



**Лаборатория Неорганической Кристаллохимии
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ**

Рентгеновское излучение.

Источники рентгеновского излучения.

Взаимодействие рентгеновского излучения с
веществом.

Содержание

1. Рентгеновское излучение (РИ)

2. Источники РИ. Спектральный состав РИ.

2.1 Характеристическое рентгеновское излучение. Закон Мозли.

2.2 Рентгеновские трубки. Спектр рентгеновской трубки.

2.3 Синхротронные источники. Изотопные источники.

3. Взаимодействие РИ с веществом

3.1 Упругое рассеяние.

3.2 Комптоновское рассеяние.

3.3 Фотоэффект. Рентгеновская флуоресценция.

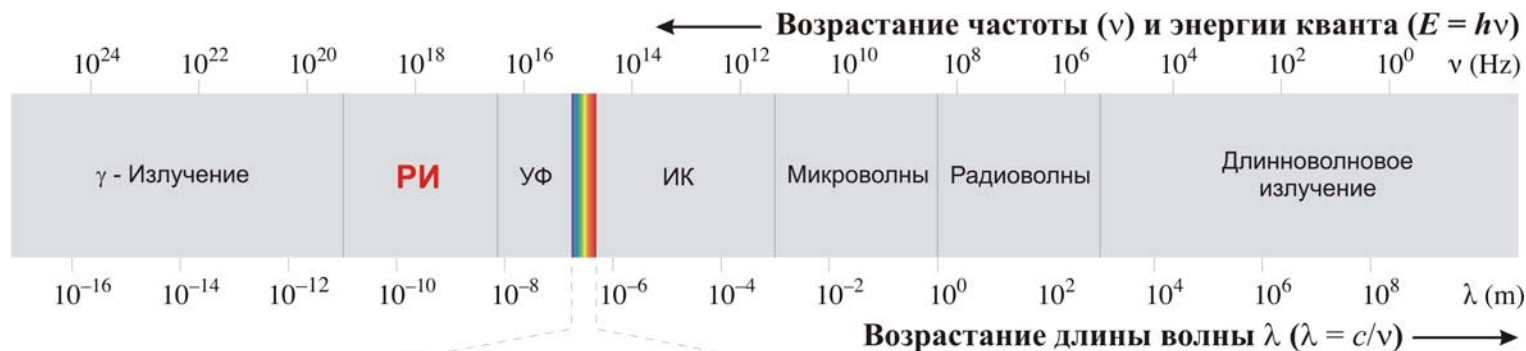
3.4 Линейный коэффициент поглощения. Уравнения Гамильтона – Дарвина.

3.5 Дифракция рентгеновского излучения.

1. Рентгеновское излучение (РИ)

РИ (X-Rays, Röntgenstrahlung) – электромагнитное излучение

$c \lambda = 5 \times 10^{-2} \div 10^2 \text{ \AA}$. ($E = 250 \text{ кэВ} - 100 \text{ эВ}$).



Кстати:
$$\lambda [A] = \frac{12.4}{E [кэВ]}$$



В.К.Рентген

**1-я
Нобелевская
премия по
физике (1901)**

1. Рентгеновское излучение (РИ)

Как и всякое ЭМ излучение, РИ характеризуется:

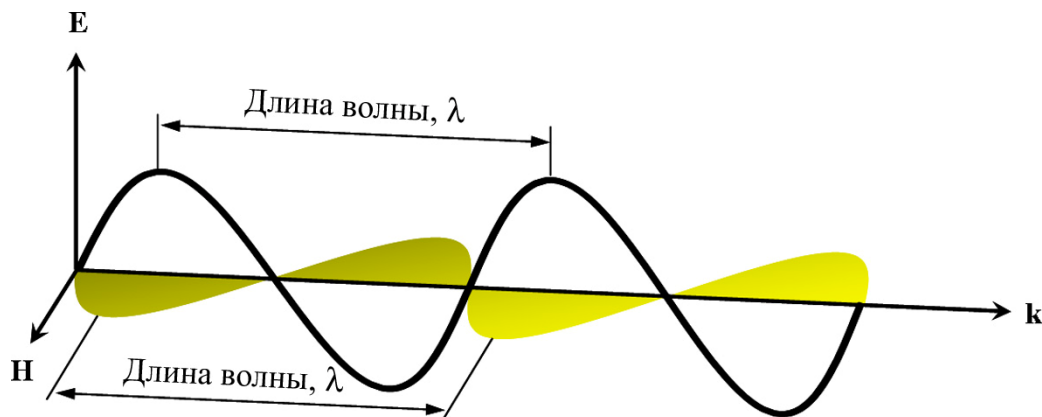
1. Волновым вектором \mathbf{k}

$$|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda = \omega/c$$

2. Амплитудой A

(а точнее, амплитудами E и H)

3. Поляризацией



В комплексном виде:

$$\hat{a}(t) = A \exp i(\omega t + \varphi) = \hat{A} \exp i\omega t$$

$$I \sim |\hat{A}|^2$$

Кстати:

В теории дифракции РИ часто считают

$$|\mathbf{k}| = 1/\lambda$$

Это все для когерентного монохроматического излучения ☹.

1. Когерентные источники РИ (рентгеновский лазер) ☺....

2. Обычно РИ имеет протяженный спектр, некогерентно.

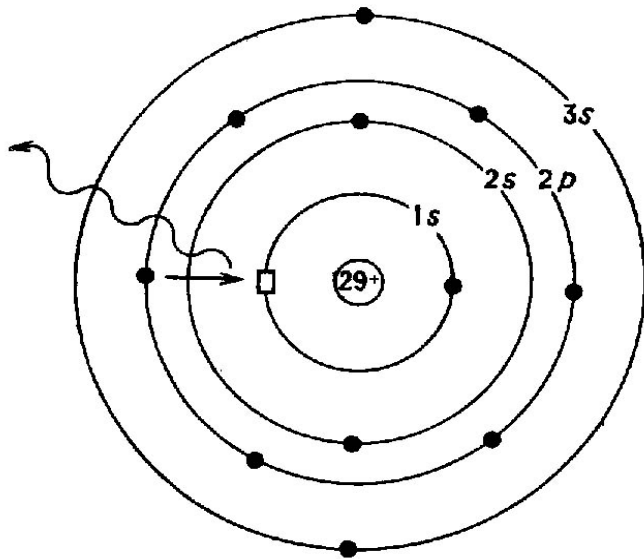
3. Длина когерентности РИ ~ 1 мкм.

2. Источники РИ. Спектральный состав РИ.

Энергия связи электронов на низшей (*K*) оболочке атомов:

H: 13.6 эВ (= Ry) → Be: 115.6 эВ → Cu: 8.983 кэВ → Pu: 121.768 кэВ

Характеристическое РИ:

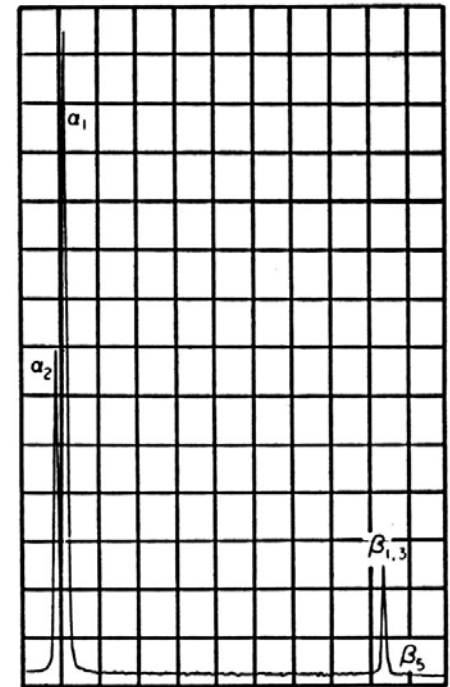
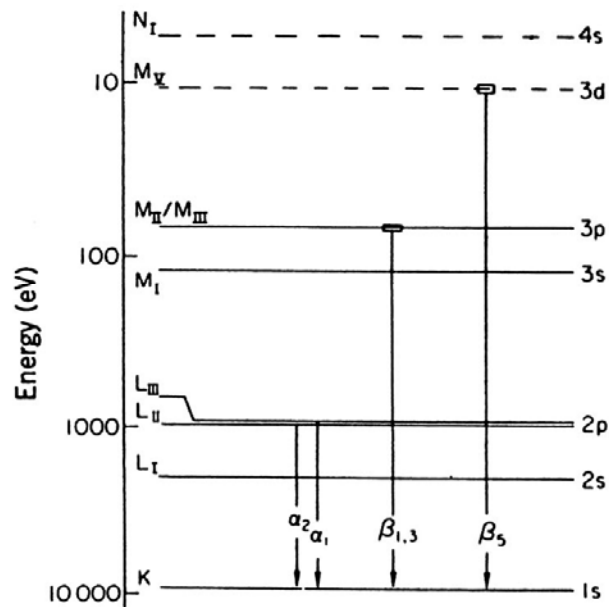


$$E(K\alpha) = E_{1s} - E_{2p}$$

$$K\alpha_1 = 2p_{3/2} \rightarrow 1s$$

$$K\beta_1 = 3p_{3/2} \rightarrow 1s$$

$$L\alpha_1 = 3d_{3/2} \rightarrow 2p_{1/2}$$



Закон Мозли (для *K* - серии)

$$E(Z) = Ry \times (Z - 1)^2 \times \left(1 - \frac{1}{n^2}\right), n = 2, 3, \dots$$

2. Источники РИ. Спектральный состав РИ.

Обозначения линий характеристического РИ

K-серия		L-серия		M-серия	
Переход	Индекс линии	Переход	Индекс линии	Переход	Индекс линии
K-L _{II}	α_2	L _I -M _{II}	β_4	M _{III} -N _V	γ
K-L _{III}	α_1	L _I -M _{III}	β_3	M _{IV} -N _{III}	δ
K-M _{II}	β_3	L _I -M _{IV}	β_{10}	M _{IV} -	β
K-M _{III}	β_1	L _I -M _V	β_9	-N _{VI, V II}	
K-M _{IV}	β_5^{II}	L _I -N _{II}	γ_2	M _{IV} -	η
K-M _V	β_5^I	L _I -N _{III}	γ_3	-O _{II, III}	
K-M _{IV, V}	β_5	L _I -O _{II}	γ_4	M _V -N _{II}	ϵ_1
K-N _{II}	β_2^{II}	L _I -O _{III}	γ_4	M _V -N _{III}	ϵ_2
K-N _{III}	β_2^I	L _I -P _{II, III}	γ_{13}	M _V -	ϵ
K-N _{II, III}	β_2	L _{II} -M _I	η	-N _{II, III}	α_2
K-N _{IV}	β_{4x}	L _{II} -M _{IV}	β_1	M _V -N _{VI}	α_1
K-N _V	β_1	L _{II} -N _I	γ_5	M _V -N _{VII}	
		L _{II} -N _{IV}	γ_1		
		L _{II} -O _I	γ_8		
		L _{II} -O _{IV}	γ_6		
		L _{III} -M _I	l		
		L _{III} -M _{II}			
		L _{III} -M _{III}	s		
		L _{III} -M _{IV}	α_2		
		L _{III} -M _V	α_1		
		L _{III} -N _I	β_6		
		L _{III} -N _{IV}	β_{15}		
		L _{III} -N _V	β_2		
		L _{III} -	β_7		
		-N _{VI, VII}			
		L _{III} -O _I	β_7		
		L _{III} -O _{IV, V}	β_5		

Уровень электрона в атоме	1s	2s	2p _{1/2}	2p _{3/2}	3s
Терм уровня	K	L _I	L _{II}	L _{III}	M _I
Уровень электрона в атоме		3p _{1/2}	3p _{3/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2} н т. д.
Терм уровня		M _{II}	M _{III}	M _{IV}	M _V н т. д.

Интенсивности линий внутри каждой серии связаны между собой определенным образом:

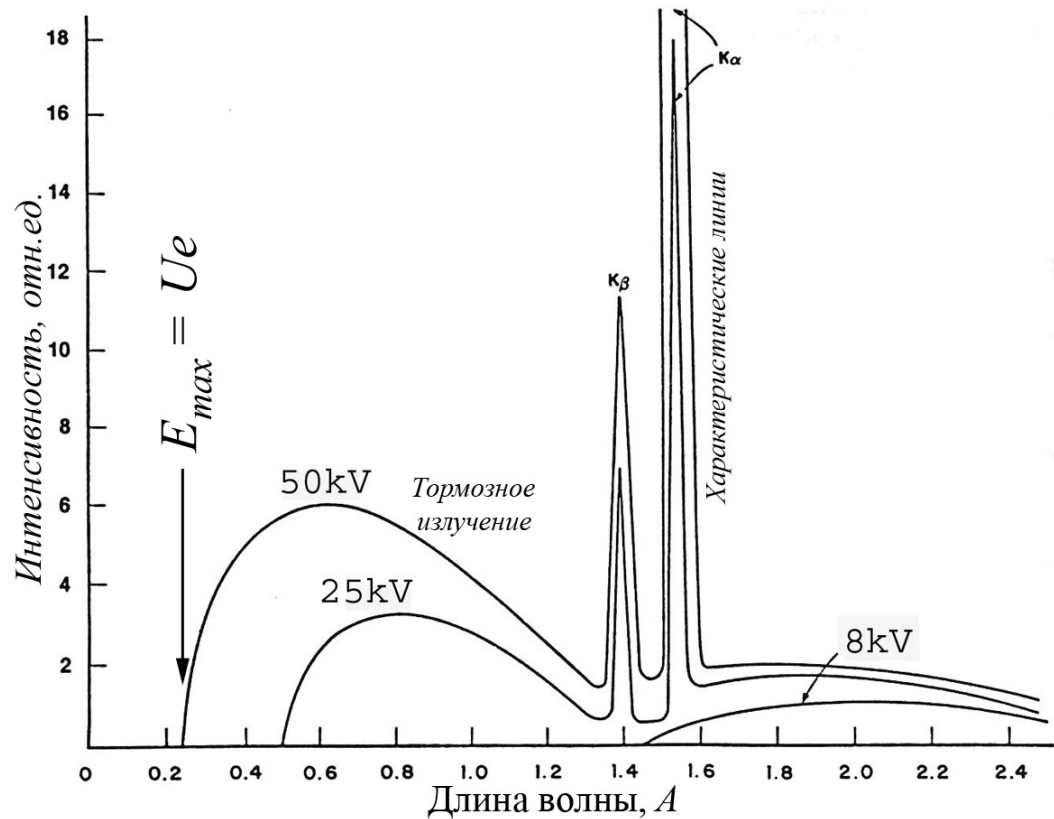
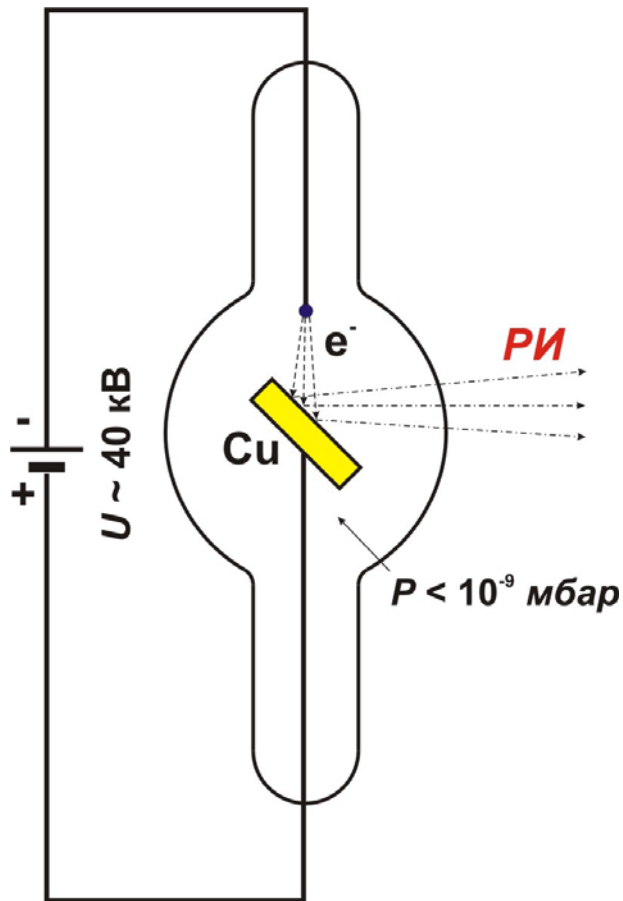
Например, для Cu K-серии:

$$I\alpha_1 : I\alpha_2 : I\beta_1 \approx 10 : 5 : 2$$

Cu K	λK_{α_1} для
$\lambda_{\alpha_1} = 1.5406 \text{ \AA}$	Ag 0.5594 \AA
$\lambda_{\alpha_2} = 1.5444 \text{ \AA}$	Mo 0.7093 \AA
$\lambda_{\beta_1} = 1.3930 \text{ \AA}$	Co 1.7890 \AA
$\lambda_{\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$	Fe 1.9360 \AA
	Cr 2.2897 \AA

2. Источники РИ. Спектральный состав РИ.

Рентгеновская трубка
(Cu - анод)



Характеристическое излучение:

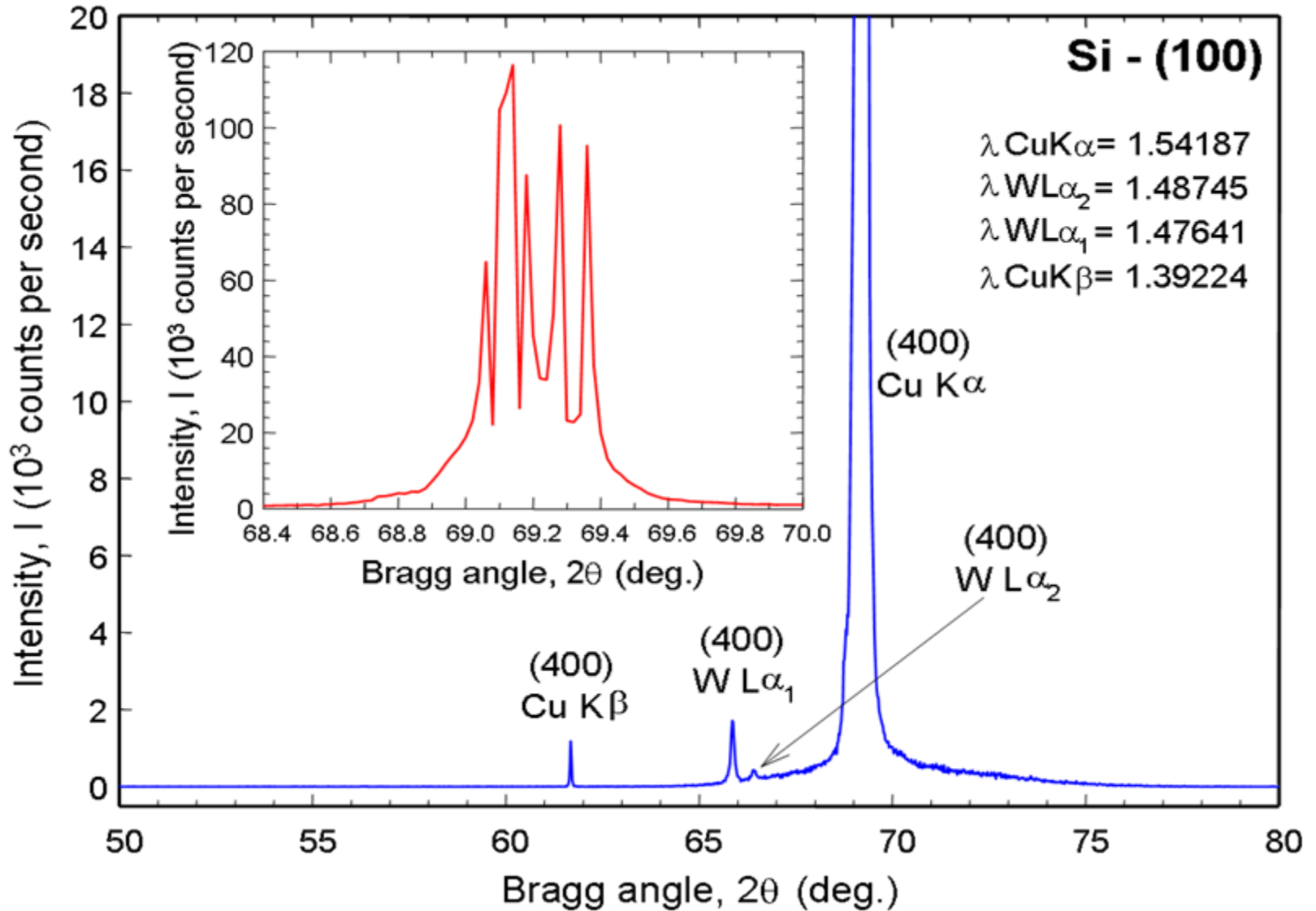
$$I \sim i \times (U - U_0)^n, 1.6 < n < 2 \quad U_0(\text{Cu}) \sim 9 \text{ кВ}$$

Тормозное излучение (белый спектр):

$$I \sim i \times U^2 Z, Z - \text{ атомный номер материала анода}$$

2. Источники РИ. Спектральный состав РИ.

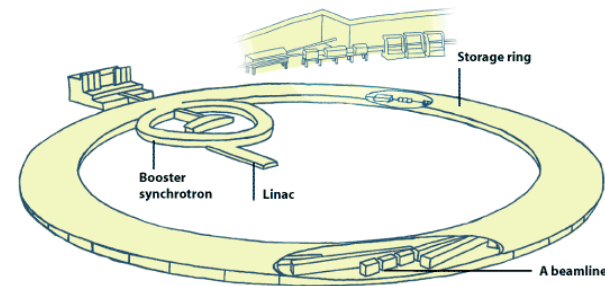
Многокомпонентный анод (Cu с примесью W):



2. Источники РИ. Спектральный состав РИ.

Синхротронные источники:

- Синхротронное излучение – излучение релятивистских электронов, движущихся с ускорением.
- Интенсивность – в 10^6 – 10^{20} (!) раз выше, чем у рентгеновской трубки.
- Протяженный гладкий спектр.
- Поляризованное излучение.

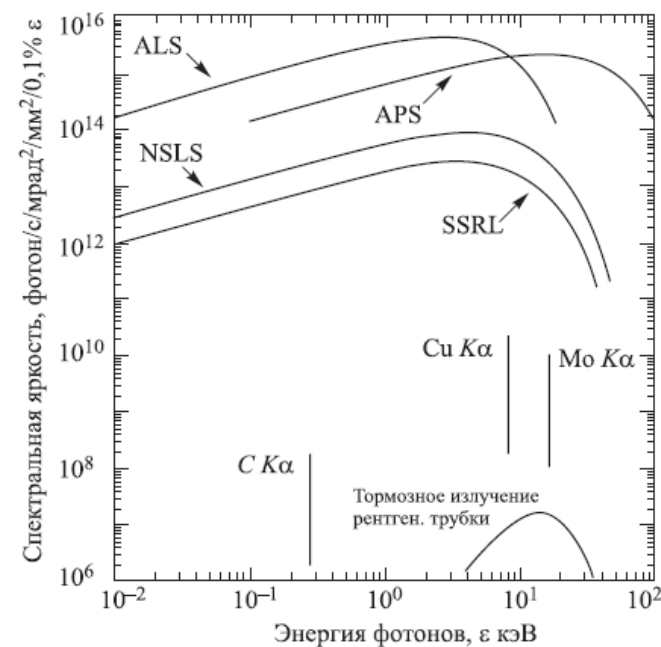


Изотопные источники:

- Распад K – захватом:



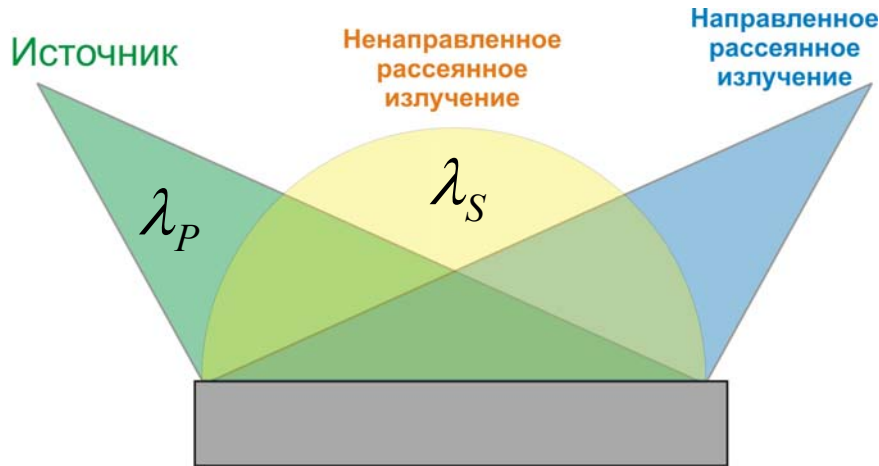
- Практически чистая K – серия (без тормозного излучения).
- Таких изотопов сравнительно немного, например ${}^{26}\text{Al}$ (Mg K), ${}^{59}\text{Ni}$ (Co K) и т.п.



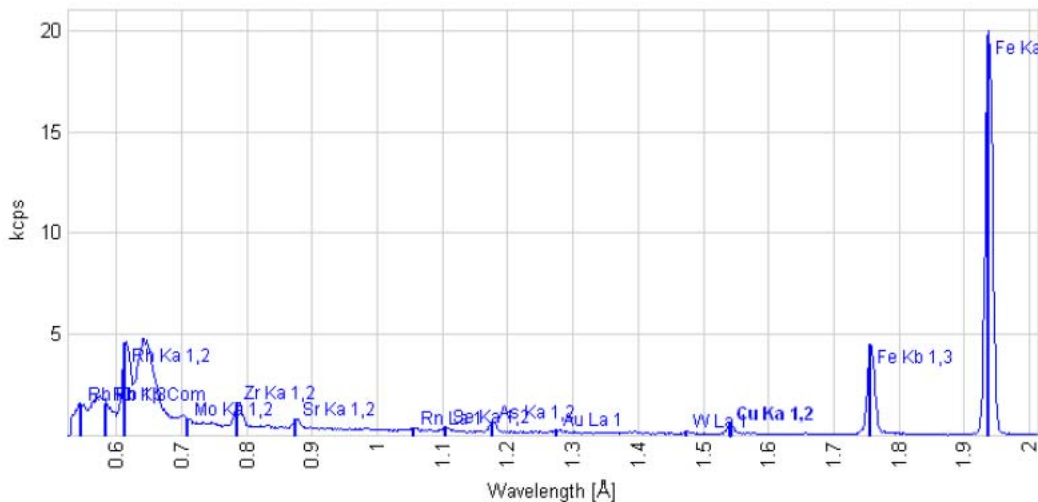
(по Г.В.Фетисов, 2007)

3. Взаимодействие РИ с веществом.

Взаимодействие РИ с веществом



Типичный спектр рассеянного излучения



Упругое рассеяние

- Релеевское рассеяние

$$\lambda_P = \lambda_S$$

Неупругое рассеяние

- Комptonовское рассеяние – взаимодействие со слабо связанным электроном

$$\lambda_S = \lambda_P + \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \alpha)$$

- Фотоэффект и последующая рентгеновская флуоресценция

$$\lambda_P > \lambda_S = \lambda_{K,L,M}^X$$

Упругое когерентное рассеяние

- Дифракция

$$\lambda_P = \lambda_S$$

для когерентного рассеяния первичного пучка

3.1 Упругое (релеевское/томсоновское) рассеяние

Томсоновское рассеяние – упругое рассеяние на заряженных частицах.

Рассеяние происходит упруго - с сохранение длины волны: $\lambda_P = \lambda_S$

Полное сечение рассеяния: $\sigma = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2$

Очевидно, что
 $\sigma_N \ll \sigma_p \ll \sigma_e$ -
рассеяние происходит, в
основном, на электронах

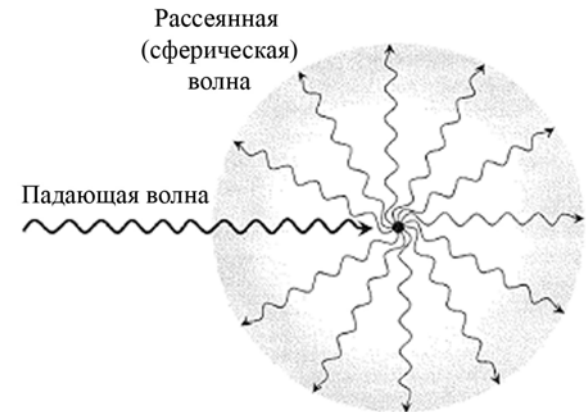
Интенсивность рассеянного излучения:

$$\frac{d\varepsilon}{d\Omega} = I_0 n \left(\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

Рассеянное излучение – сферическая волна.

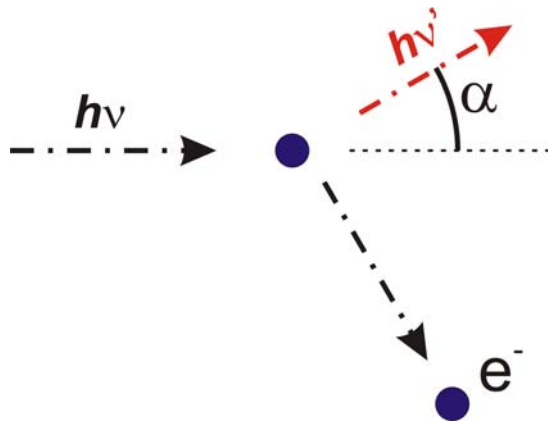
$$I \sim \frac{1}{r^2}$$

**Рассеянное излучение поляризовано
(параллельно ускорению частицы).**



3.2 Комптоновское рассеяние

Соударение кванта РИ и слабо связанного (!) электрона

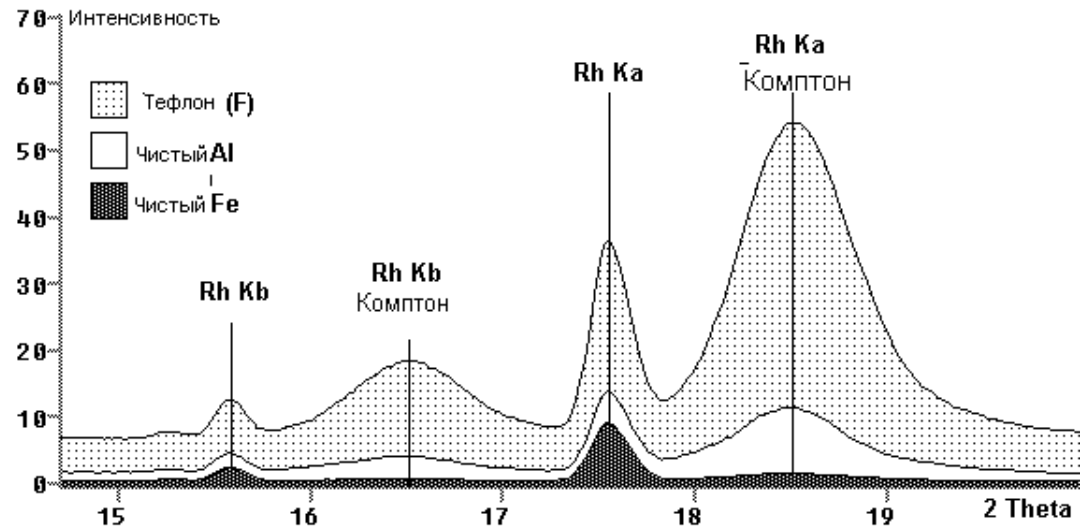


Часть энергии кванта $h\nu$ передается электрону:

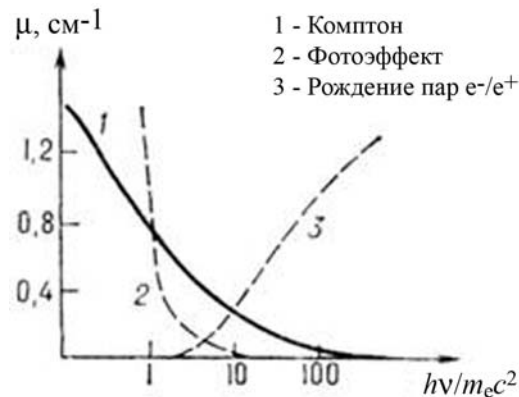
$$\lambda' = \lambda + \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \alpha)$$

для свободного покоящегося электрона

Соотношение $I^{\text{Relay}}/I^{\text{Compton}}$ зависит от типа вещества



Широкий комптоновский пик ↔ распределение импульсов связанных электронов

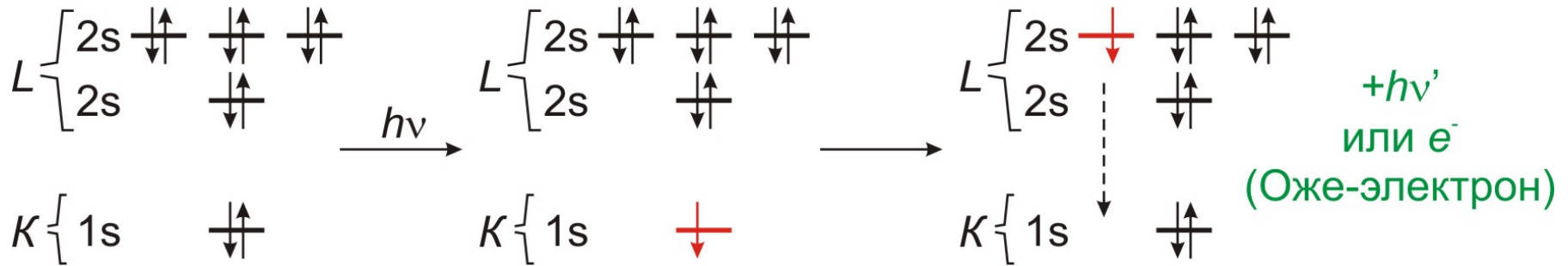


Сечение рассеяния комптоновского излучения имеет сложную зависимость

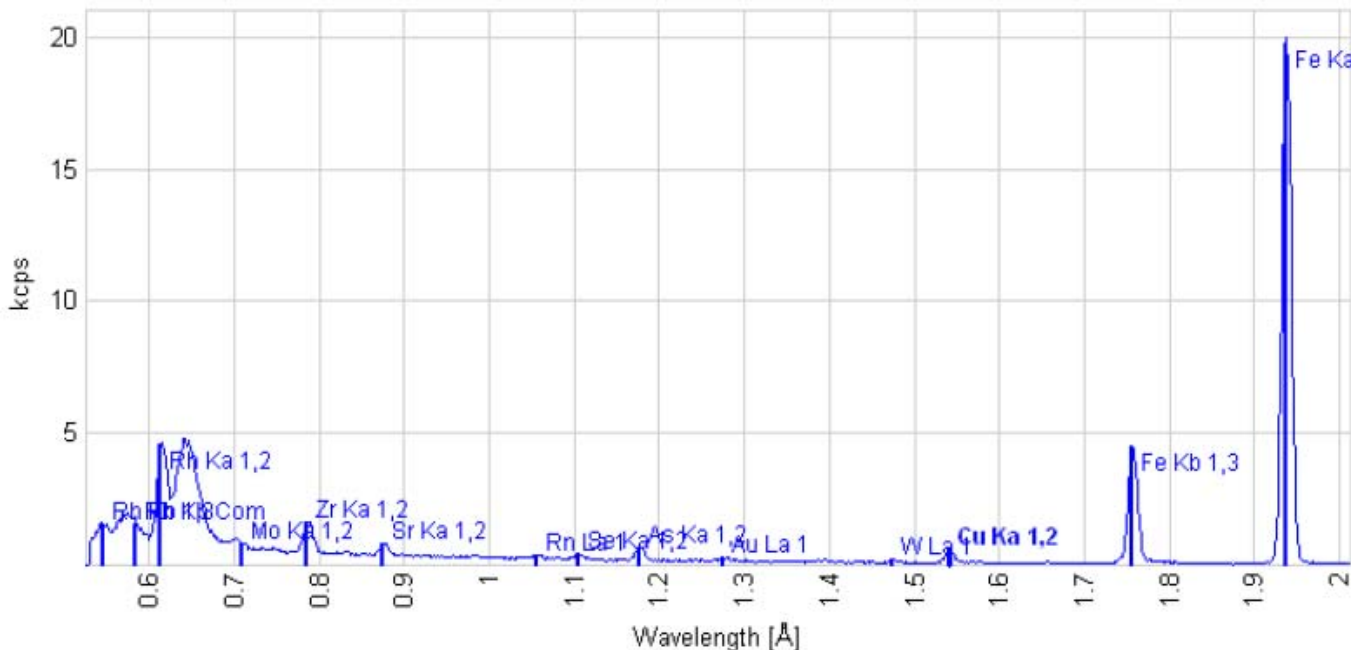
3.3 Фотоэффект. Рентгеновская флуоресценция.

Взаимодействие электрона с *K*-оболочки с квантом РИ.

$$+ e^- (E = h\nu - \varepsilon_{1s})$$



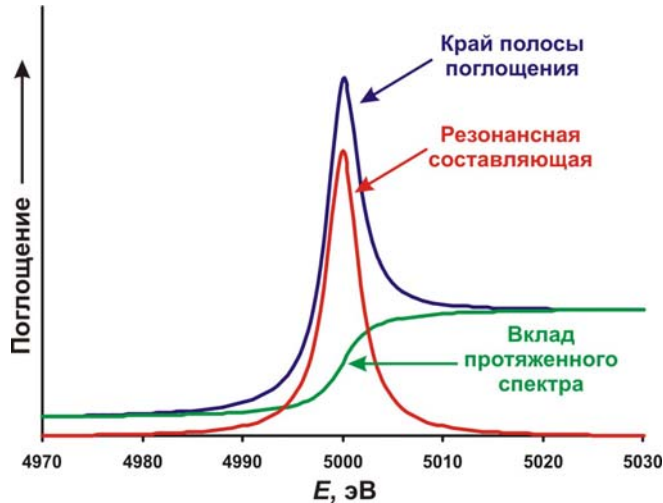
Спектр рассеянного излучения



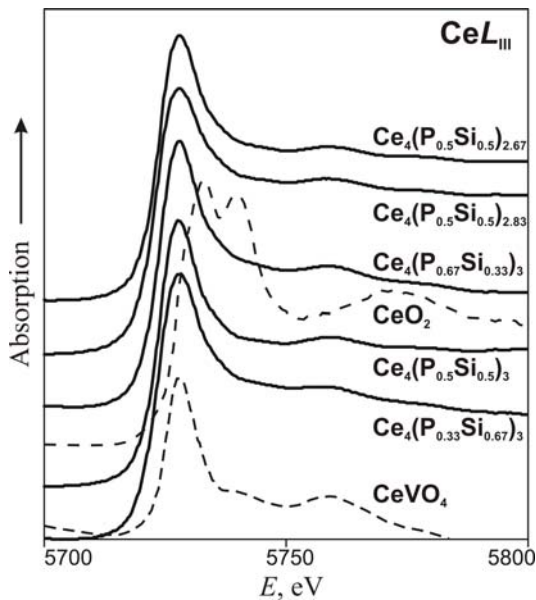
**Фотоэффект +
рентгеновская
флуоресценция
– один из самых
вероятных
процессов**

3.3 Фотоэффект. Рентгеновская флуоресценция.

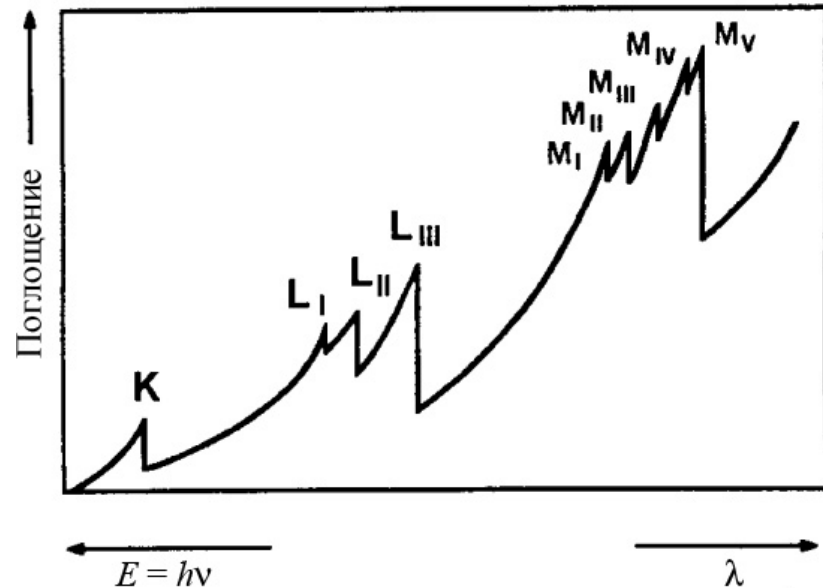
Какова зависимость вероятности фотоэффекта от энергии кванта?



XANES, EXAFS



Край полосы поглощения ($h\nu = E_{K,L,M\dots}$)



Вдали от края полосы поглощения:

$$\mu \sim \lambda^3 Z^3$$

Наибольшая вероятность поглощения кванта - у сильно связанных электронов (K-уровень).

3.4 Линейный коэффициент поглощения. Уравнения Гамильтона – Дарвина.

Закон Бугера-Ламберта-Бэра:

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

Линейный коэффициент поглощения μ
– сумма всех видов взаимодействий

Очевидно, что $\mu = \mu(\lambda, \text{материал})$. $[\mu] = \text{мм}^{-1} = 10 \text{ см}^{-1} = (1000 \text{ м}^{-1})$

Для более детального описания взаимодействия РИ с веществом применяют т.н. **уравнения Гамильтона – Дарвина:**

$$\frac{\partial I_P}{\partial \mathbf{t}_P} = \mu I_P + \sigma_2 I_S$$

I_P – интенсивность первичного пучка с направлением распространения \mathbf{t}_P ,

I_S – интенсивность вторичного пучка с направлением распространения \mathbf{t}_S , σ – сечение рассеяния для векторов $\mathbf{t}_P, \mathbf{t}_S$.

$$\frac{\partial I_S}{\partial \mathbf{t}_S} = \mu I_S + \sigma_1 I_P$$

Зачастую принимают:

$$\frac{\partial I_P}{\partial \mathbf{t}_P} = \mu I_P$$

- пренебрежение т.н. «экстинкцией»

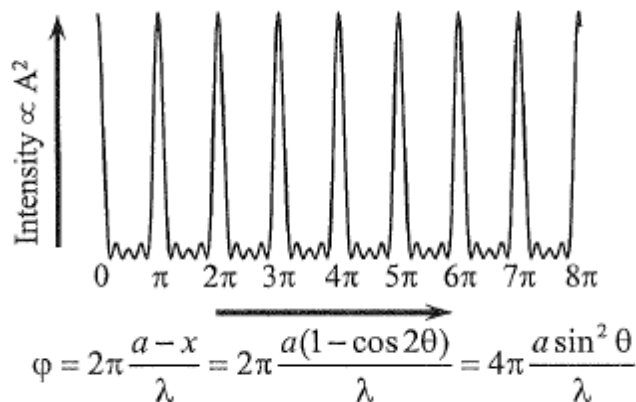
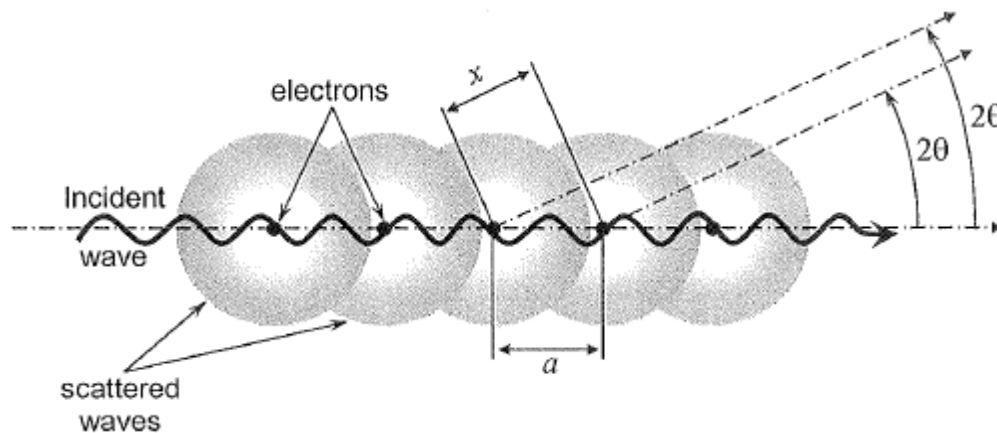
$$\frac{\partial I_S}{\partial \mathbf{t}_S} = \mu I_S + \sigma I_P$$

Эти уравнения понадобятся нам при расчете коэффициентов абсорбции, количественном РФА, исследовании тонких пленок...

3.5 Дифракция рентгеновского излучения

Дифракция рентгеновского излучения – когерентное упругое рассеяние рентгеновского излучения с интерференцией вторичных

ВОЛН



(по Pecharsky, Zavalij)

При упругом рассеянии от
точечного объекта
– сферическая волна

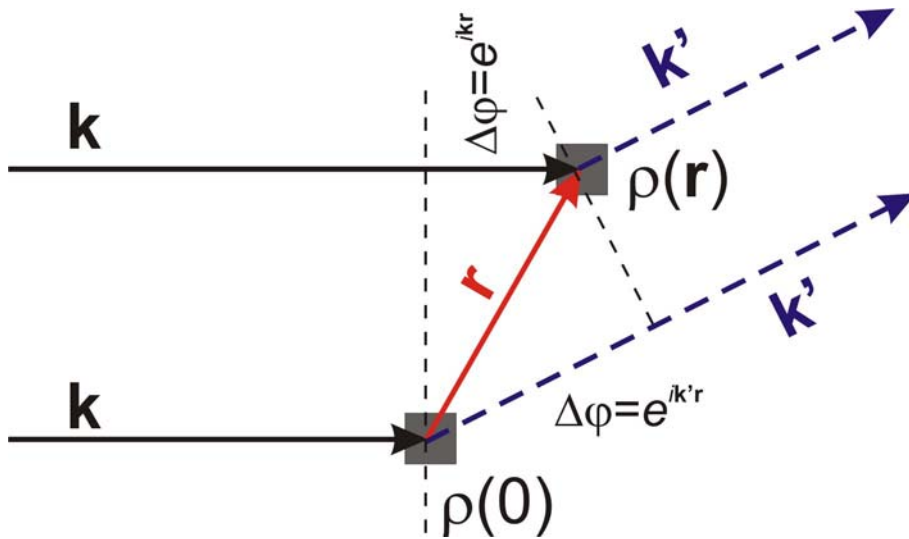
В результате **когерентного**
рассеяния от множественных
объектов – интерференция
сферических волн,
и в результате, появление в
пространственном
распределении
интенсивности (амплитуды)
максимумов и минимумов

3.5 Дифракция рентгеновского излучения

Дифракция на протяженном объекте:

Пусть $\rho(\mathbf{r}) = 1$, \mathbf{k} – волновой вектор первичного пучка, \mathbf{k}' – волновой вектор дифрагированного пучка

Считая волну плоской и принимая начальную фазу волны в точке $\mathbf{r}_0 = 0$ равной φ_0 получаем для точки \mathbf{r} :



Фаза первичной волны:

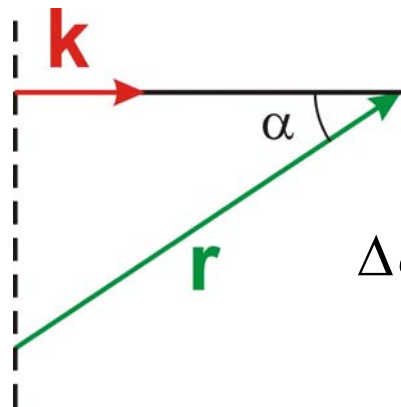
$$\Delta\varphi_1 = \mathbf{k}\mathbf{r} + \varphi_0$$

Фаза вторичной волны (точка \mathbf{r}):

$$\Delta\varphi'_1 = \mathbf{k}\mathbf{r} + \varphi_0 + \pi$$

Фазовый сдвиг вторичной волны относительно референсной (рассеянной в точке $\mathbf{r}_0=0$)

$$\Delta\varphi_2 = -\mathbf{k}'\mathbf{r}$$

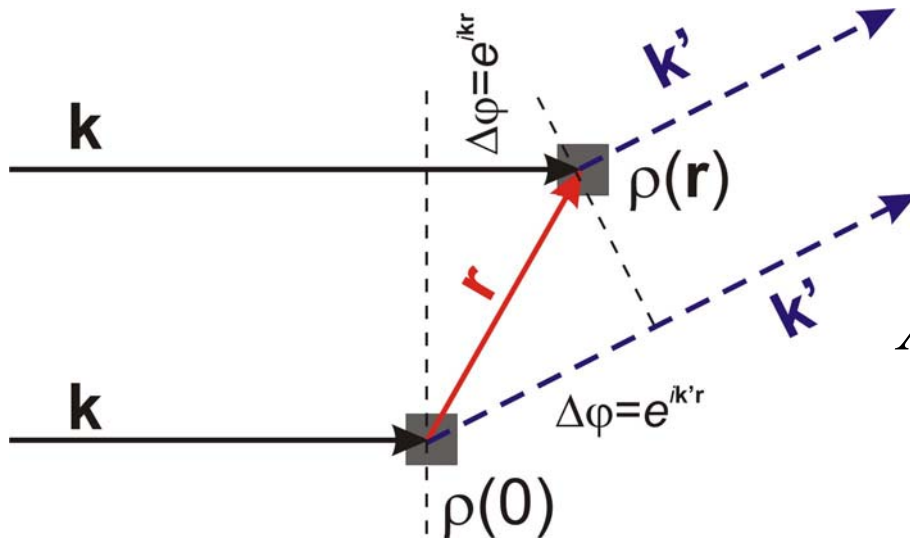


$$\Delta\varphi = |\mathbf{k}||\mathbf{r}|\cos\alpha = \mathbf{k}\mathbf{r}$$

ВАЖНО: $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$ - рассеяние упругое!

3.5 Дифракция рентгеновского излучения

Дифракция на протяженном объекте:



Тогда комплексная амплитуда для дифрагированного пучка, рассеянного в точке \mathbf{r} в направлении \mathbf{k}'

$$\hat{A}(\mathbf{r}) = \hat{A}_0(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\mathbf{k}'\mathbf{r} + i\varphi_0 + i\pi} = \hat{A}_0(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} e^{i\varphi_0 + i\pi}$$

Здесь $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$

Интегрируем комплексную амплитуду по объему (точнее, по всему множеству радиус-векторов) и пренебрегая постоянным фазовым сдвигом (считаем его нулевым):

$$\hat{A} = \hat{A}_0 \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \longrightarrow \text{амплитуда рассеянного излучения пропорциональна соответствующей Фурье-компоненте электронной плотности}$$

Summary

1. Рентгеновское излучение (РИ) – коротковолновое (0.05 – 100 Å) ЭМ излучение.
2. РИ возникает при переходах во внутренних оболочках атомов (характеристическое РИ)
3. Источники РИ: рентгеновская трубка, синхротрон, изотопы...
4. Взаимодействие с веществом РИ комплексное: упругое и неупругое рассеяние, фотоэффект...
5. При упругом рассеянии вторичные волны могут интерферировать – явление дифракции РИ.
6. Амплитуда дифрагировавшего РИ пропорциональна Фурье-компоненте электронной плотности

Литература

1. V.K. Pecharsky & P.Y. Zavalij "Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials"
2. А. Вест Химия твёрдого тела, т.1.
3. Л.М. Ковба, В.К. Трунов «Рентгенофазовый анализ»
4. "The Rietveld method" (Edited by R.A.Young)
5. G.E. Bacon "Neutron diffraction"
6. "Structure Determination from Powder Diffraction Data" (Edited by W.I.F. David *et al.*)
7. www.ccp14.ac.uk
8. www.pxrd.ucoz.ru