

Л. М. КОВБА, В. К. ТРУНОВ

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Издание второе,
дополненное и переработанное

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1976

Рентгенофазовый анализ все шире применяется в химических исследованиях, поэтому основное внимание в книге уделено количественному и качественному анализу неорганических веществ, использованию метода порошка для решения некоторых задач структурного анализа (индексирование дебаеграмм), прецизионному определению параметров решетки. Рассмотрено влияние несовершенств решетки и размеров кристаллитов на дифракционную картину.

Книга является учебным пособием для студентов и аспирантов, специализирующихся в области химии и технологии неорганических веществ, катализа, радиоэлектроники и т. д.; она может представлять интерес и для специалистов, работающих в указанных направлениях.

Рецензенты:

канд. хим. наук **Ф. М. Спиридонов**,
канд. хим. наук **Б. А. Поповкин**

*Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Московского университета*

© Издательство Московского университета, 1976 г.

К $\frac{20502-147}{077(02)-76}$ 141--75

ПРЕДИСЛОВИЕ

Исторически одним из первых методов фазового анализа был микроскопический анализ. Впоследствии появились многие другие методы фазового анализа (например, термографический). Открытие в 1912 г. Лауэ и его сотрудниками дифракции рентгеновских лучей привело вскоре к разработке одного из самых совершенных прямых методов идентификации фаз — рентгенофазового анализа.

Основной задачей рентгенофазового анализа является идентификация различных фаз в их смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом. Основным методом фазового анализа является метод порошка, который получил широкое распространение из-за его простоты и универсальности. Постепенное усовершенствование методики рентгенофазового анализа, улучшение конструкций рентгеновских камер и рентгеновских установок, широкое распространение легкоменяемых электронных отпаянных трубок привели к повсеместному внедрению рентгенофазового анализа в практику работы химических лабораторий.

Широкое применение наиболее совершенных способов регистрации рентгеновских лучей (ионизационные и сцинтилляционные счетчики) и усовершенствование фотографического метода (фокусирующие камеры-монокроматоры) расширили границы чувствительности фазового анализа и увеличили надежность идентификации фаз в самых сложных случаях.

Метод порошка может быть применен также для определения параметров решетки. Это возможно главным образом для кристаллов кубической, тетрагональной и гексагональной сингоний, но иногда и в случае низших сингоний. Еще более ограничено применение метода порошка в структурном анализе. За исключением простых структур применение этого метода оправдано при невозможности получения монокристаллов и иногда для уточнения структур.

Несмотря на широкое распространение рентгенофазового анализа в неорганической химии в настоящее время нет пособия, ответственного программе подготовки химиков-неоргаников в об-

ласти рентгенофазового анализа. Большинство учебников по рентгенофазовому анализу написаны для металлографов и металлофизиков. В руководствах по структурному анализу методу порошка уделяется очень небольшое внимание. Это и побудило нас написать учебное пособие по рентгенофазовому анализу для химиков-неоргаников.

По сравнению с первым изданием нами переработаны разделы, касающиеся индирования дебаеграмм. Включены новые главы, посвященные применению метода порошка в структурном анализе, использованию монокристалльных данных при индировании рентгенограмм порошка. Большинство остальных разделов книги также подверглось пересмотру. В первом издании был допущен ряд неточностей и опечаток. Мы признательны лицам, указавшим на эти неточности, особенно Ф. М. Спиридонову, чьи замечания были наиболее полезными. Главы 1, 2, 6 написаны В. К. Труновым, главы 3—5, 7—12 — Л. М. Ковбой.

ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ ПО ФИЗИКЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

§ 1. СПЕКТРЫ ИСПУСКАНИЯ ЛУЧЕЙ

Качественно и количественно любое излучение характеризуется длиной волны (иначе энергией излучения) и его интенсивностью. Для характеристики любого неоднородного излучения нужно рассматривать его спектр, т. е. зависимость интенсивности от длины волны излучения.

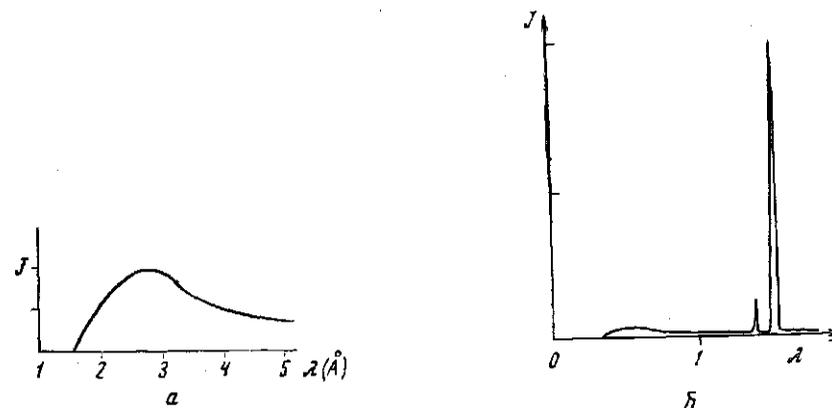


Рис. 1. Спектр испускания рентгеновских лучей: а — при напряжении, меньшем напряжения возбуждения ($U=8$ кВ), б — при напряжении, большем напряжения возбуждения (Cu-анод, $U=40$ кВ)

Спектры испускания рентгеновских лучей бывают двух типов: сплошные (белые) и линейчатые (характеристические). Сплошной (белый) и характеристический спектры рентгеновского излучения показаны на рис. 1. Напомним, что рентгеновское излучение возникает в результате столкновения электронов, летящих с большими скоростями, с материалом анода рентгеновской трубки.

Электрон, летящий со скоростью v , при ударе об анод трубки тормозится, часть его энергии (p) расходуется на взаимодействие с материалом анода, а остальная энергия переходит в энергию электромагнитного излучения, зависимость длины волны которого от энергии электрона выражается уравнением Эйнштейна

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{mv^2}{2} - p. \quad (1)$$

Если величина p мала по сравнению с энергией $\frac{mv^2}{2}$ электрона и ею можно пренебречь, то образующееся излучение будет иметь максимальную энергию, т. е. минимальную длину волны. Если же величина p отлична от нуля, то образующееся излучение имеет большую длину волны. Из всех возможных длин волн и состоит сплошной спектр излучения.

Минимальная длина волны сплошного спектра может быть вычислена из уравнения

$$\frac{hc}{\lambda_{\text{мин}}} = \frac{mv^2}{2} = eU, \quad \lambda_{\text{мин}} (\text{Å}) = \frac{hc}{eU} = \frac{12,34}{U}, \quad (2)$$

где e — заряд электрона, U — напряжение на трубке в киловольтах. Максимум интенсивности в сплошном спектре приходится на участок спектра с длиной волны, в полтора раза большей $\lambda_{\text{мин}}$.

Возникновение характеристического спектра связано с той частью энергии электрона, которая идет на взаимодействие с материалом анода.

Постепенное увеличение падения напряжения на рентгеновской трубке сначала не вызывает качественных изменений в спектре, но при определенном значении напряжения вид спектра резко изменится (рис. 1, б). Вместо плавного изменения интенсивности при определенных значениях длин волн появляются резкие максимумы интенсивности излучения, т. е. на сплошной спектр налагается линейчатый.

Напряжение, при котором появляются линии характеристического спектра, называется напряжением возбуждения. При этом напряжении энергия летящих электронов достаточна, чтобы при соударении выбить электроны с внутренних оболочек атомов за их пределы. Такие атомы находятся в возбужденном, нестабильном состоянии. Возвращение атома в стабильное состояние происходит при переходе электронов с заполненных оболочек на свободную с испусканием квантов электромагнитного излучения. Если в атоме выбиты электроны K -оболочки, то при возвращении его в стабильное состояние на K -оболочку переходят электроны L -оболочки (этому переходу соответствуют K_{α_1} - и K_{α_2} -линии спектра) или M -оболочки (K_{β} -линии спектра).

Наиболее яркими в K -серии являются α_1 -, α_2 - и β_1 -линии, их относительная интенсивность $I_{\alpha_1} : I_{\alpha_2} : I_{\beta_1} \approx 10 : 5 : 2$, одна-

ко это отношение (особенно $I_{\alpha_1+\alpha_2} : I_{\beta_1} \approx 15 : 2$) может меняться при разных способах регистрации излучения и условиях съемки из-за разного поглощения излучения с разной длиной волны. Все линии серии возникают одновременно: для появления любой линии серии необходимо выбить электрон с K -оболочки.

Электроны L -оболочки энергетически могут быть разбиты на три группы, следовательно, L -серия состоит из трех групп линий и величины напряжения возбуждения для каждой группы будут несколько различны. Линейчатый спектр L -серии значительно сложнее, чем K -серии.

При дальнейшем увеличении напряжения происходит увеличение интенсивности линий характеристического спектра с одновременным увеличением интенсивности сплошного спектра. Абсолютная интенсивность линий характеристического спектра определяется уравнением

$$W_{\text{хар}} = ai(U - U_0)^n, \quad (3)$$

где U_0 — потенциал возбуждения, U — напряжение на трубке, i — сила тока, проходящего через трубку, $1,6 < n < 2$. Это уравнение верно только для напряжения в 3—4 раза большего напряжения возбуждения. Дальнейшее увеличение напряжения сопровождается уменьшением n .

Общая мощность белого излучения также увеличивается при увеличении напряжения:

$$W_{\text{спл}} = kiU^2Z, \quad (4)$$

где U — напряжение на трубке, i — сила тока, Z — атомный номер материала анода, k — коэффициент пропорциональности.

Таким образом, интегральная интенсивность характеристического излучения увеличивается пропорционально $(U - U_0)^2$ для $U < 4U_0$, белого — пропорционально U^2 . Напомним также, что при этом максимум интенсивности сплошного спектра смещается в сторону коротких волн, обладающих большей проникающей способностью.

Рассмотрим изменение интенсивности характеристического и белого излучения для медного анода ($U_0 \approx 9$ кВ) при изменении напряжения. Используя уравнения (3) и (4), можно рассчитать, что при увеличении напряжения с 10 до 20 кВ интенсивность характеристического излучения возрастает примерно в 100—120 раз, а белого — в 4 раза. Если увеличить напряжение еще на 10 кВ, то интенсивность характеристического излучения возрастет еще почти в 4 раза, а белого — в $2\frac{1}{4}$ -раза, т. е. разница значительно уменьшится. При повышении напряжения с 30 до 40 кВ интенсивность белого и характеристического излучений увеличивается в равной степени. Из этого следует, что оптимальное напряжение, при котором относительная интенсивность характеристического излу-

ния максимальна по сравнению с интенсивностью белого излучения составляет 4—5 U_0 .

При дальнейшем увеличении U до 4—6 U_0 соотношение между мощностью характеристического и мощностью белого излучения практически не изменяется. Коэффициент полезного действия трубки увеличивается с увеличением напряжения, поэтому оптимальное значение $U=5-6 U_0$.

При изменении порядкового номера элемента меняются длины волн характеристического излучения. Закон изменения длины волны характеристического излучения в зависимости от порядкового номера элемента был открыт Мозли. Он выражается для K -серии уравнением

$$\frac{1}{\lambda} = R(Z - 1)^2 \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \text{ см}^{-1}, \quad (5)$$

где R — постоянная Ридберга ($R=109\,737$); Z — порядковый номер элемента; $n=2, 3, \dots$. Для одной и той же линии спектра, например K_β , длина волны обратно пропорциональна $(Z-1)^2$. И та и другая зависимости являются приближенными и не объясняют тонкой структуры спектров (расщепления линий K_α , например).

§ 2. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Прохождение рентгеновского излучения через вещество сопровождается взаимодействием рентгеновских лучей с веществом. Известны три вида взаимодействия: рассеяние рентгеновского излучения (с изменением и без изменения длины волны), фотоэлектрический эффект и образование электронно-позитронных пар, причем последний эффект имеет место только при энергии квантов больше 1 МэВ.

Рассеяние рентгеновских лучей. Вещество, которое подвергается действию рентгеновского излучения, испускает вторичное излучение, длина волны которого либо равна длине волны падающих лучей (когерентное рассеяние), либо незначительно отличается. При рассеянии без изменения длины волны переменное электромагнитное поле, создаваемое пучком рентгеновских лучей, вызывает колебательное движение электронов облучаемого вещества, и они становятся источниками когерентного излучения. Ввиду когерентности лучей, рассеиваемые различными атомами, могут интерферировать. Расстояния же между атомными плоскостями в кристаллах сравнимы с длинами волн рентгеновских лучей. Кристалл служит дифракционной решеткой для рентгеновских лучей.

Рассеяние свободным электроном. Предположим, что на свободный электрон падают параллельные неполяризованные рентгеновские лучи с интенсивностью I_0 . В таком случае электрон, по классической теории, начинает колебаться и испус-

кает электромагнитное излучение с интенсивностью (для неполяризованного первичного пучка)

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 - \cos^2 2\theta}{2}. \quad (6)$$

Рассеяние атомом в основном обусловлено рассеянием электронами, доля рассеяния ядром невелика. В этом нетрудно убедиться, если подставить в формулу (6) заряд и массу любого ядра атома.

Эффект Комптона. При комптоновском рассеянии падающий квант упруго соударяется с электроном; в результате эта часть энергии передается последнему и длина волны излучения увеличивается.

Комптоновское рассеяние некогерентно, и рассеянное излучение не может интерферировать, поэтому мы не будем подробно на нем останавливаться, тем более, что это рассеяние незначительно для сравнительно мягкого излучения, используемого в структурном и фазовом анализе.

Фотоэффект. Взаимодействуя с атомами вещества, рентгеновские лучи могут также выбивать электроны за пределы атома, ионизируя его. Это фотоэлектрический эффект. Энергия, идущая на удаление электронов валентных оболочек, очень мала, а для более близких к ядру оболочек сравнима с энергией рентгеновских лучей. В результате кинетическая энергия электрона, удаленного из атома, равна

$$\frac{mv^2}{2} = h\nu - p, \quad (7)$$

где ν — частота ионизирующего излучения, p — энергия, затрачиваемая на отрыв электрона. При большой энергии выбитых электронов они сами могут являться источником нехарактеристического рентгеновского излучения. Этот процесс имеет место только в случае жесткого первичного излучения.

Суммарное поглощение рентгеновского излучения веществом. Рассмотрим суммарный эффект поглощения рентгеновских лучей в веществе. Возьмем тонкий однородный экран, проходя через который монохроматический пучок с сечением, равным единице, теряет энергию dI , пропорциональную толщине экрана dx и интенсивности пучка I_0 , получим, что

$$dI = -\mu I_0 dx, \quad (8)$$

где μ — линейный коэффициент поглощения для данного вещества. Решая это уравнение, получим

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \quad (9)$$

где x — толщина слоя поглощения.

Коэффициент поглощения можно рассматривать как сумму коэффициентов собственно поглощения τ и коэффициента рассеяния σ :

$$\mu = \tau + \sigma. \quad (10)$$

Удобнее пользоваться массовыми коэффициентами поглощения, так как коэффициенты линейного поглощения пропорциональны плотности:

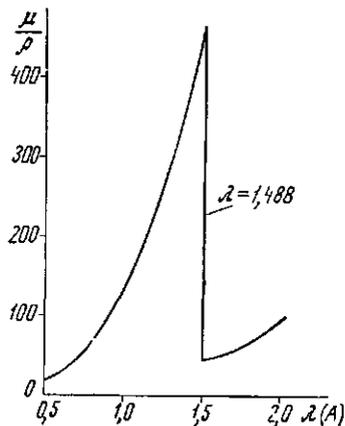


Рис. 2. Спектр поглощения рентгеновских лучей (в никеле)

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\tau}{\rho} + \frac{\sigma}{\rho}, \quad (11)$$

где μ/ρ , τ/ρ , σ/ρ — массовые коэффициенты поглощения и рассеяния. В значительном интервале длин волн (в частности для мягкого излучения) $\sigma/\rho \approx 0,2$, т. е. много меньше коэффициента собственно поглощения τ/ρ , поэтому можно приближенно принять $\mu/\rho \approx \tau/\rho$.

Если известен состав вещества, то можно вычислить для него μ/ρ , используя равенство

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{x_1 \frac{\mu_1}{\rho_1} + x_2 \frac{\mu_2}{\rho_2} + \dots}{100}, \quad (12)$$

где x_1 , x_2 и т. д. — содержание компонентов в весовых процентах, а μ_1/ρ_1 и т. д. — их массовые коэффициенты поглощения.

Аналогично рассчитываются μ/ρ для химических соединений. Коэффициент поглощения τ/ρ или μ/ρ зависит от порядкового номера поглощающего вещества и от длины волны рентгеновского излучения.

Спектры поглощения рентгеновского излучения. На рис. 2 показан спектр поглощения рентгеновского излучения (зависимость коэффициента поглощения от длины волны). При определенных значениях длин волн происходит резкое изменение величины коэффициента поглощения.

В интервалах между скачками коэффициент поглощения увеличивается с увеличением длины волны. Установлена следующая приближенная зависимость от длины волны:

$$\mu \approx k \lambda^3 Z^3, \quad (13)$$

где k — коэффициент пропорциональности, а Z — порядковый номер поглощающего элемента.

Длины волн, соответствующие скачкам в изменении коэффициента поглощения, называются краями полос поглощения. Край полос поглощения имеют тонкую структуру, которую мы не рассматриваем. Как уже указывалось, поглощение в основном обусловлено выбиванием электронов с внутренних или внешних электронных оболочек атомов. Если энергия излучения больше или

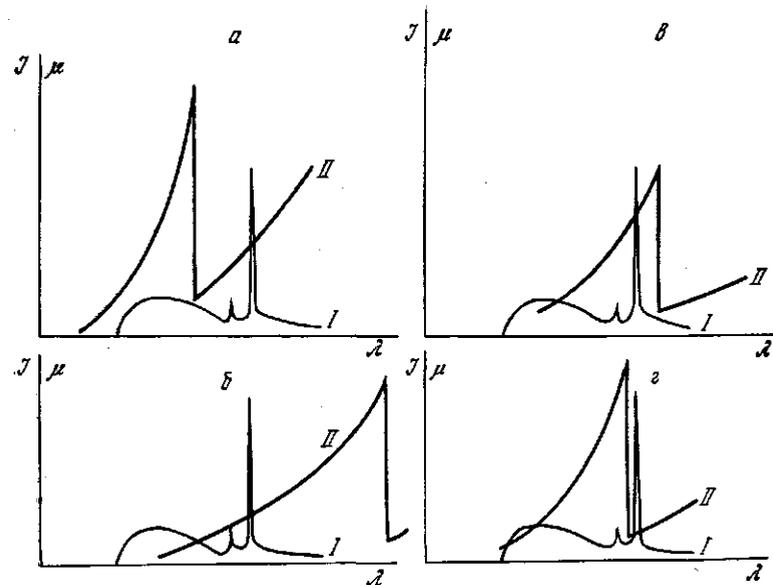


Рис. 3. Спектры испускания и поглощения рентгеновских лучей: а и б — излучение для съемки выбрано правильно; в — неправильно; г — подбор материала фильтра; I — $I=f(\lambda)$, II — $\mu=f(\lambda)$

равна энергии, необходимой для удаления электрона с данной оболочки, то происходит поглощение, вызванное этим процессом, если же энергия излучения меньше, то поглощение происходит только за счет более внешних оболочек. Поэтому различают K -, L -, M - и т. д. края полос поглощения. Коэффициент k в уравнении (13) приблизительно равен 7×10^{-3} для длин волн, меньших K -края полосы поглощения, в интервале между K - и L -краями полос поглощения — примерно 9×10^{-4} . Таким образом, коэффициент поглощения при переходе через K -край полосы поглощения меняется примерно в 8 раз. Наличие скачков в спектре поглощения необходимо учитывать при выборе излучения для рентгеновской съемки. Удаление электронов с K - или L -оболочки приводит к возникновению вторичного рентгеновского излучения, интенсивность которого тем выше, чем больше коэффициент поглощения. Это вторичное излучение вызывает значительное вуалирование рентгеновских сним-

ков. Поэтому для съемки следует брать излучение или с длиной волны, значительно меньшей $\lambda_{\text{края}}$ (рис. 3, а), или большей $\lambda_{\text{края}}$ (рис. 3, б).

Наличие краев полос поглощения может быть использовано для ослабления β -излучения. Для этого на пути пучка излучения K -серии ставится тонкая пластинка из материала с краем полосы поглощения, лежащим между α - и β -линиями используемого излучения (рис. 3, з). Обычно в качестве фильтра может быть использован элемент с порядковым номером на единицу меньше порядкового номера анода, однако для излучения MoK в качестве фильтра может быть использован не только ниобий, но и цирконий. Фильтр может быть сделан или из металлической фольги (это удобнее всего), или из порошка металла, нанесенного на кальку (можно взять не сам металл, а его соединение, например двуокись циркония вместо циркония). Однако применение металлической фольги удобнее, так как получить равномерное покрытие подложки суспензией порошка очень трудно.

В табл. 1 приведены селективные фильтры для поглощения K_{β} , толщина фильтров дается с таким расчетом, чтобы отношение $I_{\beta}:I_{\alpha}$ уменьшилось до 1:600. Время экспозиции при этом увеличивается в 2—3 раза.

Таблица 1

Селективные фильтры для поглощения излучения

Излучение	Материал фильтра	Толщина		Коэффициент прохождения K_{α} -линии
		мм	г/см ²	
CrK	V	0,016	0,009	0,50
FeK	Mn	0,016	0,012	0,46
CoK	Fe	0,018	0,014	0,44
CuK	Ni	0,021	0,019	0,40
MoK	Zn	0,108	0,069	0,31

В качестве материалов для анодов рентгеновских трубок используются металлы с достаточно высокими температурами плавления и хорошей теплопроводностью. К ним относятся хром, железо, кобальт, никель, медь, молибден. Поэтому обычно для работы используется излучение K -серий этих элементов.

Рассмотрим два примера подбора излучения для съемки и селективного фильтра для ослабления β -излучения.

Для съемки двуокиси титана TiO_2 может быть, конечно, использовано излучение MoK_{α} , так как длина волны излучения $\text{MoK}_{\alpha}=0,709 \text{ \AA}$ много меньше λ края полосы поглощения титана (2,50 \AA). Однако использование для фазового анализа излучения MoK_{α} нежелательно из-за малой длины волны — разрешающая способность и точность определения межплоскостных расстояний меньше, чем для более мягких CrK_{α} -, CuK_{α} -излучений. Длины

волн CrK_{α} (2,29 \AA), FeK_{α} (1,94 \AA), CoK_{α} (1,79 \AA), NiK_{α} (1,66 \AA), CuK_{α} (1,54 \AA) также меньше края полосы поглощения Ti. Каждое из этих излучений будет возбуждать вторичное излучение TiK ($\lambda=2,75 \text{ \AA}$), причем интенсивность его будет прямо пропорциональна коэффициенту поглощения $\mu \approx \tau \approx k\lambda^3$, т. е. вторичное излучение будет наименьшим в случае CuK_{α} -излучения, которое и следует выбрать.

В качестве фильтра следует взять никелевую фольгу. Для ослабления вторичного титанового излучения поверх пленки помещают алюминиевую фольгу — более мягкое титановое излучение будет поглощаться значительно сильнее, чем более жесткое медное. Вместо алюминиевой фольги может быть взята засвеченная пленка. Если съемка производится на дифрактометре, то никелевая фольга, помещенная перед счетчиком, будет играть роль и фильтра и экрана для поглощения титанового излучения.

У редкоземельных элементов в интервале 2,25—1,25 \AA находятся края полос поглощения L -серии, что также необходимо иметь в виду при подборе излучения для съемки. Так, у самария края полос поглощения L_I , L_{II} и L_{III} соответственно равны 1,60, 1,70 и 1,84, т. е. излучение CuK будет возбуждать все три серии: $\text{NiK}-L_{II}$ и L_{III} ; $\text{CoK}-L_{III}$. Следовательно, для съемки можно взять только излучения FeK и CrK , причем в первом случае соединения самария (с большим содержанием его) будут служить и фильтром. Перед началом работы нужно, следовательно, правильно выбрать излучение. Таблица длин волн и краев полос поглощения дана в приложении.

§ 3. ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Когерентно рассеянные рентгеновские лучи могут интерферировать между собой, причем дифракционной решеткой для рентгеновского излучения служит кристаллическая решетка, так как межплоскостные расстояния в кристалле сравнимы с длиной волны излучения.

Направим на атомы, образующие в кристалле ряд с периодом b , два луча: $M_1A_1N_1$ и $M_2A_2N_2$ (рис. 4).

Если в этом направлении произойдет дифракция, то ломаная $M_1A_1N_1$ должна быть больше $M_2A_2N_2$ на целое число длин волн; разница эта будет выражена равенством

$$A_1C_1 - A_2B_2 = n\lambda.$$

Так как

$$A_1C_1 = b \cos \varphi_n \quad \text{и} \quad A_2B_2 = b \cos \varphi_0,$$

то

$$n\lambda = b(\cos \varphi_n - \cos \varphi_0), \quad \text{где} \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Для дифракции на трехмерной решетке подобные равенства должны выполняться по всем трем координатным осям:

$$\begin{aligned} a(\cos \alpha_n - \cos \alpha_0) &= n\lambda, \\ b(\cos \beta_n - \cos \beta_0) &= m\lambda, \\ c(\cos \gamma_n - \cos \gamma_0) &= p\lambda, \end{aligned} \quad (14)$$

где a, b, c — периоды решетки вдоль осей x, y, z ; $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ — углы между x, y, z ; $\alpha_n, \beta_n, \gamma_n$ — углы между направлениями дифракционных лучей. Эти три уравнения дифракции называются уравнениями Лауэ.

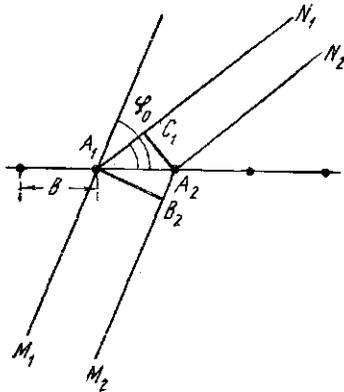


Рис. 4. Дифракция на атомном ряде (к выводу уравнения Лауэ)

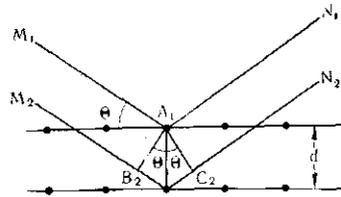


Рис. 5. К выводу уравнения Брегга—Вульфа

Трехмерную решетку мы можем представить состоящей из параллельных плоскостей, от которых происходит отражение рентгеновских лучей. В таком случае (отражение от плоскостей, т. е. дифракция на сетке $m=n=0$) два условия Лауэ приводятся к виду

$$\cos \alpha_n = \cos \alpha_0, \quad \cos \beta_n = \cos \beta_0.$$

Из рис. 5 видно, что луч $M_1A_1N_1$ проходит расстояние на $B_2A_2 + A_2C_2$ меньше, чем лучи $M_2A_2N_2$. Но $B_2A_2 = A_2C_2 = d \sin \theta$, т. е. для возникновения дифракционного эффекта необходимо, чтобы

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (15)$$

где $n=1, 2, 3, \dots$. Это и есть уравнение Брегга — Вульфа.

При переходе из одной среды в другую рентгеновские лучи испытывают преломление. Однако коэффициент преломления при переходе воздух—твердое тело лишь незначительно больше единицы, в то время как, например, для световых лучей он заметно больше единицы. Показатель преломления $n=1-\delta$. Величина δ равна, например, для серебра 10^{-5} , а для стекла примерно 10^{-6} . При очень малом угле падения рентгеновского излучения на идеально гладкую поверхность металла, стекла и т. д. наблюдается явление, аналогичное полному внутреннему отражению для светового излучения — полное внешнее отражение. Угол полного внешнего отражения α крайне незначительно отличается от 90° (для серебра, например, $90^\circ - \alpha = 22,5'$), т. е. пучок рентгеновских лучей должен идти почти параллельно поверхности твердого тела для того, чтобы наблюдалось полное внешнее отражение. Явление полного внешнего отражения используется иногда при диафрагмировании. Поправка на преломление вводится также при прецизионном определении параметров решетки.

§ 5. СПОСОБЫ РЕГИСТРАЦИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Исторически первым и одним из наиболее употребительных в настоящее время является фотографический метод регистрации рентгеновского излучения. Его мы и рассмотрим в первую очередь. Действие рентгеновских лучей на бромосеребряную эмульсию принципиально не отличается от действия видимого света. Разница заключается только в том, что рентгеновское излучение обладает большей проникающей способностью и слой эмульсии приходится делать более толстым. Естественно, сильно увеличивать толщину желатинового чувствительного слоя нельзя, так как в толстых слоях проявление идет неравномерно, поэтому рентгеновские пленки для структурного анализа делают с двухсторонним покрытием.

Рентгеновское излучение, действуя на эмульсию фотопленки, вызывает образование зародышей металлического серебра в зернах $AgBr$. При проявлении пленки эти зародыши становятся центрами, катализирующими процесс восстановления. Число образовавшихся зародышей в первое время облучения пропорционально его интенсивности (I) и времени облучения (t), т. е. It (рис. 6, а). Такая зависимость имеет место при $D \leq 0,6$. При увеличении It эта зависимость сменяется логарифмической: $D \sim \lg It$ (рис. 6, б). Логарифмическая зависимость справедлива для интервала $D=0,8-2,5$. Затем рост D при увеличении $\lg It$ замедляется, и при очень больших величинах $\lg It$ D начинает уменьшаться (максимальное значение $D \approx 3$). Плотность почернения D можно выразить следующей формулой:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_1}, \quad (16)$$

где I_0 — интенсивность света до прохождения пленки, а I_1 — после. Чувствительность пленки зависит также и от длины волны падающего на нее излучения. Кривая зависимости чувствительности

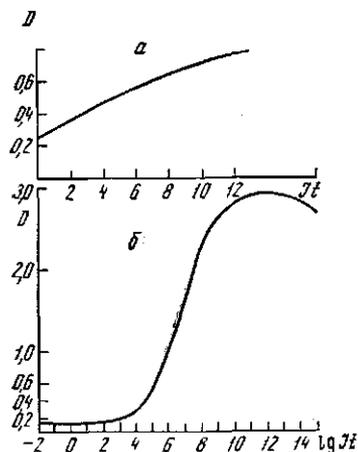


Рис. 6. Зависимость плотности почернения от интенсивности излучения и времени экспозиции: а — для $D < 1$; б — для $D \leq 3$

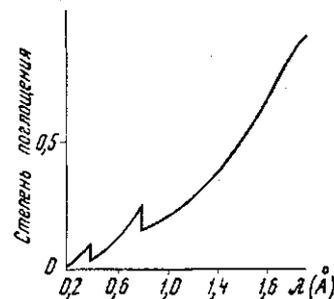


Рис. 7. Зависимость степени поглощения рентгеновских лучей пленкой от длины волны

от длины волны показана на рис. 7. Скачки чувствительности обусловлены краями полос поглощения для брома и серебра.

Ионизационный и сцинтилляционный методы регистрации. Если рентгеновское излучение попадает в пространство между двумя электродами, заполненное газом (лучше одноатомным), и к электродам приложено напряжение, то будут происходить следующие процессы. Кванты излучения ионизируют атомы газа. Часть положительных ионов и электронов, которые движутся под действием приложенного напряжения, достигает катода и анода. По внешней цепи пойдет ток (ионизационный ток). Часть ионов рекомбинируется, давая нейтральные молекулы. Рассмотрим процессы, которые будут происходить в газе при изменении падения напряжения на электродах. На рис. 8. показана кривая зависимости ионизационного тока от напряжения на электродах.

В области напряжений $0—V_0$ при повышении разности потенциалов постепенно уменьшается число рекомбинирующих ионов. Начиная с определенного значения разности потенциалов V_0 , все ионы и электроны достигают катода и анода и рекомбинации не

происходит (область насыщения). При напряжении $V_4—V_1$ фотоэлектроны, образовавшиеся при взаимодействии излучения с атомами газа и потерявшие скорость при соударениях, не рекомбинируют, но вновь ускоряются, получая кинетическую энергию, достаточную для ионизации газа и создания новых пар ион — электрон.

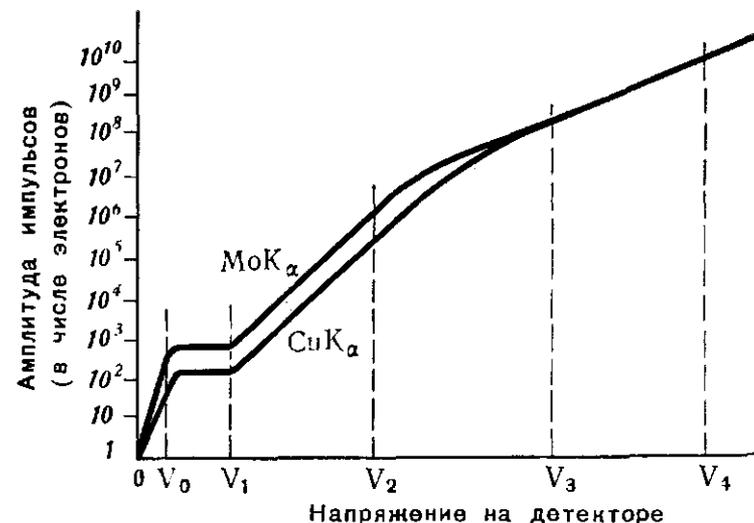


Рис. 8. Зависимость амплитуды импульса от напряжения на электродах счетчика

трон. В результате этих процессов ударная ионизация происходит снова и снова и количество электронов лавинообразно растет (происходит так называемое газовое усиление). Область $V_4—V_1$ и называется областью газового усиления. В этой области существуют два вида газовых разрядов: несамостоятельный и самостоятельный.

В области $V_3—V_1$ лавины электронов быстро затухают и разряд прекращается, как только все ионы и электроны достигают катода и анода (несамостоятельный разряд). Разряд существует только до тех пор, пока в счетчик попадает излучение.

В части кривой $V_4—V_3$ лавинообразование идет также под действием фотоэлектронов, образующихся за счет фотоэффекта на катоде (катод облучается ультрафиолетовым излучением, образующимся при рекомбинации ионов). Разряд мгновенно распространяется по всему объему газа и для поддержания его не требуется новых квантов рентгеновского излучения. Счетчики, работающие в области несамостоятельного разряда, называются пропорциональными, самостоятельного — счетчиками Гейгера. По силе тока или количеству импульсов можно судить об интенсивности рентгеновского излучения.

Сцинтилляционный счетчик состоит из кристаллофосфора и фотоумножителя. Кристаллофосфор (обычно для регистрации рентгеновского излучения применяют кристаллы йодистого натрия, активированного таллием) поглощает квант рентгеновского излучения, в результате чего образуется фотоэлектрон, который, проходя через вещество кристалла, ионизирует большое количество атомов. Ионизированные атомы, возвращаясь в стабильное состояние, испускают фотоны ультрафиолетового света. Эти фотоны, попадая на фотокатод фотоумножителя, выбивают из него электроны, которые, ускоряясь в электрическом поле фотоумножителя, попадают на первый эмиттер. Каждый электрон выбивает из материала покрытия эмиттера несколько электронов, и весь процесс повторяется на следующем эмиттере. Таким образом, первичный импульс на 10—12 каскадах усиливается в 10^5 — 10^6 раз.

В дальнейшем полученный импульс тока усиливается и регистрируется прямопоказывающим прибором либо с помощью автоматической записи на самописце.

Сцинтилляционный и пропорциональный счетчики обладают рядом положительных свойств, которых нет у счетчика Гейгера. Как в первом, так и во втором амплитуда импульса пропорциональна энергии излучения и поэтому появляется возможность уменьшения фона от белого излучения с помощью амплитудного анализатора (дискриминатора). «Мертвое время» пропорционального и сцинтилляционного счетчиков гораздо меньше такового у счетчика Гейгера и, кроме того, сцинтилляционный счетчик более эффективен, чем газовые счетчики. Ввиду этого пропорциональные и сцинтилляционные счетчики находят все большее и большее применение.

В заключение нужно сказать несколько слов о преимуществах и недостатках описанных методов регистрации излучения. Фотографический метод очень удобен, прост и не требует высокой квалификации обслуживающего технического персонала. В то же время регистрация излучения с помощью счетчиков принципиально более действенна при попытках фиксирования пучков с очень малой интенсивностью, а поэтому чувствительность фазового анализа в этом случае резко возрастает. В итоге положительные стороны дифрактометров (установок со сцинтилляционной и ионизационной регистрацией) превалируют над отрицательными (сложность схем; трудности, связанные с обслуживанием, и т. д.), и поэтому они находят все большее применение в химических исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинье А. Рентгенография кристаллов, гл. 1. М., ИЛ, 1961.
2. Уманский Я. С. Рентгенография металлов, гл. 1. М., Металлургиздат, 1960.
3. Жданов Г. С., Уманский Я. С. Рентгенография металлов, ч. I. М., Металлургиздат, 1938.
4. Блохин М. А. Физика рентгеновских лучей. М., ГТТИ, 1957.
5. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М., «Мир», 1972.