

Міністерство освіти і науки України
Миколаївський національний університет
імені В. О. Сухомлинського

В. М. Махровський
Р. В. Дінжос
Е. А. Лисенков

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ

Рекомендовано Вченою радою
Миколаївського національного університету імені В. О. Сухомлинського
як навчальний посібник
для закладів вищої освіти

Миколаїв
«Гліон»
2019

УДК 539.261/539.264+548

ББК 22.3.я73

М36

Рецензенти:

С. Л. Рево завідувач науково-дослідної лабораторією «Фізика металів та кераміки» фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, доктор фізико-математичних наук, професор;

В. В. Клепко завідувач відділу фізики полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор.

Рекомендовано вченою радою

*Миколаївського національного університету імені В.О. Сухомлинського
як навчальний посібник для закладів вищої освіти
(протокол № 19 від 28 травня 2019 року)*

Махровський В. М.

М 36

Рентгеноструктурний аналіз /

В. М. Махровський, Р. В. Дінжос, Е. А. Лисенков;

– Миколаїв: Іліон, 2019 – 150 с.

В навчальному посібнику викладені основні питання рентгеноструктурного аналізу, а саме короткі історичні відомості, фізика рентгенівських променів, описана апаратура, яка використовується для рентгеноструктурного аналізу, основи кристалографії та методи рентгеноструктурного аналізу.

Дисципліна «Рентгеноструктурний аналіз» є складовою частиною підготовки студентів спеціальності 6.040204 Прикладна фізика та формуванню їх фахових компетентностей.

В посібнику викладено курс лекцій та лабораторні роботи, які передбачаються при вивченні цього матеріалу за кредитно-трансферною системою організації навчального процесу, також наведені питання для самоконтролю.

УДК 539.261/539.264+548

ББК 22.3.я73

© Махровський В. М., Дінжос Р. В., Лисенков Е. А. 2019

© МНУ ім. В. О. Сухомлинського

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	5
1. ВСТУП. ІСТОРИЧНИЙ ОГЛЯД	6
2. ФІЗИКА РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ	9
2.1 <i>Неперервний рентгенівський спектр</i>	9
2.2 <i>Характеристичний спектр</i>	12
2.3 <i>Явища, які супроводжують проходження рентгенівських променів через речовину</i>	19
Ослаблення рентгенівських променів	19
Розсіювання рентгенівських променів	22
Іонізація та фотоелектричний ефект	24
Істинне атомне поглинання	25
Заломлення рентгенівських променів	29
Дифракція рентгенівських променів	29
3. АПАРАТУРА ДЛЯ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ	32
2.1 <i>Рентгенівські трубки</i>	32
Іонні рентгенівські трубки	32
Електронні рентгенівські трубки	34
Маркування рентгенівських трубок	37
Побічні явища в рентгенівських трубках	38
2.2 <i>Методи реєстрації рентгенівських променів</i>	39
Люмінесцентний метод	39
Фотографічний метод	39
Електрофотографічний метод	40
Іонізаційні методи	40
Сцинтиляційні методи	42
2.3 <i>Джерела живлення рентгенівських апаратів</i>	42
4. ОСНОВИ КРИСТАЛОГРАФІЇ	45
4.1 <i>Елементарна та примітивна комірки</i>	45
5. МЕТОДИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ	51
5.1 <i>Метод Лауе</i>	51
5.2 <i>Метод кристалу що обертається</i>	55
5.3 <i>Метод Дебая-Шерера</i>	64

5.4 Малокутове рентгенівське розсіяння	66
Теорія і практика малокутового розсіяння рентгенівських променів	67
Основні типи щілинних систем колімацій для МРРП.....	82
6. ВИКОРИСТАННЯ ДИФРАКЦІЙНИХ МЕТОДІВ ДЛЯ АНАЛІЗУ СТРУКТУРИ ГЕТЕРОГЕННИХ НАНОКОМПОЗИТІВ	87
6.1 Фрактальні наноккомпозити.	88
Фрактальна агрегація в простих колоїдних системах.	88
Фрактальні системи	90
Фрактальні агрегати.....	93
Фізичні фрактали	97
Основні моделі фрактальної агрегації.....	99
Методи визначення структури фрактальних агрегатів	102
7. ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ.....	107
<i>Лабораторна робота № 1</i>	107
ВИЗНАЧЕННЯ КРИСТАЛОГРАФІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗА ДАНИМИ ЕЛЕКТРОНОГРАФІЇ.....	107
<i>Лабораторна робота № 2</i>	117
ЕЛЕМЕНТИ СТРУКТУРИ КРИСТАЛІЧНИХ ТІЛ	117
<i>Лабораторна робота № 3</i>	123
ВИЗНАЧЕННЯ СТРУКТУРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЧАСТКОВО-КРИСТАЛІЧНИХ ПОЛІМЕРІВ	123
<i>Лабораторна робота № 4</i>	131
РОЗРАХУНОК ФУНКЦІЇ РОЗПОДІЛУ ЗА РОЗМІРАМИ.....	131
ПОЛІДИСПЕРСНИХ ЧАСТИНОК	131
<i>Лабораторна робота № 5</i>	139
ВИЗНАЧЕННЯ СТРУКТУРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК.....	139
НАНОЧАСТИНОК, ВВЕДЕНИХ У ПОЛІМЕРНУ МАТРИЦЮ.....	139
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	150

ПЕРЕДМОВА

Рентгеноструктурний аналіз – один з дифракційних методів дослідження структури речовини. В основі цього методу лежить явище дифракції рентгенівських променів на тривимірній кристалічній решітці.

Явище дифракції рентгенівських променів на кристалах відкрив Лауе, теоретичне обґрунтування явища дали Вульф і Брегг. Як метод, рентгеноструктурний аналіз розроблений Дебаєм і Шеррером.

Метод дозволяє визначати атомну структуру речовини, що включає в себе просторову групу елементарної комірки, її розміри і форму, а також визначити групу симетрії кристала.

Рентгеноструктурний аналіз і по сей день є найпоширенішим методом визначення структури речовини в силу його простоти, універсальності та відносної дешевизни.

1. ВСТУП. ІСТОРИЧНИЙ ОГЛЯД

Назва рентгенівське випромінювання походить від прізвища німецького фізика Вільгельма Конрада Рентгена. Інша назва – пулюївське випромінювання походить від імені українського фізика Івана Пулюя.

В 1895 році німецький фізик Вільгельм Конрад Рентген, професор і ректор Вюрцбурзького університету, проводив експерименти в університетській лабораторії й неочікувано відкрив нові промені. Стаття Рентгена під назвою "Про новий тип променів" була опублікована 28 грудня 1895 року в журналі Вюрцбурзького фізико-медичного товариства. Однак уже доведено, що рентгенівські промені були відриті ще до цього. Катодна трубка, яку Рентген використовував у своїх експериментах, була розроблена іншими вченими - Хітторфом і Круксом. Саме при роботі цієї трубки виникають рентгенівські промені, однак жоден з фізиків не усвідомив значення цього відкриття й не опублікував своїх результатів.

За іншою версією, український учений Іван Пулюй, у якого Рентген був помічником, ще в 1881 році сконструював лампу, що генерувала X-промені. Працюючи з Рентгеном в одному кабінеті, Пулюй розповідав йому про промені й подарував кілька екземплярів лампи. Пізніше український учений був обурений, що, одержуючи Нобелівську премію за винахід, Рентген не згадав його як першовідкривача. На церемонії вручення нагороди він ухилявся від пояснення природи свого відкриття, а в заповіті розпорядився знищити всі свої записи, які стосуються X-променів, що й було зроблено.

Ю.А. Храмов в книзі «История физики» [1] пише: «И. П. Пулюй исследовал разряды в газах и изготовил ряд конструкций газоразрядных трубок, в частности, в 1882 году трубку, которая была прообразом Рентгеновской...»

Відкриття рентгенівських променів – являє собою класичний приклад випадкового відкриття. Цей тип відкриття зустрічається значно частіше, ніж можна уявити на підставі сухих стандартних повідомлень. Історія відкриття рентгенівських променів починається з того дня, коли фізик Рентген перервав нормальне дослідження катодних променів, бо помітив, що екран, вкритий платиносинеродистим барієм, на деякій відстані від приладу, що екранує, світився під час розряду. Подальше дослідження (воно тривало сім виснажливих тижнів, протягом яких Рентген рідка залишав лабораторію) показало, що причиною світіння є прямі промені, які виходять від катодно-променевої трубки, що

випромінювання дає тінь, що його не можна відхилити за допомогою магніту та багато іншого. До того, як Рентген оголосив про своє відкриття, він упевнився, що цей ефект зумовлений не катодними променями, а випромінюванням, яке дещо нагадує світло.

Кандидат історичних наук, автор книги «Вчені України: 100 видатних імен» Ігор Шаров пише: «Уже через півтора місяця після першого повідомлення Рентгена Іван Пулюй обнародував свою наукову працю, присвячену вивченню X-променів. У ній набагато глибше, ніж у статтях Рентгена, аналізуються природа й механізми виникнення променів. Крім того, пулюївські рентгенограми мали вищу якість, довго залишалися неперевершеними за технікою виконання. Показово й те, що Пулюй першим у світі зробив знімок повного людського скелета».

Ігор Шаров пропонує увазі читачів версію: Рентген познайомився з Пулюєм під час роботи в лабораторії Кундта й проводив досліди з катодними трубками під його впливом. Пропонує саме як версію! І водночас наводить думку Гельмута Ліндера про те, що шлях, яким Рентген прийшов до свого відкриття, є загадковим: працюючи в лабораторії, він перебував у цілковитій ізоляції від зовнішнього світу, записи про свої спостереження тримав у секреті й заповідав спалити відразу після своєї смерті; посилаючись на досліди попередників у сфері газорозрядних процесів, Рентген, проте, ніколи не згадував імені Пулюя, хоча в той час український учений був одним із найавторитетніших наукових світил Європи.

Електричний розряд в розрідженому газі в різні часи вивчали Фарадей, Гольдштейн, Вільям Крукс, Ленард. Вільгельм Рентген був працюютою людиною і мав звичай допізна засиджуватися в лабораторії. Головне відкриття в своєму житті він зробив 8 листопада 1895р., коли його асистенти вже пішли додому. Рентген продовжував працювати. Він помітив що фотоматеріали, що лежали поруч з трубкою Гітторфа, упаковані в світлонепроникних папір виявилися незрозумілим чином засвіченим після прояву. Звичайна людина викинула би їх і забула, але геніальний вчений почав планомірні експерименти, щоб виявити причину незрозумілого явища. Він дізнався, що від вакуумних трубок дійсно виходять невидимі промені. Промені пробивали чорну упаковку і змусили світитися флуоресціюючі речовини. Жоден фізик цього не бачив раніше і не повідомляв про це. Іван Пулюй ще за 14 років до цього описав такі промені. У роботі Рентген був учений-одинак. Він працював на самоті, часто вечорами. Тому немає і очевидців його відкриття. Ба більше, він доволі довго приховував його від усіх.

Під час експериментів науковець розміщував поміж трубкою та ширмою різні предмети, які траплялися під руку: книжку, лист алюмінієвої фольги, скриньку, – і з подивом зазначав, що невідомі промені пронизують кожен предмет по-різному. Згодом дослідник зробив такий же знімок власної руки. Це було перше рентгенологічне дослідження людського тіла. Сім тижнів практично наодинці науковець досліджував відкриті ним промені. Аби не відволікатись від роботи, Рентген влаштував у лабораторії їдальню, і спальню. І ось 28 грудня 1895 дослідник виступив із першим повідомленням про своє відкриття перед вюрцбурзьким фізико-медичним товариством. Рентген розповів, як можна отримати нові промені за допомогою трубки Гітторфа або іншого подібного приладу.

2. ФІЗИКА РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ

Рентгенівське випромінювання – іонізуюче електромагнітне випромінювання, яке знаходиться між ультрафіолетовим і γ - випромінюванням. Довжини хвиль рентгенівського випромінювання знаходяться у межах $1 \cdot 10^{-4} < \lambda < 1 \cdot 10^3$ ангстрем. Умовно рентгенівське випромінювання розділяють на жорстке випромінювання $\lambda < 2 \text{ \AA}$ та м'яке випромінювання $\lambda > 2 \text{ \AA}$. Жорстке випромінювання має більшу проникну здатність.

Найчастіше рентгенівські промені отримують за допомогою рентгенівської трубки. Іншими джерелами рентгенівських променів є радіоактивні ізотопи, синхротрони, Сонце та інші космічні об'єкти.

2.1 Неперервний рентгенівський спектр

Неперервне або гальмівне рентгенівське випромінювання виникає коли електрони, які прискорюються електричним полем між катодом і анодом рентгенівської трубки, попадають в матеріал анода і гальмують там, стикаючись з атомами речовини, з якої виготовлений анод. Робота сил електростатичного поля eU витрачається на прискорення електрона, тобто збільшення його кінетичної енергії

$$eU = \frac{mv^2}{2}.$$

Швидкість електрона в рентгенівських трубках сумірна зі швидкістю світла тому маса електрона розраховується за формулою

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

Наприклад, при напрузі 170 кВ швидкість електрона сягає $0,5 c$ і використання формули релятивістської маси є обов'язковим.

При попаданні електрона на анод рентгенівської трубки він гальмується та його кінетична енергія перетворюється в квант рентгенівського випромінювання і в тепло. При цьому енергія кванта $h\nu$ не може бути більшою ніж енергія електрона

$$h\nu \leq eU.$$

Випадок

$$h\nu = eU$$

відповідає повному переходу енергії електрона в квант випромінювання. Довжина хвилі, яка відповідає цьому випадку називається короткохвильова границя неперервного рентгенівського спектру. При збільшенні напруги на аноді ця границя пересувається в бік коротких хвиль.

На рис. 2.1 зображено залежність інтенсивності рентгенівського випромінювання від довжини хвилі. З цього графіка видно, що при збільшенні напруги зменшуються короткохвильова границя неперервного рентгенівського спектру та довжина хвилі, яка відповідає максимуму інтенсивності. Площа під кривою розподілу інтенсивності зростає, а це означає, що збільшується інтенсивність випромінювання.

Розподіл інтенсивності по довжинам хвиль пояснюється тим, що енергії квантів різні. Вони змінюються від нуля до енергії кванта $h\nu$, так як на випромінювання витрачається тільки частина енергії електрона, а решта енергії іде на нагрівання анода.

Якщо один електрон викликає появу одного рентгенівського кванта, то чому ми не сприймаємо рентгенівське випромінювання як окремі кванти. Справа в тому, що при струмі анода 10 мА кількість електронів, що падають на анод за одну секунду сягає $6 \cdot 10^{16}$. Така величезна кількість квантів за секунду сприймається як неперервне випромінювання.

Знайдемо короткохвильову границю неперервного рентгенівського спектра. З рівняння $h\nu = eU$ виразимо довжину хвилі

$$h \frac{c}{\lambda_{\min}} = eU,$$

звідки

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eU}. \quad (2.1)$$

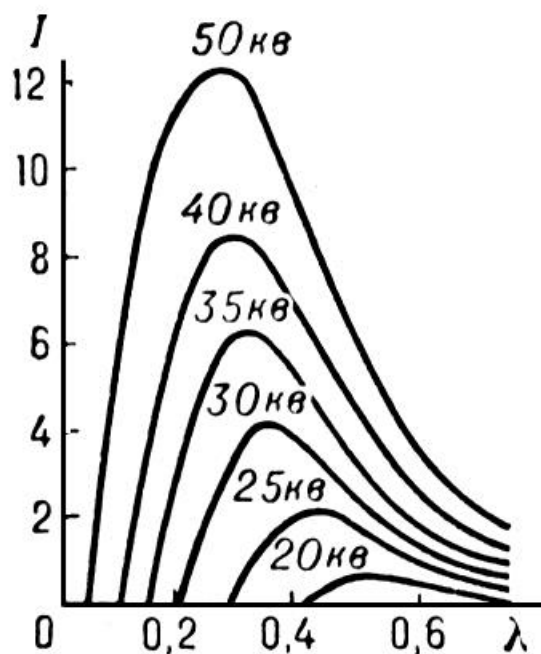


Рис. 2.1

З рівняння (2.1) видно, що короткохвильова границя неперервного рентгенівського спектру залежить тільки від напруги, яка прикладена до рентгенівської трубки.

Величезна кількість квантів (порядка $1 \cdot 10^{16} \text{ c}^{-1}$) з різними довжинами хвиль від λ_{\min} до нескінченно великих дають спектр, який зображено на рис. 2.1.

Загальну потужність випромінювання рентгенівських променів можна знайти за формулою

$$P = \alpha ZiU^2,$$

де α – коефіцієнт пропорційності $\alpha = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ B}^{-1}$, Z – номер елемента анода, i – сила струму, U – напруга.

Потужність електричного струму, яка підводиться до рентгенівської трубки

$$P_0 = iU$$

тоді коефіцієнт корисної дії

$$\eta = \frac{P}{P_0} = \frac{\alpha ZiU^2}{iU} = \alpha ZU.$$

Коефіцієнт корисної дії рентгенівських трубок дуже низький, наприклад, трубка, яка має вольфрамовий анод і працює під напругою 200 кВ має коефіцієнт корисної дії близько 2%. Якщо підвідна потужність складає 2000 Вт , то близько 1960 Вт потужності розсіюється на аноді в вигляді тепла. Анод при цьому сильно нагрівається і, навіть, може розплавитися. Щоб цього не сталося анод рентгенівської трубки треба охолоджувати.

На інтенсивність рентгенівського випромінювання впливають напруга на аноді, сила струму та матеріал анода.

1. Із збільшенням анодної напруги росте інтенсивність рентгенівського випромінювання, зменшується короткохвильова границя λ_{\min} і довжина хвилі, яка відповідає максимуму інтенсивності (рис. 2.2).
2. Зростання сили струму через рентгенівську трубку призводить до збільшення інтенсивності випромінювання. Довжина хвилі λ_{\min} і довжина хвилі, яка відповідає максимуму інтенсивності не змінюються (рис. 2.3).

3. Інтенсивність рентгенівського випромінювання і коефіцієнт корисної дії збільшуються при використанні анодів з важких елементів. При цьому зростає і коефіцієнт корисної дії, тобто краще використовується електрична енергія.

Таким чином, гальмівний або суцільний або неперервний рентгенівський спектр можна уявити як джерело рентгенівського випромінювання із змінною довжиною хвилі (від λ_{\min} до ∞). Інтенсивність гальмівного випромінювання збільшується із зростанням напруги U , сили струму I та номера елемента анода Z .

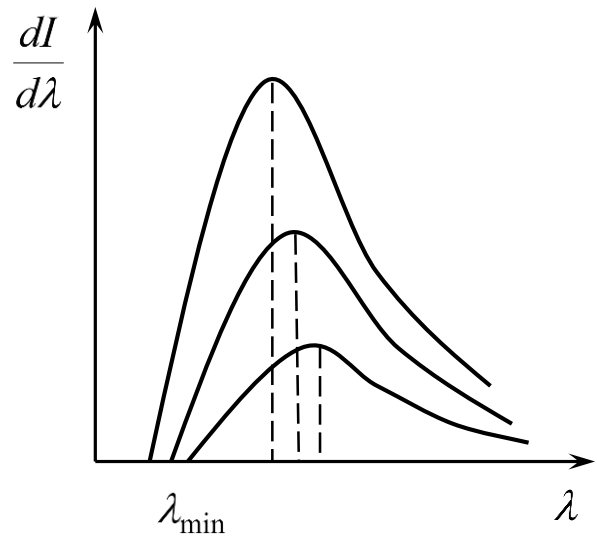


Рис. 2.2

2.2 Характеристичний спектр

Якщо до рентгенівської трубки прикладена відносно не висока напруга, наприклад, для мідного анода до 8 кВ, то виникає тільки неперервний рентгенівський спектр. При збільшенні напруги до 8,86 кВ його вигляд різко змінюється. На тлі неперервного спектра з'являються різкі піки (рис. 2.4). Це так зване характеристичне випромінювання.

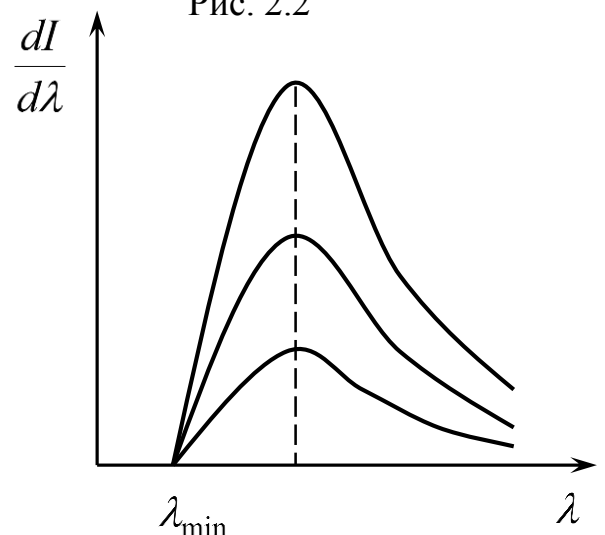


Рис. 2.3

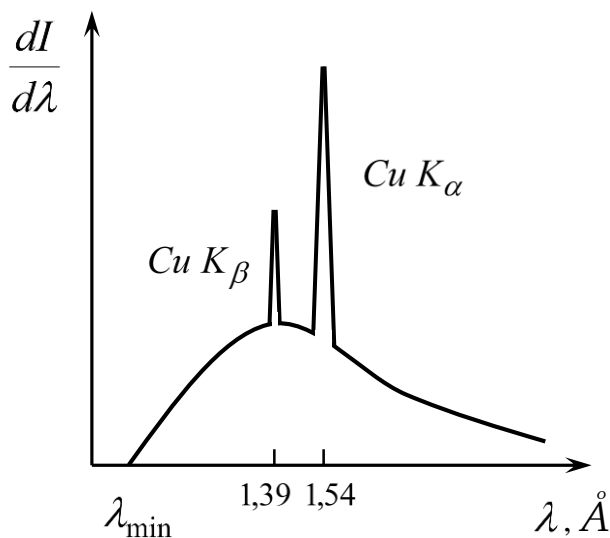


Рис. 2.4

Подальше збільшення напруги на аноді трубки приводить лише до зміщення λ_{\min} і збільшення інтенсивності неперервного та характеристичного випромінювання. Довжини хвиль $Cu K_{\alpha}$ і $Cu K_{\beta}$ не змінюються. Для анодів з інших хімічних елементів це відбувається аналогічно.

Характеристичний спектр відображає процеси, що відбуваються в середині атомів. Коли електрон e_1 розігнаний електричним полем в трубці попадає в матеріал анода, він може вибити електрон e_2 з внутрішнього рівня атома речовини анода. Обидва електрона покидають атом, а в атомі залишається вакансія. Такий атом нестійкий, тому що його енергія вище ніж енергія атома у звичайному стані. Утворену вакансію заповнює електрон з верхніх рівнів. При цьому випромінюється енергія у вигляді рентгенівського кванта ε . Схема цього процесу зображена на рисунку 2.5.

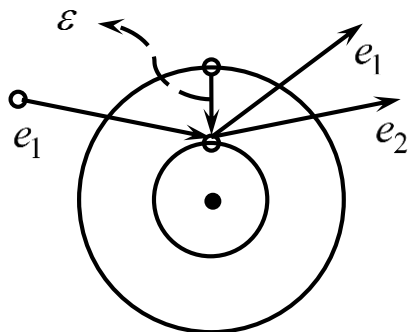


Рис. 2.5

Перехід в основний стан супроводжується випромінюванням кванта енергії

$$\varepsilon = h\nu = E_n - E_k,$$

де $h\nu$ – енергія кванта, E_n і E_k – енергія електрона на рівнях n і k , причому $E_n > E_k$.

Якщо різниця енергій двох рівнів $E_n - E_k$ мала, то виникає світлове випромінювання. Це може бути в легких атомах, або на зовнішніх оболонках важких атомів. Якщо ж перехід (рис. 2.5) відбувається у внутрішніх оболонках важких атомів, то різниця енергій велика і виникає рентгенівське випромінювання.

Можливі переходи електронів у внутрішніх оболонках атомів зображені на рисунку 2.6.

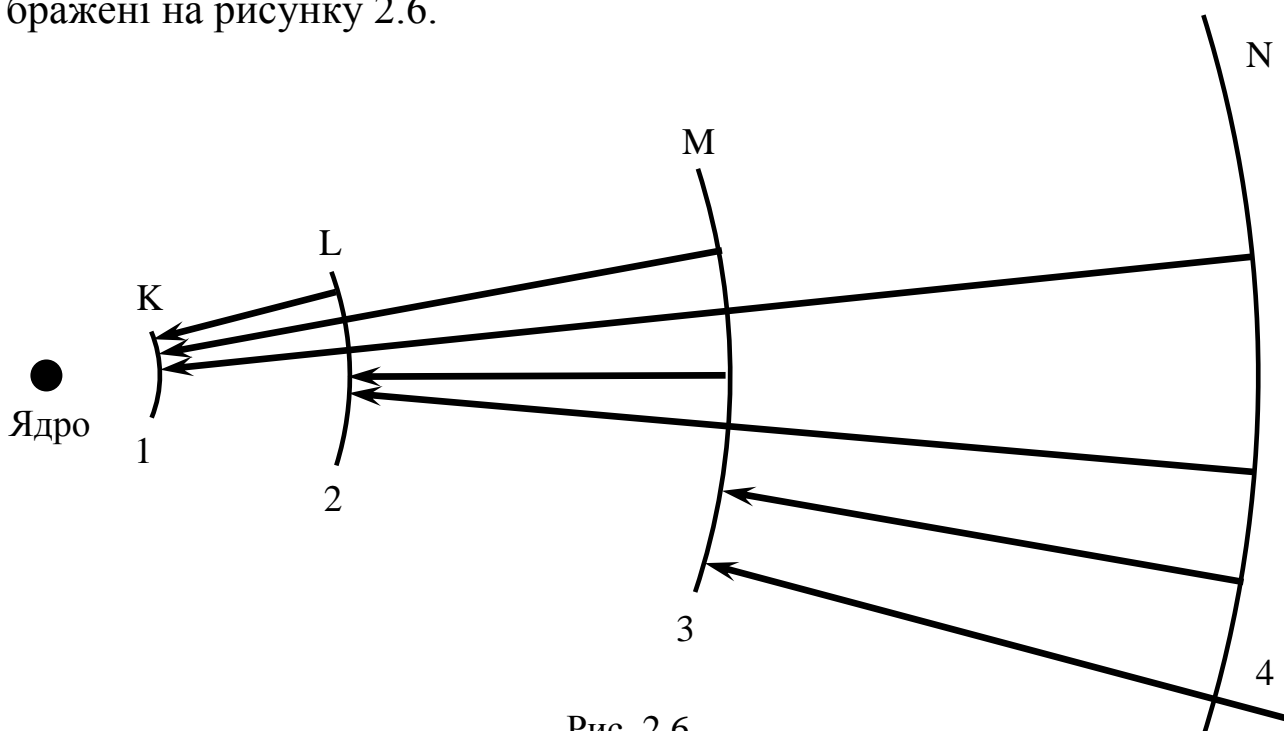


Рис. 2.6

Переходи електронів між енергетичними рівнями в атомах зручніше зображати у вигляді залежності енергії електрона від номера рівня (рис. 2.7).

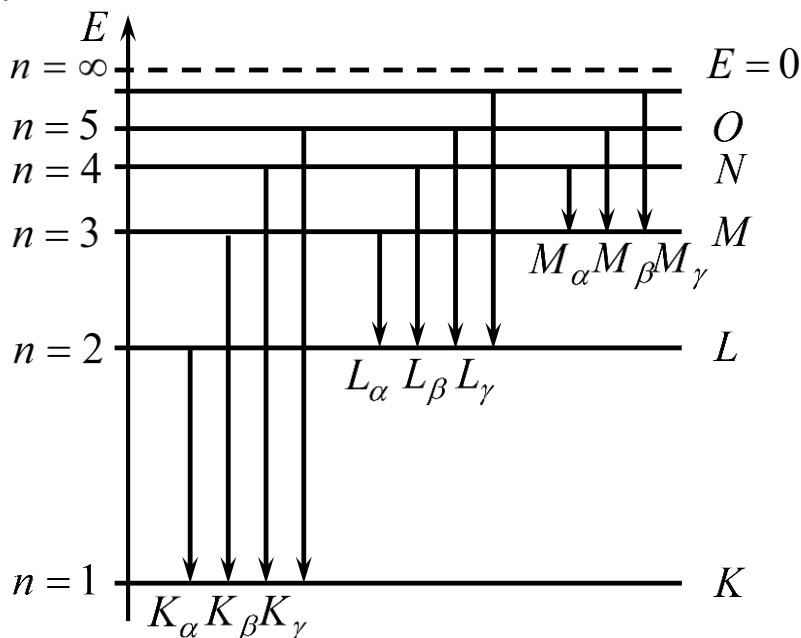


Рис. 2.7

Зовнішній вигляд рисунків 2.6 і 2.7 відрізняється тому, що радіус орбіти електрона залежить від номера орбіти як $r \sim n^2$, а енергія залежить від номера орбіти як

$$E \sim -\frac{1}{n^2}.$$

Використання формули теорії Бора

$$\nu = \frac{me^4}{64\pi^3\hbar^3\varepsilon_0^2} Z^2 \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

для знаходження частоти рентгенівського кванта дає неправильні результати. Причина цього полягає в тому, що у важких атомах на випромінювання електрона впливають інші електрони.

В 1913 році англійський фізик Г. Мозлі встановив закон, який правильно описує частоти рентгенівського спектру.

Для K -серії

$$\nu = \frac{me^4}{64\pi^3\hbar^3\varepsilon_0^2} (Z-1)^2 \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

а для L -серії

$$\nu = \frac{me^4}{64\pi^3\hbar^3\epsilon_0^2} (Z - 7,5)^2 \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Узагальнена формула має вигляд

$$\nu = \frac{me^4}{64\pi^3\hbar^3\epsilon_0^2} (Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Враховуючи, що постійна Ридберга

$$R = \frac{me^4}{32\pi^2\hbar^3\epsilon_0^2}$$

узагальнену формулу частоти рентгенівського спектра можна записати простіше

$$\nu = \frac{1}{2\pi} R (Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

А для циклічної частоти та конкретного переходу електрона між енергетичними рівнями формула має вигляд

$$\sqrt{\omega} = C(Z - \sigma). \quad (2.2)$$

Співвідношення (2.2) називається закон Мозлі.

Закон Мозлі: Корінь квадратний з частоти характеристичного рентгенівського випромінювання є лінійною функцією атомного номера хімічного елемента анода Z .

На рисунку 2.8 зображена саме ця залежність.

У формулі (2.2) σ – постійна екранування. Для K -серії $\sigma = 1$, а для L -серії $\sigma = 7,5$. Існування постійної екранування пояснюється тим, що для електронів, які здійснюють перехід між енергетичними рівнями притягання ядра дещо послаблено рештою електронів.

Характеристичне випромінювання виникає не при будь-якій напрузі на аноді трубки, а тільки у випадку виконання умови

$$eU \geq h\nu_{\max},$$

де ν_{\max} – найбільша частота характеристичної серії рентгенівського випромінювання, тоді

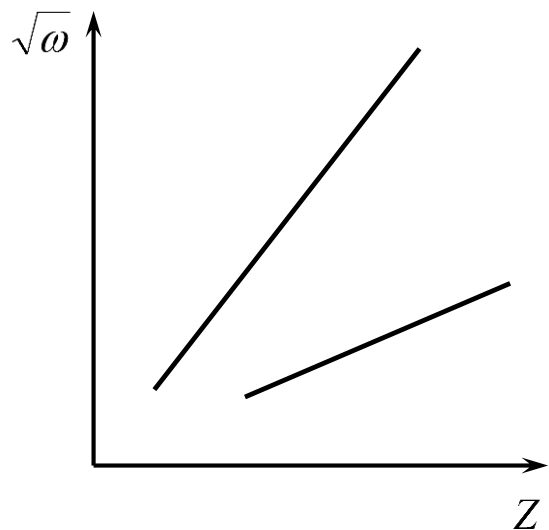


Рис. 2.8

$$U_{\text{збудж}} = \frac{hc}{e} \frac{1}{\lambda_{\text{min}}},$$

де λ_{min} – найменша довжина хвилі характеристичної серії.

Схема збудження K -серії в атомах різних хімічних елементів зображена на рисунку 2.9. Як бачимо K -серія буде випромінюватися

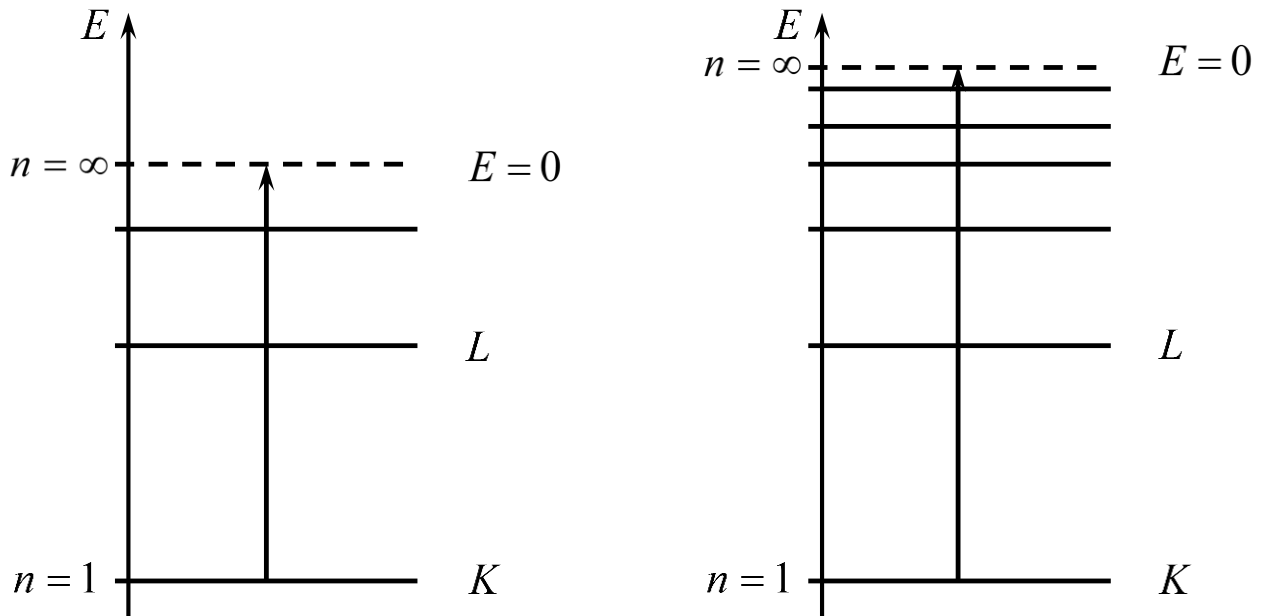


Рис. 2.9

коли електрон з першого енергетичного рівня буде вибитий за межі атома. Атоми різних хімічних елементів потребують для цього різну енергію вибиваючого електрона і відповідно різну напругу між анодом і катодом рентгенівської трубки. Тому K -серія для різних матеріалів анода з'являється при різних анодних напругах. Слід відмітити, що коли з'являється K -серія, то разом з нею з'являються і всі інші.

Промені K -серії найбільш жорсткі в рентгенівських спектрах усіх хімічних елементів.

Тепер можна зробити висновки стосовно умови виникнення характеристичного спектра.

1. Для виникнення будь-якої серії характеристичного спектра необхідно, щоб під дією зовнішнього фактора (наприклад, електронів, які рухаються з великою швидкістю) електрони, які належать до відповідної оболонки, мали можливість перейти на найближчу вільну орбіту за межами атома. У цьому і полягає процес збудження атома.
2. Практично протягом однієї секунди приходиться в збуджений стан величезна кількість атомів, так, наприклад, в трубці з мідним анодом,

яка працює при струмі 15 мА під напругою 30 кВ, вибивається електрон з K -оболонки приблизно в $3 \cdot 10^{14}$ атомах (цю величину можна знайти, поділивши загальну потужність K -випромінювання трубки, на енергію одного кванта K -випромінювання мідного анода). У різних атомах перехід від збудженого стану в нормальний стан протікає по-різному: в одних випадках на місце, що звільнилося в K -оболонці перескакує один з L -електронів, в інших випадках – один з M -електронів. Тому одночасно виникають всі лінії K -серії, це відноситься і до будь-якої з інших серій – L , M , N .

3. Якщо атоми збуджуються під дією вільних електронів, то енергія кожного з електронів повинна перевищувати різницю енергетичних рівнів $E_n - E_k$, де E_k – енергетичний рівень оболонки, з якої вибивається електрон, а E_n – найближчий незайнятий енергетичний рівень (найближча орбіта за межами нормального атома). Ця умова визначає мінімальну напругу, яку необхідно прикласти до рентгєнівської трубки, щоб викликати появу променів деякої характеристичної серії. Якщо ж λ_{\min} – довжина хвилі найжорсткішою лінії цієї серії, то енергія кожного з збуджуючих електронів повинна задовольняти умові $eU \geq h\nu_{\max}$, де ν_{\max} – частота, що відповідає цій лінії. Звідси випливає, що потенціал збудження можна приблизно обчислити за формулою

$$U = \frac{hc}{e\lambda_{\min}}$$

В таблиці 1 наведені потенціали збудження K -серії деяких металів.

Таблиця 1

Довжини хвиль K -серії деяких металів

№ елемента та символ	Назва елемента	$\lambda, \text{Å}$		$U_{зб}, \text{кВ}$
		K_α	K_β	
13 Al	Алюміній	8,32	7,96	1,55
26 Fe	Залізо	1,94	1,75	7,1
29 Cu	Мідь	1,54	1,39	8,86
47 Ag	Срібло	0,56	0,496	25,5
74 W	Вольфрам	0,21	0,18	69,3

4. Промені L -серії виникають при меншій, а M -серії при ще меншій напрузі ніж K -промені. L -серія може виникнути без одночасного утворення K -серії, але випромінювання променів K -серії завжди супроводжується виникненням L -випромінювання. Те ж відноситься і до пари серій L і M і т.д.
5. Нижні сходинки енергетичної діаграми, зображеної на рисунку 2.7, значно більші, ніж верхні. Тому у найм'якшою лінії K -серії, K_{α} , довжина хвилі менше, ніж у самій жорсткої лінії L -серії того ж елемента, і в свою чергу найм'якші L -промені жорсткіші, ніж найжорсткіші M -промені.

У цій схемі допущено одне, завідомо невірне спрощення: вважається, що енергія всіх електронів будь-якої оболонки одна і та ж, насправді ж вже в L -оболонці два електрона, що рухаються по круговим орбітам, мають одну енергію, шість же електронів іншої групи, що рухаються по еліпсам, – дещо від неї відмінну. Тому довжина хвилі K -променів може мати два різних значення в залежності від того, електрон якої з цих двох груп перейде на K -оболонку. Отже, K -промені складаються з двох ліній – K_{α_1} , і K_{α_2} , (так названий K_{α} -дублет), які дуже мало відрізняються довжиною хвилі, структура ж ліній L - і M -серій ще складніше.

Теорія будови атома дозволяє пояснити не тільки закони, що визначають довжини хвиль спектральних ліній, но і закони, які описують співвідношення інтенсивностей ліній одного і того ж спектру, наприклад ліній K_{α} і K_{β} . Не зважаючи на те, що кожен квант випромінювання K_{β} несе приблизно на 10% більше енергії, ніж квант K_{α} , лінія K_{α} , в 4-5 разів інтенсивніше ніж лінія K_{β} . Це відбувається тому, що звільнені місця в K -оболонці різних атомів заповнюються L -електронами в 4-5 разів частіше, ніж M -електронами: зі 100 збуджених атомів у 80-85 відбувається перехід $L \rightarrow K$ (і в подальшому $M \rightarrow L$ і т. д.) і тільки у 15-20 атомів на K -оболонку перескакує безпосередньо M -електрон. Можна сказати, що ймовірність $L \rightarrow K$ переходу в 4-5 разів більше, ніж ймовірність $M \rightarrow L$ переходу.

Інтенсивність ліній характеристичного спектра описується емпіричною формулою

$$I = ci(U - U_{зб})^n,$$

де α – постійний коефіцієнт, i – сила струму в трубці, n – показник, значення якого лежать в межах 1,6-2. Формула інтенсивності справедлива для напруг, які перевищують $U_{3б}$ не більше ніж в 3-4 рази.

Характеристичні рентгенівські спектри мають багато спільного зі спектрами нагрітих газів, все ж суттєво відрізняються від них. В той час як оптичні спектри змінюються при переході від одного хімічного елемента до іншого за періодичними законами, довжини хвиль рентгенівських спектральних ліній неперервно зменшуються. Причина цього проста: характеристичні рентгенівські промені виникають у внутрішніх електронних оболонках атома, тобто там де енергетичні рівні визначаються в основному зарядом ядра, який із збільшенням порядкового номера елемента завжди зростає. Ці оболонки завершені, їх структура при зміні номера елемента залишається незмінною. Світлові промені випромінюють віддалені від ядра валентні електрони, які утворюють оболонку, структура якої змінюється за періодичними законами.

Характеристичні спектри використовуються для отримання монохроматичного випромінювання.

2.3 Явища, які супроводжують проходження рентгенівських променів через речовину

Інтенсивність рентгенівських променів зменшується при проходженні через речовину. Доля енергії променів, поглинених речовиною, залежить від товщини поглинаючого шару, природи речовини і довжини хвилі рентгенівських променів. Рентгенівські промені втрачають при проходженні через речовину частину своєї енергії внаслідок різноманітних фізичних процесів, детальніше які розглянемо далі.

Ослаблення рентгенівських променів

Закон ослаблення інтенсивності рентгенівських променів у речовині може бути отриманий в припущенні, що доля поглиненої енергії рентгенівських променів при їх проходженні через досить тонкий шар речовини, пропорційна товщині цього шару. Коефіцієнтом пропорційності при цьому є так званий коефіцієнт ослаблення, який залежить від атомного номера речовини Z і довжини хвилі випромінювання λ .

Дослідним шляхом встановлено, що в шарах рівної товщини однієї і тієї ж однорідної речовини поглинаються рівні частини енергії одного

і того ж випромінювання. Іншими словами, при проходженні через речовину інтенсивність рентгенівських променів зменшується за нелінійним законом, а саме швидкість зменшення інтенсивності з координатою пропорційна самій інтенсивності випромінювання

$$\frac{dI}{dx} \sim I$$

Тому для виводу формули, яка описує поглинання рентгенівських променів треба в речовині виділити нескінченно тонкий шар dx (рис. 2.10), такий тонкий щоб при проходженні променями цього шару зменшення їхньої інтенсивності відбувалося за лінійним законом, тобто ослаблення можна було б вважати пропорційним товщині цього шару.

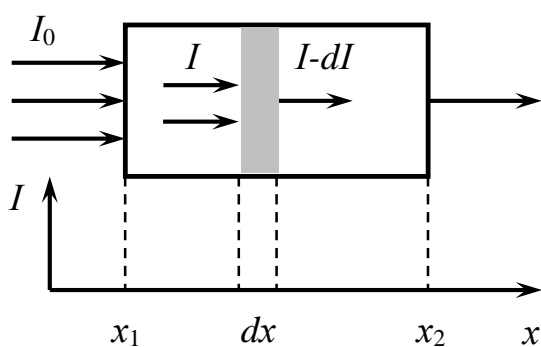


Рис. 2.10

Тоді для нескінченно тонкого шару речовини на рисунку 2.10 можна записати

$$\frac{(I - dI) - I}{dx} \sim I.$$

Для запису попереднього виразу у вигляді рівняння треба ввести коефіцієнт пропорційності μ

$$\frac{dI}{dx} = -\mu I.$$

Розділимо змінні та проінтегруємо попередній вираз в межах від x_1 до x_2

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\int_{x_1}^{x_2} \mu dx,$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\mu(x_2 - x_1).$$

Позначимо товщину зразка $x_2 - x_1 = d$, тоді

$$I = I_0 e^{-\mu d}. \quad (2.3)$$

З формули (2.3) слідує, що коефіцієнт μ дорівнює натуральному логарифму числа, яке показує у скільки разів зменшується інтенсивність рентгенівських променів при проходженні шару речовини одиничної товщини

$$\mu = \ln \frac{I_0}{I}.$$

Коефіцієнт пропорційності μ називається лінійним коефіцієнтом ослаблення рентгенівських променів.

Як видно з формули (2.3), при проходженні через речовину інтенсивність рентгенівських променів зменшується за експоненціальним законом (рис. 2. 11). Теоретично інтенсивність рентгенівських променів не зменшується до нуля навіть при нескінченно товстих шарах поглинаючої речовини. Тому для характеристики поглинальної здатності зручно використовувати поняття шару половинного ослаблення. На рисунку 2.11 товщина шару половинного ослаблення позначена D . При такій товщині шару речовини інтенсивність рентгенівських променів зменшується у двічі.

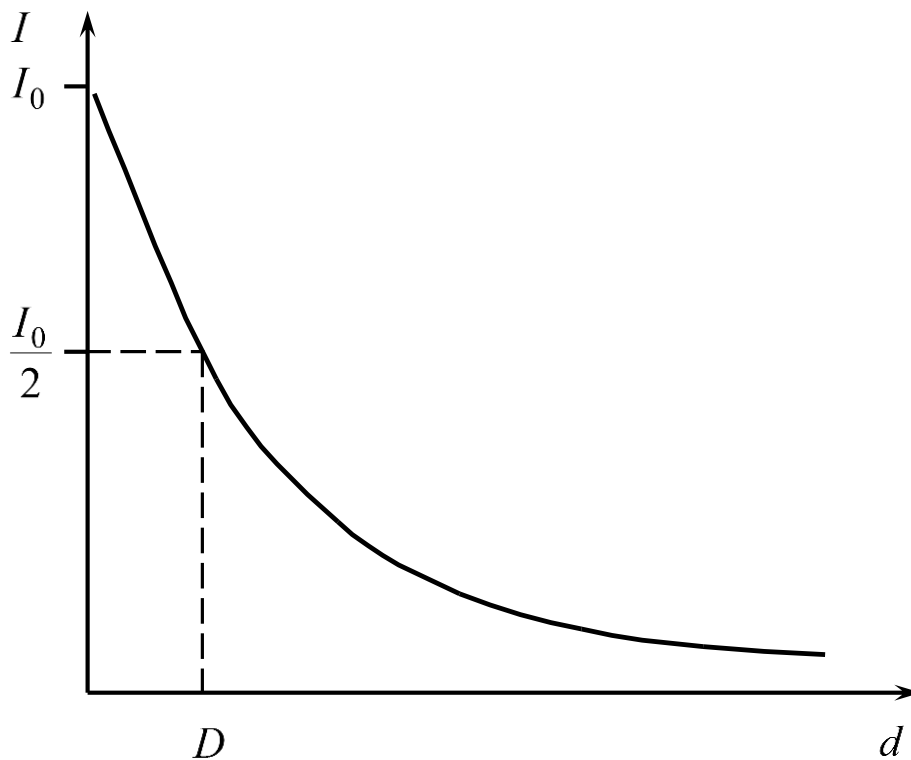


Рис. 2.11

Нехай товщина шару поглинаючої речовини $d = D$, тоді $I = \frac{I_0}{2}$.

Підставимо ці значення у формулу (2.3).

$$\frac{I_0}{2} = I_0 e^{-\mu D},$$

звідки

$$D = \frac{\ln 2}{\mu}. \quad (2.4)$$

Формула (2.4) дозволяє знаходити товщину шару половинного ослаблення, якщо відомий лінійний коефіцієнт ослаблення μ .

Таким чином, товщина напівпоглинаючого шару обернено пропорційна коефіцієнту ослаблення.

Для знаходження фізичного змісту лінійного коефіцієнта ослаблення μ покладемо, що інтенсивність рентгенівських променів при проходженні деякого шару речовини зменшилась в e разів. Тоді

$$\frac{I_0}{I} = e$$

Підставимо цей вираз у формулу (2.3)

$$e = e^{\mu d},$$

а лінійний коефіцієнт ослаблення

$$\mu = \frac{1}{d}. \quad (2.5)$$

Таким чином, з формули (2.5) бачимо, що лінійний коефіцієнт ослаблення μ дорівнює оберненій товщині шару речовини, при проходженні якого, інтенсивність рентгенівських променів зменшується в e разів.

Розглянемо тепер фізичні процеси, що відбуваються при проходженні рентгенівських променів через речовину.

Розсіювання рентгенівських променів

Дослідження розподілу інтенсивності рентгенівських променів навколо просвічуваного шару матеріалу показує, що окрім ослабленого променя, співпадаючого по напрямку з падаючим, з просвічуваного об'єкту виходять промені, які не співпадають за напрямом з цим променем. Таке випромінювання називають розсіяним випромінюванням.

Серед різноманітних процесів, які протікають під дією рентгенівських променів, розсіювання займає особливе місце. Рентгенівські промені є електромагнітними хвилями, тому вони повинні розсіюватися зарядженими частинками. Рентгенівські промені проходячи через речовину, впливають на електрони його атомів. Електрони приходять у коливальний рух. Частота таких вимушених коливань дорівнює частоті коливань електромагнітного поля первинних рентгенівських променів. В цьому випадку змінюється тільки напрямок поширення про-

менів без зміни довжини хвилі. Інакше кажучи, у разі коли енергія кванта рентгенівського випромінювання недостатня, щоб вирвати електрон з якої-небудь оболонки, рентгенівські промені міняють напрям поширення без зміни енергії кванта, а отже, і довжини хвилі випромінювання. Такий вид розсіяння називається когерентним або томпсонівським. Якщо енергія кванта буде більше, ніж енергія зв'язку електрона на тій або іншій оболонці, електрон буде видалений зі свого рівня, а енергія кванта зменшиться, що відповідає збільшенню довжини випромінювання. Таке розсіяння називається некогерентним, або комптонівським, розсіянням. Електрони, що отримали імпульс, називаються електронами віддачі. В цьому випадку в розсіяних променях може спостерігатися вторинне характеристичне випромінювання, викликане міжрівневими переходами в атоми просвічуваного матеріалу. Когерентне розсіяння переважає зазвичай при більших довжинах хвиль ($\lambda > 0,2 \text{ \AA}$).

З іншого боку фотони електромагнітного випромінювання мають властивості не тільки хвиль, але і частинок. При пружному зіткненні фотонів із зарядженими частинками відбувається випромінювання фотонів з такою ж частотою, а при непружному спостерігається ефект Комптона при якому відбувається зменшення частоти розсіяної хвилі. Таким чином рентгенівські промені, які володіють властивостями хвиль і частинок зазнають два типи розсіювання – хвильове розсіювання (розсіювання Релея) і комптонівське розсіювання, які інакше називають когерентне і некогерентне розсіювання.

Когерентне розсіювання – це розсіювання зі збереженням частоти і фазою, яка відрізняється на π від фази первинного випромінювання. Така розсіяна хвиля може інтерферувати з падаючою хвилею або з іншими когерентно розсіяними хвилями.

Некогерентне розсіювання виникає в наслідок ефекту Комптона, при якому енергія частини розсіяних фотонів okazується менше енергії квантів первинного пучка. Відповідно, довжина розсіяної хвилі в цьому випадку відрізняється від довжини хвилі падаючого випромінювання, а їхні фази ніяк не зв'язані, тому розсіяні промені не інтерферують з когерентно розсіяним і первинним випромінюваннями.

В рентгеноструктурному аналізі кристалічних речовин зазвичай використовується когерентно розсіяне випромінювання, а некогерентне найчастіше є фоном, який заважає дослідженням.

Іонізація та фотоелектричний ефект

Електрони, що слабо зв'язані з ядром, можуть під дією рентгенівських променів не тільки прийти в коливальний рух, але і зовсім відірватися від атома. Таким чином рентгенівські промені можуть іонізувати нейтральні атоми і молекули.

В той час як процес розсіювання рентгенівських променів задовільно пояснюється в рамках класичної електродинаміки, іонізаційний ефект підкоряється квантовим законам. Відірваний від атома електрон рухається з швидкістю v , яка визначається рівнянням

$$\varepsilon - A = \frac{mv^2}{2}, \quad (2.6)$$

де ε – енергія кванта рентгенівського випромінювання $\varepsilon = h\nu$, A – робота, яку треба виконати для вибивання електрона з атома. Ця робота для різних речовин різна, але вона набагато менше ніж енергія кванта рентгенівських променів.

При цьому нейтральні атоми перетворюються на позитивно заряджені іони, а газ, таким чином, починає проводити електричний струм під дією рентгенівських променів. Це використовується для вимірювання інтенсивності променів в іонізаційній камері. Детальніше про цей метод буде далі.

Під дією рентгенівських променів електрони можуть покидати поверхню метала, що опромінюється променями з достатньо малою довжиною хвилі. Це явище називається фотоелектричний ефект. Швидкість електронів, що вилітають з поверхні метала також визначається рівнянням (2.6). Для реєстрації рентгенівських променів фотоелектричний ефект не використовують тому, що його чутливість дуже мала.

Вторинні характеристичні промені

Рентгенівські промені, попадаючи в речовину, можуть переводити її атоми у збуджений стан. Збуджені атоми випромінюють характеристичні промені таких же довжин хвиль, що виникають під дією електронного бомбардування. По своїй природі це явище аналогічно явищу флюоресценції, тому вторинні характеристичні промені часто називають променями флюоресценції.

Енергія кванта, що збуджує вторинні характеристичні промені, повинна бути більше енергії кванта найжорсткіших вторинних променів.

У відповідності з цим законом характеристичні промені деякого елемента не можуть збуджувати вторинні характеристичні промені тієї ж серії у більш важкого елемента і навіть у того ж самого.

Найбільша довжина хвилі первинного пучка, при якій ще може виникнути якась серія вторинних характеристичних променів, називається границею збудження цієї серії.

Істинне атомне поглинання

На ослаблення рентгенівських променів в речовині крім когерентного та некогерентного розсіювання впливає ще поглинання рентгенівських променів в речовині.

Когерентне розсіювання відбувається без зміни енергії квантів. Після розсіювання вони тільки змінюють напрямок свого руху та виходять з первинного пучка променів.

При некогерентному розсіюванні з атомів вибиваються, так звані електрони віддачі і на це витрачається частина енергії кванта. Відповідно при цьому збільшується довжина його хвилі.

При поглинанні рентгенівських променів квант зникає повністю. Його енергія витрачається на іонізацію атома та кінетичну енергію вибитого з атома електрона.

Таким чином, при проходженні рентгенівських променів через речовину зменшення їхньої інтенсивності відбувається завдяки процесам двох видів: розсіювання (без втрат енергії) та поглинання (з втратами енергії) в наслідок випромінювання вторинних променів, вибивання фотоелектронів.

Коефіцієнт ослаблення часто називають повним коефіцієнтом поглинання μ і записують його як суму двох величин – істинного атомного коефіцієнта поглинання μ_i та коефіцієнта розсіювання σ

$$\mu = \mu_i + \sigma.$$

Обидва процеси як поглинання, так і розсіювання рентгенівських променів залежать від кількості атомів речовини, які промені зустрічають на своєму шляху. Тобто, як лінійний коефіцієнт розсіювання, так і істинний лінійний коефіцієнт поглинання променів в речовині пропорційні густині речовини ρ . Так, наприклад, коефіцієнт поглинання в будь-якому газі при ізотермічному стискуванні зростає пропорційно збільшенню тиску. Такі коефіцієнти недостатньо точно характеризують розсіювальну і поглинальну здатності речовини. Тому для більш детальних характеристик необхідно зв'язати ці коефіцієнти з густиною

речовини. Якщо істинний коефіцієнт поглинання μ_i розділити на густину ρ , то таке відношення не буде залежати від густини речовини

$$\mu_{i m} = \frac{\mu_i}{\rho},$$

де $\mu_{i m}$ – називається масовим коефіцієнтом істинного поглинання.

Аналогічно вводиться масовий коефіцієнт розсіювання σ_m

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{\rho}.$$

Масовий коефіцієнт розсіювання σ_m в широкому інтервалі довжин хвиль для більшості хімічних елементів майже постійний $\sigma_m \approx 0,2$. Масовий же коефіцієнт істинного поглинання $\mu_{i m}$ помітно залежить як від хімічного складу поглинаючої речовини так і від довжини хвилі рентгенівських променів.

Таким чином, повний масовий коефіцієнт поглинання або, інакше кажучи, масовий коефіцієнт ослаблення

$$\mu_m = \mu_{i m} + \sigma_m.$$

В більшості випадків масовий же коефіцієнт істинного поглинання $\mu_{i m}$ набагато більший, ніж масовий коефіцієнт розсіювання σ_m .

$$\mu_{i m} \gg \sigma_m$$

Тому на практиці масовим коефіцієнтом розсіювання σ_m часто нехтують і вважають, що

$$\mu_m \approx \mu_{i m}.$$

Далі цю величину для скорочення будемо називати масовий коефіцієнт поглинання.

Досліди показують, що масовий коефіцієнт поглинання μ_m сильно залежить від довжини хвилі рентгенівського випромінювання. На рисунку 2.12 зображені криві, що показують як масовий коефіцієнт поглинання μ_m залежить від довжини хвилі рентгенівського випромінювання для двох хімічних елементів – міді Cu та срібла Ag . З графіка видно, що масовий коефіцієнт поглинання μ_m падає зі зменшенням довжини хвилі, але для срібла при певній довжині хвилі крива різко піднімається в гору, а потім знов зменшується. Досліди показують, що довжина хвилі, при якій відбувається різке зростання поглинання, дорів-

нює довжині хвилі збудження K -серії срібла. Аналогічні стрибки поглинання існують для інших серій та для інших хімічних елементів. Існування цих стрибків пояснюється тим, що при зменшенні довжини хвилі енергія кванта рентгенівського випромінювання зростає і при певному значенні стає достатньою для збудження K -серії, відбувається дуже велика додаткова витрата енергії та коефіцієнт поглинання стрибкоподібно зростає. Це зростання складає 6-8 разів для різних хімічних елементів. Крім K -стрибка існують L - та M -стрибки в області великих довжин хвиль.

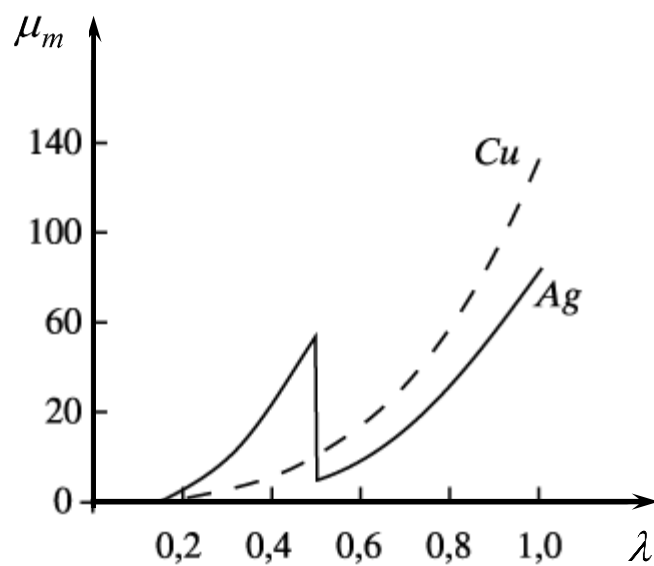


Рис. 2.12

При дослідженні будови матеріалів за допомогою рентгенівських променів інтерпретація результатів ускладнюється тим, що одночасно випромінюються декілька довжин хвиль. Для виділення окремих довжин хвиль застосовують рентгенівські фільтри, принцип дії яких базується на існуванні стрибка поглинання. Наявність стрибка поглинання дає можливість отримати селективно-поглинаючі фільтри, якщо довжина хвилі випромінювання, яке фільтрується лежить безпосередньо за стрибком поглинання. Наприклад, довжини хвиль α і β рентгенівського випромінювання міді складають $1,54 \text{ \AA}$ та $1,39 \text{ \AA}$, а стрибок коефіцієнта поглинання в нікелі відбувається при довжині хвилі $1,48 \text{ \AA}$, яка розташована між ними. На рисунку 2.13 а) зображена залежність інтенсивності двох ліній K -серії міді. На цьому ж графіку зображена і залежність масового коефіцієнта поглинання нікелю від довжини

хвилі. Видно, що K_β -лінія ослаблюється набагато сильніше ніж K_α -лінія. На рисунку 2.13 б) зображена залежність інтенсивності від довжини хвилі цих ліній після проходження через пластинку нікелю. Таким чином, нікелева пластинка або фольга може слугувати селективним фільтром, який ослаблює K_α -лінію в 2,5 рази, а K_β -лінію в 600 разів. Після фільтрування K_β -лінія практично зникає і ми маємо монохроматичне рентгенівське випромінювання з довжиною хвилі $1,54 \text{ \AA}$.

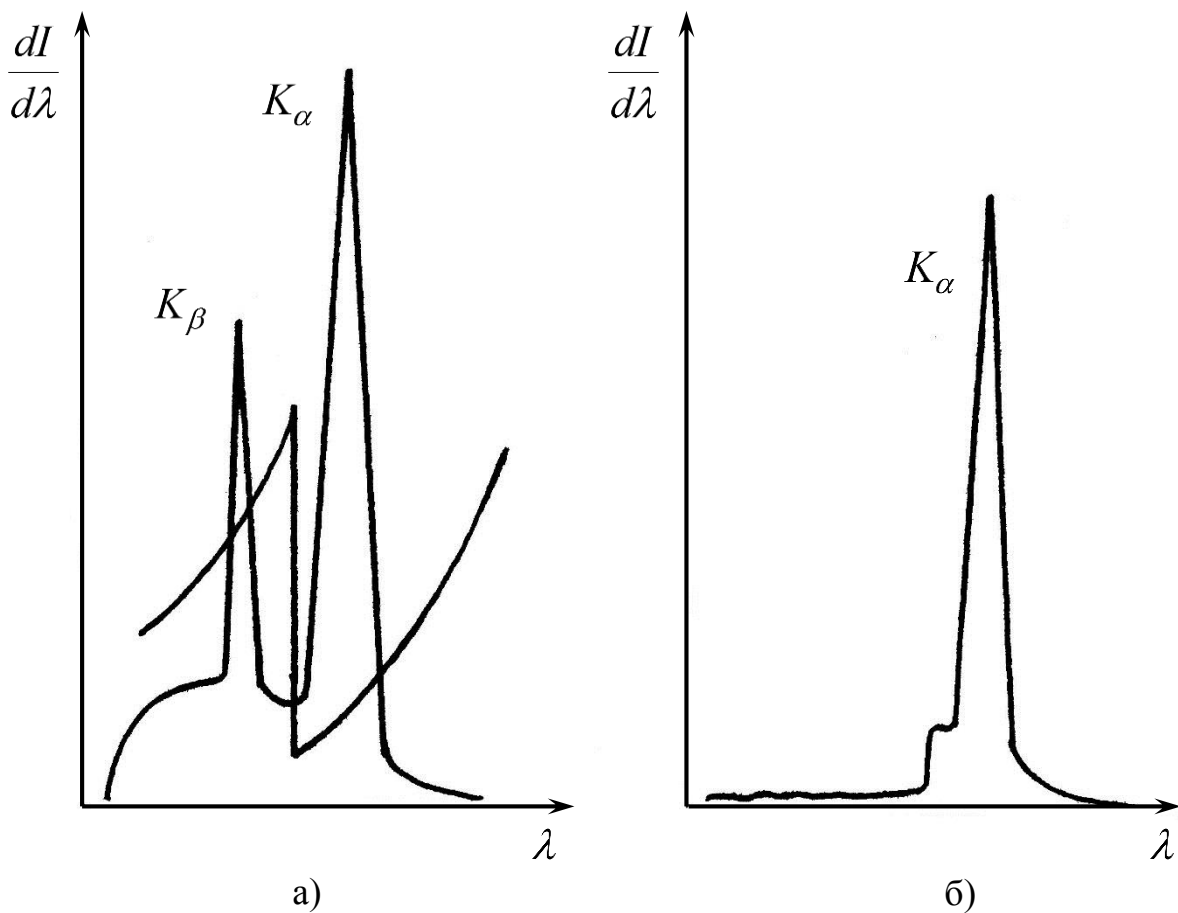


Рис. 2.13

Поглинання рентгенівських променів підкоряється закону адитивності. Сутність закону полягає в незалежності поглинання променів певною речовиною від наявності інших речовин, які володіють власним поглинанням. Для певної довжини хвилі поглинання рентгенівських променів в будь-якій складній речовині, компоненти якої не взаємодіють між собою визначається законом адитивності, тобто атоми кожного елемента поглинають рентгенівські промені незалежно від присутності інших елементів.

Заломлення рентгенівських променів

Коефіцієнт заломлення рентгенівських променів менше одиниці і дуже мало відрізняється від неї. Наприклад, для границі розділу повітря-скло при довжині хвилі 0,1 нм показник заломлення $n = 0,999999$. Тому заломлюючи властивості речовини зручніше характеризувати різницею $1 - n$. Для наведеного прикладу $1 - n \approx 10^{-6}$. Для границі повітря-метал $1 - n \approx 10^{-5}$. На границі розділу двох середовищ можна спостерігати повне внутрішнє відбиття, але кут між рентгенівським променем і поверхнею повинен бути дуже малим $\alpha < 1^\circ$. Завдяки цим особливостям спостерігати заломлення і повне внутрішнє відбиття дуже важко. Вперше це було зроблено в 1919 р.

Широке застосування рентгенівських променів для просвічування в медицині та техніці базується саме на тому, що показник заломлення для них практично не відрізняється від одиниці, а проникна здатність дуже висока.

Дифракція рентгенівських променів

На дифракційній решітці може відбуватися дифракція світлових хвиль. При цьому кожна щілина в решітці діє як нове джерело вторинних хвиль. Аналогічно електронні хмари в атомах кристала розсіюють рентгенівські промені та діють як джерело вторинних променів з такою ж довжиною хвилі. В 1912 році англійський фізик У. Г. Брегг показав, що в такої ситуації рентгенівські промені ведуть себе точно так

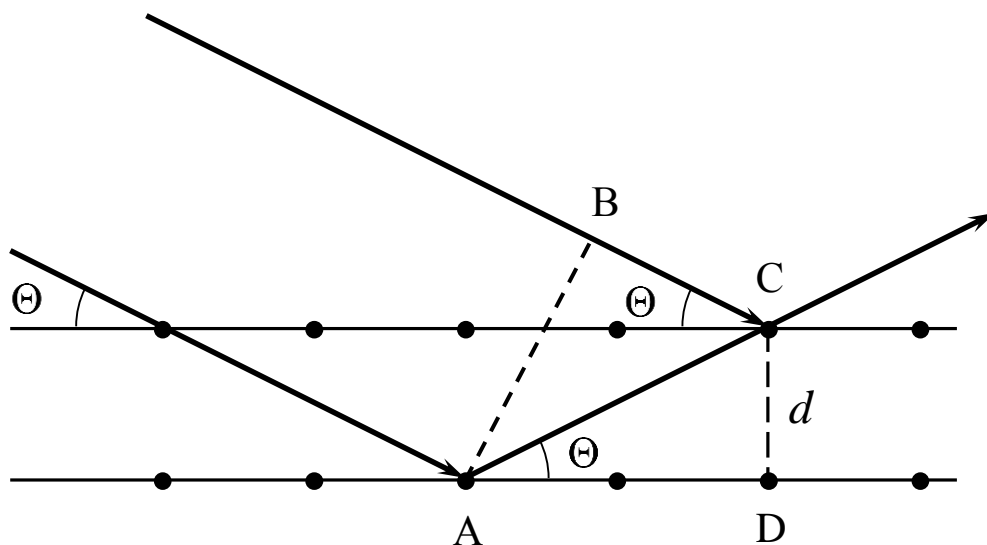


Рис. 2.14

же, як би вони відбивалися від площин, які містять атоми кристалічної структури. Зручно розглядати дифракцію рентгенівських променів як відбивання від кристалічних площин. В літературі також можна зустріти вираз «рентгенівські промені відбиваються від кристалічних площин», використовуючи його, слід пам'ятати, що по суті рентгенівські промені розсіюються електронами атомів, а цей ефект нагадує оптичне відбивання.

На рисунку 2.14 зображена схема дифракції рентгенівських променів на кристалі. Пучок паралельних рентгенівських променів падає під кутом Θ на кристалічну площину і відбивається також під кутом Θ . На відміну від оптики, кут падіння променя на площину в рентгеноструктурному аналізі завжди вимірюється між променем і поверхнею і називаються кутом ковзання.

Один з променів відбивається від атома в точці C , другий входить в кристал і відбивається від атома в точці A . До прямої AB , яка перпендикулярна до пучка променів, вони пройшли однаковий шлях, на якому не виникло різниці фаз між двома хвилями. Після точки C промені рухаються разом і там також не виникає різниці фаз. Різні шляхи промені проходять на відрізках AC і BC . Саме тут, виникає різниця фаз між цими променями.

Різниця шляху променів $\Delta = AC - BC$. Гіпотенузу AC трикутника $\triangle ACD$ виразимо через відстань між кристалічними площинами d

$$AC = \frac{d}{\sin \Theta}.$$

Катет BC можна виразити через AC з трикутника $\triangle ABC$

$$BC = AC \cos 2\Theta, \quad BC = \frac{d}{\sin \Theta} \cos 2\Theta.$$

Тоді

$$\Delta = \frac{d}{\sin \Theta} - \frac{d}{\sin \Theta} \cos 2\Theta.$$

Після перетворень отримуємо

$$\Delta = 2d \sin \Theta.$$

Для підсилення інтенсивності рентгенівських променів різниця шляху повинна дорівнювати цілому числу довжин хвиль

$$2d \sin \Theta = n\lambda \quad (2.7)$$

де n – ціле число, яке називається порядком відбивання.

Формула (2.7) називається формулою Вульфа-Бреггов. Описана дифракція і формула (2.7) отримала свою назву на честь батька і сина Бреггов (Уільям Генрі Брегг і Уїльям Лоренс Брегг), які за дослідження структури кристалів за допомогою рентгенівських променів в 1915 році отримали Нобелівську премію.

3. АПАРАТУРА ДЛЯ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ

В другому розділі були описані принципи та закони, на яких базується отримання рентгенівських променів. Для отримання рентгенівських променів потрібен потік електронів, які гальмуються на деякій перешкоді. Кінетична енергія електронів переходить в інші види енергії, а саме в енергію рентгенівських променів та теплоту. Ці процеси відбуваються в так званих рентгенівських трубках. Енергія, яка потрібна для прискорення електронів, поступає до рентгенівської трубки від блока живлення рентгенівського апарата.

Рентгенівська трубка та її допоміжні елементи (кожух, гоніометр, коліматори) , блок живлення, блок керування і система охолодження складають рентгенівську установку.

2.1 Рентгенівські трубки

Рентгенівська трубки призначені для випромінювання рентгенівських променів шляхом отримання вільних електронів, надання їм великої швидкості та різке гальмування електронів.

Іонні рентгенівські трубки

Іонні трубки були історично першими рентгенівськими трубками. В іонних трубках існує помітний тиск повітря, який складає приблизно 10^{-3} мм.рт.ст. Катод в таких трубках холодний і являє собою круглу металеву пластинку. Між катодом і анодом створюється сильне електричне поле, яке розганяє позитивні іони розрідженого повітря. Такі іони в певній кількості завжди присутні у повітрі. Кількість іонів різко зростає за рахунок ударної іонізації: іони, що рухаються під дією електричного поля до катода та електрони, які рухаються до анода, набувають великої швидкості. При зіткненні з молекулами газу вони вибивають з них електрони. Нові іони та електрони також беруть участь в ударній іонізації. Процес має лавиноподібний характер. Іони, що створені внаслідок ударної іонізації рухаються до катода і вдаряються об його поверхню. При цьому з катода вибиваються електрони, які в свою чергу з прискоренням рухаються до анода. Гальмування електронів в матеріалі анода призводить до випромінювання ними рентгенівських променів.

Одночасно в просторі між катодом і анодом відбувається процес рекомбінації – з'єднання позитивних іонів та електронів, які внаслідок зіткнень втратили швидкість. В стаціонарному режимі роботи трубки

обидва процеси урівноважуються. В результаті число електронів, які попадають на анод, дорівнює числу електронів, які вибиваються з катода.

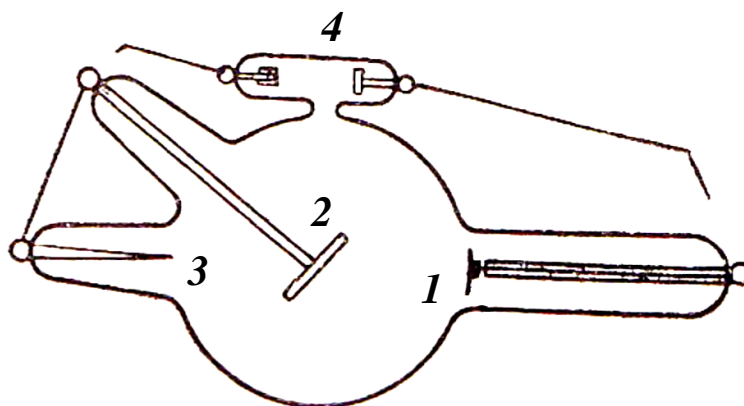


Рис. 3.1

На рисунку 3.1 зображена конструкція типової іонної рентгенівської трубки, а на рисунку 3.2 її зовнішній вигляд. Вона складається з алюмінієвого катода 1, який має угнуту форму для зменшення розбіжності потоку електронів; аноду 2 (анод в іонних рентгенівських трубках часто називають антикатодом), який виготовлений з міді та покритий вольфрамом, платиною або іншим металом. Поверхня аноду з боку катода, на яку падає потік електронів називається дзеркало або мішень анода. Електрод 3 називається допоміжний анод, він з'єднується з анодом та покращує роботу трубки. Регенератор 4 слугує для регулювання вакууму в трубці.

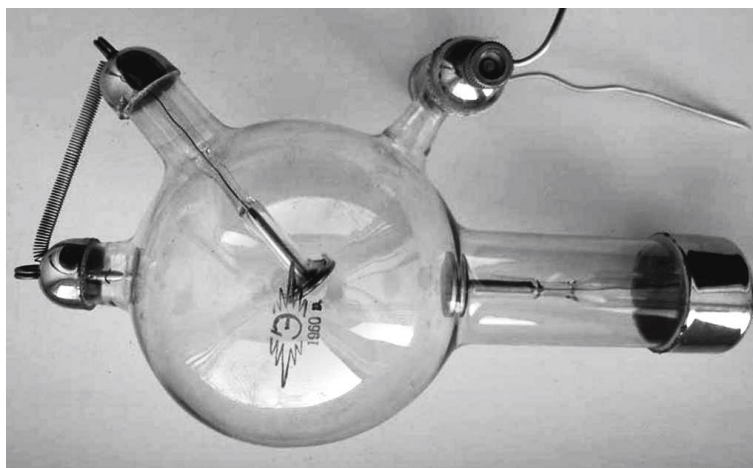


Рис. 3.2

тий вольфрамом, платиною або іншим металом. Поверхня аноду з боку катода, на яку падає потік електронів називається дзеркало або мішень анода. Електрод 3 називається допоміжний анод, він з'єднується з анодом та покращує роботу трубки. Регенератор 4 слугує для регулювання вакууму в трубці.

Певна кількість повітря необхідна для роботи іонних трубок. Якщо тиск повітря буде занадто великим, це призведе до зменшення швидкості іонів та зменшенню сили струму. При занадто низькому тиску повітря кількість іонів буде недостатньою. Головним недоліком цих трубок є те, що при роботі тиск в трубці може змінюватися. А це в свою чергу приведе до нестабільності характеристик трубки. Тому для нормальної роботи іонної трубки необхідно мати можливість відкачувати або впускати повітря. Це ускладнює рентгенівську установку. Другим недоліком таких трубок є те, що в іонних трубках неможливо роздільно регулювати кількість електронів та їхню швидкість. При збільшенні напруги зростає і сила струму в трубці. Ці недоліки привели до появи інших, більш досконалих рентгенівських трубок.

Електронні рентгенівські трубки

В 1908 році американський фізик Уїльям Кулідж розробив метод виготовлення тонких ниток з вольфраму, що дозволило створити лампи розжарювання та радіолампи. В 1916 році він запатентував електронну рентгенівську трубку.

В електронних трубках пучок електронів створюється за рахунок термоелектронної емісії. Джерелом електронів є вольфрамова нитка розжарювання, через яку пропускають електричний струм. Вольфрамова нитка є одночасно і катодом трубки. На відміну від іонних трубок для електронних рентгенівських трубок повітря не тільки не потрібно, а і дуже шкідливе для роботи трубки. Для запобігання зіткнення електронів з молекулами газів повітря в електронній трубці необхідно зробити максимально можливий вакуум. Тиск повітря в таких трубках зазвичай складає $10^{-6} - 10^{-7}$ мм.рт.ст. Невисокий вакуум викликає швидке перегорання нитки розжарення: по-перше завдяки окисленню, а по-друге електрони, які зустрічають на своєму шляху молекули газу викликають їх ударну іонізацію. Позитивні іони починають рух в бік катода, прискорюються електричним полем і бомбардують катод. Це призводить до його швидкого руйнування.

Катод електронної рентгенівської трубки має форму плоскої або циліндричної спіралі. Нитка розміщується на дні металевого ковпачка, який з'єднаний з ниткою і тому має негативний потенціал відносно анода. Відштовхуючись від поверхні ковпачка електрони концентруються у вузький пучок.

При гальмуванні електронів більша частина їхньої енергії переходить в тепло тому, що ККД електронної рентгенівської трубки складає

1-2%. Без примусового охолодження анод трубки може розплавитися. Для запобігання перегріву аноди рентгенівських трубок потребують охолодження, яке може бути: природне (тепловим випромінюванням), природне повітряне, примусове повітряне, водяне непроточне, водяне проточне охолодження, масляне проточне та непроточне. Деякі трубки мають анод, що обертається. Така конструкція сприяє кращому охолодженню.

Аноди рентгенівських трубок з примусовим водяним або масляним охолодженням виготовляють з каналами всередині для прокачування води або масла. В трубках для структурного аналізу охолодження анодів здійснюється проточною водою. Рентгенівські апарати мають запобіжне реле, яке вимикає апарат якщо потік води стає менше заданого.

Анод для трубок призначених для структурного аналізу виготовляють з міді або сталі. Для структурного аналізу суттєвою вимогою є отримання монохроматичного випромінювання. Тому дзеркало анода – ту його частину, що знаходиться з боку катода і на яку попадають електрони виготовляється з різних металів: хрому, заліза, кобальту, нікелю, міді, молібдену, родію, срібла або вольфраму. Кожний метал дає свої довжини хвиль характеристичного рентгенівського випромінювання. Характеристичне випромінювання цих металів таке м'яке, що не проходить через скляні стінки трубки, або сильно ослаблюється. Справа в тому, що скляні стінки трубки затримують рентгенівське випромінювання з довжиною хвилі більше 1 \AA . Для виходу рентгенівських променів в трубках роблять віконця, які закривають тонким листком з берилію, який добре пропускає рентгенівські промені. Сильне нагрівання анода обмежує кількість металів, які можна використовувати для дзеркала анода.

Та частина дзеркала анода, на яку падає основний потік електронів, називається фокусною плямою. Від розмірів фокусної плями залежить товщина потоку рентгенівського випромінювання. Діафрагма рентгенівської комірки для структурного аналізу вирізає з потоку вузький пучок діаметром до 1 міліметра. Тому розмір фокусної плями має великий вплив на інтенсивність рентгенівських променів, які попадають в комірку. Трубки з малою фокусною плямою називаються гострофокусними. Гострофокусність трубки є однією з характеристик, які визначають її якість.

Електронні рентгенівські трубки випускаються двох видів – запаєні та розбірні. Запаєна трубка для структурного аналізу зображена на

рисунку 3.3 в розрізі. Вона складається з металевго анода 1, катода 2, дзеркала анода 3, виводів нитки розжарювання і катода 4, скляного ізолятора 5. Стрілки 6 зображують рентгенівські промені, які виходять з

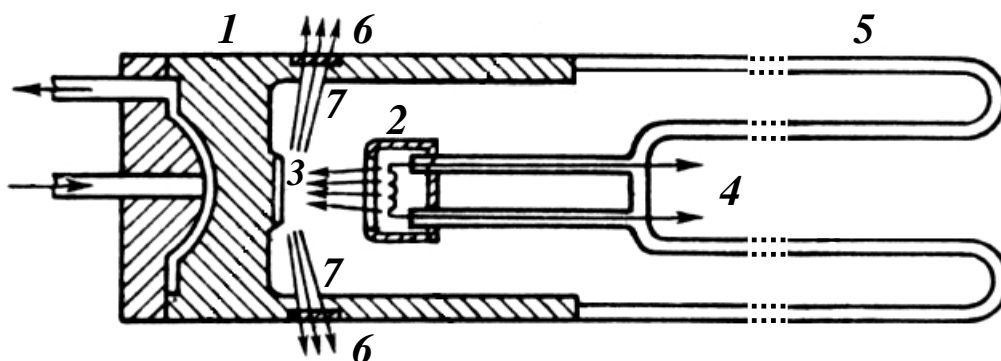


Рис. 3.3

трубки через вікнця 7. Вакуум в трубці створюється на заводі при виготовленні трубки. Запаяні трубки дуже прості та зручні у використанні. Вони не потребують обслуговування та відкачування. Недоліком запаяних трубок є неможливість заміни анода на інший дзеркало якого зроблено з іншого металу та обмежений термін роботи. На рисунку 3.4 зображено зовнішній вигляд електронних рентгенівських трубок для структурного аналізу.

В розбірних рентгенівських трубках можна при необхідності замінювати анод і нитку розжарювання. Для роботи такої трубки необхідно мати хорошу вакуумну установку для її відкачування після розбирання. В структурному аналізі розбірні рентгенівські трубки використовуються рідко.

Трубки для рентгеноструктурного аналізу повинні давати монохроматичне випромінювання. Довжина хвилі залежить від металу дзеркала анода. Цей метал повинен бути високої чистоти для отримання монохроматичного випромінювання. Інтенсивність гальмівного випромінювання повинна бути мі-



Рис. 3.4

німальною. Ці трубки гострофокусні, вони повинні давати вузький пучок променів. Режим роботи – неперервний. Охолодження здійснюється проточною водою.

Крім трубок для рентгеноструктурного аналізу випускаються трубки для просвічування. Це гострофокусні трубки з анодною напругою до 2 МВ. Вони часто використовуються в імпульсному режимі. В імпульсному режимі анодний струм може сягати 1000 А і більше. Анод таких трубок зазвичай виготовляється з вольфраму.

В медицині використовуються діагностичні та терапевтичні рентгенівські трубки. Діагностичні трубки повинні бути гострофокусними. Це дає зображення з різкими границями. Ці трубки використовують в режимі «просвічування» – рентгеноскопія: час роботи складає 2-3 хвилини з потужністю 0,25 кВт або в режимі «знімків» – рентгенографія: час роботи складає частини секунди, а потужність сягає 10 кВт. Діагностичні трубки не використовуються в неперервному режимі роботи. Терапевтичні рентгенівські трубки призначені для лікування деяких захворювань рентгенівськими променями, тому ці трубки тупофокусні. Жорсткість та інтенсивність випромінювання регулюється в широких межах. Анодна напруга складає 10-300 кВ.

Маркування рентгенівських трубок

Класифікація рентгенівських трубок відбувається за декількома ознаками. За конструкцією трубки бувають нерозбірні, розбірні та з анодом, що обертається. За розміром фокусної плями – гострофокусні та тупофокусні. Охолодження рентгенівських трубок може бути природним – повітрям або випромінюванням променів та примусовим – примусове повітряне, водяне (проточне або непроточне) та масляне. За призначенням трубки розділяються на діагностичні, терапевтичні, для просвічування, для структурного аналізу та інші.

Маркування рентгенівських трубок містить шість позицій:

1. Потужність трубки. Потужність вказується у кіловатах.
2. Ступінь захисту. Ступінь захисту позначається літерами:
 - Б – безпечна трубка. Вона має захист від ураження оператора рентгенівськими променями та електричним струмом;
 - Р – трубка має захист тільки від ураження оператора рентгенівськими променями;
 - якщо в другій позиції літера відсутня, це означає, що така трубка не має захисту для персоналу, що працює з трубкою.

3. Призначення. Призначення рентгенівських трубок позначається літерами:
 - Д – діагностичні;
 - Т – терапевтичні;
 - П – просвічування;
 - С – рентгеноструктурний аналіз;
 - Х – рентгеноспектральний аналіз.
4. Охолодження. За способом охолодження трубки позначаються літерами:
 - В – водяне охолодження (проточне або непроточне);
 - К – повітряне охолодження (позначення походить від слова калорифер – теплообмінний апарат, нагрівач повітря);
 - М – масляне охолодження.
5. Порядковий номер моделі трубки.
6. Максимальна анодна напруга рентгенівської трубки. Напруга вказується в кіловольтах.

Позначка в деяких позиціях може бути відсутня. В маркуванні рентгенівських трубок для рентгеноструктурного аналізу може бути додаткова позначка, яка вказує на матеріал анода трубки.

Приклади маркування деяких рентгенівських трубок:

1,2БСВ19-Сu – рентгенівська трубка потужністю 1,2 кВт, безпечна, для структурного аналізу, водяне охолодження, номер моделі 19, матеріал анода – мідь.

БСВ22-Fe – безпечна трубка, для структурного аналізу, водяне охолодження, номер моделі 22, матеріал аноду – залізо.

3БПМ2-200 – рентгенівська трубка потужністю 3 кВт, безпечна, для просвічування, масляне охолодження, номер моделі 2, максимальна анодна напруга 200 кВ.

4РДВ-100 – рентгенівська трубка потужністю 4 кВт, трубка має захист, який захищає оператора тільки від опромінення, діагностична, водяне охолодження, максимальна анодна напруга 100 кВ.

1Т-200 – рентгенівська трубка потужністю 1 кВт, терапевтична трубка, яка немає захисту, максимальна анодна напруга 200 кВ.

Побічні явища в рентгенівських трубках

В рентгенівських трубках можуть виникати побічні явища, які порушують їх роботу. До таких явищ відносяться: порушення електричної міцності, вибивання вторинних електронів, надмірне нагрівання анода та інших частин трубки, надмірні механічні сили, які виникають

під дією сильних електростатичних полів, афокальне випромінювання, яке викликається вторинними електронами, ослаблення рентгенівських променів деталями самої рентгенівської трубки, збудження побічного характеристичного випромінювання, яке виникає при забрудненні анода. Останнє явище особливо важливе для рентгеноструктурного і рентгеноспектрального аналізу.

2.2 Методи реєстрації рентгенівських променів

Для реєстрації рентгенівських променів використовують люмінесцентний, фотографічний, електрофотографічний, іонізаційний та сцинтиляційний методи.

Люмінесцентний метод

Люмінесцентний або візуальний метод базується на свіченні під дією рентгенівських променів деяких речовин та особливо люмінофорів – речовин, які дають високий вихід видимого випромінювання при опроміненні їх рентгенівськими променями.

Найкращім люмінофором з жовто-зеленим кольором свічення є суміш хімічних сполук ZnS та CdS . Екрани, які покриті такими люмінофорами, використовують для спостереження зображень в рентгенівських променях. Наприклад, це екрани для просвічування в дефектоскопії та медичній діагностиці. Невеличкі екрани використовуються для налаштування рентгенівських камер та юстування гоніометрів рентгенівських гоніометрів. Позитивними рисами цього методу є робота в режимі реального часу, економічність, швидкість а негативними – високе променеве навантаження на хворого та персонал, невисока чутливість і обмежені можливості ока людини при виявленні дрібних деталей.

Фотографічний метод

Фотографічний метод це – один з перших методів реєстрації рентгенівських променів, який використовується і сьогодні. Механізм фотографічного метода для рентгенівських променів майже не відрізняється від фотографічних процесів для видимого світла. Цей метод оснований на властивості рентгенівських променів впливати на чутливий шар фотографічних матеріалів. По ступеню почорніння фотопластинки або фотоплівки можна робити висновки про інтенсивність рентгенівських променів, які впливають на фотоматеріал.

Перевагами цього методу є дешевизна, висока чутливість та документальність, але потребує використання спеціальних фотоматеріалів

та їх трудомісткій обробки. Іншими недоліками методу є недостатньо висока чутливість, залежність результатів від умов обробки фотоплівки.

Фотографічні методи реєстрації рентгенівських променів мають особливості. Видиме світло поглинається в світлочутливій емульсії повністю, а рентгенівські промені тільки на декілька відсотків. Для ефективної реєстрації рентгенівських променів необхідно збільшувати товщину емульсії або наносити її на обидві сторони плівки. Крім цього використовують підсилюючі екрани, які щільно притискають до фотоплівки. Ці екрани покривають хімічними речовинами, наприклад, $CdWO_4$, які випромінюють світло або ультрафіолетові промені під дією рентгенівського випромінювання. Це світло додатково засвічує фотоплівку. Крім екранів можна використовувати тонку металеву фольгу, з якої рентгенівські промені вибивають електрони. Це світло або звільнені електрони збільшують почорніння фотографічного матеріалу. Контраст і чіткість зображення залежать від жорсткості рентгенівських променів, інтенсивності розсіяного випромінювання, розмірів фокусної плями та відстані до фотоплівки, характеристик фотоматеріалів і режиму їх обробки.

Електрофотографічний метод

Електрофотографічний метод (ксерографія) зберігає переваги фотографічного методу, але є більш економічним. Принцип його такий же, як у копіювальних апаратів. Перед рентгенівськими дослідженнями металеву пластину з шаром аморфного селену заряджають до високого потенціалу. Після цього цю ксерографічну пластину експонують, як і в фотографічному методі. При опроміненні опір шару селену зменшується і заряд уходить з чутливого шару в кількості, пропорційній експозиції. В результаті створюється електростатичне зображення. Для його проявлення на пластину наносять частинки порошку, які заряджені протилежним знаком. Чим більше заряд на даній ділянці, тим більше до нього прилипає частинок порошку. Далі на пластину накладають папір заряджений протилежним знаком. Частина порошку переходить на папір. Після закріплення порошку на папері утворюється зображення.

Іонізаційні методи

Іонізаційні методи основні на іонізації атомів речовини при взаємодії з квантами рентгенівського випромінювання. Якщо іонізація газу

відбувається в полі плоского конденсатора, то іони, які утворюються рухаються до відповідних електродів, і виникає іонізаційний струм.

При збільшенні напруженості електричного поля на обкладинках конденсатора швидкість іонів збільшується, тому зменшується ймовірність їх нейтралізації при зіткненні протилежних іонів, отже, на початку графіка залежності іонізаційного струму від напруги (рис. 3.5) зростає струм. При збільшенні напруги нейтралізація стає мізерною тому

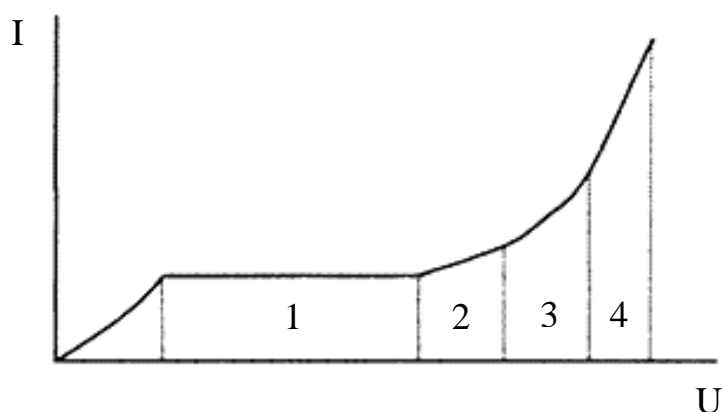


Рис. 3.5

іонізаційний струм досягає насичення (ділянка 1). При подальшому збільшенні напруги в межах ділянки 1 іонізаційний струм не збільшується, зростає лише швидкість іонів. На ділянці 2 швидкість іонів стає настільки великою, що відбувається ударна іонізація молекул газу. Струм починає лінійно зростати зі збільшенням напруги за рахунок газового посилення. Тому цю ділянку називають область повної пропорційності. Подальше збільшення напруги (ділянка 3) порушує лінійність газового посилення, тому ця ділянка називається область неповної пропорційності. При збільшенні напруги (ділянка 4) виникає лавинний розряд. Подальше підвищення напруги викликає самостійний розряд.

Для реєстрації рентгенівських променів застосовують прилади, що працюють в різних областях газового розряду.

Іонізаційні камери працюють в режимі насичення. Швидкість рахунку іонізаційний камери мала, всього 100-200 імпульсів за хвилину, тому вона використовується рідко.

Пропорційні лічильники працюють в режимі повної пропорційності і особливо широко застосовуються для реєстрації довгохвильового рентгенівського випромінювання. Наприклад, з їх допомогою вдалося зареєструвати характеристичне випромінювання легких елементів, починаючи з берилію, – $\lambda_{K\alpha} = 11,6$ нм.

Імпульси струми в пропорційних лічильниках залежать від енергії іонізуючих частинок. Тому, застосовуючи дискримінатори, можна розділити імпульси, що відповідають квантам певної енергії і, відповідно, певним довжинах хвиль рентгенівських променів.

Газорозрядні лічильники працюють в області 4, амплітуда імпульсів не залежить від типу і енергії іонізуючих частинок, але тут за рахунок лавинного розряду різко збільшується струм. Це значно спрощує реєстрацію, але збільшує «мертвий час» лічильника і зменшує максимальну швидкість рахунку до $5 \cdot 10^2$ імпульсів за секунду проти $6 \cdot 10^6$ імпульсів за секунду для пропорційного лічильника.

Для гасіння лавинного розряду в газорозрядні лічильники, які також називають лічильником Гейгера, вводять добавки для гасіння електричного розряду. Це може бути деякі органічні речовини, наприклад, етиловий спирт або галогени.

Сцинтиляційні методи

Для рентгеноструктурного аналізу в нових модифікаціях рентгенівських апаратів з реєстрацією випромінювання лічильниками зазвичай використовуються сцинтиляційні лічильники. Ці лічильники мають досить великий термін служби, малий «мертвий час» і їх швидкість роботи сягає 10^7 імпульсів за секунду.

Такий лічильник складається з прозорого кристала сцинтилятора (NaJ або KJ з домішкою активатора Tl) і фотоелектронного помножувача – ФЕУ. Квант рентгенівського випромінювання, потрапляючи в кристал-сцинтилятор, вибиває швидкий фотоелектрон, який, рухаючись в кристалі, іонізує атоми. Збуджені атоми випускають кванти видимого випромінювання, даючи спалах світла – сцинтиляцію, тобто в кристалі люмінофорі відбувається перетворення рентгенівського кванта в світловий. Цей процес називається перевипромінюванням. Світло, потрапляючи на катод ФЕУ, вибиває фотоелектрони, які потім розмножуються послідовно розташованими електродами (дінодами) ФЕУ, посилюючись в 10^8 разів. Пропорційна залежність між іонізуючої здатністю частинки або її енергією та амплітудою фотоструму дозволяє за допомогою амплітудних аналізаторів виділяти імпульси, що відповідають певній довжині хвилі рентгенівських променів.

2.3 Джерела живлення рентгенівських апаратів

До джерел живлення рентгенівських апаратів відносяться високовольтні та низьковольтні джерела та пуско-регулююча апаратура.

Джерелом високої напруги слугує однофазний або трифазний підвищуючий трансформатор. Трубка може живитися змінним або постійним струмом. У випадку живлення змінним струмом сама трубка є

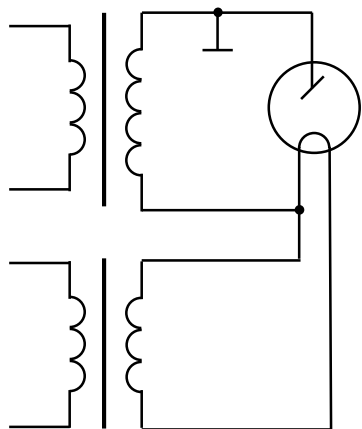


Рис. 3.6

випрямлячем – вона проводить струм тільки в одному напрямі. В цьому випадку джерело живлення називають безкенотронним високовольтним джерелом живлення (ВДЖ). Схема такого ВДЖ зображена на рисунку 3.6. Трансформатори поміщають в бак з трансформаторним маслом. Це покращує охолодження трансформатора та збільшує електричну міцність. Через трубку проходить пульсуючий струм. Рентгівська трубка повинна витримувати повну обернену напругу трансформатора. Недоліками такої схеми є низький ККД і малий термін роботи. Такі схеми

живлення використовують в рентгівських апаратах УРС-1,0 (УРС-55).

Кенотронні схеми живлення мають кенотрон – спеціальну радіолампу, яка призначена для випрямлення змінного струму. Кенотрон вмикається послідовно з рентгівською трубкою (рис. 3.7). В цій схемі через трубку також протікає пульсуючий струм, але умови роботи трубки полегшуються. Така схема використовується в рентгівському апараті УРС-70.

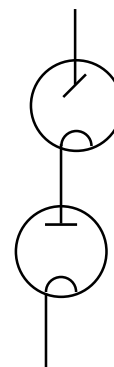


Рис. 3.7

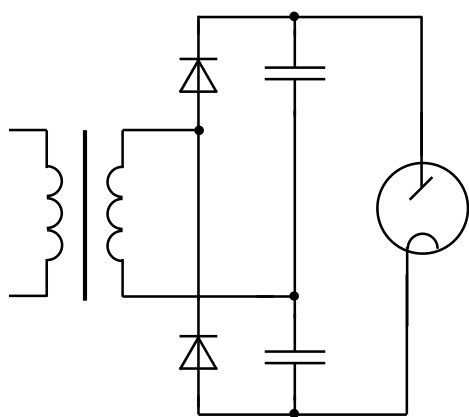


Рис. 3.8

Зараз в якості випрямлячів використовують напівпровідникові прилади. Вони також дозволяють легко реалізувати множники напруги (рис. 3.8). Використання множників напруги дозволяє зменшити габарити та вагу ВДЖ і, крім того, живити рентгівську трубку згладженою напругою. Такі схеми мають максимальну потужність при однакових габаритах та найбільший ККД.

Низьковольтні джерела використовуються для живлення ниток розжарення рентгівських трубок. Змінюючи розжарення катода можна змінювати силу струму в трубці та інтенсивність випромінювання.

До пуско-регулюючої апаратури відносяться вимикачі високої та низької напруги, контрольні лампи та індикатори, вольтметри та кіловольтметри, міліамперметри, схеми стабілізації напруги та сили струму трубки та пристрої контролю охолодження. Пристрої контролю охолодження слідкують за потоком охолоджуючої води або масла через анод трубки та при зниженні цього потоку вимикають високу напругу.

Високовольтні та низьковольтні трансформатори, випрямлячі, схеми стабілізації та інші елементи пуско-регулюючої апаратури зазвичай поміщають в бак з трансформаторним маслом.

4. ОСНОВИ КРИСТАЛОГРАФІЇ

4.1 Елементарна та примітивна комірки

Елементарні комірки, які використовуються в кристалографії, мають вигляд паралелепіпедів, їх форма та розмір визначається трьома некопланарними векторами, тобто такими, що не лежать в одній площині. Комірка повністю визначає решітку. Протилежне твердження не вірно: в одній і тій самій решітці вибір комірки може відбуватись по різному.

Елементарні комірки повинні мати такі властивості:

- будь яка операція трансляції крім тотожної $m = n = p = 0$ не повинна приводити до багатогранника, який перекривається з початковим;
- множина усіх багатогранників заповнює увесь простір кристала.

Елементарна комірка не є фізичним тілом, її можна пересувати по структурі паралельно самої собі, незалежно від вибору початку координат комірка буде містити такі ж самі атоми в таких же кількостях, тому що структура кристала періодична. Таким чином елементарна комірка і являє собою такий мінімальний період в трьох вимірах. Фактично елементарна комірка це мінімальний уявний об'єм кристала, паралельні переноси (трансляції) якого в трьох вимірах, дозволяють побудувати тривимірну кристалічну решітку в цілому.

Кристалічна решітка це допоміжний геометричний образ, який вводиться для аналізу будови кристала. Решітка має спільні риси з сіткою, тому точки решітки називають вузлами. Таким чином решітка це сукупність точок, які утворюються з одної довільно вибраної точки кристала під дією групи трансляцій. При такому підході відносно початкового вузла решта вузлів розташовані абсолютно однаково і застосування до решітки в цілому будь-якої з притаманних їй трансляцій приводить до її паралельного переносу при цьому решітка суміщається сама з собою. Для зручності точки решітки суміщають з центрами атомів, що належать кристалу, або з елементами симетрії.

В залежності від просторової симетрії, всі кристалічні решітки підрозділяються на сім видів або сингоній. Всі можливі комбінації наявних в кристалічній решітці поворотних осей симетрії та дзеркальних площостей симетрії приводять до поділу кристалів на 32 класи симетрії, а з урахуванням гвинтових осей симетрії та площин симетрії на 230 просторових груп.

Сингонія (від гр. συν – разом, поруч та γωνία – кут) – класифікація кристалів і кристалічних решіток в залежності від системи координат. Групи симетрії з єдиною координатною системою об'єднуються в одну сингонію. Всі існуючі сингонії можна розділити на три категорії.

Нижча категорія (всі трансляції різні):

- триклинна;
- моноклінна;
- ромбічна (або орторомбічна).

Середня категорія (дві трансляції з трьох однакові):

- тетрагональна;
- тригональна (або ромбоедрична);
- гексагональна.

Вища категорія (всі трансляції однакові):

- кубічна.

Одним з основних представлень, пов'язаних зі структурою кристала, є поняття про елементарну комірку. В загальному випадку елементарну комірку можна представити як мінімальний об'єм кристала, паралельні перенесення (трансляції) якого в трьох вимірах дозволяють побудувати всю кристалічну решітку.



Рис. 5.1

Один із способів побудови просторової решітки полягає в трансляції (розмноженні) комірки, яка має вигляд паралелепіпеда, що побудований на трьох некомпланарних векторах \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} . Ці вектори називають векторами основних або елементарних трансляцій (рис. 5.1). В якості початку цих векторів можна прийняти будь-яку точку. Модулі векторів a , b , c називаються періодами решітки, а кути між ними α , β , γ - кутами комірки. Якщо паралелепіпед побудований на основних (елементарних) трансляціях, то елементарна комірка називається примітивною (позначається буквою P). Примітивна елементарна комірка не має додаткових вузлів ні всередині себе, ні на поверхні.

Кожен вузол, що знаходиться в вершині комірки, належить ще восьми сусіднім елементарним komórкам. Оскільки всього вузлів (або вершин паралелепіпеда) вісім, то на примітивну елементарну комірку припадає лише один вузол.

На перший погляд здається, що вибір елементарної комірки довільний. На рис. 1.6 всі три плоскі комірки примітивні. Хоча трансляції в двох з них і не є найкоротшими, але будь-яка з них відтворює при перенесенні паралельно самій собі в двох напрямках всю структуру кристала. Однак Браве були сформульовані три правила вибору елементарних комірок.



Рис. 1.6

Огюст Браве (фр. Auguste Bravais; 1811-1863) – французький фізик і один із засновників кристалографії. Започаткував геометричну теорію структури кристалів. В 1848 році знайшов основні види просторових решіток і висловив гіпотезу, що вони побудовані з розташованих у просторі точок, які розташовані в певній закономірності.

Правила вибору елементарних комірок:

1. Симетрія елементарної комірки повинна відповідати симетрії кристала.
2. Елементарна комірка повинна мати максимальне число рівних ребер і рівних кутів.
3. За умови виконання двох перших правил, елементарна комірка повинна мати мінімальний обсяг.

При виконанні цих правил елементарна комірка, на відміну від примітивної комірки, крім вузлів в вершинах, може мати додаткові вузли.

Решітка, Браве є математичною моделлю, яка відображає трансляційну симетрію кристалу. Всі можливі кристали можуть бути описані за допомогою чотирнадцяти типів кристалічних решіток – решіток Браве. Їх групують в сім систем, які називаються сингоніями. Ці типи решіток мають різні елементарні комірки: триклінну, моноклінну, ромбічну (орторомбічну), тетрагональну, тригональну, гексагональну та кубічну. В загальному випадку, решітка Браве не співпадає з реальним кристалом, а вузли решітки не відповідають атомам тому, що кристалічна решітка може містити більше ніж один атом в елементарній комірці.

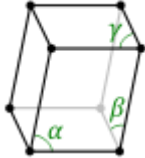
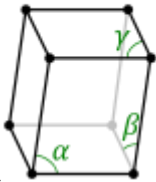
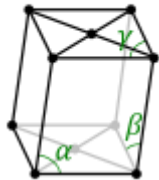
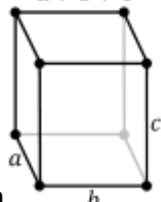
Такі комірки називають складними. Вони вибираються так, щоб вузли знаходилися, або в центрах граней, або в центрі об'єму. Таким чином всі комірки можна розділити на чотири типи:

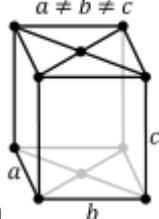
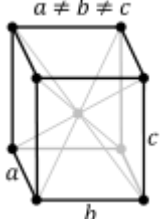
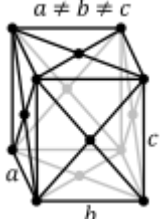
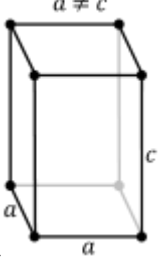
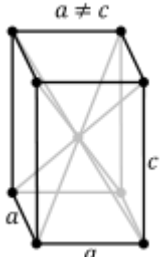
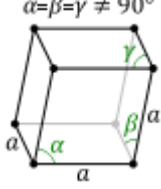
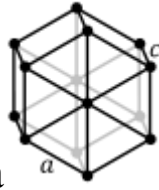
1. Примітивна комірка – вузли розташовані тільки у вершинах паралелепіпеда (позначається літерою P).

2. Об'ємноцентрована комірка (позначається буквою I). Крім вузла, що знаходиться на початку координат, вона має додатковий вузол, розташований на перетині тілесних діагоналей. Таким чином, на цю елементарну комірку припадає два вузла.
3. Базоцентрована комірка (позначається літерою C), так само як і об'ємноцентрована, має два вузли. У цьому осередку додаткові вузли знаходяться в центрах граней. Ясно, що дані вузли належать цієї комірці тільки наполовину, але так як таких граней в комірці дві, то їй належить один вузол, що знаходиться на грані.
4. Гранецентрована комірка (позначається буквою F). Додаткові вузли знаходяться в центрах граней. Загальна кількість вузлів, що припадають на гранецентровану комірку, чотири.

Таблиця

Сингонії та решітки Браве

Сингонія	Решітки Браве
Триклинна (похилий паралелепіпед) $a \neq b \neq c$ $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$  проста
Моноклінна (похилий паралелепіпед із прямокутником в основі) $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq 90^\circ; \beta, \gamma = 90^\circ$	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$  проста $\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$  базоцентрована
Ромбічна (орторомбічна або ортогональна) $a \neq b \neq c$ $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$ (прямокутний паралелепіпед)	$a \neq b \neq c$  проста

	 <p>базоцентрована</p>  <p>об'ємноцентрована</p>  <p>гранецентрована</p>
<p>Тетрагональна $a = b \neq c$ $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$ (прямокутний паралелепіпед, в основі квадрат)</p>	 <p>проста</p>  <p>об'ємноцентрована</p>
<p>Тригональна (ромбоєдрична) $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ, \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$ (ромбоєдр)</p>	 <p>проста</p>
<p>Гексагональна $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ (призма в основі правильний шестикутник з атомом в середині)</p>	 <p>базоцентрована</p>

<p>Кубічна $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (куб)</p>	 <p>проста</p> <p>об'ємноцентрована</p> <p>гранецентрована</p>
--	--

Не слід плутати поняття «кристалічна структура» і «кристалічна решітка». Перший термін відноситься до реальної картини атомної будови кристала, другий – до геометричного образу, який описує тривимірну періодичність в розміщені атомів в просторі кристала. Відміна між ними очевидна тому, що існує велика кількість кристалічних структур, яким відповідає всього чотирнадцять решіток Браве.

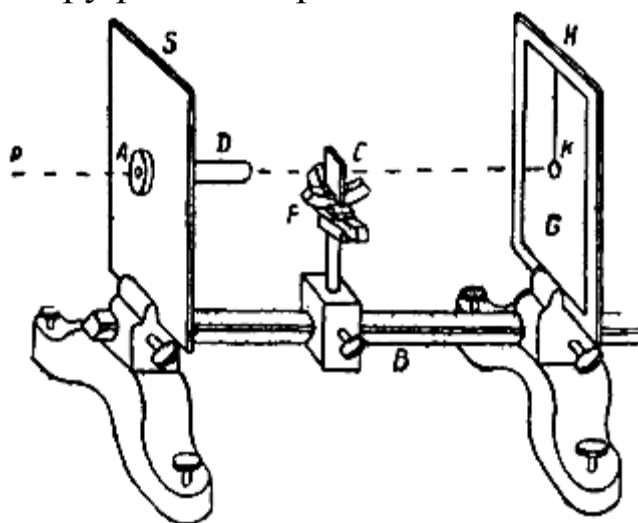
5. МЕТОДИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ

5.1 Метод Лауе

Якщо на монокристал направити вузький пучок рентгенівських променів, а за кристалом, перпендикулярно до падаючого на кристал променю, поставити плоску фотопластинку або плівку, то на ній можна виявити після експонування і обробки темні плями, так звані рефлекси – сліди перетину відображених променів з плівкою.

Схема установки для зйомки показана на фіг. IV, 1. Рентгенівський промінь, що виходить з рентгенівської трубки в напрямку РА, проходить через діафрагмовий тубус AD.

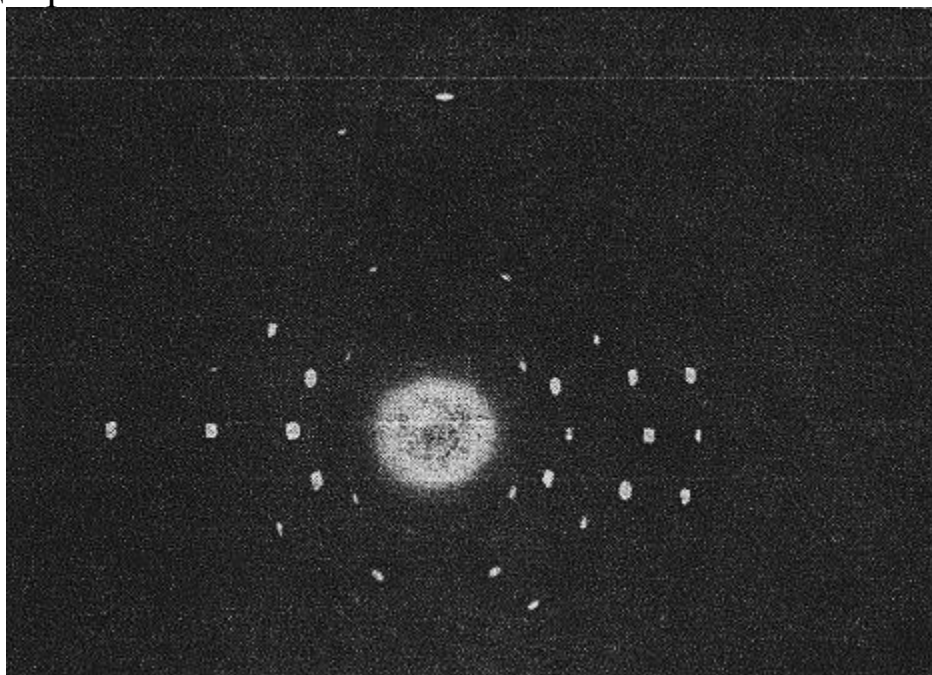
Металева ширма S екранує кристал С від усіх інших променів, крім променю, який виходить з отвору діафрагми D. Кристал С укріплений на кристалотримачі F (гоніометрична головка такого ж типу, як і що їх вживають в кристалографічному аналізі) за допомогою воску. Треба стежити за тим, щоб пучок променів не перетинав воску, а проходив тільки через кристал. Це бажано тому, що віск розсіює рентгенівські промені, створюючи фон і кільця на рентгенограмі. Кристалотримач може переміщатися по лаві В; проте у всіх випадках кристал знаходиться поблизу вихідного отвору діафрагми. Плоска фотоплівка або пластинка G вставляється в чорному конверті в рамку Н і розташовується перпендикулярно до первинного променю. Маленьким свинцевим колом К закривають те місце, куди потрапляє первинний промінь, що пройшов через кристал. Це робиться тому, що дуже сильний первинний промінь створює біля місця попадання на плівку сильний ореол, який може зробити погано видимими інтерференційні плями, що лежать поблизу центру рентгенограми.



Фіг. IV, 1. Схема методу Лауе.

Типова лауеграма показана на фіг. IV, 2. Очевидно, вторинні промені виходять з кристала у багатьох напрямках. Лауеграма завжди дуже багата інтерференційними плямами.

Лауеграма знімається без фільтра та в її створенні бере участь весь спектр (білий і характеристичний) рентгенівської трубки. Щоб зрозуміти походження і характер лауеграми, звернемося до методу трактування рентгенівських інтерференцій за допомогою оберненої ґратки і сфери відображення.

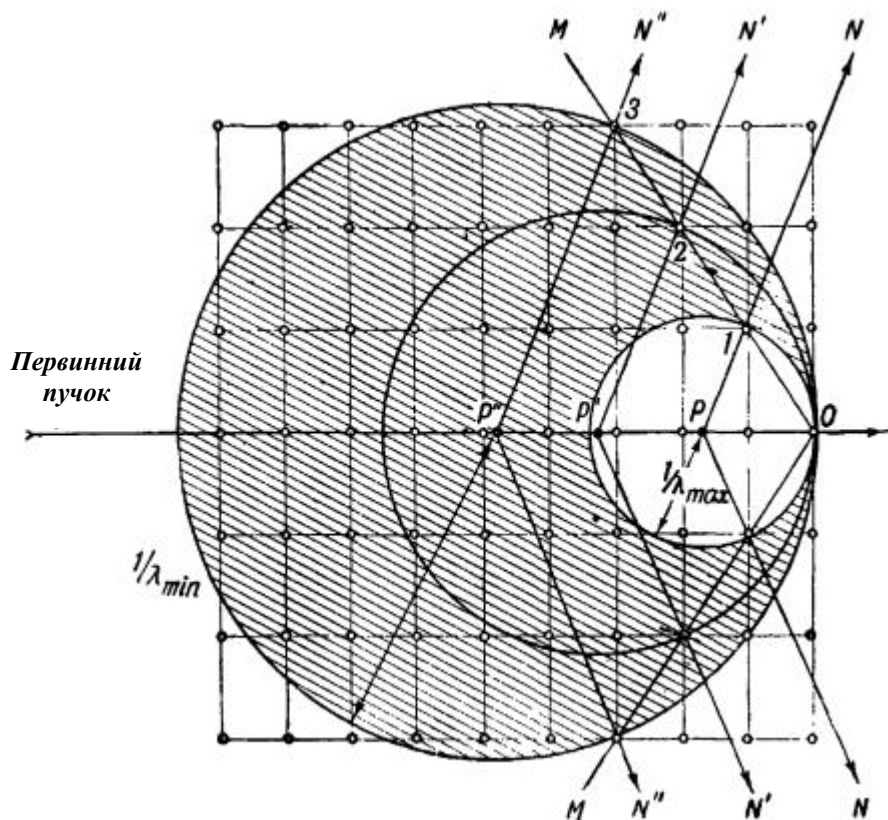


Фіг. IV, 2. Лауеграма.

На фіг. IV, 3 зображені (в перетині) зворотна решітка кристала і сфера відображення. Якби на кристал падав монохроматичний промінь, то вторинні промені при нерухомому кристалі виникли б у дуже малій кількості, так як дуже мало ймовірно, щоб більше десятка вузлів попало на поверхню сфери. Якщо ж на кристал падає спектр, що містить довжини хвиль від λ_1 до λ_2 , то це означає, що є неперервний ряд сфер з радіусами від $\frac{1}{\lambda_1}$ до $\frac{1}{\lambda_2}$. Тому всі вузли, що потрапляють в простір між цими двома граничними сферами (в перерізі колами), створюють інтерференційні промені. Число плям на рентгенограмі буде дуже велике. Кожному з вузлів оберненої ґратки, що попадає в простір між двома граничними сферами, відповідає своя довжина хвилі, для якої виконується умова $2d \sin \vartheta = n\lambda$.

В деяких випадках завдяки симетрії кристала кілька вузлів може перетинатися однією сферою, тобто кілька інтерференційних променів створюється однією довжиною хвилі. Так, наприклад, якщо первинний

пучок співпадає з віссю симетрії порядку n , одна і та ж сфера перетинає n вузлів. Тому, якщо на рентгенограмі є плями, симетрично розташовані щодо первинного, вони створені однією і тією ж довжиною хвилі.



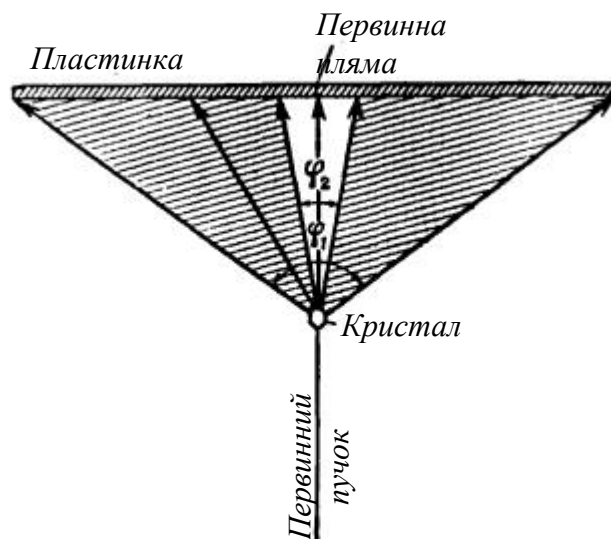
Фіг. IV, 3. Схема методу Лауе у просторі оберненої ґратки.

Вузли, що потрапляють в область між сферами відображення з радіусами $\frac{1}{\lambda_{max}}$ та $\frac{1}{\lambda_{min}}$ дають відображення. Ця область заштрихована. Центри сфер відображення розташовуються на відрізку PP'' . Так як первинний пучок спрямований уздовж площини симетрії (перпендикулярній площині креслення і січною їй по OP''), картина дифракції також володіє площиною симетрії. Вузли 1, 2, 3, лежать на одній вузловій прямої, що проходить через початковий вузол O , дають відображення в одному напрямку (відбиті промені PN , $P'N'$, $P''N''$). Це відбувається в зв'язку з подібністю трикутників $O1P$, $O2P'$, $O3P''$.

Якщо збільшити напругу на рентгенівській трубці, то спектр розтягується і разом з ним росте товщина шару між сферами – число плям на рентгенограмі зростає.

Слід, однак, відзначити, що з огляду на обмежені розміри пластинки не всі інтерференційні промені дадуть на ній плями.

Інтерференційні промені йдуть у всіх напрямках, тому пластинку можна розташовувати зверху, збоку, ззаду від кристала і т. д. Як правило, однак, її поміщають за кристалом перпендикулярно до первинного пучка. Промені, що дають плями на прямокутній пластинці, розташованій таким чином, йдуть всередині чотиригранної піраміди (основа – пластинка, вершина – кристал). Цю піраміду з достатньою точністю можна апроксимувати конусом, вісь якого збігається з первинним пучком, і кут розхилу φ_1 визначається розмірами пластинки і її відстанню від кристала (при пластинці 9×12 і відстані від кристала 4 см $\varphi_1 \cong 120^\circ$) (фіг. IV, 4). З іншого боку, промені, що потрапляють на плівку поблизу первинного пучка, що розходить, повинні відходити від нього на $2-3^\circ$. Тому не будуть виявлені інтерференційні промені, що йдуть всередині конуса, вісь якого також збігається з первинним пучком, а кут розхилу $\varphi_2 \cong 7^\circ$. Таким чином практичні умови зйомки накладають на кути ковзання наступне обмеження: $\frac{\varphi_2}{4} < \vartheta < \frac{\varphi_1}{4}$ (половина кута розхилу конуса дорівнює подвоєному граничному значенню ϑ). Поздовжні конуси звужують ефективну область між граничними сферами відображення, як це показано на фіг. IV, 4а. Ця ефективна (і до того ж не тільки принципово, але і практично) в сенсі створення і реєстрації інтерференційних променів область оберненої ґратки носить назву поля індексів.



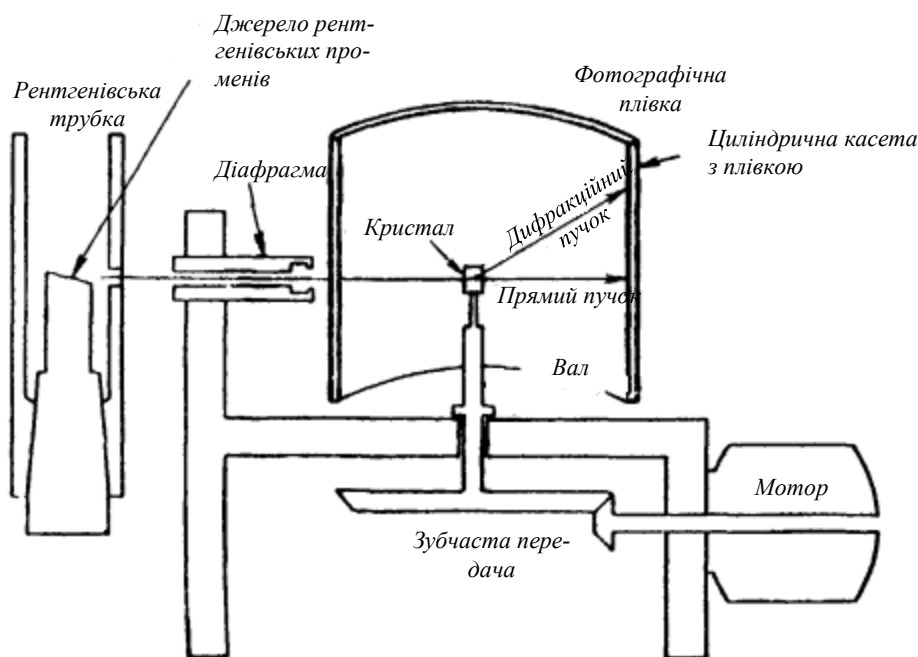
Фіг. IV, 4. Виникнення поля індексів.

5.2 Метод кристалу, що обертається

Якщо кристал повільно обертати навколо деякої нерухомої осі, то велика кількість площин послідовно одна за одною буде проходити положення, при якому відбувається відображення. В результаті багаторазового повного повороту кристала навколо осі, на рентгенограмі фіксуються плями-рефлекси. Виходить так звана рентгенограма обертання.

Зйомка проводилася монохроматичним променем, що падає під прямим кутом до осі обертання. Рентгеноплівка поміщається в циліндричну касету, вісь якої збігається з віссю обертання (фіг. IV, 21). Значно рідше застосовується зйомка рентгенограм гойдання і обертання на плоску плівку.

У методі гойдання кристал обертається з постійною швидкістю назад і вперед на невеликий кут (2° , 5° , 10° або 15°).

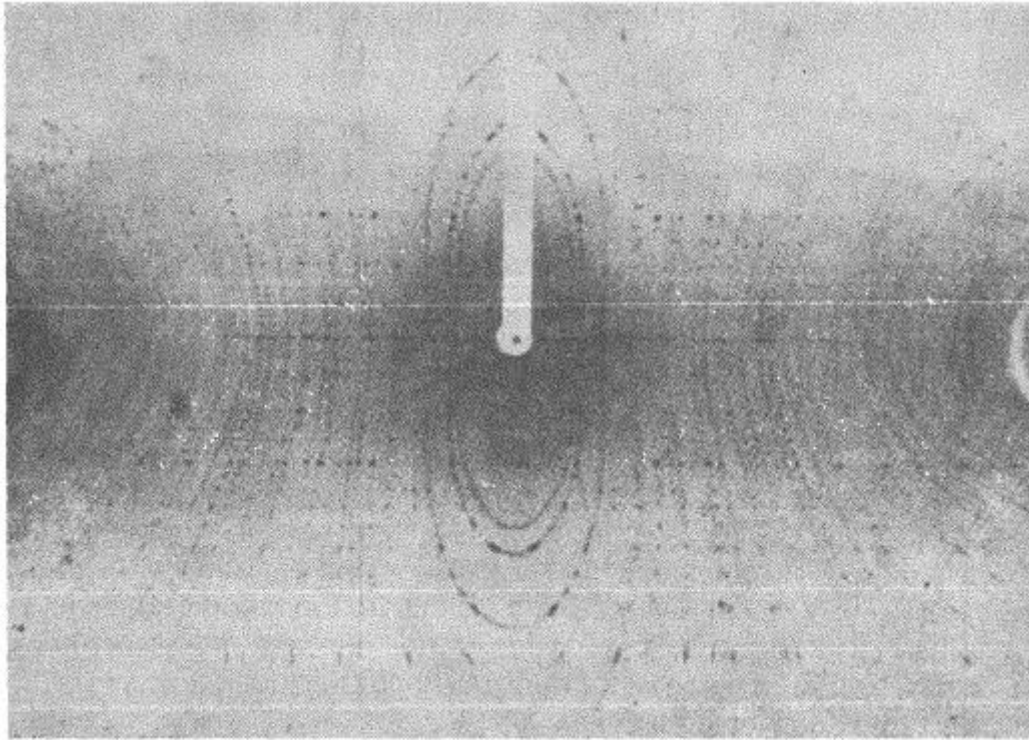


Фіг. IV, 21. Схема методу обертання і гойдання.

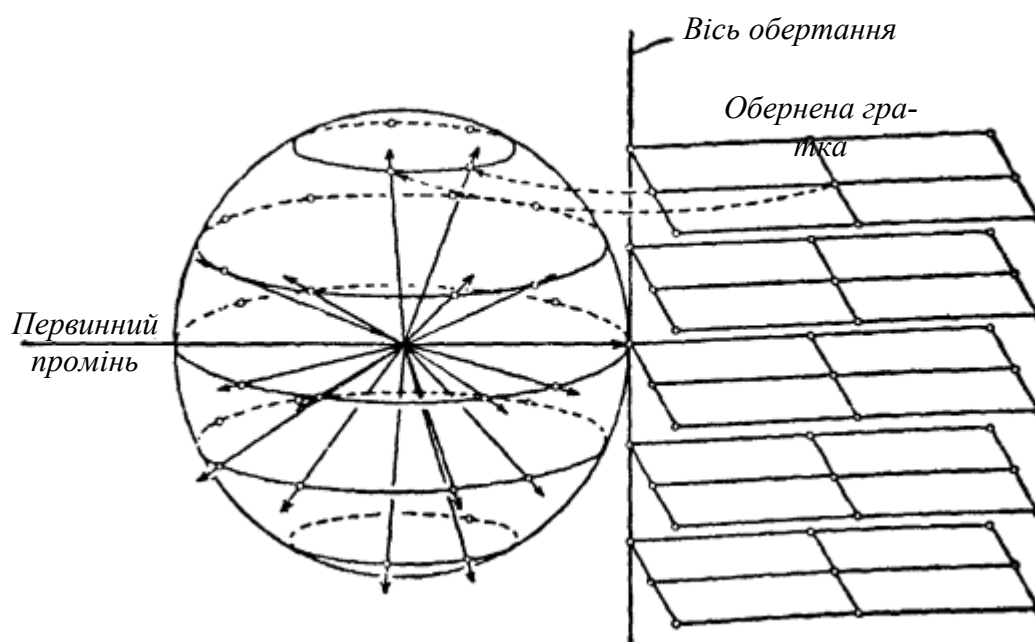
Типова рентгенограма обертання показана на фіг. IV, 22. Плями рентгенограми розташовуються уздовж паралельних прямих, званих «шаровими» лініями. Лінія, що проходить через первинну пляму, називається нульовою, наступна зверху – плюс першою, знизу – мінус першою і т. д. Шарові лінії перпендикулярні осі обертання і розташовані симетрично щодо нульової.

Якщо кристал встановлений таким чином, що деякий кристалографічний напрям «вертикально», то сімейство площин оберненої ґратки буде «горизонтально».

Кожна з цих площин буде при обертанні кристала перетинатися зі сферою відображення по колу (фіг. IV, 23а). Як нам відомо, відбиті промені мають напрями векторів, що з'єднують центр сфери з вузлами, які потрапили на поверхню сфери. Звідси випливає, що кожній площині оберненої ґратки буде відповідати переривчастий конус вторинних променів; площині, що проходить через початок координат, буде відповідати конус з кутом розхилу 180° (тобто площина).

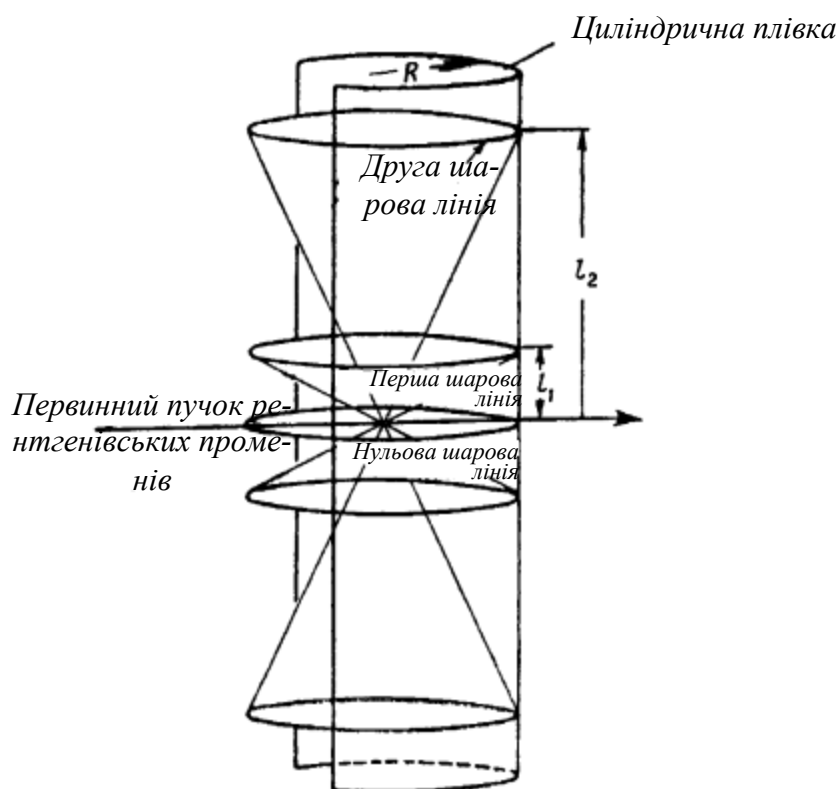


Фіг. IV , 22. Типова рентгенограма обертання.



Фіг. IV, 23а. Площини оберненої ґратки перетинають поверхню сфери відображення по колах. Первинні промені, що з'єднують центр сфери з точками цих кіл (вузлами), утворюють конуси с осями, паралельними осі обертання.

Якщо вісь циліндричної плівки збігається з віссю обертання кристала, то дифракційні плями розташуються уздовж кіл (перетин конуса з циліндром), а при розгортанні циліндричної плівки на площину – уздовж прямих ліній; це і є шарові лінії (фіг. 23б).



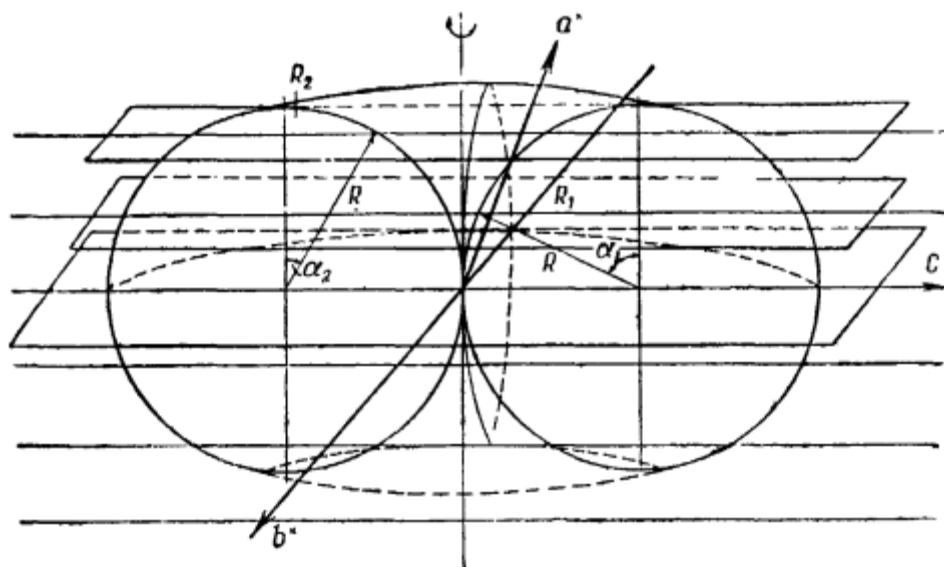
Фіг. IV, 23б. Перетин інтерференційних конусів з циліндричною плівкою утворює інтерференційні прямі на плівці (шарові лінії).

Отриманню рентгенограми обертання відповідає обертання оберненої ґратки близько заданого напрямку при нерухомій сфері відображення. Для практичних цілей зручніше уявляти собі ґрати нерухомою, а сферу і первинний промінь обертаючимися в сторону, зворотну істинному руху. У відображенні беруть участь всі ті вузли hkl [і, отже, кристалографічні площини (hkl)], які при обертанні сфери перетинаються з нею. Таким чином при повороті кристала, а отже, і сфери від-

браження по відношенню до зворотного решітці на 360° в відображенні беруть участь всі вузли, заключені всередині тороїда, зображеного на фіг. IV, 24.

Якщо проводиться хитання кристала в деякому градусному інтервалі, то у відображенні беруть участь вузли, укладені в просторі, який перетинається сферичної поверхнею при русі сфери відображення від початкового до кінцевого положення.

Фіг. IV, 25 показує, що інтерференційні промені створюються кінцевим числом вузлових площин оберненої ґратки, перпендикулярних до осі гойдання (обертання). Однак плівка, що має обмежену висоту, реєструє обмежене число шарових ліній. Помістивши плоску плівку перпендикулярно осі гойдання, можна зафіксувати шарові лінії, які не вловлені циліндричної плівкою. Цей метод зйомки знаходить спеціальне застосування.



Фіг. IV. 24. Тороїд, всередині якого знаходяться вузли оберненої ґратки в відбиваючому положенні. R – радіус сфери відображення. R_1, R_2 – радіуси перетинів сфери відповідно першої та другої вузловими площинами. α_1 і α_2 –кути розхилу конусів.

Якщо відстань між площинами оберненої ґратки, перпендикулярними осі обертання, є d^x , радіус сфери $\frac{1}{\lambda}$, а кут розхилу n -го конуса α_n (фіг. IV, 23б і IV, 25), то мають місце наступні співвідношення:

$$\cos \alpha_n = \frac{nd^x}{\frac{1}{\lambda}} \quad (\text{IV, 7})$$

або

$$\frac{1}{dx} = J = \frac{n\lambda}{\cos \alpha_n}, \quad (\text{IV}, 8)$$

де $J = \frac{1}{dx}$ – період повторюваності в напрямку осі обертання. Відстань між l_n п-ою шаровою лінією і нульовою дорівнює:

$$l_n = R \operatorname{ctg} \alpha_n, \quad (\text{IV}, 9)$$

де R – радіус циліндричної плівки («радіус камери»). Виключаючи α_n з рівнянь (IV, 8) і (IV, 9), знаходимо

$$J = n\lambda \sqrt{1 + \left(\frac{R}{l_n}\right)^2}, \quad (\text{IV}, 8a)$$

Таким чином за допомогою елементарного розрахунку, знаючи радіус камери R , довжину хвилі λ і вимірюючи на рентгенограмі величину l_n знаходять величину періоду ідентичності J уздовж осі обертання.

Зазвичай вимірюють на рентгенограмі не l_n , а $2l_n$, тобто відстань між мінус п-ою і плюс п-ою лініями. Обчислення повинно бути зроблено для всіх шарових ліній, що вийшли на плівці. Зазвичай на рентгенограмах обертання видно не тільки α -лінії, а й β -лінії. У цьому випадку застосування фільтрів сенсу не має, так як біліше слабкі β -лінії не можна сплутати з α -лініями; як показують рівняння (IV, 7) і (IV, 9), відстані між шаровими лініями тим менше, чим менше довжина хвилі. Тому β -плями розташовуються на шарових лініях, розташованих більш часто; таким чином кожна α -шарова лінія супроводжується своєю β -шаровою лінією, що лежить від неї в сторону нульової шарової. Для шарових ліній з досить великим номером β -лінія може настільки відійти від α -лінії, що між ними виявиться α -лінія номеру на одиницю менше. Розташування α - і β -плям на різних шарових лініях дозволяє легко відрізнити їх один від одного. Це неможливо тільки для нульової шарової (бо тут α - і β -плями, природно, знаходяться на одній лінії) і для розрізнення α - і β -плям необхідно провести індиціювання.

Слід мати на увазі, що величини періоду, отримані обчисленням з значень l_n різних шарових ліній, мають різну точність. Чим вище порядок шарової лінії, тим більша точність отриманих результатів. Замість оцінки помилки рекомендується наступна процедура: для кожної пари ліній багаторазово вимірюються величини l_n записуються значення l_n і Δl_n , де Δl_n – середнє відхилення від середнього значення;

потім обчислюються $J + \Delta J$ і $J - \Delta J$ для $l_n + \Delta l_n$ і $l_n - \Delta l_n$. Порівнюючи ці величини, отримані для різних ліній, без труднощів знаходять значення вірогідної помилки у визначенні періоду і $J_{\text{ср}}$.

Вимірювання J_n особливо просто в тому випадку, якщо перпендикулярно осі обертання є площини симетрії для дифракційних променів (лауевська площина симетрії). Тоді кожній плямі на мінус n -ій лінії відповідає еквівалентна на n -ій лінії. Тому вимір величини $2l_n$ зводиться до вимірювання відстаней між еквівалентними плямами. Якщо такої симетрії немає, то доводиться процарапувати на рентгенограмі лінії, які перетинають плями кожної шарової лінії, і вимірювати відстані між ними.

Визначення періоду ідентичності описаним способом не володіє великою точністю. Слід вважати виключно хорошими результати, отримані з помилкою порядку 0,2-0,3%, наприклад $5,02 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $20,42 \pm 0,06 \text{ \AA}$. Тому вимірювання відстані між плямами за допомогою лінійки і вимірювального циркуля з оцінкою десятих міліметра «на око» цілком достатні.

Вид рентгенограми гойдання, взагалі кажучи, не відрізняється від виду рентгенограми обертання. Важливо не тільки те, що на шарових лініях виникає число плям, менше в $\frac{180^\circ}{\omega}$ разів, де ω – інтервал гойдання. Ця обставина має деяке від'ємне значення при визначенні по рентгенограмі гойдання періоду уздовж осі гойдання (лишкові лінії, зрозуміло, менш різко виражені в порівнянні з рентгенограмою повного обертання). Навпаки, мале число плям є необхідною умовою при індиціюванні рентгенограми. Все ж (про причини нижче) для визначення періодів віддають перевагу використанню методу гойдання.

Якщо вісь кристала відхиляється від осі обертання, то рентгенограма спотворюється – шарові лінії викривляються, а при великій дезорієнтації не виявляється зовсім. Легко показати, що при деюстиранні плями, що відповідає одній шарової лінії, заповнюють смужку товщиною в Δl мм, причому Δl визначається формулою

$$\Delta l = 2R \sin \frac{\omega}{2} \cdot \sin \varepsilon,$$

де R – радіус камери, ε – кут відхилення кристалографічної вісі від осі обертання, ω – інтервал коливання (для методу повного обертання $\omega = 180^\circ$). Розрахунок за цією формулою показує, що при зазвичай застосовуваних інтервалах гойдання ($5^\circ - 15^\circ$), радіусі камери близько 60 мм і ε – порядку декількох градусів Δl незначна і становить всього 0,3 – 0,4 мм. У разі повного обертання Δl становить вже (при $\varepsilon = 3^\circ$)

5 мм. Таким чином рентгенограми гойдання менш чутливі до деюсти-рування, ніж рентгенограми обертання. Ця обставина і, головне, менша експозиція змушують віддати перевагу застосування методу гойдання для визначення розмірів елементарної комірки.

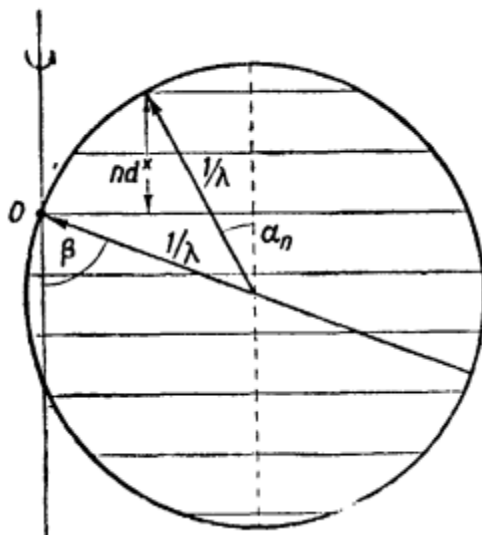
Якщо кут між променем та віссю обертання відхиляється від 90° , то картина буде вірною щодо розташування плям уздовж шарових ліній, но втрачає симетрію в розташуванні шарових ліній по відношенню до нульової. Тому в принципі в методі обертання можлива так звана «коса зйомка»: промінь утворює з віссю обертання кут $\beta \neq 90^\circ$.

Інтерференційна картина при косій зйомці може бути побудована абсолютно так само, як це було зроблено на фіг. IV, 25. Різниця лише в тому, що центр сфери відображення не лежить на нульовій вузловій площині. Половина кута розхилу конуса, створеного n-ою вузловою площиною оберненої ґратки, буде задовольняти рівняння

$$\cos a_n = \cos \beta + \frac{n\lambda}{J}, \quad (\text{IV}, 10)$$

яке впливає з фіг. IV, 26.

Коса зйомка не застосовується на практиці. Також не прийнято вести роботу при малих відхиленнях кута β від 90° і вводити поправку за наведеною формулою.



Фіг. IV, 26. Коса зйомка.

Дослідження текстури

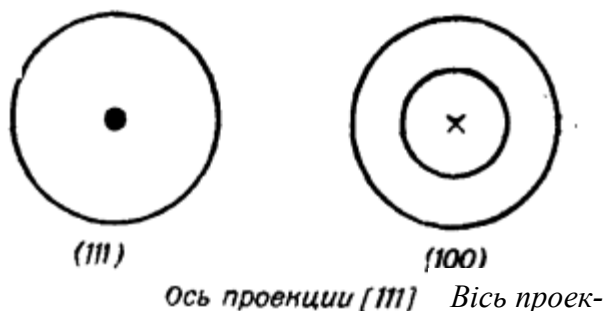
Суть методу дослідження. Зразок має текстуру, якщо кристали розташовані не цілком хаотично і є напрямки або площини, уздовж яких переважно розташовуються ті чи інші вузлові прямі або вузлові

площини кристалітів. Текстуру мають деформовані метали і деформовані полімери. Цікавим є знаходження «параметрів текстури», тобто визначення індексів $[mnp]$ і (hkl) тих прямих і площин, якими кристаліти встановлюються по відношенню до напрямів деформації. Потрібно також визначати «ступінь текстури», тобто знаходити приблизний розподіл напрямків $[mnp]$ і H_{hkl} навколо напрямків деформації. Ці завдання добре вирішуються рентгенівським методом.

Описи текстури проводиться за допомогою стереографічної проєкції обернених векторів N кристалітів. Взагалі кажучи, для опису може бути обрана будь-яка площина hkl кристалітів. Зрозуміло, доцільно вибрати площину з малими індексами і характеризувати текстури розподілом в просторі зворотних векторів таких площин, як (100) , (110) , (111) , тощо.

Стереографічну проєкцію зворотних векторів кристалітів текстурованого полікристала називають полюсною фігурою.

Нехай, наприклад, все кристаліти витягнулися ребром $[111]$ вздовж напрямку розтягування. Якщо в іншому розташування кристалітів безладно, то має місце аксіальна текстура. Полюсна фігура (111) зобразиться однією точкою в центрі проєкції (для кубічного кристала); вісь проєкції приймають за вісь текстури. Полюсна фігура (100) кубічного кристалу для тієї ж текстури буде кільцеподібною (100) (фіг. VII, 13). Зображені полюсні фігури характеризують ідеальну текстуру. В реальному випадку буде мати місце значне розсіювання орієнтувань близько зазначених точок.



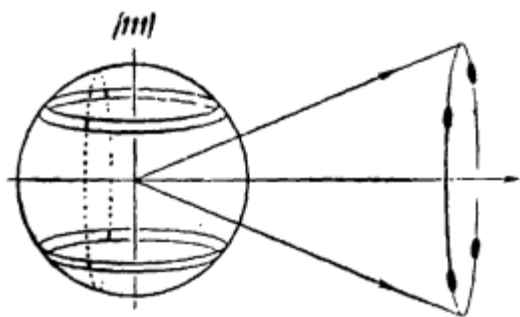
Фіг. VII, 13. Полюсні фігури кубічного кристалу.

Полюсні фігури будуються експериментально або на підставі ряду знімків, зроблених на плоску касету, або на підставі одного знімку, отриманого в спеціальній камері – рентгенівському гоніометрі – для визначення текстур (текстургоніометр).

З фіг. VII, 14 видно, що інтерференційне кільце дає нам відомості про один зріз сферичної проєкції обернених векторів i , отже, визначає

деяку частину полюсної фігури. Два конуса – конус обернених векторів і конус відбитих променів – однозначно пов'язані.

Розподіл інтенсивності вздовж інтерференційного кільця в точності повторює розподіл зворотних векторів відповідної площині всіх кристалітів. Зображена на малюнку картина виникне, наприклад, в разі аксіальної текстури (111). Тоді 4 згущення на інтерференційному кільці і відповідно на сферичній проекції будуть характерні для відображення 100 або 200 або 300... Одна рентгенограма дає лише один зріз на полюсній сфері. Однак ми можемо «промацати» всю сферу проекції, якщо будемо змінити кут нахилу осі текстури до променю. Цим способом можна покрити сферу будь-яким числом зрізів і отримати повну полюсну фігуру.



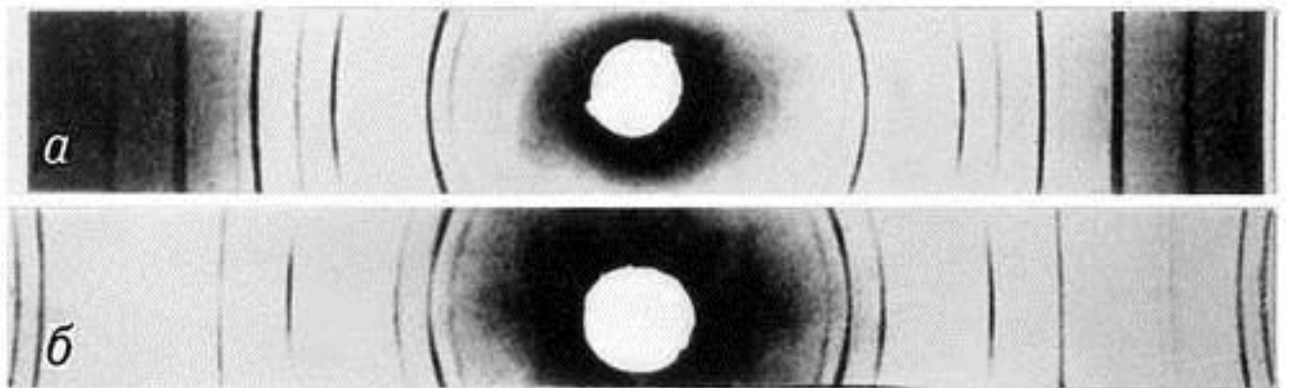
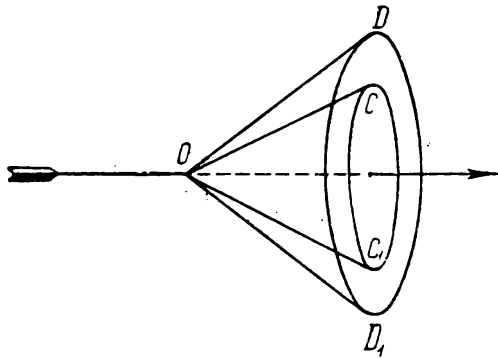
Фіг. VII, 14. Картина у випадку аксіальної текстури.

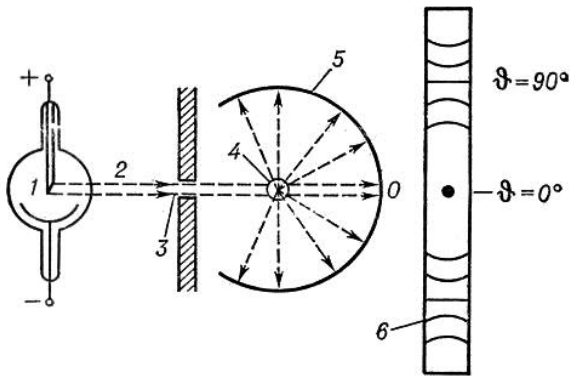
Значно зручніше замість серії рентгенограм отримати один знімок в текстургоніометрі. Текстургоніометр є аналогічним рентгенгоніометру для монокристала. Зразок встановлюється на тримачі, що обертається, і під час зйомки вісь текстури проходить всі кути з падаючим променем.

Один з інтерференційних конусів (зрозуміло, конус коаксеален циліндричній касеті камери) випускається через діафрагму, інші екрануються. Плівка рухається поступово синхронно з обертанням зразка. Отже, на плівці вийде безперервна серія рентгенограм, знятих на плоску плівку. При розгортанні циліндричної плівки інтерференційне кільце розгорнеться в лінійну смужку. Зрозуміло, що за такої рентгенограми можна встановити повну картину розподілу обернених векторів на сфері проекції.

5.3 Метод Дебая-Шерера

У той час як методом Лауе і методом обертання досліджують монокристали, метод Дебая-Шерера призначений для аналізу полікристалічних зразків. При цьому використовується характеристичний рентгенівський спектр випромінювання.





5.4 Малокутове рентгенівське розсіювання

Малокутове рентгенівське розсіювання, MPP (англ. small angle X-ray scattering, SAXS) – пружне розсіювання рентгенівського випромінювання на неоднорідностях речовини, розміри яких істотно перевищують довжину хвилі випромінювання, яка становить $\lambda = 0,1-1$ нм; напрямки розсіяних променів при цьому лише незначно (на малі кути) відхиляються від напрямку падаючого променя.

Наявність в полідисперсній системі рівномірно розподілених неоднорідностей, розміри яких лежать в діапазоні від 1 до 100 нм, призводить до розсіювання рентгенівських променів під малими кутами ($<30^\circ$). При дослідженні залежності інтенсивності розсіяного випромінювання від кута розсіювання можна визначити такі характеристики нанорозмірних елементів, як їх форма і розмір, фазовий склад, внутрішня структура, орієнтація і розподіл.

Джерелами рентгенівського випромінювання в експериментах служать як рентгенівські трубки (довжина хвилі випромінювання $\lambda = 0,1-0,2$ нм), так і синхротронне випромінювання ($\lambda = 0,03-0,35$ нм). При малокутовому розсіянні пучок первинного вивчення повинен бути досить вузьким і нерозбіжним, який формується за допомогою спеціальних колімаційних систем. Проходячи крізь зразок, пучок розсіюється і реєструється за допомогою детекторів. Розмір і форму частинок знаходять на основі залежності інтенсивності розсіяного випромінювання від кута розсіювання. Наприклад, в ізотропній дисперсній системі інтенсивність розсіювання рентгенівських променів визначається формулою Гиньє:

$$I(q) = I_0 \exp\left(-\frac{q^2 r_g^2}{3}\right)$$

де $q = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right)$ – хвильовий вектор розсіювання, λ – довжина хвилі випромінювання, Θ – кут розсіювання випромінювання r_g – радіус інерції частинки відносно її центру мас.

Тоді при побудові графіка Гиньє – залежності $\ln I(q)$ від q^2 – розмір і форму розсіює частинки можна визначити по тангенсу кута нахилу прямої

$$R_g^2 \approx \ln I(q) / q^2$$

Метод знаходить широке застосування для отримання інформації про форму і будову величезного числа матеріалів: білкових молекул,

поверхнево-активних речовин, різних дисперсних систем (наприклад, пігментів у фарбі, клітин крові), емульсій, волокон, каталізаторів, полімерів і нанокompозитів, рідких кристалів.

Теорія і практика малокутового розсіяння рентгенівських променів

Метод малокутового розсіяння рентгенівських променів (МРРП) – малокутова рентгенографія – дозволяє отримати найбільшу кількість інформації при вивченні мікрогетерогенної (мікрофазовою) структури неоднорідних систем. Щоб спростити виклад і інтерпретацію результатів досліджень процесів структуроутворення в цих системах, необхідно детальніше розглянути основи цього методу.

Теорія малокутового розсіяння рентгенівських променів була створена А. Гін'є і Дж. Породом для систем псевдодвофазного типу. Простий аналіз структури лінійних псевдодвофазних систем, на профілях інтенсивності МРРП яких виявляється інтерференційний максимум з кутовим положенням $2\theta_m$, припускає використання рівняння Брега для визначення міжмолекулярної відстані D :

$$D = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_m} = \frac{1}{s}, \quad (2.5)$$

де s – скалярна величина вектора розсіяння у просторі оберненої ґратки (у зворотному просторі).

Вектор s описує напрям первинного променя і напрям точки спостереження. Його визначають відкладанням у просторі одиничного вектора S_0 у напрямі падаючого (первинного) променя, а іншого одиничного вектора S – у напрямі розсіяного (вторинного) променя, кут між ними складає 2θ – кут розсіяння (рис. 2.2), при цьому $s = S - S_0$. Звідси витікає, що довжина вектора s дорівнює $2 \sin \theta / \lambda$.

З метою спрощення запису співвідношень для структурних параметрів часто замість скалярної величини вектора розсіяння s використовують її приведену величину q :

$$q = 2\pi s = (4\pi / \lambda) \sin \theta, \quad (2.6)$$

де θ – половинне значення кута розсіяння ($2\theta/2$), при цьому напрям вектора q співпадає з напрямом вектора s .

У основі розрахунків як амплітуд розсіяних хвиль у заданій системі розсіюючих центрів, так і щільності мікрообластей гетерогенності за заданою амплітудою розсіяних хвиль знаходяться перетворення

Фур'є (Фур'є-трансформанти). Вони зв'язують між собою функції, задані у прямому (реальному) просторі (у просторі об'єкту), який описується вектором r , з функціями, вираженими у зворотному просторі вектора s (у просторі зображення). Приклади застосування як прямого (F), так і зворотного (F') тривимірного і одновимірного Фур'є-перетворення, а також окремого випадку – косинус і синус Фур'є-перетворень.

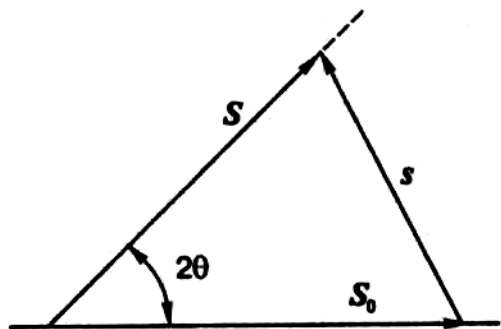


Рис. 2.2. Положення вектора s відносно векторів S і S_0 , орієнтованих вздовж падаючого і розсіяного променів у просторі оберненої ґратки.

Як відомо, дифракція є продуктом інтерференції розсіяних хвиль об'єктом. Коли рентгенівські промені впливають на об'єкт, то під впливом електричного поля електромагнітного випромінювання кожен електрон, діставши змінне прискорення u , почне сам випускати електромагнітне випромінювання. Коливання електричного вектора розсіяної електромагнітної хвилі лежать у меридіональній площині, що проходить через напрям його прискорення (рис. 2.3). Це вторинне випромінювання і є розсіяними рентгенівськими променями. Оскільки частота вимушених коливань співпадає з частотою первинного пучка рентгенівських променів, то розсіяні хвилі є когерентними. Енергія рентгенівського фотона значно більше у порівнянні із зв'язаною енергією в атомі, всі електрони якого поведуться як вільні, тому всі вторинні хвилі мають однакову інтенсивність.

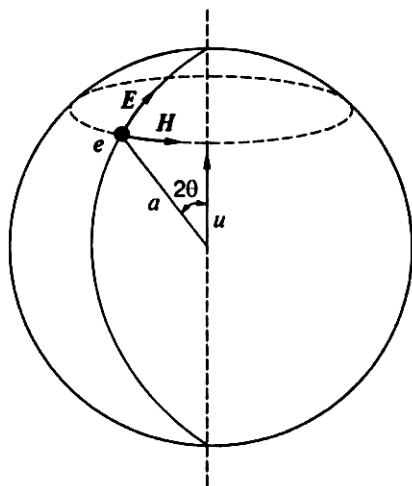


Рис. 2.3. Схема розсіяння рентгенівських променів одиничним електроном.

Вираз для обчислення інтенсивності розсіяння одиничним вільним електроном I_e на відстані a , відоме з класичної теорії розсіяння рентгенівських променів, розвиненою Дж. Дж. Томсоном, має вигляд

$$I_e(q) = I_p \frac{1}{a^2} \frac{e^4}{m_e^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2},$$

де I_p – інтенсивність первинного пучка; a – відстань між частинкою і площиною реєстрації; множник $\frac{e^4}{m_e^2 c^4} = f_e^2$ відомий як фактор Томсона, його значення складає $7,90 \cdot 10^{-26}$ см²; e , m_e – заряд і маса електрона; c – швидкість світла; множник $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} = f_\theta^2$ є фактором поляризації розсіяних променів (поляризаційний фактор).

Для отримання результуючої амплітуди $A(q)$ всіх вторинних хвиль, що виходять з об'єкту, кожна з яких представлена у термінах фазового фактора e^{-iqr} , необхідно величезну кількість електронів описати з позиції розсіяння рентгенівських променів вільним одиничним електроном, як це витікає з класичної теорії Томсона. З урахуванням того що такій опис не може бути точним, автори теорії малокутового розсіяння використовували концепцію електронної густини, згідно з якою електронна густина може бути визначена як кількість електронів в одиниці об'єму (см³) і позначена $\rho(r)$. Елемент об'єму dV у положенні r у цьому випадку міститиме $\rho(r) dV$ електронів. Тому при обчисленні амплітуди всіх вторинних хвиль суму можна замінити інтеграцією по всьому опромінюваному первинним пучком об'єму V :

$$A(q) = A_e(q) \int_V \rho(r) e^{-iqr} dr, \quad (2.7)$$

де $A_e(q)$ – амплітуда розсіяного випромінювання одиничним електроном.

Вираз (2.7) для обчислення амплітуди $A(q)$ розсіяних хвиль у певному напрямі (заданому вектором q) є тривимірним Фур'є-перетворенням електронної густини об'єкту. Спряження амплітуди A з виразу (2.7) з її комплексним значенням A^* дозволяє отримати інтенсивність розсіяння $I(q)$ для кожної пари точок з електронною густиною $\rho(r_1)$ і $\rho(r_2)$, що знаходяться на відстані $r = r_1 - r_2$:

$$I(q) = AA^* = A_e^2(q) \int_V \int_V \rho(r_1) \rho(r_2) e^{-iq(r_1-r_2)} dr_1 dr_2 \quad (2.8)$$

Подвійна інтеграція (2.8) може бути проведена в два етапи: на першому – сума всіх пар точок з однаковою відносною відстанню між ними, на другому – інтеграція по всіх відносних відстанях, включаючи фазовий фактор. Перший етап є математичною операцією квадрата згортки (автокореляції):

$$\langle \rho^2(r) \rangle = \int_V \rho(r_1) \rho(r_2) dr \quad (2.9)$$

при цьому $r = r_1 - r_2 = const$. Вираз (2.9) – функція Паттерсона і широко використовується у кристалографії. Вона має такі властивості:

кожна електронна пара, що знаходиться на відносній відстані r , може бути представлена як точка в уявному центросиметричному просторі (С-просторі);

густина цих точок дана як $\langle \rho^2(r) \rangle$;

кожна електронна пара врахована двічі – в положеннях r і $-r$;

розподіл у С-просторі повинен дати центр симетрії, якого в реальному просторі може і не бути.

Інтеграція параметра $\langle \rho^2(r) \rangle$ по С-простору на другому етапі:

$$I(q) = I_e(q) \int_V \langle \rho^2(r) \rangle e^{-iqr} dr \quad (2.10)$$

по суті є Фур'є-перетворенням $\langle \rho^2(r) \rangle$.

При розгляді МРРП системою точкових частинок колоїдного типу було введено два обмеження, які спростили завдання:

- 1) система є статистично ізотропною;
- 2) у об'ємі системи відсутня кореляція між двома точками, що знаходяться на великій відстані одна від одної.

З першого обмеження виходить, що розподіл густини $\langle \rho^2(r) \rangle$ у С-просторі залежить тільки від відстані r , хоча цього може і не бути для $\rho(r)$ у звичайному просторі. Крім того, значення фактора e^{-iqr} , що характеризує фазу розсіяної хвилі, можна усереднити по всіх напрямках вектора r , що виходить з класичної формули Дебая для усередненої інтенсивності розсіяння:

$$\langle e^{-iqr} \rangle = \frac{\sin qr}{qr}$$

У цьому випадку вираз (2.10) для обчислення інтенсивності розсіяння приймає наступний вигляд:

$$I(q) = I_e(q) \int_V 4\pi r^2 \langle \rho^2(r) \rangle \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (2.11)$$

Відповідно до другого обмеження при великому значенні вектора g зміна електронної густини є незалежною і може бути замінена середнім значенням $\langle \rho \rangle$. Автокореляція $\langle \rho^2(r) \rangle$, представлена виразом (2.9), повинна наближатися до постійного значення $V \langle \rho^2(r) \rangle$, а її початкове значення $\langle \rho^2(0) \rangle$ (при $r = 0$) рівне $V \langle \rho^2 \rangle$ (максимальне значення її зміни). Отже, структура системи представлена лише в обмеженій області, де $\langle \rho^2 \rangle$ відхиляється від постійного значення $V \langle \rho^2(r) \rangle$, яке очевидно не містить інформації. Це відповідає тому, що постійна величина $\langle \rho^2 \rangle$ у всьому дуже великому розсіюючому об'ємі діє подібно до об'єкту, що не містить елементів розсіяння і відповідно не здатному вносити внесок до дифракційної картини (за винятком надзвичайних малих кутів, недоступних для проведення експериментів).

Ці початкові розрахунки є основою теорії МРРП разом з використанням поняття флуктуації електронної густини $\Delta\rho$ (замість самої густини ρ), позначеною для зручності подальшого викладу як η , яка є відхиленням локальної електронної густини ρ від середнього значення електронної густини в системі $\langle \rho \rangle$:

$$\Delta\rho = \eta = \rho - \langle \rho \rangle.$$

Виходячи з цього автокореляція (2.9) може бути перевизначена таким чином:

$$\langle \eta^2 \rangle = \langle \rho^2 \rangle = V \gamma(r),$$

де $\gamma(r)$ – функція кореляції електронної густини.

Поняття кореляційної функції $\gamma(r)$ ввели у 1949 р. П. Дебай і А.М. Боше. Зазвичай вона представляється у вигляді співвідношення

$$\gamma(r) = \frac{\langle \eta(r_1)\eta(r_2) \rangle}{\langle \eta^2(r) \rangle}, \text{ де } \langle \eta^2(r) \rangle \text{ – середньоквадратичне значення флуктуації електронної густини; } \eta(r_1), \eta(r_2) \text{ – локальні значення флуктуації електронної густини в точках } r_1, \text{ і } r_2, \text{ що знаходяться на фіксованій відстані: } r = r_1 - r_2 = \text{const}.$$

Середнє значення добутку локальних флуктуації

$\langle \eta(r_1)\eta(r_2) \rangle$ є функцією відстані r . Якщо $r = 0$, то $\langle \eta(r_1)\eta(r_2) \rangle = \langle \eta^2(r) \rangle$, а для великих значень r – середнє значення від добутку $\eta(r_1)$ і $\eta(r_2)$ дорівнює нулю, оскільки в цьому випадку зміна $\eta(r_1)$ і $\eta(r_2)$ абсолютно незалежно. Звідси слідує основні властивості кореляційної функції $\gamma(r)$: якщо $r = 0$, то $\gamma(0) = \langle \eta^2(r) \rangle$; $\gamma \rightarrow 0$ із збільшенням відстані r . Отже, відповідно до другого обмеження, використовуваного при розгляді малокутового розсіяння рентгенівських променів системою точкових частинок, функція кореляції досягає граничної величини, рівної нулю, усередині кінцевого діапазону (колоїдного розміру).

Виходячи з вищесказаного, інтенсивність розсіяння, представлену співвідношенням (2.11), можна записати у вигляді:

$$I(q) = I_e(q)V \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (2.12)$$

Це основний вираз для опису малокутової дифракції рентгенівських променів системою точкових частинок, що задовольняє обмеження 1 і 2.

Застосування тривимірного зворотного Фур'є-перетворення до (2.12) дає вираз функції кореляції електронної густини:

$$\gamma(r) = \frac{1}{I_e(q)V 2\pi^2} \int_0^{\infty} q^2 I(q) \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (2.13)$$

Кореляційна функція $\gamma(r)$ з урахуванням представлених вище її властивостей характеризує ймовірність того, що флуктуації електронної густини в двох точках розсіюючого об'єму V , видалених на відстань r у довільному напрямі, співрозмірні за величиною.

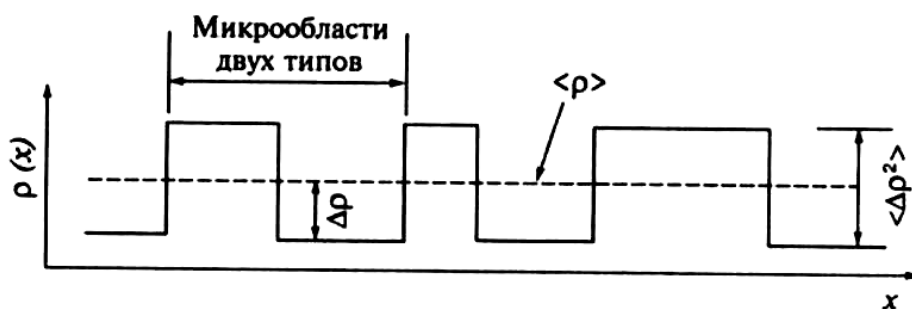


Рис. 2.4. Схема зміни електронної густини $\rho(x)$ в ідеальній двофазній системі з двома типами полідисперсних за розміром мікрообластей і з гранично тонкими міжфазними шарами (x – проекція вектора r на координатну вісь X).

Відповідно до цього, для випадку реалізації крайніх значень, коли $q = 0$ або $r = 0$, отримані важливі для практичного використання вирази:

$$I(0) = I_e(0)V \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \gamma(r) dr ;$$

$$\gamma(0) = \frac{1}{I_e(0)V 2\pi^2} \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq = I_e(0)V \langle \eta^2 \rangle \quad (2.14)$$

Інтеграл виразу (2.14) отримав в літературі назву інваріанта Порода:

$$Q = \int_0^{\infty} I(q) q^2 dq \quad (2.15)$$

При розгляді ідеальних систем (систем з гранично тонкими міжфазними границями), в об'ємі яких існують частинки (мікрообласті гетерогенності) двох типів (рис. 2.4), використані наступні припущення:

мікрообласті колоїдного типу;

усередині кожного сорту мікрообластей електронна густина постійна;

об'ємні частки φ_1 і φ_2 мікрообластей першого і другого типів, що розрізняються електронною густиною (ρ_1 , і ρ_2), складають весь об'єм V системи, тобто $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$.

При описі таких систем справедливі наступні співвідношення для середнього значення електронної густини $\langle \rho \rangle$ і значення її середньоквадратичної флуктуації $\langle \eta^2 \rangle$:

$$\langle \rho \rangle = \varphi_1 \rho_1 + \varphi_2 \rho_2; \quad \langle \eta^2 \rangle = \langle \Delta \rho^2 \rangle = \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 = \varphi_1 \varphi_2 (\Delta \rho)^2, \quad (2.16)$$

де $\Delta \rho$ – контраст електронної густини в об'ємі системи:

$$\Delta \rho = \rho_1 - \rho_2 = \rho_i - \langle \rho \rangle, \quad (2.17)$$

ρ_1 і ρ_2 – локальні значення електронної густини відповідно розчинених частинок і розчинника ($\rho_1 \geq \rho_2$).

Інваріант Порода (2.15), значення якого незалежно від форми мікрообластей гетерогенності, характеризує інтегральну інтенсивність розсіяння системою (її розсіюючу здатність), проте фізичний сенс цього структурного параметра полягає у тому, що він безпосередньо пов'язаний з середньоквадратичним значенням флуктуації електронної густини ($\langle \Delta \rho^2 \rangle$):

$$Q = \int_0^{\infty} I(q)q^2 dq = 2\pi^2 I_e V \langle \Delta\rho^2 \rangle = 2\pi^2 I_e V \varphi_1 \varphi_2 (\Delta\rho)^2 \quad (2.18)$$

Це дозволяє на практиці використовувати структурний параметр Q також для напівкількісної оцінки відносного ступеня мікрогетерогенності структури серії систем з двофазною морфологією. Проте тут слід враховувати, що інваріант Порода є структурним параметром, який залежить від кута розсіяння 2θ , тому оцінка відносного ступеня мікрогетерогенності або мікрофазового розділення у блок-кополімерах з його використанням може бути коректною лише у тому випадку, коли профілі інтенсивності розсіяння розрізняються не набагато, тобто коли реалізується зміна інтенсивності прояву максимуму на профілях розсіяння при практично незмінному його кутовому положенні.

У співвідношенні (2.18) інтенсивність розсіяння одиничним електроном I_e представлена незалежною від q (кута розсіяння 2θ), оскільки для малих кутів розсіяння рентгенівських променів $\cos^2 2\theta \cong 1$ і $f_\theta \cong 1$.

З урахуванням виразу (2.18) рівняння для обчислення інтенсивності розсіяння (2.12) набуває наступний вигляд:

$$I(q) = I_e V \varphi_1 \varphi_2 (\Delta\rho)^2 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \frac{\sin qr}{qr} \gamma(r) dr \quad (2.19)$$

Основну інформацію про структуру двофазної системи (при $\Delta\rho \neq 0$) можна отримати з аналізу тривимірної функції кореляції електронної густини у реальному просторі (замість $\gamma(r)$ далі буде використано позначення $\gamma_{3D}(r)$). Вплив форми мікрообластей гетерогенності на вигляд останньої знівелювало нормуванням її на величину інваріанта Порода Q :

$$\gamma_{3D}(r) = \frac{1}{Q} \int_0^{\infty} q^2 I(q) \frac{\sin qr}{qr} dq \quad (2.20)$$

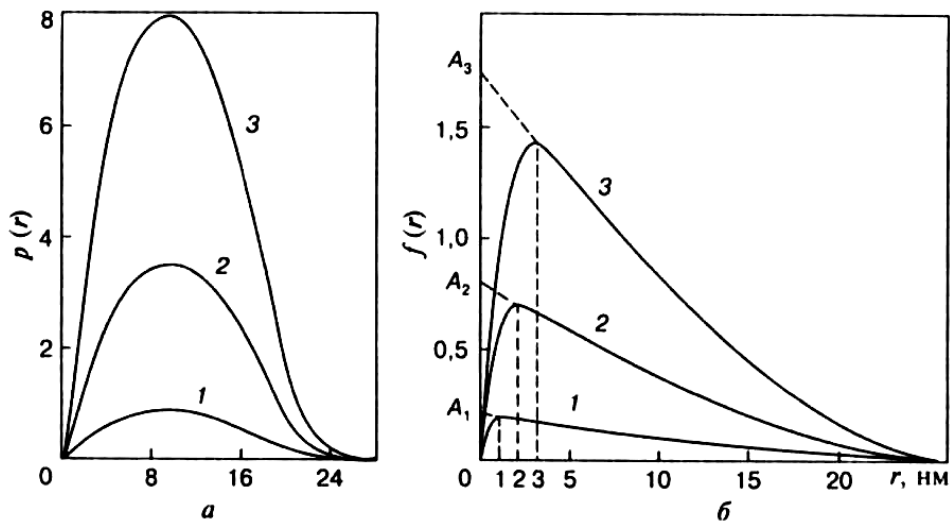


Рис. 2.5. Графіки функцій $p(r)$ (а) і $f(r)$ (б) для ламелярних частинок з однаковою базисною площиною (10 x 10 нм) і товщиною t 10(1), 20(2) і 30 нм (3).

З функції $\gamma_{3D}(r)$ може бути також отримана функція розподілу густини по відстанях $p(r)$:

$$p(r) = r^2 \gamma_{3D}(r) \quad (2.21)$$

або

$$p(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty (qr) I(r) \sin(qr) dr, \quad (2.22)$$

аналіз якої дозволяє визначити форму і розмір мікрообластей гетерогенності.

Проте для аналізу морфології мікрообластей ламелярного типу прийнятнішою у порівнянні з $p(r)$ є функція $f(r)$ (рис. 2.5):

$$f(r) = r \gamma_{3D}(r) = p(r) / r, \quad (2.23)$$

оскільки екстраполяція квазілінійної частини цієї функції до нульового значення вектора r ($r = 0$) дозволяє набути граничного значення A , яке містить інформацію про площу базисної площини ламелі. До того ж за формою графіка функції $f(r)$ можна розпізнати що знаходяться в об'ємі двофазної системи ламелярні частинки і визначити їх товщину t . Остання може бути отримана з положення точки зламу першої похідної графіка функції $f(r)$ на осі r .

З аналізу першого позитивного максимуму кореляційної функції $\gamma_{3D}(r)$, розрахованої для макроскопічно ізотропної двофазної системи, можна отримати такі відомості про її структуру і морфологію, як відстань d_{3D} між періодично розташованими у просторі мікрообластями

двох типів з однаковою локальною електронною густиною ρ (точніше, ніж бреггівська відстань D) і характер розподілу електронної густини в їх об'ємі, а з виду функцій $p(r)$ і $f(r)$ – визначити геометричну форму і розмір мікрообластей.

На відміну від виразу тривимірній кореляційній функції (2.20) часто отримують залежність одновимірної кореляційної функції $\gamma_{1D}(x)$ для макроскопічно ізотропних двофазних полімерних систем, що проявляють локальну анізотропію, тобто що містять в своєму об'ємі ламелярні або циліндрові частинки:

$$\gamma_{1D}(x) = \frac{1}{Q} \int_0^{\infty} q^2 I(q) \cos(qx) dq, \quad (2.24)$$

де x – проекція вектора r на координатну вісь X .

Одновимірною кореляційною функцією характеризує ймовірність того, що якщо точка A відрізка AB довжиною x , який рухається у напрямі, перпендикулярному до шарів, що чергуються, з різною електронною густиною, знаходиться в даному шарі, то точка B також знаходиться в цьому шарі.

Для таких систем межламелярною відстанню d_{1D} можна визначити за положенням вершини першого позитивного максимуму на графіку $\gamma_{1D}(x)$ або за рівнянням Брега:

$$D_{lam} = 2\pi / q_m^* \quad (2.25)$$

де q_m^* – положення інтерференційного максимуму на профілі розсіяння, після коректування Лоренца, тобто вираженому у вигляді функції $q^2 I(q)$ від q замість $I(q)$ від q для макро- і мікроскопічно ізотропних систем.

Для аморфно-кристалічних полімерів застосування процедури графічної екстраполяції одновимірної кореляційної функції електронної густини $\gamma_{1D}(x)$ (не нормованою на значення інваріанта розсіяння Q) дозволяє визначити міжламелярну відстанню D_{lam} , середню товщину кристалітів $\langle t \rangle$, ступінь кристалічності полімерів, інваріант розсіяння Q і різницю електронної густини кристалічних і аморфних мікрообластей $(\rho_{кр} - \rho_{ам})$.

Слід зазначити, що разом з виразами для трьох- і одновимірної кореляційних функцій (2.20) і (2.24), отриманих на основі вимірювання інтенсивності розсіяння при точковій колімації і застосування Фур'є-перетворення, виведені також співвідношення для розрахунку функцій

γ_{3D} і γ_{1D} на підставі даних щілинної колімації первинного пучка випромінювання з використанням перетворення Фур'є–Бесселя:

$$\gamma_{3D}(r) = \frac{1}{Q'} \int_0^{\infty} s \tilde{I}(s) J_0(2\pi r s) ds ; \quad (2.26)$$

$$\gamma_{1D}(y) = \frac{1}{Q'} \int_0^{\infty} s \tilde{I}(s) [J_0(z) - z J_1(z)] ds , \quad (2.27)$$

де Q' – інваріант Порода для щілинної колімації

$$Q' = \int_0^{\infty} s \tilde{I}(s) ds ; \quad (2.28)$$

J_0, J_1 – функції Бесселя першого роду відповідно нульового і першого порядків; y, z – проекції вектора r на координатні осі Y, Z 3D-простору, при цьому у (2.27) $z = 2\pi s y$.

Вирази для розрахунку трьох- і одновимірною кореляційних функцій за даними щілинної колімації істотно складніші у порівнянні із співвідношеннями (2.20) і (2.24) для точкової колімації первинного пучка.

У дослідженнях асимптотичної поведінки інтенсивності МРРП ідеальною двофазною системою при великих значеннях q Породом встановлено (закон Порода), що інтенсивність розсіяння пропорційна q^{-4} :

$$\lim_{q \rightarrow \infty} [I(q)] = \frac{K_p}{q^4} , \quad (2.29)$$

тобто добуток $q^4 I(q)$ при великих значеннях q досягає постійної величини K_p – так званої постійної Порода.

При аналізі даних МРРП постійна Порода – дуже важливий параметр, оскільки він безпосередньо пов'язаний із структурними характеристиками системи:

$$K_p = \frac{Q}{2\pi^3 l_p} , \quad (2.30)$$

де l_p – введений Породом структурний параметр („діапазон гетерогенності“) для оцінки розміру мікрообластей гетерогенності.

Цей структурний параметр безпосередньо пов'язаний з усередненими діаметрами $\langle l_1 \rangle$ і $\langle l_2 \rangle$ мікрообластей гетерогенності першого і

другого типів, отриманими у результаті проведення через центри тяжіння мікрообластей нескінченної кількості відрізків, що сполучають їх краї:

$$l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle, \quad (2.31)$$

де φ_1, φ_2 – об’ємні частки мікрообластей двох типів у двофазній системі ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$); відповідно до [6], $\langle l_1 \rangle = l_p / (1 - \varphi_1)$ – усереднений діаметр мікрообластей гетерогенності; $\langle l_2 \rangle = l_p / \varphi_1$, – відстань між їх границями.

Оскільки об’ємні долі мікрообластей гетерогенності менше всього об’єму системи, то завжди $\langle l_1 \rangle, \langle l_2 \rangle > l_p$.

Діапазон гетерогенності l_p для двофазної системи можна визначити, використавши співвідношення (2.25), або за альтернативним методом. Згідно цьому методу, значення l_p знаходять з аналізу графіка залежності $s^3 \tilde{I}(s)$ від s^3 (де $\tilde{I}(s)$ – інтенсивність розсіяння псевдодвофазною системою при щільній колімації первинного рентгенівського пучка) і апроксимацій лінійної частини графіка (при $s \rightarrow \infty$) до $s = 0$. Якщо в об’ємі даної системи існують мікрообласті гетерогенності (контраст електронної густини $\Delta\rho \neq 0$), то лінія апроксимації лінійної частини графіка проходить через точку x_0 на осі ординат, при цьому значення l_p отримують із співвідношення $l_p = k^* / x_0$, де k^* – інваріант Породи Q' для щільної колімації первинного пучка:

$$k^* = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} s \tilde{I}(s) ds = \pi^{-1} Q'$$

Якщо ж система є структурно гомогенною (контраст електронної густини $\Delta\rho = 0$), то графік функції $s^3 \tilde{I}(s)$ від s^3 прямолінійний і проходить через початок координатних осей. У зв’язку з цим при розгляді мікрогетерогенної структури систем з незначним контрастом електронної густини ($\Delta\rho \approx 0$), тобто $\langle \rho \rangle \approx \rho_i$, в (2.17), лише з аналізу графіка залежності $s^3 \tilde{I}(s)$ від s^3 (графік Руланда) можна отримати інформацію, чи дійсно система є структурно гомогенною.

Для профілю інтенсивності МРРП, приведенного до точкової колімації первинного рентгенівського пучка, l_p визначають з апроксимації

лінійної частини графіка (при $s \rightarrow \infty$) залежності $s^4 I(s)$ від s^4 до положення, коли $s = 0$. При цьому значення k^* можна отримати з виразу

$$k^* = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} s^2 I(s) ds = 2Q / \pi$$

Інший структурний параметр, що характеризує розмір елементів структури двофазних систем, – відстань гетерогенності двофазної системи або довжина когерентності l_c , що є інтегралом кореляційної функції:

$$l_c = 2 \int_0^{\infty} \gamma_{3D}(r) dr$$

Цей структурний параметр може бути визначений для щільної колімації первинного пучка (при виконанні умов нескінченної висоти щілини колімації) за співвідношенням

$$l_c = \frac{2}{Q'} \int_0^{\infty} \tilde{I}(q) dq, \quad (2.32)$$

а після внесення поправки колімації (приведення профілів розсіювання до точкової колімації первинного променя):

$$l_c = \frac{\pi}{Q} \int_0^{\infty} q I(q) dq. \quad (2.33)$$

Співвідношення між параметрами l_p і l_c можна прослідкувати на прикладі системи, що складається з однотипних куль радіусом R , при цьому $l_p = 1,33R$, а $l_c = 1,5R$. Слід зазначити, що, згідно В. Руланду, структурний параметр l_p має просте і недвозначне значення як для розбавлених, так і для концентрованих двофазних систем на відміну від довжини когерентності l_c і радіусу інерції мікрообластей гетерогенності.

При розгляді МРРП систем, що складаються з рихлоупакованих частинок несферичної форми, А. Гін'є замість радіусу частинки R ввів поняття „радіус обертання частинки” R_g . Цей структурний параметр характеризує як розмір частинки, так і її форму, оскільки його квадрат R_g^2 дорівнює середньоквадратичній відстані від кожного атома частинки до її центру тяжіння, унаслідок чого R_g отримав назву „радіус інерції частинки”. Відповідно до основного рівняння Гін'є зв'язок інтенсивності розсіювання $I(q)$ з R_g^2 має вигляд:

$$I(q) = I(0) \exp \left[\frac{-q^2 R_g^2}{3} \right], \quad (2.34)$$

R_g^2 визначають за кутом нахилу ($-\alpha$) графіка $\lg[I(q)]$ від q^2 , при цьому апроксимація однієї або декількох лінійних частин графіка до $q = 0$ дозволяє визначити значення $I(0)$ для набору частинок однакового розміру. Оскільки для малих кутів розсіювання застосуємо закон синуса:

$$2 \sin(\theta) \cong \sin 2\theta \cong 2\theta \quad \text{та} \quad \sin 2\theta \cong \tan 2\theta, \quad (2.35)$$

і отже, вектор розсіювання $q = (4\pi / \lambda) \sin \theta \cong (2\pi / \lambda) \tan 2\theta$, то можна записати: $\lg[I(q)] = -(\tan 2\theta)^2 (4\pi^2 / \lambda^2) R_g^2 \lg(e) + const$.

Негативний кут нахилу ($-\alpha$) графіка залежності $\lg[I(q)]$ від $(\tan 2\theta)^2$ буде рівний $-(4\pi^2 / \lambda^2) R_g^2 \lg(e)$. Звідси

$$R_g = \frac{1}{2\pi} \lambda \sqrt{\alpha \frac{3}{\lg e}},$$

а для CuK_α -випромінювання: $R_g = 0,0064 \sqrt{\alpha}$ (нм). Зв'язок R_g і просторово однорідних частинок, наприклад сферичної форми, можна продемонструвати на прикладі кулі радіусом R , при цьому $R_g^2 = (3/5)R^2$, тобто $R_g = 0,77R$.

Ще одним розмірним параметром є так звана кореляційна довжина l_m , що є середньозваженою хордою у частинці, чисельне значення довжини якої для системи однорідних за розміром і густиною частинок може бути отримано із співвідношення

$$l_m = 2 \int_0^D \gamma_0(r) dr = \frac{1}{\langle l \rangle} \int_0^D r^2 G(r) dr, \quad (2.36)$$

де D – максимальний розмір частинок (середня бреггівська відстань між центрами найближчих сусідніх частинок); $\gamma_0(r)$ – характеристична функція, введена Дж. Породом для опису геометричних розмірів частинок, $\langle l \rangle$ – середня довжина хорди у частинці, визначена за за-

лежністю $\langle l \rangle = \int_0^D l G(l) dl$; $G(l)$ – функція розподілу хорд у частинках за довжиною.

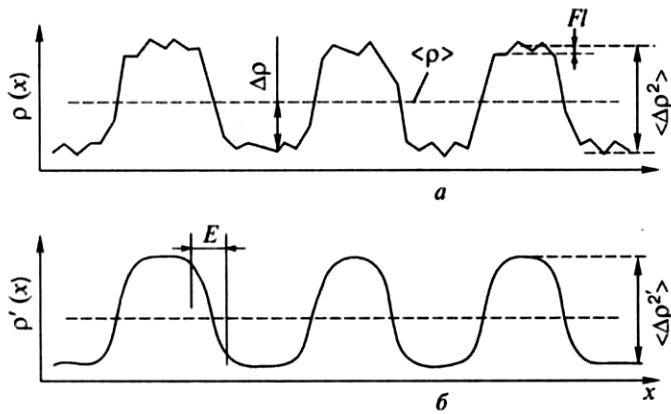


Рис. 2.6. Схема зміни електронної густини в реальній псевдодвофазній системі з міжфазними областями шириною E , з тепловою флуктуацією електронної густини FI усередині фаз (а) і після її нівеляції (б).

Функція $\gamma_0(r)$ володіє такими властивостями: $\gamma_0(r) = 1$ при $r = 0$ і $\gamma_0(r) = 0$ при $r > D$. Ця функція є ймовірністю того, що точка А на відстані r у довільному напрямі від точки В, що знаходиться у частинці, також знаходиться у цій частинці. Для системи, що складається з однорідних сферичних частинок (мікрообластей) радіусом R , функція $\gamma_0(r)$ має вигляд

$$\gamma_0(r) = 1 - \frac{3r}{4R} + \frac{1}{16} \frac{r^3}{R^3}.$$

Для реальних псевдодвофазних систем, ознакою яких є існування кінцевої товщини перехідного шару (E) між мікрообластями гетерогенності, а також теплові коливання густини усередині мікрофаз (рис. 2.6), мають місце відповідно негативне $H_2(s)$ і позитивне $I_B(s)$ відхилення від закону Порода. З урахуванням цих відхилень він приймає вигляд

$$\lim_{s \rightarrow \infty} [I(s)] = \frac{K_p H^2(s)}{s^4} + I_B(s),$$

де $H_2(s)$ – фактор загасання, пов'язаний з формою градієнта електронної густини в міжфазній області (перехідному шарі); $I_B(s)$ – фонові інтенсивність розсіяння, обумовлена термічною флуктуацією електронної густини усередині мікрофаз (FI).

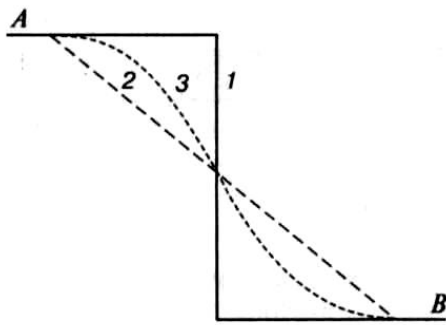


Рис. 2.7. Схема профілів градієнта електронної густини $\rho(x)$ у міжфазній області: 1 – гранично тонкий; 2 – лінійний; 3 – сигмоїдальний.

ронної густини в міжфазній області (наближення Руланда) $H^2(s) = \exp(-4\pi^2\sigma^2 s^2)$. При цьому параметр σ характеризує товщину міжфазної області (шару), а для лінійного градієнта густини (наближення Вонка) $H^2(s) = \sin^2 \pi Es / (\pi Es)^2$ (рис. 2.7). У такому разі закон Порода для сигмоїдальної форми градієнта електронної густини на межі мікрофаз можна записати у вигляді:

$$\lim_{s \rightarrow \infty} [I(s)] = \frac{K_p [\exp(-4\pi^2\sigma^2 s^2)]}{s^4} + Fl$$

Показано, що вираз для $H2(s)$ також залежить від типу системи колімації первинного пучка.

Основні типи щілинних систем колімацій для МРРП

При проведенні досліджень методом малокутової рентгенографії необхідна надзвичайно хороша колімація первинного пучка рентгенівських променів, що розходить, витікаючого з фокусної плями рентгенівської трубки, щоб забезпечити максимальну роздільну здатність малокутової рентгенівської камери (~ 50... 100 нм). Наприклад, для отримання роздільної здатності 50 нм, тобто для виділення інтерференційного максимуму на профілі інтенсивності МРРП при $q_m \approx 0,12 \text{ нм}^{-1}$ ($2\theta_m = 10^\circ$) необхідно, щоб у початковій точці вимірювання $2\theta = 3...4^\circ$ при покроковому скануванні з кроком $1 - 1,5^\circ$ інтенсивність розсіяння не перевищувала $(3...5) \cdot 10^3 \text{ імп/хв}$.

Значення $IB(s) = Fl$ може бути визначене за кутом нахилу графіка залежності $s^4 I(s)$ від s^4 . Було показано, що при великих значеннях s для псевдодвофазних систем характерний $I_B(s) = a + bs^4$ (широкоуглове збільшення інтенсивності), де a, b – постійні. Для ідеальних двофазних систем з гранично тонкими міжфазними границями (наближення Порода) $H2(s) = 1$, тоді як при реалізації сигмоїдальної форми градієнта електронної густини

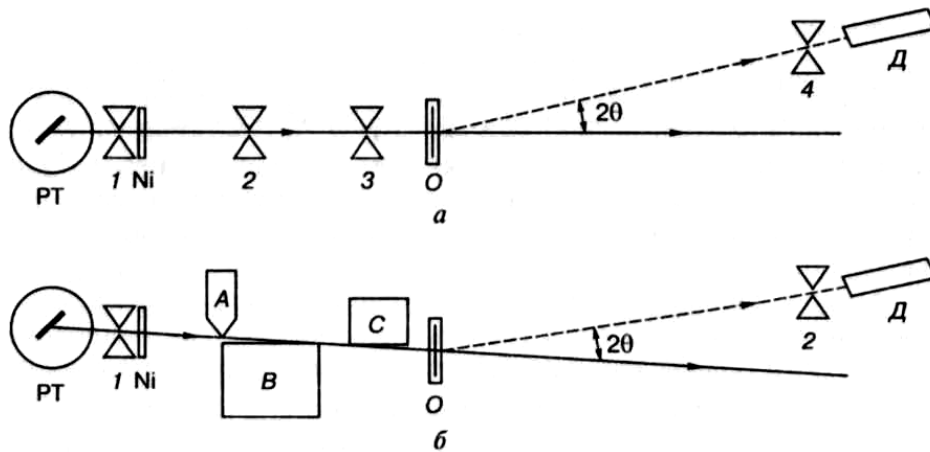


Рис. 2.9. Системи колімацій Бімана (а) та Краткі (б): 1-4 – щілини; А-С – блоки.

З метою збільшення інтенсивності розсіяних зразком рентгенівських променів і, таким чином, зменшення часу для отримання профілю інтенсивності розсіяння на практиці зазвичай застосовується щілинна колімація первинного пучка рентгенівських променів. У зв'язку з цим створено декілька типів систем колімацій на основі здатності рентгенівських променів підкорятися законам лінійної оптики. В даний час найбільшого поширення набули щілинні системи колімацій Бімана і Краткі (рис. 2.9). Вони відрізняються від інших перш за все простотою виконання і надійністю в роботі, хоча при виготовленні деталей (системи особливо колімації Краткі) ставляться гранично жорсткі вимоги.

Система колімації Бімана (див. рис. 2.9, а) складається з чотирьох щілин. Щілина 1 (вхідна) призначена для обмеження ширини первинного пучка, витікаючого з фокусної плями рентгенівської трубки (РТ). Як правило, відразу після цієї щілини встановлюється Ni-фільтр, оскільки для проведення досліджень методом МРРП переважно застосовується CuK_{α} -виромінювання. Щілина 2 (колімація) формує падаючий на зразок пучок рентгенівських променів, щілина 3 (фонова), що знаходиться на ділянці між щілиною колімації і зразком О, виконує роль обмежувача ширини сколімованого пучка, що розходить, так, щоб зменшення потужності падаючого пучка не перевищувало 10-15 %. Щілина 4 (вихідна) призначена для формування пучка розсіяних зразком рентгенівських променів, який приймає детектор Д, тому вона отримала назву „приймальна щілина детектора”. Зазвичай вона дуже вузька (30-50 мкм) і забезпечує можливість „підходу” до первинного пучка на мінімальний кут для досягнення максимальної роздільної здатності

малокутової рентгенівської камери. У даному випадку необхідний підбір оптимальних значень ширини цієї щілини, що вирішує здібності камери і її „світлосили”. Саме такою системою колімації забезпечувалися вітчизняні малокутові рентгенівські дифрактометри КРМ-1.

Система колімації Краткі (див. рис. 2.9, би) дозволяє отримати надзвичайно великий дозвіл, хоча і декілька меншу „світлосилу”, ніж система колімації Бімана. У зв'язку з цим вівся пошук шляхів підвищення енергії падаючого на зразок первинного пучка. Ця проблема нівелюється при використанні синхротронного джерела рентгенівських променів у сучасних малокутових рентгенівських камерах з даною системою колімації первинного пучка випромінювання, що забезпечує отримання профілю інтенсивності розсіяння в інтервалі $2\theta = 3' \dots 6^\circ$ протягом ~ 3 хв. У даній системі колімації використано три блоки: щілина між блоками А і В виконує роль „вхідної”, а колімація первинного пучка – блоки В (база) і С (міст). Роль вихідної щілини перед детектором та ж, що і у системі колімації Бімана. Завдяки високій роздільній здатності і задовільній „світлосилі” цією системою колімації обладнана переважна більшість малокутових рентгенівських дифрактометрів, які виробляються за кордоном.

Обидві системи колімацій дозволяють отримати первинний пучок значної висоти, гомогенний за інтенсивністю в площині приймальної щілини детектора, що забезпечує виконання умов нескінченної висоти щілини колімації і, відповідно, падаючого на зразок первинного пучка. Вимоги до створення нескінченної висоти первинного пучка обумовлені перш за все необхідністю приведення інтенсивності розсіяння до вільним об'єктом до абсолютних одиниць, як наголошувалося вище, за допомогою стандартизованого калібрувального зразка. Відповідно до першої умови, висота гомогенної частини первинного пучка випромінювання у площині реєстрації повинна знаходитися в межах 0,10-0,25 відстані зразок-детектор, а згідно із другою умовою, висота приймальної щілини детектора не повинна перевищувати 0,05 цієї відстані. При виконанні цих умов висота щілини (первинного пучка) колімації вважається нескінченною, тобто такою, коли кожна точка приймальної щілини детектора „не бачить” її кінців.

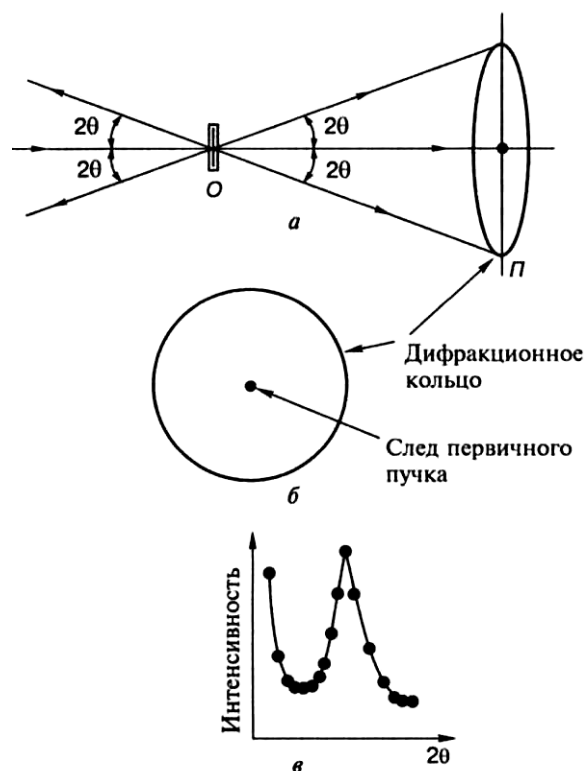


Рис. 2.10. Схема розсіяння рентгенівських променів зразком (а) і дифракційна картина (випадок точкової колімації) при реєстрації на фотопластину (б) або „по точках” (в).

результуючою картиною є профіль інтенсивності розсіяння рентгенівських променів (див. рис. 2.10, в).

Разом з тим застосування щілинних систем колімацій разом із значним збільшенням інтенсивності розсіяних рентгенівських променів обумовлює також і спотворення дифракційної картини, оскільки в неї вносить внесок кожна точка розсіюючого об'єму по всій висоті і ширині первинного пучка рентгенівських променів. Для усунення цих спотворень дифракційної картини щілинною колімацією існує ряд методів внесення поправки колімації, суть яких зводиться до перерахунку експериментальних профілів інтенсивності розсіяння в профілі, які отримали б при точковій колімації первинного пучка. Ці розрахунки ведуться чисельними методами за допомогою персональних комп'ютерів з використанням алгоритмічних мов програмування, таких як Delphy, Turbo Pascal, C++ тощо.

Експериментальна інтенсивність розсіяння переважно коректується лише на висоту падаючого первинного пучка (щілині колімації), оскільки в більшості випадків його ширина гранично мала в порівнянні

Як відомо, при проходженні первинного пучка через зразок О розсіяння рентгенівських променів реалізується у вигляді конуса (рис. 2.10, а), кут розкриття якого дорівнює 4θ у прямому (до площини реєстрації П) і зворотному (до джерела випромінювання) напрямках. Для випадку точкової колімації за наявності періодичності в просторовому розташуванні елементів розсіяння (мікрообластей гетерогенності) в об'ємі макроскопічно ізотропної псевдодвофазної системи на фотопластині, поміщеній у площину реєстрації, з'являється дифракційне кільце (див. рис. 2.10, б). При використанні методу реєстрації розсіяних зразком рентгенівських променів „по точках”

з висотою. Проте розроблені методи коректування профілів МРРП, які враховують внесок в спотворення експериментальних даних як висоти первинного пучка, так і його ширини.

6. ВИКОРИСТАННЯ ДИФРАКЦІЙНИХ МЕТОДІВ ДЛЯ АНАЛІЗУ СТРУКТУРИ ГЕТЕРОГЕННИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

Найбільш характерною особливістю наноккомпозитів, що відрізняє їх від більшості інших матеріалів, є багаторівневий характер структури. Це виражається перш за все в наявності структурних утворень, розміри яких змінюються в межах декількох порядків (наприклад, від 1 до 100 нм). Такі утворення, у свою чергу, є елементарною «цеглою» деякої надструктури. Для повного опису структурного стану систем такого роду необхідно експериментально досліджувати і проаналізувати функцію розсіяння в дуже великому інтервалі значень хвильових векторів q . В даний час використовуються два варіанти величин хвильових векторів, що визначають метрику зворотного простору. Перший з них припускає використання як модуль хвильового вектора величини $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ (θ – половина кута розсіяння, λ – довжина хвилі випромінювання). У другому варіанті (простішому з погляду симетричності запису рівнянь прямого і зворотного перетворення Фур'є) абсолютна величина хвильового вектора відповідає $u = 2\sin\theta/\lambda$. При структурних дослідженнях фрактально організованих матеріалів інтервал величин хвильових векторів може досягати 6-7 порядків (наприклад, для аналізу структури речовини в інтервалі характеристичних довжин від 0,01 до 1000000 нм, досліджуваний інтервал хвильових векторів повинен бути в межах, близьких до $10^{-7} - 10$ нм⁻¹). Це означає, що для отримання вичерпної інформації про структуру наноккомпозиту необхідно в широких межах варіювати довжину хвилі випромінювання, тобто використовувати декілька видів випромінювання (від рентгенівського або нейтронного до світлового). Природно, що дифракційні співвідношення, що описують таку багаторівневу структуру, набувають ускладненого характеру.

Відомо, що область малокутового розсіяння, що відповідає кутам розсіяння від декількох хвилин до декількох градусів. Але виходячи із загальних дифракційних співвідношень, поділ між широко- та малокутовою дифракцією не має принципового характеру. Причиною особливого підходу до аналізу і інтерпретації деяких особливостей малокутового розсіяння є, скоріш за все, не зовсім звичний вид дифракційної картини, котра буває позбавлена звичних для широкого кутового експерименту дифракційних максимумів. У багатьох випадках крива розсіяння характеризується швидким (і монотонним) зниженням інтенсивності у міру видалення від первинного пучка. Проте, подібна картина

розсіяння містить виключно цінну інформацію про особливостях гетерогенної структури, характер якої може змінюватися від абсолютно випадкового розподілу в матеріалі областей агрегації з різною топографією поверхні до утворення щільноупакованих або фрактальних структур на основі таких агрегатів. Найбільш актуальні дослідження цих структур в нанокompозитних матеріалах, при формуванні яких утворюються до декількох типів подібних структур на різних структурних рівнях.

6.1 Фрактальні нанокompозити.

Фрактальна агрегація в простих колоїдних системах.

Для рівноважних систем характерна наявність детермінованої структури, в рамках якої вся безліч об'єктів, що кристалізуються, може бути описане на основі відомих, типів кристалічних решіток і просторових груп. Таким чином, знаючи структуру речовини, параметри його кристалічної решітки і просторову групу, можливо, в принципі, розрахувати координати всіх атомів в кристалі будь-якого розміру і передбачити багато з фізичних характеристик відповідного матеріалу. В той же час разом з такого роду впорядкованими системами і їх частково разупорядкованими аналогами, що теоретично описуються в рамках моделей паракристалічних структур, існує багато систем і матеріалів, побудованих абсолютно випадковим і повністю необоротним шляхом. Це – багато об'єктів тваринного і рослинного світу, природні утворення, такі як корали, процеси електричного пробою, утворення тріщин, вивітрювання гірських порід, агрегації в золах, гелях, дисперсіях, порошках та пігментах, зростання надмолекулярних агломератів при втраті стійкості колоїдів, формування структур в осадкових породах і при синтезі полімерів, в процесах зол-гель синтезу, в металевих сплавах і системах. Ще не так давно вважалося, що перераховані об'єкти і явища об'єднує, на відміну від рівноважних впорядкованих матеріалів, їх незрозумілість, непередбачуваність і нерегульованість.

До появи концепції фракталів не було обґрунтованих підходів до розуміння і кількісного опису перерахованих явищ, об'єктів і матеріалів і тому всі вони були поза сферою наукової діяльності людини. Після того, як були сформульовані основні положення цієї концепції, з'явився великий інтерес до її застосування для опису подібних нерегулярних структур і явищ. Цей чисто описовий етап успішно завершився встановленням прояву фрактальних ознак у більшості з них. Проте після цього стало очевидним, що, окрім опису таких нерегулярних

об'єктів і недетермінованих явищ, необхідні пошуки підходів до визначення їх кількісних характеристик і встановлення внутрішніх механізмів їх формування. Відзначимо, що для опису механізму зростання агрегатів побудовані прості моделі, на основі яких були сконструйовані фрактальні структури. Характеристики таких структур гарно узгоджуються з результатами експериментальних досліджень.

Розглянемо декілька прикладів агрегації наночастинок в колоїдних системах. Відзначимо, що колоїди, що є суспензією в рідкому середовищі сферичних частинок золота розміром декілька нанометрів, використовувалися ще в Середньовіччі у виробництві кольорового скла. Дисперсії цих частинок стійкі впродовж тривалого часу. Подібна стійкість обумовлена наявністю на поверхні частинок електричних зарядів, які викликають взаємне відштовхування колоїдних частинок. Далекодіючі електростатичні сили підтримують рівновагу в системі, запобігаючи агрегації частинок колоїдного золота, що знаходяться в стані броунівського руху. Для порушення рівноваги в такій суспензії досить ввести в систему рухомі іони, заряди яких протилежні поверхневому заряду на частинках золота. При цьому далекодіючі відштовхування ефективно екранується протийонами. Електростатичний бар'єр, що запобігає зближенню частинок металу, зникає. Такий же результат може бути досягнутий шляхом фіксації органічних молекул на поверхні частинок колоїдного золота, що і було продемонстровано в 1985 р. у експерименті Д. Веітз із співробітниками. Встановлено, що унаслідок зникнення електростатичного бар'єру за рахунок тяжіння Ван-дер-ваальса починається агрегація частинок при взаємних зіткненнях. На першому етапі цього процесу формується стійкий димер, що дифундує, як і одиночні частинки, в розчині. Потім відбувається агрегація цього димера з іншою колоїдною частинкою (або димером), яка супроводжується подальшим зростанням агрегату. В результаті процесу необоротної агрегації в суспензії колоїдного золота зростають агрегати розміром до мікрона, про що свідчить фарбування прозорого розчину в білуватий колір. В електронному мікроскопі можна спостерігати характерну неупорядковану структуру, утворену волокнистими агрегатами з не великою кількістю відгалужень.

Водні дисперсії колоїдних частинок розміром 10,5 нм були приготовані в дослідженні, проведеному Л. Капелетті із співавторам. При цьому масова частка суспензії частинок полімеру змінювалась від 0,01 до 0,1 %. Для ініціації агрегації в систему додавали незначну кількість

MgCl. При цьому зростали розгалужені агрегати розмірами до декількох мікрон.

Водні дисперсії колоїдних силікатів (розміри частинок по рядка десятків нанометрів) при концентраціях порядку 0,01 % також є стійкими. У дослідженні С. Ауберт із співавторами були використані дисперсії монодисперсних сферично: частинок силікатів розміром 7 і 22 нм. Рівновага в системі порушувалась при додаванні незначної кількості. У даному випадку агрегаційні процеси відбувалися дуже швидко. Протягом вже 30 с зростали розгалужені структури розміром більш 1 мкм.

У дослідженні, виконаному Д. Шефер і К. Кефер вперше спостерігалася фрактальна агрегація колоїдних частинок, які утворюються безпосередньо в реакції зол-гель синтезу. Відзначивши що системи і матеріали, що отримуються за даною технологією, виявились одним з найбільш сприятливих об'єктів для спостереження і експериментального дослідження явищ фрактальної агрегації. В даному випадку процес зол-гель синтезу, проводився у водному спиртному розчині тетраетоксисилану (ТЕОС) в дві стадії. На першій стадії, проведеної в умовах кислого каталізу, утворювалися кластери, що складаються з 4-х силікатних фрагментів. На другій стадії (в умовах основного каталізу) відбувалася полімеризація силікатних фрагментів з утворенням первинних частинок розмірами близько 1 нм і їх об'єднанням в агрегати розмірами до 20 нм. Відзначимо, що, на відміну від попередніх прикладів агрегації вже готових частинок, для процесів зол-гель синтезу є характерними дуже малі (більш, ніж на порядок менші) розміри первинних частинок і розміри агрегатів, що утворюються з них. Концентрація розчинів, що структуруються, майже на два порядки нижче, ніж у вище розглянутих прикладах структуризації заздалегідь приготованих колоїдних частинок.

Фрактальний характер агрегатів, подібних вище описаним, був відкритий С. Форест і Т. Віттен ще в кінці 70-х г.г. ХХ ст.

Фрактальні системи

Термін «фрактал» запропонований Бенуа Мандельбротом в 1975 р. Слово фрактал утворено від латинського fractus і в перекладі означає той, що складається з фрагментів. У математиці концепція таких систем з'явилася ще в кінці ХІХ ст. і розвивалася Пуанкаре, Фатові, Кантором, Хаусдорфом, Кох, Серпінським, Колмогоровим і ін. Викорис-

тання подібних ідей у фізиці привело до поглиблення теоретичних уявлень про властивості нерегульованих систем. Проте розуміння фрактальних властивостей об'єкту тільки допомагає зрозуміти природу фізичного об'єкту, але не підміняє вивчення основних фізичних і хімічних властивостей. Різні класи фізичних об'єктів і явищ з фрактальною структурою розрізняються своєю природою, і немає сенсу аналізувати їх природу з єдиних позицій.

При розгляді нанокомпозитів особливий інтерес викликають фізичні об'єкти, що отримали назву «фрактальних кластерів» або «фрактальних агрегатів». Такі системи мають рихлу і розгалужену структуру і утворюється у великій кількості фізичних процесів, асоціацій твердих частинок близьких розмірів, що супроводжуються. При синтезі нанокомпозитів можливе утворення ще одного фізичного об'єкту з фрактальною структурою – перколяційного кластера. Перколяційний і фрактальні кластери розрізняються за своєю природою. Перколяційний кластер виникає тільки при підвищенні концентрації частинок, що входять в його склад, деякої межі (порогу протікання). Щільність нескінченного перколяційного кластера повинна перевищувати деяку критичну величину, тоді як у разі фрактального кластера вона може бути скільки завгодно малою.

На рис. 1.1 зображено 5 генерацій триадної кривої Кох. Нульовим рівнем є відрізок одиничної довжини ($n = 0$). При отриманні образу першої генерації ($n = 1$) в даний відрізок упроваджується який-небудь багатокутник (на рис. 1.1 – трикутник). Надалі впровадження таких трикутників у всі відрізки прямих кривої Кох продовжується на кожному кроці генерації образу. Крива n -го рівня називається передфактором. В результаті, при умові $n \rightarrow \infty$ крива Кох стає фрактальним об'єктом. Отриманий образ ілюструє властивість самоподібності в різних масштабах (скейлінг) і можливість побудови всього фрактала використовуючи зображення невеликої його частини.

Простежимо за зміною довжини всієї ламаної лінії L у вищенаведеної побудові від розміру її ланки a . Найкоротшу відстань між кінцями ламаної лінії позначимо R . При цьому отримуємо (при $R = 1$) для $n = 0$: $a_0 = 1$; $L_0 = 1$. Для будь-якого подальшого n -го передфрактала матимемо $a_n = (1/3)^n$; $L_n = (4/3)^n$. В результаті можемо відзначити, що вимірювана довжина ламаної лінії L залежить від розміру "лінійки" (a), тобто зростає із зменшенням величини a . При цьому довжина всієї ламаної лінії може бути представлена у вигляді

$$L = a \left(\frac{R}{a} \right)^D \quad (2.1)$$

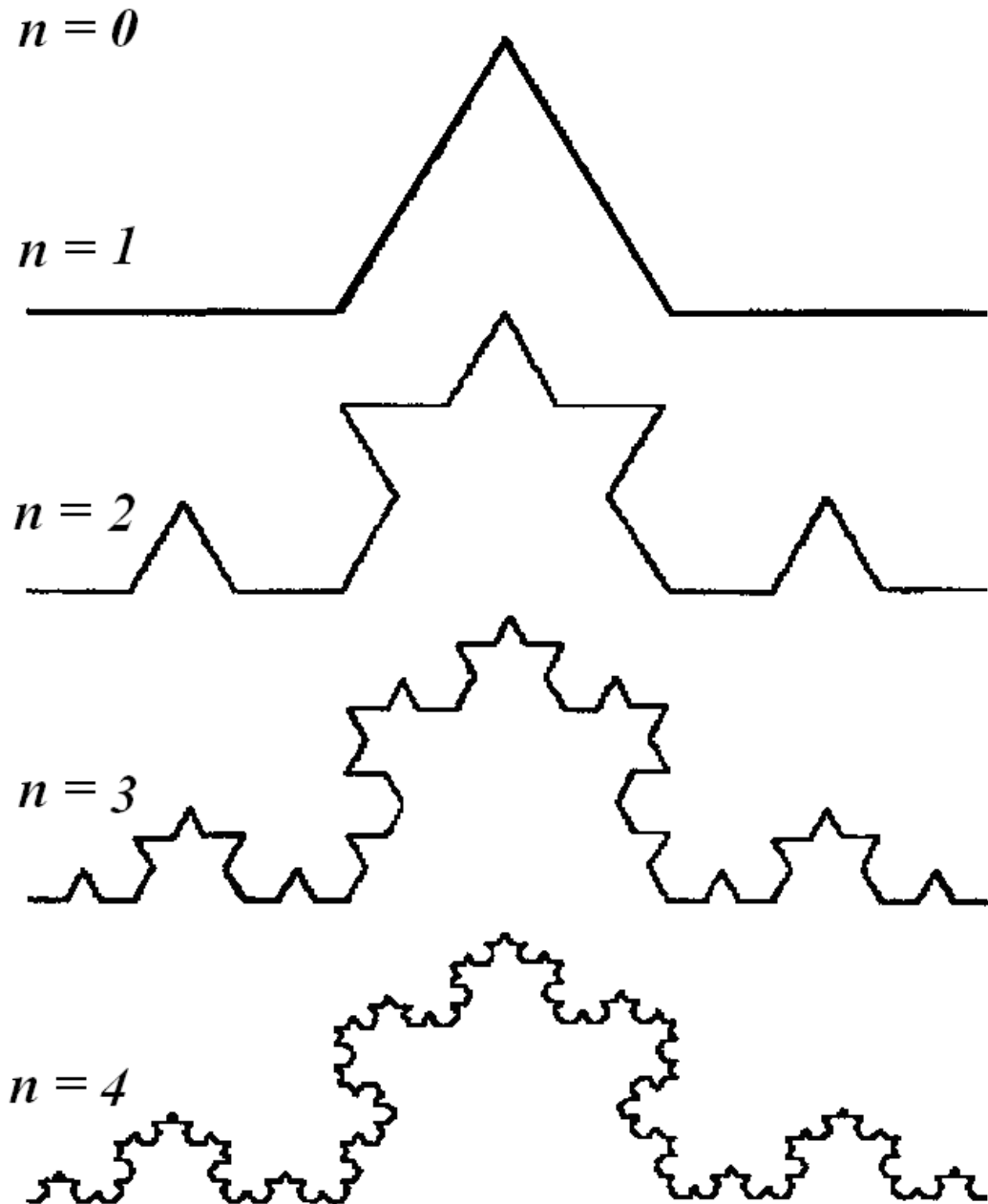


Рис. 1.1. Схематичне зображення фракталів.

Можемо відзначити, що для розглянутого прикладу триадної кривої Кох значення D постійне для будь-якого передфрактала і рівне:

$$D = \frac{\ln 4}{\ln 3} \approx 1,2618$$

Параметр D називається фрактальною розмірністю. Фрактальна розмірність D може набувати (на відміну від значень розмірності фізичного простору d) дробових значень. Значення D можна варіювати, змінюючи конфігурацію елемента, який створюється.

Відзначимо, що для вивчення реальних фізичних об'єктів (наприклад, для оцінки ламаності берегової лінії річок, озер, морів) можуть бути використані навіть прості фрактали. Проте, у вказаному випадку природні двовимірні образи не мають строгих елементів, які створюються, оскільки ламаність прибережних ліній змінюється випадковим чином (стохастичний фрактал), а фрактальна розмірність визначається з експериментальної залежності значень довжин ламаних ліній L з різними довжинами відрізків a при апроксимації лінії побережжя.

Фрактальні агрегати

Концепція фракталів знаходить все більше розповсюдження при вивченні реальних об'єктів з нерегулярною структурою. При цьому фізичний фрактальний об'єкт на відміну від математичного завжди має обмеження по розмірах. Принципово неможливо мати будівельний елемент з розмірами менше атома або молекула. Максимальні розміри обмежені природою процесів, які протікають в ньому.

У першому дослідженні, присвяченому фракталам («How long is the coastline of Great Britain») Мандельброт (Mandelbrot) задався дуже простим питанням: яким чином виміряти довжину берегової лінії? Звичайним прийомом для математика в даному випадку є апроксимація цієї кривої відрізками прямих ліній. Якщо кожна з них має довжину ε , то при граничному її зменшенні ($\varepsilon \rightarrow 0$) можна було б чекати найбільш точної оцінки. Проте, в даному випадку виявляється, що при границі $\varepsilon \rightarrow 0$ довжина берегової лінії, L , наближається до нескінченності ($\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} L(\varepsilon) \rightarrow \infty$). У подальшій роботі Мандельброта наголошується, що для будь-якої берегової лінії можуть бути знайдені константи, F і D , які для апроксимації лінії дозволяють використовувати приблизно $F\varepsilon^{-D_f}$ інтервалів завдовжки ε , тобто маємо

$$L(\varepsilon) \approx F\varepsilon^{1-D_f} \quad (1.1)$$

Вираз (1.1) є віддзеркаленням того факту, що лінії берегового типу характеризуються властивістю, яка не властива типовим для математики кривим, а саме зламаною на всіх масштабах, тобто характеристичною «грубістю». Саме ця обставина приводить до того, що при

вимірюванні довжини таких кривих зростання дозволу супроводжується постійним зростанням сумарної довжини апроксимуючих прямих. Останнє дозволило Мандельброту зробити два важливі висновки. По-перше, при вимірюваннях розмірів (зокрема, довжини) подібних нерегулярних об'єктів необхідна обов'язкова інформація про масштаб, на якому ці вимірювання проводяться. По-друге, показник ступеня D у виразі (1.1) можна розглядати як розмірність і використовувати її як «природну» розмірність для вимірювання берегової лінії.

Існує два підходи до визначенні фрактальної розмірності. Математично строге визначення використовує поняття s -просторової міри Хаусдорфа, як функції, що дозволяє порівнювати величини різних множин. При цьому для «вимірювання» в метричному просторі S множини F необхідно розрахувати $H^s(F)$ – просторову міру множини F .

Відзначимо, що s не обмежується цілочисельними значеннями, а може бути будь-яким дійсним числом. Якщо розглядати будь-яку множину F , виявляється, що існує єдине D для якого виконується умова:

$$\begin{cases} s < D, H^s(F) = \infty \\ s > D, H^s(F) = 0 \end{cases}$$

Таке D називається фрактальною розмірністю множини F , яка є фракталом, якщо фрактальна розмірність точна більше іншої величини, відомої як топологічна розмірність. Так, берегова лінія є фракталом, якщо вона має фрактальну розмірність більшу, ніж її топологічна розмірність, рівна 1.

Слід зазначити, що розмірність Хаусдорфа надзвичайно важка для роботи з нею. Альтернативним є поняття множини подібності, засноване на ідеї, що фрактали є зазвичай самоподібними об'єктами. Тому саме розмірність подібності іноді називається фрактальною розмірністю. Для інтуїтивного обґрунтування цього поняття корисно розглянути множини, які топологічно є одно-, двух- і тривимірними. Зокрема, якщо лінійний сегмент одиничної довжини розділити на N рівних частин, то очевидно, що кожна з них буде масштабована (по відношенню до початкового сегменту) множителем $r = 1/N$, тобто справедливе співвідношення $Nr^1 = 1$. Аналогічна процедура ділення квадрата (розмірність 2) з одиничною площею приводить до масштабування

кожній з частин (до початкового квадрата) множителем $r = 1/\sqrt{N}$ (отримуємо $Nr^2 = 1$). У разі ділення куба на N рівних частин маємо в якості масштабуючого фактора $r = 1/\sqrt[3]{N}$ та $Nr^3 = 1$.

Якщо множина розмірності D складається з N частин, кожна з яких масштабуватиметься до початкової множини множителем r , то відповідно матимемо $Nr^D = C$ (C – константа), тобто

$$D = \frac{\log N}{\log(1/r)} \quad (1.2)$$

Таким чином, розмірність подібності можна визначити таким чином: якщо $N(A, \varepsilon)$ – мінімальне число кульок радіусу ε необхідних для покриття множини A , то розмірність подібності D визначається виразом

$$D = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\log N(A, \varepsilon)}{\log(1/\varepsilon)} \quad (1.3)$$

Масові і поверхневі фрактали відносяться до найпростіших типів випадкової агрегації і найчастіше зустрічаються в природних і синтетичних матеріалах. Фрактальна розмірність масового фрактала, змінюється в межах $1 < D_f < 3$ і зв'язує масу M фрактального об'єкту (або число первинних частинок у ньому N) з радіусом фрактального агрегата, R , за допомогою скейлінгового співвідношення

$$M \propto R^{D_f}; \quad N \propto R^{D_f} \quad (1.4)$$

Як приклад матеріалів із структурою масового фрактала можна розглядати пористі наноккомпозити, в яких можуть реалізуватися два варіанти масових фракталів: по-перше, це – матеріали, в яких пори утворюють самоподібні структури в неперервній матриці суцільної речовини (низькопористий наноккомпозит); по-друге, це – матеріали, в яких частинки, агрегуючи у вигляді ажурних самоподібних структур, дають речовину з дуже високим ступенем пористості (наприклад, аерогелі, що представляють матеріали з пористістю від 80 % до 99,8 %).

Характерною є та обставина, що густина аерогелю, $\rho(r)$ (r – відстань від первинної частинки), на відміну від матеріалів з нефрактальною структурою, при зростанні розміру фрактального агрегату знижується, наближаючись в границі великих розмірів агрегата, до нуля. Це є наслідком того, що у разі масових фракталів при зростанні розміру сфери, що оточує первинну частинку фрактального об'єкту слід враховувати порожнечі все більших і великих розмірів. Для такого масового фрактала характерна наявність порожнечі всіх розмірів – від розмірів первинних частинок до розмірів порядку величини фрактального об'єкта. Відзначимо, що $\rho(r)$ є розподілом густини матеріалу навколо

будь-якої, випадково вибраної, первинної частинки. Це – так звана дво-часткова кореляційна функція. Вона визначає ймовірність знаходження якої-небудь частинки на відстані r від вибраної частинки. Для масового фрактала кореляційна функція зменшується із зростанням відстані відповідно до статечного закону:

$$\rho(r) \propto r^{D_f-3} \quad (1.5)$$

З виразу (1.5) видно, що чим більше D_f тим компактніше фрактальний об'єкт. При $D_f = 3$ він втрачає властивості масового фрактала, оскільки його фрактальна розмірність рівна розмірності простору вкладення і даний об'єкт стає звичайним тривимірним тілом. Проте при цьому даний об'єкт може проявляти властивості поверхневого фрактала.

Відзначимо, що розглянуті вище фрактальні об'єкти як чисто математичні абстракції є нескінченними, тобто вони мають нескінченні розміри і до того ж сформовані з нескінченно малих первинних частинок. Проте на практиці завжди є два природні (нижній і верхній) масштаби так званого обрізання розмірів. Перший (нижній) визначається тим, що розміри первинних частинок а не нескінченно малі, а мають кінцеву величину. Другий (верхній) масштаб визначається тією обставиною, що розмір фрактального агрегату не нескінченно великий, а обмежується деякою величиною L . Характерні властивості типу (1.5) є справедливими тільки в межах зміни r , обумовлених нерівністю $a \leq r \leq L$. Саме це нерівність і визначає відмінності між математичними (нескінченної величини) і фізичними фракталами, агрегати яких мають кінцеві розміри. Очевидно, що можна строго говорити про те, що ми маємо справу з фрактальним агрегатом в тому разі якщо вико-

нується нерівність $\frac{L}{a} > 10$.

Характерний, що принцип самоподібності, покладений в основу визначення розмірності подібності, далеко не завжди може бути реалізований в природних (і лабораторних) процесах агрегації. Малоймовірно, щоб отримані при цьому агрегати мали однакою макроскопічну симетрію, оскільки в подібних процесах завжди присутній елемент випадковості. Вводячи такий елемент в побудова фракталів, можна прийти до поняття випадкових (недетермінованих) фракталів. При цьому основна відмінність від детермінованих фракталів полягатиме в тому, що для випадкових фракталів певні правила побудови будуть

справедливими тільки після усереднювання по всіх статистично незалежним реалізація об'єкту. Природно, це може приводити до того, що залежність типу (1.5) можуть бути не строго лінійними в логарифмічних координатах.

У пористих матеріалах зазвичай спостерігаються як масові, так і поверхневі фрактали. Для масових фракталів при цьому характерні два крайні випадки: або максимальна пористість матеріалу, близька до одиниці, або мінімальна пористість, близька нулю. У першому випадку фрактал утворюється пористим середовищем, а у другому – матеріальним "скелетом" пористого композиту. При рівнях пористості, далеких від цих граничних умов, масові фрактали не утворюються. Проте при цьому матеріал може проявляти властивостей поверхневого фрактала. Зокрема, це може бути пористе середовище, у випадку якого для числа пор N з радіусом R справедлива скейлінгова залежність:

$$N(\rho) \propto \rho^{-(D_s+1)}, \quad (1.6)$$

де $\rho = \frac{R}{R_{\max}}$, R_{\max} – максимальний радіус пор; D_s – фрактальна розмірність поверхневого фрактала.

У даному випадку поверхневого фрактала сумарна поверхня пір з радіусами від R до R_{\max} змінюється відповідно до степеневому закону:

$$S(\rho) \propto \rho^{-(D_s-2)} \quad (1.7)$$

З виразу (1.7) виходить, що при D_s , що змінюється в межах $2 < 2 < D_s < 3$, і $\rho \rightarrow 0$ (нескінченно малі пори) сумарна поверхня пор стає нескінченно великою, тобто $\lim_{\rho \rightarrow 0} S(\rho) \rightarrow \infty$. Відмітимо, що фрактальна розмірність поверхневого фрактала змінюється саме у вказаних межах (від 2 до 3). При $D_s \rightarrow 3$ поверхня стає максимально "грубою" (шорсткою, зламанною), а при $D_s \rightarrow 2$ – максимально "гладкою" геометричною сферою, що наближається до поверхні.

Фізичні фрактали

Об'єкти із структурою, що володіє фрактальними властивостями, отримали назву "фізичні фрактали". При вивченні фізичних фракталів важливо не стільки встановити характер цих структур, але і зрозуміти внутрішній механізм, що забезпечує таку будову. Велика група фізичних фракталів пов'язана з агрегаційними явищами, такими як осадження, фільтрація, електроліз, флокуляція і агрегація. Їх називають

фрактальними агрегатами, або фрактальними кластерами. Продукти зол-гель процесів, які виникають завдяки агрегаційним явищам, в результаті придушення далекодіючих сил відштовхування між частинками в локальній області, також відносяться до цієї групи фракталів.

Взаємне зближення частинок залежить від характеру руху кожній з них, і в значній мірі може визначатися закономірностями броунівського руху. Оскільки траєкторія частинки при броунівському русі є фракталом, це послужило передумовою для створення комп'ютерних моделей зростання фрактального агрегату. Гарна відповідність моделі агрегації (DLA), що дифузійно-лімітується, з рядом експериментів стимулювало розвиток комп'ютерного моделювання зростання фрактальних кластерів. Відзначимо, що модельні уявлення про утворення фрактальних агрегатів добре описують і інші експерименти, що не відносяться до продуктів агрегаційних явищ (діелектричного пробою, утворення блискавки, змішування рідини). Природа цих фракталів зовсім інша, проте унаслідок близькості математичних закономірностей ці фізичні фрактали також традиційно відносять до групи фрактальних агрегатів.

При дотриманні певних умов багато продуктів синтезу нових матеріалів, зокрема, продукти зол-гель технології можуть бути фізичними об'єктами, відповідними фрактальним агрегатам. Але це не означає, що будь-який несучільний фізичний об'єкт, якщо він отриманий по цьому методу, має фрактальну природу. З іншого боку, украй важливе розуміння можливості отримання фрактальних структур і знаходження ефективних технологічних прийомів управління фрактальною розмірністю (як масовою D_f , так і поверхневою D_s). Це дозволяє цілеспрямовано ввести комплекс прийомів по створенню нових матеріалів з унікальними властивостями і приладів нового покоління.

Дослідження, направлені на встановлення закономірностей зміни властивостей матеріалів від величин фрактальної розмірності ще знаходяться на початковій стадії. Вплив фрактальної розмірності (а отже, розвиненості поверхні) на деякі властивості: (адсорбційну здатність, каталітичну активність, селективну проникність тощо) настільки очевидні, що не вимагають особливих доказів.

Продуктом різних технологій створення нанокомпозитів можуть бути і об'єкти з фрактальною структурою, але що не відносяться до групи фрактальних агрегатів. Це так звані перколяційні кластери. Виникнення перколяційних кластерів є предметом аналізу в теорії перколяції.

Фізичну суть явища перколяції можна якісно пояснити, уявивши, що іммобілізовані частинки різко відрізняються за фізичними властивостями від полімерної матриці. Наприклад, частинки володіють металевою або напівпровідниковою провідністю в діелектричній матриці. Тоді із збільшенням їх концентрації X при перевищенні деякого значення X_c утворюється провідний кластер (перколяційний), пронизливий весь об'єм фізичного об'єкту. Іншими словами існує так званий поріг протікання X_c , при якому фізичні властивості об'єкту різко міняються. Встановлено, що в нерегульованих системах з випадковим розподілом частинок (наприклад, провідних і діелектричних) перколяційний кластер має фрактальну структуру з розмірністю d рівною $\sim 2,5$.

Основні моделі фрактальної агрегації

В основних роботах в області комп'ютерного моделювання зростання фрактальних агрегатів були використані прості припущення про транспорт частинок до агрегатів, що ростуть, і події, які відбуваються при зіткненні первинної частинки або кластера з агрегатом, що росте. Існуючі моделі утворення фрактального кластера можна розділити за наступними властивостями:

1. Характер процесу (кластер-частинка або кластер-кластер).
2. Характер руху частинок або кластерів (балістичний або броунівський рух).
3. Характер об'єднання частинок або кластерів (ймовірність злиття при їх зіткненні).

Моделі типу кластер-частинка. Модель DLA (агрегація кластер-частинка), обмежена дифузією вперше була створена Віттенем і Сендером. У цій моделі частинки додаються одна за одною до одного кластера, що росте. У первинній версії агрегаційний процес виникає від нерухомої початкової частинки. Потім агрегат послідовно росте. На кожному кроці рухома частинка стартує з випадково вибраної точки на великому колі з центром у зародку н здійснює чисто хаотичний рух в просторі до зустрічі з агрегатом (середня довжина шляху такого дифузійного руху умовно рівна діаметру частинки). Після першого зіткнення частинка вважається жорстко приклеєною до агрегату в місці зіткнення, потім інша частинка стартує з кола і так далі. Якщо рухома частинка дифундує дуже далеко від агрегату, вона вибуває з гри, і стартує інша частинка.

Комп'ютерне моделювання такого підходу було вперше проведене на двомірних квадратних ґратках. Потім ці обчислення були розвинені для інших ґраток, вищих розмірностей, і навіть досліджувалися ряд неґратчастих версій. Моделювання проведене також в різній геометрії, зокрема в "стрип-геометрії", де агрегати ростуть з нескінченної основної площини. Раніше вважалося, що фрактальна розмірність не залежить від природи базових ґраток і визначається тільки розмірністю простору вкладення.



Рис. 1.2. Віттен-сендерівський агрегат

Проте, результати комп'ютерного моделювання, проведені Мекином при великій кількості частинок показали, що віттен-сендерівські агрегати – це спеціальний вид самоафінних фракталів з фрактальною розмірністю, більшою в радіальному напрямі (середній напрям зростання), чим в тангенціальному напрямі (перпендикулярно до середнього напрямку зростання), і що фрактальні розмірності залежать від ґратки. На рис. 1.2 показаний

приклад самого більшого комп'ютерного моделювання, проведеного Мекиним на квадратних ґратках. Викликані базовими ґратками ефекти анізотропії ясно видно в цьому моделюванні: зростання переважно виникає уздовж чотирьох основних напрямів ґратки.

Відзначимо, якщо застосовувати в агрегаційних експериментах віттен-сендерівську модель, то видно її явні недоліки, оскільки в ній неможливі ніякі структурні зміни агрегату протягом процесу. Частинка залишається жорстко фіксованою в точці зіткнення і не може досягти іншої, вигіднішої позиції з меншою загальною енергією. Перспективніші розширення віттен-сендерівської моделі, що включають внутрішні анізотропні параметри, так само як і можливість часткової реконструкції. Ці дослідження дозволяють рухатися безперервно від нерегулярних фрактальних форм до регулярніших і періодичних структур (наприклад, спостережуваним і в сніжинках).

Кластер-кластерні моделі. Ці моделі можна розглядати як розширення віттен-сендерівської моделі, в якій і кластери можуть рухатися разом з частинками. У первинній версії, модель стартувала з набору ідентичних сферичних частинок, випадково розподілених усередині замкнутого куба. Потім ці частинки починають дифундувати в

просторі (аналогічно випадковим блуканням на ґратках у віттен-сендерівському випадку). На межі куба задавалися періодичні граничні умови. Коли дві частинки стикалися, вони необоротним чином з'єднувалися разом у формі твердого димера, який також міг дифундувати усередині куба, зберігаючи свою орієнтацію. Цей димер міг з'єднатися з іншим димером або окремою частинкою і так далі. Після кожного зіткнення два кластери, що стикаються, утворюють новий великий кластер. Процедура може продовжуватися до тих пір, поки в кубі не залишиться лише один агрегат.

У кластер-кластерній моделі вводиться параметр α , для опису зміни швидкості кластера залежно від числа частинок i , що належать йому $v_i \approx i^\alpha$. Для реалістичних випадків достатньо негативних величин α , тобто коли маленькі кластери рухаються швидшим, ніж великі, і в граничному випадку нескінченно малій початковій концентрації частинок було встановлено, що всі агрегати є фракталами і їх фрактальна розмірність не залежить від α у великому діапазоні зміни цієї величини. Фрактальна розмірність залежить тільки від розмірності простору і істотно менше, ніж у віттен-сендерівській моделі. Слід зазначити, що у випадку зол-гель процесів фрактальна розмірність фрактальні агрегатів значно менше, ніж $D = 2,5$ по моделі Віттена-Сендера.

Таким чином, встановлено, що фрактальна розмірність i залежить від початкової концентрації частинок (із збільшенням концентрації частинок зростає фрактальна розмірність D фрактального агрегату). Для моделювання процесів полімеризації віддають перевагу кластер-кластерній моделі з високою концентрацією.

Модель хімічно обмеженої агрегації. При побудові моделі хімічно обмеженої кластер-кластерної агрегації (RLCA-моделі) вводиться поняття ймовірності з'єднання, і потім ця ймовірність спрямовується прямує до нуля. У цій границі кластери якийсь час "вивчають" всі можливі з'єднання i , в решті-решт, вибирають одне випадкове. Інтерес до такої моделі викликаний тим, що вона реалізується в колоїдах, коли електростатичне відштовхування не повністю екрановане. Фрактальна розмірність в цьому випадку рівна $D \approx 2d = 3$, тобто трохи більше, ніж величина $D \approx 1,78$, отримана в чисто дифузійному випадку (з ймовірністю з'єднання, рівній одиниці). Така зміна фрактальних властивостей агрегатів явно спостерігається в експериментах.

Модель кластерно-кластерної агрегації з урахуванням далеко діючого ефекту притягання. У цій моделі кластер-кластерної агрегації враховується далекодіюча притягальна взаємодія шляхом заміни складної траєкторії руху на лінійну (без параметра зіткнення).

Методи визначення структури фрактальних агрегатів

Найбільш точні оцінки розмірності фрактальних агрегатів були зроблені за допомогою неруйнуючих методів вимірювання в зворотному просторі (у імпульсному просторі), таких як розсіяння рентгенівських променів, нейтронів і видимого світла. В сукупності ці методи дозволяють отримати інформацію про надмолекулярну структуру матеріалу в інтервалі характеристичних відстаней від 0,1 до 1000 нм.

Вибір виду випромінювання залежить від розмірів фрактальних агрегатів. Найбільш популярним з перерахованих методів є малокутове рентгенівське розсіяння. Стандартні методи експеримент і обробки даних з метою визначення параметрів гетерогенної структури і, зокрема, різних випадків фрактальної агрегації детально описані в роботах.

Схема на рис. 2.10 дає наочне уявлення про загальну картину розсіяння розбавленою системою однорівневих фрактальних агрегатів. Крива розсіяння, залежно від її характерних особливостей, умовно розділяється на чотири області. При цьому область найбільших значень хвильових векторів описує так званий бреггівський режим, який відповідає значенням $q \approx 1/a$ (а має порядок величини найближчих міжатомих відстаней). Для матеріалів, що кристалізуються, у бреггівській області спостерігаються кристалічні рефлекси, міжплощинні відстані

$$\frac{1}{d} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

(d) яких задовольняють умові $\frac{1}{d} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$. Аморфні матеріали характеризуються повністю разупорядкованими "гратками", ближня впорядкованість яких має характеристичну довжину $2\pi/q$. Це знаходить віддзеркалення в дифракційній картині у вигляді гало (випадок, зображений на рис. 1.3), положення вершини якого задовольняє умові $qa = 1$.

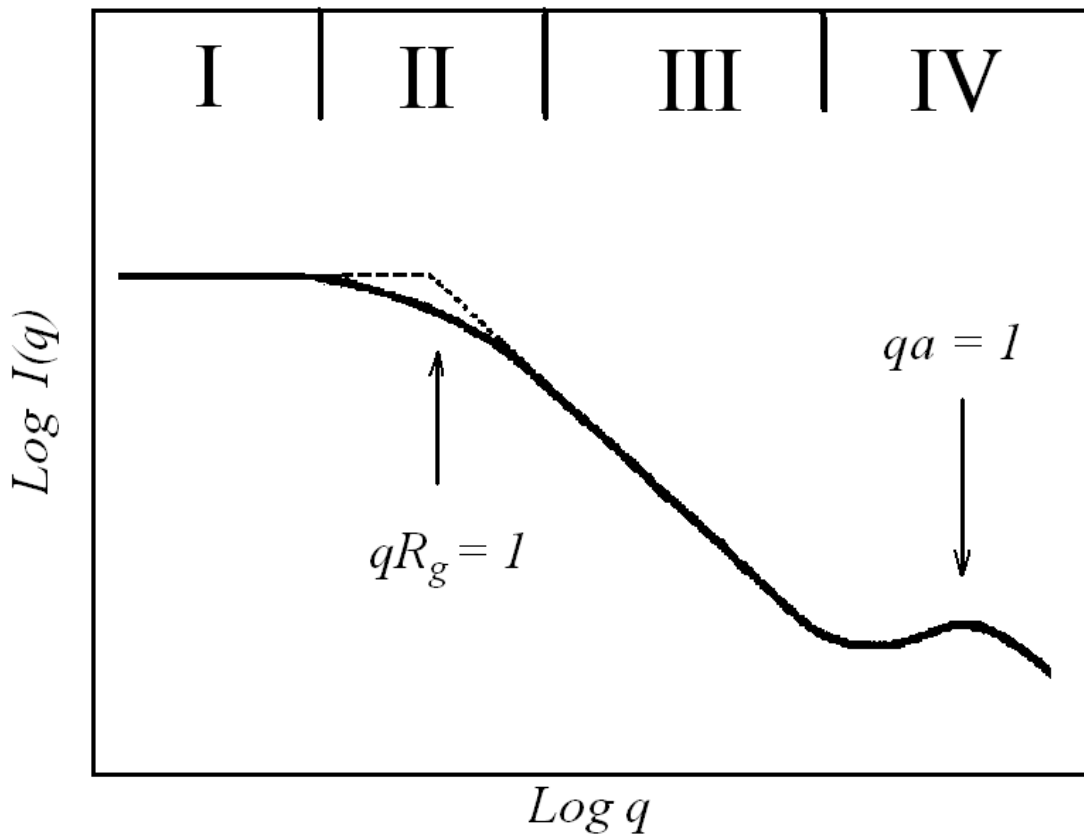


Рис. 1.3. Схематичне представлення кривої розсіяння в координатах $\log I(q) - \log(q)$ для розбавленої системи однорівневих фрактальних агрегатів. Области зміни величини хвильового вектора, позначені I, II, III, IV відповідають граничному режиму розсіяння, а також режимам Гін'є, Порода і Брегга, відповідно.

Умова $qR_g \ll 1$ (R_g – середній радіус обертання фрактального агрегату) відповідає області гранично малих величин q , для яких система поводить себе як розбавлений газ точкових розсіювачів. У їх якості виступають фрактальні агрегати, видимі при $q \ll 1/R_g$ як точки. У районі гранично малих величин хвильових векторів величина $I(q)$ пропорційно концентрації первинних частинок z і їх середньому ступеню полімеризації N . Цей район часто називається район "центрів мас", оскільки розсіюючі центри діють як нескорельовані один з одним "центри мас".

Наступний в порядку зростання величини хвильового вектора район відповідає умові $qR_g \leq 1$ і відомий як режим Гін'є. Він свідчить про зародження внутрішньоагрегатної інтерференції. Інтенсивність розсіяння в даному районі залежить, від величини R_g :

$$I(q) = I_0 \exp\left(\frac{-R_g^2 q^2}{3}\right) \quad (1.8)$$

Інтенсивність при $q \rightarrow 0$, отримана екстраполяцією $I(q)$ з режиму Гін'є, дає інформацію про число агрегатів і кількість електронів в кожному з них.

За визначенням, нахил прямої $\log I(q)$ від q^2 в районі розсіяння Гін'є, дозволяє оцінити радіус обертання агрегату, пов'язаний з геометричними розмірами останнього. Зокрема, для сферичного агрегату геометричний радіус R_s знаходиться із співвідношення:

$$R_s = \left(\frac{5}{3}\right)^{\frac{1}{2}} R_g \quad (1.9)$$

для стержня довжиною L з:

$$L \cong (12)^{\frac{1}{2}} R_g, \quad (1.10)$$

а для подовженої частинки – використовуючи співвідношення

$$qI(q) \propto \left(-\left(\frac{q^2 R_c^2}{2}\right)\right), \quad (1.11)$$

де R_c – радіус обертання поперечного перетину.

Таким чином, нахил прямої для залежності $\log qI(q)$ від q^2 дозволяє визначити радіус R_c . Якщо подовжена частинка має форму циліндра, то радіус циліндра, R_{cyl} , може бути знайдений з рівняння

$$R_{cyl} = (2)^{\frac{1}{2}} R_c \quad (1.12)$$

Подальший опис розсіяння фрактальними агрегатами пов'язаний з режимом Порода ($qR_g \ll 1 \ll qa$) і ґрунтується на використанні уявлень про фрактальну розмірність D . У простих випадках, подібно до представленого на рис. 2.10, D визначається з нахилу прямої $\log I(q)$ від $\log q$, що дає показник степеневі залежності, яка у разі масового фрактала має вигляд:

$$I(q) \approx q^{-D_f}, \quad (1.13)$$

а у разі поверхневого фрактала

$$I(q) \approx q^{D_s-6}. \quad (1.14)$$

Альтернативний метод визначення величини фрактальної розмірності масового фрактала в простому випадку, представленому на рис. 1.3, ґрунтується на використанні скейлінгової залежності між N_p (число частинок в агрегаті) і R_g :

$$N_p \propto R^D \quad (1.15)$$

Використання приведених вище за скейлінгових залежності для визначення фрактальних розмірностей абсолютно виправдано у разі однорівневих фрактальних структур. Проте, проблеми виникають вже при аналізі дифракційних даних для ієрархії структур на основі двох типів фрактально організованих агрегатів. Розвиток відповідних досліджень зв'язаний, в першу чергу, з роботами Бьюкейджа (G. Beaucage) із співавторами. Завдяки цим роботам стало відомо, що криві малокутового розсіяння для фрактальних матеріалів можуть характеризуватися наявністю двох і більше ступеневих режимів зміни інтенсивності з величиною хвильового вектора. Це знаходить віддзеркалення в наявності декількох прямолінійних ділянок на залежностях $\log I(q)$ від $\log q$. Така ситуація матиме місце, якщо масово-фрактальний агрегат складається з частинок, що мають шорстку поверхню, тобто з поверхнево-фрактальних частинок.

На рис. 1.4 представлено схематичне зображення відповідних масово і поверхнево фрактальних агрегатів. Скейлінгова поведінка кривих має обмежену протяжність і прямолінійні ділянки обмежені при менших і більших кутах розсіяння експоненціальним падінням інтенсивності із зростанням величини хвильового вектора.

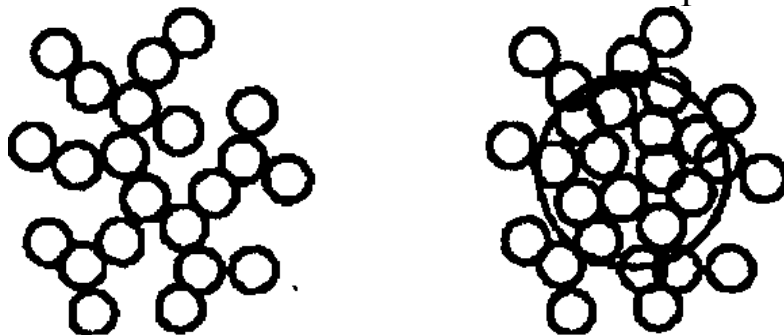


Рис. 1.4. Схематичне зображення масово-фрактального (зліва) і поверхнево-фрактального (справа) агрегатів.

Відмітимо, що фрактальна розмірність поверхневого фрактала (нижній рівень фрактальної агрегації) в даному випадку може бути встановлена достовірно з нахилу відповідної прямолінійної ділянки. Проте, при менших величинах хвильових векторів (верхній кінець прямої для поверхневого фрактала) повинна розташовуватися область розсіяння Гін'є поверхнево-фрактальними частинками. Розсіяння Гін'є фрактальними агрегатами нижнього рівня дає внесок в розсіяння Порода (у районі початкової частини прямої) масово-фрактальними агрегатами верхнього структурного рівня. Проте при оцінці їх фрактальної

розмірності по нахилу відповідної прямолінійної ділянки немає можливості врахувати вплив згаданого внеску. Таким чином, отриманий результат буде помилковим. Ще більше проблем з розділенням внесків кривих розсіяння агрегатами різних рівнів (а, отже, і з отриманням об'єктивної структурної інформації) виникає у разі ієрархії трирівневих фрактальних структур.

7. ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1

ВИЗНАЧЕННЯ КРИСТАЛОГРАФІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗА ДАНИМИ ЕЛЕКТРОНОГРАФІЇ

Мета роботи:

навчитися розшифровувати електронограми і визначати розміри елементарної комірки полікристалічних зразків речовин кубічної системи.

Прилади та матеріали:

фотографії електронограм.

КОРОТКІ ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Фізичні властивості різних речовин визначаються взаємним розміщенням атомів чи молекул і характером взаємодії між ними. В залежності від зовнішніх умов (температури, тиску і т.д.) речовина може знаходитися в чотирьох фазових станах – твердому, рідкому, газоподібному і електронно-ядерному (плазма). Твердим тілом називають речовину з впорядкованим розміщенням атомів, що відповідає мінімуму вільної енергії твердої фази при заданих температурі і тиску. Згідно сучасних уявлень тверді тіла поділяють на кристалічні, аморфні, склоподібні і органічні речовини.

Під аморфним, склоподібним і органічним тілом розуміють тіла з неупорядкованим розміщенням атомів.

Кристали – тверді тіла, які мають правильне періодичне розміщення складових їх частинок. В структурному відношенні кристал можна розглядати як тіло, що складається з окремих паралелепіпедів повторюваності – елементарних комірок. Елементарна комірка – це той найменший об'єм просторового розміщення атомів кристалу, який повністю передає всі особливості його структури. Тому для вивчення структури кристалу досить знати форму і розміри його елементарної комірки (рис. 6.1), що характеризується певними параметрами. Параметрами

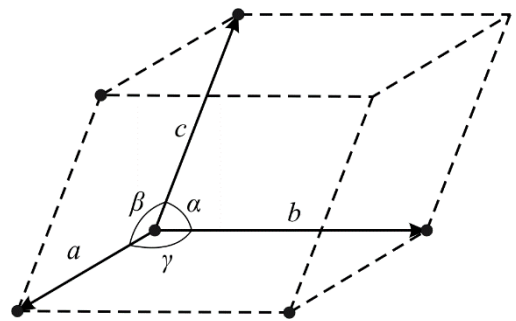


Рис. 6.1

елементарної комірки ϵ : довжини (a, b, c) трьох ребер і три кути (α, β, γ) між ними.

В залежності від співвідношень між величинами ребер a, b, c і величинами кутів α, β, γ та наявністю загальних елементів симетрії просторового впорядкування, розрізняють сім кристалічних систем (сингоній):

- 1) кубічну – $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;
- 2) гексагональну – $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$;
- 3) тетрагональну – $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;
- 4) ромбоедричну – $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$;
- 5) ромбічну – $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;
- 6) моноклінну – $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$;
- 7) триклинну – $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$.

Елементарні комірки, які мають частинки тільки в вершинах, називають простими чи примітивними. Якщо частинки є не тільки у вершинах елементарної комірки, але і в інших точках, то комірки називаються складними.

Ми обмежимося розглядом простих кристалічних ґраток, які володіють кубічною симетрією. До них відносяться проста (рис. 2,а), об'ємноцентрована (рис. 2,б) і гранецентрована ґратка (рис. 2,в).

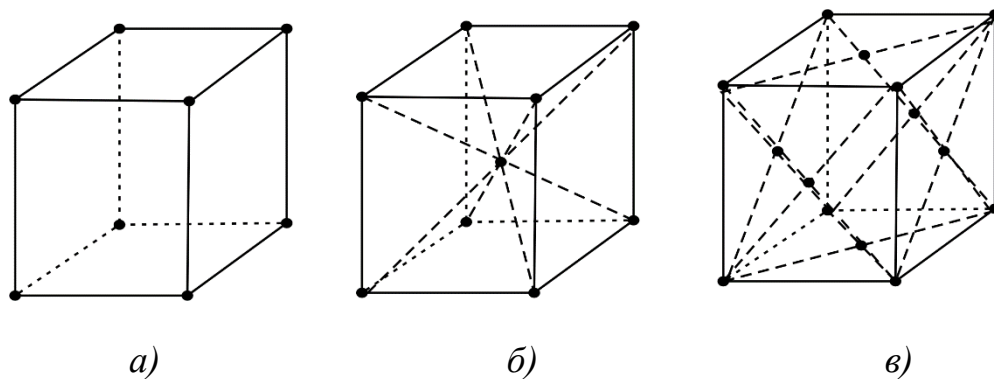


Рис. 6.2

Спрямуємо координатні вісі вздовж ребер кубічної ґратки (рис. 6.3). Положення будь-якого вузла кристалічної ґратки відносно вибраного початку координат задають трьома координатами x, y, z . Ці координати можна визначати таким чином: $x = m \cdot a$; $y = n \cdot b$; $z = p \cdot c$, де a, b, c – параметри ґратки; m, n, p – цілі числа.

Якщо за одиницю вимірювання довжин вздовж ґратки прийняти параметри ґратки, то координатами вузла будуть просто числа m, n, p

. Ці цілі числа називаються індексами вузла і записуються так: $[[mnp]]$

Для опису напрямку в кристалі вибирається пряма, яка проходить через початок координат. Її положення однозначно визначаються індексами $[[mnp]]$ першого вузла, через який вона проходить (рис. 6.3).

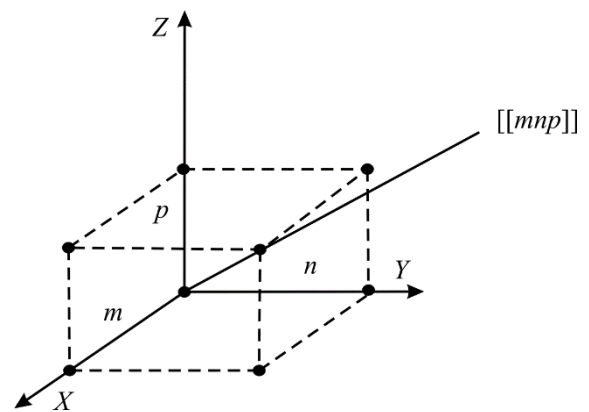


Рис. 6.3

Тому індекси вузла $[[mnp]]$ є одночасно і індексами напрямку, який позначають $[mnp]$. За визначенням індекси напрямку є три найменші числа, що характеризують положення найближчого вузла, який лежить (знаходиться) на даному напрямі. На рис. 6.4 наведені деякі напрями в кристалі кубічної сингонії.

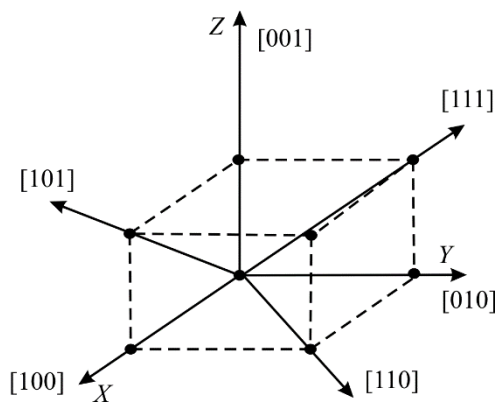


Рис. 6.4

Орієнтацію граней кристала і сімейства паралельних їм атомних площин у вибраній системі координат прийнято задавати за допомогою трьох цілих чисел h, k, l , які не мають спільного множника. Ці числа називаються індексами Міллера і визначають проекції нормалі до розглядуваної площини на осі координат (якщо ця проекція від'ємна, то над числом проводять риску). Індокси Міллера – це цілі числа, які показують на скільки частин

поділені ребра елементарної комірки даною серією атомних площин. Індокси Міллера записують в круглих дужках (hkl) .

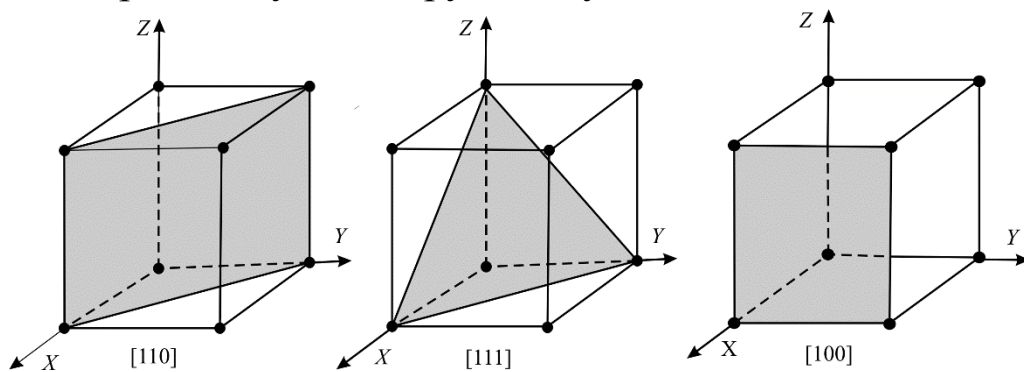


Рис. 6.5

На рис. 6.5 показані кристалографічні площини, що проходять через діагоналі двох протилежних граней кубічної ґратки, характеризуються індексами [110], [111] і площина, яка характеризується індексами [110].

Можна показати, що відстань d між двома сусідніми паралельними кристалографічними площинами визначається за формулою:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (1)$$

де a – параметр кубічної ґратки.

Кристалічні структури з міжплощинними відстанями, які співмірні з довжинами хвиль електронів, є природними просторовими ґратками. Згідно гіпотези де Бройля електрони мають хвильові властивості, довжина хвилі яких визначається співвідношенням:

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (2)$$

де λ – довжина хвилі; h – стала Планка; mv – імпульс частинки.

Електрони, які прискорені різницею потенціалів U , мають кінетичну енергію

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2. \quad (3)$$

Тоді

$$\frac{mv^2}{2} = e \cdot U, \quad (4)$$

де e – заряд електрона.

Використовуючи (3) знаходимо, що

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m \cdot e \cdot U}}.$$

Наведена формула визначає довжину хвилі електрона з масою m , який пройшов прискорюючу різницю потенціалів U .

Якщо U вимірювати у вольтах, то λ можна визначити в ангстремах (Å) за формулою

$$\lambda = \frac{12,336}{\sqrt{U}}. \quad (5)$$

Нехай паралельний потік електронів падає на кристал під кутом α до системи атомних площин з міжплощинною відстанню d (рис. 6.6).

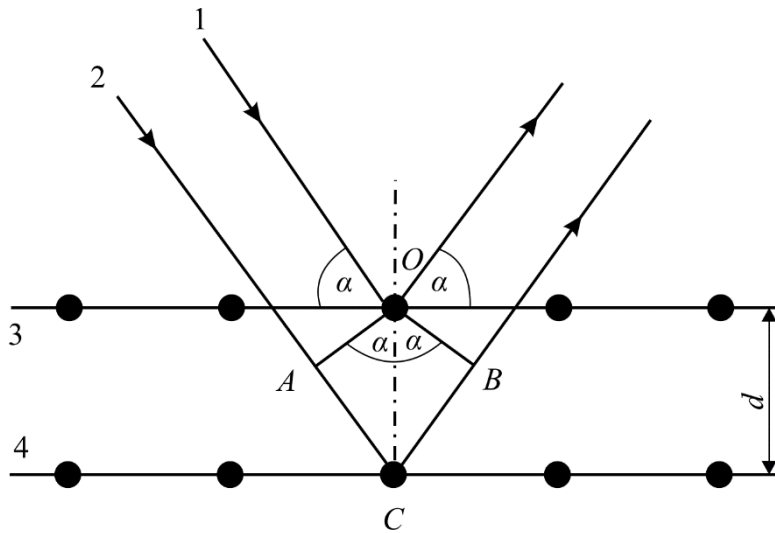


Рис. 6.6

З рис. 6.6 видно, що дифракційний максимум виникає тоді, коли різниця ходу ($AC+BC$) променів 1 і 2, які відбиті від послідовно розташованих атомних площин 3 і 4 даної кристалічної системи дорівнює цілому числу довжин хвиль:

$$n\lambda = 2d \sin \alpha, \quad (6)$$

де λ – довжина хвиль електронів; α – кут ковзання пучка електронів; $n=1, 2, 3, \dots$ – порядок дифракційного максимуму.

Умова (6) визначає закон Вульфа–Брегів для відбивання від відповідних площин.

Експериментально дифракційна картина електронів реєструється на фотопластинці, яка розташована нормально до напрямку $O1O$ падаючого потоку (рис. 6.7).

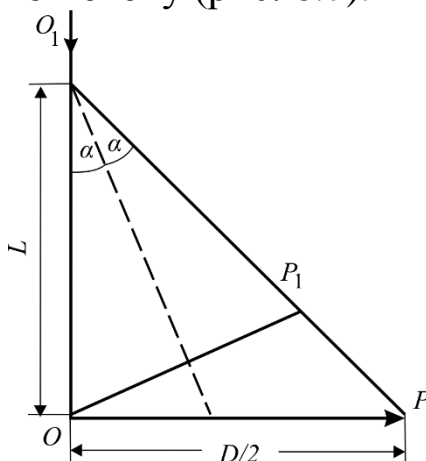


Рис. 6.7

Відбитий потік електронів поширюється вздовж напрямку OP_1 і створює інтерференційний максимум на фотопластинці в точці P . Ди-

фракційна картина електронів називається електронограмою. Позначивши відстань від досліджуваного зразка до фотопластинки $OO_1=L$, відкладемо відрізок O_1P_1 , що також буде дорівнюватиме L . На електронограмах, зважаючи на малу довжину хвилі електронів, кут α також малий ($<30^\circ$). Тому точка P_1 розташована дуже близько до точки P , а відстань OP_1 і OP приблизно дорівнюють $2L \cdot \alpha$. Таким чином, виникає точкова електронограма від монокристалічного зразка. (рис. 6.8, а).

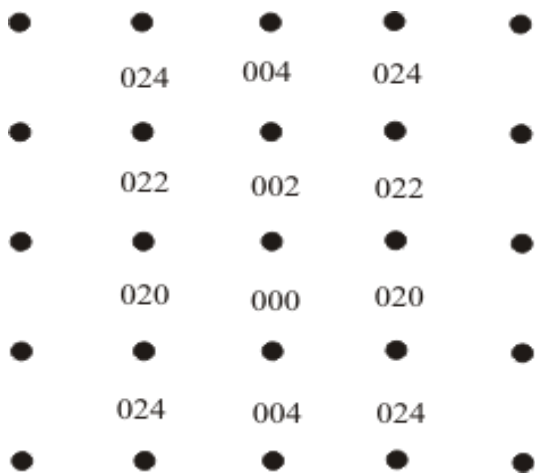


Рис. 6.8, а)



Рис. 8, б)

Дифракція на полікристалічних зірцях спостерігається у вигляді колових електронограм (рис. 6.8, б). Це пояснюється тим, що багато кристаликів різних орієнтацій полікристалічного зразка мають велике число атомних площин, які задовольняють умові Вульфа-Бреггів. Дифраговані промені утворюють поверхню конуса. Таку поверхню можна би одержати, якщо б обертали відрізок O_1P навколо OO_1 (див. рис. 6.7).

З рис. 6.7 випливає, що

$$\frac{D}{2L} = \operatorname{tg} 2\alpha, \quad (6)$$

де D – діаметр кільця на електронограмі; L - відстань від зразка до фотопластинки.

Зважаючи, що кут α малий, можна прийняти: $\operatorname{tg} 2\alpha \approx \sin 2\alpha \approx 2\alpha$.
Тоді

$$d = \frac{2\lambda L}{D} \quad (7)$$

Це і є робоча формула для визначення відстані d між двома атомними площинами в досліджуваному кристалі.

Параметр кубічної ґратки a , відстань d між двома атомними площинами з індексами Міллера (hkl) згідно формули (1) визначається так:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (8)$$

Кожному кільцю електронोगрама відповідає певна міжплощинна відстань d з індексами Міллера h_n, k_n, l_n . Оскільки всі кільця (дифракційні максимуми) електронोगрама одержані від полікристалу з параметром ґратки a , для будь-якого набору паралельних атомних площин повинна виконуватися умова

$$d_n\sqrt{h_n^2 + k_n^2 + l_n^2} = d_m\sqrt{h_m^2 + k_m^2 + l_m^2} \quad (9)$$

Числа m і n відповідають номерам довільних кілець електронोगрама.

Для кубічних ґраток різних типів знаходження індексів (hkl) кілець електронोगрама проводять з використанням таблиці 1, яка складена на основі теоретичних розрахунків, згідно яких можна передбачити можливі дифракційні максимуми на електронограмі.

Наприклад, обчислені міжплощинні відстані для першого ($n = 1$) і другого ($n = 2$) дифракційних кілець електронोगрам відповідно дорівнюють $d_1 = 3,000 \text{ \AA}$ і $d_2 = 2,595 \text{ \AA}$.

У формулу (9) підставляємо значення d_1 і d_2 , а також індекси Міллера (hkl) для першого і другого дифракційних кілець (з таблиці 1).

Таблиця 1

НОМЕР ДИФРАКЦІЙНОГО МАКСИМУМУ	ТИП ГРАТКИ			
	Проста hkl	Об'ємно- центро- вана hkl	Гранецен- трована hkl	Тип ал- мазу hkl
1	100	110	111	111
2	110	200	200	220
3	111	211	220	311

4	200	220	311	400
5	210	310	222	331
6	211	222	400	422
7	220	321	331	333, 511
8	300, 221	400	420	440
9	310	411, 330	422	531
10	311	420	333, 511	620

Перевіряємо формулу (9) для простої кубічної гратки:

$$3,000\sqrt{1^2 + 0^2 + 0^2} = 2,595\sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2}.$$

Тобто,

$$3,000 \neq 2,595 \cdot 1,41 = 3,653.$$

Таким чином, досліджувана кубічна кристалічна гратка не є простою.

Перевіряємо формулу (9) для об'ємноцентрованої кубічної гратки:

$$3,000\sqrt{1^2 + 0^2 + 0^2} = 2,595\sqrt{2^2 + 2^2 + 0^2}$$

і

$$3,000\sqrt{2} \neq 2,595 \cdot 2 = 5,190,$$

або

$$4,23 \neq 5,19$$

Отже кристалічна гратка не є об'ємноцентрованою.

Перевіряємо формулу (9) для гранецентрованої кубічної гратки:

$$3,000\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2} = 2,595\sqrt{2^2 + 0^2 + 0^2}.$$

Тобто

$$5,19 = 5,19.$$

Отже, рівність (9) виконується і досліджувана гратка є кубічною гранецентрованою.

ПОСЛІДОВНІСТЬ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Визначити довжину хвилі де Бройля електронів за формулою (5). Значення прискорюючої напруги U , при якій одержувалась на електронографі електронограма, становить 30 кВ.
2. Виміряти діаметри D дифракційних кілець на електронограмі за допомогою вимірювального мікроскопа. Вимірювання всіх кілець проводити вздовж одного напрямку на електронограмі. Ширина фотографії електронограми становить 100 мкм.

3. Визначити міжплощинні відстані d_i за формулою (7), які відповідають кожному з дифракційних кілець. Значення L наведено на робочому місці.
4. Користуючись таблицею 1 даної інструкції та використовуючи формулу (9), методом підбирання знайти індекси Міллера для всіх кілець. Визначити тип кубічної ґратки досліджуваного зразка кристалу. Індекси Міллера для всіх кілець можна також знайти за допомогою комп'ютера (інструкція для розрахунку індексів наведена на робочому місці).
5. Визначити параметр ґратки за формулою (8).
6. Результати вимірювань і обчислень записати в таблицю 2.
7. Обчислити абсолютну і відносну похибки для λ, a, d .

Таблиця 2

№ кільця електронограми	Діаметр кільця D , мм	Довжина хвилі, Å		Індекси Міллера	Міжплощинна відстань, Å		Параметр ґратки			Тип ґратки
		λ	$\Delta\lambda$		hkl	d	Δd	a , Å	Δa , Å	

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Що таке елементарна комірка кристалу і якими параметрами вона характеризується?
2. Які типи просторових систем (сингоній) ви знаєте?
3. Поясніть що таке індекси Міллера?
4. Як визначити довжину хвилі де Бройля для електронів, які прискорені різницею потенціалів U ?

5. Сформулюйте і запишіть умову дифракції електронів на кристалічній ґратці.
6. Як утворюється дифракційна картина на електронограмі від полікристалічної речовини?
7. Виведіть робочу формулу для знаходження міжплощинної відстані d .
8. Опишіть коротко будову і принцип роботи дифрактометра.

Лабораторна робота № 2

ЕЛЕМЕНТИ СТРУКТУРИ КРИСТАЛІЧНИХ ТІЛ

Мета роботи: ознайомитися з основними елементами симетрії кристалів

Прилади та матеріали: моделі кристалів.

КОРОТКІ ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Кристалічні тіла відрізняються від інших тіл тим, що атоми або молекули в них утворюють у просторі періодичну структуру. Ознакою кристалічного тіла є наявність температури плавлення (кристалізації), а також характерних площин на зломі. Періодична структура називається **кристалічною ґраткою або решіткою**. Геометричні параметри кристалічних ґраток вивчають за допомогою дифракції рентгенівських променів, або дифракції електронів. Ці параметри обумовлені властивостями атомів та природою взаємодії між ними. Дослідженнями кристалічних тіл було встановлено, що за геометричними параметрами різні кристалічні ґратки можна розділити **на сім груп (сингоній)**.

В кристалічній ґратці існує такий найменший паралелепіпед (рис. 1.2), який має всі характерні ознаки даної періодичної структури. Якщо цей паралелепіпед послідовно переміщувати вздовж трьох його ребер, які виходять із однієї вершини, то можна побудувати кристалічну ґратку всього кристалу. Цей паралелепіпед називають **елементарною коміркою кристалічної ґратки**.

На рис. 1.1 показана кубічна кристалічна ґратка. Точками відображені центри атомів, які входять до даного кристалу. Кубик *ABCDOKLM* являє собою елементарну комірку цієї структури.

Відстані *OB*, *OK*, *OM* називають **сталими кристалічної ґратки**. Для кубічної ґратки вони однакові, тобто:

$$OB = OK = OM = a.$$

де *a* – стала кубічної ґратки.

В атомних структурах для лінійних розмірів використовують одиницю довжини – ангстрем. $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$. Очевидно, що *a* – це величина порядку діаметра атома, що дорівнює декільком ангстремам. Впевнемося у цьому.

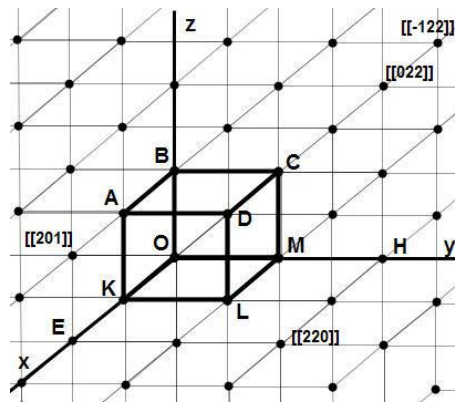


Рисунок 1.1

Будемо уявляти, що атоми твердого тіла – це кулі, які щільно заповнюють його об’єм. Візьмемо для прикладу кристал алюмінію. Густина алюмінію становить $2,7 \text{ г/см}^3$. Маса одного моля алюмінію – 27 г/моль . Тобто, в одному см^3 знаходиться $0,1$ моля алюмінію. Один моль кожної речовини має $6 \cdot 10^{23}$ атомів. Це значить, що в см^3 знаходиться $6 \cdot 10^{22}$ атомів алюмінію. На один атом припадає об’єм $1/(6 \cdot 10^{22}) \text{ см}^3 \approx 16,6 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$. Звідси, лінійний розмір атома $\approx 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 2,6 \text{ \AA}$. За вимірами стала кристалічної ґратки алюмінію $\approx 4 \text{ \AA}$. Отже припущення, що стала ґратки одного порядку з розмірами атомів, підтверджується.

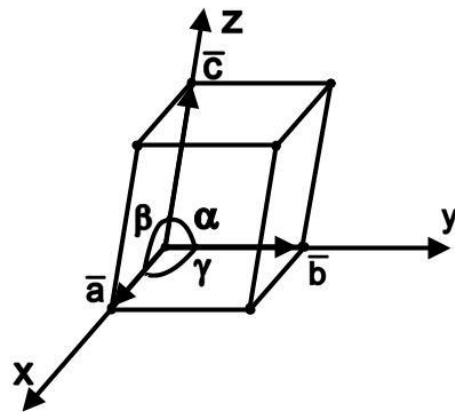


Рисунок 1.2

На рис. 1.2 показана примітивна елементарна комірка в загальному вигляді.

Вектори $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ – **вектори трансляції**.

Їх абсолютна величина визначає три сталі кристалічної ґратки.

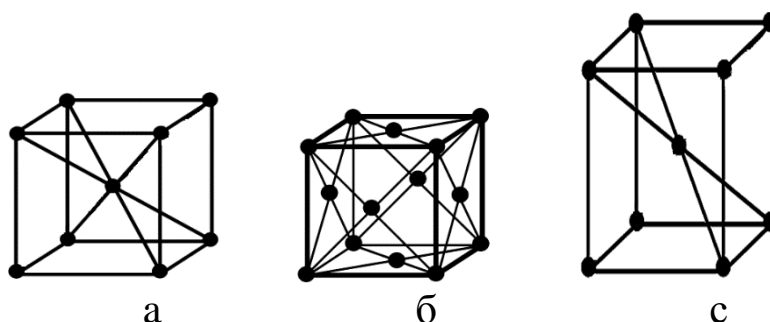
Ox, Oy, Oz – **основні кристалографічні напрямки**.

Параметри комірки для різних кристалічних сингоній мають такі значення, дивись табл. 1.1.

Таблиця 1.1

1. Кубічна	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;
2. Тетрагональна	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;
3. Ромбічна	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$;
4. Ромбоєдрична	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$;
5. Гексагональна	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$;
6. Моноклінна	$a \neq b \neq c$	$\beta = \gamma = 90^\circ; \alpha \neq 90^\circ$;
7. Триклінна	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$.

Крім примітивних існують більш складні елементарні комірки:



а – об’ємноцентрована кубічна (ОЦК); б – гранецентрована кубічна (ГЦК);
 с – тетрагональна об’ємноцентрована.

Рисунок 1.3

Ромбічна сингонія крім примітивної має ще три типи:

а) об’ємноцентрована; б) гранецентрована; в) з центрованим базисом.

Моноклінна сингонія крім примітивної має решітку з центрованим базисом.

Вся сукупність примітивних і більш складних решіток становить 14 так званих *решіток Браве*.

Крім вказаних вище, кристалічна ґратка характеризується іншими параметрами.

Енергія кристалічної ґратки – це робота, яку необхідно виконати, щоб атоми кристалічної ґратки віддалити один від одного на нескінченність. Як правило, ця величина розраховується на 1 моль, або на один атом. Цю енергію називають також *енергією зв’язку*.

Координаційне число (K) – це число найближчих сусідів даного атома. Наприклад, у примітивній кубічній ґратці $K=6$, в ОЦК $K=8$, у ГЦК $K=12$.

Базис решітки – це число атомів, що припадає на одну елементарну комірку. Наприклад, для примітивної кубічної воно становить 1,

для ОЦК – 2, а для ГЦК – 4. При підрахунках базису слід мати на увазі, що кожен атом входить до складу декількох сусідніх комірок.

Коефіцієнт компактності η – це відношення власного об'єму атомів до об'єму всієї ґратки. Чим більше координаційне число, тим більшим буде коефіцієнт компактності.

Наприклад, для кристалу алюмінію цей коефіцієнт становить $\eta = 4 \cdot V_{\text{ат}} / V_{\text{ком}}$. Об'єм атома $V_{\text{ат}} = \frac{1}{6} \pi d^3$, де $d = 2,6 \cdot 10^{-8}$ см. Об'єм комірки a^3 , де $a = 4 \cdot 10^{-8}$ см. Кристал алюмінію має ГЦК решітку, тому до неї належать чотири атоми. Маємо:

$$\eta = \frac{4 \cdot \frac{1}{6} \pi d^3}{a^3} = \frac{4 \cdot 3,14 \cdot (2,6)^3 \cdot (10^{-8})^3}{6 \cdot 4^3 \cdot (10^{-8})^3} = 0,86$$

Найбільший коефіцієнт компактності мають кристалічні структури з найбільшим координаційним числом. Це ГЦК і гексагональна щільноупакована.

Знаючи базис решітки і параметри елементарної комірки можна розрахувати густину кристалу за формулою:

$$\rho = \frac{n \cdot \mu}{N_A \cdot V} \quad (1.1)$$

де n – базис решітки, μ – молярна маса речовини, N_A – число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ 1/моль), V – об'єм елементарної комірки.

Атомна або кристалічна площа – це площа в кристалі, що проходить через вузли кристалічної ґратки. Число атомів, що приходить на одиницю площі атомної площини називають **густиною упаковки**. Густина упаковки різних площин різна. Цим пояснюється неоднорідність фізичних властивостей кристалу вздовж різних напрямків. Ця неоднорідність називається **анізотропія**. Пряма лінія, що проходить через вузли кристалічної ґратки, називається **кристалографічним напрямком**.

Індекси Міллера. Якщо в кристалі який-небудь атом взяти за початок координат, то положення будь-якого іншого атома можна задати вектором:

$$\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \quad (1.2)$$

де $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ – вектори трансляції, а m, n, p – цілі числа.

Приймаючи a, b і c за одиниці масштабу, координати будь-якого атома будуть цілими числами m, n, p . Ці числа записують у подвійних квадратних дужках $[[mnp]]$ і називають **індексами Міллера**.

Індекси деяких вузлів показані на рис. 1.1. Якщо координата вузла від'ємна, то над цифрою ставиться знак (–) мінус $[[\bar{1}22]]$.

Якщо в кристалі необхідно вказати певний напрямок, то використовують індекси двох сусідніх вузлів, через які проходить ця пряма. При цьому один із вузлів приймають за початок координат, тобто його індекси нульові $[[000]]$. Індекси напрямів записують в квадратних дужках [].

Наприклад, вісь (кристалографічний напрямок) OX має індекси $[100]$, вісь OY – $[010]$ напрямок OD на рис. 1.1 – $[111]$ і т.д.

Для визначення індексів атомної площини необхідно встановити координати точок перетину цієї площини з осями координат; взяти обернені значення цих величин; привести їх до найменшого цілого кратного. Отримані значення цілих чисел, що не мають загального множника, називаються **індексами Міллера для кристалографічної (атомної) площини**. Індекси площин записуються (hkl) .

На рис. 1.1 атомна площина, частиною якої є грань $KADL$, має індекс (100) , відповідно $DCLM$ має індекси (010) , а $ABDC$ – (001) .

Знайдемо індекси атомної площини, яка перетинає осі координат в точках E , H і B . Ці точки мають координати 2 , 2 і 1 . Візьмемо обернені значення $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1$. Приводимо до найменшого кратного (це буде 2). Тоді $h = 1/2 \times 2 = 1$, $k = 1/2 \times 2 = 1$, $l = 1 \times 2 = 2$. Індекси цієї площини будуть (112) . Читається: один, один, два.

Еквівалентні площини – це такі, розміщення атомів на яких однако, тобто після суміщення площини всі атоми суміщуються.

ЗАВДАННЯ

1. Обчислити густину конкретного кристалу за відомою молярною масою та типом решітки. Номер матеріалу у таблиці 1.2 відповідає номеру студента у академічному журналі.
2. Обчислити відстань між найближчими сусідами в цьому кристалі.
3. Знайти густину атомів в атомних площинах (100) , (110) , (111) .
4. Визначити індекси кристалографічного напрямку, що проходить через вказані в таблиці вузли.
5. Визначити індекси атомної площини, що перетинає осі координат в точках, координати яких вказані в таблиці 1.2.

6. Обчислити розмір атома та порівняти його з відстанню до найближчого сусіда. Зробити висновок.

Дані для виконання завдання взяти з приведеної нижче таблиці відповідно до номера робочої групи.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Що називають кристалічною ґраткою?
2. Дати визначення елементарної комірки.
3. Що таке стала кристалічної ґратки?
4. Привести значення геометричних параметрів кристалічних сингоній.
5. Дати визначення енергії ґратки, координаційного числа, базису та компактності.
6. Що таке атомна площа?
7. Що називають індексами Міллера вузлів, напрямлень, площин?

ЛІТЕРАТУРА

1. Ч. Киттель, Элементарная физика твёрдого тела. – М.: Наука, 1965.
2. Епифанов Г.М. Физика твёрдого тела. – М.: Высшая школа, 1977.

Лабораторна робота № 3

ВИЗНАЧЕННЯ СТРУКТУРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЧАСТКОВО-КРИСТАЛІЧНИХ ПОЛІМЕРІВ

Мета роботи:

- а) ознайомлення з методом рентгеноструктурного аналізу;
- б) вивчення явища дифракції рентгенівських променів на молекулярній кристалічній решітці;
- в) визначення структурних характеристик частково-кристалічних полімерів.

Прилади та матеріали:

Зразки різних частково-кристалічних полімерів у вигляді пластини завтовшки 3-4 мм, рентгенівський дифрактометр ДРФ-2.0.

КОРОТКІ ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

З точки зору структури, полімери можна розділити на дві групи. До першої групи відносяться полімери, які можуть бути отримані в кристалічному стані; до другої відносяться аморфні полімери. Критерієм для розподілу полімерів на ці групи є результат дифракції рентгенівських променів (або дифракція електронів). Якщо цей результат є певним набором чітких рефлексів (точок, плям, ліній на рентгенограмі або максимумів на дифракційних кривих), то полімер має кристалічну структуру. При рентгеноструктурному аналізі аморфних полімерів замість чітких рефлексів спостерігається аморфне гало.

Для полімерів характерне велика кількість проміжних стадій впорядкованого розташування ланцюгів, тобто існування різних рівнів надмолекулярної організації, які займають проміжок між кристалічним і повністю аморфним (тобто безструктурним) станами.

Найважливішою особливістю полімерів, що знаходяться в кристалічному стані, є те, що, як правило, вони не складаються тільки з одних кристалітів, але мають аморфні області, тобто є частково-кристалічними.

Визначення ступеня кристалічності

Численні дослідження показують, що практично в будь-якому кристалічному полімері є аморфні області. Існування аморфних областей приводить до появи на рентгенограмах кристалічних полімерів окрім чітких рефлексів аморфного гало. Для того, щоб оцінити, яку частку об'єму (або маси) всього полімеру займають кристалічні області, користуються уявленням про ступінь кристалічності $\chi_{кр}$.

Існують різні методи визначення ступеня кристалічності. Його можна оцінити за результатами вимірювання густини, використовуючи теплофізичні методи, а також методи ядерного магнітного резонансу (ЯМР), інфрачервоної спектроскопії (ІК-спектроскопії), рентгеноструктурного аналізу. Значення ступеня кристалічності, отримані для одного і того ж полімеру різними методами, іноді не співпадають. Це неспівпадіння часто пов'язане з тим, що різними методами визначаються абсолютно різні величини, деколи лише опосередковано пов'язані з $\chi_{кр}$. Наприклад, методом ЯМР визначається «динамічний» ступінь кристалічності, що є відношенням числа нерухомих ланок до загального числа ланок в полімерному зразку. Очевидно, що знайдений таким чином «динамічний» ступінь кристалічності в певних умовах (наприклад, при температурах, менших температури склування аморфної частки полімеру), не може розглядатися як дійсний ступінь кристалічності. Іншою причиною вказаних розбіжностей у визначенні $\chi_{кр}$ є свідомо некоректне вимірювання цієї величини, тоді як прецизійне визначення ступеня кристалічності іноді виявляється дуже трудомістким. Проте при вимірюванні $\chi_{кр}$ виникають і труднощі об'єктивного характеру. Вони пов'язані з необхідністю знати густину кристалітів і аморфної частки полімеру ρ_k і ρ_a . Якщо густину кристалітів ρ_k можна визначити, використовуючи дані рентгеноструктурного аналізу, то визначення густини аморфних областей ρ_a іноді виявляється досить важким завданням. Це пов'язано з тим, що лише порівняно невелике число кристалічних полімерів (поліетилентерефталат, політрифторхлоретилен, політетрафторетилен) може бути отримане в аморфному стані, коли легко вимірюється ρ_a . Для багатьох кристалічних полімерів визначення ρ_a проводиться шляхом екстраполяції температурної залежності густини розплаву до кімнатної температури. Таким чи-

ном, використовувати найбільш простий спосіб визначення $\chi_{кр}$, заснований на вимірюванні густини, можна лише в тому випадку, якщо відомі величини ρ_a і ρ_k .

Найнадійніше визначається ступінь кристалічності рентгенівським методом. Існують різні методики визначення ступені кристалічності, що використовують розсіяння рентгенівських променів в полімерах.

Рентгеноструктурний аналіз оснований на використанні явища дифракції рентгенівських променів у речовині. Рентгенівські промені є короткохвильовим електромагнітним випромінюванням. У рентгеноструктурному аналізі використовуються промені з довжинами хвиль 0,5-2,5 Å. Якщо пучок рентгенівських променів падає на кристал, лінійні розміри якого мають той же порядок величини, що і довжина хвилі, то в цьому випадку можлива дифракція.

Оскільки на рентгенограмі кристалічного полімеру окрім рефлексів є аморфне гало, то зазвичай вважають, що інтегральна інтенсивність кристалічних рефлексів прямо пропорційна масовій частці кристалічних областей, а інтегральна інтенсивність аморфного гало пропорційна масовій частці аморфних областей. Тому криву інтенсивності розсіяних частково-кристалічним полімером рентгенівських променів розділяють на декілька кривих (залежно від числа рефлексів на рентгенограмі), що характеризують розсіяння від кристалічних і аморфних областей. Площа під цими кривими пропорційна інтегральній інтенсивності розсіяння рентгенівських променів. Виміривши ці площі, можна за відношенням інтегральних інтенсивностей, що відповідають розсіянню рентгенівських променів в кристалітах і аморфних областях, визначити ступінь кристалічності, який називається відносним. Визначення відносного ступеня кристалічності ($\chi_{кр}$) здійснюється за методом Метьюза, в основі якого лежить зіставлення площі дифракційних максимумів, що характеризують кристалічну структуру аморфно-кристалічного полімеру ($Q_{кр}$), із загальною площею ($Q_{кр} + Q_{ам}$) дифракційної кривої в обраному кутовому інтервалі ($2\theta_1 \div 2\theta_2$), що включає основну дифракційну картину для всієї серії полімерів:

$$\chi_{кр} = \frac{Q_{кр}}{(Q_{кр} + Q_{ам})}. \quad (1)$$

Такий спосіб визначення можливий тільки для тих полімерів, у яких можна виділити інтегральну інтенсивність аморфного гало. Показовим в цьому відношенні є поліетилен, крива розподілу інтенсивності якого приведена на рис. 1.

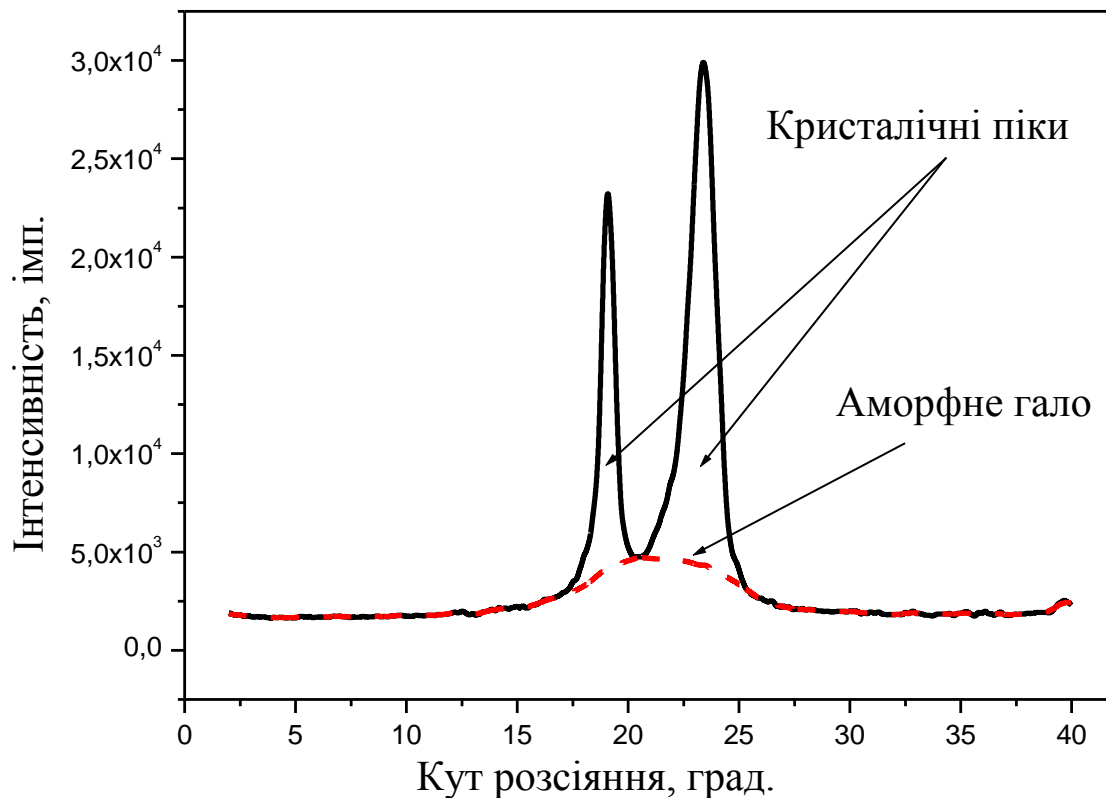


Рис. 1. Крива розподілу інтенсивності рентгенівських променів при дифракції на поліетилені.

Визначення розмірів кристалітів

Дослідження кристалічних полімерів показало, що дифракційні максимуми у них ширші (більш розмиті), ніж у низькомолекулярних речовин. Розширення дифракційних максимумів на рентгенограмах зазвичай буває пов'язано із зменшенням розмірів кристалітів. Відомо, що півширина дифракційної лінії B таким чином пов'язана з розмірами кристаліту L :

$$L = \frac{k\lambda}{B \cos \theta_m}, \quad (2)$$

де B – кутове розширення дифракційного максимуму (у радіанах), яке зазвичай визначається як ширина максимуму на половині його висоти

(півширина максимуму) після попереднього вирахування фонового розсіяння; k – коефіцієнт, який залежить від форми кристаліту (якщо форма невідома, то $k = 0,9$); θ_m – кутове положення дифракційного максимуму.

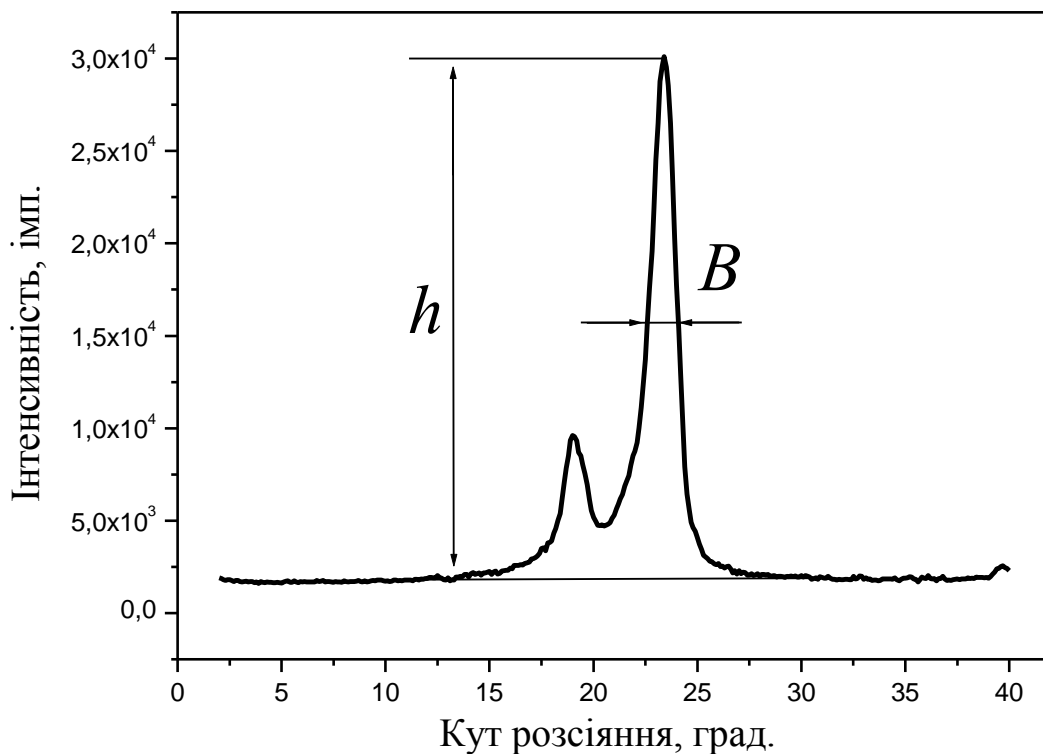


Рис. 2. Приклад визначення півширини максимуму.

Слід відмітити, що ширина лінії на дифракційній кривій пов'язана не тільки з розмірами кристалітів. Вона може бути обумовлена також природною шириною лінії (яка визначається шириною спектру характеристичного випромінювання), а також «інструментальною» шириною лінії, яка визначається геометричними умовами зйомки. Приклад визначення півширини кристалічного максимуму приведений на рис. 2.

Для того, щоб точніше визначити півширину лінії, знімають рентгенограму еталонної речовини, для цього зазвичай використовується монокристал. На дифракційній кривій еталону, що має крупні кристаліти, ширина лінії β_{em} вже не залежить від розмірів кристалітів, а визначається тільки умовами зйомки і природною шириною лінії. Таким чином, визначивши експериментально для досліджуваного полімерного зразка ширину лінії $\beta_{експ}$, знаходять значення B :

$$B = \sqrt{\beta_{експ}^2 - \beta_{em}^2} \quad (3)$$

Лише після цього за формулою (2) визначають розмір кристаліту L . Звичайно знаходять значення L за півшириною декількох рефлексів, а потім обчислюють середнє значення L_{cp} . При дослідженні орієнтованих кристалічних полімерів за півшириною рефлексів, розташованих на екваторі рентгенограми, можна визначити середні розміри кристалітів у напрямі, перпендикулярному до осі текстури. З формули (2) виходить, що зменшення розмірів кристалітів приводить до збільшення ширини ліній на рентгенограмі і до повного розмиття і зникнення ліній, які відповідають великим кутам θ .

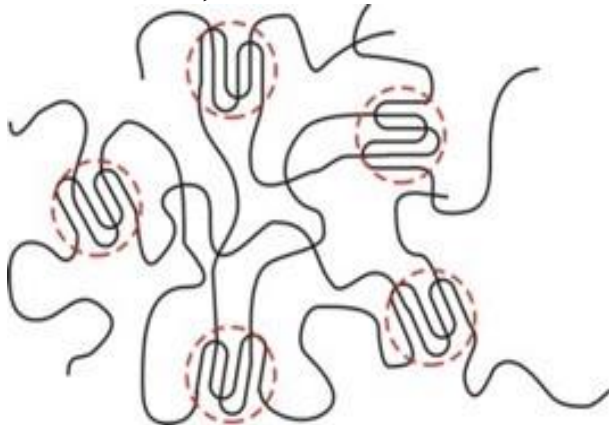


Рис. 3. Модель частково-кристалічного полімеру, з утворенням складчастих кристалітів

Розміри кристалітів у більшості кристалічних полімерів найчастіше лежать в інтервалі 50-500 Å. У ряді кристалічних поліолефінів (поліетилен, поліпропілен), які утворюють пластинчасті кристали, товщина пластин (один з параметрів, що характеризують розміри кристаліту) складає 100-150 Å. Якщо врахувати, що довжина полімерного ланцюга приблизно дорівнює 10^4 Å, то виявляється, що розміри кристалітів на декілька порядків менші довжини ланцюга. У зв'язку з цим абсолютно природним здається висновок про те, що кристаліти у гнучколанцюгових полімерах утворені складками полімерних ланцюгів (рис. 3).

Необхідно враховувати, що розміри кристалітів L визначаються за формулою (2) лише в більш менш точному наближенні. Окрім малих розмірів кристалітів до розширення ліній на рентгенограмі можуть приводити і інші ефекти, наприклад дефектність кристалічної решітки.

Визначення міжплощинних відстаней

Елементарною структурною одиницею кристалічного полімеру є кристаліт. Атоми розподілені в кристаліті так, що їх розташування повторюється у трьох напрямках. Сукупність ідентичних точок-атомів у просторі утворюють просторову кристалічну решітку. Визначення міжплощинних відстаней (d_{hkl}) кристалічної решітки можна розрахувати використовуючи рівняння Вульфа-Брегга

$$\lambda = 2d \sin \theta, \quad (4)$$

де λ – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання (CuK_{α} $\lambda=1,54 \text{ \AA}$), яке використовується в дослідженні, d – відстань між площинами дифракційної решітки, θ – половина дифракційного кута.

ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Ввімкнути дифрактометр ДРФ-2.0. Для цього: відкрити воду, натиснути кнопки «Сеть», «Высокое напряжение», встановити напругу на аноді рентгенівської труби 20 кВ, струм 10 мА.
2. Встановити у комірку дифрактометра досліджуваний зразок частково-кристалічного полімеру.
3. Записати залежність інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання від кута розсіяння.
4. Завантажити дифрактограми до програмного середовища «Origin 6.1» або пізніших версій для обробки.
5. Пронормувати отримані залежності до нульової інтенсивності. Для цього відняти від експериментальних кривих таке значення, щоб уся крива опустилась до нульової інтенсивності.

Визначення ступеня кристалічності

6. Знайти площу під кривою розсіяння (значення $(Q_{кр} + Q_{ам})$). Для цього вибрати пункт меню «Analysis → Calculus → Integrate».
7. Додати до досліджуваної кривої аморфне гало (рис. 1).
8. Відняти криву аморфного гало від експериментальної кривої і проінтегрувати отриману залежність, як указано у п. 5. Отримане значення буде величиною $Q_{кр}$.
9. За формулою (1) визначити відносний ступінь кристалічності досліджуваного полімеру.

Визначення ефективного розміру кристалітів

10. З дифрактограми визначити кутове положення та півширину максимуму, як показано на рис. 2.
11. За формулою (2) визначити ефективний розмір кристалітів досліджуваного полімеру.

Визначення міжплощинної відстані у кристаліті

12. Визначивши з експериментальної кривої кутове положення максимуму, за формулою (4) визначити міжплощинну відстань кристалічної структури досліджуваного полімеру.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Які методи дослідження полімерних систем вам відомі?
2. Як відбувається дифракція рентгенівських променів на кристалічній рештці.
3. У чому полягає суть рентгеноструктурного аналізу полімерів?
4. Назвіть та проаналізуйте основні схеми зйомки рентгенівських дифрактограм.
5. Що таке ширококутове та малокутове розсіяння рентгенівських променів?
6. Які структурні особливості кристалічних та аморфних полімерів?
7. Чому на дифрактограмах для кристалічних полімерів спостерігаються максимуми?
8. Які надмолекулярні структури існують у полімерах?
9. Чим можна пояснити розширення рентгенівських рефлексів полімерів?
10. Що таке дефектність кристалічної решітки?

№ п/п	Речовина	Тип решітки	Молярна маса, г/моль	Стала решітки, Å	Координати вузлів для визначення напрямлення	Координати точок перетину атомної площини з осями координат
1	Алюміній	ГЦК	26,98	4,04	101, 121	100, 020, 0,02
2	Барій	ОЦК	137,3	5,01	111, 111	101, 021, 002
3	Ванадій	ОЦК	50,91	3,03	000, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$	100, 030, 003
4	Вольфрам	ОЦК	183,8	3,16	011, 022	100, 010, 002
5	Залізо	ОЦК	55,84	2,86	001, 022	100, 040, 003
6	Золото	ГЦК	196,96	4,07	023, 122	200, 010, 001
7	Мідь	ГЦК	63,54	3,61	110, 021	200, 020, 002
8	Молібден	ОЦК	95,9	3,14	110, 141	200, 030, 001
9	Натрій	ОЦК	22,99	4,28	220, 111	200, 040, 003
10	Платина	ГЦК	195	3,92	211, 111	300, 010, 001
11	Свинець	ГЦК	207,2	4,94	312, 211	300, 020, 001
12	Срібло	ГЦК	107,87	4,08	423, 523	300, 030, 001
13	Тантал	ОЦК	180,95	3,30	132, 231	300, 030, 003
14	Хром	ОЦК	51,99	2,88	212, 123	300, 020, 002

Лабораторна робота № 4

РОЗРАХУНОК ФУНКЦІЇ РОЗПОДІЛУ ЗА РОЗМІРАМИ ПОЛІДИСПЕРСНИХ ЧАСТИНОК

Мета роботи:

- а) ознайомлення з методом рентгеноструктурного аналізу;
- б) ознайомлення з сучасними методами обробки даних малокутового розсіяння (МКРР) від монодисперсних систем різної фізичної природи.

Прилади та матеріали:

Сучасний персональний комп'ютер. Необхідне програмне забезпечення: операційна система Windows XP/2007, бажано зі встановленим файловим менеджером типу Total Commander з можливістю перегляду і простого редагування ASCII текстів, програма відображення кривих інтенсивності малокутового розсіяння на екрані Sasplot (або Origin), програми пошуку функції розподілу частинок за розмірами GNOM.

КОРОТКІ ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Малокутове розсіяння (МКРР) рентгенівських променів і нейтронів є одним з найбільш ефективних методів вивчення надатомної структури речовини при роздільній здатності 1–100 нм (тобто область нанорозмірів). Головною перевагою методу є його унікальність: МКРР може бути використано для дослідження неупорядкованих об'єктів і не вимагає спеціальної підготовки зразків. Основні формули, що зв'язують інтенсивність розсіяння із структурою об'єкту, визначаються тільки розсіюючою здатністю неоднорідностей, їх контрастом відносно основної матриці. Таким чином, МКРР дозволяє досліджувати наноб'єкти різної фізичної природи та агрегатного стану, зокрема, макромолекули у розчині, кластери дефектів у монокристалах, ефекти розділення фаз у сплавах, стеклах і полімерних матеріалах тощо.

Розсіяння дисперсними системами, як правило, ізотропне, і інтенсивність МКРР $I(s)$ залежить тільки від кута розсіяння (модуля вектора розсіяння s) у оберненому просторі. У експерименті замість ідеальної кривої $I(s)$ визначається набір інтенсивностей, що містять приладові

похибки (статистичний шум і згортка ідеального профілю кривої розсіяння з приладовими функціями профілю пучка). Для більшості лабораторних рентгенівських, а також реакторних нейтронних установок приладові ефекти приводять до помітних систематичних похибок у експериментальних кривих розсіяння. До теперішнього часу техніка усунення приладових спотворень розвинена досить добре і успішно враховується при обробці кривих. Передбачається, що всі необхідні корекції $I(s)$ проведені за стандартними методиками попередньої обробки даних на конкретній установці.

Максимальний розмір наночасток в монодисперсних системах визначають за кривою розподілу за відстанями $p(r)$, яку розраховують з даних інтенсивності малокутового розсіяння за допомогою програми непрямого Фур'є-перетворення GNOM за рівнянням (1)

$$p(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} I_{\text{exp}}(s) \frac{\sin(sr)}{sr} ds \quad (1)$$

Через погану обумовленість задачі форма кривої $p(r)$ виявляється сильно залежною від шумів і систематичних помилок вимірювань і у програмі GNOM рішення знаходять за допомогою методу регуляризації, причому параметр регуляризації визначається автоматично. Критерієм придатності параметра регуляризації є гладкість кривої $p(r)$ і відсутність систематичних помилок у результуючій кривій $I_{\text{exp}}(s) - I_{\text{теор}}(s)$, де теоретична інтенсивність розсіяння розраховується за знайденою кривою $p(r)$ за формулою оберненого Фур'є-перетворення:

$$I_{\text{теор}}(s) = 4\pi \int_{r=0}^{r_{\max}} p(r) \frac{\sin(sr)}{sr} dr \quad (2)$$

Помилка (і, відповідно, стійкість) у визначенні $p(r)$ оцінюється у програмі GNOM методом Монте-Карло шляхом багатократного розрахунку функції $p(r)$ за експериментальними даними, до яких штучно додається випадкова помилка з дисперсією, яка відповідає за оцінку експериментальної помилки. Випадкові помилки генеруються за допомогою процедури розрахунку псевдовипадкових чисел з нормальним розподілом. Розрахунок функції $p(r)$ повторюється 100 разів, після чого програма усереднює отримані результати і розраховує стандартне відхилення у кожній точці кривої $p(r)$ та відображає його на графіку вертикальними штрихами в кожній точці кривої.

Електронний радіус інерції частинок R_g визначається за допомогою програми GNOM автоматично за двома формулами. Перший спосіб розрахунку заснований на використанні наближення Гін'є, яке справедливе в області $(sR_g) < 1,3$:

$$R_g^2 = \frac{\ln I(0) - \ln I_{екс}(s)}{s^2} \quad (3)$$

Друга оцінка радіусу інерції може бути отримана з функції розподілу за відстанями $p(r)$ за формулою:

$$I(s) = I(0) \left[1 - \frac{s^2}{3} \frac{\int_0^D r^2 p(r) dr}{2 \int_0^D p(r) dr} \right] = I(0) \left[1 - \frac{s^2}{3} R_g^2 \right] \quad (4)$$

Розбіжність між отриманими оцінками не повинна перевищувати 10 %. Інакше досліджувана система не є монодисперсною і за даними розсіяння від таких зразків замість $p(r)$ необхідно розраховувати функцію об'ємного розподілу за розмірами. Оскільки для розрахунку радіусу інерції за формулою (4) використовується вся крива $p(r)$, яка, у свою чергу, обчислюється по всій вимірній ділянці інтенсивності розсіяння, оцінка радіусу інерції за (4) виявляється значно стійкішою до наявності домішки полідисперсних частинок, ніж оцінка (3).

Для того, щоб використовувати формулу (3), необхідно знати величину розсіяння при нульовому куті $I(0)$, яка недоступна у експерименті через засвічення прямим пучком.

Тому, для знаходження $I(0)$ по початковій ділянці експериментальних даних розсіяння проводять пряму лінію $I(s)$ методом найменших квадратів за формулою (5) і екстраполюють отриману лінію в нульовий кут у діапазоні $(sR_g) < 1,3$, який уточнюється в програмі автоматично.

$$\chi^2 = \min \left\{ \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \frac{\ln I_{екс}(s_i) - \ln I(s_i)}{s_i^2 \sigma(s_i)} \right\}, \quad (5)$$

Оцінкою помилки E у визначенні величини R_g є набуте значення середньоквадратичної відхилення (5):

$$E = \pm \sqrt{\chi^2} \quad (6)$$

Відносна помилка у визначенні радіусу інерції за формулою (3) може досягати великих значень (20÷30 %), що пов'язане з можливою агрегацією частинок, наявністю міжчасткової інтерференції і помилкою самої апроксимації (3). Як вже наголошувалося, інтегральна формула (4) є точнішою, оскільки радіус інерції визначається по всьому

діапазону експериментальних даних розсіяння. Оскільки помилки у визначенні функції $p(r)$ оцінюються методом Монте-Карло, то похибка E у значенні радіусу інерції обчислюється аналогічним чином за наслідками тих же 100 випробувань за формулою:

$$E = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (2R_{gi} - 2R_{гсереднє})^2}{n-1}}, \quad (7)$$

де i – номер випробування Монте-Карло, $n = 100$, число випробувань. Порівняння двох оцінок (3) і (4) дозволяє дослідникові проконтролювати агрегацію наночасток у системі, оскільки наявність великих частинок приводить до збільшення оцінки (3) у порівнянні з (4). Значення функції $p(r)$ і обох величин радіусу інерції записуються у вихідний текстовий файл на комп'ютері.

Облік всіх чинників, що є джерелом систематичної помилки у визначенні радіусу інерції (вплив форми частинок, міжчастковий інтерференції у разі концентрованих систем, додаткового розсіяння від інших структурних елементів досліджуваного зразка і так далі), є одною з цілей наукового дослідження для кожного конкретного випадку. Приклад розрахованої функції розподілу за розмірами показаний на рис. 1. Похибка визначення показана на графіку вертикальними штрихами на кривій розподілу.

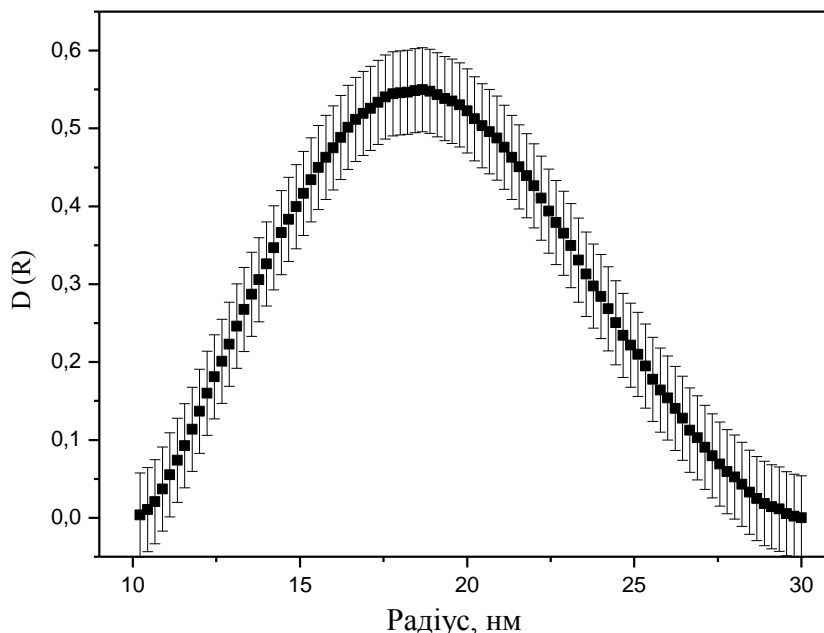


Рис. 1. Обчислена функція розподілу за розмірами частинок наноалмазів із похибкою 10 %.

Функція об'ємного розподілу наночасток за розмірами $DV(R)$ у полідисперсних системах розраховується за інтегральним рівнянням

$$I(s) = \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} D_v(R) m^2(R) i_0(sR) dR \quad (8)$$

за допомогою тієї ж комп'ютерної програми GNOM за методикою, аналогічною визначенню максимального розміру наночасток у монодисперсних системах. У цьому рівнянні R – розмір частинки, R_{\min} і R_{\max} – мінімальний і максимальний розміри, $i_0(x)$ і $m(R)$ – відповідно форм-фактор частинки (форма частинки задається априорі) та її об'єм. При обчисленні $DV(R)$ значення R_{\min} беруть рівним нулю, а величину R_{\max} вибирають індивідуально для кожного конкретного випадку шляхом найбільш удачної підгонки. Вдалою вважають таку функцію $DV(R)$, яка не має негативних викидів і наближається до нуля при максимальному розмірі R без різкого обриву, а теоретична крива інтенсивності розсіяння, обчислена за формулою (8) співпадає з експериментальними даними в межах помилки вимірювань. Через нестійкість задачі обчислення розподілу за розмірами і складності обліку впливу ефекту обриву експериментальної кривої розсіяння на максимальному значенні s , похибка визначення значень функції розподілу оцінюється в програмі GNOM методом Монте-Карло, аналогічно оцінюванню помилки в значенні радіусу інерції.

МЕТОДИКА РОБОТИ ІЗ ПРОГРАМОЮ GNOM

Запустити програму GNOM45QW.exe.

У діалоговому вікні вибрати:

Type D for dialogue mode or press C to continue → у відповідь натиснути ENTER.

Output file name → ввести ім'я вихідного файлу, в якому записуватимуться результати розрахунків, що представлені у вигляді 3-х стовпців, – стовпець значень $s[\text{Å}^{-1}]$, стовпець інтенсивностей i (не обов'язково) стовпець оцінок помилок вимірювань (абсолютні значення).

No of start points to skip → ввести число початкових точок, які необхідно з тих або інших міркувань відкинути. У загальному випадку – відповідь за замовчуванням ENTER.

No of end points to omit → ввести число точок у кінці кривої розсіяння, яке необхідно з тих або інших міркувань відкинути. У загальному випадку – відповідь за замовчуванням ENTER.

Angular scale (1/2/3/4) → відповідь: 1. Це означає вибір шкали відстаней в ангстремах, яка використовується за замовчуванням.

$$1 - s / \text{Å}$$

$$2 - s / \text{nm}$$

$$3 - q / \text{Å}$$

$$4 - q / \text{nm}$$

На екрані з'явиться графік експериментальної кривої розсіяння. Для переходу до наступного кроку обробки натиснути ENTER.

Kernel already calculated → No

Type of system → відповідь:

0 – для розрахунку функції розподілу за відстанями $p(r)$ для визначення радіусу інерції і максимального розміру сферичних частинок.

1 – для розрахунку функції розподілу за розмірами полідисперсних сферичних частинок.

2 – для розрахунку функції розподілу за розмірами $D_V(R)$ полідисперсних частинок з форм-фактором, який задається самим користувачем.

3, 4, 5, 6 – для розрахунку функції розподілу за відстанями $p(r)$ для частинок, близьких формою до сплюснутих, стержнеподібних, довгих циліндрів або шару відповідно.

Вибрати початкову і кінцеву точки відліку обчислюваної функції $p(r)$ або $D_V(R)$, які зазвичай починаються і закінчуються в нулі.

Zero condition at $r = \min$ → Yes

Zero condition at $r = \max$ → Yes

R_{\max} for evaluating $p(r)$ → ввести максимальний передбачуваний радіус частинки в ангстремах або максимально очікуваний радіус частинок у полідисперсних системах. Надалі цей параметр можна змінювати.

Kernel storage file name → натиснути ENTER

Experimental setup → відповідь: 0

0 – не вносити поправок колімацій;

1 – введення поправки на щілинну колімацію (параметр АН – враховує спотворення картини інтенсивності через висоту пучка в площині детектора; ЛН – висота щілини детектора; АW, LW – ширина пучка (оскільки повздовжній профіль пучка є трапецією);

2 – введення поправки на точкову колімацію.

FWHM for the first run → натиснути ENTER

Для переходу до наступного кроку обробки натиснути ENTER.

На екрані з'явиться графік оцінки параметра якості рішення (*alpha*), графік підгонки моделі до експериментальної кривої розсіювання, а потім графік функції $p(r)$ або $D_V(R)$, за якими можна судити про правильність вибраних параметрів. Для переходу до наступного кроку обробки натиснути ENTER.

Your choice → вибрати одну із запропонованих опцій, які призначені для експертів і дозволяють вручну модифікувати параметри математичних методів отримання рішення. Тут можна ввести нове значення параметра регуляризації (стабілізації) рішення у вигляді негативного числа. Для переходу до наступного кроку обробки натиснути ENTER.

Evaluate errors → натиснути ENTER.

Next data set → вибрати [No] для завершення роботи програми або [Yes] для введення нових даних або подальшої роботи з колишніми даними (зміни розрахункових параметрів).

ЗАВДАННЯ ДО ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ.

1. Ознайомитися з форматами файлів даних за допомогою текстових редакторів.
2. Провести розрахунок функції розподілу за відстанями для даних малокутового розсіювання від розчину наночастинок (видається викладачем кожному студентові).
3. Самостійно, шляхом повторних розрахунків, підібрати оптимальне значення максимального діаметру частинки. Порівняти рішення для сильно занижених і завищених оцінок розмірів.
4. Самостійно провести варіювання величини параметра регуляризації *alpha* від $1,0E-20$ до $1,0E+10$, випробувавши близько десятка значень, спостерігаючи характер змін у кривій розподілу за відстанями і розрахованій за нею кривій інтенсивності.
5. Провести фінальний розрахунок за оптимальних умов (максимальний діаметр і величина *alpha*). Отриману криву розподілу побудувати у програмі Origin та представити при захисті лабораторної роботи.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Д.И. Свєргун, Л.А. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М.: Наука, 1986. 279 с.

2. Б.К. Вайнштейн. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1963. 372 с.
3. Ю.С. Липатов, В.В. Шилов, Ю.П. Гомза, Н.Е. Кругляк. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. – Наукова Думка, Изд-во хим. лит., 1982. 296 с.
4. А. Гинье. Рентгенография кристаллов. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. 604 с.
5. А.Ф. Скрышевский. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. – М.: Высшая школа, 1980. 328 с.
6. O. Glatter, O. Kratky. Small-Angle X-ray Scattering. – London: Academic Press Inc. Ltd, 1982. 515 p.
7. Guinier and G. Fournet. Small-Angle Scattering of X-Rays. – New York: John Wiley & Sons, Inc.; London: Charman & Hall, Ltd., 1955. 268p.
8. В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич. Теория рассеяния рентгеновских лучей. – Изд-во Московского университета, 1972. 252 с.
9. А.Н. Бекренев, Л.И. Миркин. Малоугловая рентгенография деформации и разрушения материалов. М.: Наука, 1989. 247 с. (В частности, рассматривается рассеяние от сплавов).
10. Дж. Каули. Физика дифракции. – М.: Мир, 1979. 432 с.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Використання методу МКРР для дослідження наносистем.
2. Поняття дисперсності. Чим відрізняються монодисперсні та полідисперсні системи?
3. Як розрахувати розподіл за розмірами полідисперсних систем?
4. Можливості програмного забезпечення GNOM.
5. Фактори, які впливають на розподіл за розмірами наночастинок, введених у полімерну матрицю.
6. Поняття агрегації наночастинок.

Лабораторна робота № 5

ВИЗНАЧЕННЯ СТРУКТУРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИНОК, ВВЕДЕНИХ У ПОЛІМЕРНУ МАТРИЦЮ

Мета роботи:

- а) ознайомлення з методами обробки кривих малокутового розсіяння полімерних нанокомпозитів;
- б) вивчення основних законів розсіяння;
- в) визначення структурних характеристик наночастинок, введених у полімерну матрицю.

Прилади та матеріали:

набір даних малокутового розсіяння систем полімер-нано-повнювач, отримані за допомогою малокутового дифрактометра з камерою типу Краткі.

КОРОТКІ ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Метод малокутового рентгенівського розсіяння (МКРР).

МКРР відноситься до методів рентгеноструктурного аналізу дифузного типу. Його розробка була почата французом Анрі Гін'є в 1938 році. Цей метод може використовуватися для дослідження як впорядкованих, так і неупорядкованих об'єктів типу порошків, плівок, розчинів, гелів і золів. На відміну від інших недифракційних аналітичних методів МКРР дає пряму інформацію про структуру і взаємний розподіл розсіюючих частинок у просвічуваному шарі зразка. Так, зокрема, частинки і пори високодисперсних порошків, як об'єкти досліджень, володіють розмірами, які лежать у нанометровому діапазоні (1÷200 нм) і тому можуть успішно аналізуватися методом МКРР. В цілому МКРР – це результат взаємодії рентгенівського випромінювання з електронами наночасток речовини зразка, що вивчається. В області малих кутів така взаємодія визначається неоднорідностями електронної густини ρ , розміри яких істотно перевищують довжину хвилі випромінювання. З погляду інформативності і ефективності використання істотну роль грають: 1) довжина хвилі (λ) випромінювання, яке використовується; 2) ступінь поглинання випромінювання речовиною зразка; 3) абсолютний рівень інтенсивності розсіяного випромінювання окремою наночасткою; 4) кутовий діапазон у шкалі так званого оберненого простору $q = 4\pi \sin(\theta) / \lambda$, 2θ – кут розсіяння.

Взаємодія електромагнітної хвилі з електронами приводить до виникнення сферичних хвиль, суперпозиція яких представляє перше наближення до реального розсіяння. Далі первинна хвиля розсівається на всіх центрах, даючи спільно з первинним розсіянням вторинне наближення і так далі. При не дуже сильній взаємодії первинної хвилі з окремими центрами послідовні наближення розглянутого типу сходяться до деякої результуючої хвилі. Обчислення цих наближень засновані на досить громіздких інтегральних перетвореннях, тому прагнуть обмежитися першим наближенням, що допустимо при достатньо слабких взаємодіях.

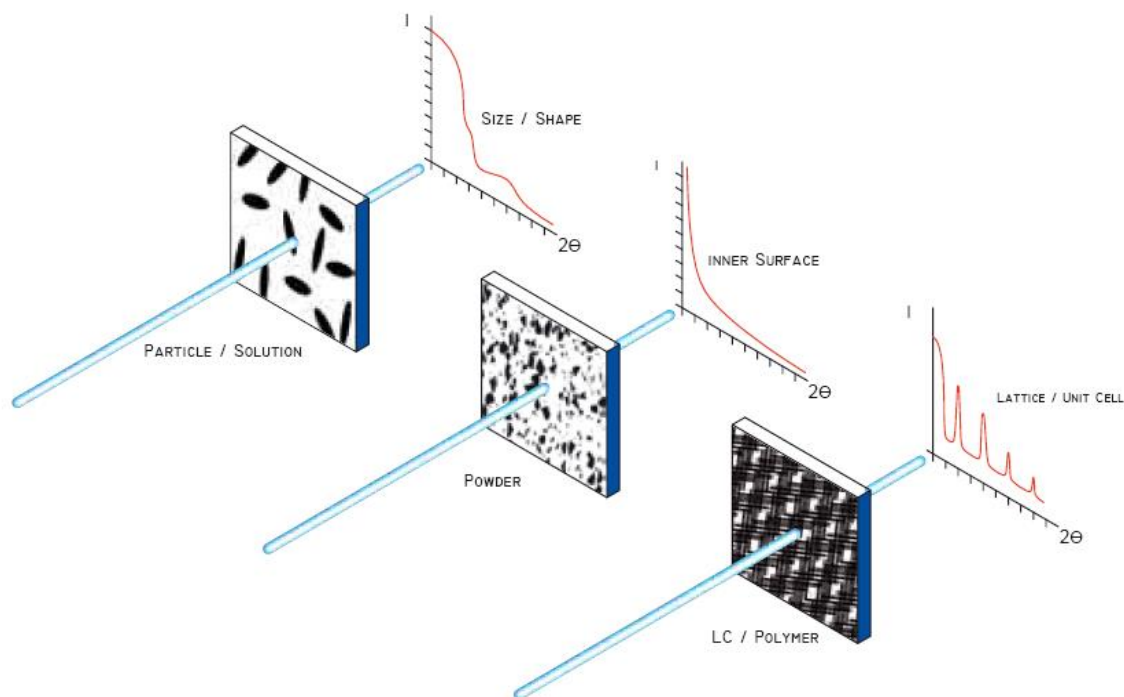


Рис. 1. Типи досліджуваних зразків і дифрактограм МКРР.

На рис. 1 приведені типові малокутові рентгенограми від зразків розчину (гелю), порошку і мембрани. Видно, що вони істотно відрізняються один від одного. Методом МКРР можна досліджувати речовини з найрізноманітнішою внутрішньою структурою: полі- і монокристали, сплави металів, поверхневі шари в напівпровідниках, аморфні тіла, рідини, золі неорганічних речовин, синтетичні полімери і розчини біологічних макромолекул. Одній з найбільш загальних моделей дисперсної системи, як об'єкту малокутового розсіяння є її уявлення за допомогою основної матриці (наприклад, однорідного розчинника) і наночасток, що знаходяться в ній (вкраплення іншої фази). При цьому виявляється, що якщо всі частинки в розчині однакові (монодисперсні

системи), то інтенсивність розсіяння пропорційна усередненій за всіма орієнтаціями інтенсивності розсіяння однією частинкою.

Вид дифракційної картини і можливості витягання з неї структурної інформації істотно залежать від наявності впорядкованості в структурі досліджуваного об'єкту. У загальному випадку можна сказати, що чим нижче ступінь впорядкованості об'єкту, тим менш інформативною буде картина дифракції на ньому. Можливості малокутового дифракційного експерименту і методів аналізу даних МКРР не дозволяють відновлювати атомну структуру об'єктів, оскільки особливості будови, розміри, характер взаємного розташування розсіюючих неоднорідностей і статистичні флуктуації густини абсолютно не вимагають детального опису. Ізотропність самих зразків приводить до того, що інтенсивність розсіяння $I(q)$, також стає ізотропною, тобто залежить тільки від абсолютної величини вектора розсіяння q . Тому в цілому, зрозуміло, можливості малокутової дифрактометрії таких систем істотно обмежені, проте за певних умов (наприклад, у двофазних монодисперсних системах) також можливий достатньо детальний аналіз їх структури. Таким чином, при пониженні впорядкованості в структурі досліджуваних об'єктів зменшуються можливості структурної інтерпретації малокутової дифракційної картини. Просторовий дозвіл, якого можна добитися при дослідженні об'єктів з низькою впорядкованістю, також істотно гірше, ніж розміри атомів і міжатомні відстані. Тому, якщо при дослідженні кристалів потрібно отримати якомога ширше дифракційне поле, то, вивчаючи невпорядковані дисперсні наносистеми, у багатьох випадках можна обмежитися областю достатньо малих векторів розсіяння, тобто центральною (малокутовою) частиною дифракційної картини. Звідси і виник метод малокутового розсіяння, який служить для вивчення неоднорідностей з розмірами, що істотно перевищують міжатомні відстані в різного роду дисперсних системах.

Визначення структурних і дисперсних характеристик наночасток у зразках за даними МКРР.

При дослідженні неоднорідних об'єктів у малокутовому дифракційному експерименті вимірюється деяка усереднена інтенсивність розсіяння, яка є функцією макроскопічного стану системи. У центральній частині кривих розсіяння разупорядоченими об'єктами присутній пік, визначуваний формою опроміненого об'єкту зразка. Те ж саме має місце і для впорядкованих об'єктів, так, наприклад, для полікристалів

відбувається розширення всіх рефлексів, включаючи нульовий, – це залежить від розмірів кристалітів. Ці піки в центральній частині дифракційної картини, проте, важко реєструвати, оскільки унаслідок макроскопічних розмірів зразків вони знаходяться в кутовій області, яка пригнічується первинним пучком. Інтенсивність розсіяння неупорядкованою системою в значній мірі залежить від формфактора розсіюючих неоднородностей.

Найуспішніше метод МКРР застосовується до наступних класів об'єктів:

- Біологічно активні сполуки. За допомогою малокутового розсіяння вивчається будова біологічних макромолекул і їх комплексів (білків, нуклеїнових кислот, вірусів, мембран тощо). При цьому вдається досліджувати будову частинок у водно-солевих розчинах, тобто в умовах, наближених до умов їх функціонування.
- Високомолекулярні сполуки (полімери). Малокутовим розсіянням досліджуються особливості укладання і загальні характеристики натуральних і синтетичних полімерів як у розчинах, так і у твердому стані.
- Рідини і аморфні тіла. Застосування малокутового розсіяння дає можливість аналізу термодинамічних характеристик і кластерної структури рідин, флуктуації щільності і розділення фаз в стеклах і інших аморфних тілах.
- Полікристалічні і пористі речовини, сплави, порошки. Малокутове розсіяння дозволяє досліджувати різні характеристики дисперсної структури твердих тіл – межі розчинності в твердих розчинах, розміри наночасток у порошок, пор у пористих речовинах, кристалітів у полвкриссталах, дефекти в металах, особливості магнітних систем.

Монодисперсні і полідисперсні системи.

При дослідженні дисперсних систем досить корисною виявляється модель структури об'єкту, в якій розсіюючі неоднорідності представлені як деякі частинки, вкраплені в матрицю – розчинник. У разі монодисперсної системи ми маємо явний зв'язок між формфактором частинки Φ і інтенсивністю розсіяння $I(q)$. Для так званих полідисперсних систем, коли частинки можуть мати різні розміри, форму і будову, такий запис неможливий, і усереднення включатиме також і усереднення за рахунок різних формфакторів частинок. Тому для монодисперсних

систем можливо ставити завдання дослідження будови окремої частинки, а для полідисперсної це можливо лише при знанні функції розподілу наночастинок за розмірами $DV(R)$. На практиці частіше зустрічається інша задача – пошук $DV(R)$ у припущенні того, що форм-фактор Φ відомий. У цілому, зрозуміло, монодисперсні системи дозволяють проводити набагато детальніший аналіз будови об'єкту, ніж полідисперсні. З іншого боку, полідисперсні об'єкти набагато частіше зустрічаються в малокутових дослідженнях, а високої монодисперсності вдається добитися лише при дослідженні біологічних об'єктів типу білків, нуклеїнових кислот і вірусів.

Поняття контрасту. У ідеальному варіанті припускають, що досліджувані наночастинки знаходяться у вакуумі. Насправді вони можуть знаходитися, наприклад, у повітрі або в якомусь розчиннику, що має деяку ненульову розсіюючу густину ρ . Для виділення в інтенсивності розсіяння член, що відповідає частинкам, проводять, як правило, вимірювання розсіяння розчином і чистим розчинником і віднімають друге з першого. При великих значеннях контрасту $\Delta\rho = \rho - \rho_0$ (сильний контраст) частинки «видні» на фоні розчинника ясно, «контрастніше», при слабкому контрасті ($\rho \approx \rho_0$) частинки як би «розмиваються» і основний внесок у результуючу криву вносить вже не стільки форма, скільки неоднорідності їх будови. Тому контраст є однією з найважливіших характеристик зразків у малокутових дослідженнях. Вибір контрасту (наприклад, зміна густини розчинника) відкриває великі можливості отримання додаткової структурної інформації.

Дослідження фрактальної структури полімерних систем, наповнених вуглецевими нанотрубками (ВНТ).

Методика МКРР дозволяє дослідити морфологічні особливості нанокмполімерів на рівні мікрофазових утворень, тобто на супрамолекулярному рівні структури. Для цього криві малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних систем представляють у подвійних логарифмічних координатах для їхнього аналізу з точки зору фрактально-кластерної організації структури.

Інформацію про побудову агрегатів фрактального об'єкту можна отримати з величини фрактальної розмірності (D), яка визначається з нахилу прямолінійної ділянки кривої. Фрактальна розмірність масового фракталу (D_f) змінюється у межах $1 < D_f < 3$.

$$D_f = -\alpha, \quad (1)$$

де α – це кут нахилу кривої МКРРП.

Чим більшим є значення D_f , тим компактніший фрактальний об'єкт. Фрактальна розмірність поверхневого фракталу (D_s) змінюється межах $2 < D_s < 3$ і знаходиться за формулою:

$$D_s = 6 + \alpha \quad (2)$$

Чим вище значення D_s , тим грубішою є поверхня фрактального об'єкту.

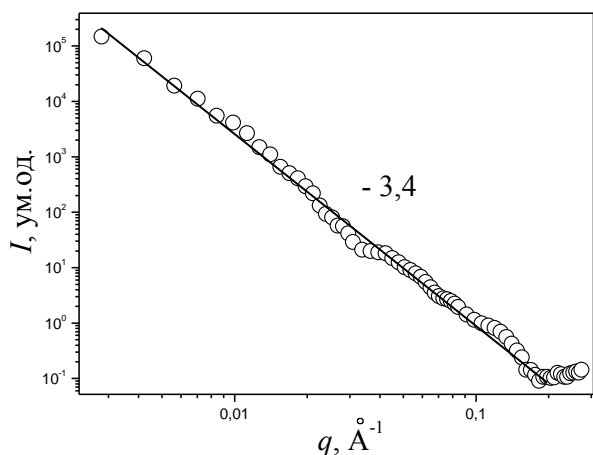


Рис. 2. Крива МКРР у подвійних логарифмічних координатах для систем поліпропіленгліколь–ВНТ.

однорівневих поверхнево-фрактальних агрегатів або кластерів. Однак, через високий рівень розсіювання ППГ та низький контраст між електронними густинами матриці та наповнювача, із аналізу профілів МКРР на рис. 2 досить складно судити про структурну організацію ВНТ у нанокompозиті.

Для більш детального аналізу можна отримати профіль розсіювання ВНТ, врахувавши з розсіювання нанокompозиту розсіювання полімерної матриці. Профіль розсіювання ВНТ, які дисперговані у матрицю ППГ, зображено на рис. 3.

Згідно з відомими уявленнями про характер просторової впорядкованості нанотрубок, результати вивчення розсіювання електромагнітного випромінювання такими об'єктами, через їх велику протяжність у порівнянні з діаметром, відображають характер виключно поперечної впорядкованості елементів їхньої структури. Наявність двох лінійних режимів розсіювання на кривих, представлених на рис. 3 свідчить про дво-рівневий характер агрегації досліджуваних нанотрубок. Перший рівень відповідає просторовим масштабам близько 10-

Для нанокompозитів на основі поліпропіленгліколю (ППГ) спостерігається лінійне зменшення $\log I$ від $\log q$ (рис. 2.) практично у всій області зміни q з тангенсом кута нахилу $-3,4$, що відображає наявність єдиного степеневого режиму розсіювання за Породом. Такий характер профілю МКРР у подвійних логарифмічних координатах для досліджуваних систем відповідає картині розсіювання системою

30 нм і відображає структурну організацію індивідуальних нанотрубок. Другий, оцінений з точки, яка відповідає початку другого лінійного режиму розсіювання, відповідає поперечним розмірам агрегатів (жмутів), що складаються зі слабо упакованих індивідуальних нанотрубок.

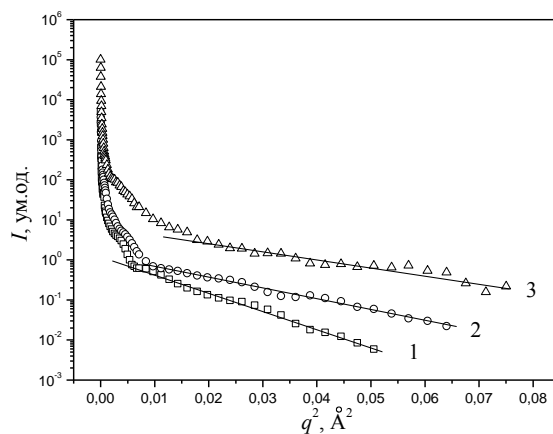
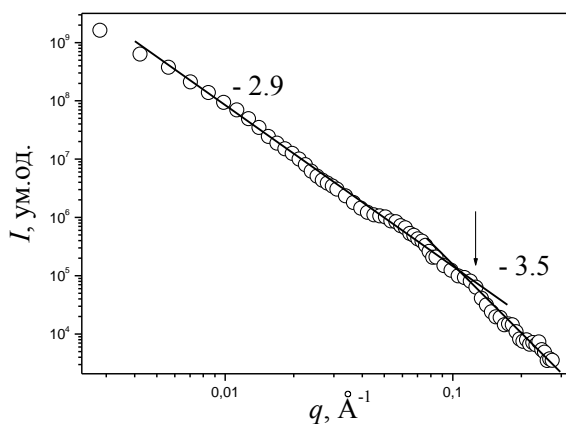


Рис. 3. Крива МКРР у подвійних логарифмічних координатах, які відображають внесок ВНТ у розсіювання систем на основі ППГ.

Рис. 4. Криві МКРРП у координатах рівняння Гін'є для систем на основі ППГ.

Аналізуючи експериментальні дані розсіювання на структурах фрактального типу методами, світлової, нейтронної та рентгенівської спектроскопії, встановлено, що інтенсивність описується таким показниковим законом, який називається законом Порода:

$$I(q) \sim q^{-D}. \quad (3)$$

Значення $D = 1, 2, 3$ вказують, що розсіювальними об'єктами є частинки стрижнеподібної, дископодібної та сферичної форми відповідно. Якщо значення розмірності простору лежить в межах $2 < D < 3$, то структура таких об'єктів описується фрактальною геометрією. Отже, якщо розсіювальним об'єктом є індивідуальні нанотрубки, або стрижнеподібні жмути, залежність інтенсивності від хвильового вектора повинна описуватися згідно (3) зі значенням показника степеня $D = 1$. Однак, аналіз експериментальних результатів, приведених на рис. 3 показує, що показник степеня на жодній з лінійних ділянок усіх досліджуваної кривої не дорівнює 1. Отримані значення D від 2 до 3 вказують на те, що досліджувані ВНТ агрегують і утворюють структури фрактального типу. З приведених результатів видно, що фрактали першого структурного рівня агрегації для досліджуваних систем є поверхневими, а фрактали другого рівня – масовими.

Для аналізу структури самих агрегатів ВНТ, експериментальні дані представляли (рис. 4) в координатах Гін'є:

$$I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{R_g^2 q^2}{3}\right) \quad (4)$$

де $I(0)$ – інтенсивність розсіяння при $q = 0$; R_g – радіус інерції розсіювальної частинки. З формули Гін'є видно, що величина R_g визначає поведінку інтенсивності розсіяння поблизу $q = 0$. Логарифмуючи цю формулу, отримаємо:

$$\ln I(q) = \ln I(0) - \frac{R_g^2}{3} q^2, \quad (5)$$

тому величину R_g можна визначати з нахилу прямолінійної ділянки залежності $\ln I(q)$ від q^2 (графік Гін'є) (рис. 4).

Із аналізу представлених результатів можна визначити радіус інерції та діаметр агрегатів з ВНТ. Розрахунок радіусів реальних об'єктів із даних R_g , можна провести використовуючи наближення до тіл правильної форми, які приведені у табл. 1.

Таблиця 1.

Радіус інерції тіл правильної форми

Сфера	$R_g = \frac{3R^2}{5}$
Диск	$R_g = \frac{R^2}{2}$
Стержень	$R_g = \frac{L^2}{12}$
Циліндр	$R_g = \frac{R^2}{2} + \frac{L^2}{12}$

Точність визначення R_g з графіка Гін'є залежить від ряду чинників. Перш за все, в початковій частині кривої розсіяння істотну роль можуть грати ефекти міжчасткової інтерференції. Для усунення їх впливи виконують екстраполяцію до нескінченного розведення: проводять вимірювання для декількох достатньо малих концентрацій зразка і приводять дані до «нульової» концентрації, вважаючи, що величина інтерференційних ефектів лінійно залежить від концентрації. Іншим джерелом спотворень є можливе утворення агрегатів частинок. Це приводить до різкого зростання інтенсивності $I(q)$ для самих кутів

розсіяння. Загальний аналіз точності визначення R_g з даних МКРР показує, що в інтервалі $hR_g < 1$ систематичні похибки не перевищують декількох відсотків.

Ще однією важливою характеристикою структури досліджуваних нанопоповнених систем є рівень їх гетерогенності. Кількісну оцінку відносного рівня гетерогенності структури можна отримати за допомогою такого параметра, як інваріант Порода:

$$Q = \int_0^{\infty} I(q)q^2 dq \quad (6)$$

Інваріант Порода характеризує інтегральну інтенсивність розсіяння рентгенівських променів двофазною системою і безпосередньо пов'язаний із середньоквадратичною флуктуацією електронної густини ($\langle \Delta\rho^2 \rangle$) у її об'ємі:


$$Q \propto \langle \Delta\rho^2 \rangle \quad (7)$$

де $\langle \Delta\rho^2 \rangle = \varphi_1\varphi_2(\rho_1 - \rho_2)^2$, при цьому φ_1 , φ_2 та ρ_1 , ρ_2 – об'ємні частки та електронні густини мікрообластей у двофазній системі.


МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Завантажити криві малокутового розсіяння наночастинок до програмного середовища «Origin 6.1» або пізніших версій для обробки.

Визначення фрактальної розмірності

2. Побудувати завантажені дані у подвійних логарифмічних координатах для їхнього аналізу з точки зору фрактально-кластерної організації структури.
3. Визначити кількість лінійних ділянок на кривій розсіяння. Кожна із лінійних ділянок відповідає одному структурному рівню організації частинок наповнювача.
4. Визначити кут нахилу (α) лінійних ділянок. Для цього, натискаючи кнопку , маркерами встановити межі лінійної ділянки. Далі вибрати пункт меню «Analysis → Fit Linear». З'явиться інформаційне вікно із якого треба взяти параметр „B”. Це і буде тангенс кута нахилу.
5. Визначити тип фрактального утворення та за формулами (1) або (2) розрахувати значення фрактальної розмірності на кожному структурному рівні.

Визначення розмірів структурних утворень.

6. Побудувати завантажені дані у координатах Гін'є $\ln I(q)$ від q^2 .
7. Визначити радіус інерції. Для цього, натискаючи кнопку , маркерами встановити межі лінійної ділянки. Далі вибрати пункт меню «Analysis → Fit Linear». З'явиться інформаційне вікно із якого треба взяти параметр „B”. Цей параметр є значенням виразу $-R_g^2/3$. Розрахувати R_g .
8. Користуючись даними табл. 1 визначити геометричні розміри (радіус чи довжину) структурних утворень.

Визначення рівня гетерогенності.

9. Побудувати завантажені дані у координатах $I(q)$ від $I(q)q^2$.
10. Розрахувати інваріант Порода. Для цього вибрати пункт меню «Analysis → Calculus → Integrate».

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М.: Наука, 1986. 279 с.
2. Б.К. Вайнштейн. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1963. 372 с.
3. Ю.С. Липатов, В.В. Шилов, Ю.П. Гомза, Н.Е. Кругляк. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. – Наукова Думка, Изд-во хим. лит., 1982. 296 с.
4. А. Гинье. Рентгенография кристаллов. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. 604 с.
5. А.Ф. Скрышевский. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. – М.: Высшая школа, 1980. 328 с.
6. O. Glatter, O. Kratky. Small-Angle X-ray Scattering. – London: Academic Press Inc. Ltd, 1982. 515 p.
7. Guinier and G. Fournet. Small-Angle Scattering of X-Rays. – New York: John Wiley & Sons, Inc.; London: Charman & Hall, Ltd., 1955. 268p.
8. В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич. Теория рассеяния рентгеновских лучей. – Изд-во Московского университета, 1972. 252 с.
9. А.Н. Бекренев, Л.И. Миркин. Малоугловая рентгенография деформации и разрушения материалов. М.: Наука, 1989. 247 с. (В частности, рассматривается рассеяние от сплавов).

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Фізичні основи методу МКРР.
2. Основні сфери застосування МКРР.
3. Монодисперсні та полідисперсні системи.
4. Поняття контрасту.
5. Особливості малокутового розсіяння від наночастинок.
6. Поняття фрактальної розмірності.
7. Ієрархічні фрактальні структури.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Уманский Я. С., Трапезников А. К., Китайгородский А. И. Рентгенография : учеб. пособие. Москва, 1951. 310 с.
2. Жданов Г.С. Основы рентгеновского структурного анализа. Ленинград, 1940. 446 с.
3. Жданов Г.С., Уманский Я. С. Рентгенография металлов. Ленинград, 1937. 376 с.
4. Раков В. И. Электронные рентгеновские трубки. Москва, 1952. 259 с.
5. Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах : монография / пер. с англ. С. Н. Горина. Москва, 1974. 496 с.
6. Пинес Б. Я. Лекции по структурному анализу. Харьков, 1967. 476 с.
7. Флинт Е. Е. Практическое руководство по геометрической кристаллографии. Москва, 1948. 177 с.
8. Киттель Ч. Элементарная физика твёрдого тела. Москва, 1965. 368 с.
9. Епифанов Г.М. Физика твёрдого тела. Москва, 1977. 288 с.
10. Свергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. Москва, 1986. 279 с.
11. Вайнштейн Б.К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. Москва, 1963. 372 с.
12. Рентгенографические методы изучения полимерных систем / Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е.. Киев : Наук. думка, 1982. 296 с.
13. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Москва, 1961. 604 с.
14. Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. Москва : Высшая школа, 1980. 328 с.
15. Glatter O, Kratky O. Small-Angle X-ray Scattering. London : Academic Press Inc. Ltd, 1982. 515 p.
16. Guinier A., Fournet G. Small-Angle Scattering of X-Rays. New York : John Wiley & Sons, Inc.; London : Charman & Hall, Ltd., 1955. 268 p.
17. Иверонова В.И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. Москва, 1972. 252 с.
18. Бекренев А. Н., Миркин Л. И. Малоугловая рентгенография деформации и разрушения материалов. Москва : Наука, 1989. 247 с.
19. Каули Дж. Физика дифракции. Москва : Мир, 1979. 432 с.