

8. ДИФРАКЦИЯ НА ВЪЛНИ ОТ КРИСТАЛНА РЕШЕТКА

1. Дифракцията като метод за изследване на кристалната структура

За анализ на структурата на кристалната решетка, т.е. за определяне на елементарната клетка, вида и разположението на частиците в нея се използва дифракция на вълни с подходяща дължина на вълната λ от порядъка на междуатомните разстояния ($\lambda \approx 1 \text{ \AA}$). Вълни с по-голямо λ не могат да се използват.

За получаване на ($\lambda \approx 1 \text{ \AA}$) е необходима енергия:

$W \sim 10^4 \text{ eV}$ в случай на рентгенови лъчи

$W \sim 10^2 \text{ eV}$ в случай на електрони

$W \sim 10^{-1} \text{ eV}$ в случай на неутрони

по формулите:

$$\lambda = \frac{hc}{W} \text{ - за рентгенови лъчи}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mW}} \text{ - за електрони и неутрони}$$

W – енергия, m маса на частиците, c – скорост на светлината, h – Планкова константа.

Рентгеновите лъчи проникват в обема на кристала и се разсейват главно от електронните обвивки на атомите. Изследват се структури, съдържащи тежки атоми. Неприложими за много леки атоми.

Електрони - взаимодействат силно с веществото, проникват на малка дълбочина. Изследват структурата на повърхностните слоеве на кристалите.

Неутроните (електрически неутрални, с маса много по-голяма от тази на електроните, притежават магнитен момент). В немагнитни кристали се разсейват само от атомните ядра (бавните неутрони). Дават допълнителна информация за подреждането на магнитните моменти (за магнитоподредени структури).

Основните закони за дифракцията на вълните от кристална решетка са еднакви за рентгенови лъчи, поток електрони и неутрони.

2. Направления на максимумите при дифракция на вълни от кристална решетка.

Основни уравнения на Лауе за дифракция на рентгенови лъчи

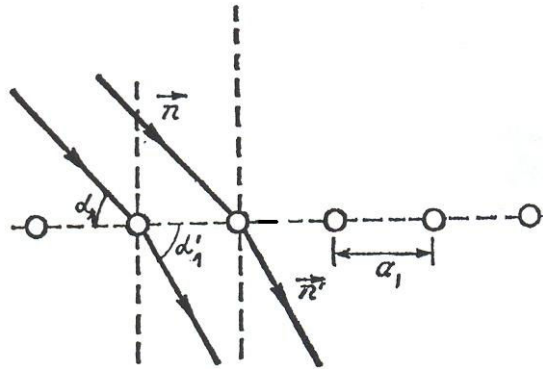
Всеки атом или друга частица от кристалната решетка, върху която пада сноп от рентгенови лъчи, може да се разглежда като източник на разсеяни рентгенови лъчи, от чиято интерференция се получава дифракционна картина.

При извеждането на уравненията на Лауе се правят следните предположения:

- атомите (йоните) на кристалната решетка са неподвижни,
- всички електрони, принадлежащи на един атом (йон) от кристалната решетка, които разсейват рентгенови лъчи са съсредоточени в една точка.

2.1. Разсейване на успореден сноп рентгенови лъчи от атомите на линейна кристална решетка

Условието за получаване на главни максимуми в интензитета на разсеяните рентгенови лъчи е: разликата в оптичния път на разсеяните от два съседни атома лъчи да е цяло число дължина на вълната.



Фиг.1

$$\Delta = a_1 \cos \alpha'_1 - a_1 \cos \alpha_1 = v_1 \lambda \quad (1)$$

a_1 - константа на кристалната решетка

α_1 - ъгъл на падане

α'_1 - ъгъл на разсейване

v_1 - произволно цяло число

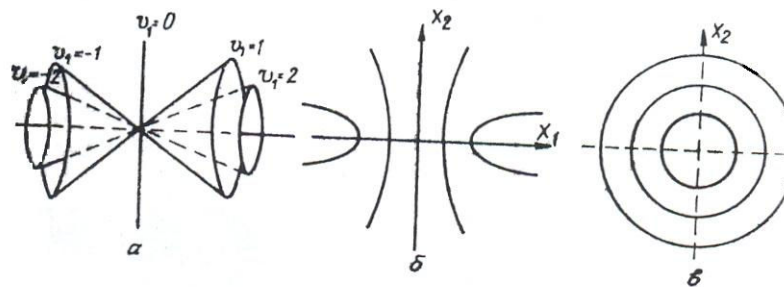
Във векторна форма:

$$\Delta = \vec{a}_1 \cdot \vec{n}' - \vec{a}_1 \cdot \vec{n} = \vec{a}_1 \cdot (\vec{n}' - \vec{n}) = v_1 \lambda \quad (2)$$

\vec{n} , \vec{n}' - единични вектори на нормалата към фронта на падащата и разсеяната вълна

От (2) следва, че разсеяните рентгенови лъчи образуват при дадено v_1 коаксиални конуси, чиято ос съвпада с направлението на линейната решетка.

При $\alpha = 90^\circ$, $\cos \alpha'_1 = \frac{v_1 \lambda}{a_1}$, т.е. за дадено v_1 , $\lambda \leq \frac{a_1}{v_1}$, при $\lambda \rightarrow 0$, $\alpha'_1 \rightarrow 90^\circ$



Фиг.2.

2.2. Разсейване на успореден сноп рентгенови лъчи от атомите на двумерна кристална решетка

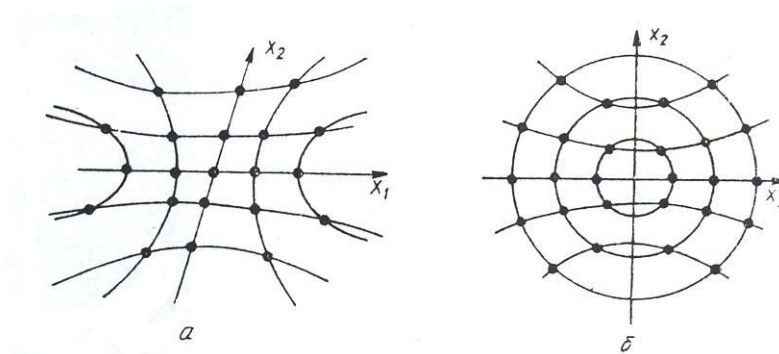
Максимуми в интензитета на разсеяните рентгенови лъчи ще се наблюдават само в направления, за които едновременно са изпълнени двете условия:

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 \cdot (\vec{n}' - \vec{n}) &= v_1 \lambda \\ \vec{a}_2 \cdot (\vec{n}' - \vec{n}) &= v_2 \lambda \end{aligned} \quad (3)$$

\vec{a}_1 , \vec{a}_2 - основни вектори на кристалната решетка,

\vec{n} , \vec{n}' - единични вектори на падащия и разсеяния лъч.

Направленията, за които едновременно са изпълнени горните две условия, могат да се получат геометрически от пресечните точки на две фамилии конични повърхнини, чиито оси съвпадат с направленията на векторите \vec{a}_1 и \vec{a}_2 , а пространствените ъгли при върховете им се определят от (3).



Фиг.3.

2.3. Разсейване на успореден сноп рентгенови лъчи от атомите на тримерна кристална решетка

За пространствена решетка с основни вектори $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, максимуми в интензитета на разсеяните рентгенови лъчи ще се наблюдават само в направления, за които едновременно са изпълнени и трите условия:

$$\begin{aligned} \text{I. } a_1(\cos \alpha'_1 - \cos \alpha_1) &= v_1 \lambda \\ \text{II. } a_2(\cos \alpha'_2 - \cos \alpha_2) &= v_2 \lambda \\ \text{III. } a_3(\cos \alpha'_3 - \cos \alpha_3) &= v_3 \lambda \end{aligned} \quad (4)$$

I - Условие за максимуми при интерференцията на разсеяните лъчи от всички атоми на един атомен ред.

I, II - Условие за максимуми при интерференцията на разсеяните лъчи от всички редове на една атомна равнина.

I, II, III - Условие за максимуми при интерференцията на разсеяните лъчи от всички атомни равнини на пространствената решетка.

Това са уравненията на Лауе или във векторен вид:

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 \cdot (\vec{n}' - \vec{n}) &= v_1 \lambda \\ \vec{a}_2 \cdot (\vec{n}' - \vec{n}) &= v_2 \lambda \\ \vec{a}_3 \cdot (\vec{n}' - \vec{n}) &= v_3 \lambda \end{aligned} \quad (5)$$

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ - основни вектори

\vec{n}, \vec{n}' - единични вектори на падащия лъч и на разсеяния лъч, който дава $\max(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3), (\alpha'_1, \alpha'_2, \alpha'_3)$ - ъглите, които векторите \vec{n} и \vec{n}' сключват с трите основни вектори $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$

v_1, v_2, v_3 - произволни цели числа.

Тези уравнения имат решения само при определени стойности на \vec{n} и λ , за които трите фамилии от конуси с оси \vec{a}_1, \vec{a}_2 и \vec{a}_3 имат обща пресечна точка.

3. Нови форми на уравненията на Лауе при въвеждане на вектора на обратната кристална решетка

Транслационният вектор на обратната кристална решетка с основни вектори b_1, b_2 и b_3 е:

$$\vec{b}_v = v_1 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3 \quad (6)$$

Знаем, че:

$$\vec{b}_v \cdot \vec{a}_1 = v_1, \vec{b}_v \cdot \vec{a}_2 = v_2, \vec{b}_v \cdot \vec{a}_3 = v_3 \quad (7)$$

Заместваме v_i от (7) в (5) и записваме едно векторно уравнение:

$$\vec{n}' - \vec{n} = \lambda \vec{b}_v \quad (8)$$

Т.к. $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n}$ и $\vec{k}' = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n}'$ са вълнови вектори на падащата и разсеяната вълна, следва:

$$\vec{k}' - \vec{k} = 2\pi \vec{b}_v \quad (9)$$

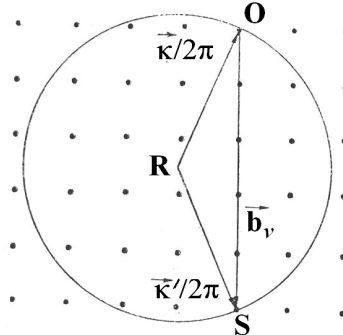
Уравнение (9) има прост геометричен смисъл в пространството на обратната кристална решетка изразен чрез сфера на Евалд.

Повдигаме (9) на квадрат и знаем, че $\vec{k}'^2 = \vec{k}^2$

$$\vec{b}_v \cdot \vec{k} + \pi \vec{b}_v^2 = 0 \quad (10)$$

Това условие трябва да удовлетворява вълновия вектор на падащата вълна \vec{k} , за да се получи даден интерференчен максимум на разсейване, определен от целите числа v_1, v_2, v_3 характеризиращи вектора на обратната решетка \vec{b}_v .

Чрез сферата на Евалд могат да се намерят всички направления, в които се получават максимуми в пространството на обратната кристална решетка.

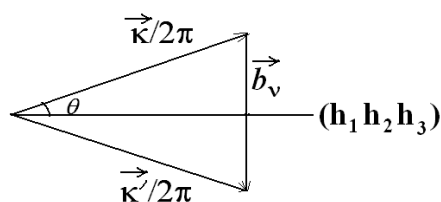


Фиг. 4. Сфера на Евалд.

- 1) Произволен възел O е краен за вектор $\frac{\vec{k}}{2\pi}$ ($= \vec{R}\vec{O}$).
 - 2) Построяваме сфера (на Евалд) с център R и $r = |\vec{R}\vec{O}|$.
 - 3) Ако тази сфера минава през друг възел S на обратната решетка, то $\vec{O}\vec{S} = \vec{b}_v$ - вектор на обратната кристална решетка, удовлетворяващ (9)
 - 4) Направлението на максимума е $\vec{R}\vec{S} = \vec{k}'/2\pi$
- Намираме всички направления, в които се получават интерференчни максимуми на разсеяни лъчи.

4. Условие на Вулф и Брег

Еквивалентно е на уравнението на Лауе. Определя, че максимумите на разсеяните рентгенови вълни, вследствие на интерференцията се получават в такива направления, които могат да бъдат разгледани, като отражение на падащите рентгенови лъчи от определени атомни равнини на кристалната решетка. Това е възможно само, когато θ удовлетворява условието на Вулф и Брег.



- Равнина $(h_1 h_2 h_3) \perp \vec{b}_v$ в пространството на правата решетка има индекси:
 $h_1 : h_2 : h_3 = v_1 : v_2 : v_3$
- Равнината $(h_1 h_2 h_3)$ минава през началото на \vec{k} и \vec{k}' и разполовява \vec{b}_v ,

Ако n е общият множител на v_1, v_2, v_3 то $\vec{b}_v = n \cdot \vec{b}_{h_1 h_2 h_3}$

от Т. следва

$$d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{1}{b_{h_1 h_2 h_3}} = \frac{n}{b_{v_1 v_2 v_3}} \quad (11)$$

$$\sin \theta = \frac{b_v}{2} \frac{2\pi}{k}, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\sin \theta = \frac{b_v}{2} \cdot \lambda \Rightarrow b_v = 2 \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot \sin \theta$$

заместваме в (11) и получаваме: $d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$ или

$$\boxed{n\lambda = 2d_{h_1 h_2 h_3} \sin \theta} \text{ - условие на Вулф и Берг} \quad (12)$$

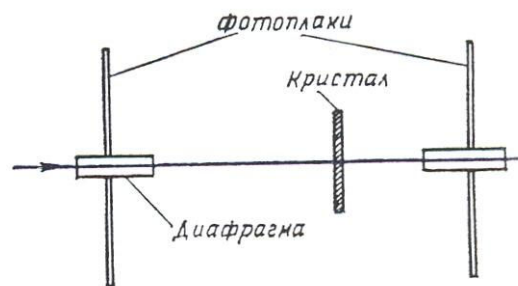
5. Експериментални методи на рентгеновия структурен анализ

Експериментално се определят:

- клас на симетрия
- пространствена група
- размерите на ЕК
- структурата на ЕК
- разпределение плътността на електроните в ЕК и КР
- дефектите на РеКР

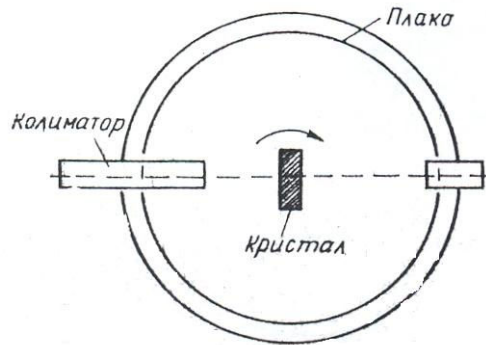
Всяка кристалографска равнина избира от непрекъснатия рентгенов спектър тези дължини на вълните λ , които изпълняват условието на Вулф и Берг за опр. θ и ги отразява.

Метод на Лауе



Рентгеновите лъчи са с непрекъснат спектър $(0,2-2) \text{ \AA}$ и попадат върху неподвижен кристал. Регистрират се отразените на ъгъл θ лъчи чрез фотоплака пред или зад кристала. Рядко се използва, т.к. съвпада много тах и рентгенограмата е неясна.

Метод на въртящия се кристал

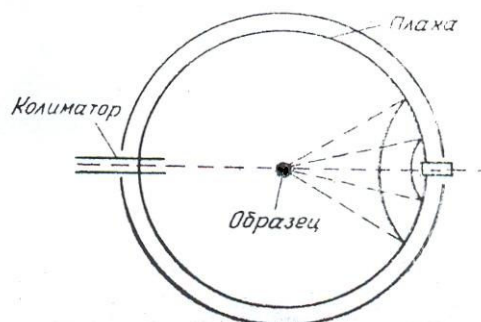


Методът най-широко се използва. Използва се добре колимиран монохроматичен сноп. Фотоплаката се поставя по цялата вътрешна повърхност на цилиндрична камера. Кристалът се върти равномерно. Отражения върху фотоплаката дават стените || на оста на въртене и лежат върху окръжност, пресичаща фотоплаката, ?? през кристала. Когато при въртене на кристала, една от стените/върху, която пада сноп рентгенови лъчи/ дойде до положение, че за нея е изпълнено условието на Брег-Вулф, се получава отражение на рентгенови лъчи под съответния ъгъл и там се наблюдава максимум.

Метод на люлеещ се кристал - едно люлеене на известен ъгъл около дадена ос. Регистрират се по-малко максимуми и вероятността за съвпадане на максимум е по-малка, отколкото при пълно завъртане на кристала.

Рентгенов гониометър на Брег – регистрира рентгенови лъчи с йонизационна камера или брояч на рентгенови лъчи – много по-точно от фотографско.

Метод на Дебай и Шерер



Широко се използва за изследване на метали и сплави.
Монохроматичен колимиран рентгенов сноп.
Дребнозълнест поликристален материал или ситнокристален пресован прах в тънкостенна тръба.
Фотоплака.