

УДК 678.01:53

**ВЛИЯНИЕ НЕПАРАЛЛЕЛЬНОСТИ ВОЛОКОН
НА ДИФРАКЦИОННУЮ КАРТИНУ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ**

II. А. Безирганин

Рассеяние рентгеновских лучей обычно рассматривается в идеальных волокнистых веществах, т. е. в веществах, в которых волокна расположены строго параллельно [1—4]. Между тем известно, что в реальных образцах строгой параллельности волокон не существует. Для учета влияния непараллельности волокон на дифракционную картину рентгеновских лучей и для количественной оценки ориентации волокон необходимо исследовать рассеяние рентгеновских лучей на дезориентированных волокнах. Как правило, исследуется распределение интенсивности рассеянных волн по углам в случае, когда падающий пучок рентгеновских лучей перпендикулярен оси волокна. Однако для учета влияния дезориентации облучаемых волокон на дифракционную картину рентгеновских лучей необходимо исследовать рассеяние рентгеновских лучей при косом падении первичного пучка.

Рассеяние рентгеновских лучей на изолированном волокне

Рассмотрим рассеяние рентгеновских лучей на изолированном волокне в общем случае: исследуем распределение интенсивности отражения в пространстве при произвольном направлении падения первичного пучка.

Допустим, что вектора \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , \vec{s}_0 и \vec{s} составляют с осями координат следующие углы:

Вектора	\vec{a}	\vec{b}	\vec{c}	\vec{s}_0	\vec{s}
Оси:					
OX	α_1	β_1	γ_1	δ_{01}	δ_1
OY	α_2	β_2	γ_2	δ_{02}	δ_2
OZ	α_3	β_3	γ_3	δ_{03}	δ_3

Тогда углы между векторами \vec{s}_0 , \vec{s} и \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} определяются из следующих соотношений:

$$\left. \begin{aligned} \cos(\vec{s}_0 \vec{a}) &= \cos \alpha_0 = \cos \delta_{01} \cos \alpha_1 + \cos \delta_{02} \cos \alpha_2 + \cos \delta_{03} \cos \alpha_3 \\ \cos(\vec{s}_0 \vec{b}) &= \cos \beta_0 = \cos \delta_{01} \cos \beta_1 + \cos \delta_{02} \cos \beta_2 + \cos \delta_{03} \cos \beta_3 \\ \cos(\vec{s}_0 \vec{c}) &= \cos \gamma_0 = \cos \delta_{01} \cos \gamma_1 + \cos \delta_{02} \cos \gamma_2 + \cos \delta_{03} \cos \gamma_3 \\ \cos(\vec{s} \vec{a}) &= \cos \alpha = \cos \delta_1 \cos \alpha_1 + \cos \delta_2 \cos \alpha_2 + \cos \delta_3 \cos \alpha_3 \\ \cos(\vec{s} \vec{b}) &= \cos \beta = \cos \delta_1 \cos \beta_1 + \cos \delta_2 \cos \beta_2 + \cos \delta_3 \cos \beta_3 \\ \cos(\vec{s} \vec{c}) &= \cos \gamma = \cos \delta_1 \cos \gamma_1 + \cos \delta_2 \cos \gamma_2 + \cos \delta_3 \cos \gamma_3 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Для сравнения результатов случая косого падения с результатами случая перпендикулярного падения первичного пучка исследуем случай, рассмотренный в [2], т. е. допустим, что $N_1 = 2$, $N_2 = 2$, $N_3 = N$, где \vec{N}_1 , \vec{N}_2 и \vec{N}_3 — число рассеивающих атомов соответственно в направлениях a , b и c (направление оси волокна совпадает с направлением c).

Имея в виду (1) для интерференционной функции изолированного волокна, в первом (лаузском) приближении (см. [5, 6]) получим:

$$\Phi = \frac{\sin^2 ak (\cos a - \cos a_0)}{\sin^2 \frac{ak}{2} (\cos a - \cos a_0)} \times \frac{\sin^2 \frac{ck}{2} (\cos \gamma - \cos \gamma_0)}{\sin^2 \frac{ck}{2} (\cos \gamma - \cos \gamma_0)}. \quad (2)$$

Рассеяние системой параллельно расположенных волокон

Теперь предположим, что в облучаемом образце содержится очень большое число таких удлиненных кристаллов, имеющих произвольную ориентировку относительно направления, в котором они вытянуты. У всех этих кристаллов оси c строго параллельны од-

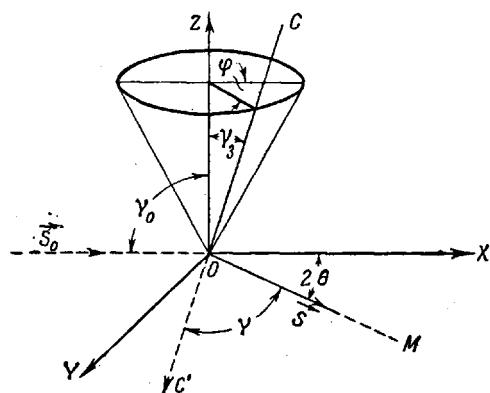


Рис. 1

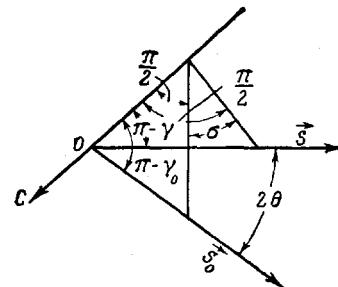


Рис. 2

ному общему направлению, но все ориентации относительно оси c равновероятны. Первичная и рассеянная рентгеновские волны с этим общим направлением, как и в первом случае, составляют углы соответственно γ_0 и γ .

Для нахождения распределения интенсивности рассеянных волн мы должны выражение (2) усреднить по углам a и a_0 .

$$\Phi = \frac{\sin^2 \left[N \frac{ck}{2} (\cos \gamma - \cos \gamma_0) \right]}{\sin^2 \left[\frac{ck}{2} (\cos \gamma - \cos \gamma_0) \right]} \times \left\{ \begin{array}{l} \frac{\sin^2 [ak (\cos a - \cos a_0)]}{\sin^2 \left[\frac{ak}{2} (\cos a - \cos a_0) \right]} \\ \frac{\sin^2 [ak (\cos a - \cos a_0)]}{\sin^2 \left[\frac{ak}{2} (\cos a - \cos a_0) \right]} \end{array} \right\}. \quad (3)$$

Распределение интенсивности отраженных рентгеновских волн в направлениях, лежащих в плоскости XOY . Допустим, что ось волокна составляет угол γ_3 с осью OZ и расположена в плоскости, составляющей угол ϕ с плоскостью XOZ , а первичная рентгеновская плоская волна распространяется в направлении оси X ($\delta_{01} = 0$, $\delta_{02} = \pi/2$, $\delta_{03} = \pi/2$) (см. рис. 1). Тогда угол γ_0 между первичным лучом и осью волокна определяется соотношением

$$\cos \gamma_0 = -\sin \gamma_3 \cos \phi. \quad (4)$$

Прежде всего рассмотрим распределение интенсивности рассеянных волн в направлениях, лежащих в плоскости XOY ; для этого найдем интенсивность отражения в направлении единичного вектора \vec{s} в точке M этой плоскости. В данном случае угол γ между направлением рассеяния и осью волокна определяется соотношением

$$\cos \gamma = -\sin \gamma_0 \cos (\varphi - 2\theta). \quad (5)$$

Если вектор \vec{a} составляет угол ψ с плоскостью векторов \vec{s} и \vec{s}_0 , то углы α_0 и α между вектором a и векторами \vec{s}_0 и \vec{s} соответственно будут определяться из следующих соотношений

$$\begin{aligned} \cos \alpha_0 &= \cos \psi \sin \gamma_0, \\ \cos \alpha &= \cos (\psi - \sigma) \sin \gamma, \end{aligned} \quad (6)$$

где σ определяется выражением (см. рис. 2)

$$\cos \sigma = \frac{\cos 2\theta - \cos \gamma \cos \gamma_0}{\sin \gamma \sin \gamma_0}.$$

Тогда интерференционная функция (2) примет вид

$$\Phi = \frac{\sin^2 \{ak[\cos(\psi - \sigma)\sin \gamma - \cos \psi \sin \gamma_0]\}}{\sin^2 \left\{ \frac{ak}{2} [\cos(\psi - \sigma)\sin \gamma - \cos \psi \sin \gamma_0] \right\}} \times \frac{\sin^2 [N_3 c k \sin \gamma_0 \sin \theta \sin(\theta - \varphi)]}{\sin^2 [ck \sin \gamma_0 \sin \theta \sin(\theta - \varphi)]}.$$

Для нахождения средней интенсивности рассеяния в плоскости XOY мы должны последнее выражение усреднить по углам ψ , так как в случае системы параллельно расположенных волокон вектора a различных кристаллов этой системы составляют различные углы с плоскостью векторов \vec{s} и \vec{s} . Вероятность того, что угол между осью данного кристаллита и плоскостью векторов \vec{s}_0 и \vec{s} находится в интервале $(\psi, \psi + d\psi)$, есть $d\psi / 2\pi$. Следовательно, среднее значение интерференционной функции будет

$$\bar{\Phi} = 2\Phi_1 \left[1 + \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos(A \cos \psi) \cos(B \sin \psi) d\psi \right], \quad (7)$$

где

$$\Phi_1 = \frac{\sin^2 [N_3 c k \sin \gamma_0 \sin \theta \sin(\theta - \varphi)]}{\sin^2 [ck \sin \gamma_0 \sin \theta \sin(\theta - \varphi)]}, \quad (8)$$

$$A = ak(\sin \gamma \cos \sigma - \sin \gamma_0), \quad (9)$$

$$B = ak \sin \gamma \sin \sigma. \quad (10)$$

Распределение интенсивности в пространстве. В случае, рассмотренном выше, вектор \vec{s} лежал в плоскости XOY . Теперь мы рассмотрим более общий случай, предполагая, что вектор \vec{s} составляет

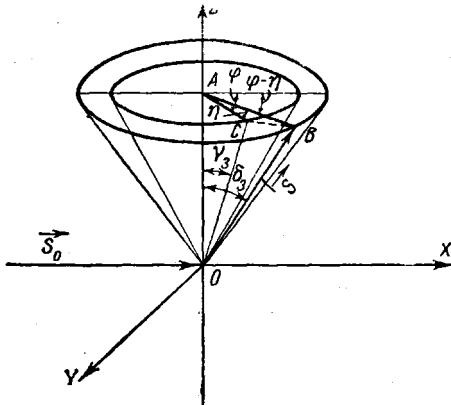


Рис. 3

угол δ_3 с осью OZ и расположен в плоскости, составляющей угол η с плоскостью XOZ (см. рис. 3). Тогда, в случае системы параллельно расположенных волокон для среднего значения интерференционной функции получим

$$\bar{\Phi} = \frac{\sin^2 \left\{ N \frac{ck}{2} [\cos \delta_3 \cos \gamma_3 - \sin \delta_3 \sin \gamma_3 \cos(\varphi - \eta) + \sin \gamma_3 \cos \varphi] \right\}}{\sin^2 \left\{ \frac{ck}{2} [\cos \delta_3 \cos \gamma_3 - \sin \delta_3 \sin \gamma_3 \cos(\varphi - \eta) + \sin \gamma_3 \cos \varphi] \right\}} \times \\ \times 2 \left[1 - \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos(A \cos \psi) \cos(B \sin \psi) d\psi \right]. \quad (11)$$

Обсуждение результатов

Прежде всего убедимся в том, что при $\delta_3 = \pi/2$, т. е. когда вектор \vec{s} лежит в плоскости XOY , более общее выражение (11) совпадает с выражением (7). Действительно, так как при $\delta_3 = \pi/2$, $\cos \delta_3 = 0$, $\sin \delta_3 = 0$ и $\eta = 2\theta$ значения $\cos \alpha$ в выражениях (5) и (6) совпадут, то выражение (11) совпадает с выражением (7).

Далее убедимся в том, что в случае, когда вектор s_0 перпендикулярен вектору \vec{s} (падающий луч перпендикулярен к оси волокна), выражения (7) и (11) совпадут с выражением

$$\bar{J} = 2N^2 \left[1 + \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos(x \cos \theta) d\theta \right], \quad (12)$$

полученным в [2] и [3] для аналогичного случая.

Если падающий луч перпендикулярен оси волокна (луч падает в направлении оси X , ось волокна параллельна оси Z) и распределение интенсивности отражения исследуется в плоскости XOY , то

$$\gamma = \gamma_0 = \frac{\pi}{2}, \quad \eta = 0$$

и из (6) видно, что

$$\sigma = 2\theta, \quad \alpha_0 = \psi, \quad \alpha = \psi - 2\theta.$$

Следовательно, выражения (11) и (7) совпадают с выражением (12).

Теперь перейдем к исследованию выражения (7). Как видно из (7), интерференционная функция состоит из двух слагаемых

$$2\Phi \quad \text{и} \quad \Phi_2 = 2\Phi \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos(A \cos \psi) \cos(B \sin \psi) d\psi. \quad (13)$$

Величина Φ_1 (см. (8)) в экваториальной плоскости (плоскость XOY) принимает максимальные значения при удовлетворении хотя бы одного из следующих условий: а) $\gamma_3 = 0$, б) $\theta = 0$, в) $\theta = \varphi$ и г) $ck \sin \gamma_3 \sin \theta \sin(\theta - \varphi) = n\pi$, где $n = \pm 1, \pm 2, \dots$

Условие (а) соответствует случаю, рассмотренному в [2], т. е. падающий пучок перпендикулярен оси волокна и при всех углах рассеяния в экваториальной плоскости Φ_1 принимает максимальное значение, равное N^2 . Условие (б) соответствует тривиальному случаю — при нулевых углах интенсивность рассеяния всегда принимает максимальное значение. Исследование условия (в) показывает, что оно дает совершенно новый результат. Это означает, что, если ось волокна расположена в плоскости, составляющей угол γ_3 с плоскостью XOZ , то независимо от величины угла γ_3 величина Φ_1 принимает максимальное значение в плоскости XOY в направлении, соответствующем углу рассеяния $2\theta = 2\varphi$. Этот вывод может быть использован для учета влияния непараллельности волокон.

Действительно, если оси волокон занимают множество направлений, лежащих внутри конуса, образующие которого составляют угол γ_3 с осью OZ (ось конуса совпадает с осью OZ), и так как волокна считаются оптически независимыми друг от друга, то в плоскости XOY величина Φ_1 будет иметь круговую симметрию только в том случае, когда оси волокон внутри конуса распределены однородно по углам ϕ и γ_3 . Если однородность этого распределения нарушена, то функция Φ_1 не будет симметричной относительно оси OZ . Таким образом, открывается возможность исследованием углового распределения непрерывного рассеяния (функции Φ_1) определять угловое распределение осей волокон. Угловой области от ϕ до $\phi + d\phi$ осей волокон соответствует угловая область максимального отражения на экваториальной плоскости от 2ϕ до $2\phi + 2d\phi$, т. е. волокна, расположенные между углами ϕ и $\phi + d\phi$, максимально рассеивают между углами 2ϕ и $2\phi + 2d\phi$.

Следовательно, функция Φ_1 в плоскости XOY имеет свойство δ -функции: для данного значения угла ϕ значение Φ_1 практически отлично от нуля только в случае $2\theta = 2\phi$. Чем же определяется тогда величина углового раствора указанного выше конуса (максимальный угол отклонения осей волокон от параллельности)? Нетрудно убедиться в том, что величина углового раствора этого конуса влияет на остроту δ -функции (на остроту максимума Φ_1 в направлении рассеяния $2\theta = 2\phi$). Как известно, первое нулевое значение функции $\sin^2 Nx / \sin^2 x$ получается при $x = \pi / N$, т. е. для функции Φ_1 при $ck \sin \gamma_3 \sin \theta \sin(\theta - \phi) = \pi(N)$, откуда видно, что чем меньше угол γ_3 , тем шире максимум функции Φ_1 . В предельном случае, когда $\gamma_3 = 0$, т. е. когда падающий пучок перпендикулярен осям параллельно расположенных волокон, на плоскости XOY распределение интенсивности, соответствующее функции Φ_1 , не зависит от направления и равно N^2 (см. первый член выражения (12)). Тогда неравномерное распределение осей волокон по углам ϕ вызывает неравномерное распределение рассеяния в плоскости XOY , и эта неравномерность распределения интенсивности тем резче, чем больше максимальный угол отклонения осей волокон от общего направления (от оси конуса). Таким образом, исследуя распределение интенсивности отражения в экваториальной плоскости, обусловленное членом $2\Phi_1$, можем найти максимальный угол отклонения волокон от общего направления. Однако для этого мы должны найти распределение, обусловленное функцией Φ_2 (см. (13)), и для определения максимального угла расходимости осей волокон надо выбрать те максимумы функции Φ_1 , которые для Φ_2 не являются максимумами. В противном случае определение этого угла очень осложняется.

Последнее условие (г) соответствует максимумам функции типа $\sin^2 Nx / \sin^2 x$. Нетрудно убедиться в том, что эти условия при малых углах γ_3 (небольшая расходимость осей волокон) не удовлетворяются — максимумы не получаются. Действительно, из этого условия получим

$$\sin \theta \sin(\theta - \phi) = \frac{nx}{ck \sin \gamma_3} = \frac{n\lambda}{2c \sin \gamma_3}.$$

Если $\lambda \sim c$, $\lambda_3 \sim 10^{-2}$ (максимальная угловая расходимость волокон порядка одного градуса), то правая часть будет больше единицы, а левая меньше единицы.

Исследование выражения Φ_2 осложняется тем, что от угла ϕ зависят как его первый (Φ_1), так и второй (интеграл) множители. Но, с другой стороны, исследование упрощается тем, что максимумы множителя Φ_1 известны. Следовательно, значения интеграла мы можем вычислить только для направлений, соответствующих максимума Φ_1 . Подставив в интеграл значение $\theta = \phi$ и имея в виду, что

$$\gamma = \gamma_0, \quad \cos \sigma = \frac{\cos 2\theta - \cos^2 \gamma}{\sin^2 \gamma},$$

получим

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos \left[ak \sin \gamma \sin \frac{\sigma}{2} \sin \left(\psi - \frac{\sigma}{2} \right) \right] d\psi = J_0(a\mu),$$

где J — функция Бесселя нулевого порядка.

$$\mu = \frac{4\pi \sin \phi}{\lambda} = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}.$$

Таким образом, в направлениях, соответствующих максимальным отражениям ($\theta = \phi$), для среднего значения интерференционной функции получим

$$\Phi = 2N^2[1 + J(a\mu)]. \quad (14)$$

На первый взгляд мы получили то же самое, что и в [2], однако формула (12) получена для всех направлений рассеяния, а (14) имеет место только для одного ($\theta = \phi$) направления. В остальных направлениях экваториальной плоскости интерференционная функция выражается уравнением (7).

Практически определение угла наклона волокон осуществляется следующим образом: первичную плоскую монохроматическую волну направляют перпендикулярно доминирующему направлению волокон и исследуют интенсивность рассеянных волн в экваториальной плоскости, т. е. горизонтальной линии на рентгенограмме, снятой тогда, когда пучок перпендикулярен рентгеновской плоской пленке. Далее на этой линии путем расчета нужно определить места максимумов функций Φ_1 и Φ_2 . Те максимумы Φ_1 , которые совпадают с максимумами Φ_2 , надо отбросить и исследовать только максимумы Φ_1 , не совпадающие с максимумами Φ_2 . Ширина последних максимумов Φ_1 зависит от угла наклона волокон. Используя эту зависимость, можно определить угол указанного выше наклона волокон.

Выводы

1. При строго параллельном расположении осей волокон в плоскости, составляющей с плоскостью XOZ угол ϕ , а с осью OZ угол ψ_3 , и распространении падающего пучка в направлении оси OX в экваториальной плоскости при небольших ψ_3 максимум рассеяния получается только в направлении $2\theta = 2\phi$.

2. Резкость максимумов рассеяния определяется углом ψ_3 и числом рассеивающих элементов, расположенных на оси волокна. При больших ψ_3 и N получаются резкие максимумы.

3. При однородном распределении осей волокон по углам ϕ , т. е. если число осей, расположенных между углами ϕ и $\phi + d\phi$ не зависит от угла ϕ , а зависит только от ширины углового интервала, в плоскости XOY рассеяние под всеми углами, обусловленное первым членом в (7), будет одинаковым. Максимумы будут определяться только функцией Бесселя. Если оси волокон расположены только под некоторыми углами ϕ и для этих углов функция Бесселя $J_0(a\mu)$ принимает максимальные значения, то в этих направлениях ($2\theta = 2\phi$) получаются главные максимумы (наиболее интенсивные), так как максимумы первого и второго членов в уравнении (7) совпадут.

4. В направлениях, при которых первый член в (7) принимает максимальное значение, а второй член — нулевое значение, получаются более слабые максимумы. Для определения угла наклона волокон (величины угла ψ) необходимо пользоваться как раз этими максимумами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах, Изд. АН СССР, М., 1963.
 2. Р. Джеймс, Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей, Изд. Ин. лит., М., 1950.
 3. А. Гинье, Рентгенография кристаллов, Гос. изд. физ.-мат. лит., М., 1961.
 4. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелокристаллических и аморфных тел, Гос. изд. технико-теорет. лит., М., 1952.
 5. П. А. Безирганин, Ж. техн. физ., 34, 110, 1964.
 6. П. А. Безирганин, Ж. техн. физ., 34, 562, 1964.
-

EFFECT OF THE NON-PARALLELITY OF FIBERS ON THE X-RAY DIFFRACTION PICTURE

P. A. Bezirganyan

Summary

X-ray scattering by fibrous materials on random impinging of the primary ray has been investigated. An expression has been derived for the intensity of the scattered waves, which has been utilized to determine the distribution of intensities of reflection in the equatorial plane. It has been shown that the unequal distribution of the fiber axes causes nonuniform distribution of the scattering in the equatorial plane and that this non-uniformity of intensity is more manifested the larger the maximum angle of deviation of the axes from the general direction. It thus follows that the maximum angle of deviation of fibers may be found from an analysis of the distribution of the reflection intensity in the equatorial plane.
