



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

Основы кинематической теории дифракции

Москва 2011. Курс для 501 группы Химического Факультета.

Содержание

1. Дифракция рентгеновского излучения (РИ) на протяженных объектах

- 1.1 Дифракция РИ на единичном атоме.
- 1.2 Дифракция РИ на протяженной системе
- 1.3 Дифракция РИ на системе атомов.

2. Дифракция на 3D кристаллах.

- 2.1 Дифракция РИ на 3D кристалле.
- 2.2 Обратное пространство.
- 2.3 Закон Брегга
- 2.4 Сфера Эвальда
- 2.5 Обратное пространство - пространство плоскостей
- 2.6 Еще раз о Законе Брегга.

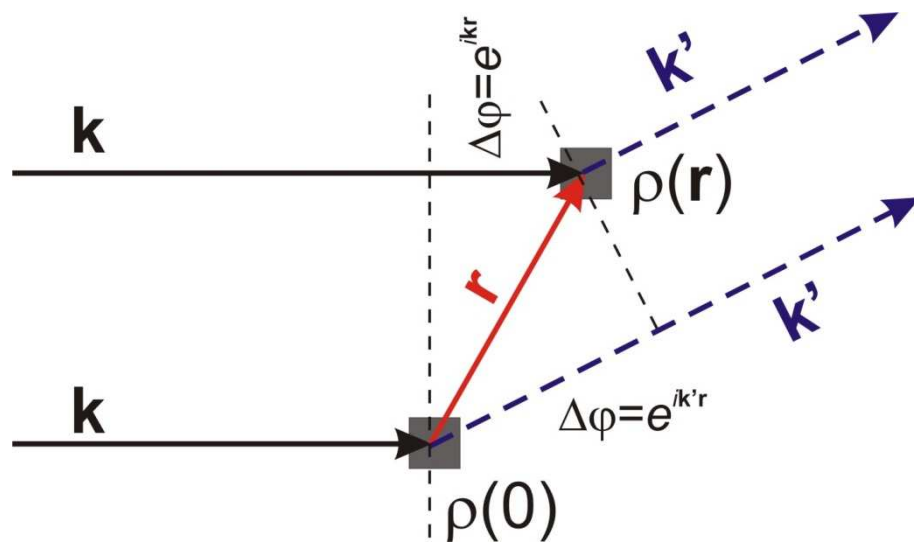
3. Структурная амплитуда.

- 3.1 Структурная амплитуда.
- 3.2 Параметры атомного смещения.
- 3.3 Заселенность
- 3.4 Аномальное рассеяние

1. Дифракция РИ на протяженных объектах

Приближения кинематической теории дифракции РИ

- 1) $A_0 = \text{Const}$
- 2) Взаимодействие с ЭМ излучением не вносит возмущений в $\rho(\mathbf{r})$
- 3) Вторичное излучение не дифрагирует
- 4) Комптон и фотоэффект не вносят возмущений в упругое рассеяние



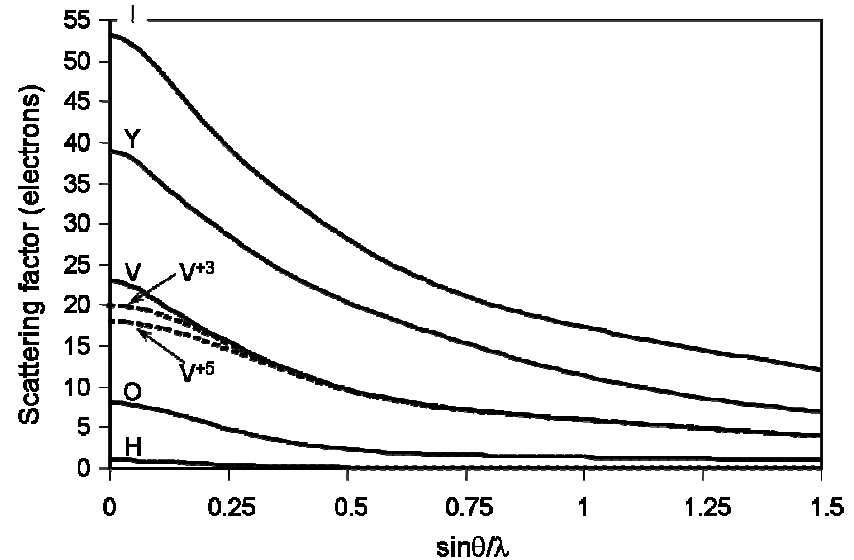
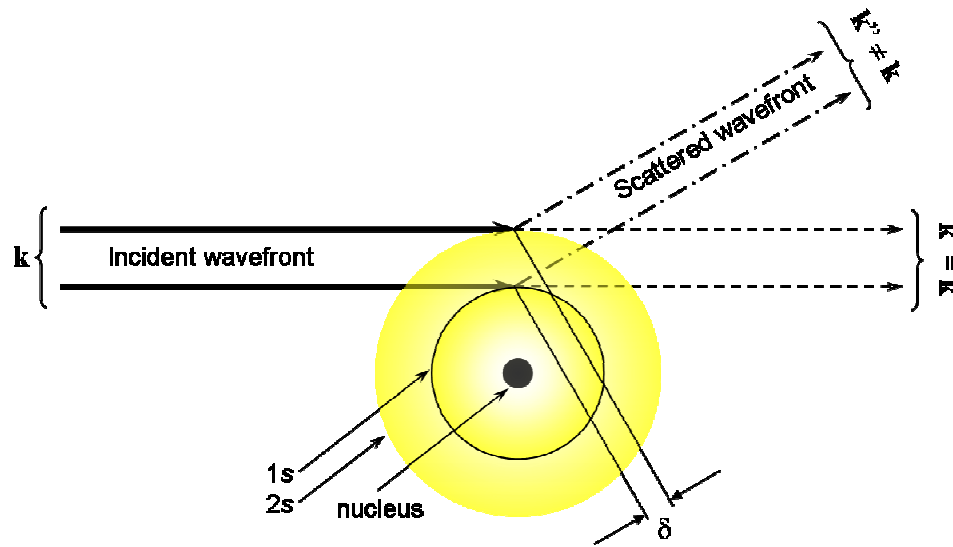
$$\hat{A} = \hat{A}_0 \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

$$(\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}')$$

амплитуда рассеянного
излучения пропорциональна
соответствующей Фурье-
компоненте электронной
плотности

1.1 Дифракция РИ на единичном атоме

Рассеяние протяженным объектом сферической симметрии (атомом).

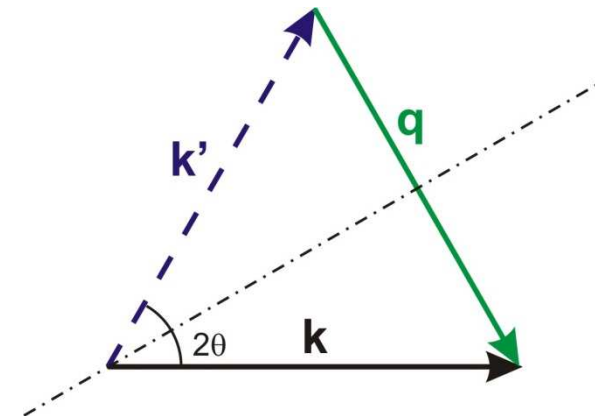


Рассеивающий фактор атома: $F(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$, $F = Z$ при $\mathbf{q} = 0$

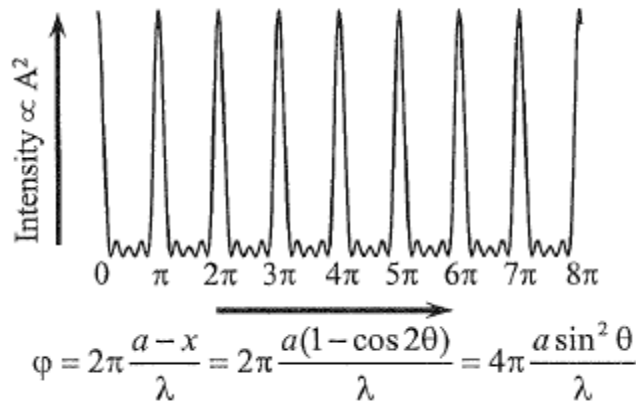
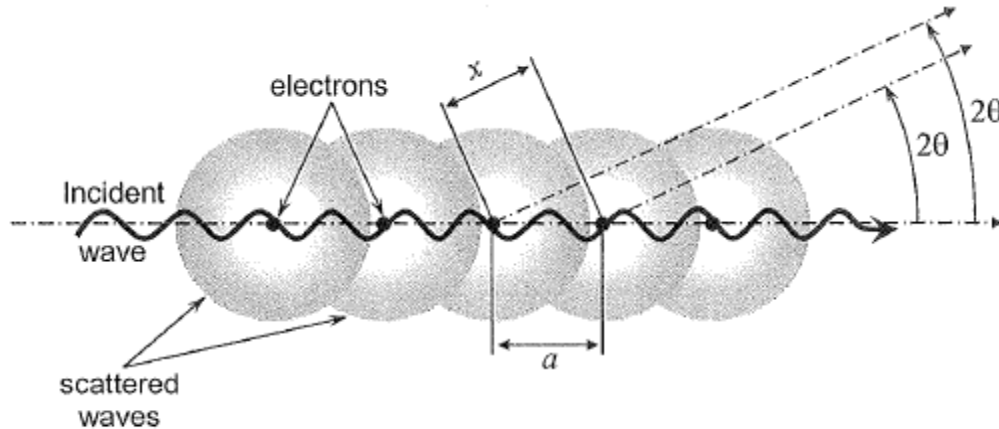
Кстати: удобно ввести координату $\sin\theta/\lambda = |\mathbf{q}|/2$

Рассеивающий фактор атома

монотонно уменьшающаяся с $|\mathbf{q}|$ величина



1.2 Дифракция РИ на протяженной системе



(по Pecharsky, Zavalij)

$$\rho(r) = \sum_{m=0}^{m=N-1} \delta(x - ma, 0, 0)$$

Система точечных
рассеивателей
(электронов):

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

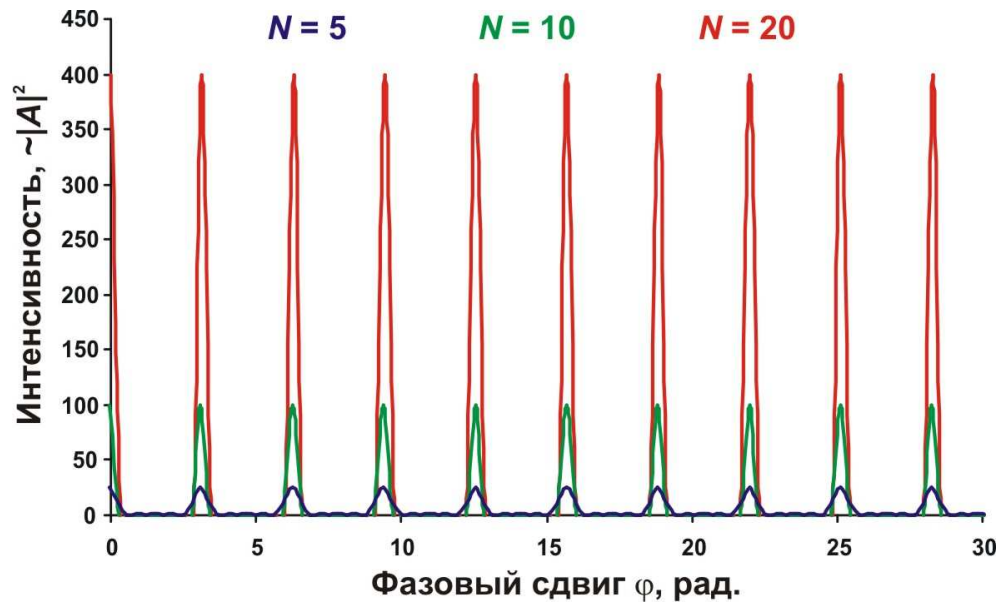
С учетом интерференции
вторичных волн:

$$|A| \propto \frac{\sin N\phi}{\sin \phi}, \quad \phi = 2\pi \frac{a(1 - \cos 2\theta)}{\lambda}$$

(Фактически, работаем с Фурье-образом суммы δ -функций)

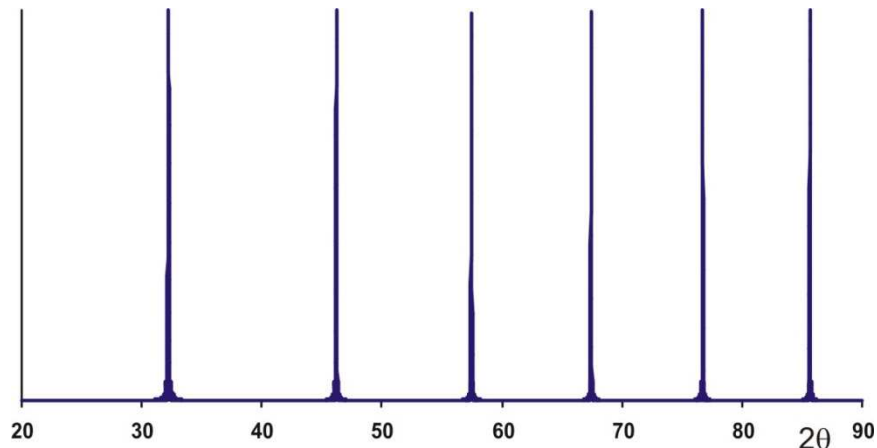
$$\hat{A}(\mathbf{q}) = \hat{A}_0 \int_V \rho(r) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

1.2 Дифракция РИ на протяженной системе



Чем больше размер системы – тем ближе форма максимума к δ -функции
(FWHM $\sim 1/N$)

Как будет выглядеть «дифрактограмма» от бесконечной системы электронов?



Рассеиватели точечные – без учета поляризационного фактора интенсивности максимумов не зависят от угла

1.3 Дифракция РИ на системе атомов

Как будет рассеиваться РИ на системе атомов?

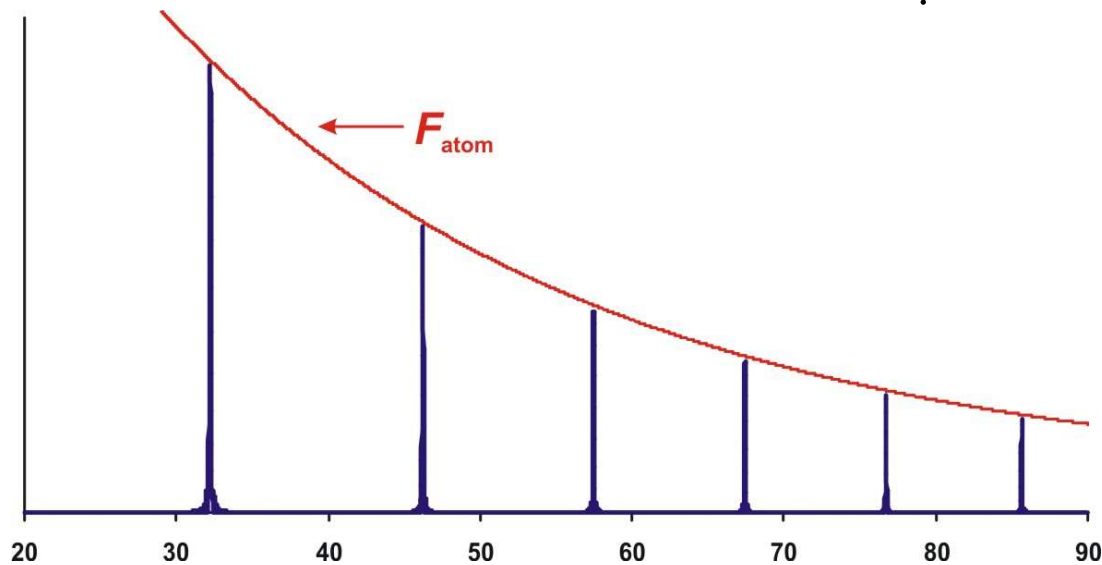
Предположим, что электронная плотность системы: $\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \rho_{atom}^j(\mathbf{r}_{atom} + \mathbf{r}_j)$

Тогда Фурье-образ электронной плотности:

$$F(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \int_V \sum_j \rho_{atom}^j(\mathbf{r}_{atom} + \mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \sum_j e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} \int_V \rho_{atom}^j(\mathbf{r}_{atom}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_{atom}} d\mathbf{r}_{atom} = \sum_j e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} F_{atom}^j(\mathbf{q})$$

Т.е. амплитуда рассеяния на системе из атомов:

$$\hat{A}(\mathbf{q}) = \hat{A}_0 \sum_j e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} F_{atom}^j(\mathbf{q})$$



**Рассеиватели
протяженные –
интенсивность
максимумов спадает как
 F_{atom}**

2.1 Дифракция РИ на 3D кристалле

Все функции физ. величин в кристалле обладают периодичностью:

$$T_{nmp}(\rho(\mathbf{r})) = \rho(T_{nmp}(\mathbf{r})) = \rho(\mathbf{r}) \quad \forall n, m, p \in Z$$

Каково Фурье-представление трехмерной функции?

Одномерная функция

$$\mathbf{x}' = T_{nmp}(\mathbf{x}) = \mathbf{x} + n\mathbf{a}, \quad n \in Z$$

$$g(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}$$

$$\mathbf{k} = h\mathbf{a}^* = h\mathbf{e} \left(\frac{1}{a} \right)$$

$$\mathbf{k}^* \cdot \mathbf{x} = hm, \quad \mathbf{x} = m\mathbf{a}$$

$$g(x) = \sum_{n \in Z} f(n) e^{2\pi i \frac{n}{a} x}$$

Трехмерная функция

$$\mathbf{r}' = T_{nmp}(\mathbf{r}) = \mathbf{r} + n\mathbf{a} + m\mathbf{b} + p\mathbf{c}, \quad n, m, p \in Z$$

$$g(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

$$\mathbf{k}^* \cdot \mathbf{r} = hm + kn + lp$$

$$\mathbf{r} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$$

Как определить множество векторов \mathbf{k} ?

2.2 Обратное пространство

Обратное пространство: пространство с базисом из обратных векторов \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^*

$$\begin{aligned}\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} &= \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1 \\ \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} &= \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0\end{aligned}$$

Исходя из указанных условий, получаем:

$$\mathbf{a}^* = \frac{[\mathbf{b} \times \mathbf{c}]}{\mathbf{a} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]}, \mathbf{b}^* = \frac{[\mathbf{c} \times \mathbf{a}]}{\mathbf{b} \cdot [\mathbf{c} \times \mathbf{a}]}, \mathbf{c}^* = \frac{[\mathbf{a} \times \mathbf{b}]}{\mathbf{c} \cdot [\mathbf{a} \times \mathbf{b}]}$$

Тогда $\mathbf{k} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{mnp} = (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot (m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}) = hm + kn + lp$$

Очевидно, что взаимная ориентация прямого и обратного пространства кристалла однозначна. Обратные вектора = обратная решетка.

$$\mathbf{a}^* = \frac{1}{a}\mathbf{e}_a, \mathbf{b}^* = \frac{1}{b}\mathbf{e}_b, \mathbf{c}^* = \frac{1}{c}\mathbf{e}_c \quad - \text{ для орторомбической сингонии}$$

2.3 Закон Брегга

Распределение амплитуд рассеянного излучения есть Фурье-образ электронной плотности

$$\hat{A} = \hat{A}_0 \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

Обратное пространство – также пространство дифракционных векторов \mathbf{q}

Для периодической функции $\rho(\mathbf{r})$ Фурье-образ:


$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) e^{2\pi i \mathbf{k}\mathbf{x}}$$



Закон Брегга в векторной форме:

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

где \mathbf{q} – вектор обратной решетки кристалла


$$F\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \delta(\mathbf{q} - \mathbf{k})$$

Уравнения Лауэ

$$a(\cos \alpha_1 - \cos \alpha_2) = h\lambda$$

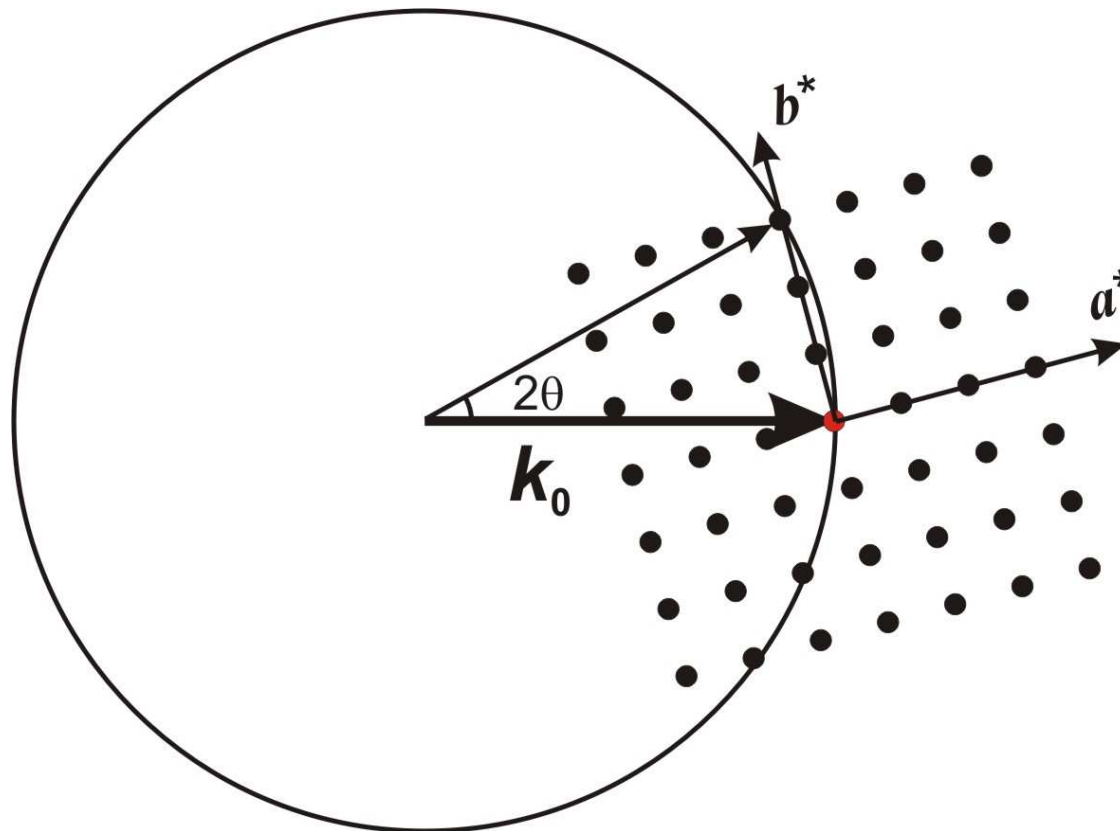
$$b(\cos \beta_1 - \cos \beta_2) = k\lambda$$

$$c(\cos \gamma_1 - \cos \gamma_2) = l\lambda$$

2.4 Сфера Эвальда

Сфера Эвальда – удобный геометрический образ для описания дифракции на монокристалле

1. Сфера волновых векторов – условие упругого рассеяния
2. Разность между волновыми векторами – вектор обратной решетки

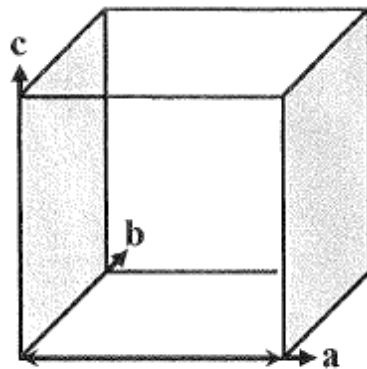


Каждый
рефлекс
характеризуется
(hkl) –
индексами
Миллера

Рефлекс (030) – в
отражающем
положении

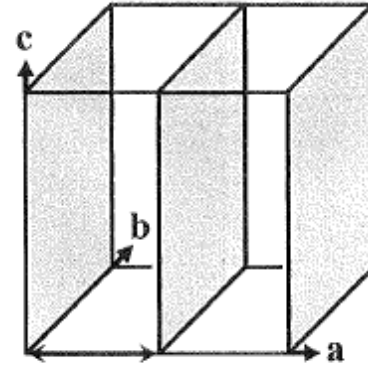
2.5 Обратное пространство – пространство плоскостей.

Кристаллографические плоскости – параллельные плоскости, пересекающие все(!) узлы кристаллической решетки



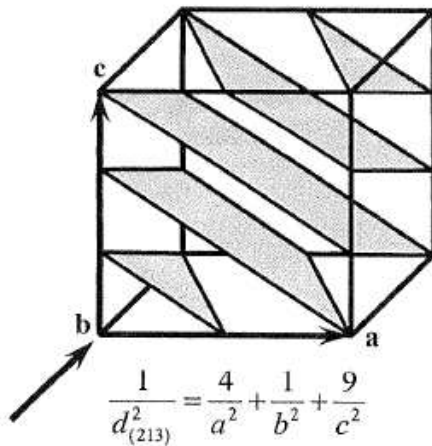
$$d_{(100)} = a$$

Плоскости (100)



$$d_{(200)} = a/2$$

Плоскости (200)



$$\frac{1}{d_{(213)}^2} = \frac{4}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{9}{c^2}$$

Индексы кристаллографической плоскости (hkl) – число долей, на которые делит плоскость оси a, b, c

$$h, k, l \in Z$$

Индексы (hkl) – индексы Миллера

1. Реальных плоскостей в кристалле не существует!
2. Кристаллографические плоскости параллельны друг другу
3. Расстояние между кристаллографическими плоскостями – т.н. межплоскостное расстояние d_{hkl} – важный параметр в теории дифракции

2.5 Обратное пространство – пространство плоскостей.

Как рассчитать межплоскостное расстояние для набора плоскостей (hkl) ?

Можно показать, что $d_{hkl} = 1/d_{hkl}^*$, где

$$d_{hkl}^* = \frac{1}{|ha^* + kb^* + lc^*|}$$

Например, для кубической ячейки:

$$\begin{aligned} a^* &= (1/a, 0, 0) \\ b^* &= (0, 1/a, 0) \\ c^* &= (0, 0, 1/a) \end{aligned} \quad \begin{aligned} d_{hkl}^* &= (h^2/a^{*2} + k^2/b^{*2} + l^2/c^{*2})^{1/2} = \\ &= ([h^2 + k^2 + l^2]/a^2)^{1/2} = \\ &= (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}/a \end{aligned} \quad \longrightarrow \quad d_{hkl} = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

С другой стороны, вектора a^*, b^*, c^* - вектора обратной ячейки!

В обратном пространстве каждый узел (h, k, l) соответствует набору плоскостей (hkl) в прямом пространстве

$$\text{Очевидно, что } 1/d_{hkl} = |\mathbf{q}_{hkl}|$$

2.6 Еще раз о Законе Брегга

Закон Брегга-Вульфа:

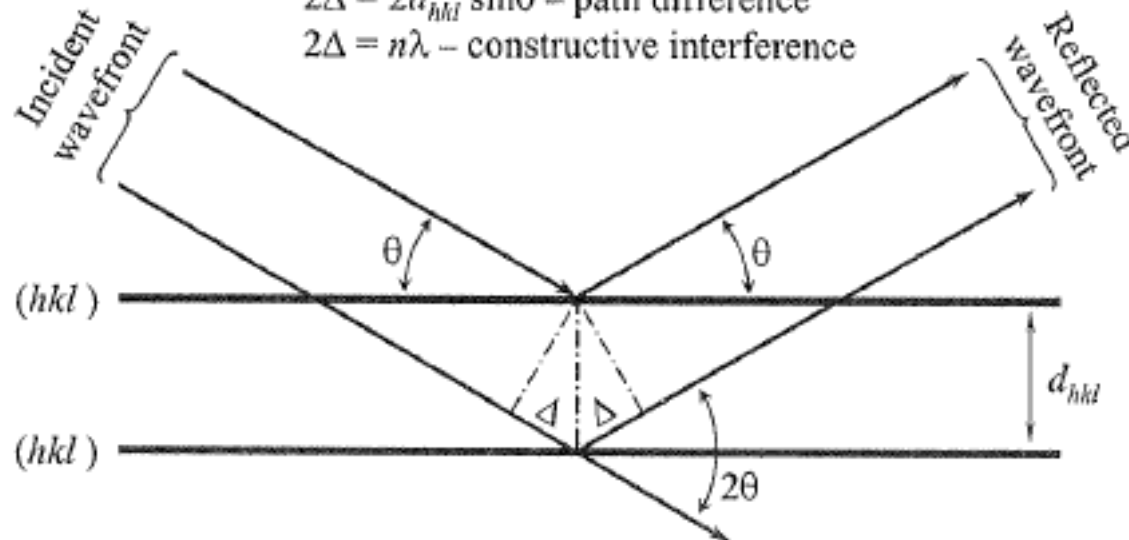
1. Дифракцию можно рассматривать как отражение от кристаллографических плоскостей
2. Положение максимумов (рефлексов) выражается следующим образом:

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda$$

$\theta, 2\theta$ – Bragg angles

$2\Delta = 2d_{hkl}\sin\theta$ – path difference

$2\Delta = n\lambda$ – constructive interference



3.1 Структурная амплитуда

Как же описать дифракцию РИ на 3D кристалле – системе атомов?

Но множество векторов \mathbf{q} :

$$\mathbf{q} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

(Закон Брегга)

$$\hat{A}(\mathbf{q}) = \hat{A}_0 \sum_j e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} F_{atom}^j(\mathbf{q})$$

Очевидно, что суммирование можно ограничиться единственной ячейкой, т.к.

$$F_{hkl} = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad \hat{A}_{hkl} = \hat{A}_0 F_{hkl}$$

(Ω – элементарная ячейка)

Тогда:

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \sum_j e^{2\pi i(\mathbf{q}_{hkl})\mathbf{r}_j} F_{atom}^j(\mathbf{q}_{hkl}) = \sum_j e^{2\pi i(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)(x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c})} F_{atom}^j(\mathbf{q}_{hkl}) = \\ &= \sum_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} F_{atom}^j(\mathbf{q}_{hkl}) \end{aligned}$$

3.1 Структурная амплитуда

Итак: $\hat{A}_{hkl} = \hat{A}_0 F_{hkl}$ где $F_{hkl} = \sum_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} F_{atom}^j(\mathbf{q}_{hkl})$

В каких случаях это верно? Тогда, когда $\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \rho_{atom}^j(\mathbf{r}_{atom} + \mathbf{r}_j)$

Что может нарушать это соотношение?

1. Перераспределение $\rho(\mathbf{r})$ в результате химических взаимодействий
2. Тепловое движение атомов в кристалле
3. Наличие упорядоченных дефектов

$$F_{hkl} = \sum_j g_j t_j(\mathbf{q}_{hkl}) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} F_{atom}^j(\mathbf{q}_{hkl})$$

Заселенность

Параметр атомного смещения
(тепловой параметр)

3.2. Параметры атомного смещения

Атом колеблется относительно равновесного положения:

$$\rho_{atom}^{osc}(\mathbf{r}) = \int_V \rho_{atom}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ref}) w(\mathbf{r}_{ref}) d\mathbf{r}_{ref} = \rho_{atom} * w$$

где $w(\mathbf{r}_{ref})$ – плотность вероятности пребывания атома в точке \mathbf{r}_{ref}

Ситуация сильно упрощается:

$$F\rho_{atom}^{osc}(\mathbf{r}) = F\rho_{atom} \times Fw$$

Тогда для каждого атома действительно будет существовать $t(\mathbf{q})$:

$$t(\mathbf{q}_{hkl}) = \int_V w(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}_{hkl}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

В самом простом варианте плотность вероятности сферически симметрична

$$t_j\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) = \exp\left(-8\pi^2 (U_j)^2 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

U_j – среднеквадратичное отклонение от положения равновесия

3.2. Atomic Displacement Parameters (APD's)

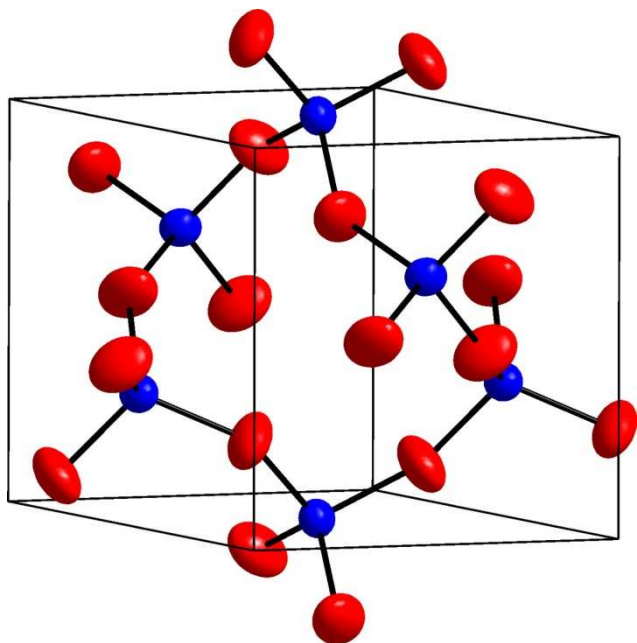
Параметр атомного смещения («тепловой параметр») – B или U

$$U = 0.001 - 0.06 \text{ \AA}^2, B = 0.1 - 5 \text{ \AA}^2, B = 8\pi^2 U \cong 80 U$$

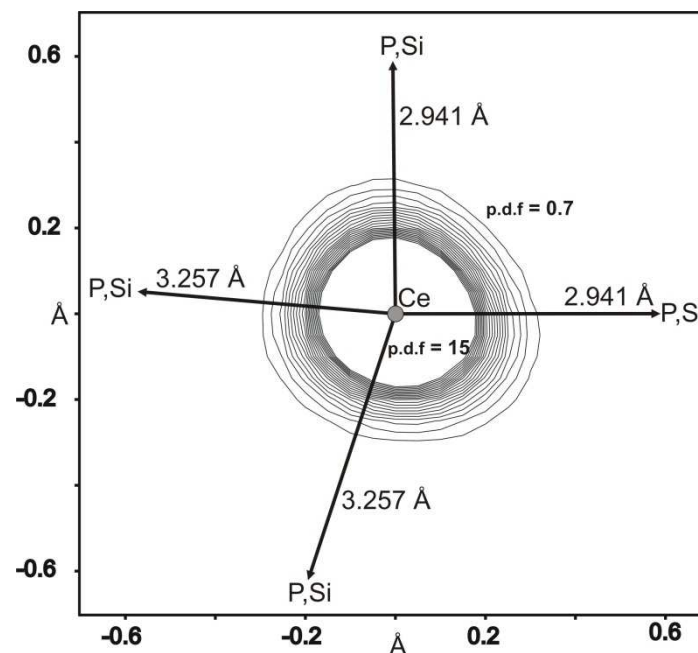
Также возможно использование анизотропного приближения:

$$t_{hkl}^j = \exp\left(-2\pi^2\left(U_{11}^j h^2 a^{*2} + U_{22}^j k^2 b^{*2} + U_{33}^j l^2 c^{*2} + 2U_{12}^j hka^*b^* + 2U_{13}^j hla^*c^* + 2U_{23}^j klb^*c^*\right)\right)$$

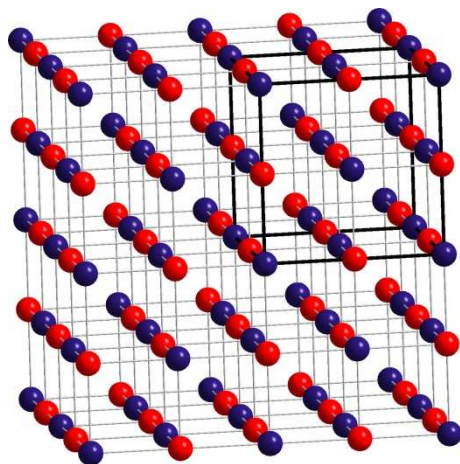
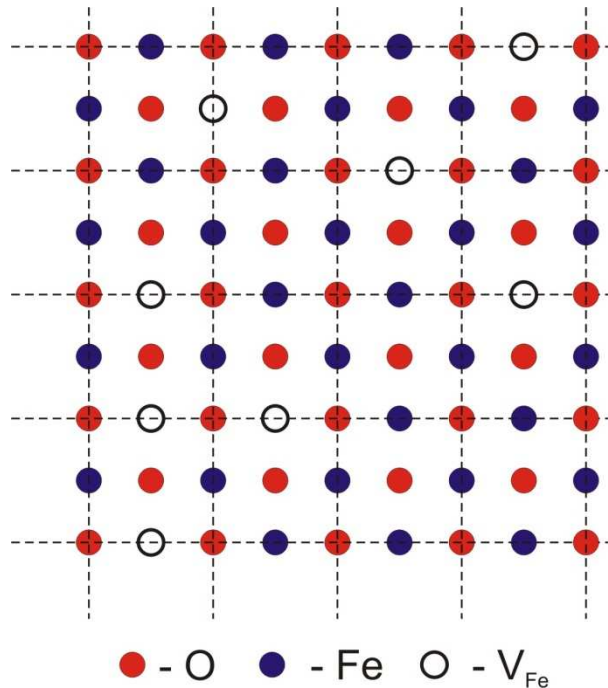
Эллипсоиды ($P > 98\%$) для SiO_2



Ангармоническое приближение



3.3. Заселенность



Вероятность присутствия атома в заданной позиции может быть меньше 1

$$g_j < 1$$

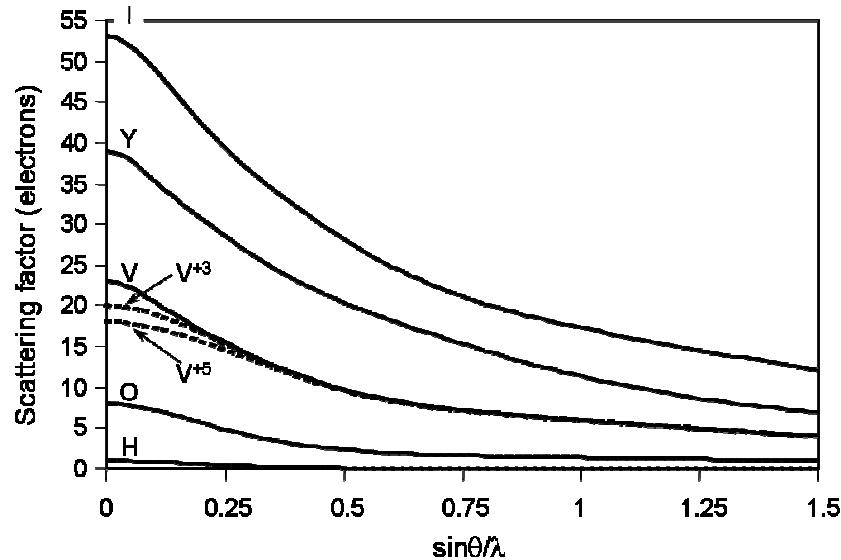
1. Присутствие вакансий (Fe_{1-x}O).
2. Твердые растворы замещения ($\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cl}$)
3. Разупорядочение (C_{60})
4. Существование разных структурных блоков ($\text{La}_4(\text{P}_{1-x}[\text{C}_2]_x)_3$).

Тогда
$$\rho^j(\mathbf{r}) = \sum_k g_k \rho_{atom}^k(\mathbf{r}), \quad \sum_k g_k \leq 1$$

и рассеивающий фактор

$$\begin{aligned}
 F\rho^j(\mathbf{r}) &= F \left(\sum_k g_k \rho_{atom}^k(\mathbf{r}) \right) = \\
 &= \sum_k g_k F(\rho_{atom}^k(\mathbf{r})) = \sum_k g_k F_{atom}^k(\mathbf{q})
 \end{aligned}$$

3.4. Аномальное рассеяние



Обычно для упрощения расчетов считают:

$$F_{atom}^j(\mathbf{q}) = f_{atom} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) = c_0 + \sum_{k=1}^{k=4} a_k \exp \left(-b_k \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$$

Коэффициенты c_0, a_1-a_4, b_1-b_4 :
Int.Tab.Cryst., Vol.C

Очевидно, что f_{atom} не зависит от λ . В первом приближении это верно, однако необходимо учитывать «динамические» эффекты:

$$f_{atom}^{tot} = f_{atom}^0 + \Delta f'_{atom} + i\Delta f''_{atom}$$

Т.н. f', f'' зависят от длины волны – максимальны вблизи края поглощения.

Амплитуда аномального рассеяния $\sim \lambda, \sim 1/Z$

Summary

1. В кинематическом приближении протяженные системы рассеивают как

$$\hat{A} = F(\mathbf{q})\hat{A}_0, \quad F(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

2. Для системы, состоящей из атомов $F(\mathbf{q}) = \sum_j e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} F_{atom}^j(\mathbf{q})$

3. Для 3D кристалла мы можем рассчитать положения максимумов:

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{q}, \quad \mathbf{q} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

$$\frac{1}{d_{hkl}} = |\mathbf{q}|, \quad 2d \sin \theta = \lambda$$

1. Структурная амплитуда описывает соотношение между амплитудой падающей и дифрагировавшей волн для рефлекса hkl (положение рефлекса = Закон Брегга):

$$\hat{A}_{hkl} = \hat{A}_0 F_{hkl} = \hat{A}_0 \sum_j g_j t_j(\mathbf{q}_{hkl}) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} F_{atom}^j(\mathbf{q}_{hkl})$$