\langle m_g | \hat{\mathcal{H}}_2 | m_b \rangle$ в выражении (XII.6) характеризует испускание γ -кванта при переходе системы из состояния с квантовыми числами J_1, m_b в состояние с числами J_0, m_g и имеющее вид

$$\langle m_g | \hat{\mathcal{H}}_2 | m_b \rangle = \sum_{L', \mu', \pi'} \sum_{M'} \langle 0\sigma_f | L' M' \pi' \rangle D_{\mu' M'}^{L'}(3 \rightarrow \mathbf{k}_f) \times \\ \times \langle J_0 m_g L' \mu' | J_1 m_b \rangle \langle J_0 \| L' \pi' \| J_1 \rangle. \quad (\text{XII.8})$$

Коэффициенты типа $\langle p | m_g \rangle$ определяются как собственные функции гамильтониана взаимодействия для каждого конкретного случая; $\mu, \mu' = \pm 1$ соответствуют право- и лево-вращающимся осцилляторам; $M, M' = \pm 1$ для право- и лево-кругополяризованных волн. В выражениях (XII.7) и (XII.8) величины $\langle 0\sigma_0 | LM\pi \rangle, \langle 0\sigma_f | L' M' \pi' \rangle$ определяют магнитные и электрические переходы системы.

Таким образом, очевидно, что поскольку для каждого конкретного перехода значение f_r имеет определенную величину, зависящую от угла между пучком γ -квантов и направлением внутренних сверхтонких взаимодействий, то мы имеем дело с набором значений ядерной амплитуды рассеяния.

В заключение этого параграфа отметим, что величина f_r также отражает поляризационные особенности разрешенных переходов и их зависимость от ориентации осей сверхтонких взаимодействий на ядрах мессбауэровских атомов.

2. Методика экспериментов по дифракции мессбауэровских гамма-квантов

В экспериментах по исследованию эффекта Мёссбауэра в схеме на рассеяние, в особенности при изучении дифракции мессбауэровских γ -квантов, удобно использовать так называемую фокусирующую схему в расположении источника, рассеивателя и детектора γ -квантов (рис. XII.3). Такая геометрия съемки позволяет получать наибольшее угловое разрешение. Наиболее часто используется схема фокусировки по Бреггу — Брентано, для чего в конструкции мессбауэровских дифрактометров удобно использовать рентгеновские гониометры типа ГУР.

Как и в исследованиях эффекта Мёссбауэра, в схеме на поглощение (спектроскопия) установки по исследованию дифракции γ -квантов подразделяются по типу задания относительной скорости движения источника и поглотителя: на дифрактометры ЯГР с постоянной скоростью и дифрактометры с постоянным ускорением. Выбор типа дифрактометра определяется характером конкретной экспериментальной задачи.

В мессбауэровском дифрактометре гамма-излучение от источника через систему коллимационных щелей попадает на исследуемый образец, рассеивается на нем и регистрируется детектором излучения.

Особенностью проведения экспериментов по исследованию дифракции мессбауэровских γ -квантов является требование применения источников γ -квантов большой мощности, так как скорость регистрации полезной информации в накопительном устройстве при проведении таких опытов существенно меньше, чем в экспериментах на поглощение.

В мессбауэровских дифрактометрах необходимо удовлетворять жестким требованиям в отношении коллимации первичного и отраженного пучков γ -квантов, хорошей защиты детектора от паразитного излучения (внешний фон, фон от источника за счет прямого прохождения γ -лучей от источника к детектору, рассеяние на деталях установки, фон от нерезонансного рассеяния γ -квантов источника в исследуемом образце) при соблюдении геометрии опыта. Детектор и регистрирующая аппаратура должны иметь минимальные собственные шумы. При этом следует отметить, что фон, вызываемый процессами, протекающими в образце, не может быть изменен. Конструкция коллиматоров, размер щелей, радиус гониометра выбирается из соображений получения достаточного разрешения и максимальной светосилы. Эксперименты, проводимые на дифрактометрах, описанных выше, позволяют анализировать интенсивности $\mathcal{I} = \mathcal{I}_R + \mathcal{I}_r + \mathcal{I}_{\text{интерф}}$ в следующих условиях и схемах опыта.

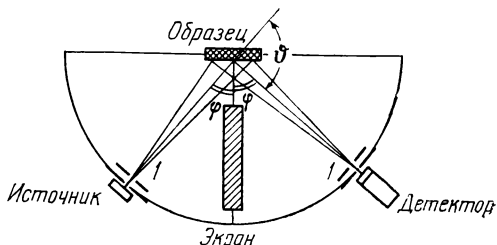


Рис. XII.3. Схема наблюдения углового распределения резонансного рассеяния γ -квантов (1 — система коллимационных щелей).

1. При неподвижном источнике и рассеивателе, расположенном под брегговским углом отражения к пучку падающих фотонов, исследуют дифракционные максимумы, полученные с одного рассеивателя на излучении разных по химическому составу источников, один из которых идентичен рассеивателю. В результате такого эксперимента получаем $\delta = 0$ и соответственно $\mathcal{I} = \mathcal{I}_R + \mathcal{I}_r$, а при $\delta \neq 0$ интенсивность $\mathcal{I} = \mathcal{I}_R$.

2. Если при неподвижных источнике и рассеивателе получать дифракционный максимум при $\delta = 0$ на одном и том же источнике, а концентрацию мессбауэровского изотопа менять в рассеивателе от $c = 0$ до $c = c_1$, то, как это будет ясно из следующего пункта, появляется возможность, регистрируя отражение, учитывать вклад в общую интенсивность рассеяния от \mathcal{I}_r . Сравнивая $F_{\text{эксп}}(H)$ и $F_c(H)$, можно находить кристаллографические плоскости, в которых располагаются ядра мессбауэровского изотопа.

3. Если источник имеет некоторую скорость движения относительно рассеивателя, то задаваемый таким образом доплеровский сдвиг скорости для линии испускания приводит к возможно-

сти в перечисленных выше случаях провести анализ береговского отражения по скоростям при неподвижном счетчике, установленном под береговским углом отражения. Меняя скорость движения источника в широких пределах, можно построить зависимость интенсивности рассеяния от сдвига линий ω_0 и ω_1 . При этом имеем дело с общим выражением для интенсивности рассеяния в рефлексе: $\mathcal{Y} = \mathcal{Y}_R + \mathcal{Y}_r + \mathcal{Y}_{\text{интерф}}$.

3. Применение резонансного рассеяния и дифракции гамма-квантов к расшифровке структуры кристаллов

Изучение вопросов, связанных с исследованием резонансного рассеяния γ -квантов кристаллами, послужило основой создания нового метода исследования структуры кристаллов — мессбауэрографии [6, В.7].

Известно, что электронная плотность кристалла согласно (I.12б) может быть представлена в виде ряда Фурье:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(x, y, z) = \frac{1}{V_{\text{яч}}} \sum_{h, k, l} F(\mathbf{H}) e^{-2\pi i(\mathbf{H}\mathbf{r})} = \\ = \frac{1}{V_{\text{яч}}} \sum_{h, k, l} F(\mathbf{H}) e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}, \quad (\text{XII.9})$$

где $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ — вектор обратной решетки, h, k, l — целые числа, пропорциональные индексам Мюллера, $V_{\text{яч}}$ — объем элементарной ячейки. Коэффициенты ряда (XII.9) являются структурными амплитудами и определяются выражением (I.22б). Положение максимумов функции (XII.9) электронной плотности соответствуют координатам атомов, а величины максимума определяет химическую характеристику атома — его порядковый номер, заряд.

Рентгено-, нейтроно- и электронографические методы позволяют находить квадраты модулей структурных амплитуд $|F(\mathbf{H})|^2$, называемые обычно структурными факторами, и далее $|F(\mathbf{H})|$, в которой содержатся данные об электронной плотности элементарной ячейки кристалла.

Вопросы интенсивности дифракционной картины кристалла были рассмотрены в гл. I, п. 14, где было показано, что при дифракции рентгеновских лучей в кристалле интенсивность картины складывается из интенсивности селективных отражений и диффузного фона.

В экспериментах по резонансному рассеянию γ -квантов изучаемый объект-рассеиватель обычно состоит из атомов различных сортов. Даже в том случае, когда рассеяние исследуется на чистом веществе, в решетке никогда не бывает стопроцентного содержания мессбауэровского изотопа (например, в природном железе на долю изотопа ^{57}Fe приходится лишь 2,17%), причем вследствие химиче-

ской неразличимости атомов разных изотопов в их расположении нет корреляции. Если на такой объект направить монохроматический пучок γ -квантов, то, как было показано в п. 1 настоящей главы, рассеяние идет по двум каналам: часть излучения рассеется на ядрах резонансного изотопа, а часть — испытает упругое рассеяние на электронных оболочках всех без исключения атомов в кристалле. Полная интенсивность дифракционной картины резонансного рассеяния в результате этого будет складываться из двух величин: интенсивности когерентного брегговского рассеяния и интенсивности некогерентного изотропного фона, возникающего в результате «беспорядка» в расположении мессбауэровских атомов по узлам решетки [7]:

$$Y = c(1 - c)|f_r|^2 \prod_{i=1}^3 N_i + |f_R + cf_r|^2 L(N_i); \quad (\text{XII.10})$$

здесь $L = \prod_{i=1}^3 \frac{\sin^2 \pi N_i h_i}{\sin^2 \pi h_i}$ — интерференционная функция Лауэ, c — концентрация мессбауэровского изотопа, N_i — количество рассеивающих частиц вдоль оси x_i , f_r — ядерная амплитуда резонансного рассеяния, f_R — атомная амплитуда релеевского рассеяния.

В выражении (XII.10) первый член описывает некогерентный изотропный фон, а второй член — интенсивность брегговского отражения.

Важным обстоятельством является прямая зависимость амплитуды ядерного резонансного рассеяния от концентрации c мессбауэровского изотопа. Амплитуда рассеяния монохроматических γ -квантов с длиной волны λ_0 на кристалле, содержащем наряду с обычными атомами атомы мессбауэровского изотопа, равна

$$F(hkl) = (f_R + cf_r) \sum_{i=1}^n \exp(ia_i) + \sum_{j=n+1}^N f_j \exp(ia_j), \quad (\text{XII.11})$$

где n — число позиций, которые могут занимать мессбауэровские атомы в элементарной ячейке из N атомов. Из выражения (XII.11) следует, что вследствие влияния изотопического состава образца на интенсивность брегговского максимума изменение концентрации c изотопа позволяет в широких пределах варьировать величину амплитуды ядерного рассеяния, в то время как амплитуда релеевского рассеяния будет оставаться постоянной. Это обстоятельство дает возможность подойти к решению фазовой проблемы структурного анализа кристаллов [6], смысл которой изложен во Введении, п. 7.

Из зависимости (XII.16) следует, что вблизи резонанса ядерная амплитуда рассеяния становится комплексной величиной:

$$f_r = f' + if''.$$

Интенсивность отражения соответственно будет равна

$$\mathcal{Y} = \mathcal{Y}_r + \mathcal{Y}_R + 2(f_R + cf_r) \sum_{i,j} f_i \cos \delta_{i,j}, \quad (\text{XII.12})$$

где

$$\mathcal{Y}_r = (f_R + cf_r)^2 \left\{ \left(\sum_{i=1}^n \cos \alpha_i \right)^2 + \left(\sum_{j=n+1}^N \sin \alpha_j \right)^2 \right\},$$

$$\mathcal{Y}_R = \left(\sum_{j=n+1}^N f_j \cos \alpha_j \right)^2 + \left(\sum_{j=n+1}^N f_j \sin \alpha_j \right)^2.$$

Пусть имеется два образца-рассеивателя с разной концентрацией с мессбауэровского изотопа, причем мессбауэровские атомы образуют centrosymmetricкую конфигурацию в неcentrosymmetricном кристалле. Тогда структурные амплитуды рассеяния для рассматриваемых образцов будут иметь вид

$$F_1(hkl) = (f_R + c_1 f_r) \sum_{i=1}^n \cos \alpha_i + \sum_{j=n+1}^N f_j \exp(i\alpha_j),$$

$$F_2(hkl) = (f_R + c_2 f_r) \sum_{i=1}^n \cos \alpha_i + \sum_{j=n+1}^N f_j \exp(i\alpha_j),$$

а интенсивности отражений соответственно запишутся в виде

$$\mathcal{Y}_1 = \mathcal{Y}_R + (f_R + c_1 f_r)^2 \left(\sum_{i=1}^n \cos \alpha_i \right)^2 + 2(f_R + c_1 f_r) \sum_{i,j} f_j \cos \alpha_i \cos \alpha_j, \quad (\text{XII.13a})$$

$$\mathcal{Y}_2 = \mathcal{Y}_R + (f_R + c_2 f_r)^2 \left(\sum_{i=1}^n \cos \alpha_i \right)^2 + 2(f_R + c_2 f_r) \sum_{i,j} f_j \cos \alpha_i \cos \alpha_j. \quad (\text{XII.13б})$$

Вычитая (XII.13б) из (XII.13а), получаем

$$\Delta \mathcal{Y} = (c_1 - c_2) f_r \sum_{i=1}^n \cos \alpha_i \{ [2f_R + f_r(c_1 + c_2)] \times \\ \times \sum_{i=1}^n \cos \alpha_i + 2 \sum_{j=n+1}^N f_j \cos \alpha_j \}, \quad (\text{XII.14})$$

откуда

$$\sum_{j=n+1}^N f_j \cos \alpha_j = \frac{\Delta \mathcal{Y} - (c_1 - c_2) f_r [2f_R + f_r(c_1 + c_2)] \left(\sum_{i=1}^n \cos \alpha_i \right)^2}{2f_r (c_1 - c_2) \sum_{i=1}^n \cos \alpha_i}. \quad (\text{XII.15})$$

Из (XII.15) следует, что как только становятся известными координаты мессбауэровских атомов, сразу же можно определить значение $\sum_{j=n+1}^N f_j \cos \alpha_j$ по величине и по знаку. Однако структуру

кристалла определить пока что нельзя, так как вычисленному значению косинуса, соответствуют еще два значения фазы: α и $-\alpha$.

Если рассмотреть взаимное расположение векторов F_1 и F_2 на комплексной плоскости (рис. XII.4, а), то становится очевидным, что возможны две комбинации векторов F_1 и F_2 , удовлетворяющие условию: $|\Delta F| = |F_1| - |F_2|$ и $\text{tg } \alpha = \Delta F''/\Delta F'$, что отвечает двум разным фазам.

Следовательно, задача, упрощаясь, все еще остается неразрешенной. В рассматриваемом centrosимметричном расположении

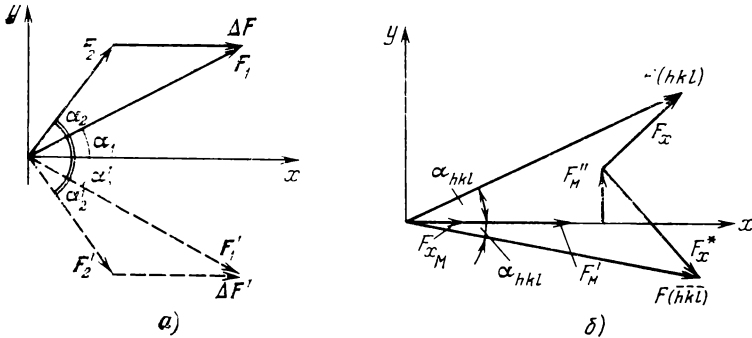


Рис. XII.4. Определение начальной фазы (а) из сопоставления структурных амплитуд двух образцов с различной концентрацией мессбауэровского изотопа; б) при комплексном значении фактора ядерного рассеяния $F(hkl)$.

мессбауэровских атомов разность $\Delta F = F_1 - F_2$ — действительная величина и вектор ΔF параллелен оси x , поэтому не только $|F_1| = |F_1'|$ и $|F_2| = |F_2'|$, но и фазы этих векторов равны и противоположны по знаку. Имеем, таким образом, два возможных значения амплитуды:

$$F(hkl) = |F| \exp(i\alpha_{hkl}) \quad \text{и} \quad F(hkl) = |F| \exp(-i\alpha_{hkl}),$$

складывая которые, получаем члены для построения двоянного ряда Фурье, не зависящего от знака фазы α :

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_{\text{яч}}} \sum_{h, k, l} |F| \cos \alpha_{hkl} \cos \alpha_j.$$

Этот ряд описывает наложение прямой и сопряженной структур, выделение же истинных положений атомов может быть проведено на основании кристаллохимических данных.

Можно воспользоваться другим путем. Известно, что при значении ω , близком к ω_0 , ядерная амплитуда рассеяния становится комплексной величиной. Тогда, если найти значение структурной амплитуды для отражения от плоскости (hkl) и для отражения от

плоскости $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, будем иметь

$$F(hkl) = (f_R + f'_r + if''_r) \sum_{i=1}^n \cos \alpha_i + \sum_{j=n+1}^N f_j \exp(i\alpha_j), \quad (\text{XII.16})$$

$$F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = (f_R + f'_r + if''_r) \sum_{i=1}^n \cos \alpha_i + \sum_{j=n+1}^N f_j \exp(-i\alpha_j). \quad (\text{XII.17})$$

Видно, что $F(hkl)$ и $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ не являются комплексно-сопряженными (см. рис. XII.4, б), и правило Фриделя в этом случае нарушается. Интенсивности отражений от плоскости (hkl) и $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ будут равны:

$$\mathcal{I}(hkl) = \{(f_R + f'_r) \sum_{i=1}^n \cos \alpha_i + \sum_{j=n+1}^N f_j \cos \alpha_j\}^2 + \{f''_r \sum_{i=1}^n \cos \alpha_i + \sum_{j=n+1}^N f_j \sin \alpha_j\}^2, \quad (\text{XII.18})$$

$$\mathcal{I}(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = \{(f_R + f'_r) \sum_{i=1}^n \cos \alpha_i + \sum_{j=n+1}^N f_j \cos \alpha_j\}^2 + \{f''_r \sum_{i=1}^n \cos \alpha_i - \sum_{j=n+1}^N f_j \sin \alpha_j\}^2. \quad (\text{XII.19})$$

Далее, вычитая из (XII.19) выражение (XII.18), получаем

$$\sum_{j=n+1}^N f_j \sin \alpha_j = [\mathcal{I}(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) - \mathcal{I}(hkl)] (4f''_r \sum_{i=1}^n \cos \alpha_i)^{-1}. \quad (\text{XII.20})$$

Таким образом, если в правой части уравнения (XII.20) все величины известны, то ряд $\sum_{j=n+1}^N f_j \sin \alpha_j$ определяется и по величине и по знаку. Фаза находится из геометрических соображений (см. рис. XII.4б) и равна

$$\alpha_{hkl} = \arcsin \left\{ \left(\sum_{j=n+1}^N f_j \sin \alpha_j + f''_r \sum_{i=1}^n \cos \alpha_i \right) (|F(hkl)|)^{-1} \right\}.$$

Однако и в этом случае фаза может иметь два значения: α и $\pi - \alpha$. Сопоставив полученные здесь значения фаз со значениями, полученными при анализе симметрической части структурной амплитуды, можно получить единственное решение для фазы, которое и определяет действительные координаты атомов в структуре.

Рассмотренные здесь пути решения фазовой проблемы структурного анализа представляют собой «резонансный аналог» используемых в практике рентгеновского структурного анализа, метода изоморфных замещений и метода аномальной дисперсии.

Вообще, говоря о возможности применения резонансного рассеяния к расшифровке кристаллической структуры, надо отметить, что здесь могут быть выбраны самые различные пути и подходы к решению проблемы, возможно, менее трудоемкие, чем опи-

санные выше. В частности, любые вариации вклада в общую интенсивность брегговского максимума от интерференционного члена, как видно из (XII.12), дает информацию о фазе α .

В качестве конкретного примера применения резонансного рассеяния γ -квантов к прямому определению фазы структурного фактора можно привести результаты работы [8], в которой были определены фазы отражений (020) и (040) для монокристалла $K_3Fe(CN)_6$. В результате проведенных исследований было получено, что фаза α_0 (020) = $-2,5^\circ$, а для α_0 (040) = -10° . Известно, что в структуре $K_3Fe(CN)_6$ фазы α_0 (020) = 0, α_0 (040) = 0. Поскольку экспериментальные результаты в пределах ошибки проведенного эксперимента показывали хорошее соответствие расчету, проведенному на известной структуре, авторы делают заключение о возможности применения резонансного рассеяния к определению фаз структурных амплитуд.

Применение резонансного рассеяния γ -квантов к расшифровке конкретных кристаллических структур в настоящее время находится в стадии становления. Однако можно предположить, что мессбауэрография найдет свое место среди современных методов исследования кристаллической структуры и, прежде всего, в применении к расшифровке структур сложных биологических объектов и молекулярных кристаллов.

4. Применение резонансного рассеяния и дифракции гамма-квантов к определению магнитной и электрической структуры кристаллов

Как было показано в п. 1 настоящей главы, ядерная амплитуда рассеяния f_r существенно зависит от угла между пучком падающих γ -квантов и направлением сверхтонких полей на мессбауэровских ядрах. Такая зависимость позволяет использовать резонансное рассеяние для изучения магнитной и электрической структуры кристаллов.

В настоящее время основным методом, позволяющим устанавливать спиновую структуру кристаллов, является магнитная нейтронография. В качестве примера возможного использования резонансного рассеяния для решения магнитной структуры приведем результаты, полученные в работе [4].

Магнитная структура интерметаллического соединения $FeSn$ была исследована нейтронографическим методом [9], где было установлено, что у антиферромагнетика ($T_N = 100^\circ C$) $FeSn$ элементарная магнитная ячейка вдвое больше кристаллической (рис. XII.5), а магнитные моменты располагаются в базисных плоскостях ферромагнитно. Соседние c -плоскости при этом имеют антипараллельную ориентацию магнитных моментов. Однако поскольку относительная интенсивность отражений $\left(10 \frac{1}{2}\right)$ и $\left(11 \frac{1}{2}\right)$, вычисленных для двухвозможных направлений ориентации спинов

в плоскостях c , отличаются незначительно, нейтронографический дифракционный анализ не дает однозначного ответа на вопрос, в каком направлении, $[100]$ или $[210]$, ориентированы магнитные моменты в структуре FeSn. Проведенный расчет структурных амплитуд $F(h:l:l)$ для резонансного рассеяния γ -квантов на ядрах ^{57}Fe в структуре FeSn при направлении внутреннего эффективного поля на ядрах железа, перпендикулярном к направлению градиента электрического поля, показал, что различие спектров мессбауэровской дифракции весьма существенно. Это позволит при

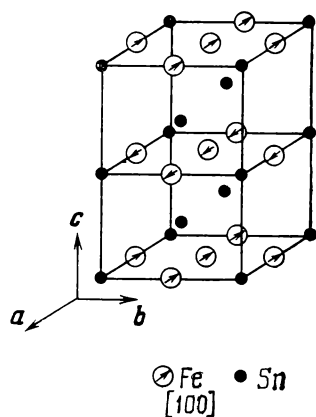


Рис. XII.5. Магнитная структура FeSn.

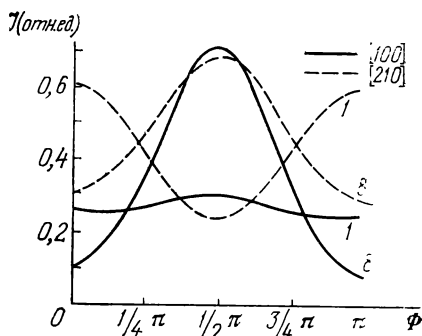


Рис. XII.6. Теоретически рассчитанное угловое распределение интенсивности отражения (440) для разной ориентации магнитного момента при дифракции резонансных γ -квантов в FeSn ($T = 330^\circ \text{K}$).

анализе экспериментального спектра дать однозначный ответ об ориентировке магнитных моментов в плоскостях c .

На рис. XII.6 приведены теоретические результаты расчета относительных интенсивностей двух крайних компонентов ($1, \delta$) мессбауэровского спектра в структурном отражении (440) в зависимости от ориентации монокристалла для двух возможных направлений магнитного упорядочения магнитных моментов на атомах железа в структуре FeSn. Вопросы, связанные с возможностью определения упорядочения магнитных моментов атомов в кристаллической решетке по характеру упорядочения ядерных магнитных моментов, обсуждаются в работе [10].

Поскольку «мессбауэровская среда» оказывается нетождественной и неизотропной для волн разной поляризации, а параметры такой среды существенно зависят от типа магнитной структуры или параметров градиента электрического поля на ядрах, то исследование интерференции волн различных поляризаций, рассеянных резонансными ядрами в различных положениях в элементар-

ной ячейке кристалла, дает уникальную возможность определять координаты резонансных ядер в элементарной ячейке и находить ориентацию магнитных моментов атомов [11, 12].

В работе [13] было проведено изучение дифракции мессбауэровского γ -излучения с энергией 35,6 кэВ в монокристалле теллура (структура теллура была обсуждена ранее в гл. XI). Предварительные исследования монокристалла естественного изотопического состава с отражающей поверхностью параллельной плоскостям (0003) (т. е. перпендикулярной к оси c кристалла), проведенные на рентгеновском дифрактометре, показали отсутствие каких бы то ни было рефлексов отражения в окрестности углов, соответствующих положению максимумов отражения 0001 и 0002, которые являются запрещенными для монокристалла теллура, в то время как для K_{α_1} , K_{α_2} и K_{β} излучения Мо присутствовали отражения 0003 (рис. XII.7).

Исследование углового распределения мессбауэровского γ -излучения, рассеянного в монокристалле Те, позволило обнаружить чисто ядерные дифракционные максимумы (рис. XII.8), обусловленные резонансным рассеянием γ -квантов на кристаллографически эквивалентных атомах теллура с различным направлением главных осей тензора градиента электрического поля на ядрах.

Появление рефлексов отражения с индексами 0001 и 0002 связано с тем, что в этом случае структурная амплитуда рассеяния $F(H)$ может быть представлена в виде (I.226), т. е. имеется член, описывающий чисто ядерный вклад в интенсивность дифракционного максимума.

Координаты атомов теллура в элементарной ячейке:

$$z = 3, \quad x = 0,269, \quad \begin{pmatrix} x & 0 & \frac{1}{3} \\ 0 & x & \frac{2}{3} \\ \bar{x} & \bar{x} & 0 \end{pmatrix}.$$

Амплитуда отражений 000 l для рэлеевского рассеяния будет:

$$F(000l) = f_{Te} \left[\cos \frac{2\pi l}{3} + \cos \frac{4\pi l}{3} + \cos 2\pi l \times 0 \right],$$

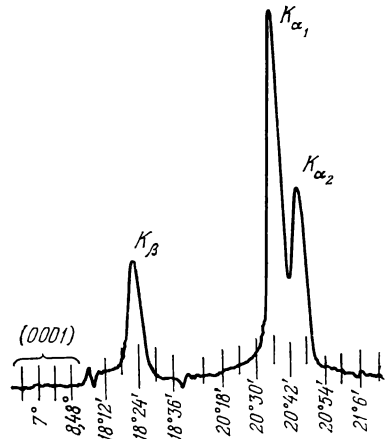


Рис. XII.7. Дифрактограмма монокристалла теллура, полученная на K -излучении Мо.

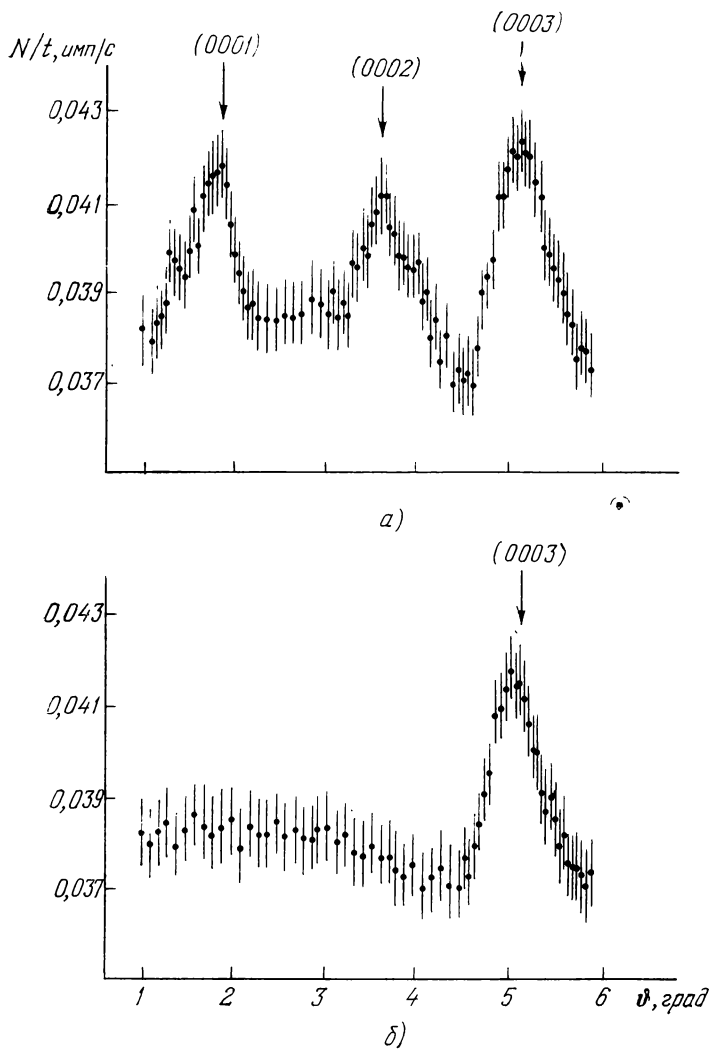


Рис. XII.8. Дифрактограмма монокристалла теллура при резонансном рассеянии γ -квантов (*a*); тот же образец при исключенном механизме ядерного резонансного рассеяния (*b*).

откуда $F(0001) = 0$, $F(0002) = 0$, а $F(0003) = 3f_{Te}$. Для отражений 0001 и 0002 вклад в структурную амплитуду от чисто ядерного рассеяния, зависящего от ориентировки осей градиента электрического поля и падающих гамма-квантов, будет соответственно равен:

$$F(0001) = f_{q_1} \left(-\frac{1}{2} \right) + f_{q_2} \left(-\frac{1}{2} \right) + f_{q_3},$$

$$F(0002) = f'_{q_1} \left(-\frac{1}{2} \right) + f'_{q_2} \left(-\frac{1}{2} \right) + f'_{q_3},$$

где f_{q_i} — ядерная амплитуда рассеяния для каждого i -го неэквивалентного атома.

При исключении ядерного резонансного механизма рассеяния, когда скорость движения источника $v > v_0$, ядерные квадрупольные максимумы 0001 и 0002 отсутствуют (см. рис. XII.8, б), остается только один рефлекс 0003, соответствующий чисто релеевскому рассеянию.

5. Симметрия внутрикристаллических сверхтонких взаимодействий в кристалле

При учете физических свойств узлов кристаллической решетки симметрия ее в классическом представлении групп симметрических преобразований понижается, поэтому чтобы отразить симметрию решетки с учетом физических или геометрических свойств.

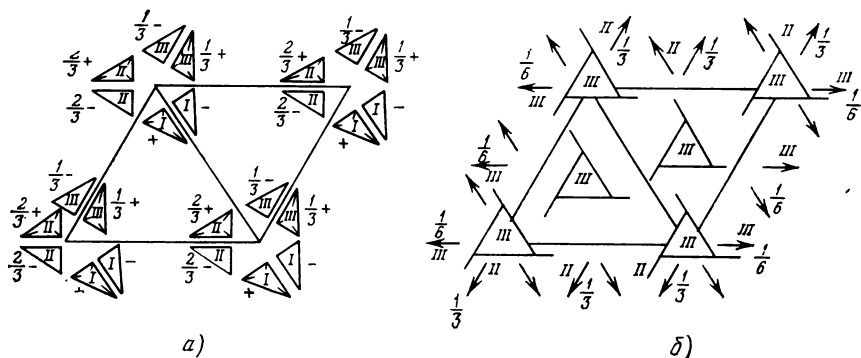


Рис. XII.9. Проекция трехцветной пространственной группы решетки ГЭП в монокристалле Те, исследованного методом резонансного рассеяния γ -квантов: а) набор элементов симметрии; б) система эквивалентных точек в группе $P(3(3)2(2))^{(6)}$.

узлов, пользуются обычно понятиями антисимметрии [14] и цветной симметрии [15].

Получаемая из исследований эффекта Мессбауэра в кристаллах информация об ориентации главных осей градиента электрического поля на ядрах мессбауэровского изотопа или направлении

внутренних эффективных полей на резонансных ядрах, как показано в [16], требует для описания свойств кристалла привлечения цветных групп симметрии. На рис. XII.9 представлена проекция трехцветной пространственной группы решетки градиента электрического поля (ГЭП) в монокристалле Те, исследованного методом ядерного резонансного рассеяния γ -квантов. Точечная кристаллографическая группа, с помощью которой строится пространственная группа $P3_121$ решетки теллура, есть 32. Соответствующая ей цветная точечная группа — шестичцветная $(3^{(3)}2^{(2)})^{(6)} = (3^{(3)}2^{(2)}) \otimes 1$. В действительности решетка с учетом распределения градиентов электрического поля в теллуре оказывается трехцветной, так как атомы теллура находятся в частных положениях на осях второго порядка, а соответствующая пространственная группа B с нецветными трансляциями — $P3_1^{(3)}21$.

Рассматриваемая симметрия соответствует скалярному локальному преобразованию симметрии в расширенной системе кристалл плюс поле излучения. Локальное векторное преобразование дает возможность описывать симметрию магнитных полей на ядрах мессбауэровских атомов, а комбинация этих преобразований — комбинированные сверхтонкие взаимодействия на резонансных ядрах.

ЛИТЕРАТУРА

Литература к введению

1. *Жданов Г. С.* Проблемы физики и химии твердого тела.— В сб. «Физика и химия твердого тела».— М.: Изд-во МГУ.—1979.
2. *Жданов Г. С.* Основы рентгеновского структурного анализа.— М. —Л.: Гостехиздат, 1940.
3. *Иверонова В. И., Ревкевич Г. П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей. 2-е изд., доп.— М.: МГУ, 1978.
4. *Будак Б. М., Фомин С. В.* Кратные интегралы и ряды.— М.: Наука, 1965, гл. II.
5. *Бюржер М.* Структура кристаллов и векторное пространство.— М.: ИЛ, 1961.
6. *Липсон Г., Кокрен В.* Определение структур кристаллов.— М.: ИЛ, 1956.
7. *Кузьмин Р. Н., Жданов Г. С.*— Acta Cryst., 1968, 24, 10.
8. *Мильбурн Г.* Рентгеновская кристаллография.— М.: Мир, 1975.
9. *Брэгг У. Г., Брэгг У. Л.* Рентгеновские лучи и строение кристаллов.— М.—Л.: Госиздат, 1929.
10. а) *Пинскер Э. Г.* Дифракция электронов.— М.: Изд-во АН СССР. 1949.
б) *Вайнштейн Б. К.* Структурная электронография.— М.: Изд-во АН СССР. 1956.
11. *Бэкон Дж.* Дифракция нейтронов.— М.: ИЛ, 1957;— УФН, 1963, 81, 335.
12. *Шубников А. В., Копчик В. А.* Симметрия в науке и искусстве.— М.: Наука, 1972.
13. *Вертхейм Г.* Эффект Мёссбауэра.— М.: Мир, 1966.

Литература к главе I

1. *Ильин В. А., Позняк Э. Г.* Основы математического анализа, ч. II, гл. 10.— М.: Наука, 1973.
2. *Горелик Г. С.* Колебания и волны.— Л.— Гостехиздат, 1950.
3. *Жданов Г. С.* Физика твердого тела.— М.: Изд-во МГУ, 1961.
4. *Миркин Л. И.* а) Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов.— М.: Физматгиз, 1961.
б) Рентгеноструктурный анализ/Справочное руководство. Получение и измерение рентгенограмм.— М.: Наука, 1976. в) Рентгеноструктурный анализ/Справочное руководство. Индексирование рентгенограмм.— М.: Наука, 1980.
5. *Ландсберг Г. С.* а) Оптика.— Изд. 4-е.— М.: Гостехиздат, 1957. б) То же. Изд. 5-е.— М.: Наука, 1976.
6. *Вуд Р.* Физическая оптика.— Л.— М.: ОНТИ, 1936.
7. *Янке Е., Эмде Ф.* Таблицы функций.— М. Л.— Гостехиздат, 1948.
8. *Pattison P., Williams B.* Fermi surface parameters from the Fourier analysis of Compton profiles.— Sol. St. Comm. 1976, 20, 585.

Литература к главе II

1. а) *Бухгольц Н. Н.* Основной курс теоретической механики, ч. I.— Изд. 7-е.— М.: Физматгиз, 1967, с. 153.
б) *Ольховский И. И.* Курс теоретической механики для физиков.— Изд. 2-е.— М.: Изд-во МГУ, 1974, с. 168.
2. *Шубников А. В.* Симметрия и антисимметрия конечных фигур.— М.: Изд-во АН СССР, 1951.
3. *Най Дж.* Физические свойства кристаллов.— М.: ИЛ, 1960.
4. *Вульф Г. В.* Симметрия и ее проявление в природе.— М.: ГИЗ, 1919.
5. а) *Уманский М. М., Золина Э. К.* Сборник задач по рентгеноструктурному анализу.— М.: Изд-во МГУ, 1975.
б) *International Tables for X-ray crystallography.*— Kinoch Press. Birmingham. 1965, v. I.
6. *Глокер Р.* Рентгеновские лучи и испытание материалов.— Л.— М.: ГИТТЛ, 1932.
7. *Белов Н. В.* В кн.: Труды Ин-та кристаллографии АН СССР.— М., 1951, т. 6, с. 25.
8. *Делоне Б. Н.* и др. Математические основы структурного анализа кристаллов. М.—Л.: ОНТИ, 1934.
9. *Жданов Г. С., Поспелов В. А.*— ЖЭТФ, 15, 709, 1945.

Литература к главе III

1. а) *Гайтлер В.* Квантовая теория излучения.— М.: ИЛ, 1956.
б) *Мотт Н. Ф., Джесси Г.* Теория атомных столкновений.— М.— Л.: ОНТИ, 1936.
2. *Компанеев А. С.* Теоретическая физика.— М.: Гостехиздат, 1957, с. 176.
3. *Джеймс Р.* Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей.— М.: ИЛ, 1950, с. 129.
4. *Кристи Р., Питти А.* Строение вещества: введение в современную физику.— М.: Наука, 1969, с. 133.
5. *Бэкон Дж.* Дифракция нейтронов.— М.: ИЛ, 1957, с. 26.
6. *Юз Д.* Нейтронная оптика.— М.: ИЛ, 1955, с. 113.

Литература к главе IV

1. *Иверонова В. И., Ревкевич Г. П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей.— 2-е изд., доп.— М.: Изд-во МГУ, 1978.
2. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов.— М.: Физматгиз, 1961.
3. *Джеймс Р.* Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей.— М.: ИЛ, 1950.
4. *Жданов Г. С.* Основы рентгеновского структурного анализа.— М.—Л.: Гостехиздат, 1940.

Литература к главе V

1. *Джеймс Р.* Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей.— М.: ИЛ, 1950.
2. *Иверонова В. И., Ревкевич Г. П.* Теория рассеяния рентгеновских лучей.— 2-е изд., доп.— М.: Изд-во МГУ, 1978.
3. *Кривоглаз М. А.* Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами.— М.: Наука, 1967.
4. *Бустер У.* Диффузное рассеяние рентгеновских лучей в кристаллах.— М.: ИЛ, 1963.
5. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела.— М.: Наука, 1978.
6. *Жданов Г. С.* Физика твердого тела.— М.: Изд-во МГУ, 1960.
7. *Чуистов К. В.* Модулированные структуры в стареющих сплавах.— Киев: Наукова думка, 1975.
8. *Багаряцкий Ю. А.* Кристаллография, 1958, 3, вып. 5, 578.

9. Багаряцкий Ю. А.— ДАН СССР, 1953, 92, вып. 6, 1157.
10. Тяпкин Ю. Д., Багаряцкий Ю. А.— ДАН СССР, 1958, 122, вып. 5, 806; Кристаллография, 1957, 2, 419.
11. Daniel V., Lipson H.— Proc. Roy. Soc., 1943, A181, 368; 1944, A182, 378.
12. Джибути М. В., Тяпкин Ю. Д.— Кристаллография, 1968, 13, вып. 2, 307.
13. Кокорин В. В., Чуистов К. В.— Укр. физ. журн. 1968, 13, вып. 9, 1461.
14. Кокорин В. В., Чуистов К. В.— ФММ, 1969, 27, вып. 5, 804.

Литература к главе VI

1. Guinier A., Fournet A. Small Angle Scattering of X-Rays.— N— Y., 1955.
2. Шпольский Э. В. Атомная физика.— М.: Наука, 1974.
3. Уманский М. М. Аппаратура рентгеноструктурных исследований.— М.: Физматгиз, 1960.
4. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов.— М.: Физматгиз, 1961; Рентгеноструктурный анализ./Справочное руководство.— М.: Наука, 1976.
5. Handbook of X-rays/Ed. E. F. Kaelble.— N— Y., Mc Graw-Hill, 1967.
6. Жданов Г. С. Основы рентгеновского структурного анализа.— М.— Л.: Гостехиздат, 1940.
7. Бургер М. Рентгеновская кристаллография.— М.: ИЛ, 1948.
8. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии.— М.: ИЛ, 1961.
9. Липсон Г., Стилла Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм.— М.: Мир, 1972.
10. а) Хейкер Д. М. и др. Рентгеновская дифрактометрия.— М.: Физматгиз, 1963.
б) Хейкер Д. М. Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов.— Л.: Машиностроение, 1973.

Литература к главе VII

1. Уманский М. М. Аппаратура рентгеноструктурных исследований.— М.: Физматгиз, 1960.
2. Уманский М. М., Хейкер Д. М.— ПТЭ, 1971, № 3, с. 7.
3. Уманский М. М. Методические указания к работам в спецпрактикуме по рентгеноструктурному анализу.— М.: Изд-во МГУ, 1974.
4. Аппараты для рентгеновского анализа: Аннотированный перечень на 1975 г.— Л. 1975.
5. Хейкер Д. М. и др. Рентгеновская дифрактометрия.— М.: Физматгиз, 1963.
а) Хейкер Д. М. Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов.— Л.: Машиностроение, 1973.
6. Уманский М. М., Хейкер Д. М., Комяк Н. И. и др.— АМРА, 1967, № 1, 5.
7. Хейкер Д. М., Лубе Э. Л., Миренский А. В. и др.— АМРА, 1968, № 3, 130.
8. Григорьев Ю. С., Евграфов А. А., Соскин Э. Е., Фрейцис Г. Д.— АМРА, 1974, № 13, 3.
9. Лебедев В. И. и др.— АМРА, 1967, № 1, 38.
10. Финкель В. А. Высокотемпературная рентгенография металлов.— М.: Металлургия, 1968; Низкотемпературная рентгенография металлов.— М.: Металлургия, 1971.
11. Бредли К. Применение техники высоких давлений при исследованиях твердого тела.— М.: Мир, 1972.
12. Уманский М. М. АМРА, 1970, № 7, 36.
13. Бойко А. А., Косицын В. М., Акназаров С. Х. АМРА, 1974, № 15, 66.
14. Бойко А. А., Горбатый Л. В. и др.— АМРА, 1972, № 10, 29.

15. Техническое описание камеры «СРУОЕХ» (техн. паспорт прибора.)
16. Бойко А. А., Зубенко В. В. и др.— АМРА, 1972, № 10, 22.
17. Зубенко В. В., Крапц Б. Г., Уманский М. М.— Кристаллография, 1966, № 2, 311.
а) Зубенко В. В., Мясников Ю. Г. и др.— АМРА, 1970 № 7, 54.
18. Дейно С. М., Зубенко В. В., Уманский М. М., Финкельштейн Ю. Н.— АМРА, 1975, № 16, 131.
19. Степанцев С. В., Зубенко В. В.— АМРА, 1973, № 12, 110.
20. Руманс К., Структурные исследования некоторых окислов и других халькогенидов при нормальных и высоких давлениях.— М.: Мир, 1969.
21. Kolobyanina T. N., Kabalkina S. S., Vereshchagin L. F., Losev V. G.— High Temperatures — High Pressures, 1972, 4, 207.
22. Левитский Б. М., Мартынюк Ю. А. Действие ядерных излучений на материалы.— М.: Изд-во АН СССР. 1962; АМРА, 1967, № 1, 18.
23. Хириш П., Хови А., Николсон Р., Пэйли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов.— М.: Мир, 1968.
24. Бэкон Дж. Дифракция нейтронов.— М.: ИЛ, 1957; УФН, 1963, 81, 335.

Литература к главе VIII

1. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов.— М.: Физматгиз, 1961.
2. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов.— М.: Госгеолгиздат, 1957.
3. Горелик С. С., Расторгуев Л. А., Скаков Ю. Л. Рентгенографический и электрографический анализ.— М.: Металлургия, 1970.
4. Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ.— М.: Изд-во МГУ, 1976.
5. Тейлор А. Рентгеновская металлография.— М.: Металлургия, 1965.
6. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns./NBS Monograph, Section 12, 1975.
7. а) Johnson G. G., Vand V.,— Industrial and Engineering Chemistry, 1967, Б9, 19.
б) Бурова Е. М. и др.— ДАН СССР, 1977, 232, 1066.
8. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии.— М.: ИЛ, 1961.
9. Багаряцкий Ю. А. Физика металлов и металловедение, 1955, 1, 316.
10. Илюшин А. С., Захарова М. И.— Кристаллография, 1971, 16, 1044; 1975, 20, 567..
11. Бойко А. А.— АМРА, 1968, 3, 225.
12. Бойко А. А.— Кристаллография, 1969, 14, 561.
13. Жданов Г. С.— Физика твердого тела.— М.: Изд-во МГУ, 1962.
14. Бажанова Н. В., Илюшин А. С., Кадомцева А. М. и др.— Кристаллография, 1976, 21, 339.
15. Kobayashi J., Uesu Y., Mizutani T., Enomoto Y.— Phys. Stat. Sol. (a), 1970, 3, 63.
16. Струков Б. А., Сонин В. А. Введение в сегнетоэлектричество.— М.: Высшая школа, 1970.
17. Westgren A.— J. Iron and Steel Inst., 1921, 103, 303.
18. Basinski Z. S., Christian J. W.— J. Inst. Metals, 1952, 80, 659.
18. Финкель В. А.— ЖЭТФ, 1968, 54, 1697.
20. Инденбом В. А.— Кристаллография, 1965, 5, 115.
а) Изюмов Ю. А. и др.— Кристаллография, 1976, 21, 256:
21. Илюшин А. С., Тебеньков Ю. В.— Вестн. Моск. ун-та, сер. Физ. астрон., 1977, № 5, 131.
22. Moncton D. E.— Sol. St. Comm. 1973, 13, 1779.
23. Kolobyanina T. N.— High Temperatures — High Pressures, 1972, 4, 207.
24. Илюшин А. С., Захарова М. И.— Физика металлов и металловедение, 1971, 32, 5, 985.
25. Гладышев С. Н., Захарова М. И., Илюшин А. С., Леонова Г. Л.— Физика металлов и металловедение, 1971, 31, 280.

26. *Илюшин А. С.* и др.— Изв. вузов, сер. Черная металлургия, 1971, № 11, 148.
27. *Лившиц Б. Г., Линецкий Я. Л., Миляев И. М.*— ДАН СССР, 1966, 170, 554.

Литература к главе IX

1. *Malmfors K. G.*— Ark. Fys. 1953, 6, 49.
2. *Malmfors K. G.* В кн.: Бета- и гамма-спектроскопия/Пер. под ред. К. Зигбана.— М.: Физматгиз, 1959.
3. *Mössbauer R. L.*— Zs. f. Phys. 1958, 151, 124. Перевод в сб. Эффект Мёссбауэра/. Под ред. Ю. Кагана.— М.: ИЛ, 1962.
4. *Mössbauer R. L.*— Zs. Naturforsch. 1959, 14a, 211. Перевод в сб. Эффект Мёссбауэра/. Под ред. Ю. Кагана.— М.: ИЛ, 1962.
5. *Lamb W. E.* Phys. Rev., 1939, 53, 190.
6. *Шапиро Ф. Л.*— УФН, 1960, 72, 658.
7. *Кривоглаз М. А.* В сб. Итоги науки. Физика твердого тела.— М.: 1965.
8. *Иркаев С. М., Кузьмин Р. П., Опаленко А. А.* Ядерный гамма-резонанс. М.: Изд-во МГУ. 1970.
9. *Шпинель В. С.* Резонанс гамма-лучей в кристаллах.— М.: Наука, 1969.
10. Гамма-лучи.— М.— Л.: Изд-во АН СССР, 1961.
11. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика.— М.: Наука, 1964.
12. *Гнеденко Б. В.* Курс теории вероятностей.— М.: Гостехиздат, 1954.
13. *Visscher W. M.*— Ann. of Phys. 1960, 9, № 2, 194. Перевод в сб.: Эффект Мёссбауэра/Под ред. Ю. Кагана.— М.: ИЛ, 1962.

Литература к главе X

1. Сб.: Экспериментальная техника эффекта Мёссбауэра/Под ред. И. Грувермана.— М.: Мир, 1967.
4. *Быков Г. А., Фам Зун Хиен.*— ЖЭТФ, 1962, 43, вып. 3, 909.
4. *Афанасьев А. М., Каган Ю. М.*— ЖЭТФ, 1960, 45.
4. *Flick E.* В кн. Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry,— New York, 1964, v. 6.
5. *Kistner O. C., Sunyar A. W.*— Phys. Rev. Lett. 1960, 4, № 8, 912. Перевод в сб.: Эффект Мёссбауэра/Под ред. Ю. Кагана.— М.: ИЛ, 1962.

Литература к главе XI

1. Химические применения мессбауэровской спектроскопии./ Перевод под ред. В. И. Гольданского, Л. М. Крижанского и В. В. Храпова.— М.: Мир., 1970.
3. *Кузьмин Р. Н., Никитина С. В., Хэркнер О.*— Вестн. МГУ, сер. физ., 1969, № 5, 11.
3. *Быков В. Н., Крижанский Л. М., Rogozev B. И., Руднев И. И., Федоровский А. Е.*— ФТТ, 1968, 10, 9, 2869.
4. *Cordey M. Hayes, Harris J. R.*— Phys. Lett., 1967, 24, 2.
5. *Фалеев Д. С.* Ядерный гамма-резонанс в сплавах олова с магнием, кальцием, стронцием и барием. Канд. дисс.— МГУ, Физфак, 1971.
6. *Брюханов В. А., Делягин Н. Н., Шпинель В. С.*— ЖЭТФ, 1964, 47, 80.
7. *Robell F.*— Phys. Stat. Sol., 1966, 13, 509.
8. *Кузьмин Р. Н.* Применение ядерного гамма-резонанса для решения некоторых задач структурной физики твердого тела. Докт. дисс.— МГУ, физфак, 1969.
9. *Wegener H.* Der Mössbauer effect und seine Anwendung in Physik und Chemie.— Bibliographisches Inst. Mannheim, 1965.
10. *Zory P.*— Phys. Rev., 1965, 140, A1401.
11. *Housley R. M., Gonser U., Grant R. W.*— Phys. Rev. 1969, 178, 514.
12. *Housley R. M., Gonser U., Grant R. W.*— Phys. Rev. Lett. 1968, 20, 1279.
13. *Авенариус И. А.* Аннотропия эффекта Мёссбауэра в монокристаллах сурьмы и теллура. Канд. дисс.— МГУ, физфак, 1974.

14. *Бардапетян Р. П.* Эффект Мёссбауэра в моно- и поликристаллах двуокиси теллура. Канд. дисс.— МГУ, физфак, 1974.
15. *Grant R. W. J.* Chem. Phys. 1969, 51, 1136.
16. *Grant R. W.*— Phys. Rev., 1969, 178, B523.
17. *Скляревский В. В., Лукашевич, И. И., Романов В. П.* и др.— Письма ЖЭТФ, 1966, 3, 5, 212.
18. *Никитина С. В., Зезин С. Б., Кузьмин Р. Н., Матвеева Н. М.* В сб.: Металловедение.— М.: Наука, 1971, с. 394.
19. *Кузьмин Р. Н., Гендлер Т. С.*— Кристаллография, 1970, 15, 4, 736.
20. *Власов А. Я., Лосева Г. В., Макаров Е. Ф.* и др.— ФТТ, 1970, 12, 5, 1499.
21. *Кузьмин Р. Н., Никитина С. В., Овчинников А. Н.* и др.— МнТОМ, 1972, 8, 38.
22. *Юрчинов Е. Е., Меньшиков А. З., Цурин В. А., Калашникова Л. В.*— ФММ, 1968, 3, 26, 487.
23. *Никитина С. В.* Исследование эффекта Мёссбауэра в некоторых бинарных и квазибинарных сплавах олова. Канд. дисс.— МГУ, физфак, 1969.
24. *Werthelm G. K. et al.*— Phys. Rev. Lett., 1934, 12, 24. Пер. с англ. в сб.: Эффект Мёссбауэра/Под ред. Бугрова Н. А., Скляревского В. В.,— М.: Атомиздат, 1969, с. 260.
25. *Vincze I., Camplall I. A.*— J. Phys. F. Mett. Phys., 1973, 3, 647.
26. *Ройг Нуньес Хосе Хуан.* Теория мессбауэровских спектров бинарных сплавов в трехмерной модели решетки Изинга. Канд. дисс.— МГУ, физфак, 1974.

Литература к главе XII

1. *Kaster A.*— Compt. rend. 1960, 250, 509. Перевод в сб.: Эффект Мессбауэра/Под ред. Ю. Кагана.— М.: ИЛ, 1962.
2. *Black P. I., Moon P. B.*— Nature, 1960, 188, 481.
3. *Trammel G. T.*— Phys. Rev., 1962, 126, 1045.
4. *Андреева М. А.* Сверхтонкая структура брегговских максимумов в мессбауэрографии. Канд. дисс.— МГУ, физфак, 1974.
5. *Давыдов А. С.* Квантовая механика.— М.: Физматгиз, 1968.
6. *Кузьмин Р. Н., Колпаков А. В., Жданов Г. С.*— Кристаллография, 1966, 11, № 4, 511.
7. *Cormack A. M.*— Acta Cryst., 1963, 16, 1051.
8. *Parak F. et al.*— Zs. fur Phys., 1971, 244, 456.
9. *Yamaguchi K., Watanabe H.*— J. Phys. Soc. Jap., 1967, 22, 1210.
10. *Беляков В. А.*— УФН, 1975, 4, 115, 553.
11. *Айвазян Ю. М., Беляков В. А.*— ФТТ, 1974, 13, 968.
12. *Андреева М. А., Кузьмин Р. Н.*— Кристаллография, 1973, 18, 407.
13. *Zasimov V. S., Kuzmin R. N.*— Phys. Stat. Sol. (b), 1975, 70, K55.
14. *Шубников А. В.* Симметрия и антисимметрия конечных фигур.— М.: Изд-во АН СССР, 1951.
15. *Белов Н. В., Геронова И. Н., Смирнова Т. С.*— Кристаллография, 1957, 2, 315.
16. *Колпаков А. В., Овчинникова Е. Н., Кузьмин Р. Н.*— Кристаллография, 1975, 20, № 2, 221.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автокорреляции функция 184
 — —, Фурье-образ 184
 Анализ структурный 6
 — —, решаемые задачи 14
 — —, этапы развития 15
 Аномальная дисперсия 78
 Антисимметрия 40
 Аппаратура мессбауэровской спектроскопии 188
 — — —, детекторы 189
 — — —, источники 190
 — — —, поглотители 190
 — — —, спектрометры 188
 — структурного анализа 125
 — — —, аппараты рентгеновские 125
 — — —, высоковольтный источник питания (ВИП) 124
 — — —, гониометрическая головка 128
 — — —, гониометры рентгеновские 129
 — — —, детекторы излучения 124
 — — —, дифрактометр мессбауэровский 232
 — — —, — рентгеновский 131
 — — —, — для горячих лабораторий 142
 — — —, источники излучения мессбауэровские 233
 — — —, — рентгеновские 129
 — — —, камеры рентгеновские 127
 — — —, малоугловое устройство 132
 — — — при высоких давлениях 141
 — — — — температурах 137
 — — — — низких температурах 125
 — — — для нейтронографии 144
 — — — — электронографии 144
 Атомарное состояние 8
 Атомная структура 9
 Атомный фактор (амплитуда) 24
 Бравэ решетки 56, 60
 Вектор волновой 10
 — Пойнтинга 76
 — рассеяния 12
 Вигнера функция 231
 Вульфа — Брэгга формула 36
 — — —, отклонение 93
 Гармонический спектр 13
 Гаусса распределение 185, 191
 Гемиздрия 53
 «Гигантская» магнитострикция 165
 Голоэдрия 53
 Гольданского — Карягина эффект 193
 Группы симметрии предельные 49
 — — пространственные 59
 — — точечные 51
 Дебаеграмма 118
 Дебая — Валера фактор 101, 182
 Дебая функция 103, 229
 Де Бройля формула 15, 73
 Дигидрофосфат калия, тепловое расширение и фазовый переход 158
 Дилатометрия рентгеновская 153
 Дисимметрия 43
 Диспрозия ортоферриты редкоземельные 157
 — — —, тепловое расширение 158
 — — —, фазовые переходы 156
 Дифрактометрия рентгеновская 119
 Дифракция нейтронов и электронов 15, 16, 72
 — рентгеновских лучей 15
 — Фраунгофера 12
 Диффузное тепловое рассеяние 101
 Диффузный фон 34
 Длина рассеяния гамма-квантов поглощения 177, 180
 — — — резонансного 228

- Длина рассеяния рентгеновских лучей атомом 77
 — — — электроном свободным 75
 — — — — — связанным 77
 — — тепловых нейтронов когерентного 79
 — — — — магнитного 81
 — — — — некогерентного 79
 — — — — ядром 79
 Доплеровское смещение линии 182
 Зоны Френеля 85
 Идентификация кристаллических веществ 147
 Интенсивность дифракционной картины 13
 — интегральная 32
 — — для идеального кристалла 91, 96
 — — — кристаллической пластинки 86
 — — — небольшого кристалла 88
 — — — поликристалла 90
 — спектра дифракционной решетки 32
 Интерметаллидные фазы при особых условиях 165
 Интерференционная функция пространственной решетки 13, 34
 Интерференционное уравнение 12, 36
 Искажения структуры кристалла динамические 99
 — — — статические 99
 Калибровка спектрометра ЯГР 194
 Кинематическое приближение 12
 Классификация дифракционных методов исследования 111
 Клебша — Гордана коэффициенты
 Когерентное сопряжение фаз 170
 Конверсия внутренняя 177
 Конденсированное состояние 8
 Корню спираль 85
 Кристалл идеальный и мозаичный 83
 Кристаллические классы симметрии 58
 — системы (сингонии) 54, 58
 Кристаллический блок 83
 Кристаллографическая система координат 18
 Кронекера символ 18
 Лауэ метод 113
 — уравнения 36
 Лоренцевская ширина линии 179
 Мёссбауэра эффект 177
 Мессбауэровская дифракция 226
 — —, методика 232
 — —, применения 234
 — спектроскопия 196
 — —, изомерный сдвиг 193
 — —, параметры спектра 191
 — —, расщепление зеемановское 193
 — —, — квадрупольное 193
 — —, уширение линий 191
 Мессбауэровские изотопы 189
 Мессбауэровский дифрактометр 232
 Метод вращения кристалла 115
 — Дебая (поликристалла) 118
 — де Йонга — Боумена 117
 — Лауэ 113
 — рентгеновского гониометра 116
 Методы определения фаз аномальной дисперсии 14
 — — — пзморфных замещений 14
 — — — прямые 14
 — — — структурных амплитуд 13
 — — — тяжелого атома 14
 — — — ЯГР 235
 Микрораспределения плотности 8
 Множитель в формуле интегральной интенсивности атомный 24
 — — — — Дебая — Валлера (температурный) 103, 182
 — — — — Лоренца 87
 — — — — поглощения 88, 89
 — — — — повторяемости 90
 — — — — структурный 28
 — — — — Томсона (поляризации) 76
 Модели твердого тела Эйнштейна, Дебая, Борна — Кармана 102, 108
 Модулированные структуры 108
 Нейтроны быстрые, тепловые, холодные 73
 Неупругое рассеяние γ -квантов 176
 Нитропруссид натрия — стандарт для ЯГР 195
 Обратная решетка 63, 65
 Общие и частные положения 50, 62, 63
 Оже-электроны 177
 Определение симметрии кристалла по лауэграммам 151—153
 — элементарной ячейки 149, 150
 Оптимум толщины образца 89
 Оси симметрии полярные и неполярные 47
 Основная задача структурного анализа 13
 «Особые» условия структурного анализа 111

- Отдача ядра при испускании и поглощении γ -кванта 174
- Отражение в плоскости 41
- — точке 41
- Ошибка измерений интенсивности отражений 74
- — скорости счета 122
- Плазма высокотемпературная** 7
- Погасаний законы 68—71
- Подгруппа вращений 59
- параллельных переносов 59
- Подсистемы кристалла: ядерная и электронная 174
- Показатель преломления кристалла 95
- Поликристалл 83 —
- Поперечное сечение дифференциальное 74
- — интегральное 75
- Пространственные группы 59
- Пространство волновых векторов 37
- обратное 18
- объекта 17
- Фурье 17
- Профиль линии отражения 95
- Радиус электрона электромагнитный** 75, 76
- Рассеивающая способность 11
- Рассеяние излучения 11
- — упругое 12
- γ -квантов резонансное 178
- γ -квантов рэлеевское 226
- Рацематы 45
- Регистрация дифракционных спектров ионизационная 119
- — — фотографическая 111
- Регулярная совокупность атомов 83
- Рентгеновские трубки 111, 125
- Рентгеновский фазовый анализ 147—149
- Рентгеновское излучение непрерывное 111
- — характеристическое 111
- Сателлиты** 108, 109, 168, 183
- Сверхтонкая структура мессбауэровской линии 192
- Селективные максимумы 34
- Симметрия** 39
- операции 39
- преобразования 40
- —, линейность и ортогональность 41
- — I и II рода 42
- —, сумма и произведение 41
- Симметрия сверхтонких взаимодействий** 243
- цветная 243
- черно-белая 40
- , элементы и их символы 43
- «Слепая» область 117
- Слоевые линии 115
- Сохранение энергии рассеянного излучения 33
- Среднеквадратичная амплитуда смещений атомов 102, 103
- — — ядер 229, 230
- Стандартизация мессбауэровских спектров 194
- Структурная амплитуда (множитель) 28
- Структурный механизм фазовых превращений 168
- Тепловое расширение, полиморфизм железа** 162
- —, — марганца 163
- Тиконал — механизм фазовых превращений 168
- Трансляция 45
- Трансформанта Фурье (см. Фурье-трансформанта)
- Угловые зависимости ядерных переходов** 23
- Условие коротких волн 72
- Установка кристалла по Б. Н. Делоне 67 —
- Федоровские группы** 59
- Ферроцианид калия, определение фазы рассеяния 239
- Фокусировка по Брэггу — Брентано 120
- Форм-фактор кристалла 35
- Фотоэлектрический эффект 176
- Фриделя закон 151
- Фурье анализ и синтез 9—13
- интегралы 12
- преобразования 12
- Фурье-трансформанта атома 23
- дельта-функции 27
- конечного кристалла 28
- конфигурация объектов 24
- кристалла с точечными дефектами 33
- линейной цепочки 29
- одномерной решетки 32
- поликристалла 38
- пространственной решетки 28
- решеток Бравэ 68
- , симметрия функций 20
- функций с особыми точками 25
- элементарной ячейки 28
- ядра колеблющегося 22
- — покоящегося 22

Характеристическая температура
103—104

Экстинкционная длина 83

Экстинкция вторичная 91

— первичная 97

—, поправка 98

Электронный микроскоп 144

Электроны быстрые, медленные 73

Элементарные области решетки,
домен 67

— — —, ячейка 50

Энантиоморфизм 43

—, оптическая активность 45

Энергия мессбауэровских квантов
176

Ядерный гамма-резонанс, время жизни 174

Ядерный гамма-резонанс, дифракция 227

— —, методика 188

— —, ширина линий 174, 178, 180

ЯГР-дифракция, исследование теллура 241

—, определение магнитной и электрической структуры 239

—, — фазы рассеяния 239

ЯГР-спектроскопия, атомный ближний порядок 220—225

—, изомерные сдвиги 199—205

—, квадрупольные взаимодействия 209—210

—, кристаллические поля 205

—, магнетики 213, 215—217

—, сегнетоэлектрики 210—211

—, специальные стали 217

—, фазовые переходы 215—216

—, фазовый состав 217—218

—, электронные состояния 197

*Герман Степанович Жданов
Александр Сергеевич Илюшин
Светлана Васильевна Никитина*

**ДИФРАКЦИОННЫЙ И РЕЗОНАНСНЫЙ
СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ**

М., 1980 г., 256 стр. с плл.

Редактор *Г. М. Карасева*
Техн. редактор *Н. В. Вершинина*
Корректор *Н. Б. Румянцева*

ИБ № 11585

Сдано в набор 08.01.80. Подписано к печати 20.05.80. Т-09577.
Бумага 60×90^{1/8}. Тип. № 1. Обыкновенная гарнитура.
Высокая печать. Условн. печ. л. 16. Уч.-изд. л. 16,3
Тираж 6000 экз. Заказ № 2859 Цена книги 80 коп.

Издательство «Наука»

Главная редакция физико-математической литературы
117071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

2-я типография издательства «Наука»
121059, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10