

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ЛУГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «ЛГПУ»)**

А. В. Калайдо, Е. С. Молчанова

РЕНТГЕНОВСКИЕ И РЕЗОНАНСНЫЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

конспект лекций
для магистрантов очной формы обучения по направлению подготовки
44.04.01 Педагогическое образование, магистерская программа
«Физическое образование»

Луганск
Издательство ЛГПУ
2025

УДК 536.241/242(075.8)
ББК 22.371.21я73
К17

Рецензенты:

- Попова Я. А.** – заведующий кафедрой товароведения и экспертизы товаров федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Луганский государственный университет им. В. Даля», кандидат технических наук;
- Капустин Д. А.** – заведующий кафедрой информационных образовательных технологий и систем федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Луганский государственный педагогический университет», доктор технических наук, доцент;
- Корнеева А. Н.** – заведующий кафедрой безопасности жизнедеятельности и защиты Родины федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Луганский государственный педагогический университет», кандидат педагогических наук, доцент.

Калайдо, А. В., Молчанова, Е. С.

- К17 Рентгеновские и резонансные методы в исследовании твердого тела : конспект лекций / А. В. Калайдо, Е. С. Молчанова ; ФГБОУ ВО «ЛГПУ». – Луганск : Издательство ЛГПУ, 2025. – 96 с.

Конспект лекций по дисциплине «Рентгеновские и резонансные методы в исследовании твердого тела» полностью охватывает теоретический материал, отражающий основные и наиболее значимые разделы данной учебной области. В нем представлены теоретические основы и особенности применения рентгеноструктурного анализа, ядерного магнитного резонанса, электронного парамагнитного резонанса, а также других современных методов исследования структуры твердых тел.

Конспект лекций предназначен для магистрантов очной формы обучения по направлению подготовки 44.04.01 Педагогическое образование, магистерская программа «Физическое образование».

УДК 536.241/242(075.8)
ББК 22.371.21я73

*Рекомендовано Учебно-методическим советом
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Луганский государственный педагогический университет»
в качестве конспекта лекций для магистрантов очной формы обучения по
направлению подготовки 44.04.01 Педагогическое образование, магистерская программа
«Физическое образование»
(протокол № 1 от 18.09.2025)*

© Калайдо А. В., Молчанова Е. С., 2025
© ФГБОУ ВО «ЛГПУ», 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ЧАСТЬ 1. РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	
ТЕМА 1. ФИЗИКА РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.....	7
1.1 Общие сведения о рентгеновском излучении.....	7
1.2 Непрерывный спектр рентгеновского излучения, его особенности.....	10
1.3 Линейчатый спектр рентгеновского излучения, его особенности.....	11
1.4 Области применения рентгеновских лучей.....	12
Вопросы для самоконтроля.....	13
ТЕМА 2. КИНЕМАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ В КРИСТАЛЛАХ.....	14
2.1 Дифракция рентгеновских лучей на кристаллической решетке.....	14
2.2 Когерентное и некогерентное рассеяние.....	17
2.3 Атомное рассеяние, его закономерности.....	20
2.4 Рассеяние рентгеновских лучей свободным электроном и ячейкой кристалла.....	21
Вопросы для самоконтроля.....	23
ТЕМА 3. МЕТОДЫ НАБЛЮДЕНИЯ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ.....	24
3.1 Метод вращающегося монокристалла.....	24
3.2 Метод Лауэ, определение ориентировки монокристалла.....	26
3.3 Метод порошка.....	28
3.4 Метод широкорасходящего пучка.....	31
Вопросы для самоконтроля.....	32
ТЕМА 4. СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ С ОЦЕНКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ.....	33
4.1 Интенсивность интерференционных максимумов и факторы, её определяющие.....	33
4.2 Структурный фактор для различных типов кристаллической решетки.....	34
4.3 Температурный и угловой множитель интенсивности.....	36
4.4 Фактор повторяемости и абсорбционный фактор.....	38
Вопросы для самоконтроля.....	40
ТЕМА 5. РЕНТГЕНОВСКАЯ ТЕХНИКА.....	41
5.1 Рентгеновские трубки, их устройство и принцип действия.....	41
5.2 Типы рентгеновских трубок и их условные обозначения.....	43
5.3 Кенотрон, его работа при последовательном соединении с трубкой....	46
5.4 Рентгеновские аппараты.....	47
Вопросы для самоконтроля.....	56
ЧАСТЬ 2. РЕЗОНАНСНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	
ТЕМА 6. МЕТОД ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА.....	57
6.1 Физические основы явления ядерного магнитного резонанса, его условие.....	57
6.2 Спин-спиновое взаимодействие ядер, его природа и особенности.....	60
6.3 Метод двойного резонанса.....	62

6.4	Блок-схема спектрометра ЯМР, типы спектрометров.....	64
	Вопросы для самоконтроля.....	68
	ТЕМА 7. МЕТОД ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА	69
7.1	Принципы спектроскопии электронного парамагнитного (спинового) резонанса.....	69
7.2	Условие электронного парамагнитного резонанса, g-фактор и его значение.....	71
7.3	Тонкое расщепление, ширина линий.....	72
7.4	Блок-схема спектрометра ЭПР, достоинства и ограничения метода....	74
	Вопросы для самоконтроля.....	76
	ТЕМА 8. МЕТОД ЯДЕРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА	77
8.1	Электрический квадрупольный момент ядер.....	77
8.2	Взаимодействие «квадрупольного» ядра с неоднородным электрическим полем.....	79
8.3	Параметр асимметрии поля и уровни энергии.....	81
8.4	Приложения метода ЯКР и его возможности.....	82
	Вопросы для самоконтроля.....	83
	ТЕМА 9. МЕССБАУЭРСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	84
9.1	Гамма-резонансная ядерная флуоресценция, эффект Мессбауэра.....	84
9.2	Энергия испускаемых и поглощаемых γ -квантов.....	86
9.3	Доплеровское уширение и энергия отдачи, процедура получения γ -резонансных спектров.....	87
9.4	Возможности и ограничения применения γ -резонансной спектроскопии.....	89
	Вопросы для самоконтроля.....	90
	Вопросы к промежуточному контролю по дисциплине «Рентгеновские и резонансные методы в исследовании твердого тела».....	91
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	93
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ И РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	94

ВВЕДЕНИЕ

Рентгеновские и резонансные методы исследования кристаллических структур относятся к группе физических методов, в основе которых лежит изучение функциональной зависимости «физическое свойство – состав». Эти зависимости чаще всего строятся по результатам измерения определенных свойств стандартных образцов, при этом физические методы не связаны с проведением химических реакций. Изначально для проведения качественного и количественного анализа применялся рентгеноструктурный метод, однако развитие измерительной техники привело к появлению целой группы новых методов, основанных на измерении свойств атомов и ядер.

Учебная дисциплина «Рентгеновские и резонансные методы в исследовании твердого тела» изучается магистрантами направления подготовки 44.04.01 Педагогическое образование, магистерская программа «Физическое образование» на первом году обучения. Данная дисциплина имеет большое значение при подготовке будущих магистров физического образования, поскольку охватывает крайне широкий круг вопросов – от классического метода рентгеноструктурного анализа до мессбауэрской спектроскопии. Курс «Рентгеновские и резонансные методы в исследовании твердого тела» призван сформировать у будущих научных и научно-технических работников исследовательские компетенции, знания современных тенденций в исследовании кристаллических структур, умения и навыки планирования научных исследований и работы с высокотехнологичными измерительными средствами.

Конспект лекций по дисциплине «Рентгеновские и резонансные методы в исследовании твердого тела» преследует главную цель – предоставить студентам в полном объеме теоретический материал для подготовки к промежуточному контролю, поскольку данная учебная дисциплина достаточно нова и учебные издания по ней отсутствуют даже в крупнейших электронных библиотечных системах Российской Федерации.

Конспект лекций включает девять тем учебной дисциплины «Рентгеновские и резонансные методы в исследовании твердого тела», освоение которых необходимо студентам магистратуры для успешной подготовки магистерской диссертации и дальнейшей деятельности в сфере физического образования. Контрольные вопросы в конце каждой из тем призваны ориентировать обучающихся на наиболее важные аспекты изучаемого материала, с целью помочь им более осознанно подготовиться к промежуточному контролю по данной учебной дисциплине.

Конспект лекций составлен в полном соответствии с действующей рабочей программой курса «Рентгеновские и резонансные методы в исследовании твердого тела», которой предусмотрены лекционные и практические занятия, а также выполнение заданий самостоятельной работы. Распределение учебной нагрузки по видам работ представлено ниже в таблице 1.

Таблица 1 – Объем учебной дисциплины и виды учебной работы

Вид учебной работы	Объем часов / зач. ед.	
	Очная форма	Заочная форма
1 семестр		
Общая учебная нагрузка	72/2	–
Обязательная аудиторная учебная нагрузка (всего часов), в том числе:	24	–
Лекции	10	–
Семинарски занятия	-	–
Практические занятия	8	–
Лабораторные работы	6	–
Курсовая работа / курсовой проект	-	–
Другие формы организации учебного процесса (контрольные работы, индивидуальные занятия, консультации и др.)	-	–
Самостоятельная работа студента (всего часов)	44	–
Форма аттестации	зачет 4	–
2 семестр		
Общая учебная нагрузка	108/3	–
Обязательная аудиторная учебная нагрузка (всего часов), в том числе:	55	–
Лекции	10	–
Семинарски занятия	-	–
Практические занятия	8	–
Лабораторные работы	6	–
Курсовая работа / курсовой проект	-	–
Другие формы организации учебного процесса (контрольные работы, индивидуальные занятия, консультации и др.)	-	–
Самостоятельная работа студента (всего часов)	53	–
Форма аттестации	экзамен 31	–

Данное учебное издание является результатом преподавательской деятельности авторов на кафедре физики и методики преподавания физики Института физико-математического образования, информационных и обслуживающих технологий ФГБОУ ВО «ЛГПУ».

ЧАСТЬ 1. РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ТЕМА 1. ФИЗИКА РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

1.1 Общие сведения о рентгеновском излучении

Как известно из курса общей физики, все виды электромагнитных излучений можно разделить на две группы (рис. 1.1):

- *неионизирующие* – излучение, энергии которого недостаточно для ионизации атомов или молекул вещества;
- *ионизирующие* – излучение, взаимодействие которого с веществом приводит к ионизации его атомов и молекул.

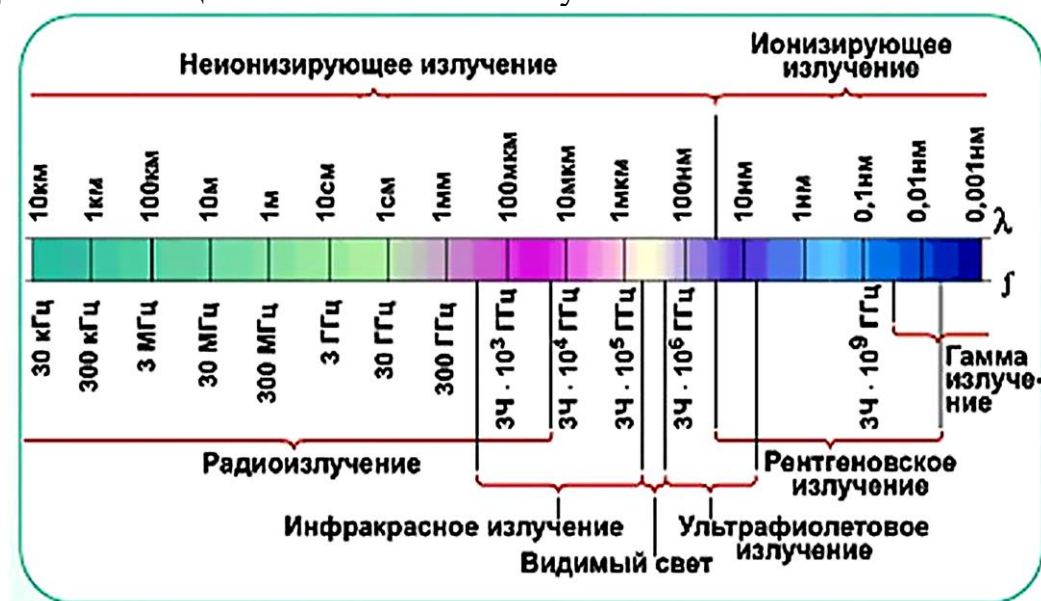


Рисунок 1.1 – Шкала электромагнитных волн

Как видно из рис. 1.1, рентгеновское излучение, также называемое X-излучением, относится к группе ионизирующих излучений. По определению, рентгеновское – это излучение с длиной волны от нескольких сотен до десятых долей ангстрема ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$). Столь малая длина волны обеспечивает высокую проникающую способность, поэтому рентгеновское излучение является жестким и несет существенную угрозу биологическим объектам.

Рентгеновские лучи были случайно открыты в 1895 году немецким физиком Вильгельмом Конрадом Рентгеном (рис. 1.2, а), проводившим в затемненной комнате опыты с электрическими разрядами в вакуумной трубке. В ходе эксперимента ученый заметил, что расположенный рядом с трубкой экран, покрытый платиносинеродистым барием, неожиданно засветился, хотя трубка была закрыта черным чехлом, который не пропускает видимые и ультрафиолетовые лучи. Из этого Рентген сделал вывод, что свечение вызывается какими-то новыми лучами, более высокоэнергетичными, чем ультрафиолетовые.

Рентген провел множество экспериментов, и в результате доказал, что новый тип излучения, который он назвал «X-лучами». Эти лучи не отклонялись электрическим полем, проявляли фотопластинку и могли проходить через

многие материалы, включая человеческое тело, оставляя тень от костей и металлических объектов на фотографиях. Первым в истории рентгеновским снимком стал снимок руки мадам Рентген с обручальным кольцом (рис. 1.2, б), который подтвердил, что разные материалы по-разному прозрачны для X-лучей.

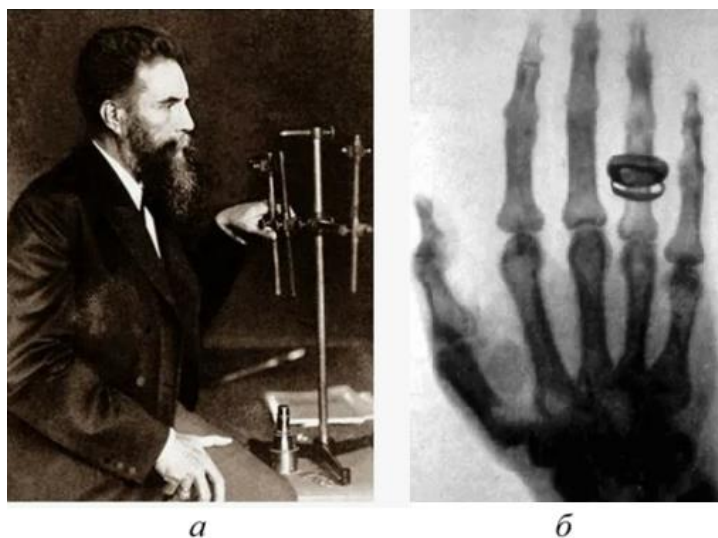


Рисунок 1.2 – Открытие рентгеновского излучения: *а* – Вильгельм Конрад Рентген; *б* – первый в истории рентгеновский снимок

Открытие рентгеновских лучей дало серьезный толчок к их дальнейшим исследованиям. Так, английский ученый У. Крукс ввел в трубку катод в виде сферического алюминиевого зеркала (рис. 1.3). В результате рентгеновские лучи фокусировались на аноде и из трубки выходил хорошо направленный расходящийся пучок рентгеновского излучения.

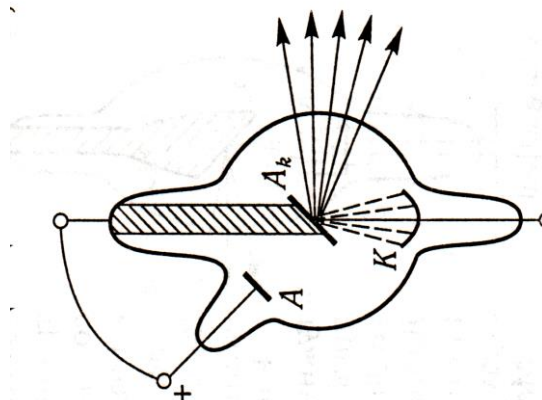


Рисунок 1.3 – Рентгеновская трубка Уильяма Крукса

Столь масштабные исследования позволили определить основные свойства рентгеновского излучения:

1. Необыкновенная проникающая способность – ставя перед источником X-лучей различные предметы, В. Рентген определил, что дерево, ткань и кожа были прозрачны для X-лучей, только железные, золотые и свинцовые изделия оказывались практически непрозрачными и давали четкие тени.

2. Проникающая способность рентгеновского излучения увеличивается с повышением напряжения между анодом и катодом. Рентгеновское излучение, генерируемое при напряжении на трубке 20...40 кВ называется мягким, а свыше 40 кВ – жестким.

3. μ -рентгеновские лучи интенсивно ионизируют воздух, вызывают у многих веществ люминесцентное свечение.

4. Поглощение рентгеновского излучения характеризуется *толщиной слоя половинного поглощения* – толщиной слоя однородного вещества, при прохождении через который интенсивность излучения уменьшается наполовину. Например, для жесткого рентгеновского излучения толщина данного слоя составляет 0,016 см для свинца, 1,6 см – для алюминия, 4,3 см – для воды и т.д.

5. Закон поглощения рентгеновского излучения имеет вид

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot d}, \quad (1.1)$$

где I_0 и I – интенсивности рентгеновского излучения до и после прохождения слоя вещества толщиной d ; μ – линейный коэффициент поглощения, который зависит от рода вещества.

Рентгеновское излучение в настоящее время получило наибольшее распространение при исследовании структуры кристаллических тел. Как уже отмечалось выше, длина волны рентгеновского излучения лежит в диапазоне от нескольких сотен до десятых ангстрема, а расстояние между атомами в кристаллической решетке твердых тел лежит в пределах от единиц до полутора десятков ангстрем [1].

Поскольку расстояние между атомами соизмеримо с длиной волны падающего рентгеновского излучения, то кристалл начинает работать как дифракционная решетка. Энергия излучения рассеивается в разных направлениях с различной интенсивностью – в одних усиливается, а в других ослабляется или даже полностью гасится. Усиление колебаний происходит по тем направлениям, где разность хода рентгеновских лучей равно целому числу длин волн (рис. 1.4).

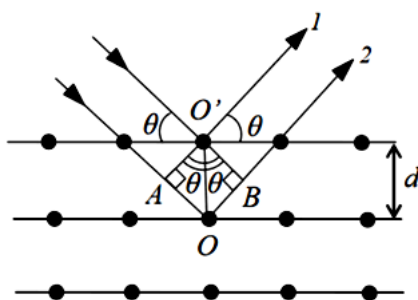


Рисунок 1.4 – Отражение рентгеновских лучей кристаллической решеткой

Интенсивность максимума или минимума соответствует интенсивности отраженного луча, которая, в свою очередь, зависит от количества атомов в атомной плоскости, поэтому интенсивность отраженного луча выступает характеристикой изучаемого объекта. Зная длину волны рентгеновского

излучения и интенсивности максимумов, можно рассчитать межплоскостные расстояния кристалла и другие его структурные параметры.

1.2 Непрерывный спектр рентгеновского излучения, его особенности

Рентгеновское излучение возникает в процессе бомбардировки поверхности тяжелых металлов анода потоком высокоэнергетических электронов. Исследования показали, что рентгеновский спектр имеет две накладывающиеся друг на друга составляющие – непрерывную и линейчатую (рис. 1.5).

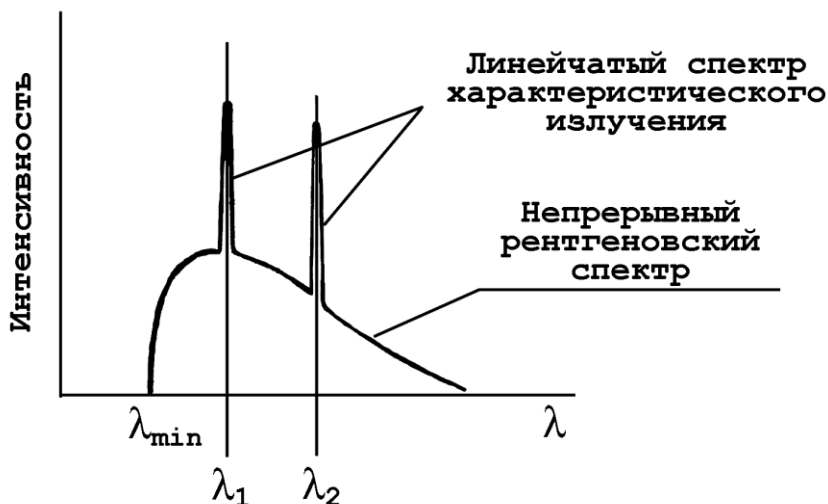


Рисунок 1.5 – Спектр рентгеновского излучения

При низком напряжении на трубке возникает только непрерывное (сплошное рентгеновское излучение), но при достижении определенной величины напряжения наряду с непрерывным появляется и линейчатый (дискретный) спектр рентгеновского излучения.

Возникновение сплошного рентгеновского излучения объясняется резким торможением электронов в момент попадания их на анод. Электроны подлетают к аноду с разными скоростями и в момент попадания в анод эти скорости становятся равными нулю. Вся кинетическая энергия электронов переходит в излучение, в результате чего излучаются электромагнитные волны разной длины.

Следует иметь в виду, что не вся кинетическая энергия электрона при его торможении переходит в излучение, часть ее переходит во внутреннюю энергию A , зависящую от характера соударения электрона с атомом вещества. Тогда частота излучаемой электроном рентгеновской волны равна

$$h\nu = \frac{mv^2}{2} - A, \quad (1.2)$$

где $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка; ν – частота рентгеновского излучения, с⁻¹; $\frac{mv^2}{2}$ – кинетическая энергия электрона перед соударением, Дж.

Из-за случайного характера соударений электронов с атомами анода и распределение энергии между излучением и внутренней энергией носит

произвольный характер. Как следствие, излучаемые электронами частоты рентгеновских волн также оказываются произвольными, а спектр – сплошным.

При повышении напряжения на рентгеновской трубке возрастает и интенсивность рентгеновского излучения. Характерно, что при любом напряжении на трубке спектр непрерывного рентгеновского напряжения резко обрывается в коротковолновой области. Так, при $U = 30$ кВ границей спектра является длина волны $\lambda_1 = 0,04$ мкм, а при напряжении $U = 60$ кВ граница – $\lambda_2 = 0,02$ мкм. Экспериментально была установлена связь между коротковолновой границей спектра λ_{min} и ускоряющим напряжением U в виде

$$\lambda_{min} = \frac{1239}{U}, \quad (1.3)$$

где λ_{min} измеряется в микрометрах ($1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$), а U – в вольтах.

Существование коротковолновой границы спектра рентгеновского излучения вытекает из фотонной природы излучения. Предельным здесь является случай, когда электрон всю свою кинетическую энергию отдаст на излучение

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{hc}{\lambda_{min}} = h\nu_{max}, \quad (1.4)$$

откуда и следует коротковолновая граница спектра.

Если кинетическую энергию электрона выразить через ускоряющее напряжение, то формула (4) примет вид

$$eU = \frac{hc}{\lambda_{min}}. \quad (1.5)$$

Из (5) по значениям U и λ_{min} можно вычислить постоянную Планка. Считается, что данный способ определения постоянной Планка наиболее точный.

1.3 Линейчатый спектр рентгеновского излучения, его особенности

Рентгеновское излучение, имеющее линейчатый спектр, называется *характеристическим*. Данное излучение возникает вследствие того, что мощное катодное излучение проникает вглубь электронных оболочек атомов анода, вырывает электроны с нижних уровней и вызывает их выход за пределы атомов. Например, если электрон будет вырван с уровня $n = 1$, то на его место переместится электрон с более высокого уровня $n = 2$, $n = 3$ и т.д. А на освободившееся место на этом уровне перейдет электрон с еще более высокого уровня (рис. 1.6).

При таких переходах электроны в атомах тяжелых металлов излучают фотоны рентгеновского диапазона. Поскольку энергия фотонов определяется разностью энергетических уровней атомов данного вещества, излучение данного вида дает линейчатый спектр, характерный только для материала анода.

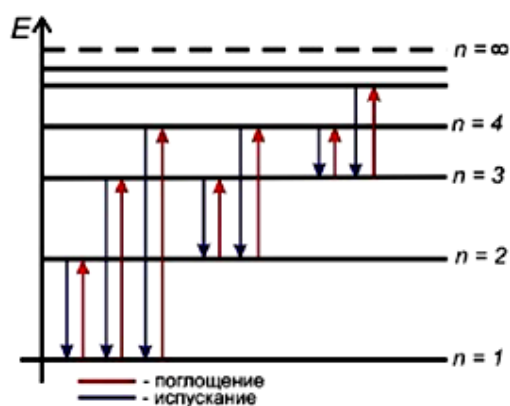


Рисунок 1.6 – Образование линейчатого спектра рентгеновского излучения

Закон обратимости спектральных линий: линии поглощения соответствуют линиям испускания, то есть атомы поглощают извне только те частоты, которые сами испускают при определенных условиях.

1.4 Области применения рентгеновских лучей

За открытие X-лучей Вильгельму Конраду Рентгену в 1901 году была присуждена первая Нобелевская премия по физике, причем нобелевский комитет особенно подчеркивал практическую важность его открытия. В настоящее время рентгеновские лучи нашли практическое применение в следующих областях:

1. *Медицина* – в процессе проведения рентгенографии, флюорографии и рентгеноскопии при помощи рентгеновских лучей можно «просветить» человеческое тело и получить изображение костей, а также внутренних органов. Это возможно благодаря тому факту, что у содержащегося преимущественно в костях элемента кальция атомный номер ($Z = 20$) гораздо больше, чем атомные номера элементов, из которых состоят мягкие ткани: водород ($Z = 1$), углерод ($Z = 6$), азот ($Z = 7$) и кислород ($Z = 8$). Наиболее современными приборами являются компьютерные томографы, которые в отличие от обычного рентгеновского оборудования, позволяют получать объемное изображение внутренних органов.

2. *Рентгеновская дефектоскопия* – метод неразрушающего контроля, предназначенный для выявления дефектов в рельсах, сварочных швах и т. д.

3. *Рентгеноструктурный анализ* – в материаловедении, кристаллографии, химии и биохимии рентгеновские лучи используются для изучения структуры веществ на атомном уровне при помощи дифракционного рассеяния рентгеновского излучения на кристаллах. В частности, подобным методом было выполнено определение структуры ДНК.

4. *Рентгенофлуоресцентный анализ* – метод изучения химического состава вещества, используемый в электронном микроскопе. Анализируемое вещество облучается электронами или рентгеновскими лучами, при этом его атомы ионизируются и излучают характеристическое рентгеновское излучение.

5. *Рентгенотелевизионная интроскопия* – на вокзалах и в аэропортах применяются приборы, позволяющие просматривать содержимое ручной клади и багажа в целях визуального обнаружения на экране монитора предметов, представляющих опасность.

6. *Рентгенотерапия* – вид лучевой терапии, охватывающий теорию и практику лечебного применения рентгеновских лучей, генерируемых при напряжениях на рентгеновской трубке 20...60 кВ (короткодистанционная рентгенотерапия) или при напряжениях 180...400 кВ (дистанционная рентгенотерапия). Рентгенотерапию проводят преимущественно при поверхностно расположенных опухолях и при некоторых других заболеваниях, в том числе заболеваниях кожи ультрамягкими рентгеновскими лучами.

7. *Криптография* – генерация случайных последовательностей.

Вопросы для самоконтроля:

1. Между какими диапазонами шкалы электромагнитных волн находится рентгеновское излучение?

2. В чем причина образования сплошного спектра тормозного рентгеновского излучения?

3. От чего зависит вид спектра характеристического рентгеновского излучения?

4. Материалы с какими атомными номерами применяются в анодах рентгеновских трубок? Почему применяются эти материалы?

5. Какое действие на живые организмы оказывает рентгеновское излучение?

6. Что лежит в основе деления рентгеновского излучения на мягкое и жесткое?

7. Приведите примеры естественных и искусственных источников рентгеновского излучения.

ТЕМА 2. КИНЕМАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ В КРИСТАЛЛАХ

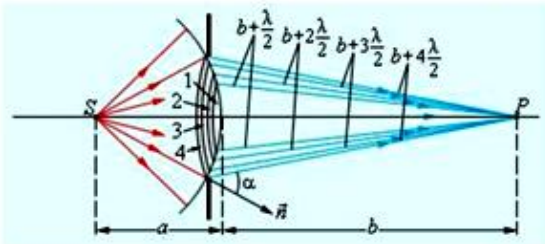
2.1 Дифракция рентгеновских лучей на кристаллической решетке

Из курса общей физики известно, что прямолинейное распространение имеет место только при свободном распространении света. Однако при наличии определенных препятствий могут наблюдаться отклонения от прямолинейного распространения света – преломление, интерференция и дифракция.

Дифракция – это физическое явление, при котором световые (электромагнитные) волны огибают встречающиеся на пути препятствия и отклоняются от прямолинейного распространения. В оптике различают два вида дифракции:

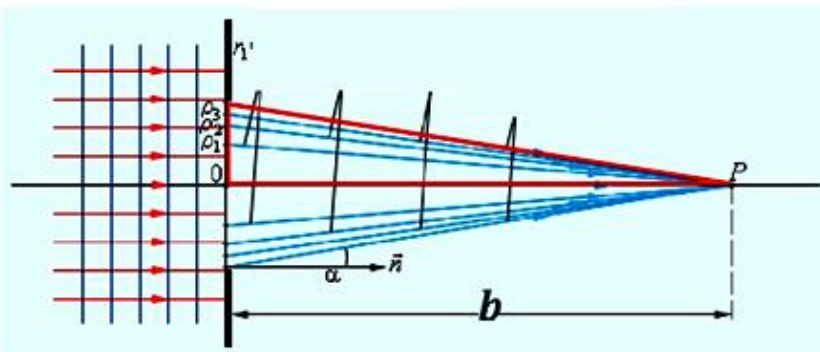
- дифракция в расходящихся лучах на небольших расстояниях от источника света (дифракция Френеля, рис. 2.1, сверху));
- дифракция в параллельных лучах на значительных расстояниях от источника света (дифракция Фраунгофера, рис. 2.1, снизу).

Дифракция Френеля (сферические волны)



$$r_m = \sqrt{\frac{ab}{a+b} m\lambda}$$

Дифракция Фраунгофера (плоские волны)



$$r_m = \sqrt{b m \lambda}$$

Рисунок 2.1 – Схема дифракции Френеля и дифракции Фраунгофера; r_m – радиус m -ой зоны

Устройствами для получения дифракционной картины являются: непрозрачный экран малых размеров (при незначительных расстояниях до источника света), непрозрачный экран больших размеров (при значительных расстояниях до источника света), непрозрачная преграда с круглым отверстием, экран с узкой прямоугольной щелью и дифракционная решетка.

Кристалл – это анизотропное однородное твердое тело, которое характеризуется строго определенным трехмерно-периодическим порядком в расположении образующих его частиц – атомов, ионов или молекул.

Совокупность таких периодически расположенных атомов образует периодическую структуру – *кристаллическую решетку*. Точки, в которых расположены сами атомы, называются узлами кристаллической решетки. Типы кристаллических решеток представлены на рис. 2.2.

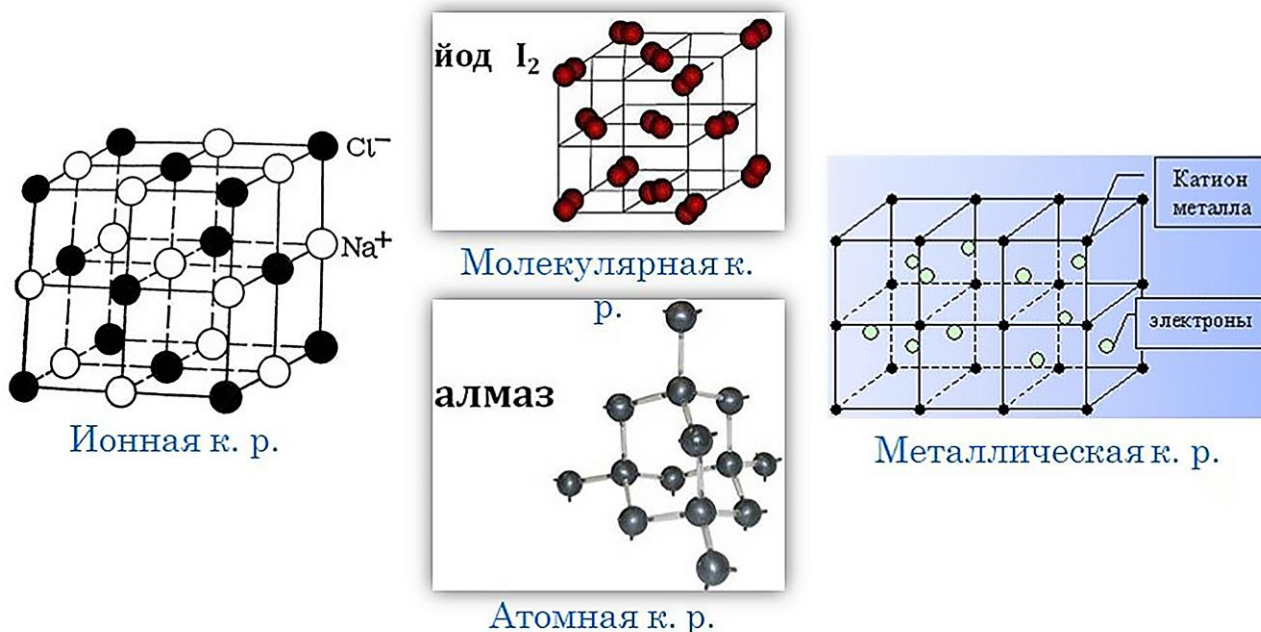


Рисунок 2.2 – Типы кристаллических решеток

Правильная периодичность строения кристалла позволяет не рассматривать решетку в целом, а характеризовать ее при помощи некоторого элементарного объема – элементарной ячейки, отражающей черты всей совокупности таких ячеек, то есть всей решетки.

Элементарная ячейка кристалла (рис. 2.3) – параллелепипед, построенный на трех осях координат, начало которых берется в каком-либо узле решетки, а направления совпадают с направлениями выбранных рядов атомов.

За длины ребер (a , b , c) элементарной ячейки берутся периоды повторяемости (основные трансляции), то есть расстояния между двумя структурно эквивалентными атомами.

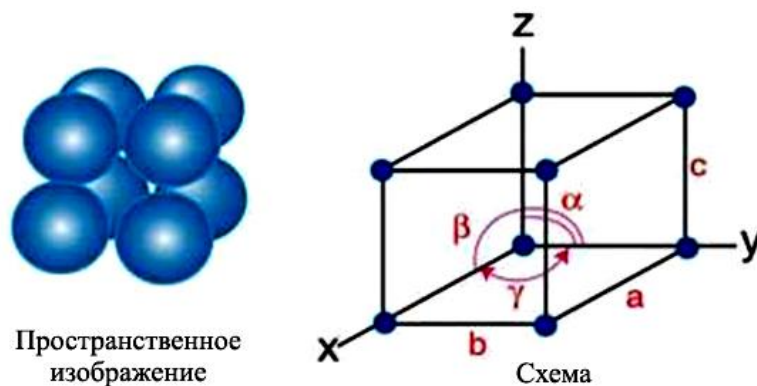


Рисунок 2.3 – Элементарная ячейка кристалла

В соответствии с формой элементарной ячейки различают семь типов кристаллических систем, самой простой является кубическая структура, в которой элементарная ячейка имеет форму куба ($a = b = c$).

Очень важным свойством кристаллов является их *симметрия*. Она проявляется как во внутреннем строении, так и во внешней форме. Под симметрией понимается способность кристалла совмещаться с самим собой в результате каких-либо геометрических операций. Элементы симметрии и соответствующие им операции представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1 – Элементы и операции симметрии

Элементы симметрии	Операции симметрии
Плоскость симметрии	Отражение в плоскости (по законам плоского зеркала)
Ось симметрии n -го порядка ($n = 2\pi/\alpha$)	Поворот на угол α
Центр симметрии	Инверсия (отражение в точке)

Самым общим случаем дифракции электромагнитных волн является дифракция в среде с трехмерным распределением неоднородностей. Когда система неоднородностей имеет правильный периодический характер, среда представляет собой пространственную решетку, и дифракционная картина сравнительно легко может быть рассчитана. На практике такая ситуация реализуется в случае **дифракции рентгеновских лучей в кристаллах**.

Кристаллы для рентгеновских лучей являются естественными пространственными дифракционными решетками, поскольку межатомные расстояния в кристаллах соизмеримы с длиной волны рентгеновского излучения ($\sim 10^{-10}$ м).

Рентгеновские лучи, падающие на кристалл, рассеиваются электронами атома, при этом каждый электрон атома становится источником сферической электромагнитной волны (рис. 2.4). Частота этих волн равна частоте первичного рентгеновского излучения, их вызвавшего, поскольку колебания электронов являются вынужденными колебаниями.

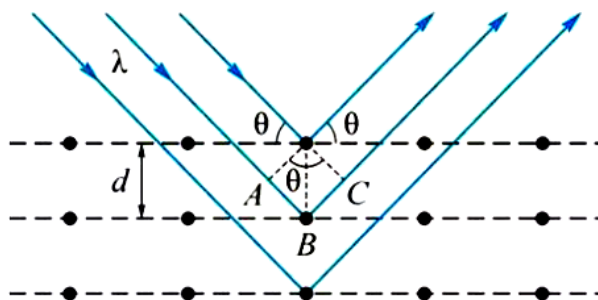


Рисунок 2.4 – Дифракции рентгеновских лучей в кристаллах

После встречи плоской рентгеновской волны с атомами кристалла в пространство посылаются вторичные волны уже во всех направлениях, то есть атомы рассеивают упавшее на них рентгеновское излучение. Волны, рассеянные различными атомами, интерферируют между собой, в результате чего в одних направлениях они гасят друг друга, а в других усиливают.

В 1913 году русский физик Г. В. Вульф и английские ученые Генри и Лоуренс Брэгги независимо друг от друга предложили метод расчета дифракции рентгеновских лучей в кристаллах, как результат отражения рентгеновских лучей от плоскостей кристалла. Интерференционные максимумы должны удовлетворять условию Вульфа-Брэгга (рис. 2.5):

$$2d \cdot \sin \theta = m \cdot \lambda, \quad (2.1)$$

где d – период дифракционной решетки, m ; θ – угол скольжения; m – порядок отражения (положительное число 1, 2, 3 и т.д.); λ – длина волны рентгеновского излучения, м.

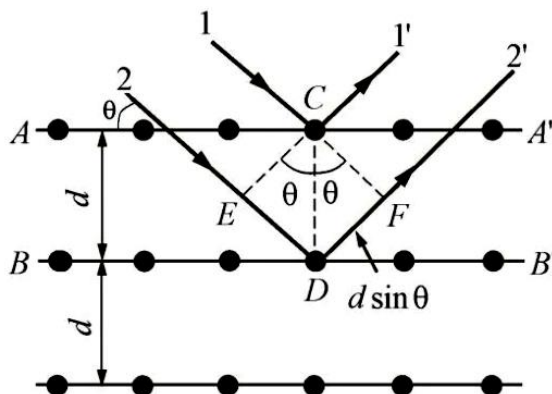


Рисунок 2.5 – К условию Вульфа-Брэгга

Если выполняется условие (2.1), то коэффициент отражения резко увеличивается. Условие Вульфа-Брэгга лежит в основе следующих видов исследования кристаллических структур:

- *рентгеноструктурный анализ* – по известной длине рентгеновского излучения определяется межплоскостное расстояние d , характеризующее строение кристалла;

- *рентгеноспектральный анализ* – по известному межплоскостному расстоянию определяются длины волн, входящих в состав рентгеновского излучения.

2.2 Когерентное и некогерентное рассеяние

Термины «когерентное и некогерентное рассеяние» описывают разные виды рассеяния электромагнитного (в том числе и рентгеновского) излучения. Реализация того или иного механизма взаимодействия рентгеновского излучения с веществом зависят от соотношения между энергией падающей волны E_i и энергией ионизации A_i , которая необходима для удаления электрона за пределы атома или молекулы.

Когерентное рассеяние определяется как случай, когда рассеянные волны интерферируют, и в результате получается одна результирующая волна в заданном направлении (рис. 2.6). Амплитуды волн A_j от каждого атома j суммируются, принимая во внимание их фазовые соотношения. Интенсивность рассеянной волны в случае, когда первичные рентгеновские волны совпадают по фазе, составляет $\sum A_j^2$.

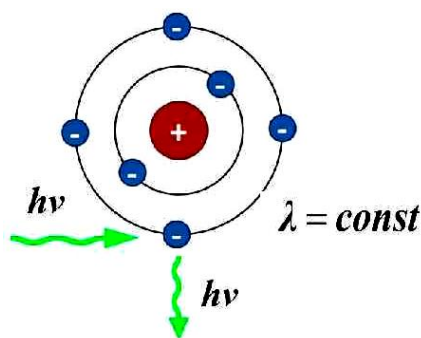


Рисунок 2.6 – Схема когерентного излучения

При когерентном рассеянии частота рассеянного излучения равна частоте излучения до рассеяния, а энергия рассеянного излучения равна энергии излучения до рассеяния, то есть выполняется закон сохранения энергии. При этом сохраняются фазовые соотношения между падающей и рассеянной волнами.

Примером когерентного рассеяния является рассеяние длинноволнового рентгеновского излучения, которое происходит без изменения длины волны и возникает, когда энергия падающей рентгеновской волны E меньше энергии ионизации атомов вещества A_u

$$E = hv < A_u, \quad (2.2)$$

где ν – частота первичной рентгеновской волны, Гц.

Благодаря свойству изменения направления распространения когерентное рассеяние получило распространение в рентгеноструктурном анализе: отражаясь от атомов, рентгеновские лучи могут интерферировать и давать информацию о строении вещества. Как следует из (2.2) данный вид излучения, вследствие большой длины волны, не способен оказывать биологического действия на живые организмы.

Некогерентное рассеяние (эффект Комптона) – разновидность рассеяния рентгеновского излучения, при котором частота (и энергия) рассеянного излучения меняется при взаимодействии с веществом. Данный вид рассеяния имеет место, когда энергия фотона намного больше энергии внутренней ионизации

$$E = hv \gg A_u. \quad (2.3)$$

При выполнении условия (2.3) электрон отрывается от атома (такие электроны называются электронами отдачи) и приобретает некоторую кинетическую энергию, а энергия самого рентгеновского фотона уменьшается. Закон сохранения энергии при некогерентном рассеянии имеет вид

$$hv = hv' + A_u + \frac{m_e \cdot v_e^2}{2}, \quad (2.4)$$

где ν и ν' – частота первичного и рассеянного рентгеновского фотона, Гц; m_e и v_e – масса и скорость электрона.

Из (2.4) следует, что некогерентное рассеяние является частным случаем внешнего фотоэффекта. Образующееся излучение с измененной частотой (длиной волны), называемое вторичным, рассеивается по всем направлениям

(рис. 2.7). При этом рассеянные волны не интерферируют, а их амплитуды по каждому из направлений складываются арифметически.

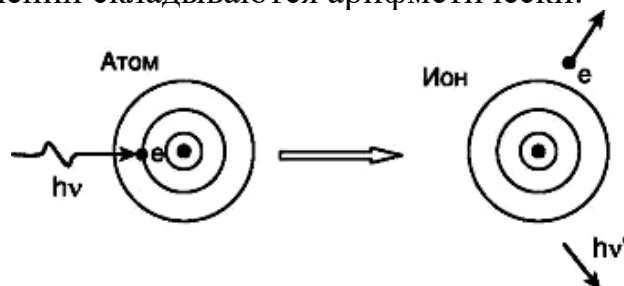


Рисунок 2.7 – Схема некогерентного рассеяния

Длина волны рассеянного рентгеновского излучения λ' больше длины падающего излучения λ , при этом разность длин волн равна

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = 2\lambda_K \sin^2 \frac{\theta}{2}, \quad (2.5)$$

где θ – угол рассеяния, °; λ_K – комптоновская длина волны, м.

Условие (2.5) является математическим выражением *эффекта Комптона*: при рассеянии рентгеновского фотона на электроны, электрон приобретает некоторую энергию и импульс, в результате чего длина волны рассеянного фотона увеличивается.

Комптоновская длина волны в (2.5) является величиной постоянной ($\lambda_K = const$) и определяется по формуле

$$\lambda_K = \frac{h}{mc} = 2,426 \cdot 10^{-12} \text{ м}. \quad (2.6)$$

В отличие от когерентного, некогерентное рентгеновское излучение оказывает биологическое действие на живые организмы, поскольку энергия коротковолнового первичного излучения достаточна для ионизации атомов тканей организма.

Однако следует иметь в виду, что на практике наиболее часто наблюдается промежуточный случай, при котором рассеянные волны содержат когерентную и некогерентную составляющую (рис. 2.8).

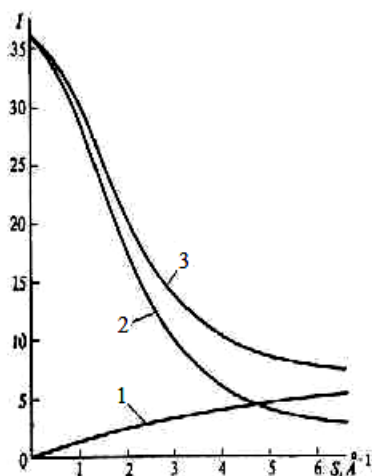


Рисунок 2.8 – Рассеяние рентгеновских лучей атомом углерода: 1 – некогерентное рассеяние; 2 – когерентное рассеяние; 3 – общее рассеяние

2.3 Атомное рассеяние, его закономерности

Вследствие того, что рассеяние рентгеновских лучей определяется главным образом электронами атомов, можно предположить, что тяжелые атомы, содержащие больше электронов, будут рассеивать сильнее, чем легкие, во столько раз, во сколько раз больше электронов в их оболочке. Однако, в действительности, рассеяние не пропорционально количеству электронов в атоме.

Пусть рентгеновское излучение воздействует на систему электронов как на единое целое. В этом случае заряд и масса электрона в формуле Томпсона должны умножаться на n , а интенсивность рассеяния такой системой будет равна интенсивности рассеяния одним электроном, умноженной на n^2 .

Рассеяние каждым электроном происходит независимо, при этом волны, рассеянные разными электронами, некогерентны. В этом случае интенсивности рассеянных волн складываются арифметически и таким образом интенсивность рассеяния электронной системой равна интенсивности рассеяния одним электроном, умноженной на n . Как уже отмечалось выше, первый случай относится к полностью когерентному рассеянию, а второй – к некогерентному.

Функция атомного рассеяния f – отношение амплитуды волны A_a , рассеянной одним атомом, к амплитуде волны A_e , рассеянной одним свободным электроном

$$f = \frac{A_a}{A_e}. \quad (2.7)$$

Если бы все Z электронов атома были сконцентрированы в точке, то фактор f был бы равен атомному номеру атома Z . Действительно, при общем заряде атома $Q = Z \cdot e$ и массе $M = Z \cdot m$, в соответствии с формулой Томпсона:

– амплитуда волны, рассеянной атомом

$$A_a \sim \frac{Q^2}{M} = \frac{(Z \cdot e)^2}{Z \cdot m} = Z \cdot \frac{e^2}{m};$$

– амплитуда волны, рассеянной на свободном электроне

$$A_e \sim \frac{e^2}{m},$$

тогда, в соответствии с выражением (2.7) $f = Z$.

На самом деле электроны в атомах распределены в некотором объеме вокруг ядра, причем размеры этого объема сравнимы с длиной волны рентгеновского излучения. В этом случае между волнами, рассеянными отдельными электронами, возникает разность хода Δ (рис. 2.9), и чем больше угол рассеяния 2θ (угол между первичным и рассеянным лучами), тем больше разность хода $\Delta = A_1 B$ и разность фаз

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot d, \quad (2.8)$$

и тем меньше амплитуда суммарного рассеяния двумя бесконечно малыми объемами атома вследствие интерференции волн.

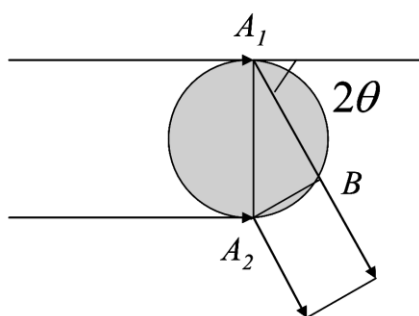


Рисунок 2.9 – Возрастание разности хода с увеличением угла рассеяния

Таким образом, фактор атомного рассеяния f является монотонно убывающей функцией от величины $\sin \theta/\lambda$. В случае, когда $\sin \theta/\lambda = 0$, функция f равняется числу электронов в атоме Z , так как волны, рассеиваемые электронами атома в направлении первичного пучка, совпадают по фазе. С ростом θ величина f быстро убывает (рис. 2.10).

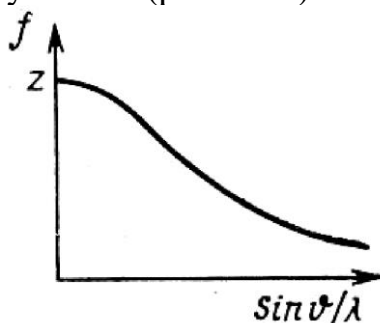


Рисунок 2.10 – Общий вид функции атомного рассеяния f [11]

При определении общего вида функции f использованы следующие предположения:

- электроны атома рассеивают рентгеновское излучение как свободные, то есть либо мала связь электронов с ядром, либо частота падающего рентгеновского излучения существенно больше собственной частоты колебаний электрона;

- электроны считаются покоящимися, то есть период движения электронов по орбите существенно больше периода колебаний падающего рентгеновского излучения.

2.4 Рассеяние рентгеновских лучей свободным электроном и ячейкой кристалла

Физические эффекты, порождаемые рентгеновскими лучами, в первую очередь обусловлены взаимодействием электромагнитных волн с электронами атомных оболочек. При этом рассеяние рентгеновских лучей электроном может носить упругий и неупругий характер.

Упругое рассеяние рентгеновских лучей электроном

Энергия рентгеновских фотонов много больше энергии связи внешних электронов атомов. По этой причине целесообразно рассмотреть свободный

неподвижный электрон, на который падает монохроматическая линейно поляризованная волна с частотой ω . При этом на электрон действует периодическая сила

$$F = e \cdot E_0 \cdot \cos(\omega \cdot t), \quad (2.9)$$

где E_0 – амплитуда электрического поля падающей волны, В/м; e – элементарный электрический заряд, Кл; ω – круговая частота, рад/с; t – время.

Уравнение движения электрона по II закону Ньютона имеет вид:

$$F = m_e \cdot a = e \cdot E_0 \cdot \cos(\omega \cdot t), \quad (2.10)$$

где $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг – масса электрона.

Уравнение имеет периодическое решение, следовательно, электрон приводится в колебательное движение с частотой ω , равной частоте первичной волны. Из курса электродинамики известно, что осциллирующая заряженная частица является источником вторичной (рассеянной) волны, амплитуда которой равна:

$$A_e = \frac{r_e}{R} \cdot |E| \cdot \sin \varphi, \quad (2.11)$$

где R – расстояние от электрона до точки наблюдения, м; φ – угол между направлением распространения вторичной волны и вектором электрического поля падающей волны E , рад.

Параметр

$$r_e = \frac{e^2}{m_e \cdot c^2} = 2,818 \cdot 10^{-6} \text{ нм}$$

имеет размерность длины и исторически называется *классическим радиусом электрона*.

Нейтральный атом содержит Z электронов, где Z – порядковый номер химического элемента в таблице Менделеева. При воздействии первичного рентгеновского излучения каждый электрон атома становится источником вторичных рентгеновских волн. Так как длина волны рентгеновского излучения по порядку величины сравнима с размером атома, то амплитуда суммарной рассеянной волны (сформированной всеми электронами атома) существенно зависит от разности фаз отдельных вторичных волн. При этом волны, рассеянные отдельными электронами атома, можно полагать когерентными с первичной волной.

Неупругое рассеяние рентгеновских лучей электроном

При взаимодействии рентгеновских лучей с атомом, помимо выше рассмотренного упругого рассеяния, происходят неупругие процессы, которые целесообразно рассматривать с квантовой точки зрения. Согласно квантовой электродинамике, любое рассеяние электромагнитной волны на электрически заряженной частице рассматривается как поглощение фотона с последующим переизлучением.

Рассмотренное выше упругое рассеяние – это случай, когда переизлучается фотон с частотой, равной частоте первичной волны рентгеновского излучения. При этом энергии первичного и переизлученного

фотонов совпадают, именно поэтому данный тип рассеяния называется упругим.

Кроме этого, возможен процесс, когда электрон после поглощения первичного фотона с частотой ω испускает фотон с меньшей частотой $\omega' < \omega$, и следовательно, с меньшей энергией. При этом разность энергий первичного и рассеянного фотона

$$\Delta E = \hbar\omega - \hbar\omega'$$

передается электрону. Таким образом, этот процесс является неупругим и называется *комptonовским рассеянием* по имени первооткрывателя.

Записав законы сохранения энергии и импульса системы «фотон – электрон» в релятивистской форме и решив эту систему уравнений, получим формулу Комптона, дающую связь длин волн первичного λ и рассеянного λ' фотонов:

$$\lambda' = \lambda + \lambda_k \cdot (1 + \cos 2\theta),$$

где λ_k – комptonовская длина волны электрона, определяемая по формуле (2.6).

Рассеяние рентгеновских лучей ячейкой кристалла – явление, при котором из начального пучка лучей возникают вторичные отклонённые пучки той же длины волны. Это происходит из-за взаимодействия первичных рентгеновских лучей с электронами вещества, в частности с электронами атомов кристалла.

Дифрагированный рентгеновский пучок можно рассматривать как результат отражения падающего пучка от некоторой системы параллельных кристаллографических плоскостей (рис. 2.12).

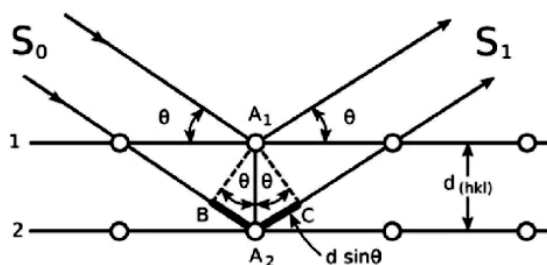


Рисунок 2.12 – Рассеяние рентгеновских лучей свободным электроном и ячейкой кристалла

Вопросы для самоконтроля:

1. Почему рентгеновское излучение способно испытывать дифракцию на кристаллических структурах?
2. Какой вид рассеяния имеет место для коротковолнового рентгеновского излучения?
3. Какой вид рассеяния имеет место для длинноволнового рентгеновского излучения?
4. Какое физическое явление описывает эффект Комптона?
5. Что описывает функция атомного рассеяния?

ТЕМА 3. МЕТОДЫ НАБЛЮДЕНИЯ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

3.1 Метод вращающегося монокристалла

При рентгеноструктурном анализе кристаллов наиболее эффективными оказываются методы, в которых применяется монохроматическое (или характеристическое) излучение. И одним из таких методов является *метод вращающегося монокристалла*.

При освещении неподвижного монокристалла рентгеновскими лучами определенной длины волны на экране никакого отражения не получается, так как очень мала вероятность того, что какая-либо из плоскостей кристалла точно будет находиться под углом Вульфа-Брэгга. Если же монокристалл медленно вращается вокруг некоторой неподвижной оси, то большое количество плоскостей последовательно одна за другой будет проходить положение, при котором отражение наступает. В результате многократного вращения монокристалла вокруг неподвижной оси на экране отражение от плоскостей зафиксируется в виде пятен, образующих так называемую рентгенограмму вращения.

Отраженные от вращающегося кристалла лучи воспринимаются или на плоскую фотопленку, расположенную перпендикулярно первичному лучу, или на фотопленку, изогнутую в виде цилиндра, ось которого совпадает с осью вращения кристалла (рис. 3.1). В первом случае пятна располагаются по кривым линиям (гиперболам), во втором случае – по окружностям, после развертки они будут прямыми.

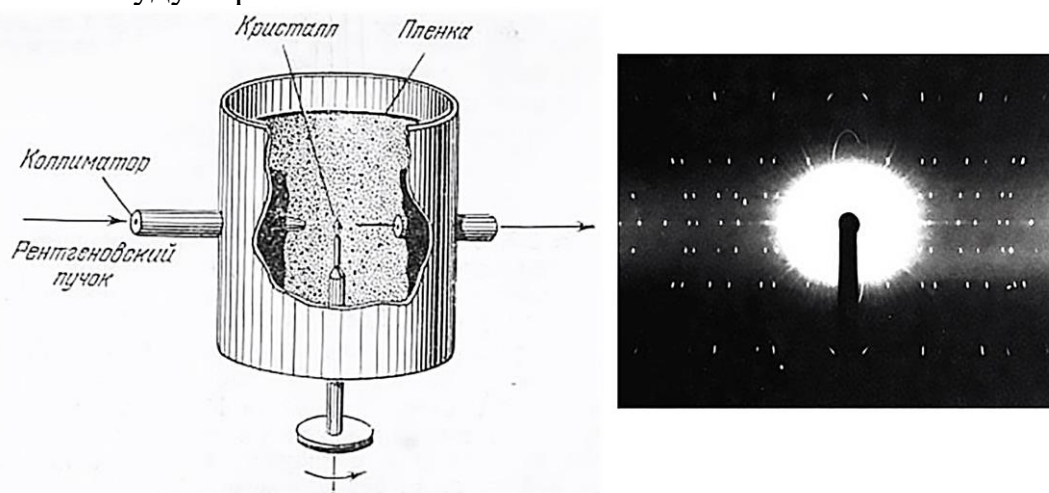


Рисунок 3.1 – Метод вращающегося монокристалла

Появление этих пятен можно объяснить следующим образом. Пусть кристалл установлен так, что одна из главных осей его параллельна оси вращения, которой перпендикулярен падающий луч. При вращении монокристалла падающий луч изменяет свой угол с любой из атомных плоскостей монокристалла, за исключением одной прямой, которая совпадает с осью вращения. Любой луч, дающий отражение на пленке, должен обязательно находиться на образующей конуса, расположенного коаксиально оси вращения

(третья ось кристалла). Конусы, оси которых совпадают с осью вращения, должны удовлетворять уравнению

$$C \cos \theta = l \cdot \lambda, \quad (3.1)$$

где C – расстояние между атомами по оси вращения, нм; $l = 0; \pm 1; \pm 2; \pm 3$ и т.д. – целое число.

В зависимости от значения l получится несколько конусов. Пересечения этих конусов с цилиндром дадут окружности, которые после развертки образуют прямые линии (рис. 3.2), называемые слоевыми линиями. Средняя линия называется экваториальной, или нулевой, следующие (вверх и вниз) – первой, второй, третьей и т. д. слоевыми линиями.

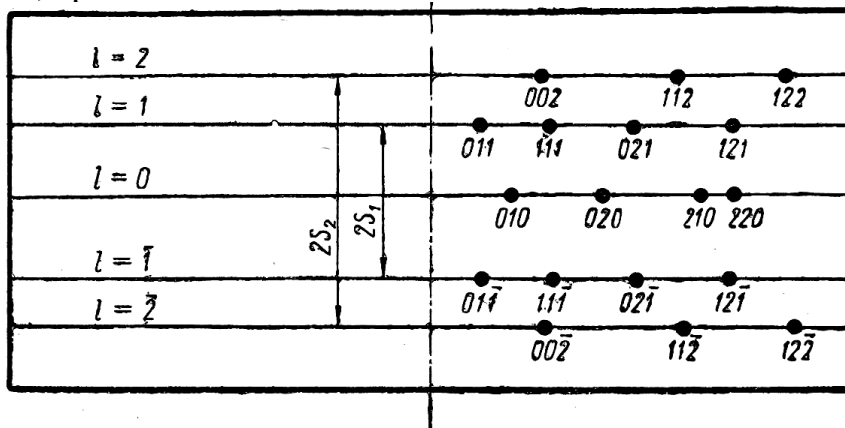


Рисунок 3.2 – Схема рентгенограммы вращения

Каждая интерференционная точка на слоевой линии соответствует отражению от определенной плоскости $\{hkl\}$, и если монокристалл вращается вокруг оси c , то все пятна на нулевой линии будут иметь $l = 0$, на первой линии $l = 1$, на второй – $l = 2$ и т. д.

Как видно из рис. 3.3, при вращении монокристалла вокруг оси угол между пучком отраженных лучей и нормалью к данной плоскости непрерывно меняется. Как только этот угол проходит через значение $(90^\circ - \theta)$, появляется дифракционный пучок.

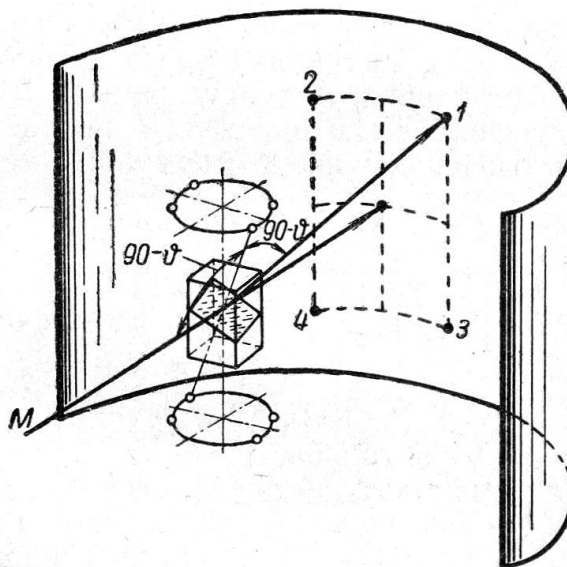


Рисунок 3.3 – Расположение пятен на рентгенограмме вращения

Каждая плоскость дает на фотопленке четыре пятна, потому что ее нормаль проходит через четыре различных положения, каждое из которых составляет с падающим пучком угол $(90^\circ - \theta)$. На рис. 3.3 показана отражающая плоскость, у которой нормаль направлена вверх, направо. Она дает пятно 1, но отражение происходит и при симметричном положении нормали слева от пучка лучей, что дает пятно 2, также и в том случае, когда отрицательный конец нормали составляет с пучком рентгеновских лучей угол $(90^\circ - \theta)$. При этом получают нижние пятна 3 и 4, помещающиеся справа и слева от первичного пучка. Если плоскость перпендикулярна оси вращения, то отражение не произойдет, а если плоскость параллельна оси вращения, пятна 1, 3 и 2, 4 сливаются попарно, так что получается только два пятна.

Рентгенограммы вращения дают ценные сведения о структуре монокристалла. Измеряя расстояние $2S$, равное расстоянию между одинаковыми слоевыми линиями, зная диаметр цилиндра $2R$, по которому была расположена фотопленка, и длину волны λ монохроматического излучения, легко определить период идентичности J вдоль оси вращения по формуле:

$$J \cdot \cos(90^\circ - \mu) = n \cdot \lambda, \quad (3.2)$$

где n – номер слоевой линии; μ – угол, определяемый из соотношения

$$\operatorname{tg} \mu = \frac{S}{R}, \quad (3.3)$$

где S – расстояние между одинаковыми слоевыми линиями, м; R – радиус цилиндра, м.

Если рентгено съемки от вращающегося монокристалла производить отдельно вокруг каждой из трех его координатных осей, то можно определить периоды идентичности по трем направлениям: a , b и c , а отсюда – и размеры элементарной ячейки монокристалла. Таким образом, метод вращающегося кристалла чрезвычайно эффективен, так как позволяет определять размеры элементарной ячейки.

3.2 Метод Лауэ, определение ориентировки монокристалла

Метод Лауэ (полихроматический метод) – метод исследования структуры кристаллов с помощью немонахроматических рентгеновских лучей, который используется для определения ориентировки монокристалла. Данный метод назван в честь немецкого физика Макса фон Лауэ, по предложению которого в 1912 году физики Вальтер Фридрих и Пауль Книппинг реализовали эксперимент.

Под определением ориентировки кристалла в методе Лауэ понимают определение положения его кристаллографических плоскостей и направлений относительно выбранных внешних плоскостей и направлений (поверхность кристалла, плоскость разреза, ось роста и т.д.).

Ориентировку кубического кристалла всегда можно определить с помощью одной рентгенограммы, но для определения ориентировки кристаллов средних и низших сингоний иногда приходится снимать несколько

рентгенограмм при разных положениях кристалла относительно первичного пучка.

Рентгенограммы, снятые по методу Лауэ, называются лауэграммами. Чаще всего лауэграммы снимаются на плоскую пленку при прямом или обратном ее расположении (рис. 3.4), в последнем случае их называют эпиграммами. Эпиграммы применяют при работе с крупными или сильно поглощающими кристаллами.

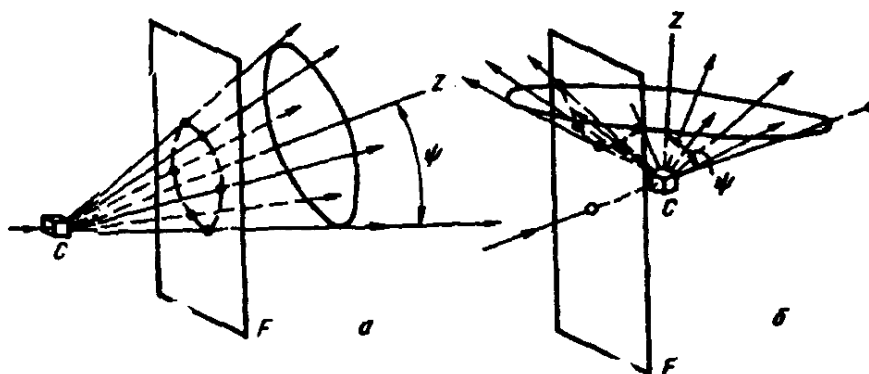


Рисунок 3.4 – Метод Лауэ: *a* – лауэграмма; *б* – эпиграмма; *C* – кристалл; *F* – пленка; *z* – ось кристалла; ψ – угол наклона оси зоны к падающему пучку

Пленку помещают в кассету и устанавливают перпендикулярно первичному пучку – оси диафрагмы (рис. 3.5), размер которой составляет 0,5...1 мм. Образец крепится на гониометрической головке на расстоянии 30...50 мм до пленки, размер которой составляет 100×100 мм.

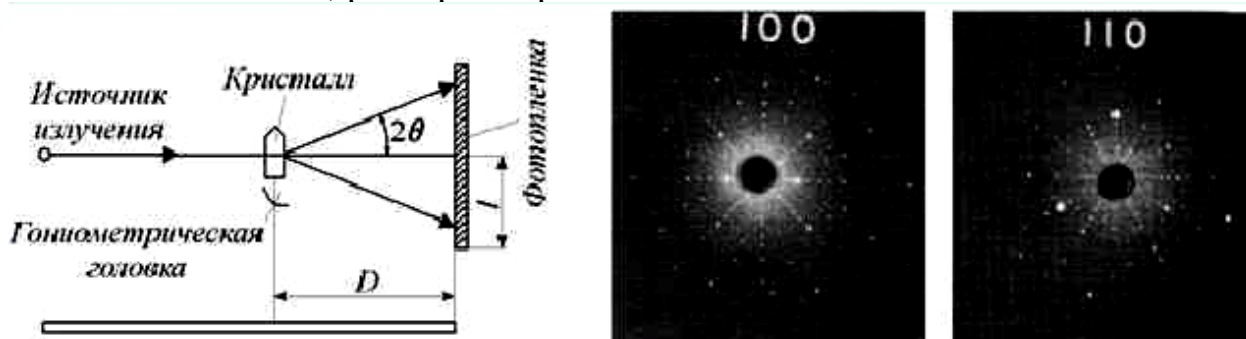


Рисунок 3.5 – Схема установки образца и общий вид полученной лауэграммы

Если образец имеет плоский срез, то его устанавливают в камере таким образом, чтобы его плоская поверхность была перпендикулярна лучу и параллельна пленке. Для однозначного определения ориентировки кристалла относительно пленки необходимо нанести на нее прямую линию, параллельную вертикальной или горизонтальной оси гониометрической головки.

В процессе снятия лауэграммы немонахроматический пучок рентгеновского излучения направляют на неподвижный кристалл, который «выбирает» те длины волн, для которых выполняется условие Вульфа-Брэгга. Рассеянные лучи дают на пленке точечные рефлексy, каждому из которых соответствует своя длина волны λ из полихроматического спектра. Каждое

пятно на лауэграмме (рис. 3.5, справа) соответствует определенной плоскости решетки. Симметрия в расположении пятен отражает симметрию кристалла.

При съемке лауэграмм регистрируются отражения с углом $\theta < 45^\circ$, режим съемки подбирается таким образом, чтобы интенсивность характеристического излучения была мала по сравнению с интенсивностью сплошного спектра. Для трубки с вольфрамовым анодом этому требованию удовлетворяет напряжение 40...60 кВ. Для уменьшения рефлекса от характеристического излучения целесообразно размещение перед пленкой фильтра – алюминиевой фольги толщиной 0,1 мм.

При съемке на просвет расположение пятен относительно центра рентгенограммы соответствует симметрии кристалла относительно кристаллографической оси, совпадающей с направлением падающего первичного рентгеновского луча. В общем случае ориентировка кристалла может быть случайной и тогда пятна не будут давать симметричной картины. Но во всех случаях при прямой съемке ($\psi < 45^\circ$) они располагаются по (рис. 3.4, а). Все пятна одного эллипса возникают при отражении лучей от семейств плоскостей, принадлежащих одной зоне плоскостей. Если ось зоны составит с направлением первичного луча угол меньше 45° , то на гиперболе, при угле 90° максимумы будут расположены на прямой. Наиболее ясно выраженные эллипсы соответствуют зонам, оси которых имеют наименьшие индексы: $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$, $\{211\}$ и т.д.

При съемке эпиграммы регистрируются отражения под углами $\theta > 45^\circ$, получаемые в большинстве случаев от излучений с длиной $\lambda = 0,08...0,12$ нм. Ориентировку крупных кристаллов или отдельных зерен крупнозернистых поликристаллических образцов (шлифов) определяют с помощью эпиграмм.

3.3 Метод порошка

Метод порошка – это метод исследования структурных характеристик материала при помощи дифракции рентгеновских лучей на порошке или поликристаллическом образце исследуемого материала. Метод порошка основан на исследовании поликристаллических образцов монохроматическими лучами. Он очень удобен, и поэтому им широко пользуются для прикладных целей.

Сущность метода порошка состоит в следующем. Пучок монохроматических рентгеновских лучей направляется на исследуемый образец поликристаллического вещества. Последний в виде порошка нанесен на тонкую стеклянную нить или спрессован (иногда склеен) в цилиндрик диаметром 0,2...0,8 мм. Образцы также могут иметь форму специально выточенных цилиндриков, плоских пластинок и т.д.

В результате взаимодействия монохроматических лучей и образца получается интерференционная картина в виде системы конусов, осью которых является направление первичного пучка, а каждый из их углов равен 4θ , где θ – угол отражения от плоскостей. Пересечение этих конусов с фотопленкой

фиксируется в виде кривых, называемых интерференционными линиями (рис. 3.6).

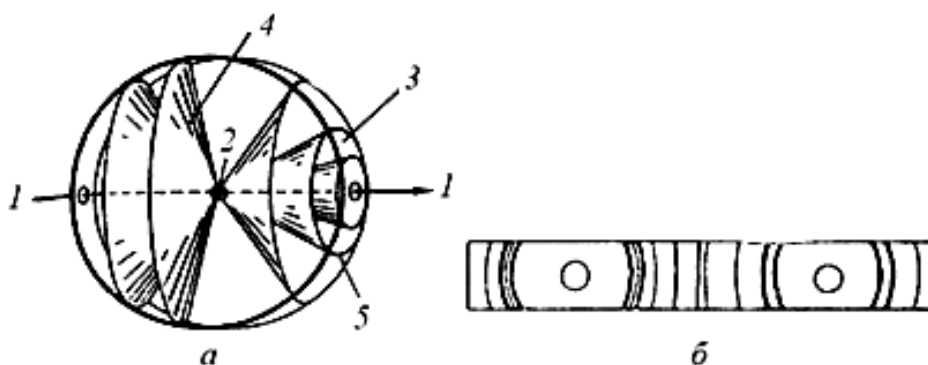


Рисунок 3.6 – Схема рентгеновской съемки по методу порошка:
a – интерференционная картина; 1 – первичный пучок; 2 – порошковый или поликристаллический образец; 3 – фото пленка, свернутая по окружности; 4 – дифракционные конусы; 5 – «дуги» на фото пленке, возникающие при пересечении ее поверхности с дифракционными конусами; *б* – типичная порошковая рентгенограмма (дибаграмма).

Каждая линия, если нет наложения, представляет собой результат отражения от определенной серии параллельных атомных плоскостей, расположенных друг относительно друга на расстоянии d .

Как и метод вращающегося кристалла, метод порошка имеет несколько вариантов, отличающихся друг от друга лишь расположением фиксатора интерференционной картины. Каждый из вариантов позволяет более четко выявить ту часть интерференционной картины, которая более полно характеризует структуру образца.

При любом из вариантов данного метода интерференционная картина фиксируется на фото пленке, но для каждого из вариантов имеется своя особая камера для получения рентгенограммы. Несмотря на различие камер, в каждой из них есть три основные части: система диафрагм, держатель объекта и держатель пленки. Чаще всего рентгеносъемку проводят в цилиндрических камерах, одна из таких камер изображена на рис. 3.7.

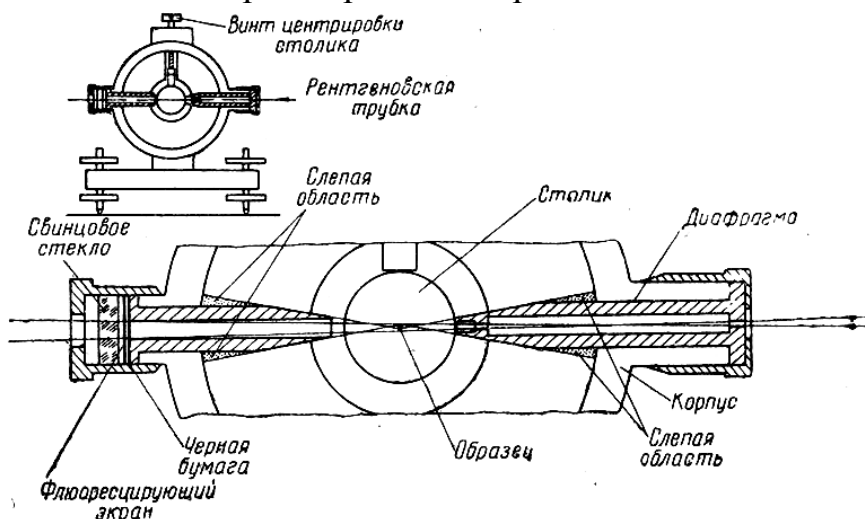


Рисунок 3.7 – Схема рентгеновской камеры для съемки по методу порошка

Образец укрепляется в центре камеры, а фотопленка помещается на цилиндрической кассете, ось которой совпадает с осью камеры. Первичный пучок рентгеновских лучей направляется на исследуемый образец через узкие щели перпендикулярно оси камеры. Конусы интерференционных лучей оставляют на пленке, в местах пересечения с ней, следы в виде кривых линий (рис. 3.8).

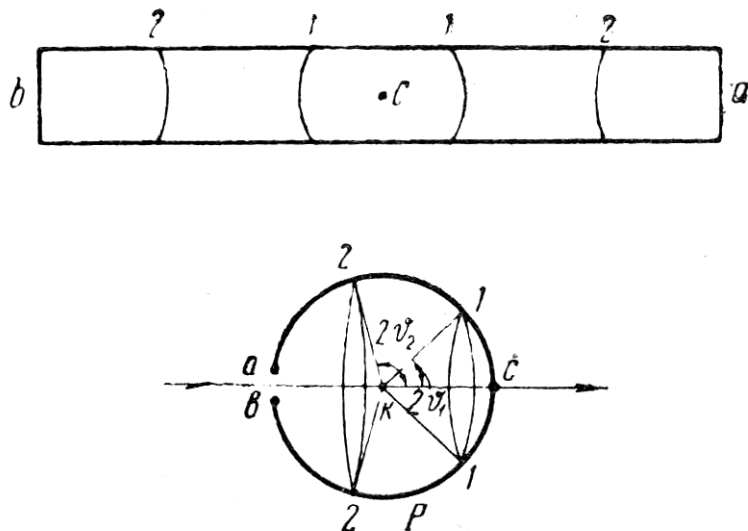


Рисунок 3.8 – Схема съемки на цилиндрическую кассету: K – образец; P – расположение фотопленки

Преимущество способа, показанного на рис. 3.8, состоит в том, что фиксируются все образующиеся конусы интерференционных лучей, что очень важно при расчете рентгенограмм. Недостаток данного способа – фиксируется только часть каждого из конусов, тогда как для решения многих задач (например, при изучении анизотропии у металлов) необходимо зафиксировать весь конус полностью. Интерференционные конусы можно зафиксировать не только с помощью фотопленки; они могут быть зафиксированы и на дифрактометре с помощью счетчика.

Для получения рентгенограммы от образца поликристаллического вещества следует использовать монохроматическое рентгеновское излучение, тогда от каждой системы плоскостей с индексами $\{hkl\}$ в отдельности получается только один интерференционный конус. Характеристическое излучение, также испускаемое анодом трубки, неоднородно: оно состоит из нескольких спектральных линий. Так, K -серия, которая чаще всего используется при исследовании структуры, состоит по крайней мере из трех таких линий – α_1 , α_2 и β . При малых углах θ линии α_1 и α_2 обычно сливаются в одну, поэтому на рентгенограммах чаще всего образуются две системы конусов от α - и β -лучей.

Если кристаллическая решетка сплава представляет собой куб с небольшими размерами периода, то наличие на рентгенограмме линий β не приносит каких-либо неудобств, так как число их невелико, и они всегда могут быть отделены.

Интенсивность линий β примерно в шесть раз слабее интенсивности линий α , а так как β -лучи имеют более короткую длину волны, то каждая линия β расположится несколько ближе к центру рентгенограммы и соотношение углов для них будет определяться соотношением

$$\frac{\sin\theta_\alpha}{\sin\theta_\beta} = \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta}. \quad (3.4)$$

Если структура сложная (низкая симметрия), то на рентгенограмме появляется очень большое количество линий и отделение линий β от линий α может вызвать большие затруднения, а следовательно, осложнит, а иногда сделает и совершенно невозможным расчет рентгенограммы.

Помимо выбора рентгеновского излучения в методе порошков важную роль играет правильный выбор материала анода трубки. Так, при выборе анода трубки необходимо учитывать следующие факторы:

- чтобы получить на рентгенограмме минимальное количество линий, следует выбирать трубку с анодом, изготовленным из металла, имеющего малый порядковый номер – хром *Cr*, железо *Fe*, кобальт *Co*, никель *Ni*, медь *Cu*;

- трубку необходимо выбирать с таким излучением, которое не вызывает вторичного характеристического излучения в исследуемом образце – порядковый номер материала анода должен быть ниже, равен или по крайней мере только на единицу выше порядкового номера исследуемого вещества;

- при прецизионных исследованиях периодов решетки к излучению предъявляются еще и дополнительные требования, например необходимость иметь линии на рентгенограмме с углами θ порядка 70-85°.

Точность определения периода решетки по методу порошка зависит от расстояния образца от фотопленки и изменения угла отражения θ . Также необходимо учитывать, что на точность определения периода решетки влияет температура окружающей среды, которую следует поддерживать постоянной.

3.4 Метод широкорасходящего пучка

Метод широкорасходящего пучка (метод Коссея) – метод рентгеновской спектроскопии, основанный на дифракции точечных широкорасходящихся источников рентгеновских лучей. Предназначен для изучения тонких слоев кристаллов и материалов с малым размером.

Этот метод применяют для определения с высокой точностью периодов решетки (ошибка около 0,0003%) монокристаллов и крупнозернистых поликристаллов, а также для изучения субструктуры – нахождения углов разориентировки между субзернами, их размеров, малых величин микродеформаций.

Из уравнения Вульфа–Брэгга следует, что при съемке неподвижного монокристалла с использованием параллельного пучка монохроматического излучения, условия получения хотя бы одного дифракционного максимума

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

могут не выполняться. Поэтому в методе Косселя съемка неподвижного монокристалла производится в широко расходящемся пучке монохроматического (характеристического) излучения.

При съемке рентгенограмм по методу широкорасходящегося пучка в качестве источника рентгеновских лучей используют тонкий поверхностный слой образца, облучаемый потоком быстрых электронов или трубку с острым фокусом (около 10 мкм) и торцовым анодом. В последнем случае, когда применяют так называемый вынесенный источник, метод называют псевдокосселевским.

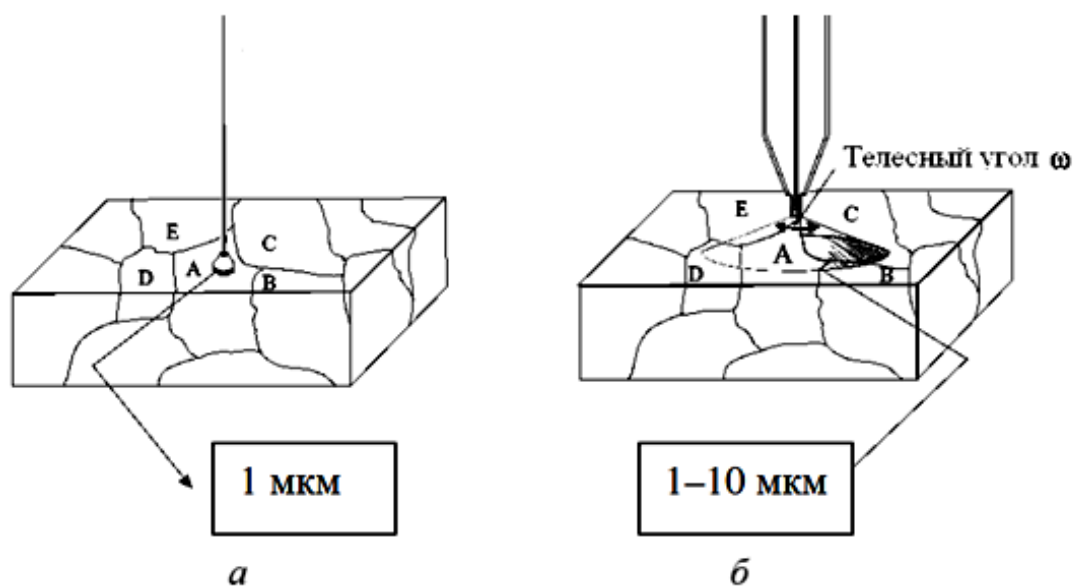


Рисунок 3.9 – Виды метода широкорасходящегося пучка: *а* – метод Косселя; *б* – метод псевдо-Косселя

Дифрагированные рентгеновские лучи образуют конус с углом раствора $(\pi - 2\theta)$, осью которого является нормаль к отражающей поверхности. Возникновение дифракции от определенных плоскостей (hkl) приводит к тому, что проходящие в этом направлении лучи образуют систему конусов. Эти конусы называются конусами Косселя, а линии их пересечения с плоской пленкой (кривые четвертого порядка) – линиями Косселя.

Вопросы для самоконтроля:

1. В каких из методов рентгеновской спектроскопии используется монохроматическое рентгеновское излучение?
2. Какие материалы получили наибольшее распространение в качестве анодов рентгеновских трубок? Чем это вызвано.
3. Назовите область применения и основные достоинства метода порошка.
4. В чем состоит отличие лауэграммы от эпиграммы?
5. Какой из физических законов лежит в основе всех методов наблюдения дифракции рентгеновского излучения на кристаллических структурах?

ТЕМА 4. СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ С ОЦЕНКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ

4.1 Интенсивность интерференционных максимумов и факторы, её определяющие

Как уже было определено ранее, для рентгеновского излучения кристаллическая решетка химических элементов и минералов выступает в роли дифракционной решетки, поскольку длина волны рентгеновского излучения λ соизмерима с периодом d расположения частиц в кристалле (единицы – десятки ангстрем). При этом условие интерференционных максимумов описывается условием Вульфа-Брэгга (рис. 4.1)

$$2d \cdot \sin \theta = k \cdot \lambda, \quad (4.1)$$

где θ – угол наблюдения максимума; $k = 1, 2, \dots, n$ – номер дифракционного максимума.

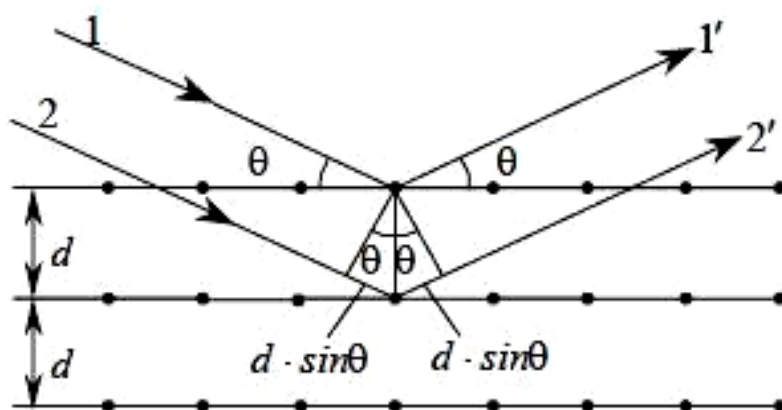


Рисунок 4.1 – Механизм образования интерференционных максимумов

В задачах структурного анализа существенный практический интерес представляет оценка интенсивности интерференционных максимумов рентгеновского излучения при отражении от атомных плоскостей, а также анализ факторов, влияющих на данную интенсивность.

Интегральная интенсивность I_{hkl} дифракционных максимумов, в общем случае, определяется соотношением

$$I_{hkl} = I_0 \cdot \frac{e^4}{m^2 \cdot c^4} \cdot \frac{1 + \cos 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \cdot F_{hkl}^2 \cdot D \cdot A \cdot \frac{\Delta V}{V_{яч}^2}, \quad (4.2)$$

где I_0 – интенсивность первичного пучка; 2θ – угол рассеяния рентгеновского излучения; F_{hkl}^2 – структурный фактор; D – температурный фактор; $V_{яч}$ – объем элементарной ячейки; A – абсорбционный фактор; ΔV – облучаемый объем вещества.

Наряду с абсолютной интенсивностью дифракционных максимумов, определяемой по формуле (4.2), в структурном анализе используется относительная интенсивность

$$I_{отн} = \frac{1 + \cos 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \cdot F_{hkl}^2 \cdot n, \quad (4.3)$$

где n – фактор повторяемости плоскости $\{hkl\}$.

Под *фактором повторяемости плоскости* понимается число атомных плоскостей кристалла, которые участвуют в создании определённого рефлекса на рентгенограмме. Другими словами, это количество семейств плоскостей с одинаковым межплоскостным расстоянием и одинаковым структурным фактором. Фактор повторяемости зависит от индексов отражения и симметрии кристалла. Так, в кристалле кубической системы он может достигать до 48, а в триклинной сингонии он равен 2.

Таким образом, рассеяние рентгеновского излучения является многофакторным процессом, результат которого зависит от условий регистрации дифракционных максимумов, внутренней структуры и объема кристаллического тела, изменения температуры вещества в процессе облучения, особенностей поглощения рентгеновского излучения облучаемым веществом, а также от параметров кристаллической ячейки данного вещества.

4.2 Структурный фактор для различных типов кристаллической решетки

Структурный фактор F^2_{hkl} – это величина, которая определяет относительную амплитуду дифракционных максимумов, даваемых трёхмерной кристаллической решёткой. Она зависит от типа решётки и вида химической связи между частицами (молекулярная, ионная, металлическая).

При *молекулярной химической связи* в кристалле структурный фактор зависит от слабых межмолекулярных (ван-дер-ваальсовых) сил. Внутри молекул атомы соединены прочными ковалентными связями, но сами молекулы связаны между собой слабо, что обуславливает:

- низкие температуры плавления и кипения – вещества с молекулярной решеткой часто легко плавятся;
- высокую летучесть – такие вещества легко переходят в газообразное состояние.
- малую твёрдость – связи между молекулами легко рвутся.

При *ионной химической связи* в кристалле структурный фактор зависит от электростатического притяжения противоположно заряженных ионов. Каждый ион окружен ионами противоположного заряда, образуя октаэдрическую или тетраэдрическую координационную сферу. Это обеспечивает стабильность кристаллической структуры за счёт кулоновского притяжения между ионами с противоположными зарядами. Особенности ионной химической связи:

- в твёрдом состоянии подвижных заряженных частиц в ионных кристаллах нет;
- при растворении или расплавлении кристалла ионы высвобождаются и могут двигаться под действием внешнего электрического поля – ток проводят только растворы или расплавы ионных кристаллов.

Также структурный фактор зависит от *металлической связи*. В узлах металлической решетки находятся катионы металла, между которыми перемещаются электроны, образуя электронный газ. Этот газ движется между узлами решётки, обеспечивая её устойчивость. Особенность металлической

связи – свободно перемещающиеся электроны обуславливают характерные свойства веществ с металлической решёткой: тепло- и электропроводность, ковкость, пластичность, металлический блеск.

Хотя формальное описание дифракции рентгеновских лучей, электронов и нейтронов на кристаллических структурах практически одинаково, однако физическая природа взаимодействия их с веществом различна. Рентгеновские лучи рассеиваются электронами внутренних оболочек атомов; электроны – электрическим полем, создаваемым электронными оболочками и ядрами атомов, а нейтроны – атомными ядрами. Это приводит к специфическим особенностям применения каждого дифракционного метода. В случае рентгеновского излучения величина структурного фактора определяется соотношением

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \cdot \exp[-2\pi i \cdot (hx_j + ky_j + lz_j)], \quad (4.4)$$

где f_j – атомный фактор рассеяния j -го атома; x_j, y_j и z_j – координаты j -го атома в элементарной ячейке.

Атомный фактор рассеяния (форм-фактор) – это амплитуда излучения, рассеянного всеми точками атома в определённом направлении. Для рентгеновского излучения это также отношение амплитуды рентгеновской волны, рассеянной одним атомом, к амплитуде волны, рассеянной одним электроном. Численное значение атомного фактора представляет собой табличную величину для атомов данного химического элемента.

При определении атомного фактора рассеяния распределение электронной плотности в атоме $\rho(r)$ принимается сферически симметричной функцией. Пусть на атом падает рентгеновская плоская волна с волновым вектором \mathbf{K}_0 , а рассеянная волна имеет волновой вектор \mathbf{K} . По аналогии с рассеянием на трехмерной решетке, соединим концы векторов новым вектором \mathbf{S} (рис. 4.2), величина которого

$$\mathbf{S} = \mathbf{K} - \mathbf{K}_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \quad (4.5)$$

где \mathbf{s} и \mathbf{s}_0 – единичные векторы, направленные вдоль векторов \mathbf{K} и \mathbf{K}_0 .

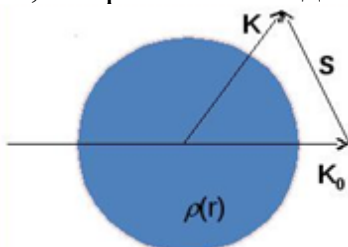


Рисунок 4.2 – К определению атомного фактора рассеяния

Тогда аналитическое выражение для атомного фактора рассеяния имеет вид

$$f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = \int_0^{\infty} 4\pi \cdot r^2 \cdot \rho(r) \cdot \frac{\sin(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}} dr, \quad (4.6)$$

Выражение (4.6) и есть соотношение, определяющее атомный фактор рассеяния. Он зависит от распределения электронной плотности $\rho(r)$ внутри атома. Функция $\rho(r)$ достаточно сложна и вычисляется методами квантовой механики. Однако, даже не имея явного вида распределения электронной плотности внутри атомной оболочки, можно исследовать поведение функции $f(\sin \theta/\lambda)$ в зависимости от угла рассеяния (рис. 4.3).

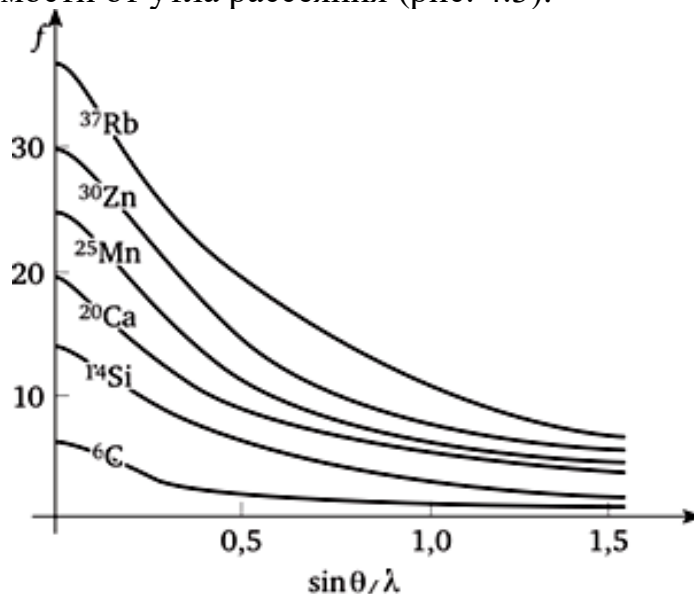


Рисунок 4.3 – Атомные факторы рассеяния для атомов различных химических элементов

Из рис. 4.3 видно, что если аргумент функции $\sin \theta/\lambda$ стремится к нулю, то дробь, стоящая в (4.6) под интегралом, стремится к единице и, следовательно, $f(\sin \theta/\lambda)$ приближается к величине атомного номера Z элемента, на котором происходит рассеяние рентгеновской волны.

Реальная ситуация рассеяния рентгеновского излучения электронами внутренних оболочек атомов оказывается существенно сложнее, поскольку электроны в атомах движутся по своим орбитам и имеют собственные частоты колебаний. Учет данных факторов приводит к следующим особенностям взаимодействия рентгеновского излучения с веществом:

- появляется дополнительное поглощение вблизи собственных резонансных частот колебаний электронов в атоме;
- амплитуда рассеянной волны сильно зависит от частоты падающей волны рентгеновского излучения, то есть имеется дисперсия.

Но если длина волны падающего излучения достаточно далека от края полосы поглощения, атомный фактор попросту равен величине рассеяния, полученной по формуле (4.6).

4.3 Температурный и угловой множитель интенсивности

Вычисление относительной интегральной интенсивности рассеянного рентгеновского излучения часто представляет собой основную цель исследования, например при определении структуры вещества, искажений

кристаллической решетки, характеристической температуры, изучении сверхструктуры и др. Интегральная интенсивность линий, определяемая по формуле (4.2) является функцией ряда факторов, среди которых важную роль играют изменение температуры и угла рассеяния.

Температурный множитель интенсивности (фактор Дебая-Валлера)

$$D = e^{-2M} \quad (4.6)$$

учитывает разность фаз рассеянных лучей, возникшую вследствие тепловых колебаний атомов относительно узлов кристаллической решётки. Тепловые колебания не только уменьшают интенсивность рефлексов на рентгенограмме, но и увеличивают интенсивность диффузного фона. Так, интенсивность дифракционных максимумов под действием температуры изменяется по закону

$$I = I_0 \cdot e^{-2M} \quad (4.7)$$

где I_0 – интенсивность отражения при 0 К.

Величина M , входящая в выражения (4.6) и (4.7), определяется для веществ с кубической решеткой по формуле

$$M = \frac{6h^2}{m \cdot k \cdot T_x} \cdot \left(\frac{1}{4} + \frac{\Phi(x)}{x} \right) \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}, \quad (4.8)$$

где $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка; $m = A \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}$ кг – масса атома, (A – атомный вес элемента); $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана; T_x – характеристическая температура, определяемая по формуле

$$T_x = \frac{h \cdot \nu}{k} \text{ [K]}, \quad (4.9)$$

ν – максимальная частота тепловых колебаний атомов, Гц; $\Phi(x)$ – функция Дебая (табличная величина); χ – безразмерный коэффициент, определяемый отношением

$$\chi = \frac{T_x}{T}, \quad (4.10)$$

где T – температура, при которой снималась рентгенограмма, К.

Слагаемое $1/4$ в (4.8) учитывает колебания атомов при абсолютном нуле. Если же кристаллическая решетка содержит несколько сортов атомов, то тепловые множители для них будут различаться и это различие будет увеличиваться с повышением температуры.

Угловой множитель интенсивности $f(\theta)$ учитывает поляризацию, происходящую при рассеянии рентгеновых лучей, а также конечную величину пучка рассеянных лучей и геометрию съемки рентгенограммы:

$$f(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}. \quad (4.11)$$

В настоящее время значения углового множителя вычислены по формуле (4.11) и табулированы (табл. 4.1).

Таблица 4.1 – Значения углового множителя

θ	$f(\theta)$	θ	$f(\theta)$	θ	$f(\theta)$	θ	$f(\theta)$
1	6 560	16	23,5	55	2,90	85	22,8
2	1640	25	8,73	60	3,33	86	28,1
3	727	35	4,12	65	4,07	87	38,1
5	260	40	3,26	70	5,25	88	57,2
8	100	45	2,83	75	7,81	88,5	76,4
10	63,4	50	2,73	80	11,2	89	115

График зависимости $f(\theta)$ от угла θ приведен на рис. 4.4, из которого видно, что угловой фактор имеет минимум вблизи 52° . Подобный характер зависимости приводит к различию в относительной интенсивности линий рентгенограммы одного и того же вещества при разных излучениях.

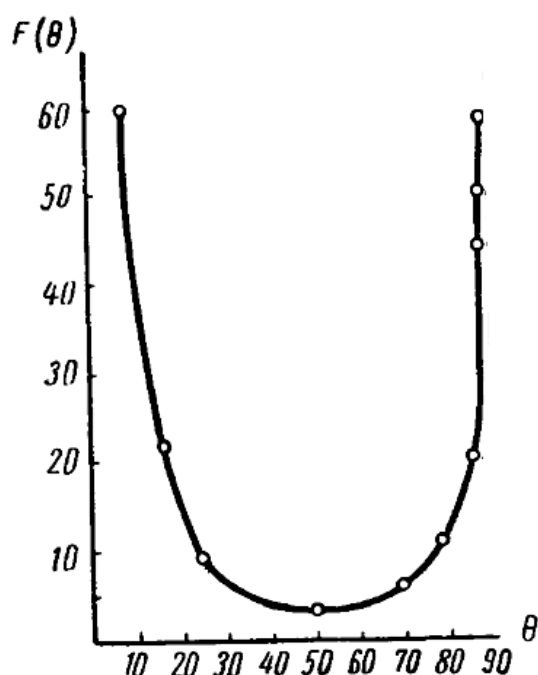


Рисунок 4.4 – Зависимость углового множителя от угла рассеяния

4.4 Фактор повторяемости и абсорбционный фактор

В практике рентгенографии наиболее часто приходится встречаться не с монокристаллами, а с поликристаллическими веществами, то есть с объединением большого количества кристаллов-зерен в одном образце. Этих зерен в небольшом объеме, например, в 1 мм^3 может быть от нескольких десятков до десятков миллионов.

Каждый поликристалл состоит из отдельных кристаллов и поэтому взаимодействие излучения будет происходить путем рассеяния лучей параллельными атомными плоскостями каждого зерна. Представим себе, что мы взяли одну систему индексов атомных плоскостей $\{hkl\}$ зерен и изучаем рассеяние только этими плоскостями.

Поскольку в образце пачки атомных плоскостей каждого зерна произвольно ориентированны в пространстве, всегда найдется такая пачка,

которая удовлетворит условию Вульфа-Брэгга, то есть усиленный луч попадет на фотопластинку и на ней зафиксируется отдельная точка почернения. Другое зерно вещества тоже даст отражение, но уже в ином месте фотопленки.

Количество интерференционных линий на рентгенограмме определяется рядом условий. Это, во-первых, длина волны падающих на образец рентгеновских лучей, во-вторых, структурная форма и размеры элементарной ячейки.

Фактор повторяемости P учитывает число эквивалентных плоскостей, дающих отражение под одним углом. Например, в кубической решетке расчет угла отражения проводится по известной формуле:

Количество интерференционных линий на рентгенограмме определяется целым рядом условий, таких как длина волны падающих на образец рентгеновских лучей, структурная форма и размеры элементарной ячейки и т.д.

Как было отмечено в п. 4.1, *фактор повторяемости* – это характеристика микроструктуры кристалла, представляющая собой количество семейств плоскостей с одинаковым межплоскостным расстоянием и одинаковым структурным фактором. Например, в кубической решетке расчет угла отражения проводится по формуле:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot (h^2 + k^2 + l^2), \quad (4.12)$$

где величина

$$\frac{\lambda^2}{4a^2} = const,$$

а $\sin^2 \theta$ зависит от множителя $(h^2 + k^2 + l^2)$.

В дифракционных методах на интенсивность отражения влияет число идентичных отражений при разных ориентациях кристалла, а в методе порошка – число ориентаций кристалла, участвующих в данном отражении. В точечной группе 222 общая форма $\{hkl\}$ – это ромбическая дипирамида, в которой желтые и синие грани эквивалентны (рис. 4.5).

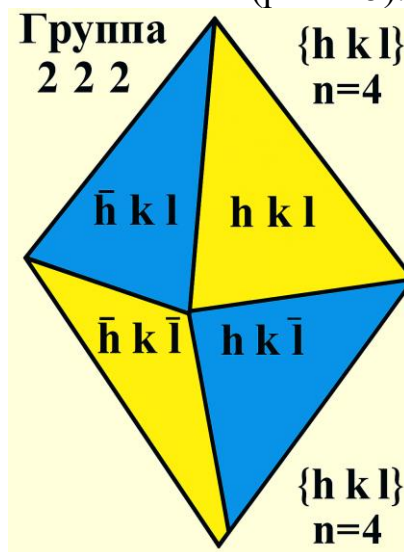


Рисунок 4.5 – К определению множителя повторяемости n

Например, если взять семейство плоскостей $\{200\}$, то конкретных плоскостей, которые будут давать одинаковый угол отражения будет шесть: $\{200\}$, $\{020\}$, $\{002\}$, $\{\bar{2}00\}$, $\{0\bar{2}0\}$, $\{00\bar{2}\}$. Поскольку в формуле (4.12) сумма индексов квадратичная, то одинаковый угол отражения будет как для плоскостей с положительными, так и с отрицательными индексами.

Фактор повторяемости зависит от индексов плоскости, вида сингонии и метода исследования. Так, для кубических кристаллов максимальный фактор повторяемости для $\{hkl\}$ равен 48, а минимальный для $\{h00\}$ – 6. Для тетрагональной сингонии данные значения составляют 16 и 2 соответственно.

Абсорбционный фактор A учитывает изменение интенсивности отраженных лучей вследствие их поглощения в образце. Этот фактор (множитель) определяется по следующему отношению:

$$A_{\mu} = \frac{I_{\mu \neq 0}^{hkl}}{I_{\mu = 0}^{hkl}}, \quad (4.13)$$

где $I_{\mu \neq 0}^{hkl}$ – интенсивность отражения от плоскости $\{hkl\}$ для реального поглощения излучения; $I_{\mu = 0}^{hkl}$ – интенсивность отражения излучения от плоскости $\{hkl\}$, для идеального вещества в отсутствие поглощения.

Абсорбционный множитель рассеяния зависит от величины коэффициента поглощения исследуемого вещества μ , формы образца и длины пути прохождения рентгеновского излучения в нем. Так, с увеличением угла отражения уменьшается путь луча в веществе и, следовательно, абсорбционный фактор возрастает. Этим он отличается от теплового фактора, который уменьшается с ростом угла отражения.

Вопросы для самоконтроля:

1. Какие пять факторов оказывают влияние на интенсивность дифракционных максимумов на рентгенограмме?
2. В чем состоит отличие поликристаллических тел от монокристаллов?
3. Какая часть атома вещества наиболее эффективно рассеивает рентгеновское излучение?
4. Как влияют тепловые колебания атомов в кристаллической решетке на качество съемки рентгенограммы?
5. Как ведет себя угловой множитель интенсивности при углах отражения, близких к $\frac{\pi n}{2}$ ($n = 0, 1, 2, \dots$)
6. В чем состоит отличие физических процессов адсорбции и абсорбции?

ТЕМА 5. РЕНТГЕНОВСКАЯ ТЕХНИКА

5.1 Рентгеновские трубки, их устройство и принцип действия

Рентгеновская трубка – электровакуумный прибор, генерирующий рентгеновское излучение. Такой прибор является источником свободных электронов, которые приобретают большую скорость и резко затормаживаются. При торможении часть кинетической энергии электронов переходит в энергию рентгеновского излучения.

Рентгеновские трубки, в зависимости от способа получения пучка свободных электронов, делятся на электронные и ионные. Последние в современной аппаратуре не применяются.

Электронная рентгеновская трубка состоит из системы катодов, которая используется для получения и фокусировки электронного пучка, и водоохлаждаемого анода (рис. 5.1). Генерация излучения происходит в результате взаимодействия быстролетящих электронов с катодом с атомами анода, который установлен на пути электронов [15].

Возбуждение рентгеновского излучения в рентгеновских трубках возможно при следующих условиях:

- получение свободных электронов;
- сообщение свободным электронам большой кинетической энергии (от нескольких кэВ до МэВ);
- возбуждение атомов анода быстролетящими электронами катода.

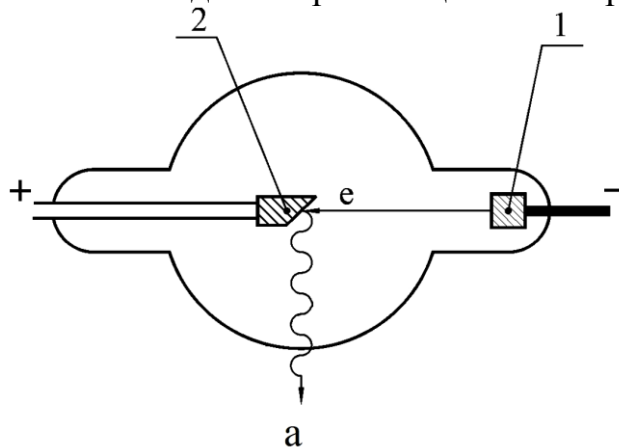


Рисунок 5.1 – Схематическое изображение принципа действия рентгеновской трубки: 1 – катод (система катодов), 2 – анод [16]

Трубки для рентгеноструктурных исследований твердых тел генерируют два вида рентгеновского излучения:

1. *Тормозное* – испускаемое электронами при резком замедлении в момент контакта с зеркалом анода. Имеет непрерывный спектр, слева ограниченный минимальной длиной волны, которая определяется из формулы (1.5). Далее интенсивность тормозного излучения круто возрастает, достигая максимума при длине волны, после чего полого спадает, асимптотически приближаясь к нулю. При торможении электронов на зеркале анода до 99%

кинетической энергии превращается в тепло, и только 1% испускается в виде рентгеновского кванта.

При увеличении тока через рентгеновскую трубку интенсивность излучения возрастает прямо пропорционально току, характер спектра при этом не меняется. Материал анода не влияет на длину волн спектра тормозного излучения, но оказывает влияние на общую интенсивность излучения, которая растет прямо пропорционально порядковому номеру химического элемента, из которого сделано зеркало анода.

2. Характеристическое – в процессе торможения электронов в электрическом поле атомных ядер, выбиваются электроны из внутренних электронных оболочек атомов анода. Пустые места в оболочках занимают другими электронами атома, а переходы сопровождаются испусканием рентгеновского излучения с характерным для только материала анода спектром энергий.

Частота характеристического излучения определяется законом Мозли

$$\nu = A \cdot (Z - B), \quad (5.1)$$

где Z – атомный номер материала анода; A и B – константы для определенного значения главного квантового числа n электронной оболочки.

Энергия спектра характеристического излучения значительно меньше энергии спектра тормозного излучения. Спектр характеристического излучения более мягкий и в значительной степени задерживается стеклом рентгеновской трубки. Поэтому практически можно считать, что действие рентгеновских лучей в рентгенографии обуславливается лишь спектром торможения. Специфические свойства характеристического спектра используются при некоторых методах рентгеноструктурного анализа и в рентгеноспектральном анализе.

Трубки, применяемые для рентгенографии, должны обладать, помимо необходимых спектральных и мощностных характеристик, еще и определенными оптическими свойствами. Они определяются размерами той части поверхности анода (фокусное пятно), на которую непосредственно падает пучок электронов и где генерируется рентгеновское излучение. Чем меньше размеры фокусного пятна, тем больше источник лучей подобен точечному источнику и тем лучше становятся оптические свойства трубки (максимальная разрешающая способность получаемых изображений).

Однако малая площадь фокусного пятна ограничивает максимальную мощность трубки, потому что на поверхности фокусного пятна происходит рассеяние всей выделяемой теплоты. Даже при изготовлении зеркала анода из вольфрама (самый тугоплавкий металл), фокусное пятно площадью 1 мм^2 может рассеять не более 200 Вт при односекундном включении трубки. Для преодоления этого ограничения применяются рентгеновские трубки с вращающимся анодом. Вращающийся анод имеет форму усеченного конуса, поток электронов падает на его боковую поверхность. Рассеиваемая теплота выделяется не в одной точке, а на окружности, опоясывающей конус.

5.2 Типы рентгеновских трубок и их условные обозначения

Рентгеновские трубки классифицируются по следующим признакам:

– по способу создания и поддержания вакуума – запаянные (отпаянные) и разборные;

– по назначению – для просвечивания изделий и материалов, для структурного анализа, спектрального анализа, для медицинских целей (диагностических и терапевтических);

– по величине (площади) фокуса.

В запаянных (отпаянных) трубках высокий вакуум создается при изготовлении и сохраняется в герметичном корпусе в течение всего периода эксплуатации. Нарушение вакуума приводит к выходу трубки из строя.

В разборных трубах вакуум создается и поддерживается при помощи вакуумного насоса в процессе эксплуатации.

Фокус (фокусное пятно) трубки – площадка на аноде, на которой происходит торможение электронов. При изготовлении рентгеновских трубок различают нормальный ($6 \dots 10 \text{ мм}^2$) и острый ($\sim 10^{-2} \text{ мм}^2$) фокус.

Запаянные электронные трубки – основной тип трубок, применяемый для просвечивания и структурного анализа (рис. 5.2). Корпус такой трубки представляет собой стеклянную изолирующую часть (стеклянный баллон) с выводами накала катода и металлической анодной части, что обеспечивает жесткое крепление трубки в аппарате, автоматическое сочленение с системой водоохлаждения, защиту от используемого рентгеновского излучения и надежное заземление анода (соединение с корпусом аппарата). В анодной части, для выпуска рабочих пучков, предусмотрены окна, которые закрыты вакуумно-плотной бериллиевой фольгой, слабо поглощающей рентгеновское излучение.

В стеклянном баллоне создается высокий вакуум ($1,33 \cdot 10^{-3} \dots 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$), который обеспечивает свободное движение электронов от катода к аноду, химическую и тепловую изоляцию катода и предотвращает возникновение газового разряда между электродами.

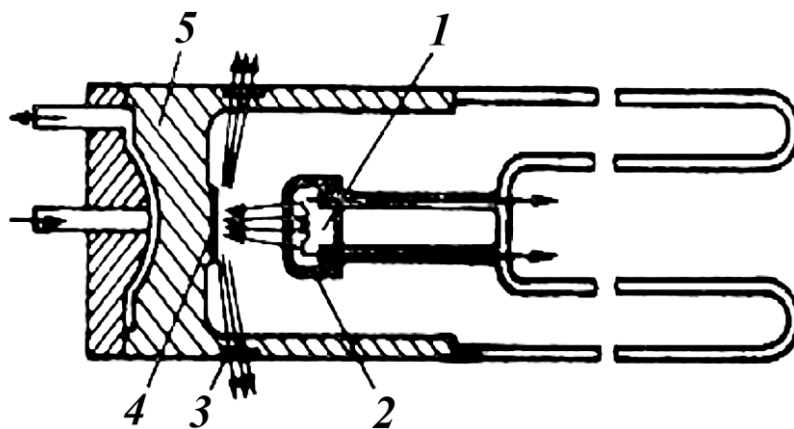


Рисунок 5.2 – Схема запаянной рентгеновской трубки для структурного анализа: 1 – катод, 2 – фокусирующий колпачок, 3 – окно, 4 – анод, 5 – защитный цилиндр [15]

Катод, чаще всего, представляет собой вольфрамовую спираль, покрытую торием для повышения эмиссионных характеристик. Ток накала разогревает вольфрамовую спираль до $2\ 100 \dots 2\ 200\ ^\circ\text{C}$. При такой температуре происходит испускание электронов, которые под воздействием приложенного высокого напряжения устремляются с большой скоростью к аноду. При ударе о зеркало анода (площадку на торце анода), электроны резко тормозятся.

Как уже отмечалось, в энергию рентгеновского излучения превращается порядка 1% кинетической энергии электронов, остальная энергия выделяется на аноде в виде тепла. Чтобы избежать нарушения вакуума, интенсивного распыления или расплавления зеркала анода в результате перегрева, анод охлаждают проточной водой или маслом в длительно или непрерывно работающей трубке и водой из специального бачка для кратковременно работающих трубок.

Лучи, испускаемые трубками для структурного анализа ($\lambda = 1\ \text{\AA}$ и более) сильно поглощаются стеклом баллона. Для выпуска рентгеновского излучения в баллоне трубки впаивают специальные окна из металлического бериллия.

В современных рентгеновских трубках используется *линейчатый фокус* – конструкция, при которой зеркало анода расположено под углом 71° , а фокусное пятно анода имеет форму полоски. Соответственно спираль катода выполняется в виде винтовой линии, помещенной в *фокусирующий колпачок*, который предназначен для сужения пучка электронов, летящих с катода на анод и уменьшения фокуса трубки.

Размер и форму фокуса можно определить экспериментально. Одним из устройств для определения формы фокуса является камера-обскур с отверстием меньше фокуса трубки в передней стенке, и толщина стенок которой составляет $3 \dots 5$ мм. В камеру на расстояние B от передней стенки помещается фотопленка, завернутая в черную бумагу. Саму камеру располагают на расстоянии A от фокуса. Пластинку освещают рентгеновскими лучами с выдержкой $1 \dots 2$ мин. После проявления на пленке получается изображение фокуса, длиной L (рис. 5.3).

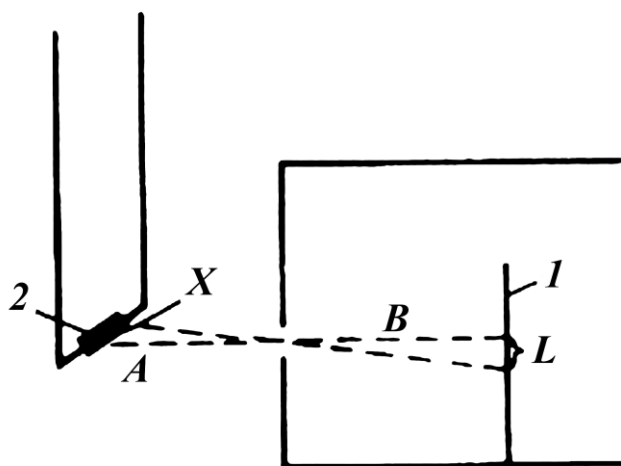


Рисунок 5.3 – Определение формы и размера фокуса с помощью камеры обскуры: 1 – фотопластинка, 2 – фокус [15]

Поперечный размер фокуса определяется по формуле:

$$x = L \frac{A}{B}.$$

Анод – массивный полый цилиндр, который изготовлен из материала с высокой теплопроводностью, обычно из меди. *Зеркало анода* – пластинка, впрессованная в торцевую стенку анода, которая тормозит электроны, эмитированные от катода. В трубках для структурного анализа зеркало анода изготовлено из такого металла, излучение которого (характеристическое или сплошное) используется для получения дифракционной картины при решении конкретных задач рентгеноструктурного анализа. В рентгеновских трубках для структурного анализа угол выхода лучей по отношению к зеркалу анода составляет от 2° до 6°.

Предельная мощность P – важнейшая характеристика рентгеновской трубки, которая равна произведению максимально высоко напряжения U (кВ), которое подается на рентгеновскую трубку и тока I (мА), протекающего в трубке в результате столкновения выпущенных катодом электронов с анодом:

$$P = U \cdot I. \quad (5.2)$$

Превышение предельной мощности приведет к перегреву анода.

При уменьшении площади фокуса трубки происходит уменьшение объема металла, в котором происходит выделение тепла, что требует снижения предельной мощности трубки. Принимая во внимание предельную мощность, можно определить предельный показатель тока в трубке:

$$I \leq \frac{P}{U}.$$

Рентгеновская трубка представляет собой диод – при постепенно возрастающем электрическом потенциале между катодом и анодом количество попадающих на анод электронов будет возрастать. Определенное напряжение может перевести электроны с катода на анод в результате чего будет достигнута максимальная сила тока. Такой ток называется *током насыщения*.

Электрические характеристики рентгеновских трубок выражаются при помощи следующих зависимостей:

$$I_T = f(I_n) \text{ при } U_a = const \text{ и } I_T = f(U_a) \text{ при } I_n = const,$$

где I_T – анодный ток в трубке, который образуется в результате перехода электронов с катода на анод; I_n – ток накала во вторичной обмотке трансформатора накала, который разогревает катодную нить; U_a – высокое анодное напряжение, приложенное к полюсам трубки.

Анодный ток возникает только при достижении током накала определенного значения, а значит при определённой температуре, примерно равной 2 000–2 100°С. При увеличении температуры, после возникновения анодного тока, увеличивается *эмиссионный ток* – сила тока, проходящего через трубку, которая зависит от количества электронов, испускаемых в единицу времени катодом. Рентгеновские трубки всегда работают в режиме насыщения напряжения, превышая в 3-4 раза минимальное напряжение, которое необходимо для установления тока насыщения.

Чтобы обеспечить стабильность анодного тока и рабочую мощность трубки, достаточных для фотографической регистрации дифракционной картины, достаточно стабилизировать накал, выбрав рабочую точку в области насыщения анодного тока.

Рабочая точка – это режим работы электронной трубки, при котором устанавливаются определенные значения тока накала катода (температура), анодного напряжения и анодного тока, таким образом, чтобы трубка работала стабильно и эффективно для конкретной задачи. Для стабилизации интенсивности в дифрактометрах используется более жесткая стабилизация анодного тока за счет изменения тока накала трубки.

Характеристики заводской рентгеновской трубки прилагаются к ней в паспорте устройства, что позволяет сразу установить необходимый ток накала, исходя из необходимого тока в трубке, а также определить минимальное напряжение, ниже которого режим работы трубки будет неустойчивым.

Условное обозначение рентгеновских трубок комбинируется из 4–6 знаков, обозначающих определённые характеристики прибора:

1. Предельная мощность трубки (при наличии).
2. Характер защиты при работе с трубкой (*P* – полная защита от действия рентгеновских лучей, *B* – работа в защитном кожухе, отсутствие буквы – отсутствие защиты).
3. Начальная буква слова, характеризующего основное применение трубки (*D* – диагностика, *P* – просвечивание материалов, *S* – структурный анализ, *T* – терапия, *X* – характеристическое излучение, спектральный анализ).
4. Тип охлаждения (*V* – водяное, *K* – воздушное (радиатор), *M* – масляное, отсутствие буквы – естественное охлаждение лучеиспусканием).
5. Порядковый номер модели трубки в данной группе.
6. Предельное анодное напряжение (*kV*) или материал зеркала анода (в трубках для структурного анализа).

Примеры маркировки рентгеновской трубки:

– 5-БСВ-23-Сu – предельная мощность 5 кВт, безопасна, для структурного анализа, водяное охлаждение, модель № 23, материал зеркала анода – медь;

– 2-ЗБПМ-300 – предельная мощность 2 кВт, безопасна, просвечивание материалов, масляное охлаждение, без порядкового номера модели в группе, предельное анодное напряжение 300 кВ.

5.3 Кенотрон, его работа при последовательном соединении с трубкой

Кенотрон – двухэлектродная электронная лампа (диод), применяемая для выпрямления переменного тока. Благодаря высокому вакууму, он способен выдерживать без пробоя значительное обратное напряжение и практически не имеет обратных токов. Параметры кенотрона в широких пределах не зависят от частоты переменного тока и внешней температуры [17].

Как и электронная рентгеновская трубка, кенотрон имеет накаливаемый катод (вольфрамовая нить) и относительно холодный анод (вольфрамовая или

молибденовая пластинка). При положительном потенциале на аноде и отрицательном на катоде электроны свободно двигаются от катода к аноду, а при обратном направлении поля – ток отсутствует.

Кенотрон, последовательно включенный с трубкой, действует как клапан – пропускает ток только в одном направлении. Кенотрон более эффективен при работе с ионной трубкой, т.к. его присутствие препятствует возникновению в трубке обратных токов в те моменты, когда анод является отрицательным, а катод положительным. Несмотря на то, что рентгеновская трубка сама способна выполнять функцию вентилирования, применение ее с кенотроном способствует устойчивой работе и увеличивает срок эксплуатации рентгеновской трубки.

Для нормальной работы рентгеновской установки большое значение имеет правильное распределение напряжения. При падении напряжения на кенотроне больше чем на трубке, он тоже начнет работать как рентгеновская трубка, испуская рентгеновские лучи, при этом анод его раскаляется, вследствие чего появляются обратные токи и разрушается анод.

Правильное распределение напряжения, снимаемого с высоковольтного трансформатора, достигается различием в накалах нитей трубки и кенотрона. Накал трубки, вместе с током насыщения, должен быть значительно ниже накала кенотрона.

Через отдельно взятый кенотрон или трубку, при достаточно высоком напряжении проходит ток насыщения. При последовательном соединении через оба прибора течет один и тот же ток – ток, который пропускает через себя прибор, накал нити которого ниже. При нормальных режимах работы – это ток насыщения рентгеновской трубки. При недокале кенотрона ток в цепи определяется уже током насыщения кенотрона, вследствие чего трубка и кенотрон меняются ролями.

Последовательное включение кенотрона с рентгеновской трубкой – это простейшая схема включения кенотрона в цепь. Так как трубка работает в режиме насыщения, ток быстро достигает максимального значения и остается практически постоянным в течении первого «рабочего» полупериода. Во второй полупериод поток электронов от катода к аноду прекращается. Следовательно, ток является пульсирующим, т.к. излучение происходит лишь в течении половины всего времени.

Для сглаживания пульсации тока, проходящего через трубку и повышения напряжения, используются высоковольтные конденсаторы с различными способами включения в цепь [18].

5.4 Рентгеновские аппараты

Аппараты для рентгеноструктурного анализа (РСА) – стандартные и наиболее совершенные источники рентгеновского излучения для структурных исследований. Рентгеновские аппараты предназначены для:

– *питания рентгеновской трубки* малой силой тока (~мА) и высоким напряжением (50-60 кВ), с возможностью регулировки;

- питания катодных нитей рентгеновской трубки и выпрямляющих устройств, регулируемых током накала с низким напряжением;
- регистрации дифрагированного излучения.

Способы регистрации дифрагированного излучения:

- *фотометод* – регистрация на фотопленку, помещенную в рентгеновскую камеру, расположенную у выходного окна рентгеновской трубки. В этом случае рассеянное излучение регистрируется одновременно в различных точках дифракционной картины с использованием УРС (установки рентгеновская для структурного анализа);

- *детекторы рентгеновского излучения* – ионизационная регистрация с использованием сцинтилляционных, пропорциональных или полупроводниковых счетчиков. Рассеянное излучение регистрируется разновремено, интенсивность рассеянного излучения в каждый момент времени регистрируется лишь в узком угловом интервале, а вся дифракционная картина формируется при последовательном повороте образца. Для получения надежных результатов интенсивность первичного пучка должна быть высокой и стабильной во времени, а схема съемки должна обеспечивать использование больших по площади образцов и расходящегося пучка при геометрической фокусировке рассеянных лучей. На рисунке 5.4 соответственно изображена рентгенограмма и дифрактограмма кварца.

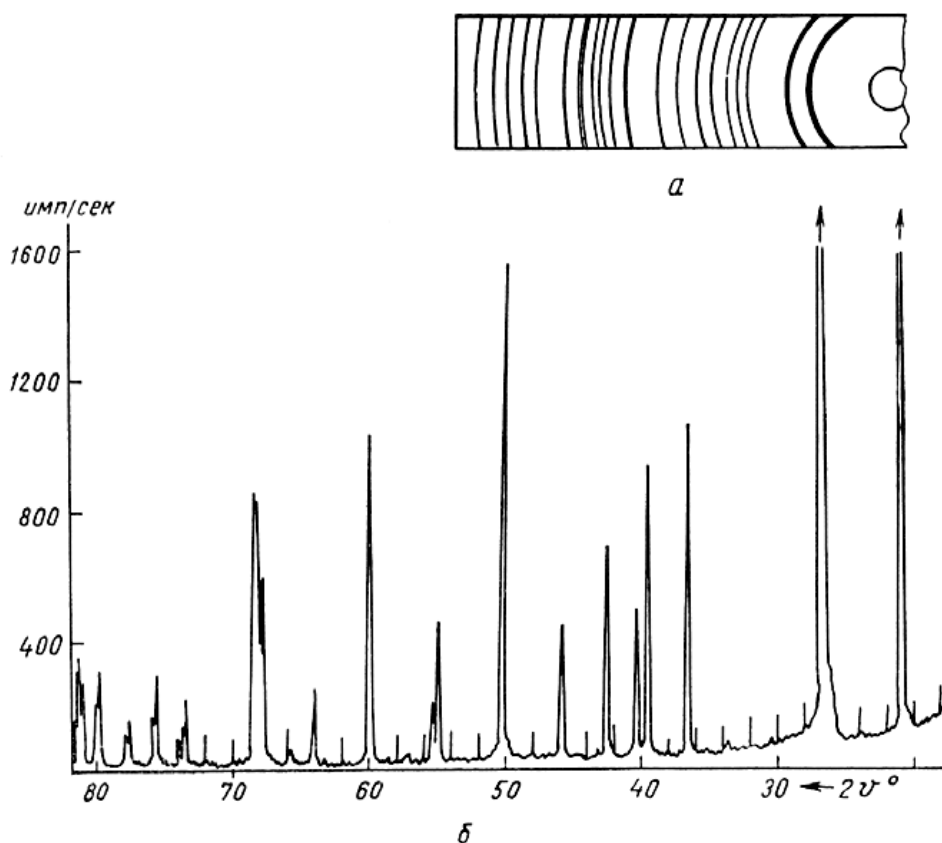


Рисунок 5.4 – Рентгенограмма (а) и дифрактограмма (б) кварца [15]

Структура современного рентгеновского аппарата:

- *оперативный стол*, в котором смонтированы все узлы аппарата;

– *рентгеновская трубка* – помещена в кожух, установленный на плите оперативного стола;

– *приемник рентгеновского дифрагированного излучения* – гониометр дифрактометра либо рентгеновские камеры на специальных столиках (располагается на плите оперативного стола);

– *высоковольтный трансформатор* – высоковольтный источник питания рентгеновской трубки (помещен в бак с высоковольтным трансформаторным маслом);

– *трансформаторы накала рентгеновской трубки* – трансформаторы понижающего типа (110/2 В). Отличаются от обычных трансформаторов высокой изоляцией первичной обмотки от вторичной, т.е. вторичная обмотка в случае присоединения к катоду рентгеновской трубки находится под высоким напряжением (помещен в общий бак с высоковольтным);

– *пульт управления*, на котором размещаются автотрансформатор со ступенчатой и плавной регулировкой числа витков, выключатель высокого напряжения, реостаты накала рентгеновской трубки, контрольные приборы (вольтметр и амперметр). Первые три узла в современных аппаратах объединены в один, представляющий собой высоковольтный источник питания;

– *дифрактометрический узел, счетно-регистрирующее и управляющее устройство* (для дифрактометров).

В рентгеновском дифрактометре регистрация дифракционной картины производится при помощи различных счетчиков квантов рентгеновского излучения. Зафиксированная таким образом зависимость интенсивности рассеяния от угла дифракции называется *дифрактограммой*, а методы, реализующие такую регистрацию – *дифрактометрическими*.

Дифрактограмма позволяет просто определить угловое положение интерференционных максимумов и измерять интенсивность в любой точке дифракционной картины.

Регистрация дифракционной картины с применением счетчиков имеет ряд преимуществ по сравнению с фоторегистратией: быстрота получения рентгенограмм и более простой их расчет, возможность простого и точного определения интегральной интенсивности линий и диффузного фона, более точное и быстрое определение ориентировки монокристаллов, построение количественных полюсных фигур. Поэтому дифрактометры получили широкое распространение.

Рентгеновская дифрактометрия применяется для анализа кристаллической структуры и фазового анализа (измерение интегральной интенсивности линий и точное определение их углового положения), нарушений кристаллической структуры (изучение профиля и интенсивности диффузного фона), количественного анализа текстуры, быстрого определения ориентировки срезов монокристаллов и др.

Дифрактометр рентгеновский (ДРОН) – распространенный отечественный дифрактометр общего назначения. Рентгеновский дифрактометр обязательно должен содержать три основных узла:

- высоковольтный источник питания (или генераторное устройство);
- дифрактометрический узел;
- счетно-регистрирующее и управляющее устройство.

Современные модели ДРОН-7 и ДРОН-8 (рис. 5.5) имеют современные компактные генераторные устройства, которые являются импульсными источниками питания с высоковольтным трансформатором и диодным умножителем.

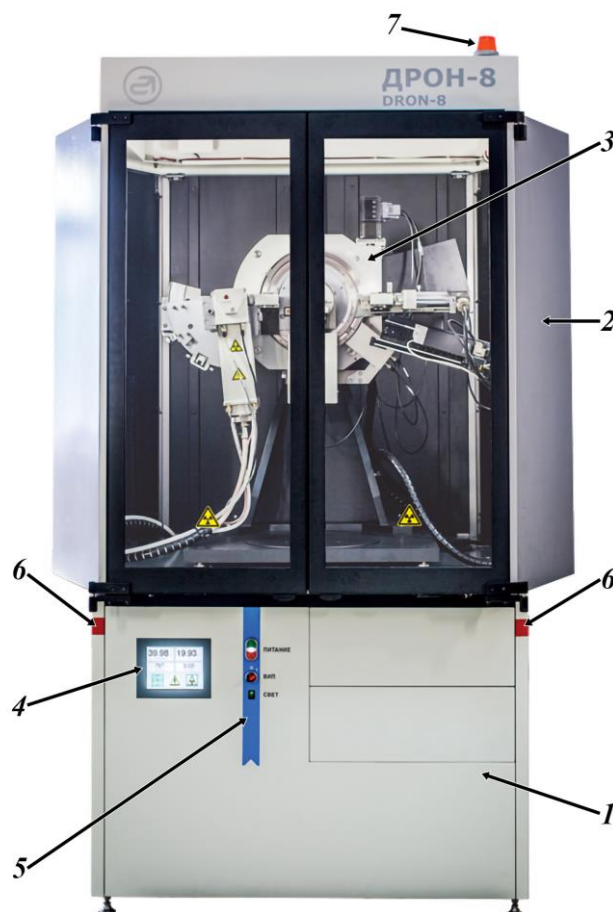


Рисунок 5.5 – Дифрактометр ДРОН-8: 1 – стойка питания и управления; 2 – защита; 3 – стойка дифрактометрическая с вертикальным гониометром; 4 – индикационный экран; 5 – панель включения дифрактометра; 6 – кнопки аварийной остановки; 7 – индикатор высоковольтного режима

Дифрактометрический узел состоит из рентгеновской трубки в защитном кожухе и гониометра с блоком детектирования (счетчиком). *Рентгеновский гониометр* – это устройство для отсчета углов поворота образца и детектора по отношению к первичному пучку рентгеновских лучей. Он обеспечивает синхронный поворот образца и счетчика вокруг общей оси с требуемыми угловыми скоростями и их отдельный поворот вокруг той же оси от электромоторов или вручную.

В ДРОН используются гониометрические устройства ГУР-8 или ГУР-9 (рис. 5.6). Гониометр обеспечивает угловые повороты закрепленных в нем образца и детектора. Вращение образца возможно вместе с детектором автоматически и отдельно то детектора вручную. Скорость движения детектора

предусмотрена в диапазоне $1/32, 1/16, \dots, 8, 16^\circ/\text{мин}$ и выбирается при помощи редуктора гониометра. На экране гониометра отображаются лимбы, по которым производится отсчет углов положения счетчика (или образца).

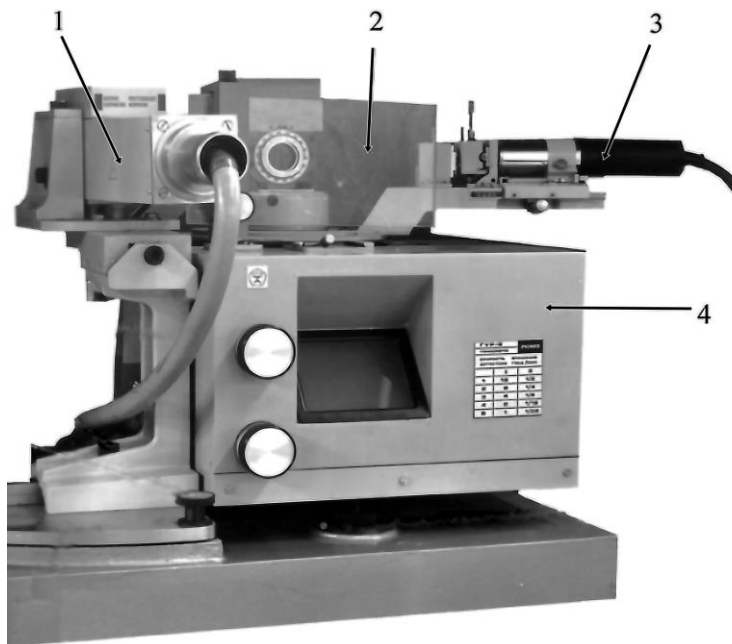


Рисунок 5.6 – Стойка дифрактометрическая: 1 – защитный кожух, 2 – защитное стекло, 3 – блок детектирования, 4 – гониометр

Перед проведением измерения на дифрактометре необходимо отъюстировать гониометр. Юстировка прибора предполагает максимальное пропускание пучка рентгеновских лучей от фокуса трубки через узкие щели ($0,05 \dots 0,1$ мм) и ось гониометра при нулевом положении счетчика и равенстве расстояний между компонентами системы «фокус трубки – ось гониометра – приемная щель счетчика». При этом:

- фокус рентгеновской трубки находится на окружности, по которой перемещается аналитическая щель, а центр лежит на оси вращения гониометра;
- *нулевая линия* (линия, соединяющая середину фокуса рентгеновской трубки и ось вращения гониометра) проходит через середину аналитической щели при установке детектора в положение «0»;
- в положении «0» детектора плоскость образца должна совпадать с нулевой линией и осью вращения гониометра;
- расходящийся первичный пучок рентгеновских лучей должен одинаково омывать справа и слева ось вращения гониометра;
- первичный пучок рентгеновских лучей лежит в плоскости движения аналитической щели.

Счетно-регистрирующее и управляющее устройство выполняет функции регистрации и усиления импульсов напряжения, которые вырабатывает детектор при попадании в него каждого кванта рентгеновского излучения.

Детектор – устройство, которое регистрирует интенсивность и направление (угол рассеяния) дифрагированных рентгеновских лучей на кристаллической решётке образца. После усиления импульсов напряжения

выделяются импульсы определенной амплитуды, нормализуются и направляются либо в измеритель скорости счета (аналоговый вывод), сигнал с которого подается на электронный самопишущий потенциометр, либо в устройство вывода цифровой информации на цифropечатающее устройство, либо в компьютер.

Детектор дифрактометра преобразует энергию кванта, попавшего в детектор ионизирующего излучения, в электрический сигнал. В современных дифрактометрах для регистрации квантов применяются сцинтилляционный, газовый (пропорциональный) и полупроводниковый детекторы. В счетчиках амплитуда импульса напряжения на выходе пропорциональна энергии рентгеновского кванта, что позволяет проводить выделение квантов требуемой длины волны.

Основные характеристики счетчиков:

- *эффективность* – отношение числа сосчитанных квантов к числу квантов, попавших во входное окно;
- *мертвое время* – время, в течение которого счетчик, который зарегистрировал квант, нечувствителен к следующему кванту;
- *собственный фон* – нижний порог определяемой интенсивности;
- *амплитудное разрешение* – способность счетчика различать близкие по интенсивности сцинтилляции.

Усилитель – устройство, которое увеличивает амплитуды сигналов до уровня, необходимого для работы других блоков. Линейно усиливаются входные сигналы с амплитудой от 2 до 250 мВ отрицательной полярности. Есть функция ступенчатого изменения коэффициента усиления. Уровень шумов на выходе усилителя, приведенный к входу, не более 150 мкВ.

Одноканальный дискриминатор – устройство для амплитудного анализа спектра сигналов и исключения побочных лежащих за пределами выбранного окна (рис. 5.7). Энергетический спектр рентгеновских квантов можно условно разделить на длинноволновую часть, характеристическое излучение и коротковолновую часть флуоресцентного и белого излучений.

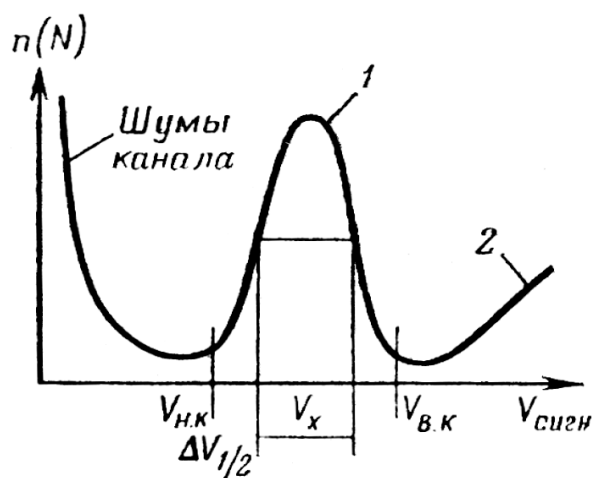


Рисунок 5.7 – Распределение сигналов детектора по амплитудам: 1, 2 – сигналы, которые соответствуют характеристическому и коротковолновому белому излучению, соответственно

Шумы фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) или усилителя обычно имеют меньшую амплитуду в сравнении с рабочим сигналом. Дискриминатор селективирует сигналы по их амплитуде и пропускает дальше только те, которые соответствуют заданному критерию уровня, и отсекает все остальные (шум, помехи, ложные срабатывания). Это позволяет частично очистить регистрируемую дифракционную картину от помех.

Окно – пропускаемый диапазон энергий сигналов, регулируемый в определенных пределах. Сужение окна приводит к улучшению «очистки» спектра. Оптимальные положения и ширина окна подбираются экспериментально.

Регистратор – устройство, предназначенное для регистрации интенсивности дифракционной картины. Измеряемая интенсивность скоростью счета импульсов подвергается усреднению в течение интервала времени, определяемого постоянной времени интегрирующей RC -цепи, где R соответствует сопротивлению, а C – ёмкости.

Фиксация данных осуществляется посредством электронного потенциометра с диаграммной лентой в условиях синхронного и непрерывного вращения детектора и держателя образца вокруг оси гониометра. Угловая скорость вращения регулируется в диапазоне от 0,5 до 16 градусов в минуту при строгом соблюдении соотношения скоростей 1:2 между образцом и детектором.

Амплитуда отклонения пишущего узла потенциометра пропорциональна количеству рентгеновских квантов, регистрируемых счетчиком в течение временного окна интегрирования τ . Калибровка системы позволяет изменять цену деления шкалы потенциометра, что обеспечивает регулировку чувствительности и соответственно – регистрируемого количества квантов в секунду.

Дифрактограмма записывается на диаграммную бумагу благодаря равномерному движению ленты под пишущим элементом. Процесс регистрации осуществляется в координатной системе $N(2\theta)$, где по оси ординат откладывается интенсивность, а по оси абсцисс – угол дифракции. Описанная методика относится к классу *непрерывных* методов регистрации дифракционных данных.

При компьютерном управлении процессом регистрации держатель образца и счетчик синхронно поворачиваются вокруг оси гониометра на определенный угловой шаг $\Delta 2\theta$. После выполнения поворота движение прекращается, и система осуществляет детектирование излучения одним из двух методов: либо фиксирует количество квантов N в течение постоянного временного интервала (метод $\tau = \text{const}$), либо измеряет время τ , необходимое для регистрации заранее заданного числа квантов (метод $N = \text{const}$).

Полученные в каждой точке измерения $2\theta_i$ данные (количество зарегистрированных квантов N и соответствующее значение угла дифракции $2\theta_i$) передаются в центральное процессорное устройство или компьютер для обработки и хранения. После завершения измерения и передачи данных блок

управления генерирует команду для двигателя гониометра, который выполняет следующий угловой шаг $\Delta 2\theta$.

Процесс измерения начинается с начального угла $2\theta_n$ и циклически повторяется до достижения конечного угла $2\theta_k$, заданного в параметрах эксперимента. По завершении сканирования в заданном угловом диапазоне процесс измерения автоматически прекращается. Данная методика регистрации дифракционной картины известна как *шаговое сканирование* или *точечная регистрация данных*.

Для обеспечения корректной работы счетно-регистрирующего комплекса дифрактометра требуется точный подбор, настройка и регулярный мониторинг ключевых параметров, включая рабочее напряжение детектора, коэффициент усиления сигнала, а также положение и ширину окна одноканального анализатора. При работе на дифрактометрах серии ДРОН настройку эксплуатационных параметров рекомендуется проводить с использованием характеристического излучения. Для этого необходимо разместить в держателе образца гониометра плоский монокристалл (например, кварц или германий), определить его отражающее положение и отрегулировать входное окно счетчика таким образом, чтобы обеспечить попадание дифрагированных лучей в детектор квантов.

Для определения оптимального рабочего напряжения сцинтилляционного счетчика строится зависимость скорости счета от подаваемого напряжения. На полученной кривой участок со стабильными показателями (плато) соответствует оптимальному режиму работы детектора. Рабочее напряжение выбирается в пределах этого плато (рис. 5.8).

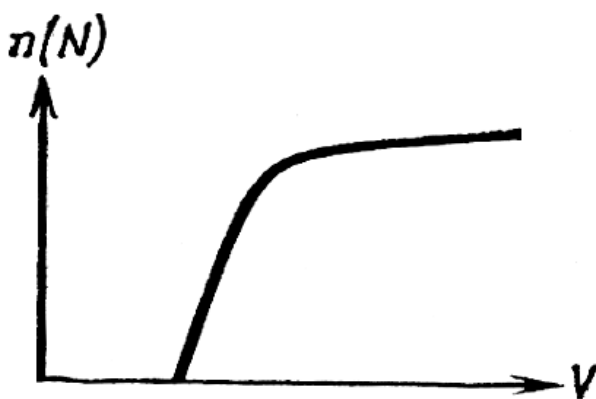


Рисунок 5.8 – Счетная характеристика детектора

Для точной настройки напряжения дополнительно учитывается амплитудное разрешение детектора. При этом интенсивность падающего пучка снижают до уровня, при котором скорость счета не превышает $2 \cdot 10^3 \dots 8 \cdot 10^3$ импульсов в секунду. По снятой кривой амплитудного распределения уточняют значение рабочего напряжения, обеспечивающее наилучшие характеристики детектора при помощи формулы

$$\eta = \frac{\Delta V_{1/2}}{V_x}, \quad (5.3)$$

где $\Delta V_{1/2}$ – ширина пика, найденная на половине высоты; V_x – положение пика, определяют амплитудное разрешение.

Для серии K_α излучения меди Си для сцинтилляционного счетчика $\eta = 50\%$, для пропорционального – $\eta = 20\%$. Определив амплитудное разрешение для нескольких напряжений детектора из области плато, выбирают рабочим то напряжение, которое соответствует меньшему значению η .

При снятии амплитудного распределения необходимо контролировать, чтобы коэффициент усиления не был чрезмерно большим; фотопик, соответствующий квантам характеристического излучения, не должен оказаться на краю линейной части шкалы выходного сигнала усилителя.

Распределение сигналов по амплитудам при выбранном рабочем напряжении позволяет выбрать коэффициент усиления и напряжения дискриминаторов нижнего $V_{н.к.}$ и верхнего $V_{в.к.}$ каналов. Выбор значений $V_{н.к.}$ и $V_{в.к.}$ должен обеспечить пропускание максимального количества квантов характеристического излучения. На практике пик характеристического излучения обычно накладывается флуоресцентное излучение. Поэтому, уменьшая ширину окна со стороны мешающих сигналов, можно существенно улучшить отношение полезный сигнал/шум.

В рентгеноструктурном анализе важной задачей является получение интерференционных линий с максимально достижимой шириной. В дифрактометрических системах фокусировка рентгеновского излучения осуществляется относительно фокусного пятна трубки, вследствие чего ширина входных щелей при трубке не оказывает существенного влияния на результирующую ширину линии при условии превышения размера щели над размером фокуса. Экспериментально установлено, что увеличение ширины щелевой диафрагмы при трубке от 0,25 до 2 мм вызывает лишь незначительное расширение дифракционных линий.

Существенное воздействие на ширину регистрируемых линий оказывает геометрия приемной щели детектора, причем ширина щели оказывает большее влияние, чем ее высота. Расширение щелевого зазора детектора от 0,1 до 2 мм может приводить к многократному увеличению ширины дифракционных пиков.

На основании указанных закономерностей рекомендуется устанавливать узкие щелевые диафрагмы на детекторе (0,1...0,25 мм) при сохранении относительно широких щелей при трубке (до 2 мм). Благодаря значительной площади облучения образца даже при минимальной ширине приемной щели обеспечивается достаточная интенсивность сигнала за счет большого числа регистрируемых импульсов. В случаях недостаточной интенсивности дифракционных линий ширину приемной щели допускается увеличивать до 0,5 мм для оптимизации соотношения «интенсивность-разрешение».

При проведении рентгеноструктурных исследований методом получения общей дифракционной картины в режиме непрерывной регистрации допускается перемещение счетчика импульсов с повышенной угловой скоростью (2...4°/мин). При использовании точечного метода регистрации, в

том числе с применением компьютерных систем, применяется сокращенное время экспозиции в каждой отдельной точке.

Для детального анализа слабоинтенсивных интерференционных максимумов и точного определения углового положения дифракционных линий требуется снижение угловой скорости вращения счетчика до $0,5 \dots 1^\circ/\text{мин}$. В компьютерных системах регистрации это эквивалентно увеличению времени измерения в каждой точке, что обеспечивает необходимое накопление статистики и повышение точности определения параметров дифракционной картины.

Выбор режима сканирования таким образом представляет собой оптимизационную задачу между скоростью получения данных и точностью их интерпретации, где высокая скорость сканирования применяется для общей оценки, а медленная – для прецизионных измерений.

Вопросы для самоконтроля:

1. Назовите основные элементы конструкции рентгеновской трубки.
2. Почему в качестве материала анода используют материалы с большим атомным числом?
3. Благодаря каким физическим свойствам медь получила наибольшее распространение в качестве материала зеркала анода рентгеновской трубки?
4. Какие два вида рентгеновского излучения генерируются в процессе работы трубки? Какой из видов этих излучений играет основную роль в рентгеноструктурных исследованиях?
5. Каково назначение гониометра в аппаратах для рентгеноструктурного анализа?
6. Какие виды охлаждения рентгеновских трубок используются в современных рентгеновских аппаратах? Чем вызвана необходимость их охлаждения?

ЧАСТЬ 2. РЕЗОНАНСНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ТЕМА 6. МЕТОД ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

6.1 Физические основы явления ядерного магнитного резонанса, его условие

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) – резонансное поглощение или излучение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым магнитным спином во внешнем магнитном поле, на резонансной частоте ν , обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер (рис. 6.3, б). Данное явление открыто независимо друг от друга Феликсом Блохом из Стэнфорда, а также Эдвардом Парселлом и Робертом Паундом из Гарварда, которые впервые наблюдали сигнал ЯМР на протонах.

Физическая природа данного явления состоит в том, что ядра некоторых элементов, содержащие нечетное число протонов или нейтронов, несимметричны и могут быть представлены в виде микроскопических вращающихся магнитов. Попадая в магнитное поле, такие ядра ведут себя подобно волчку в поле тяготения – они начинают *прецессировать*. Эта прецессия характеризуется угловым (механическим) моментом \mathbf{J} и приводит к возникновению магнитного момента $\boldsymbol{\mu}$.

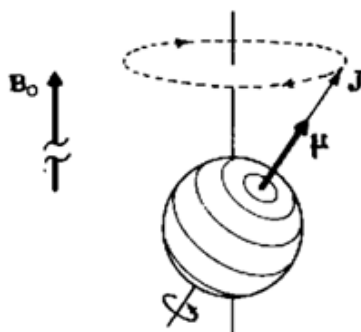


Рисунок 6.1 – Атом с нечетным числом нуклонов в магнитном поле

Возникновение механического момента вызвано движением электрона в атоме по круговой орбите, вследствие чего возникает круговой ток \mathbf{I} . Величина механического момента

$$\mathbf{J} = m \cdot [\mathbf{v} \times \mathbf{r}] = \hbar \cdot \mathbf{I}, \quad (6.1)$$

где m – масса электрона.

Круговой ток \mathbf{I} , в свою очередь, порождает магнитный момент атома, равный по величине

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \cdot \hbar \cdot \mathbf{I}, \quad (6.2)$$

где γ – гиромагнитное отношение.

Таким образом, несимметричные атомы представляет собой систему, обладающую механическим \mathbf{J} и магнитным $\boldsymbol{\mu}$ моментами, которая называется *свободным спином*. В основе явления ядерного магнитного резонанса лежат магнитные свойства атомных ядер, состоящих из нуклонов с полуцелым спином: $1/2$, $3/2$, $5/2$ и т.д. Ядра с четным массовым и зарядовым числами

(четно-четные ядра) не обладают магнитным моментом, тогда как для всех прочих ядер магнитный момент отличен от нуля.

Как следует из сравнения формул (6.1) и (6.2), механический и магнитный моменты свободного спина связаны линейной зависимостью с коэффициентом пропорциональности в виде гиромагнитного соотношения γ

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \cdot \mathbf{J}, \quad (6.3)$$

при этом величина гиромагнитного соотношения определяется формулой

$$\gamma = -\frac{e}{2m}, \quad (6.4)$$

где $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона.

Величины $\boldsymbol{\mu}$ и \mathbf{J} для атомных ядер квантованы, то есть принимают только разрешённые или собственные значения, определяемые соотношением

$$J = \frac{\hbar}{2\pi} \cdot m_l, \quad (6.5)$$

где m_l – магнитное квантовое число, которое может принимать значения

$$m_l = l, l-1, \dots, -l,$$

где l – спиновое квантовое число.

Имеющее магнитный момент ядро может находиться в одном из $2l+1$ спиновых состояний):

- при $l = 1/2$ возможны две ориентации ($-1/2$ и $+1/2$);
- при $l = 1$ возможны три ориентации ($-1, 0, +1$);
- при $l = 3/2$ возможны четыре ориентации ($-3/2, -1/2, +1/2, +3/2$).

Все ядра с нечетными массовыми числами, а также ядра, имеющие нечетное число протонов и нейтронов, обладают магнитным моментом $\boldsymbol{\mu} \neq 0$. В первом случае m_l принимает полуцелые значения ($1/2, 3/2, 5/2\dots$), во втором – целые ($1, 2, 3\dots$). Наиболее важными для спектроскопии ЯМР являются следующие ядра: ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P ($l = 1/2$); ^2H , ^{14}N ($l = 1$); ^{11}B , ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{79}Br , ^{81}Br ($l = 3/2$).

Основная задача ядерного магнетизма состоит в описании поведения свободного спина в однородном магнитном поле. Поведение ядерного магнитного момента во внешнем магнитном поле может быть описано с точки зрения классической и квантовой механики.

Согласно положениям классической механики, на магнитный момент $\boldsymbol{\mu}$, помещенный во внешнее магнитное поле \mathbf{H} , действует вращательный момент

$$\mathbf{C} = [\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}], \quad (6.6)$$

который, в свою очередь, равен скорости изменения механического момента:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma \cdot \hbar \cdot \frac{d\mathbf{l}}{dt} = \gamma \cdot [\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}], \quad (6.7)$$

В качестве характеристики магнитного поля атома вместо его напряженности также может быть использована магнитная индукция \mathbf{B}_0

$$\mathbf{B}_0 = \mu \cdot \mu_0 \cdot \mathbf{H}, \quad (6.8)$$

где μ – магнитная проницаемость среды (для вакуума $\mu = 1$); $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнитная постоянная.

Таким образом, отдельное ядро имеет магнитный момент, который прецессирует с некоторой частотой вокруг направления поля. Эта частота называется *ларморовой частотой* ядра ω

$$\omega = \frac{\gamma \cdot B_0}{2\pi}. \quad (6.9)$$

Для переориентации ядер необходимо приложение внешнего магнитного поля B_1 , перпендикулярного к магнитному полю кругового тока B_0 (рис. 6.2, а). При выключении этого поля (рис. 6.2, б) протоны ядра возвращаются в прежнее положение прецессии. Время, в течение которого происходит процесс установления прецессии ядер, называется *временем релаксации*.

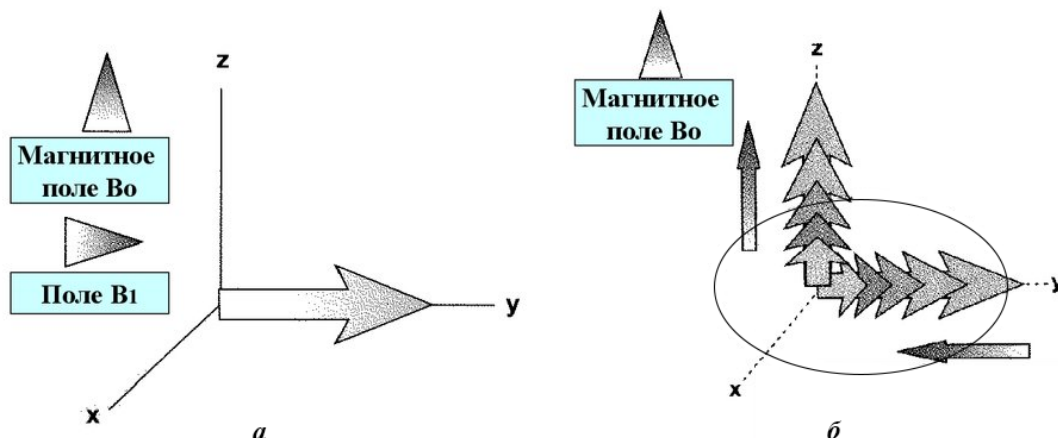


Рисунок 6.2 – Механизм ядерного магнитного резонанса

С точки зрения квантовой механики наблюдение ядерного магнитного резонанса возможно, если сообщить ядру определенную энергию и перевести его с одного энергетического уровня на другой, более высокий энергетический уровень (рис. 6.3, а).

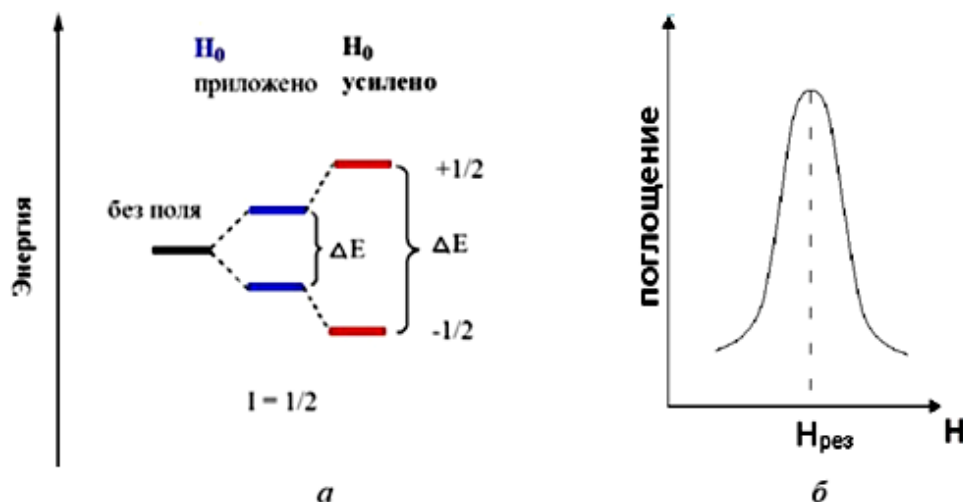


Рисунок 6.3 – Ядерный магнитный резонанс: а – схема уровней и перехода ядра при резонансе; б – кривая резонансного поглощения энергии

Значение ΔE зависит от молекулярного окружения возбуждаемого ядра, поэтому имеется возможность связать величину ΔE со строением молекулы и в конечном итоге определить ее структуру.

Ширина линий в спектре ядерного магнитного резонанса обусловлена принципом неопределенности

$$\Delta E \cdot \Delta t = \frac{h}{2\pi}, \quad \Delta E = h \cdot \Delta \nu \rightarrow \Delta \nu = \frac{1}{2\pi \cdot \Delta t}. \quad (6.10)$$

Узкой линии ($\Delta \nu = 1$ Гц) соответствует время жизни $\Delta t \sim 0,16$ с. При меньшем времени жизни спинового состояния линия резонансного сигнала уширяется.

6.2 Спин-спиновое взаимодействие ядер, его природа и особенности

Ядерный магнитный резонанс дает возможность определять не только число различных типов протонов в молекуле органического соединения, но также и их взаимное расположение, то есть химическое строение вещества. Это оказывается возможным благодаря явлению *спин-спинового взаимодействия*, которое проявляется в виде сверхтонкого расщепления линий в спектре ЯМР на компоненты.

Как известно из квантовой механики, спин протона практически равновероятно имеет значения $+1/2$ и $-1/2$. На магнитное экранирование каждого данного протона оказывает влияние спин соседнего протона, который может быть различен и поэтому дает два различающихся поля: одно увеличенное, другое – уменьшенное. С удалением ядер друг от друга эффект резко падает. Влияние на магнитное экранирование протона спина другого неэквивалентного протона, расположенного при соседнем атоме, и называется *спин-спиновым взаимодействием*.

Наиболее простым спектром ЯМР, состоящим из одного сигнала, обладают молекулы, все магнитные ядра которых эквивалентны. Они не содержат магнитных ядер другого изотопа, поэтому в них не наблюдается никакого расщепления, поскольку эквивалентные ядра не поглощают энергию независимо одно от другого (рис. 6.4, а).

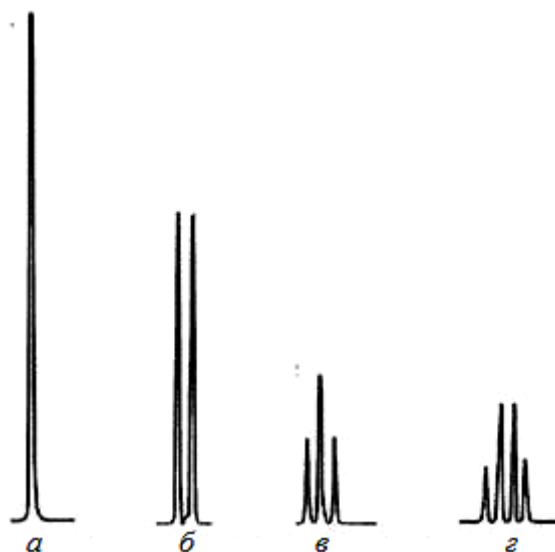


Рисунок 6.4 – Пример расщепления линий в спектре ЯМР: а – синглет; б – дублет; в – триплет; г – квадруплет

Расщепления за счет спин-спинового взаимодействия проявляются в спектре ядерного магнитного резонанса только если взаимодействующие ядра химически неэквивалентны (рис. 6.4, б–г).

Сущность спин-спинового взаимодействия заключается в том, что каждое ядро «чувствует», сколько других магнитных ядер находится в молекуле рядом с ним в его ближайшем окружении. Через электроны связи оно получает информацию об ориентации соседнего ядра в виде некоторой составляющей магнитного поля атома, которая накладывается на внешнее магнитное поле.

Для определения относительных интенсивностей линий в любом мультиплете для ядер со спином $I = 1/2$ удобно использовать треугольник Паскаля (табл. 6.1).

Таблица 6.1 – Типы мультиплетов для ядер со спином $I = 1/2$

Число соседних ядер	Относительные интенсивности линий	Название и общепринятое обозначение мультиплета
0	1	синглет, s
1	1 1	дублет, d
2	1 2 1	триплет, t
3	1 3 3 1	квартет, q
4	1 4 6 4 1	квинтет, p
5	1 5 10 10 5 1	секстет, –
6	1 6 15 20 15 6 1	септет, –
7	1 7 21 35 35 21 7 1	октет, –

Таким образом, вследствие непрямого спин-спинового взаимодействия каждое из ядер «знает», в каком спиновом состоянии находится другое магнитное ядро, причем передатчиком информации служат связующие электроны. Именно поэтому спиновая плотность электрона, обеспечивающего такую связь ядер, должна отличаться от нуля, что возможно только в случае электронов, имеющих s -характер.

Расстояние между компонентами мультиплета, образовавшегося в результате спин-спинового взаимодействия, не зависит от напряженности внешнего магнитного поля. Ее называют *константой спин-спинового взаимодействия* (КССВ) и обозначают буквой J , а ее единицей измерения являются герцы (Гц).

Чтобы вычислить КССВ, необходимо знать рабочую частоту прибора, на котором записан обрабатываемый спектр, но при этом сама величина КССВ не зависит от рабочей частоты прибора, на котором измерен спектр. КССВ характеризует степень взаимодействия между ядрами, это внутренняя характеристика системы. Это факт, в частности, позволяет отличить два синглета от дублета, записав спектр при двух различных радиочастотах. Если интервал в герцах между двумя линиями не изменился, то сигнал представляет собой дублет.

В то же время, величина КССВ зависит от относительного расположения взаимодействующих ядер и числа разделяющих их связей. Спин-спиновое взаимодействие обычно не наблюдается между протонами, разделенными более чем тремя простыми связями. При наличии на пути взаимодействия кратных связей, общее число связей, через которые может наблюдаться спин-спиновое взаимодействие, возрастает.

Энергия спин-спинового взаимодействия между ядрами A и X пропорциональна скалярному произведению их ядерных спиновых моментов μ_A и μ_X , и ее можно записать в следующем виде

$$E = J_{AX} \cdot I_A \cdot I_X, \quad (6.11)$$

где I_A и I_X – ядерные спиновые векторы взаимодействующих ядер, пропорциональные их магнитным моментам μ ; J_{AX} – константа спин-спинового взаимодействия между ядрами A и X .

Легко интерпретируемые спектры ядерного магнитного резонанса наблюдаются, если сигналы протонов находятся на значительном удалении друг от друга – то есть, если соотношение $\Delta\nu/J$ составляет 10 или более. Тогда наблюдаются так называемые спектры первого порядка. Очевидный путь увеличения величины $\Delta\nu/J$ – это увеличение рабочей частоты спектрометра.

6.3 Метод двойного резонанса

Чем больше магнитных ядер содержит исследуемое вещество, тем больше структурной информации можно извлечь из его спектров ядерного магнитного резонанса. Однако спектры спиновых систем, содержащих пять и более неэквивалентных ядер, являются настолько сложными, что в них трудно разобраться традиционным методом ЯМР.

Двойной ядерный магнитный резонанс (ДЯМР) – это метод, при котором переходы между энергетическими уровнями ядерной спиновой системы измеряются в присутствии двух или более переменных магнитных полей.

Данный метод стал одним из важнейших в спектроскопии ЯМР, поскольку с его помощью можно: расшифровывать сложные спектры; находить скрытые и слабые резонансы; определять относительные знаки констант спин-спинового взаимодействия, а также проводить стереохимические или кинетические исследования.

Наиболее распространены три разновидности экспериментов по методу двойного ядерного магнитного резонанса:

1. *Спиновая развязка* – это метод двойного резонанса, который используется для подавления спин-спинового взаимодействия между двумя взаимодействующими ядрами. Образец облучают радиочастотой, которая соответствует резонансной частоте одного из ядер. В результате в спектре не наблюдается сигнал облучаемого протона, но упрощаются другие сигналы.

Существует два вида спиновой развязки:

– *полная* – изменяются все энергетические уровни, связанные с данным ядром: в спектре пропадает сигнал облучаемого ядра и изменяются мультиплетности сигналов других связанных с ним ядер;

– *селективная* – изменяется лишь часть энергетических уровней системы, связанной с облученным ядром. Селективно подавляется спин-спиновое взаимодействие между двумя взаимодействующими ядрами, что упрощает спектр, облегчая анализ взаимосвязей между ядрами.

2. *Гетероядерный двойной резонанс* – метод в спектроскопии ядерного магнитного резонанса, который селективно подавляет связь с одним типом ядра при наблюдении сигнала ЯМР от другого ядра (рис. 6.5). Это упрощает спектр и облегчает его интерпретацию, облегчая анализ взаимосвязей между различными ядрами. Данный метод позволяет существенно упростить спектры соединений, содержащих магнитные ядра ^{19}F , ^{10}B , ^{11}B , ^{14}N , ^2D , ^{31}P и др.).

Образец облучают радиочастотой, соответствующей резонансной частоте одного из ядер, что устраняет спин-спиновое взаимодействие между двумя взаимодействующими ядрами. В результате сигнал облучаемого ядра не наблюдается и упрощаются другие сигналы из-за исчезновения спин-спинового взаимодействия с облученным ядром.

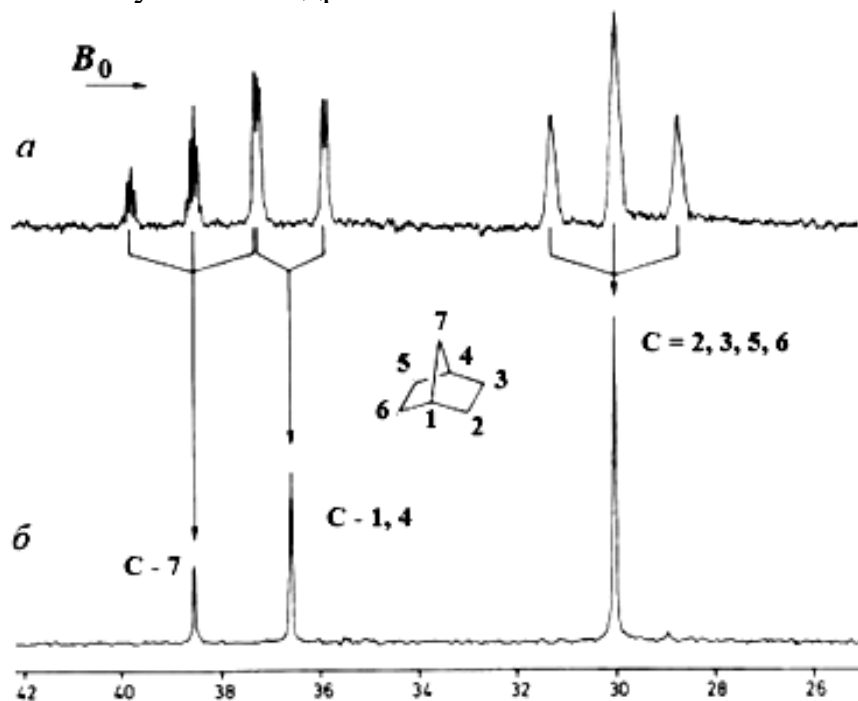


Рисунок 6.5 – Спектры резонансного поглощения атома ^{13}C : *а* – метод ЯМР; *б* – метод двойного гетероядерного магнитного резонанса

Эксперименты по двойному резонансу требуют высокой квалификации исследователя, поскольку результат двойного резонанса в существенной степени зависит от амплитуды второго радиочастотного поля. В экспериментах по *спиновой развязке* она должна быть достаточно большой, чтобы полностью «насытить» облучаемый сигнал, но при этом столь малой, чтобы не затрагивались другие сигналы спектра.

В экспериментах по *гетероядерному двойному резонансу* мощность радиочастотного поля обычно выбирают очень большой. Но в некоторых экспериментах по двойному резонансу, напротив, используются очень слабые радиочастотные поля. Например, при *селективной спиновой развязке* можно так

выбрать мощность второго радиочастотного поля, чтобы затрагивалась лишь часть линий мультиплета или даже только одна из линий. Такие эксперименты позволяют определять знаки КССВ в слабо связанных системах.

Эксперименты по двойному резонансу очень широко используются при анализе спектров ЯМР высокого разрешения для того, чтобы в спектрах многоспиновых систем установить всю цепочку спин-спиновых связей.

6.4 Блок-схема спектрометра ЯМР, типы спектрометров

Спектрометры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) классифицируют по разным параметрам: по конструкции, принципу работы, разрешающей способности и области применения. Граница между типами условна, часто характеристики приборов высокого и низкого разрешения объединяют в одном универсальном приборе.

По конструкции спектрометры ЯМР бывают следующих типов:

1. *Непрерывного действия* – излучают непрерывный радиочастотный сигнал, а резонансные частоты определяются путем сканирования магнитного поля. Ключевыми компонентами таких спектрометров являются магнит, источник радиочастотного излучения и система обнаружения.

2. *С преобразованием Фурье* – используют импульсный радиочастотный сигнал для возбуждения образца, а результирующий сигнал спада свободной индукции обрабатывается с использованием преобразования Фурье для получения спектра ЯМР. Основные компоненты спектрометра данного типа – сверхпроводящий магнит, система радиочастотных импульсов и система сбора данных.

По принципу работы различают следующие типы спектрометров:

1. *Стационарные* – резонанс находится изменением (развёрткой) одного из параметров (частота или величина магнитного поля) при фиксировании другого.

2. *Импульсные* – при постоянном внешнем поле образец облучают коротким высокочастотным импульсом, при котором возбуждаются все соответствующие переходы ЯМР, дающие отклик – сигнал спада свободной индукции. Фурье-преобразование этого сигнала даёт обычный спектр ЯМР.

По разрешающей способности выделяют:

1. *Спектрометры высокого разрешения* – имеют малую относительную неоднородность постоянного магнитного поля, что позволяет применять двумерную Фурье-спектроскопию, с помощью которой изучают сложные связанные подсистемы ядерных спинов, обычные одномерные спектры которых сложно интерпретировать из-за большого числа близко стоящих линий.

2. *Спектрометры низкого разрешения* – дают более широкие пики, которые могут перекрывать друг друга, что вызывает проблемы при разрешении сложных структур.

По области применения спектрометры ЯМР делятся на:

1. *Приборы для химического анализа* – это приборы с большим полем действия, которые обеспечивают разрешение для определения структуры

сложных молекул. Достаточно дешевые, надежные и универсальные приборы со средним и низким полем действия обладают достаточной чувствительностью и разрешением для мониторинга реакций и анализа качества.

2. *Приборы для исследования образцов в твёрдой фазе* – предназначены для исследования кристаллов, порошков, слабоупорядоченных сред и материалов, аморфных сред, наноструктур (цеолитов, силикатов).

Независимо от конструкции и области использования, спектрометры ЯМР содержат следующие основные элементы:

- магнит, создающий поляризующее ядерную спин-систему – магнитное поле с индукцией B_0 (напряженностью H_0);
- передатчик, создающий зондирующее поле B_1 ;
- датчик, в котором под воздействием B_0 и B_1 в образце возникает сигнал ядерного магнитного резонанса;
- приемник, усиливающий этот сигнал;
- систему регистрации (самописец, магнитная запись, осциллоскоп и т.д.);
- устройства обработки информации (интегратор, многоканальный накопитель спектров);
- систему стабилизации резонансных условий;
- систему термостатирования образца;
- передатчик, создающий поле B_2 для двойных резонансов;
- систему программирования регистрации ЯМР:
 - для спин-спектрометра – развертку поля B_0 или частоты ν_0 в заданном интервале с необходимой скоростью, требуемой числом реализаций спектра;
 - для импульсных спектрометров – выбор числа, амплитуды и длительностей зондирующих импульсов, времени отслеживания каждой точки и числа точек интерферограммы, времени повторения интерферограммы, числа циклов накопления интерферограммы;
 - системы коррекции магнитного поля.

Простейшая функциональная схема для наблюдения сигналов ЯМР приведена рис. 6.6. Катушка индуктивности с исследуемым образцом помещается в зазор магнита или в другой источник постоянного магнитного поля B_0 и ориентируется таким образом, чтобы ее ось, а следовательно, и вектор переменного поля B_1 были перпендикулярны направлению вектора поля B_0 .

Переменное поле B_1 создается в катушке, питаемой от генератора высокочастотного напряжения (рис. 6.6). Частота переменного радиочастотного поля измеряется частотомером, а для изменения величины постоянного магнитного поля B_0 используются специальные электромагнитные обмотки (модуляционные катушки), в которых индукция магнитного поля изменяется при подключении синусоидального напряжения, вырабатываемого генератором низкой частоты. Таким образом, дважды за период осуществляется прохождение через условия резонанса. С помощью того же генератора низкой частоты осуществляется также горизонтальная развертка сигнала на экране

осциллографа. Поскольку сигнал ЯМР достигает максимума дважды за один период синусоидальной развертки, то для совмещения двух сигналов на экране используется фазовращатель.

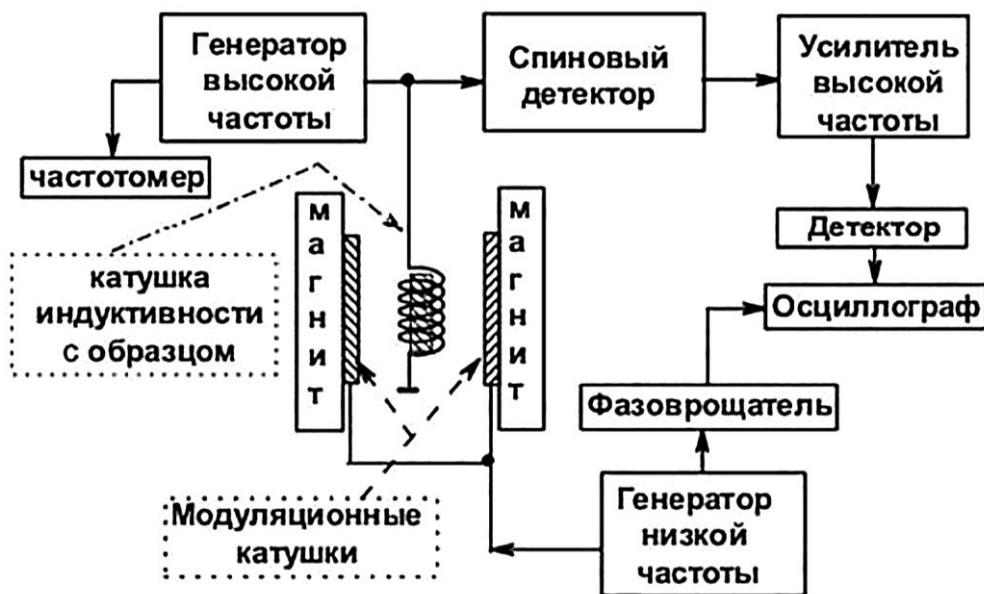


Рисунок 6.6 – Блок-схема простейшего спектрометра ЯМР

Главной частью устройства является спиновый детектор, в котором происходит преобразование энергии квантовых переходов между подуровнями ядерной подсистемы в радиочастотные сигналы. Спиновые детекторы содержат колебательный контур, в состав которого входит катушка индуктивности с помещенным в нее образцом. Полученные с спиновом детекторе радиочастотные сигналы усиливаются усилителем высокой частоты, детектируются детектором и подаются на регистратор (осциллограф или ЭВМ).

Импульсный когерентный спектрометр предназначен для регистрации сигналов ЯМР и измерения времен спин-решеточной и спин-спиновой релаксации. Функциональные узлы и эпюры напряжения в разных точках спектрометра представлены на блок-схеме (рис. 6.7).

Гармонические колебания на выходе синтезатора модулируются в формирователе радиочастотных импульсов видеоимпульсами с выхода генератора Г5-82. Образующиеся радиочастотные импульсы усиливаются и подаются на датчик. Сигнал ЯМР усиливается выносным предварительным малошумящим усилителем, затем усилителем приёмника и подаётся на вход квадратурного детектора. Последний представляет собой два аналоговых умножителя напряжений и фильтра нижних частот (ФНЧ), у которых фазы опорных напряжений сдвинуты на $\pi/2$ относительно друг друга, то есть находятся в квадратуре.

Квадратурный детектор транслирует спектр сигнала в низкочастотную область на величину частоты синтезатора частот ω и позволяет различать частоты выше и ниже последней. ФНЧ устраняют комбинационные частоты порядка 2ω , которые образуются вследствие умножения.

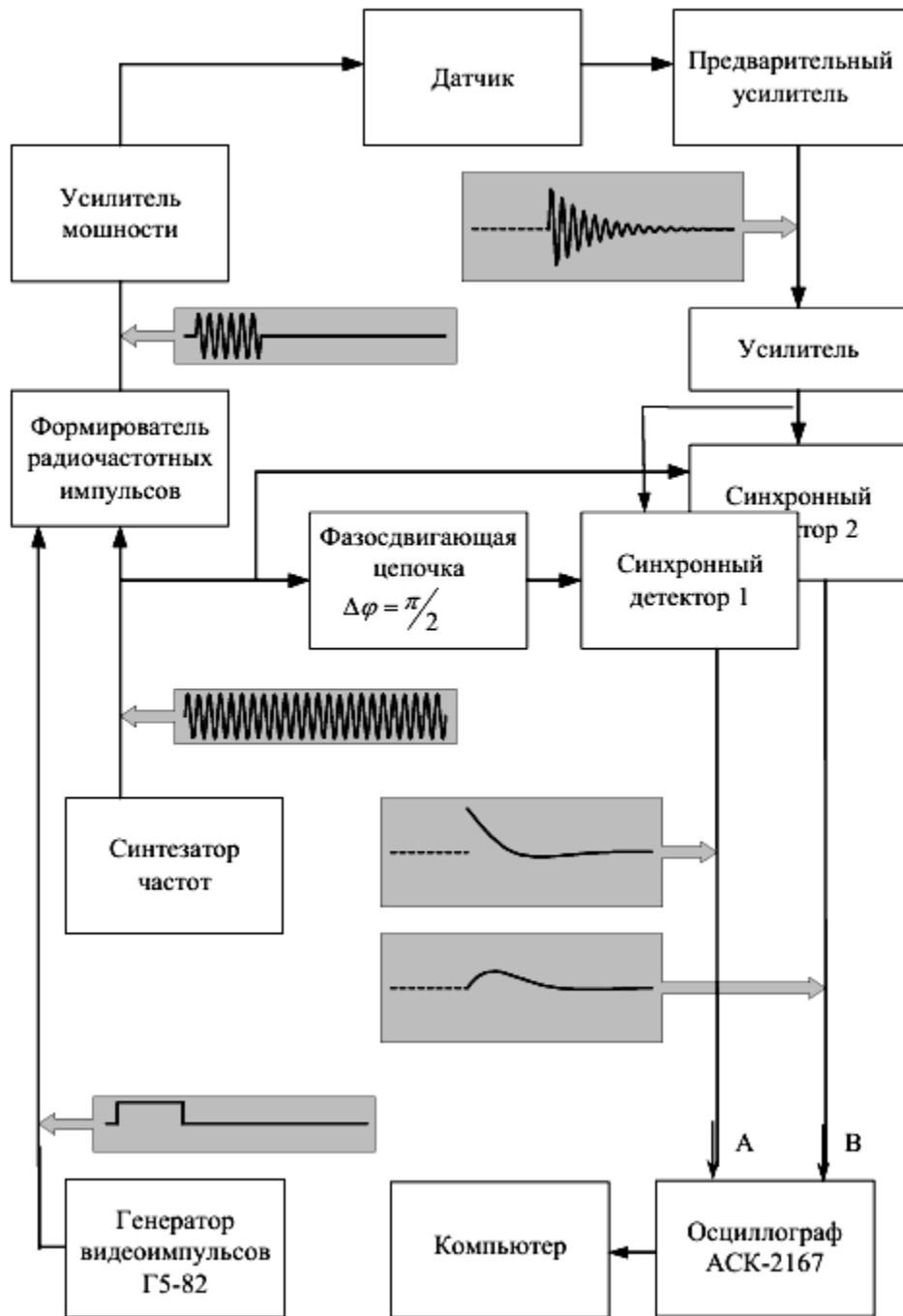


Рисунок 6.7 – Структурная схема импульсного спектрометра

Выходные сигналы квадратурного детектора пропорциональны величинам M_x и M_y в системе координат, вращающейся с частотой ω , при соответствующем выборе фазы опорного сигнала. Два выходных сигнала квадратурного детектора можно рассматривать также как комплексный сигнал, Фурье-преобразование которого даёт спектр, с нулевой частотой, соответствующей частоте ω спектрометра.

В современных спектрометрах всех типов для создания постоянного магнитного поля с индукцией B_0 используется постоянный магнит (рис. 6.8). Сверхпроводящий магнит один раз откачивается до высокого вакуума, охлаждается до температуры 4 К и заряжается электрическим током. После

этого нужно только регулярно подливать туда жидкий гелий и жидкий азот. Вакуум без повторной откачки и поле без подпитки током может сохраняться в хорошем криомагните в течение десятилетий.

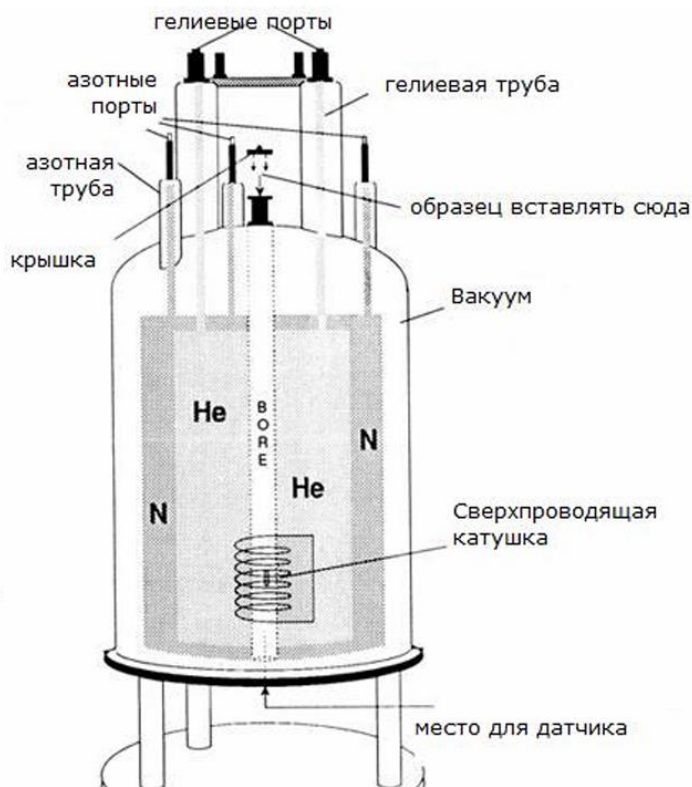


Рисунок 6.8 – Конструкция сверхпроводящего магнита спектрометра ЯМР

Вопросы для самоконтроля:

1. Что называется спином ядра? Чем вызвано его появление у ядер и электронов?
2. В чем состоит физическая природа ядерного магнитного резонанса?
3. Опишите области применения методов ядерного магнитного резонанса.
4. Для какой цели при исследовании ядерного магнитного резонанса определяется коэффициент спин-спинового взаимодействия (КССВ)?
5. Сколько магнитных полей используется при исследовании структуры твердых тел методом двойного резонанса?
6. Назовите основные типы спектрометров, работающих на явлении ЯМР.
7. Дайте определение явлению сверхпроводимости, которое используется в магнитах спектрофотометров ЯМР. Какие виды сверхпроводимости существуют?

ТЕМА 7. МЕТОД ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

7.1 Принципы спектроскопии электронного парамагнитного (спинового) резонанса

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) – это явление резонансного поглощения микроволнового излучения неспаренным электроном атома или молекулы (парамагнитные частицы), находящимся в сильном магнитном поле сверхвысокой частоты.

Электронный парамагнитный резонанс был открыт в 1944 советским физиком Е. К. Завойским, данное явление применяется для исследования веществ и соединений, обладающих парамагнитными свойствами, у которых магнитный момент обусловлен неспаренными электронами. К таким веществам относятся ионы переходных металлов и их комплексы, а также свободные радикалы и соединения в возбужденном состоянии.

Как известно из атомной физики, электрон в атоме участвует одновременно в двух видах движения (рис. 7.1):

- орбитальном l – поступательном движении вокруг ядра атома, которое характеризуется механическим моментом μ_l , описывающим движение механической частицы;
- спиновом s – вращательном движении вокруг собственной оси, которое характеризуется механическим моментом μ_s , описывающим круговое движение заряженной частицы.

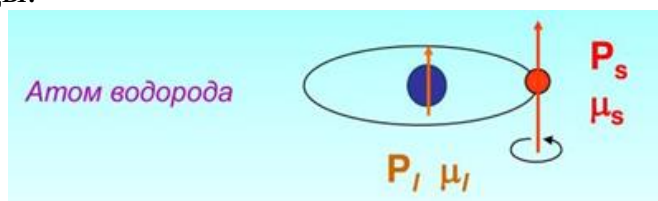


Рисунок 7.1 – Движение неспаренного электрона в атоме водорода

Когда атом или молекула с неспаренным электроном помещается в сильное магнитное поле B_0 , спин этого электрона может выравниваться двумя различными способами, создавая два спиновых состояния: $m_s = \pm 1/2$ (рис. 7.2).

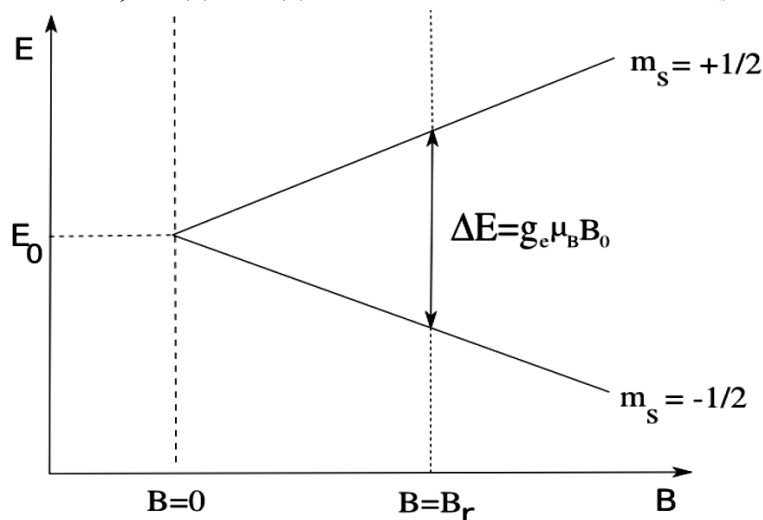


Рисунок 7.2 – Принцип электронного парамагнитного резонанса

Выравнивание может быть либо вдоль направления к магнитному полю, которое соответствует состоянию с более низкой энергией $m_s = -1/2$, либо противоположно (антипараллельно) направлению приложенного магнитного поля $m_s = +1/2$. Эти два выравнивания имеют разные энергии, и это различие в энергии снимает вырождение электронных спиновых состояний.

Разность энергий ΔE имеет величину

$$\Delta E = g_e \mu_B B_0 = g_e \beta H_0 = h \nu, \quad (7.1)$$

где $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; ν – частота излучения; $\beta = 9,27 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл – магнетон Бора; B_0 – индукция внешнего магнитного поля, Тл; H_0 – напряженность внешнего магнитного поля, А/м; g_e – g -фактор электрона.

Из формулы (7.1) можно определить, что если в магнитном поле с индукцией $B_0 = 1$ Тл поглощаемая электроном электромагнитная энергия лежит в микроволновом диапазоне ($\lambda = 10^{-3}$ м... 10^{-1} м), то такое явление поглощения энергии называется **электронным парамагнитным резонансом** (рис. 7.3).



Рисунок 7.3 – Положение электронного парамагнитного резонанса на шкале длин волн и энергий, поглощенных неспаренным электроном

Из формулы (7.1) также видно, что частота поглощаемого микроволнового излучения зависит от парамагнетизма образца β и интенсивности внешнего магнитного поля B_0 или H_0 . Обычно частоту поля поддерживают постоянной и снимают зависимость поглощения от напряженности магнитного поля.

Поглощение регистрируется в виде пика электронного парамагнитного резонанса, спектр которого соответствует парамагнетизму образца, а площадь пика зависит от концентрации неспаренных электронов в образце. Ее можно определить, если предварительно снять спектр образца, содержащего неспаренные электроны известной концентрации.

Электронный парамагнитный резонанс наблюдается в основном в кристаллических и жидких парамагнетиках, так как у диамагнетиков магнитный момент атома $m_J = 0$. Форма и интенсивность спектральных линий определяются взаимодействием магнитных моментов электронов, в частности спиновых, с решеткой твердого тела и от других взаимодействий.

Поглощенная при ЭПР энергия, то есть суммарная интенсивность линии, при определённых условиях пропорциональна числу парамагнитных частиц, что позволяет по измеренной интенсивности судить о концентрации этих частиц.

7.2 Условие электронного парамагнитного резонанса, g-фактор и его значение

Из формулы (7.1) вытекает *условие* электронного парамагнитного резонанса – это равенство энергии внешнего электромагнитного поля (СВЧ-волны) и разности энергий между уровнями электронов, помещённых в данное магнитное поле. Это условие обеспечивает резонансное поглощение энергии системой, содержащей парамагнитные частицы – неспаренные электроны (7.4).

Поскольку резонансная частота поглощения зависит от напряженности (индукции) внешнего поля, то регистрация поглощения электромагнитного излучения при ЭПР возможна двумя способами:

– в постоянном магнитном поле с напряженностью H_0 постепенно изменяется частота ν электромагнитного излучения до момента выполнения условия резонанса (рис. 7.4, а);

– при постоянном значении частоты ν электромагнитного излучения постепенно изменяют напряженность постоянного магнитного поля H_0 , добиваясь условия наступления резонанса (рис. 7.4, б).

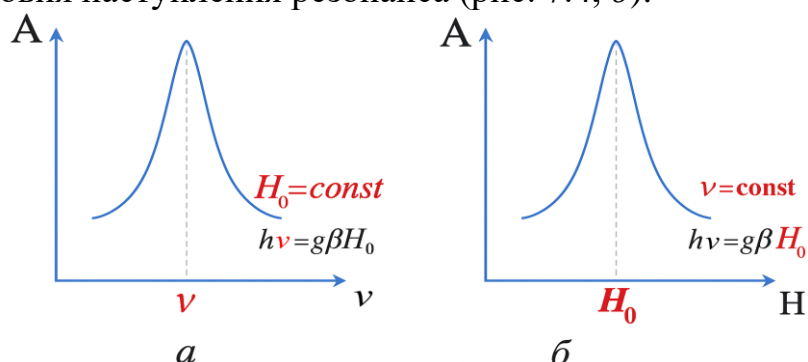


Рисунок 7.4 – Способы регистрации электронного парамагнитного резонанса: а – изменением частоты; б – изменением напряженности

Из двух способов, представленных на рис. 7.4, в настоящее время применяется второй из технических соображений.

Из условия резонанса

$$g \cdot \beta \cdot H_0 = h \cdot \nu$$

резонансная частота ν зависит не только от напряженности магнитного поля H_0 , но и от величины g , называемой g -фактором. Данный фактор может быть определен по формуле

$$\frac{h\nu}{\mu_B \cdot B_0} = \frac{7,14 \cdot \nu \cdot 10^6}{B(G)} \quad (7.2)$$

Определяемый по формуле (7.2) g -фактор сигнала ЭПР – это параметр, который показывает вклад орбитального и спинового момента в суммарный

магнитный момент, а также характеризует положение сигнала ЭПР во всем диапазоне магнитного поля.

Физический смысл g -фактора в электронном парамагнитном резонансе приблизительно эквивалентен понятию химического сдвига в ядерном магнитном резонансе, а g -фактор представляет собой единичное измерение собственного магнитного момента электрона.

У свободного электрона ($l = 0$) магнитный момент равен одному магнетону Бора и $g = 2$, но с учетом поправки, обусловленной взаимодействием электрона с виртуальными фотонами, величина g -фактора становится равной 2,0023. Аналогично, для дефектов кристаллических решеток величины g -факторов отличаются от спинового значения не более, чем во втором знаке после запятой.

Из основного уравнения резонанса при $\nu = \text{const}$

$$g \cdot \beta \cdot H_0 = h \cdot \nu = \text{const}$$

следует, что при увеличении значения H_0 уменьшается значение g , и наоборот. Однако напряженность магнитного поля H_0 нельзя считать характеристикой сигнала ЭПР, так как при изменении частоты ν резонанс будет происходить при других значениях H_0 .

Напротив, величина g -фактора не изменяется при изменении величины H_0 , то есть она инвариантна относительно методики измерения. Таким образом, g -фактор – важнейшая характеристика сигнала ЭПР.

7.3 Тонкое расщепление, ширина линий

Тонкое расщепление линий (тонкая структура) в спектре электронного парамагнитного резонанса (рис. 7.5) – это явление, при котором вместо одной спектральной линии в спектре появляются несколько линий. Данное явление связано с взаимодействием магнитных моментов неспаренных электронов с внешним магнитным полем или с ближайшим окружением.

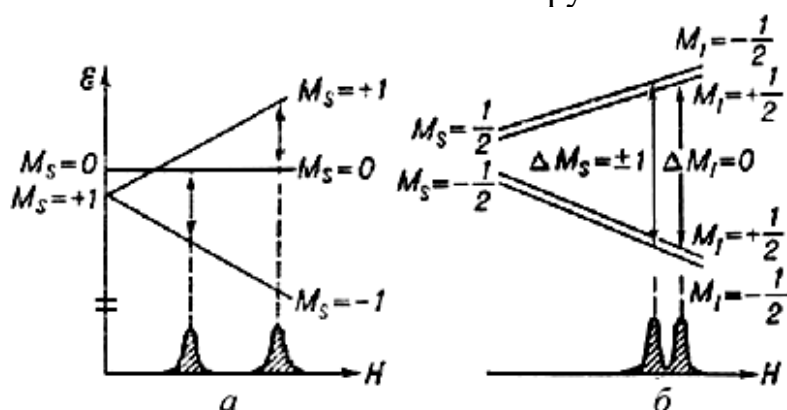


Рисунок 7.5 – Тонкое расщепление линий спектра ЭПР: *а* – тонкая структура для случая $s = 1$ с двумя линиями поглощения в результате расщепления уровней при $H = 0$; *б* – сверхтонкая структура спектра ЭПР

Тонкая структура спектральных линий водородоподобных атомов при электронном парамагнитном резонансе объясняется дополнительным

взаимодействием между зарядом атомного ядра и спиновым магнитным моментом электрона. Такое взаимодействие также называют спин-орбитальным.

Как уже отмечалось выше, полный момент импульса электрона складывается из орбитального и спинового моментов. Сложение этих моментов происходит по квантово-механическим законам так, что квантовое число полного момента импульса j может принимать два ($j = l + 1/2$ и $j = l - 1/2$, если $l = 1, 2$ и т.д.) или одно ($j = 1/2$, если $l = 0$) значение.

С учётом спин-орбитального взаимодействия состояния атома с различными значениями полного момента импульса j обладают различной энергией, поэтому уровни энергии с $l \neq 0$ расщепляются на два подуровня, которые называются *дублетами*. Нерасщепляющиеся уровни с $l = 0$ и $j = 1/2$ называются *синглетами*.

Для многоэлектронного атома полные моменты импульса полностью заполненных внутренних оболочек и подоболочек равны нулю. Поэтому полный момент импульса такого атома определяется орбитальными и спиновыми моментами внешних, валентных электронов. Валентные электроны находятся в центрально-симметричном поле ядра и электронов замкнутых оболочек, поэтому их суммарный момент импульса является сохраняющейся величиной.

Для легких и средних атомов взаимодействие электронов, обусловленное их орбитальными и спиновыми моментами, приводит к тому, что эти моменты складываются порознь, то есть орбитальные моменты всех электронов складываются в полный орбитальный момент атома M_L , а спиновые моменты электронов складываются в спиновый момент атома M_S . В этом случае говорят, что между электронами осуществляется L - S связь или связь Рёссель – Саундерса.

Квантовые числа L и S орбитального и спинового моментов атома определяются общими квантово-механическими правилами сложения моментов импульсов. Например, если два валентных электрона имеют квантовые числа l_1 и l_2 , то орбитальный момент атома L может принимать следующие целочисленные значения: $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, |l_1 - l_2|$. Применяя аналогичное правило для спина, и учитывая, что спиновое число электрона $s = 1/2$, получаем возможные значения S для двух валентных электронов: $S = 0$.

Уровень энергии, отвечающий определенным значениям квантовых чисел L и S , называется *спектральным термом*. В спектроскопии принято обозначать терм символом ^{2S+1}L , где вместо значений $L = 0, 1, 2, \dots$ ставят буквы S, P, D, F, \dots соответственно. Число $2S+1$ называется *мультиплетностью* термина.

С учётом спин-орбитального взаимодействия уровень энергии, или терм, расщепляется на ряд подуровней, которым отвечают разные значения полного момента импульса атома. Такое расщепление термина называется *тонким* или *мультиплетным* (рис. 7.5, б)

Ширина спектральных линий описывает взаимодействие электронов с окружающей средой. Электроны взаимодействуют с приложенным магнитным полем, а также с магнитным полем, которое возникает от окружающего

электрона или ядерного спина. Чем шире ширина линии, тем больше взаимодействие электрона с окружающими зарядами.

Ширина спектральных линий в спектрах электронного парамагнитного резонанса определяется временем жизни возбуждённого состояния. В идеальном случае, когда спиновая система находится далеко от состояния насыщения, отсутствуют релаксационные процессы, а все спины находятся в одинаковом магнитном поле, спектр ЭПР должен быть линейчатым – каждому резонансному поглощению должна соответствовать бесконечно узкая линия. Однако в реальности все линии поглощения в ЭПР-спектрах имеют конечную ширину.

Основные факторы, влияющие на ширину линии ЭПР, это:

– взаимодействие неспаренных электронов с другими парамагнитными частицами (спин-спиновое взаимодействие) и кристаллической решеткой (спин-решеточное взаимодействие). Чем сильнее эти взаимодействия, тем шире спектральная линия;

– магнитные дипольные взаимодействия, обменные силы, локальные электрические поля, создаваемые окружением магнитных частиц, и тепловое движение.

Минимальная ширина линии может быть определена из соотношения неопределенностей Гейзенберга

$$\Delta E = \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{1}{\Delta t}, \quad (7.3)$$

где ΔE – энергия поглощенного электромагнитного кванта, Дж; Δt – время нахождения электрона на верхнем энергетическом уровне (время релаксации T_1), с.

Подставляя выражение (7.1) в формулу (7.3), определяем интервал электромагнитных полей, в котором реализуется условие электронного парамагнитного резонанса

$$\Delta H = \frac{h}{2\pi \cdot g \cdot B} \cdot \frac{1}{T_1}. \quad (7.4)$$

Для оценки ширины линии используют понятие полуширины линии – расстояние, измеренное на половине высоты спектрального пика. Исключительно короткие времена релаксации могут приводить к тому, что спектр ЭПР вообще не обнаруживается – в этом случае ширина линии стремится к бесконечности.

7.4 Блок-схема спектрометра ЭПР, достоинства и ограничения метода

Как было показано выше, резонансное условие, при котором поглощение энергии происходит в режиме электронного парамагнитного резонанса, может быть достигнуто одним из двух способов:

– при изменении магнитного поля и постоянной частоте;

– при изменении частоты и постоянном магнитном поле (как и в случае ЯМР-спектроскопии).

Большинство спектрометров ЭПР работает, изменяя магнитное поле и удерживая частоту постоянной. В настоящее время распространение получили спектрометры ЭПР, работающие на частотах от нескольких сотен МГц до нескольких сотен ГГц. Рабочая частота спектрометров обычно находится в одном из следующих диапазонов: 1–2 ГГц (*L*-диапазон) и 2–4 ГГц (*S*-диапазон), 8–10 ГГц (*X*-диапазон), 35 ГГц (*Q*-диапазон) и 95 ГГц (*W*-диапазон). Наиболее часто используемые ЭПР-спектрометры работают в диапазоне 9–10 ГГц.

В ЭПР-спектроскопии используются следующие методы записи спектров:

1. *Метод непрерывных волн* – исследуемый образец непрерывно облучают микроволновым излучением фиксированной частоты, в то время как магнитное поле медленно изменяется, и микроволновое поглощение измеряется для каждого значения интенсивности магнитного поля.

2. *Импульсный ЭПР* – короткий импульс микроволнового излучения посылается на образец и регистрируется отклик в отсутствие излучения.

Схематически устройство спектрометра ЭПР приведено на рис. 7.6. В современных спектрометрах применяют постоянные электромагниты, дающие поле 50...500 мТл с точностью регулировки до 10^{-6} Тл. В рабочем режиме, как правило, используют электромагнит 4, дающий постоянное поле с индукцией 330 мТл, которую изменяют в процессе исследований при помощи дополнительного свип-магнита 5. Клистронный осциллятор 1 генерирует электромагнитное излучение с частотой порядка 9 ГГц. В процессе измерений образец должен находиться в твердом состоянии.

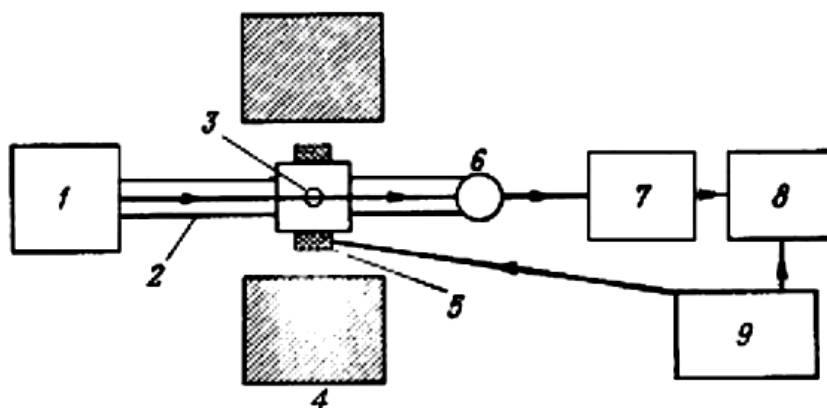


Рисунок 7.6 – Схема устройства спектрометра электронного парамагнитного резонанса: 1 – клистрон; 2 – металлический волновод; 3 – полость для образца; 4 – основной магнит; 5 – дополнительный магнит; 6 – кристаллический детектор; 7 – усилитель; 8 – самописец; 9 – осциллограф

Для удобства анализа спектр электронного парамагнитного резонанса представляют не только в виде зависимости интенсивности поглощения от напряженности поля (рис. 7.7, а), но и в виде первой производной поглощения dA/dH от напряженности поля. Поэтому он представляет собой не набор симметричных пиков, а имеет вид, приведенный на рис. 7.7, б.

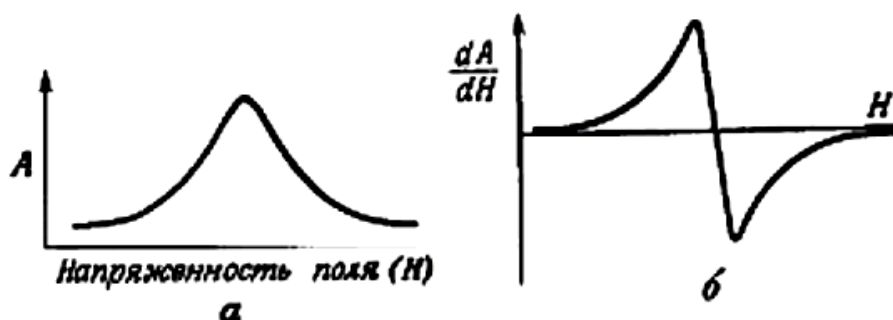


Рисунок 7.7 – Виды спектрограмм ЭПР: *a* – зависимость поглощения A от напряженности магнитного поля H ; *б* – зависимость первой производной поглощения dA/dH от напряженности магнитного поля H

Электронный парамагнитный резонанс является одним из основных методов, применяемых при изучении кристаллических структур и металлоферментов, которые содержат молибден, медь и железо, поскольку два последних элемента не поглощают видимый и ультрафиолетовый свет, но в своих окисленных состояниях дают пики на спектрах ЭПР.

К *достоинствам метода ЭПР* относятся:

- высокая избирательность – ЭПР регистрирует только вещества с неспаренными электронами, игнорируя остальную матрицу образца;
- неразрушающий анализ – образец остается целым после исследования, что позволяет проводить повторные измерения;
- информативность – метод предоставляет данные о структуре, концентрации и динамике парамагнитных частиц;
- универсальность – подходит для анализа веществ во всех фазовых состояниях (твердом, жидком и газообразном).

Основные *ограничения метода ЭПР*: требование наличия неспаренных электронов (парамагнитных центров) в исследуемом образце при их достаточной концентрации, сложности интерпретации спектров для многофазных и неоднородных систем, ограничения по размерам и форме анализируемых образцов, дорогостоящее специализированное оборудование, необходимость экранирования спектрометра от помех других электронных устройств.

Вопросы для самоконтроля:

1. Опишите физическую природу явления электронного парамагнитного резонанса.
2. В каком случае наблюдается резонансное поглощение энергии электронами исследуемого вещества?
3. Назовите основные блоки спектрометра ЭПР.
4. Сколько внешних источников энергии используется в методе ЭПР? Что это за источники?
5. В чем состоят общие черты и основные различия методов ядерного магнитного резонанса и электронного парамагнитного резонанса?

ТЕМА 8. МЕТОД ЯДЕРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА

8.1 Электрический квадрупольный момент ядер

Атомный номер химического элемента определяет электрический заряд ядра Z , но не дает представления о распределении протонов в ядре. Некоторые представления о распределении электрического заряда в ядре и его структуре можно получить с помощью дипольного и квадрупольного моментов ядра.

Электрический квадрупольный момент ядра – величина, которая характеризует отклонение распределения электрического заряда в атомном ядре от сферически симметричного. Внутренний электрический квадрупольный момент ядра Q_0 измеряется в системе координат ядра. Величина внешнего электрического квадрупольного момента ядер Q измеряется в лабораторной системе координат. Для аксиально-симметричного относительно оси z ядра электрическим квадрупольным моментом ядра называется величина, определяемая соотношением

$$Q_0 = \frac{1}{e} \int (3z^2 - r^2) \cdot \rho(r) dv, \quad (8.1)$$

где $\rho(r)$ – плотность заряда в точке r внутри ядра; r – расстояние от центра масс ядра; z – проекция r на ось z .

Для сферически симметричного ядра *внутренний электрический квадрупольный момент* ядра $Q_0 = 0$ ($3z^2 = r^2$, рис. 8.1, а), при $Q_0 < 0$ ядро является сплюснутым вдоль оси z эллипсоидом ($3z^2 < r^2$, рис. 8.1, б), при $Q_0 > 0$ ядро – вытянутый вдоль оси z эллипсоид ($3z^2 > r^2$, рис. 8.1, в).

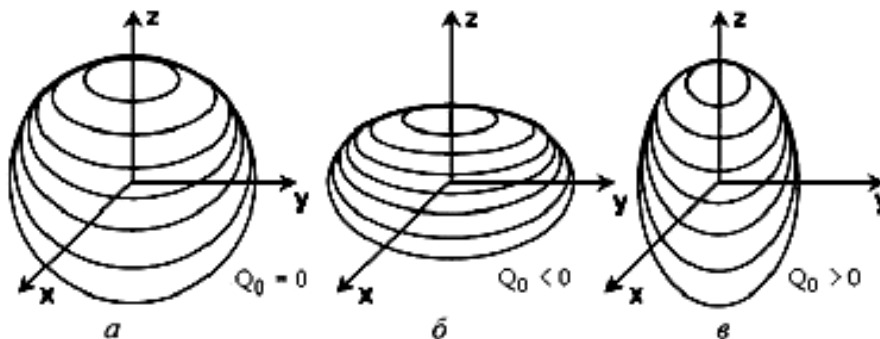


Рисунок 8.1 – Распределение заряда в ядре: а – сферически симметричное ядро; б, в – ядра с внутренним квадрупольным моментом

Внешний электрический квадрупольный момент Q связан с внутренним электрическим квадрупольным моментом Q_0 соотношением

$$Q = \frac{J \cdot (2J - 1)}{(J + 1) \cdot (2J + 3)} \cdot Q_0, \quad (8.2)$$

где J – спин ядра.

Электрический квадрупольный момент измеряется в барнах, имеющих размерность площади ($1 \text{ б} = 10^{-24} \text{ см}^2$). Значения квадрупольных моментов Q ядер, находящихся в основных состояниях, показаны на рис. 8.2 и в табл. 8.1. В возбужденных состояниях ядра его электрический квадрупольный и магнитный моменты могут иметь другие значения.

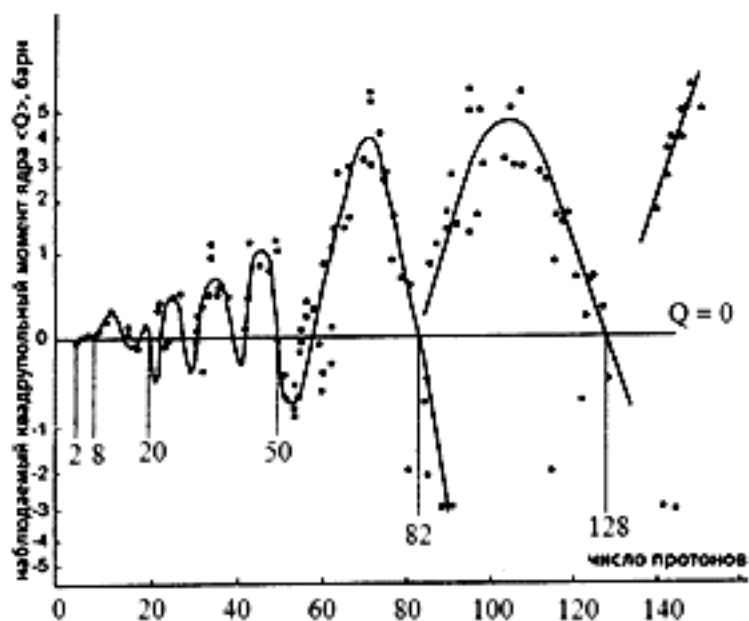


Рисунок 8.2 – Внешние квадрупольные моменты ядер

Таблица 8.1 – Квадрупольные моменты некоторых ядер

Ядро	Спин J	Q, барн	Ядро	Спин J	Q, барн
^2H	1	0,0028	^{40}Ca	0	0
^4He	0	0	^{235}U	7/2	4,1
^{17}O	5/2	-0,026	^{241}Pu	5/2	5,6

Из рис. 8.2 видно, что в зависимости квадрупольных моментов ядер от заряда ядра наблюдаются следующие закономерности:

- равенство нулю квадрупольных моментов магических ядер ($Z = 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126$). Таким образом, эти ядра сферические или близки к ним;
- квадрупольные моменты растут при отходе от магических ядер, достигая наибольших значений в середине между магическими числами;
- большие величины квадрупольных моментов характерны для вытянутых ядер ($Q > 0$);
- число вытянутых ядер больше, чем сплюснутых.

На рис. 8.3 показана форма ядра ^{186}Pb в различных состояниях.

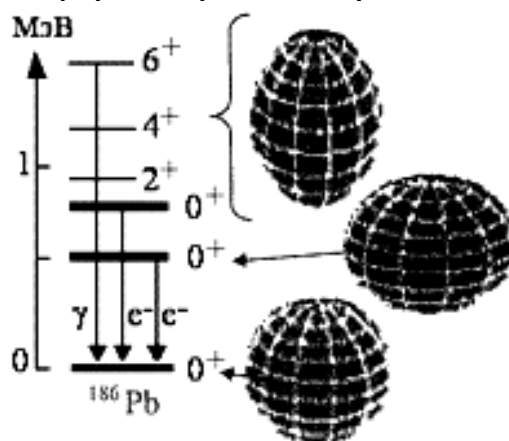


Рисунок 8.3 – Форма ядра ^{186}Pb в различных состояниях

Собственный квадрупольный момент однородно заряженного эллипсоида описывается соотношением

$$Q = \frac{2}{5} Z \cdot (b^2 - a^2), \quad (8.3)$$

где b и a – большая и малая полуоси эллипсоида соответственно.

Если для оценки степени отклонения формы ядра от сферической ввести параметр деформации β и средний радиус ядра R_{cp} , которые определяются соотношениями

$$\beta = \frac{2 \cdot (b - a)}{(b + a)} = \frac{b^2 - a^2}{2R_{cp}^2}, \quad R_{cp} = \frac{b + a}{2}. \quad (8.4)$$

Из сравнения формул (8.3) и (8.4) получаем следующее выражение для собственного квадрупольного момента ядра

$$Q = \frac{2}{5} Z \cdot (b^2 - a^2) = \frac{4}{5} Z \cdot \beta \cdot R_{cp}^2. \quad (8.5)$$

Для большинства ядер значение параметра деформации $\beta < 0$.

8.2 Взаимодействие «квадрупольного» ядра с неоднородным электрическим полем

Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) – частный случай ядерного магнитного резонанса в кристаллах, который заключается в резонансном поглощении энергии неоднородного электромагнитного поля в кристаллах. Данное поглощение обусловлено переходами между энергетическими уровнями, образующимися в результате взаимодействия электрического квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля в месте расположения ядра. На рис. 8.3 показано, как электрическое квадрупольное взаимодействие расщепляет первый возбужденный уровень ^{57}Fe на два подуровня с собственными значениями энергии.

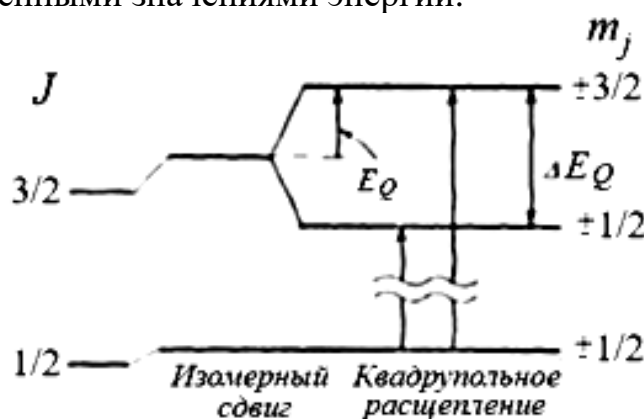


Рисунок 8.3 – Расщепление энергетических уровней, вызванное квадрупольным моментом ядра.

Взаимодействие квадрупольного момента ядра с неоднородным внутренним электрическим полем кристалла приводит к появлению энергетических состояний, соответствующих различным ориентациям ядерного

спина относительно кристаллографических осей. Радиочастотное магнитное поле вызывает вынужденные магнитные дипольные переходы между этими состояниями, что обнаруживается как резонансное поглощение электромагнитной энергии.

Необходимыми условиями для наблюдения ядерного квадрупольного резонанса являются:

- квадрупольный момент исследуемого ядра должен быть отличен от нуля;
- градиент электрического поля в месте расположения исследуемого ядра не должен быть равен нулю.

Ядерный квадрупольный резонанс может наблюдаться и при отсутствии постоянного магнитного поля, но в ряде случаев для извлечения дополнительной информации об исследуемом веществе удобно наблюдать ЯКР во внешнем магнитном поле.

Значения частот квадрупольного резонанса даже для одного и того же ядра существенно меняются в разных соединениях. Такие изменения происходят в следствии различия в величинах градиента электрического поля. ГЭП на ядре может определяться совокупностью различных вкладов. Это могут быть электрические заряды соседних ионов, мультипольные вклады окружающих атомных групп, электроны исследуемого атома.

Метод ядерного квадрупольного резонанса используется для исследования твердых тел, в жидкостях ЯКР не применим из-за усреднения в них до нуля квадрупольных взаимодействий. Для исследования жидкости методом ЯКР ее необходимо сначала заморозить.

Аппаратура, применяемая для исследования ядерного квадрупольного резонанса, принципиально не отличается от спектрометров ядерного магнитного резонанса. На рис. 8.5 представлена блок-схема импульсного спектрометра ЯКР.

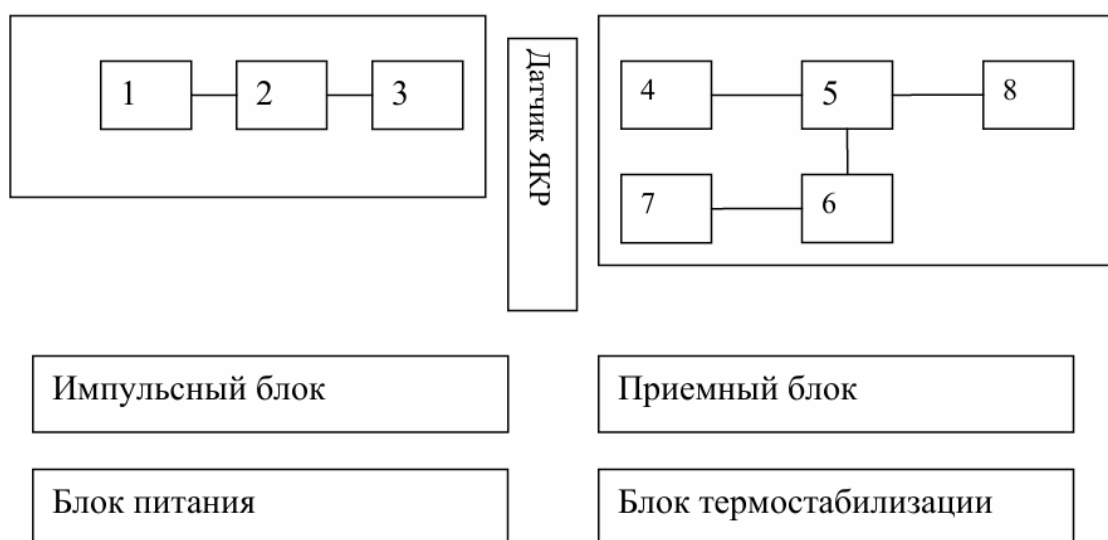


Рисунок 8.5 – Блок схема импульсного спектрометра квадрупольного резонанса

8.3 Параметр асимметрии поля и уровни энергии

Поскольку энергия квадрупольного взаимодействия изменяется в широких пределах в зависимости от свойств ядра и структуры кристалла, частоты ядерного квадрупольного резонанса лежат в диапазоне от сотен килогерц (кГц) до единиц гигагерц (ГГц). При этом положение энергетических уровней не зависит от ориентации осей кристалла относительно прибора, что позволяет использовать в исследованиях поликристаллические образцы.

Уровни энергии и соответствующие частоты квадрупольного резонанса существенно зависят от значения спина ядра. Так, для спина $J = 3/2$, которым обладают часто исследуемые в ЯКР ядра хлора Cl, брома Br, мышьяка As и т.д., можно получить частоту ядерного квадрупольного резонанса, соответствующую переходу между двухкратно вырожденными уровнями энергии:

$$\nu = \frac{e \cdot Q \cdot q}{2} \cdot \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}, \quad (8.6)$$

где Q – ядерный квадрупольный момент; q – градиент электрического поля; η – параметр асимметрии поля.

Для больших полуцелых спинов ($J = 5/2, 7/2, 9/2$), также представляющих практический интерес, аналитические выражения для уровней квадрупольной энергии при $\eta \neq 0$ получить не удастся, но можно найти эти выражения в виде последовательных приближений по параметру асимметрии поля η .

Параметр асимметрии поля η – это величина, которая описывает неоднородность (градиент) электрического поля в месте расположения исследуемого ядра в методе ядерного квадрупольного резонанса. Данный параметр определяется по формуле

$$\eta = \frac{|q_{xx} - q_{yy}|}{q_{zz}}, \quad (8.7)$$

где $|q_{zz}| > |q_{yy}| > |q_{xx}|$, а направление оси z совпадает с направлением оси квантования ориентации.

Параметр асимметрии поля η связан с симметрией градиента электрического поля следующим образом:

– при $\eta = 0$ тензор градиента электрического поля аксиально симметричен, уровни энергии для спина ядра $J = 1$ становятся вырожденными и существует только одна частота перехода.

– при $\eta = 1$ тензор градиента электрического поля является максимально несимметричным и не осевым.

Параметр асимметрии поля η может давать сведения о характере химической связи, особенностях электронного строения и кристаллохимических свойствах соединений, таких как:

1. *Характер двоевязности* – параметр асимметрии выступает мерой разности заселённости p - и p_y -орбиталей, что может указывать на характер двоевязности.

2. *Эффекты кристаллического поля* – для химически одинаковых атомов в кристаллографически неэквивалентных позициях расщепления в спектрах

ЯКР обусловлены эффектами кристаллического поля, которые включают вклады в градиент электрического поля кулоновских взаимодействий, сил дисперсии, невалентных взаимодействий и др.

Помимо параметра асимметрии поля в методе ЯКР важную роль играет *константа квадрупольной связи* – величина, которая описывает взаимодействие квадрупольного момента с локальным градиентом электрического поля в ядре и определяется по формуле

$$Q_{cc} = \frac{e \cdot 2q \cdot Q}{h}, \quad (8.8)$$

где e – заряд электрона; q – градиент электрического поля; Q – квадрупольный момент ядра; h – постоянная Планка.

Константа квадрупольного взаимодействия Q_{cc} является важной характеристикой электронной структуры твёрдых тел. Ее значения изменяются в широких пределах в зависимости от координации атомов в исследуемом соединении и характера химических связей с соседними атомами.

8.4 Приложения метода ЯКР и его возможности

Ядерный квадрупольный резонанс – один из наиболее чувствительных методов, позволяющих исследовать: симметрию и структуру кристаллов, фазовые переходы, внутренние напряжения, присутствие примесей и явления упорядочения в кристаллах, степень упорядоченности макромолекул и характер химической связи, а также подвижность отдельных групп атомов.

Применения ЯКР в исследовании кристаллов, в частности полупроводников, основаны на связи между структурой кристаллов и значениями градиентов кристаллического поля. При этом структура кристалла определяет непосредственно резонансные частоты ЯКР. Величина квадрупольного взаимодействия (спектр ядерного квадрупольного резонанса) зависит от распределения электронной плотности. Это позволяет изучать природу химической связи в кристаллах.

Особую роль ядерный квадрупольный резонанс играет при исследовании несоизмеримых фаз, где линии ЯКР обладают формой со «всплесками» интенсивности поглощения, отражающей существование в кристалле неоднородного состояния.

Дефекты кристаллической решетки приводят к уширению линий ЯКР и их сдвигу, а также к изменению времени ядерной квадрупольной релаксации. ЯКР используется и как чувствительный метод обнаружения радиационных дефектов.

При экспериментальных измерениях ядерного квадрупольного резонанса получают следующие две группы параметров [13]:

- *спектральные* – резонансные частоты и форма линий;
- *релаксационные* – время спада сигналов свободной прецессии T_2^* , время спин-спиновой релаксации T_2 и время спин-решеточной релаксации T_1 .

Как и в случае ядерного магнитного резонанса, методы ЯКР делятся на стационарные и импульсные. Одно из наиболее перспективных приложений

последних – дистанционный поиск и идентификация наркотических и взрывчатых веществ с помощью двойных резонансов.

Метод ядерного квадрупольного резонанса, как и другие резонансные методы, имеет свои достоинства и недостатки, которые связаны с особенностями применения данного метода. К главным достоинствам, в первую очередь, относятся:

- достоверность идентификации вещества – частота ЯКР уникальна для каждого химического соединения, и сигнал на этой частоте однозначно указывает на наличие в объекте именно данного вещества;

- неразрушающая методика – требуемая для работы напряженность переменного магнитного поля не разрушает информацию на магнитных носителях и не выводит из строя радиоустройства;

- возможность обнаружения веществ химически инертных герметично упакованных образцов, в том числе взрывчатых (пластиды);

- возможность работы совместной с приборами на основе других физических принципов, например с рентгеновской досмотровой установкой, что повышает достоверность обнаружения.

К недостаткам метода ЯКР относятся:

- низкая чувствительность в низкочастотном диапазоне, где сигналы ЯКР имеют сравнительно малую амплитуду, сравнимую с шумами детектирующей схемы;

- влияние шумов от металлических фрагментов на амплитуду сигнала, что требует увеличения времени измерения для накопления сигнала;

- ограничение по фазе исследуемого вещества – метод ЯКР работает только с образцами в твердой фазе, поскольку в жидкостях и газах градиент электрического поля в ядре в среднем равен нулю;

- необходимость оценки параметров релаксации вещества, содержащего квадрупольный элемент, для правильной организации накопления сигнала, поскольку значения параметров релаксации для каждого вещества свои.

Вопросы для самоконтроля:

1. Чем вызвана несимметричность распределения положительного электрического заряда в ядрах ряда химических элементов?

2. Что обозначают магические числа, описывающие строение ядер? Какими свойствами обладают магические ядра?

3. Какие частоты являются рабочими в методе ядерного квадрупольного резонанса?

4. Дайте сравнительную оценку методов ядерного квадрупольного и ядерного магнитного резонансов. Какой из данных методов является более универсальным?

5. Что называется градиентом электрического поля? В каких единицах он измеряется.

6. Существует ли градиент электрического поля для стационарных полей?

ТЕМА 9. МЕССБАУЭРСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

9.1 Гамма-резонансная ядерная флуоресценция, эффект Мёссбауэра

Эффект Мёссбауэра (ядерный гамма-резонанс) – это резонансное излучение или поглощение гамма-квантов кристаллической решеткой, содержащей возбужденные ядра. Данный процесс не сопровождается отдачей, передаваемой ядру и, следовательно, происходит без потерь энергии испущенного (или поглощенного) кванта. По этой причине в эффекте Мёссбауэра излучение находится в точном резонансе с излучающим переходом между энергетическими уровнями ядра.

Гамма-излучением называют электромагнитное излучение возбужденных атомных ядер, энергия которого обычно лежит в диапазоне 0,01... 5 МэВ, а длины волн гамма-квантов находятся в диапазоне $10^{-10} \dots 10^{-13}$ м. Испускание гамма-кванта представляет собой внутриядерный процесс, в котором гамма-квант обменивается импульсом с несколькими нуклонами внутри ядра. Дискретный характер спектра испускания ядра означает, что возбужденным состояниям ядер соответствует набор дискретных энергетических уровней, аналогично тому, как это происходит в электронных оболочках атомов.

Эффект Мёссбауэра был обнаружен при изучении радиоактивного изотопа железа ^{57}Fe , который образуется в возбужденном состоянии в результате захвата электрона из ядра кобальта ^{57}Co (рис. 9.1). Это состояние быстро распадается в другое возбужденное состояние с испусканием гамма-кванта с энергией 122 кэВ. Последующий переход в стабильное основное состояние происходит с испусканием резонансного (мессбауэровского) гамма-кванта с энергией 14,4 кэВ.

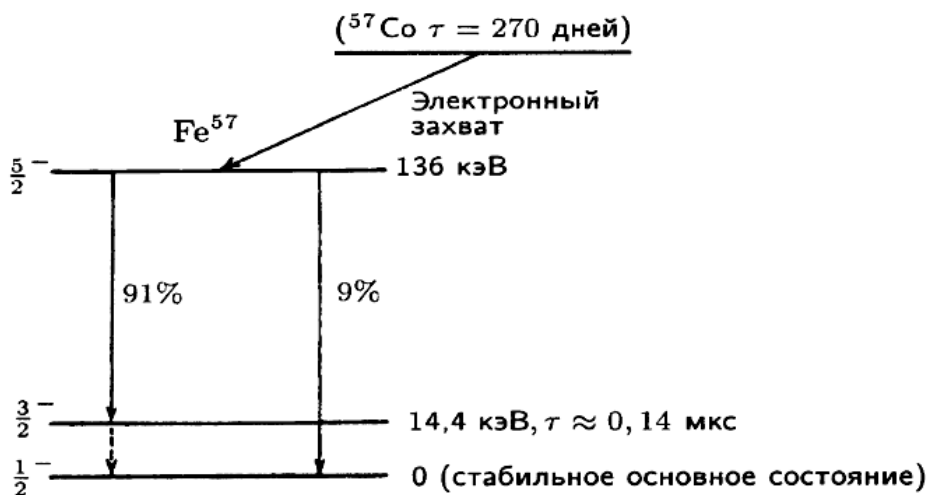


Рисунок 9.1 – Схема распада ядра ^{57}Co с образованием ядра ^{57}Fe : вертикальные стрелки показывают внутриядерные переходы с испусканием гамма-квантов: пунктирная стрелка отвечает мёссбауэровскому переходу с излучением гамма-кванта без отдачи

Эффект Мёссбауэра наблюдается примерно у ста разных радиоактивных ядер с разными типами кристаллических решеток. Монохроматичность

мёссбауэровского излучения исключительно высока, даже выше, чем у лазерного излучения. Так, отношение ширины спектральной линии к ее длине волны для некоторых мёссбауэровских ядер превышает 10^{-15} .

Механизм регистрации эффекта Мёссбауэра представлен на рис. 9.2. Мёссбауэровский гамма-квант резонансно поглощается стабильными ядрами изотопа железа-57, при этом процесс поглощения сильно зависит от скорости взаимного перемещения источника и поглотителя из-за эффекта Доплера. Движение поглотителя со скоростью 0,1 ...1 мм/с приводит к полной отстройке от условий резонансного поглощения. Этот эффект применяют для регистрации спектрального контура мёссбауэровского перехода, тонкой структуры спектральных линий гамма-излучения и для других исключительно точных измерений. Соответствующую область науки называют *мёссбауэровской спектроскопией*.

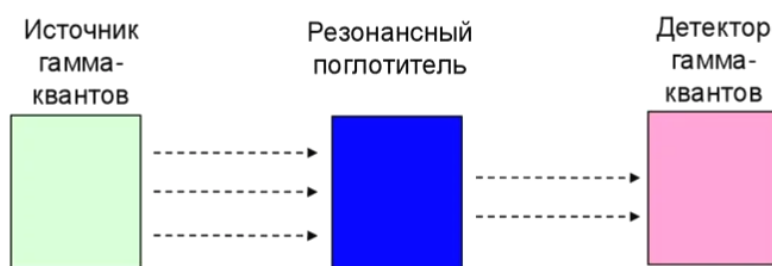


Рисунок 9.2 – Механизм регистрации эффекта Мёссбауэра

Мёссбауэровское излучение используют в фундаментальных экспериментах по определению гравитационного сдвига частоты излучения и по измерению поперечного эффекта Доплера.

Гамма-резонансная ядерная флуоресценция (ЯРФ) – ядерный процесс, при котором ядро поглощает и испускает фотоны (гамма-кванты) высокой энергии (более 1 МэВ). Данный процесс протекает в три стадии:

1. *Поглощение кванта γ* ядром инициирует переход ядра из основного состояния в возбужденное.

2. *Распад возбуждённого (резонансного) состояния* – ядро распадается до своего основного состояния, высвобождая фотон высокой энергии γ' с рядом возможных дискретных энергий.

3. *Образование конечного ядра* в более низколежащем, в том числе и основном, состоянии.

Схема описанного процесса ЯРФ показана на рис. 9.3, в случае возврата к основному состоянию ($\gamma = \gamma'$) процесс называют «чистой ЯРФ».

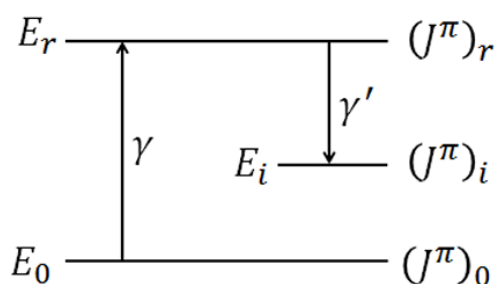


Рисунок 9.3 – Схема ядерной резонансной флуоресценции [14]

Уровни ядра на рис. 9.3 характеризуются энергией E и спин-четностью j^π . Нижние индексы имеют следующий смысл: индекс i нумерует возбужденные состояния ядра по мере возрастания их энергии, индекс 0 относится к основному состоянию, а индекс r – к возбужденному.

Гамма-резонансная ядерная флуоресценция – это эффективный метод изучения низколежащих (вплоть до 10^{-15} МэВ) ядерных возбуждений, особенно дипольных и квадрупольных, поскольку позволяет получать о них исчерпывающую спектроскопическую информацию. Особая избирательность ЯРФ к низкоспиновым возбуждениям обусловлена малым импульсом q , передаваемым поглощаемым фотоном ядру.

9.2 Энергия испускаемых и поглощаемых γ -квантов

Метод ядерной резонансной флуоресценции в максимальной степени использует преимущества электромагнитных проб для изучения структуры ядра. Взаимодействие в ЯРФ чисто электромагнитное как во входном, так и в выходном канале. Более того, в силу относительной слабости этого взаимодействия может быть извлечена детальная и модельно независимая информация о ядре.

ЯРФ обеспечивает наивысшее энергетическое разрешение эксперимента (1–2 кэВ в районе энергий возбуждения около 1 МэВ и 5–10 кэВ в районе 10 МэВ). Высокое разрешение ЯРФ-экспериментов позволяет исследовать отдельные уровни, избегая проблемы наложения близко расположенных ядерных резонансов.

Область энергий возбуждения ядра, в которой ЯРФ позволяет добиваться наилучших результатов, это область ниже энергий отделения нейтрона B_n , протона B_p или системы связанных нуклонов. В этой области электромагнитный распад возбужденного состояния – единственный способ его распада, что к тому же обеспечивает узость резонансного состояния, его изолированность от других. Ширина распада Γ возбужденного состояния целиком определяется шириной его γ -распада: $\Gamma = \Gamma_\gamma$.

Если энергия поглощенного гамма-кванта больше энергии отделения нуклона или системы связанных нуклонов ($E_\gamma > B_x$), то нуклонный распад, идущий за счёт сильного взаимодействия, будет доминировать ($\Gamma_x > \Gamma_\gamma$) и преимущества метода ЯРФ с ростом энергии будут нивелироваться. Дополнительным усложняющим фактором с увеличением энергии возбуждения ядра является рост плотности уровней и их ширины, что приводит к перекрыванию уровней.

Область эффективного использования метода ядерной резонансной флуоресценции (чаще всего до 10–12 МэВ) показана на рис. 9.4, где схематически изображена типичная зависимость эффективного сечения поглощения ядром фотона, приведённая к одному нуклону ядра (σ_γ/A), для энергий вплоть до 1 ГэВ.

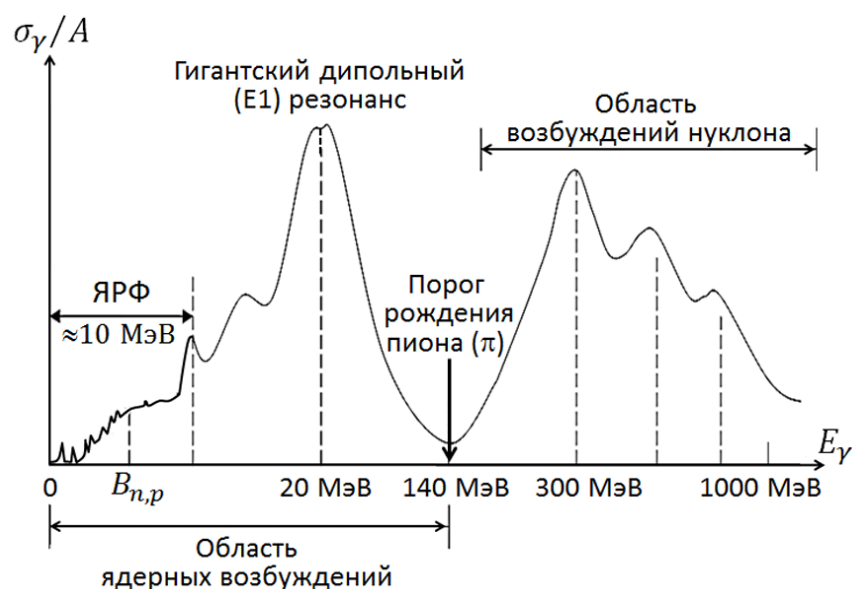


Рисунок 9.4 – Схематическая зависимость типичного эффективного сечения поглощения ядром фотона, приведённая к одному нуклону ядра

Из экспериментов ядерной резонансной флуоресценции могут быть определены следующие характеристики ядерных состояний:

- энергия возбуждения состояния (резонанса) E_r ;
- спин ядра J ;
- четность ядра π ;
- ширина распада в основное состояние Γ_0 ;
- ширины распадов в возбуждённые состояния Γ_i ;
- приведённые вероятности переходов B (π, J).

Физическая природа состояния исследуемого вещества определяется по этим характеристикам сравнением с теоретическими расчётами, которые предсказывают все эти характеристики.

9.3 Доплеровское уширение и энергия отдачи, процедура получения γ -резонансных спектров

Доплеровское уширение и энергия отдачи связаны с процессами, которые происходят при излучении и поглощении квантов ядром атома.

Доплеровское уширение вызвано хаотическим движением излучателей, что приводит к уширению спектральной линии. Это связано с возмущениями поля излучателя и тепловым движением свободных излучателей. Например, при комнатной температуре ($T = 300$ К) доплеровская ширина оптической линии составляет примерно 0,1 эВ, что превышает естественную ширину этих линий на 6–7 порядков.

Гамма-линии в методе ядерной резонансной флуоресценции существенно шире вычисленных в предположении неподвижности ядра из-за эффекта Доплера. Если ядро в покое испускает γ -квант с энергией E , то аналогичное ядро, двигаясь в направлении γ -источника со скоростью v , встретит γ квант с энергией

$$E' = E \cdot \left(1 + \frac{v}{c}\right) \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \approx E \cdot \left(1 + \frac{v}{c}\right). \quad (9.1)$$

Аналогично, γ -источник, двигаясь со скоростью v в направлении неподвижного ядра, испускает по отношению к этому ядру не γ -квант с энергией E , а γ -квант с энергией E' .

Характеристикой уширения спектральных линий ЯРФ вследствие движения излучателя или поглотителя γ -кванта является так называемая «доплеровская ширина», определяемая по формуле

$$\Delta = \frac{E}{c} \cdot \sqrt{\frac{2k \cdot T}{M}}, \quad (9.2)$$

где $c = 3 \cdot 10^8$ м/с – скорость света; M – молярная масса вещества, кг/моль; T – температура, К; $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана.

Энергия отдачи возникает из-за того, что излучатель (атом, ядро) в силу закона сохранения импульса всегда испытывает отдачу при испускании кванта. Если излучатель свободен, то он приобретает кинетическую энергию, а вылетающий квант ровно на такую же величину теряет энергию.

Таким образом доплеровское уширение связано с движением излучателей, а энергия отдачи – с процессом передачи энергии при излучении и поглощении квантов. Доплеровское уширение позволяет для некоторой части ядер источника компенсировать отдачу путём нагревания источника (обычно нагревают источник, а рассеиватель (поглотитель) поддерживается при комнатной температуре). При этом линии испускания и поглощения начинают перекрываться (рис. 9.5).

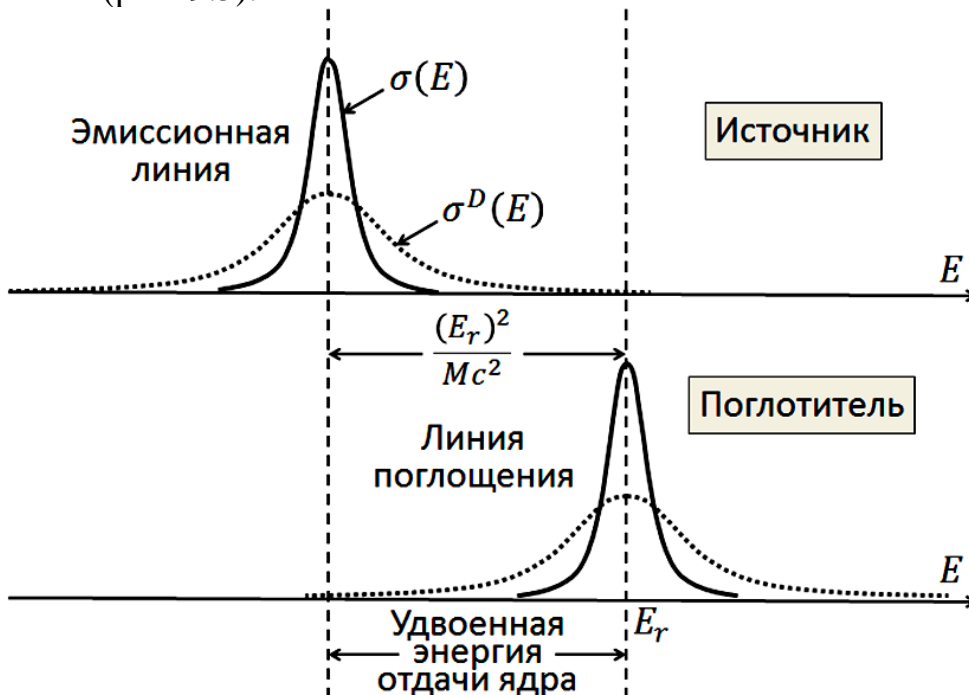


Рисунок 9.5 – Иллюстрация реализации ЯРФ за счёт доплеровского уширения γ -линии

Из рис. 9.5 видно, что эмиссионная линия γ -перехода с энергией E_r сдвинута к меньшим энергиям относительно линии поглощения за счет двукратной отдачи ядра. Таким образом, доплеровское уширение приводит к частичному перекрытию линий испускания и поглощения, то есть к возможности реализации ЯРФ.

Реализация данного метода сводится к нагреванию источника примерно до $1\ 000^\circ$ (выше с радиоактивными источниками работать невозможно). Кроме того, энергия γ -квантов не должна превышать 500 кэВ, чтобы энергия отдачи не была слишком большой.

Другой метод компенсации отдачи ядра, также использующий эффект Доплера, – это метод центрифуги (рис. 9.6). Однако возможности данного метода также ограничены, поскольку компенсация двукратной энергии отдачи ядра E_2 даже для γ -переходов с энергиями $E \leq 500$ кэВ требует скоростей в сотни метров в секунду, что следует из «доплеровской скорости»

$$v \approx \left(\frac{E}{Mc^2} \right) \cdot c,$$

с которой нужно сближать источник и поглотитель, чтобы компенсировать отдачу ядра. Упомянутые выше скорости того же порядка, что и скорости звука в газах и могут быть реализованы только в ультрацентрифугах.

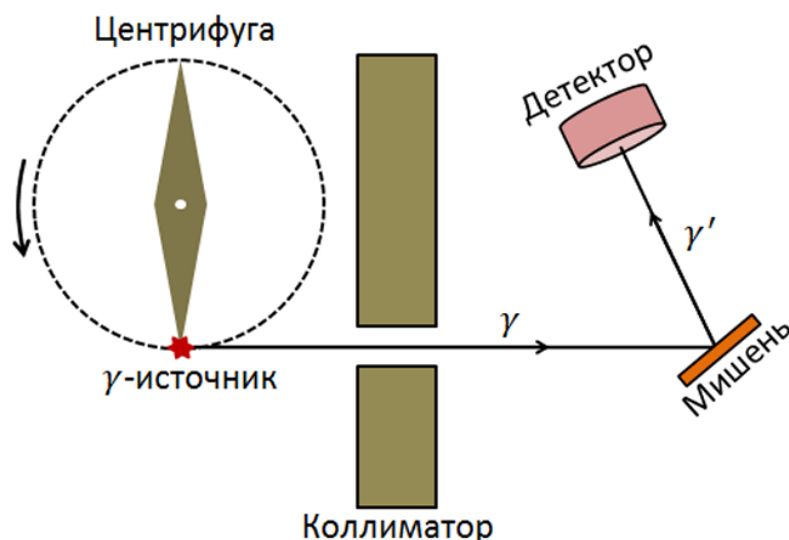


Рисунок 9.6 – Схема ЯРФ-эксперимента с компенсацией отдачи ядра за счет эффекта Доплера по методу центрифуги

9.4 Возможности и ограничения применения гамма-резонансной (мёссбауэрской) спектроскопии

Гамма-резонансная (мёссбауэровская) спектроскопия – это метод, основанный на эффекте Мёссбауэра, который заключается в резонансном поглощении без отдачи атомным ядром монохроматического гамма-излучения, испускаемого радиоактивным источником. Данный метод используется в физическом материаловедении, геологии, химии и биологии. Основными достоинствами данного метода являются:

1. Возможность получения информации о ядерном окружении, валентном состоянии атома, структуре исследуемого вещества, магнитных полях. Метод позволяет анализировать сверхтонкие взаимодействия резонансных ядер, что помогает выявлять тонкие детали строения. Например, с помощью мёссбауэровской спектроскопии получают информацию о заряде, координации, характере химической связи атомов.

2. Возможность изучения локальных неоднородностей в композиционных материалах, в том числе пониженной размерности – метод позволяет анализировать влияние неоднородностей на сверхтонкие взаимодействия резонансного ядра.

3. Возможность идентификации химических соединений, в которые входит резонансный атом – совокупность параметров, полученных с помощью метода, позволяет проводить идентификацию.

4. Усиление эффекта поглощения излучения путём обогащения образца мёссбауэровскими изотопами, такими как ^{57}Fe .

К ограничениям метода мёссбауэровской спектроскопии относятся:

1. Относительно небольшое число мёссбауэровских изотопов, пригодных для практического применения в лабораторных спектрометрах. Наиболее распространенные изотопы – ^{57}Fe , ^{119}Sn и ^{151}Eu . Однако использование синхротронного излучения позволяет расширить круг исследуемых изотопов.

2. Эффект Мёссбауэра наблюдается только в твёрдой фазе и не для всех химических элементов. Например, из-за роста энергии низших уровней при уменьшении массы ядер величина энергии отдачи для свободных ядер лёгких элементов столь велика, что эффект для них становится исчезающе мал.

3. Результаты, полученные методом мёссбауэровской спектроскопии, носят, как правило, качественный и полуколичественный характер. Простая и доступная методология количественного анализа на принципах мёссбауэровской спектроскопии не разработана.

Вопросы для самоконтроля:

1. В чем заключается физическая природа эффекта Мёссбауэра?
2. При выполнении каких условий проявляется эффект Доплера? В чем он проявляется?
3. В чем состоит эффект отдачи атомного ядра?
4. Могут ли в методе ядерной резонансной флуоресценции совпадать начальное и конечное состояние ядра?
5. Дайте определение количественного и качественного структурного анализа. Какой из них является более информативным?

**Вопросы к промежуточному контролю по дисциплине
«Рентгеновские и резонансные методы в исследовании твердого тела»**

1 семестр (зачет)

1. Основные свойства рентгеновских лучей и их практическое использование для изучения вещества.
2. Сплошной спектр рентгеновских лучей.
3. Закономерности сплошного спектра.
4. Линейчатый спектр рентгеновских лучей.
5. Закономерности линейчатого спектра и их объяснение.
6. Области применения характеристических лучей.
7. Уравнение Вульфа-Брегга, его применение.
8. Обратное пространство, его применение.
9. Дифракционные индексы обратной решетки.
10. Сфера Эвальда, ее роль в кристаллографии.
11. Когерентное и некогерентное рассеяние.
12. Рассеяние свободным электроном.
13. Поляризация рассеянного излучения.
14. Функция атомного рассеяния.
15. Фурье-образ распределения электронной плотности атома.
16. Его зависимость от длины волны, угла рассеяния, атомного номера рассеивающего вещества. Понятие об атомном рассеянии.
17. Рассеяние ячейкой кристалла.
18. Структурная амплитуда и структурный множитель.
19. Дифракция на кристаллической решетке.
20. Основные методы наблюдения дифракции рентгеновских лучей.
21. Сфера ограничения, ее применение.
22. Метод вращения монокристалла.
23. Метод Лауэ, определение ориентировки монокристалла.
24. Метод порошка.
25. Метод широкорасходящего пучка.
26. Структурный анализ кристаллов, его назначение.
27. Интенсивность интерференционных максимумов и факторы её определяющие.
28. Рассеяние рентгеновских лучей электроном.
29. Поляризационный фактор.
30. Рассеяние рентгеновских лучей атомом и кристаллом.
31. Структурная амплитуда и структурный фактор для примитивной решетки.
32. Структурный фактор для решеток типа ОЦК и ГЦК.
33. Структурный фактор для ОЦК-решетки в случае неидентичных атомов.
34. Структурный множитель для ГПУ-кристаллов.
35. Тепловой множитель, его физический смысл.
36. Фактор повторяемости, его физический смысл.

37. Угловой множитель интенсивности (фактор Лоренца), его физический смысл.
38. Абсорбционный фактор, его физический смысл.
39. Рентгеновские трубки, их устройство и принцип действия.
40. Оптические свойства рентгеновской трубки.
41. Типы рентгеновских трубок и их условные обозначения.
42. Кенотрон. Работа кенотрона при последовательном его соединении с трубкой.
43. Рентгеновские аппараты, их устройство и принцип действия.

2 семестр (экзамен)

45. Физические основы явления ядерного магнитного резонанса.
46. Условие ядерного магнитного резонанса.
47. Спин-спиновое взаимодействие ядер, его природа, число компонент мультиплетов, распределение интенсивности, правило сумм.
48. Метод двойного резонанса.
49. Техника и методика эксперимента ЯМР.
50. Структурный анализ, его назначение и виды.
51. Блок-схема спектрометра ЯМР, типы спектрометров.
52. Метод электронного парамагнитного резонанса.
53. Принципы спектроскопии электронного парамагнитного (спинового) резонанса.
54. Условие электронного парамагнитного резонанса.
55. g-Фактор и его значение.
56. Тонкое расщепление и ширина линий.
57. Определение свободных радикалов и других парамагнитных центров.
58. Блок-схема спектрометра ЭПР, особенности эксперимента, достоинства и ограничения метода.
59. Метод ядерного квадрупольного резонанса.
60. Электрический квадрупольный момент ядер.
61. Взаимодействие «квадрупольного» ядра с неоднородным электрическим полем.
62. Градиент поля на ядре.
63. Параметр асимметрии поля и уровни энергии.
64. Приложения метода ЯКР и его возможности.
65. γ -Резонансная ядерная флуоресценция, эффект Мёссбауэра.
66. Энергия испускаемых и поглощаемых γ -квантов.
67. Допплеровское уширение и энергия отдачи.
68. Процедура получения γ -резонансных спектров.
69. Квадрупольные и магнитные взаимодействия.
70. Возможности γ -резонансной спектроскопии в кристаллофизике и ограничения ее применения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

«Рентгеновские и резонансные методы в исследовании твердого тела» – учебная дисциплина, изучаемая магистрантами направления подготовки 44.03.01 «Педагогическое образование», магистерская программа «Физическое образование» на первом году обучения. Данная дисциплина играет крайне важную роль в формировании исследовательских компетенций будущих магистров физического образования, как важных составляющих их профессиональной компетентности.

Изучение рентгеновских и резонансных методов магистрантами физического образования призвано систематизировать уже имеющиеся у них знания о структуре веществ в конденсированном состоянии, а также познакомить с классическими и новыми подходами к качественного и количественного анализа структуры кристаллов. Еще одной не менее важной задачей данной дисциплины является подготовка студентов магистратуры к научно-исследовательской деятельности.

Освоение учебной дисциплины «Рентгеновские и резонансные методы в исследовании твердого тела» магистрантами направления подготовки 44.03.01 «Педагогическое образование», магистерская программа «Физическое образование» происходит в форме аудиторных занятий (лекционных и практических) и выполнении заданий самостоятельной внеаудиторной работы. В данном пособии в полном объеме представлен лекционный материал по девяти темам, что позволит студентам качественно подготовиться к промежуточному контролю по дисциплине без дополнительной литературы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ И РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новикова, А. А. Рентгеновские методы исследования кристаллических структур в неорганической химии : учебное пособие / А. А. Новикова. – Ростов-на-Дону : Донской государственный технический университет, 2019. – 59 с. – ISBN 978-5-7890-1754-8. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/117757.html> (дата обращения: 03.08.2025). – Режим доступа: для авторизир. пользователей. – DOI: <https://doi.org/10.23682/117757>.
2. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ : учебное пособие / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – М. : МИСИС, 2001. – 328 с.
3. Бушуев, В. А. Особенности формирования спектров трехкристалльной рентгеновской дифрактометрии : учебное пособие / А. В. Бушуев, А. П. Петраков. – Сыктывкар : Изд. СГУ, 1997. – 153 с.
4. Бушуев, В. А. Динамическая дифракция ограниченных пучков рентгеновского излучения : учебное пособие / В. А. Бушуев. – М. : МГУ, физический факультет, 1998. – 96 с.
5. Колосов, П. Е. Web-сайт-дистанционный курс «Рентгеноструктурный анализ» [Электронный ресурс] // Омский государственный университет. – Режим доступа: <http://users.omskreg.ru/~kolosov/> – Дата обращения: 03.08.2025.
6. Пушаровский, Д. Ю. Современная рентгенография минералов / Д. Ю. Пушаровский, Н. В. Зубкова // Природа, 2007. – № 8 (1104). – С. 11–18.
7. Краткий конспект лекций и демонстрационные материалы по курсу «Рентгеноструктурный анализ» (для специальности «Физика») http://users.omskreg.ru/~kolosov/kolosov/kolosov/public_html/cours/cryslect.html – Дата обращения: 03.08.2025.
8. Фомин, Д. В. Экспериментальные методы физики твердого тела : учебное пособие / Д. В. Фомин. – Саратов : Вузовское образование, 2017. – 185 с. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/57258.html> – Дата обращения: 03.08.2025.
9. Химич, М. А. Введение в рентгеноструктурный анализ : учебное пособие / М. А. Химич. – Томск : ТГУ, 2022. – 88 с. – ISBN 978-5-907572-78-2. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/347939> (дата обращения: 14.05.2025). – Режим доступа: для авториз. пользователей.
10. Анисович, А. Г. Рентгеноструктурный анализ в практических вопросах материаловедения / А. Г. Анисович. – Минск : Белорусская наука, 2017. – 207 с. – ISBN 978-985-08-2112-6. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/106683> (дата обращения: 14.05.2025). – Режим доступа: для авториз. пользователей.
11. Черепанова, С. В. Теория рассеяния рентгеновских лучей : учебное пособие. Новосибир. гос. ун-т. Новосибирск, 2017. – 96 с.

12. Семакин, А. С. Основы ядерного магнитного резонанса. (Элементы теории, руководство и задания к лабораторным работам) : учебно-методическое пособие для студентов Института физики / А. С. Семакин, И. В. Романова. – Казань: К(П)ФУ, 2019. – 24 с.

13. Матухин, В. Л. Ядерный квадрупольный резонанс : лабораторный практикум / В. Л. Матухин, Г. В. Мозжухин, И. Х. Хабибуллин, Е. В. Шмидт. – Казань : Казан. гос. энерг. ун-т, 2014. – 72 с.

14. Капитонов, И. М. Ядерная резонансная флуоресценция. – М. : НИИЯФ МГУ, 2018. – 129 с.

15. Закирова, Р. М. Методы рентгенодифракционного исследования поликристаллов: учебно-методическое пособие : в 2 ч. Ч. 1 / Р. М. Закирова, Н. А. Орлова, Л. А. Сабанова ; Удмуртский государственный университет. – Ижевск : Изд-во Удмуртского университета, 2022. – 48 с. – ISBN 978-5-4312-1037-2.

16. Абызов, А. М. Рентгенодифракционный анализ поликристаллических веществ на минидифрактометре «Дифрей» : учебное пособие / А. М. Абызов. – СПб. : СПбГТИ(ТУ), 2008. – 95 с.

17. Физический энциклопедический словарь. Т. 2 : Е – Литий / гл. ред. Б. А. Введенский ; ред. А. М. Прохоров. – М. : Советская энциклопедия, 1962. – 608 с.

18. Бокий, Г. Б. Рентгеноструктурный анализ / Г. Б. Бокий. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1964. – 482 с. : ил.

Учебное издание

КАЛАЙДО Александр Витальевич
МОЛЧАНОВА Елена Сергеевна

РЕНТГЕНОВСКИЕ И РЕЗОНАНСНЫЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Конспект лекций

В авторской редакции

Подписано в печать 26.09.2025. Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman.
Печать ризографическая. Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 5,58.
Тираж 100 экз. Зак. № 62.

ФГБОУ ВО «ЛГПУ»
Издательство ЛГПУ
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, ЛНР, 291011. Т/ф: +7-857-258-03-20.
e-mail: knitaizd@mail.ru