

Введение в физику дифракции

1. Физические основы
кинематической теории рассеяния

**Рассеяние
под малыми углами**

Проф., дфмн Суворов Э.В.



ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

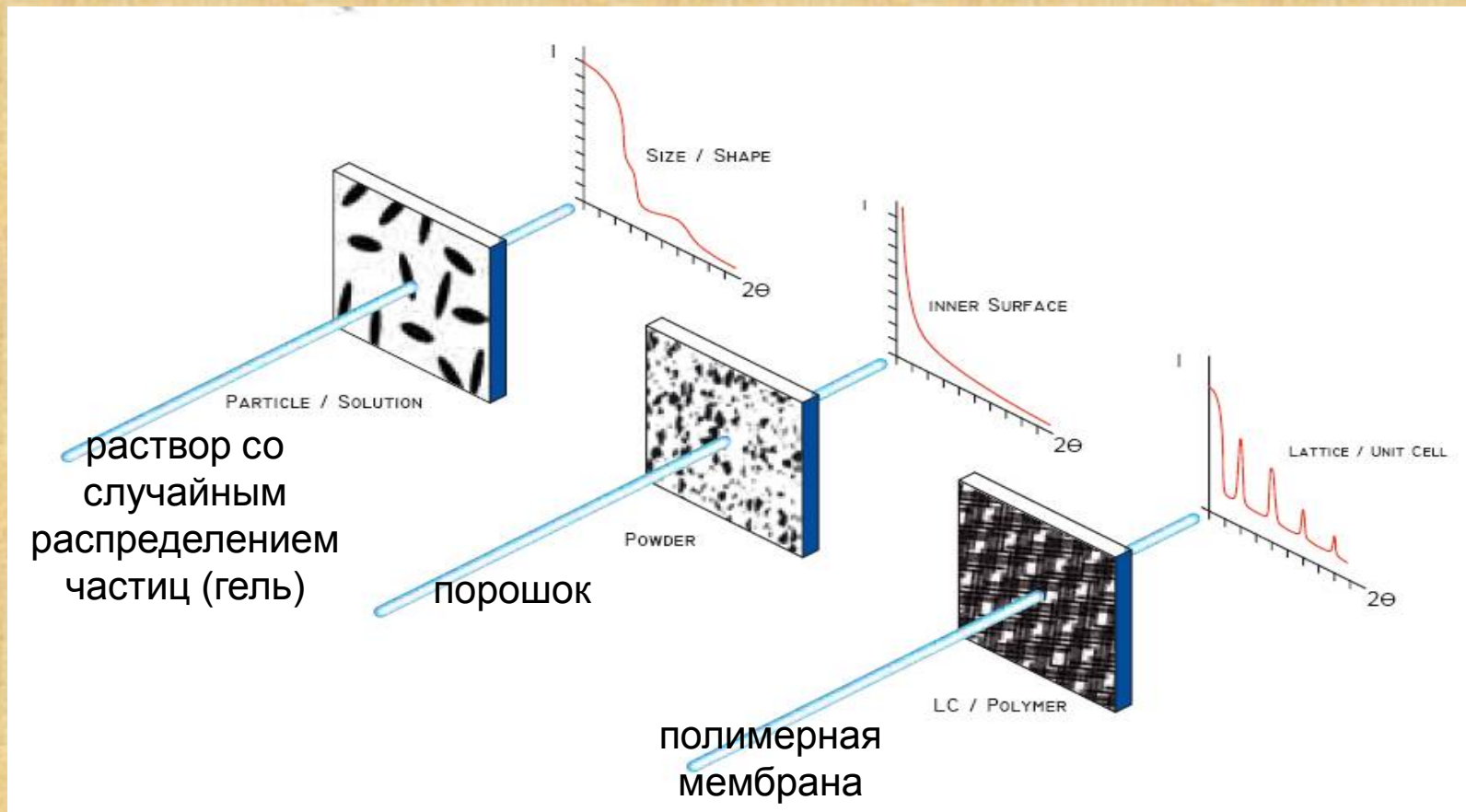
МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ

это упругое рассеяние электромагнитного излучения или пучка частиц (электронов, нейтронов) на неоднородностях вещества, размеры которых существенно превышают длину волны излучения (или дебройлевскую длину волны частиц); направления рассеянных лучей при этом лишь незначительно (на малые углы) отклоняются от направления падающего луча. В зависимости от параметров излучения малоуглового рассеяния может быть обнаружено при рассеянии на неоднородностях различных масштабов: от 10^{-15} м и менее (рассеяние электронов на ядрах), до метров и километров (рассеяние радиоволн на неоднородностях земной поверхности). Распределение интенсивности рассеянного излучения зависит от строения рассеивателя, что используется для изучения структуры вещества.

Метод малоуглового рассеяния связан с работами А. Гинье (A. Guinier) по изучению надмолекулярного строения сплавов (1938). В 1950-х гг. Г. Пород (G. Porod), О. Кратки (O. Kratky) и В. Луззати (V. Luzzati) развили теоретические основы метода и разработали принципы конструирования установок для малоуглового рассеяния.

В структурных исследованиях материалов используют, как правило, рентгеновское излучение или тепловые нейтроны с длиной волны ($1 - 10 \text{ \AA}$). С их помощью изучают неоднородности коллоидных размеров порядка $10 - 10^4 \text{ \AA}$. В отличие от других дифракционных методов (*рентгеновского структурного анализа, нейтронографии, электронографии*), с помощью малоуглового рассеяния исследуют структуру разупорядоченных объектов. Иногда малоугловое рассеяние - единственный метод получения прямой структурной информации о системах с хаотическим расположением неоднородностей коллоидных размеров; наличие малоуглового рассеяния уже является доказательством присутствия в среде таких неоднородностей. Неоднородности же, имеющие размеры порядка межатомных расстояний, на малоугловой части дифракционной картины не сказываются. С помощью малоуглового рассеяния изучают строение биологических молекул в растворе, объёмные дефекты в кристаллических веществах, кластерную структуру жидкостей и аморфных тел, поры в различных пористых материалах и т. д.

Типичные примеры применения малоуглового рассеяния



ЧТОБЫ ИССЛЕДОВАТЬ НЕОДНОРОДНОСТИ РАЗМЕРОМ ($10^1 - 10^4 \text{ \AA}$), ТРЕБУЕТСЯ ИЗМЕРЯТЬ ИНТЕНСИВНОСТЬ РАССЕЯНИЯ ДЛЯ ВЕКТОРОВ ОБРАТНОГО ПРОСТРАНСТВА $S=0,0006 \div 0,6 \text{ \AA}$ ИЛИ ПРИ ДЛИНЕ ВОЛНЫ, НАПРИМЕР, $\lambda=1,54 \text{ \AA}$, $2\theta=0,008 \div 2^\circ$

Области применения малоуглового рассеяния

• **Биологически активные соединения.** С помощью малоуглового рассеяния изучается строение биологических макромолекул и их комплексов (белков, нуклеиновых кислот, вирусов, мембран и др.). При этом удастся исследовать строение частиц в водно-солевых растворах, т. е. в условиях, приближенных к условиям их функционирования.

• **Полимерные соединения.** Малоугловым рассеянием исследуются особенности укладки и общие характеристики натуральных и синтетических полимеров как в растворах, так и в твердом состоянии.

• ***Жидкости и аморфные тела.*** Применение малоуглового рассеяния дает возможность анализа кластерной структуры жидкостей, флуктуации плотности и разделения фаз в стеклах и других аморфных телах.

• ***Поликристаллические и пористые вещества, сплавы, порошки.*** Малоугловое рассеяние позволяет исследовать различные характеристики дисперсной структуры твердых тел, сплавов, пределы растворимости в твердых растворах, размеры наночастиц в порошках, пор в пористых веществах, кристаллитов в поликристаллах, дефекты в металлах, особенности магнитных систем.

Форма и размеры узлов обратной решетки. Фактор формы

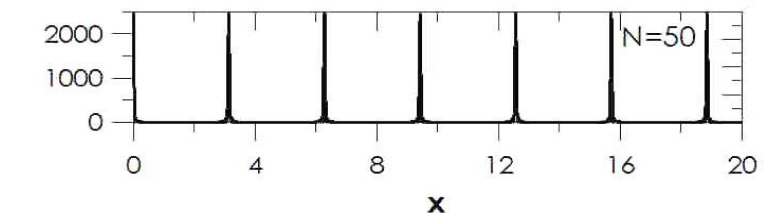
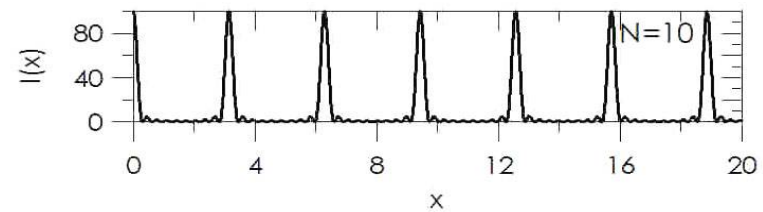
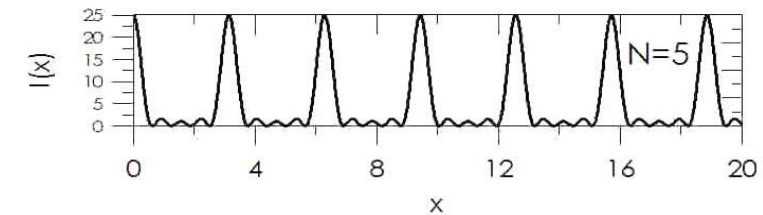
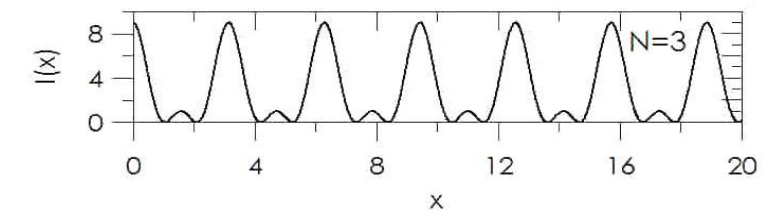
Рассмотрим кристалл в форме параллелепипеда
у которого ребра ориентированы по осям координат и имеют N_1, N_2, N_3
элементарных ячеек. Тогда интенсивность в точке М будет

$$I_{\Sigma}^M \sim \frac{\sin^2(N_1\Psi_a)}{\sin^2(\Psi_a)} \cdot \frac{\sin^2(N_2\Psi_b)}{\sin^2(\Psi_b)} \cdot \frac{\sin^2(N_3\Psi_c)}{\sin^2(\Psi_c)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_1 = \frac{\pi}{\lambda} \cdot [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \mathbf{a}] = \pi h, \\ \Psi_2 = \frac{\pi}{\lambda} \cdot [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \mathbf{b}] = \pi k, \\ \Psi_3 = \frac{\pi}{\lambda} \cdot [(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0), \mathbf{c}] = \pi l \end{array} \right.$$

$$\mathbf{s} - \mathbf{s}_0 / \lambda = \mathbf{H}$$

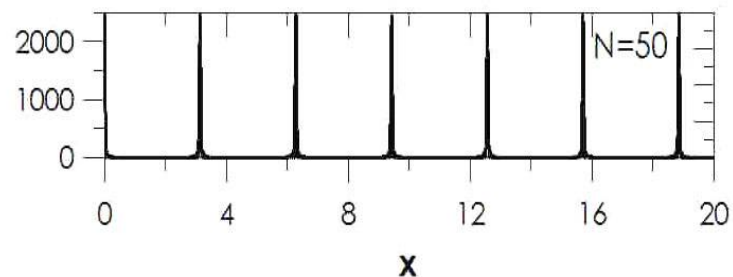
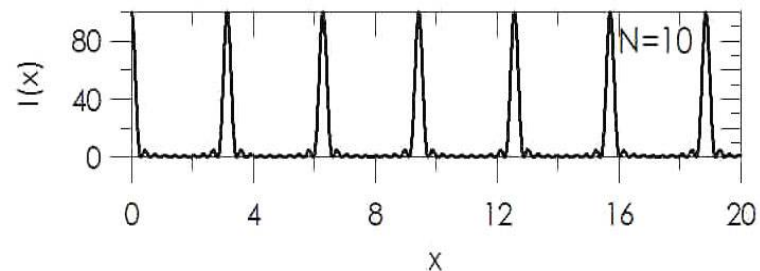
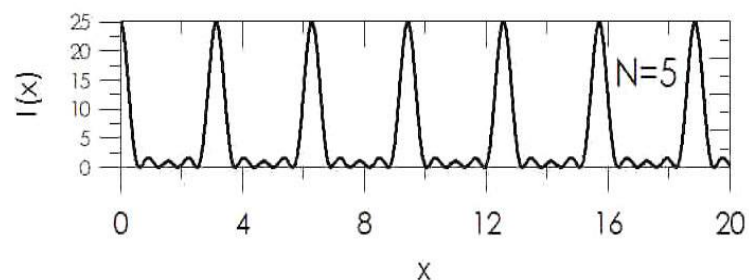
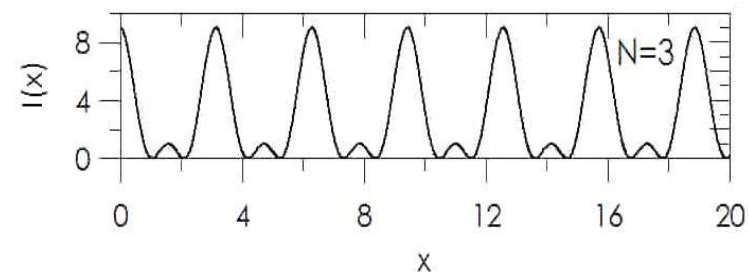
$$\mathbf{K} - \mathbf{K}_0 = \mathbf{H}$$



Можно строго доказать, что
полуширины основных
максимумов для выбранной
формы кристалла
определяются соотношениями

$$\Delta\Psi_a = \frac{1}{N_1}, \Delta\Psi_b = \frac{1}{N_2}, \Delta\Psi_c = \frac{1}{N_3}$$

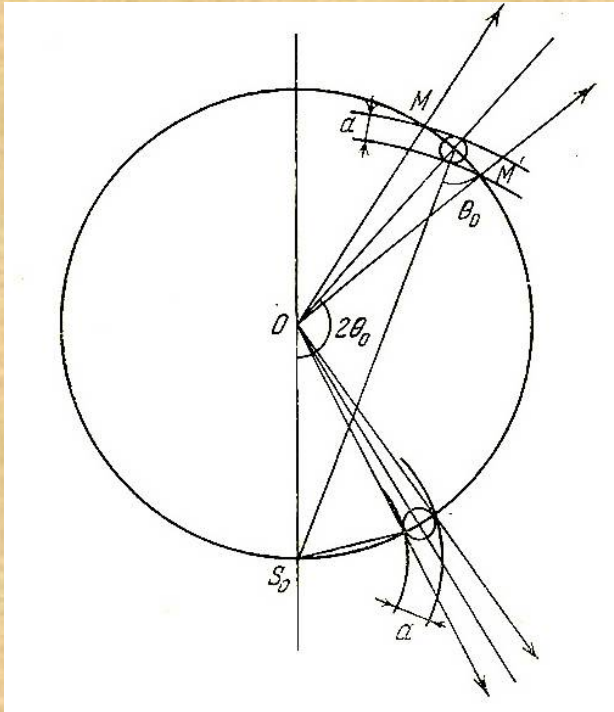
**Ширины всех
максимумов одинаковы
и не зависят от
положения пика в
обратном
пространстве!!!!**



Форма и размеры узлов обратной решетки одинаковы и не зависят от положения в обратном пространстве. Это означает, что форма узла обратной решетки однозначно связана с формой и размерами кристалла-образца

Можно показать в общем виде, если форма кристалла описывается функцией $f(r)$, форма узла обратной решетки будет иметь вид Фурье-образа этой функции

$$F(u) = \int_{-\infty}^{\infty} f(r) e^{2\pi i r u} dr$$



Однако из эксперимента известно, что экспериментально измеренная ширина дифракционных рефлексов растет с увеличением дифракционного угла.

Из приведенного рисунка видно, что экспериментально измеренная ширина дифракционного рефлекса зависит от того под каким углом будет пересекать сферу Эвальда узел обратной решетки (при измерении этого рефлекса). Ясно, что с ростом Брегговского угла т.е. с увеличением модуля вектора обратной решетки ширина дифракционного пика будет расти. Это непосредственно следует из условий дифракции

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



$$\mathbf{s} - \mathbf{s}_0 / \lambda = \mathbf{H}$$

$$\mathbf{K} - \mathbf{K}_0 = \mathbf{H}$$

$$\delta\theta = \frac{\Delta d}{d} \cdot \operatorname{tg} \theta + \Delta\theta$$

$$\delta d = \frac{\Delta d}{d} + \Delta\theta \cdot \operatorname{ctg} \theta$$

Все узлы обратной решетки включая и нулевой узел будут уширяться с уменьшением размеров кристалла.

Однако нулевой узел ($S=0$) занимает здесь особое положение

$$\Delta\Psi_a = \frac{1}{N_1}, \Delta\Psi_b = \frac{1}{N_2}, \Delta\Psi_c = \frac{1}{N_3}$$

С одной стороны на уширение этого узла не могут влиять микронапряжения имеющиеся в объекте т.к. при $\theta \rightarrow 0$ $\text{tg}\theta \rightarrow 0$

$$\delta\theta = \frac{\Delta d}{d} \cdot \text{tg}\theta + \Delta\theta$$

С другой стороны нулевой интерференционный максимум никогда не обнуляется (правила погасания) т.к. для всех рассеивающих центров внутри кристалла-объекта при $|S| \rightarrow 0$ разность фаз будет стремиться к нулю.

$$S = k(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = \mathbf{K} - \mathbf{K}_0$$

$$\varphi_j = k(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0, \mathbf{r}_j) \quad |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} = k$$

***k* - волновое число (модуль волнового вектора)**

$$\mathbf{E}_{\Sigma}^M \sim \sum_j e^{ik(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0, \mathbf{r}_j)} \rightarrow 1$$

Поэтому нулевой интерференционный максимум будет наблюдаться всегда т.е. для любых объектов в том числе для аморфных и жидких. Размеры и форма этого рефлекса будут определяться размерами и формой частиц объекта, на котором происходит рассеяние!!!!

$$F(u) = \int_{-\infty}^{\infty} f(r) e^{2\pi i r u} dr$$

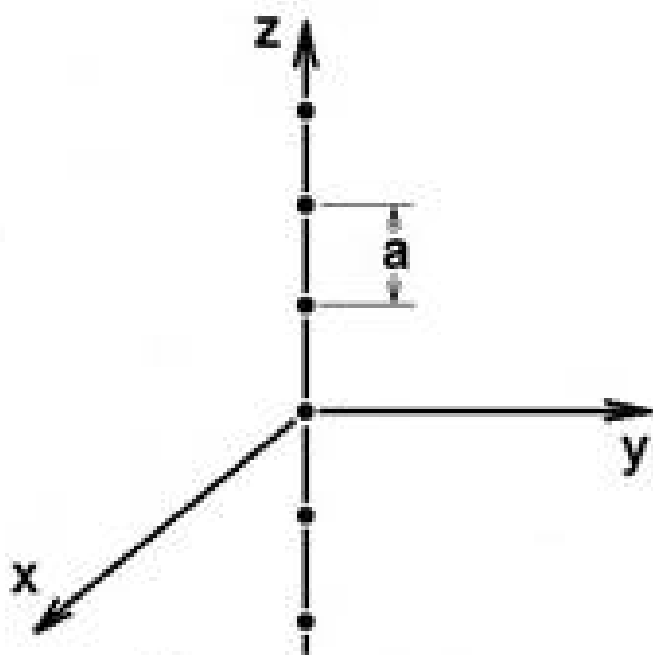
Примеры объектов в прямом и обратном пространстве



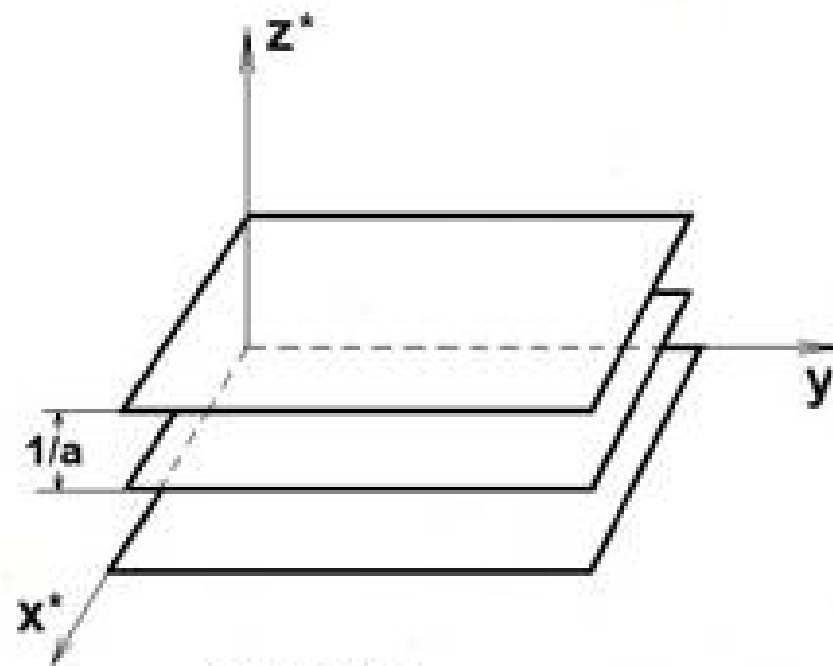
Если форма кристалла
описывается функцией $f(r)$, то
форма узла обратной решетки
или Фурье-образ этой функции
будет иметь вид

$$F(u) = \int_0^{\infty} f(r) e^{2\pi i r u} dr$$

Линейная цепочка атомов в прямом и обратном пространстве

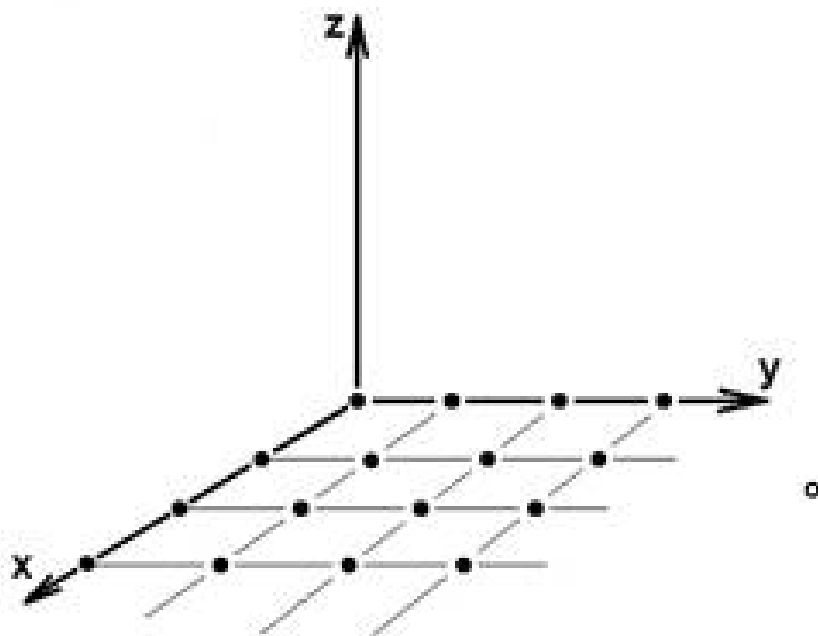


Пространство
объекта

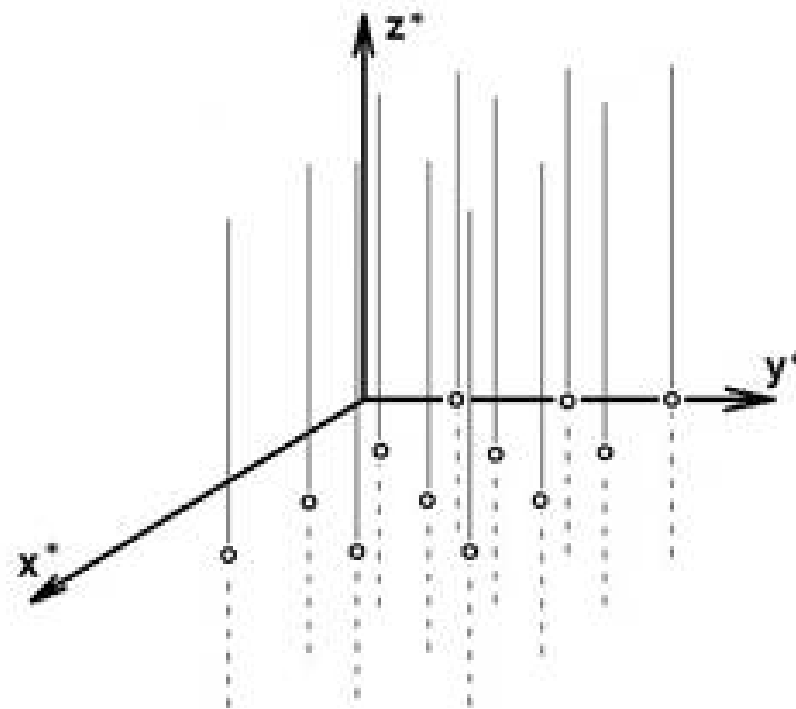


Обратное
пространство

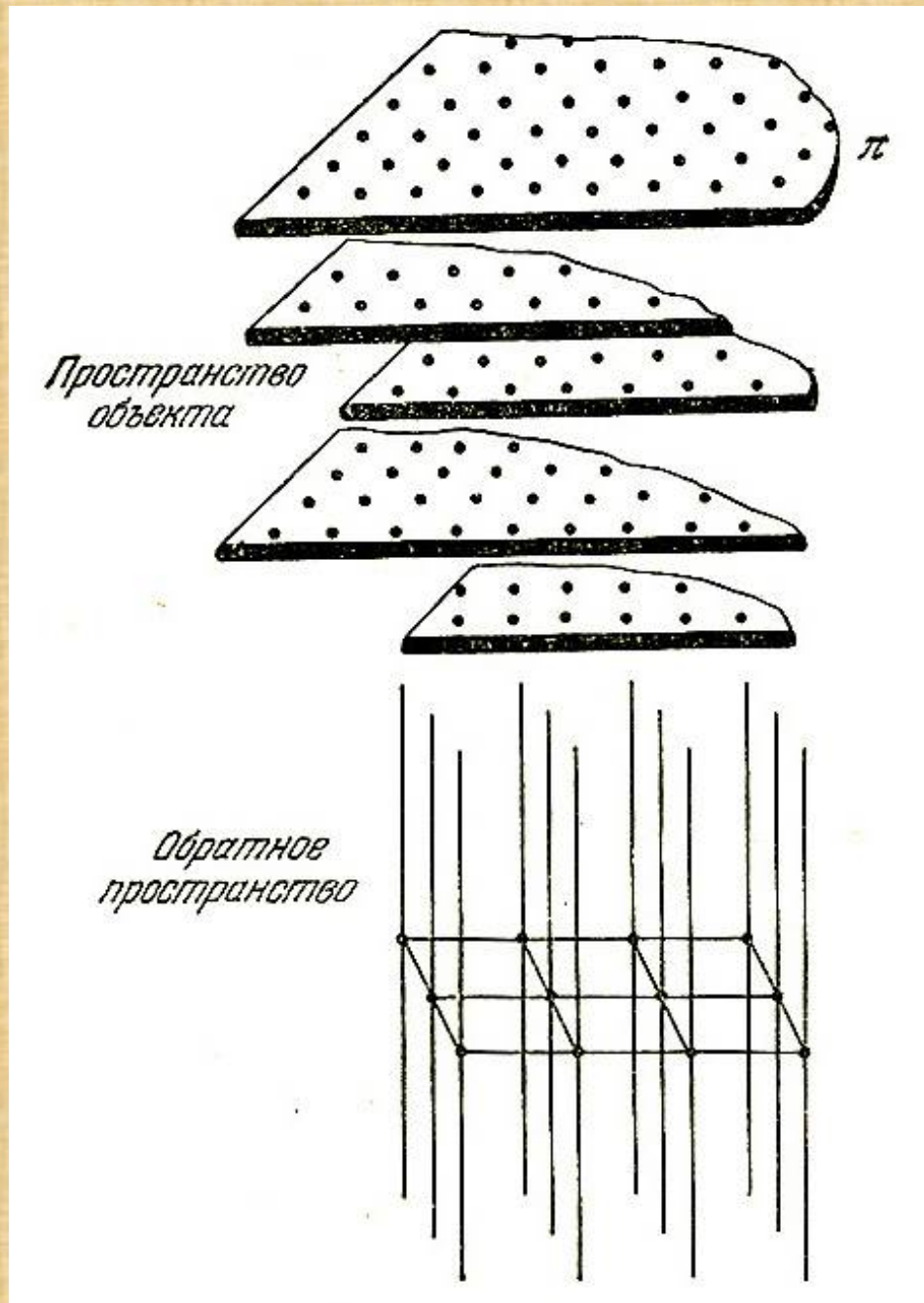
Плоская сетка в прямом и обратном пространстве



Прямое пространство -
пространство объекта



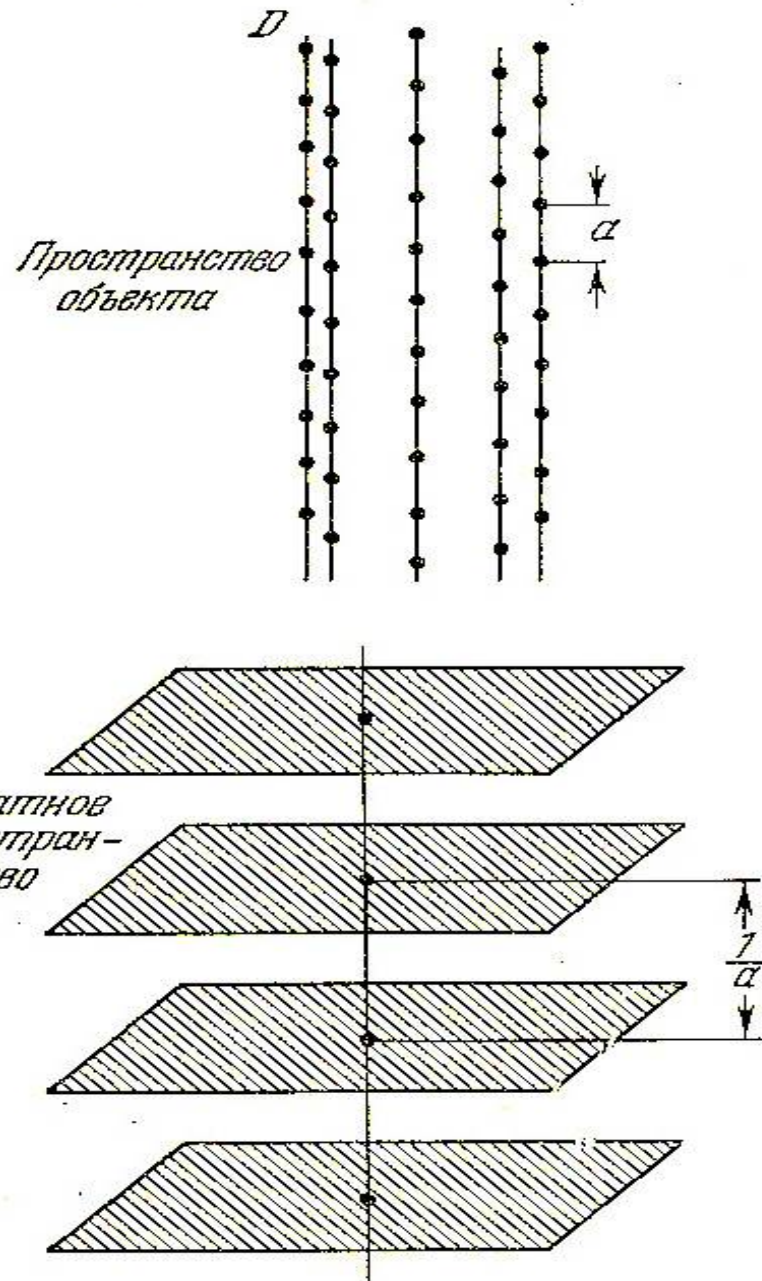
Обратное пространство



Плоский беспорядок.

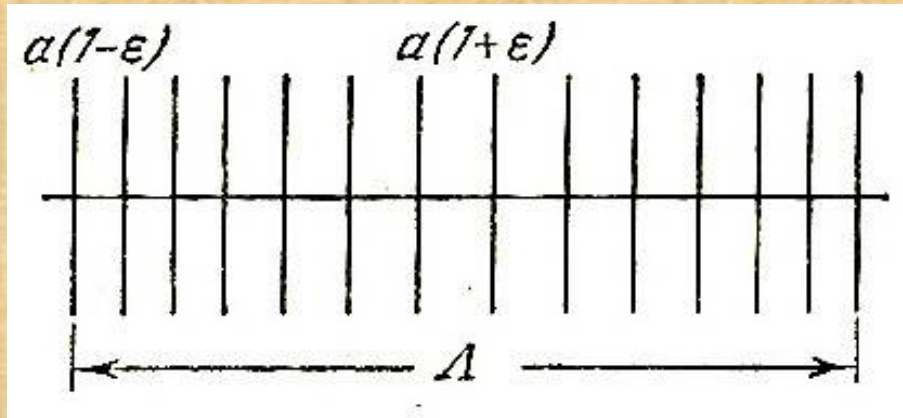
Параллельные
одинаковые
плоскости P
беспорядочно
распределены
в пространстве
объекта.

В обратном
пространстве такой
объект
представляется
линиями,
нормальными к P

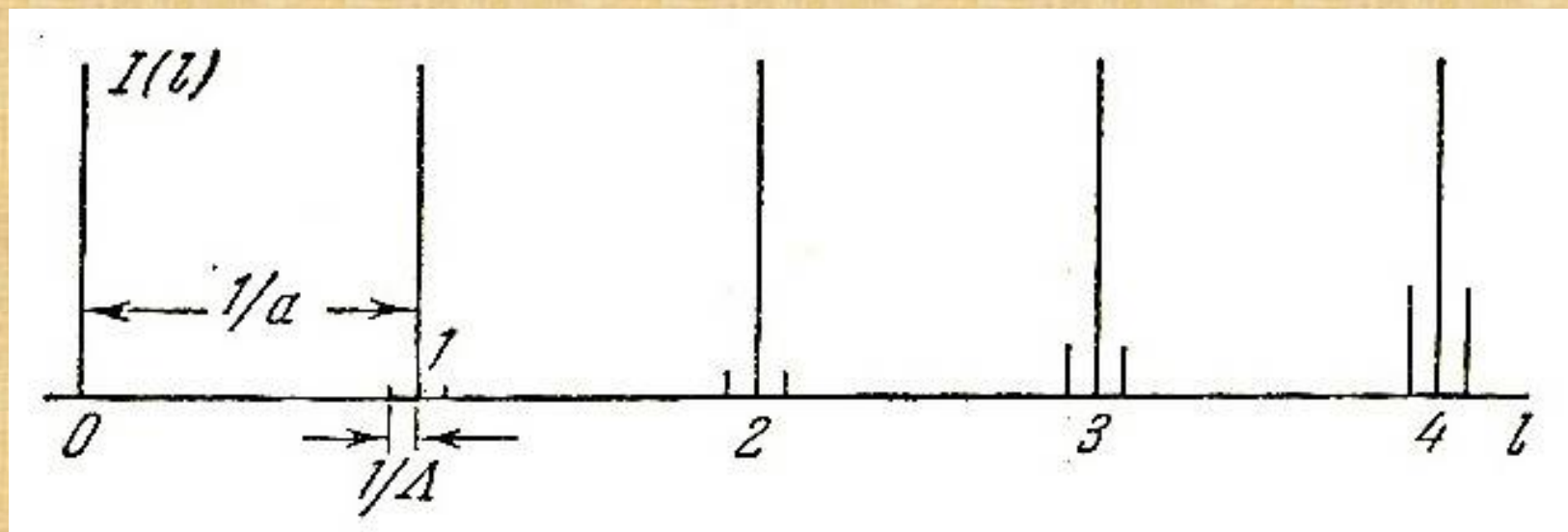


Линейный беспорядок.

В прямом пространстве
неупорядоченно
расположены
параллельные
идентичные ряды D .
В обратном
пространстве им
соответствуют
плоскости нормальные
к рядам D



Объект. Параллельные плоскости, расстояние между которыми изменяется по синусоидальному закону от $a(1+\varepsilon)$ до $a(1-\varepsilon)$



Дифракционная картина
(функция Лауэ, Фурье-образ) объекта

Рассеяние под малыми углами

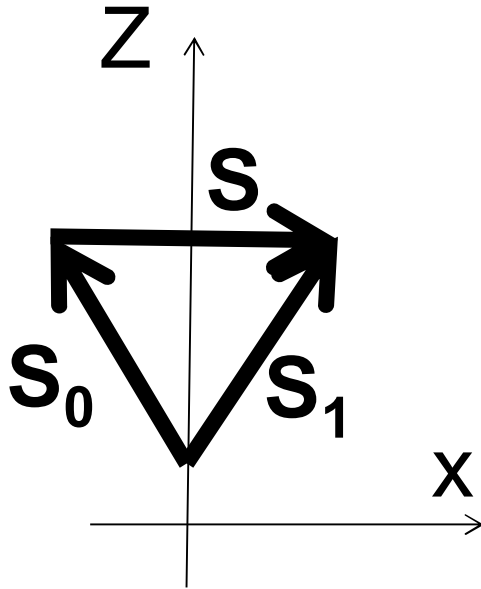
Рассмотрим **макроскопический** объект с электронной плотностью ρ_0 в котором хаотически распределены маленькие частицы с электронной плотностью ρ_1 . Такой объект эквивалентен системе, состоящей из двух частей:

1. **Области с равномерно распределенной электронной плотностью ρ_0**
2. **Области состоящей из частиц с электронной плотностью $(\rho_1 - \rho_0)$.**

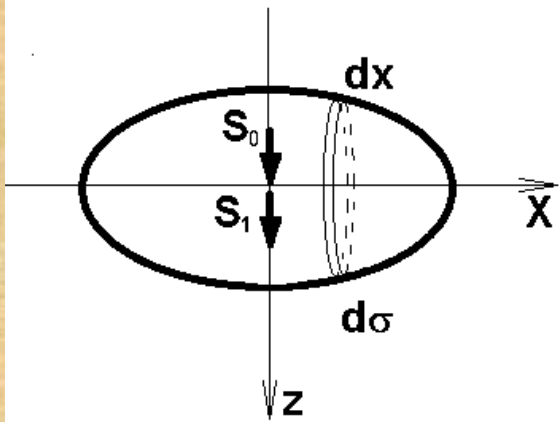
Рассеяние в области 1 в нулевом рефлексе будет очень узким так как размеры этой области велики. Частицы из области 2 дадут заметное рассеяние под малыми углами, так как эти частицы имеют малые размеры. Если число частиц в области 2 невелико можно считать, что такие частицы рассеивают независимо.

**Тогда амплитуда волны
рассеянная одной такой частицей будет**

$$\mathbf{E}(\mathbf{S}) = \mathbf{E}_0 \int_V (\rho_1 - \rho_0) \cdot e^{-ik(\mathbf{S}, \mathbf{r})} dv = \mathbf{E}_0 (\rho_1 - \rho_0) \cdot \int_V e^{-ik(\mathbf{S}, \mathbf{r})} dv$$



Пусть на эту частицу объемом V падает рентгеновская волна вдоль направления z . Тогда при $\theta \rightarrow 0$ вектор $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_0$, будет приближаться к нормали к оси z т.е. к направлению оси X . Следовательно $(\mathbf{S}, \mathbf{r}) = Sx$.



Разместим начало координат в центре масс частицы, разобьем ее на тонкие диски толщиной dx и площадью $\sigma(x)$. Тогда амплитуда рассеянной волны запишется в виде

$$\theta \rightarrow 0$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{S}) = \mathbf{E}_0 (\rho_1 - \rho_0) \cdot \int_x \sigma(x) \cdot e^{-ikSx} dx$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{S}) = \mathbf{E}_0 (\rho_1 - \rho_0) \cdot \int_V \sigma(x) \cdot e^{-ikSx} dx$$

Написанное выражение можно упростить, если разложить в степенной ряд экспоненту e^{-ikSx} и ввиду малости S (при $\theta \rightarrow 0$, $S=2\sin\theta \rightarrow 0$) оставим только три первых члена

$$e^\alpha = 1 + \frac{\alpha}{1!} + \frac{\alpha^2}{2!} + \frac{\alpha^3}{3!} + \dots + \frac{\alpha^n}{n!} + \dots$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{S}) = \mathbf{E}_0 (\rho_1 - \rho_0) \cdot \left[\int_V \sigma(x) \cdot dx - \frac{2\pi i S}{\lambda} \int_V \sigma(x) \cdot x \cdot dx - \frac{2\pi^2 S^2}{\lambda^2} \int_V \sigma(x) \cdot x^2 dx \right]$$

$$E(S) = E_0(\rho_1 - \rho_0) \cdot \left[\int_V \sigma(x) \cdot dx - \frac{2\pi i S}{\lambda} \int_V \sigma(x) \cdot x \cdot dx - \frac{2\pi^2 i S^2}{\lambda^2} \int_V \sigma(x) \cdot x^2 dx \right]$$

В полученном выражении первый член суммы равен **объему частицы**, второй член равен **нулю** т.к. начало координат помещено в центр частицы т.е.

$$\int_V \sigma(x) \cdot dx = V$$

$$\int_V \sigma(x) \cdot x \cdot dx = 0$$

$$E(S) = E_0(\rho_1 - \rho_0) \cdot \left[\int_V \sigma(x) \cdot dx - \frac{2\pi i S}{\lambda} \int_V \sigma(x) \cdot x \cdot dx - \frac{2\pi^2 S^2}{\lambda^2} \int_V \sigma(x) \cdot x^2 dx \right]$$

Оставшийся третий член суммы можно преобразовать, если ввести понятие радиуса инерции частицы

$$R_0^2 = \frac{\int_V \sigma(x) x^2 dx}{V}$$

$$E(S) = E_0(\rho_1 - \rho_0) \cdot \left[V - \frac{2\pi^2 S^2}{\lambda^2} \cdot V \cdot R_0^2 \right] = (\rho_1 - \rho_0) \cdot V \cdot \left[1 - \frac{2\pi^2 S^2}{\lambda^2} \cdot R_0^2 \right] \approx$$
$$\approx (\rho_1 - \rho_0) \cdot V \cdot e^{-\frac{2\pi^2 S^2}{\lambda^2} \cdot R_0^2}$$

Тогда интенсивность рентгеновского излучения рассеянная одной такой частицей будет

$$I(S) = |E(S)|^2 \sim V^2 \cdot (\rho_1 - \rho_0)^2 \cdot e^{-\frac{4\pi^2 S^2}{\lambda^2} \cdot R_0^2}$$

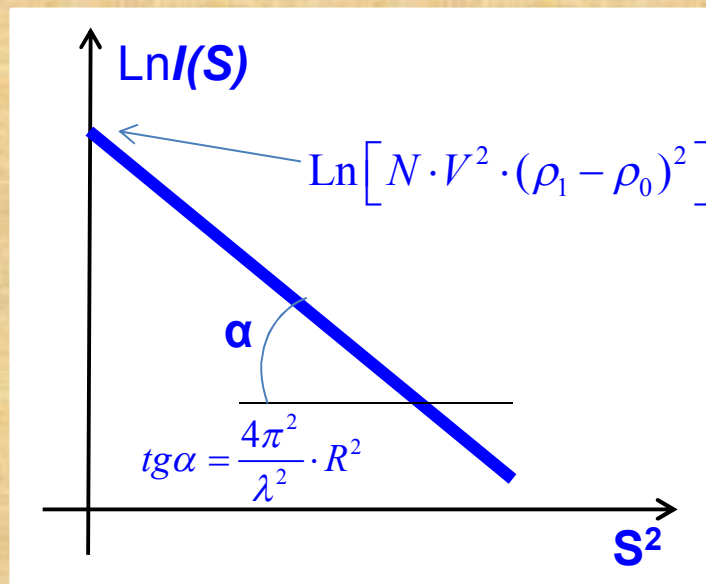
Если рассеивающая система состоит из N одинаковых частиц, выражение для интенсивности примет вид

$$I(S) = |E(S)|^2 \sim N \cdot V^2 \cdot (\rho_1 - \rho_0)^2 \cdot e^{-\frac{4\pi^2 S^2}{\lambda^2} \cdot R_0^2}$$

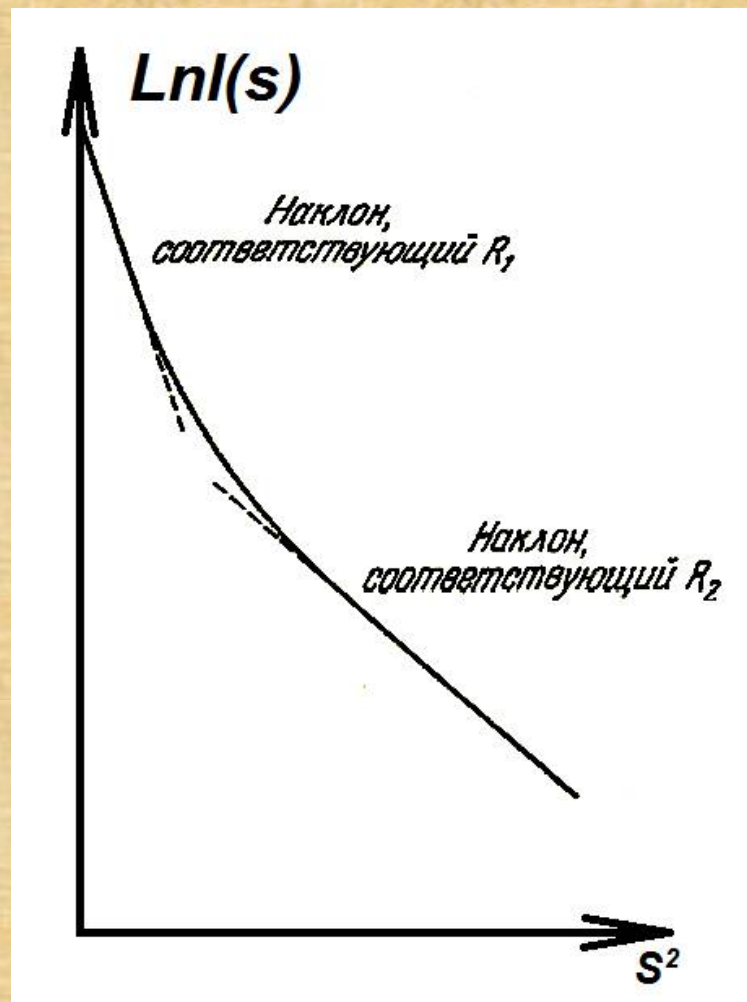
Перепишем полученное выражение в виде

$$\text{Ln}I(S) = -\frac{4\pi^2 R_0^2}{\lambda^2} S^2 + \text{Ln} \left[N \cdot V^2 \cdot (\rho_1 - \rho_0)^2 \right]$$

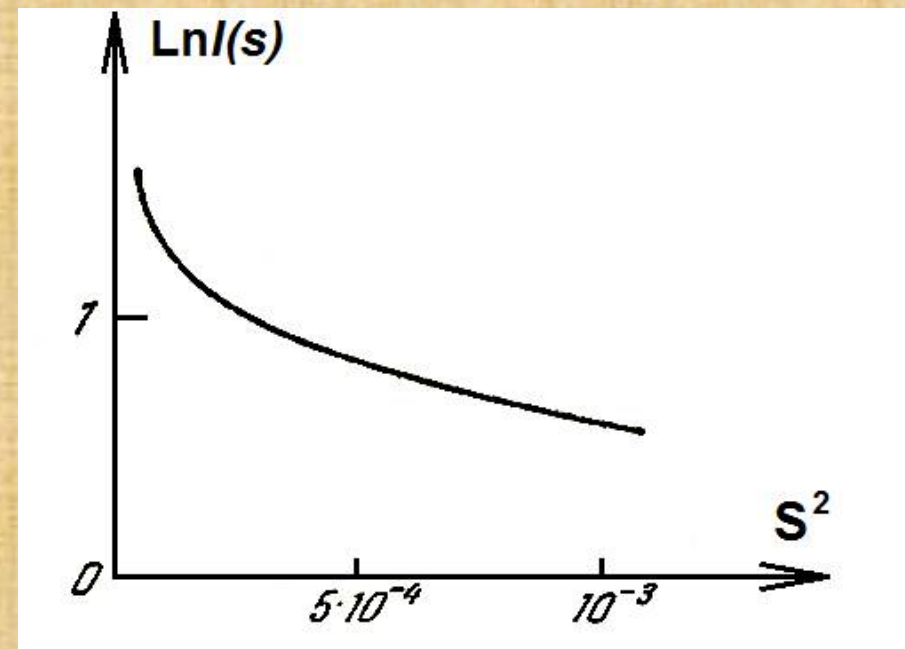
и построим график в координатах $\text{Ln}(S)$, S^2



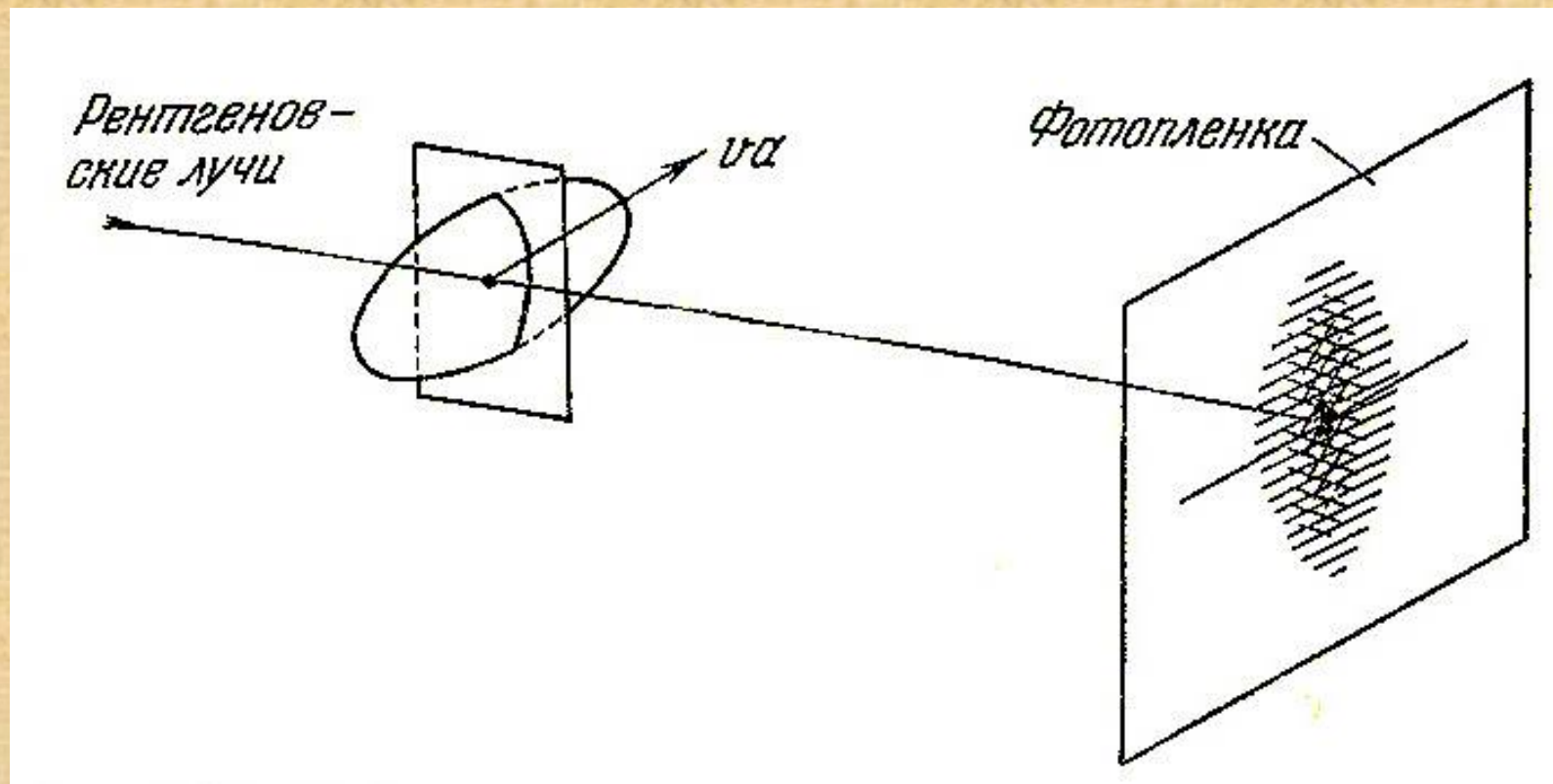
Угол наклона этой прямой определяет радиус инерции частиц принимавших участие в рассеянии, а отрезок отсекаемый на оси ординат связан с количеством рассеивающих частиц. ($y=ax+b$)



Зависимость $\text{Ln}l(s)$ для смеси в равной пропорции из двух сфер радиусов R_1 и R_2 ($R_1 > R_2$)

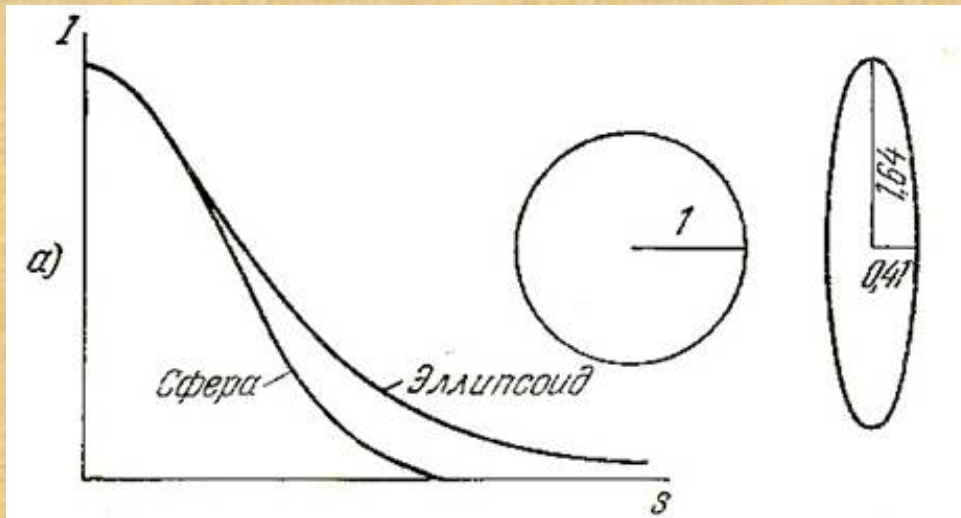


Вид функции $\text{Ln}l(s)$ для смеси частиц широкого спектра размеров

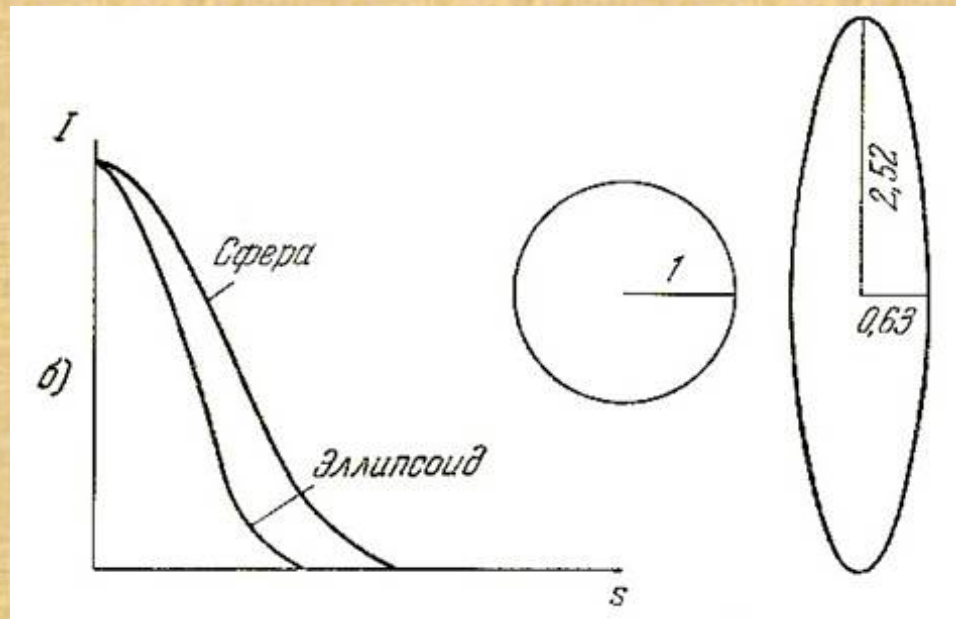


**Дифракция под малыми углами на частицах
в виде эллипсоида вращения с осью
перпендикулярной к направлению
падающего пучка**

Кривые интенсивности рассеянной частицами разных форм и размеров под малыми углами при $|s| \rightarrow 0$



а) – частицы с одинаковыми радиусами инерции:
сфера $R=1$, эллипсоид $a=1,41$
 $v=4$;



б) – частицы одинаковых объемов:
сфера $R=1$, эллипсоид $a=0,63$
 $v=4$

Основная литература

1. Свергун Д. И., Фейгин Л. А., Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние, М., 1986
2. А.Гинье Рентгенография кристаллов
ФМ, Москва, 1961
3. В.И.Иверонова, Г.П.Ревкевич, Теория рассеяния рентгеновских лучей
Москва, МГУ, 1978, с.278

Дополнительная литература

1. Guinier A., Fournet G., Small-angle scattering of X-ray, N. Y.- L., 1955
2. Small-angle X-ray scattering, ed. by O. Glatter, O. Kratky, L., 1982
3. Останевич Ю. М., Сердюк И. Н., Нейтронографические исследования структуры биологических макромолекул, "УФН", 1982, т. 137, с. 85
4. Черемской П. Г., Методы исследования пористости твердых тел, М., 1985
5. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем, под ред. Ю. С. Липатова, т. 1-2, К., 1986.