Структурная амплитуда.
Симметрия обратного пространства.
Дифракция рентгеновских лучей на реальных объектах.
Теоретическая дифрактограмма.

Содержание

1. Структурная амплитуда

2. Симметрия в обратном пространстве.

1.0 Краткое содержание предыдущих серий

1. Рассеивающий фактор (кинематическое приближение):

$$F(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{qr}} d\mathbf{r}$$

2. Для системы невзаимодействующих атомов:

$$F(\mathbf{q}) = \sum_j e^{i\mathbf{qr_j}} F_{atom}^{j}(|\mathbf{q}|)$$

3. Для периодической системы – отдельные максимумы:

$$F(\mathbf{q}_{hkl}) = ?, F(\mathbf{q} \neq \mathbf{q}_{hkl}) = 0$$

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

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

$$F(\mathbf{q}_{hkl}) = \int_\Omega \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{q}_{hkl}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

1.1 Структурная амплитуда

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

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

Но множество векторов q:

q = *h*a*+*k*b*+*l*c*

(Закон Брегга)

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

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

(Ω – элементарная ячейка)

Тогда:

$$F_{hkl} = \sum_j e^{2\pi i(\mathbf{q}_{hkl})\mathbf{r}_j} F_{atom}^{j}(\mathbf{q}_{hkl}) = \sum_j e^{2\pi i\left(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*\right)\left(x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c}\right)} F_{atom}^{j}(\mathbf{q}_{hkl}) =$$

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

1.1 Структурная амплитуда

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

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

Что может нарушать это соотношение?

1. Перераспределение ρ(r) в результате химических взаимодействий
2. Тепловое движение атомов в кристалле
3. Наличие неупорядоченных дефектов

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

Заселенность

Параметр атомного смещения (тепловой параметр)

1.2. 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 $\underline{\mathbf{r}}_{ref}$

Ситуация сильно упрощается:

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

Тогда для каждого атома действительно будет существовать $t(q)$:

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

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

1.2. Atomic Displacement Parameters (APD's)

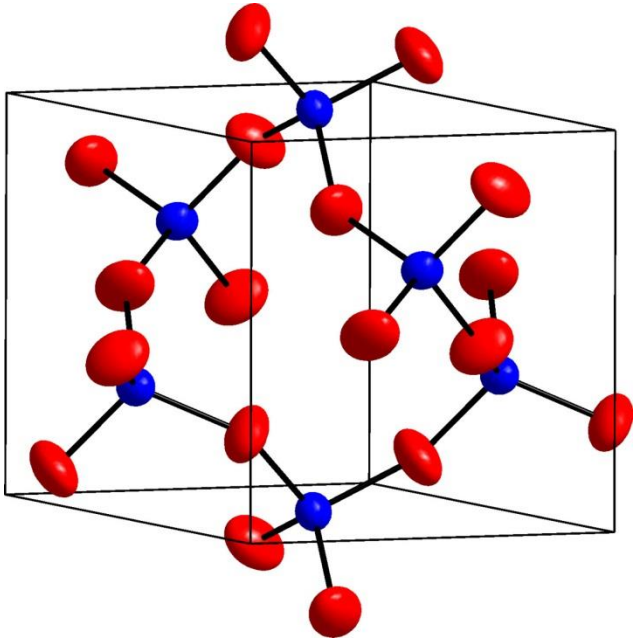
Параметр атомного смещения («тепловой параметр») – *B* или *U*

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

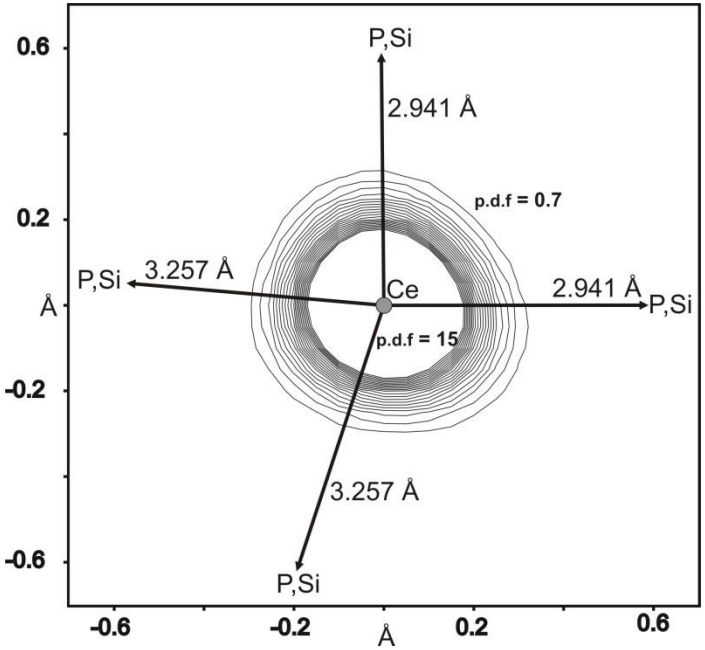
Также возможно использование анизотропного приближения:

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

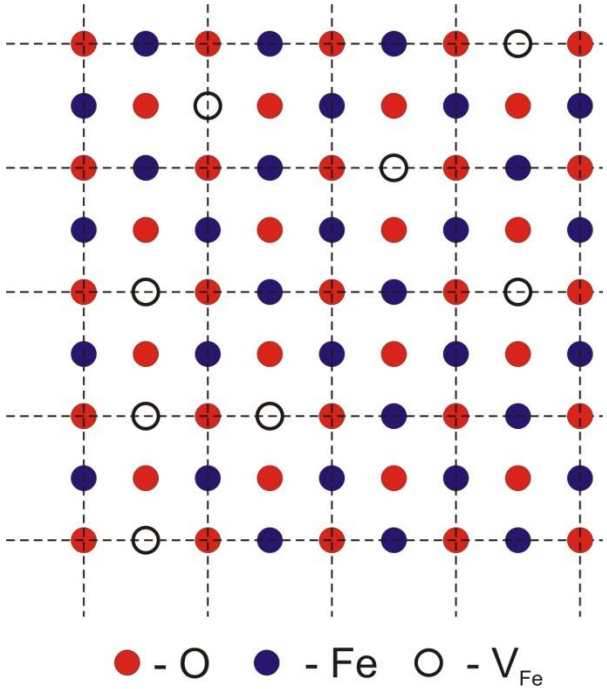
Эллипсоиды (P > 98%) для SiO_2

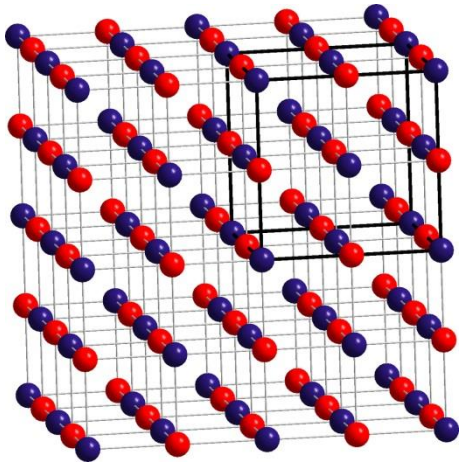


Ангармоническое приближение



1.3. 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 ($K_{1-x}Na_xCl$)
3. Разупорядочение (C_{60})
4. Существование разных структурных блоков ($La_4(P_{1-x}[C_2]_x)_3$).

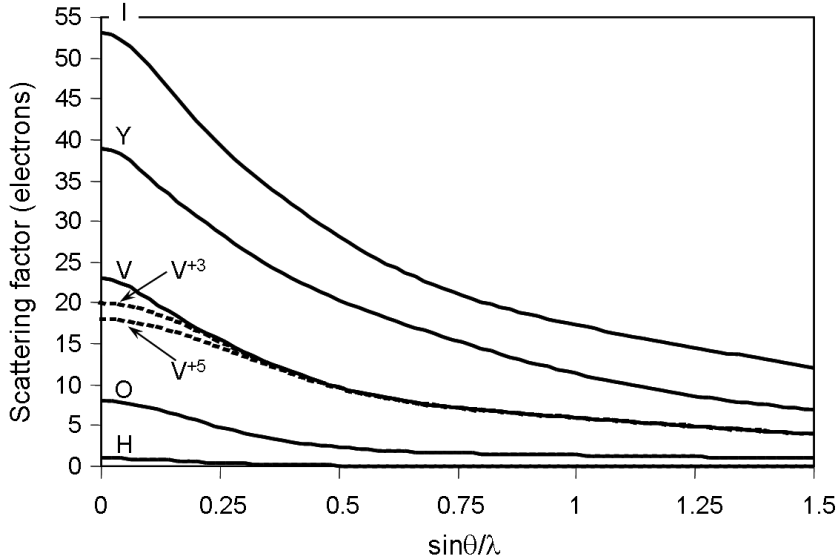
Тогда $$\rho^j(\mathbf{r}) = \sum_k g_j \rho^k_{atom}(\mathbf{r}), \sum_k g_k \le 1$$

и рассеивающий фактор

$$F\rho^j(\mathbf{r}) = F\left(\sum_k g_k \rho^k_{atom}(\mathbf{r})\right) =$$

$$= \sum_k g_k F\left(\rho^k_{atom}(\mathbf{r})\right) = \sum_k g_k F^k_{atom}(\mathbf{q})$$

1.4. 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 ~ λ, ~ 1/Z

Summary 1

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 $$F(\mathbf{q}) = \sum_j e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_\mathbf{j}} F_{atom}^{j}(\mathbf{q})$$

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):

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

2.1 Амплитуда и фаза для рассеивающего фактора

Комплексная амплитуда рассеянного излучения:

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

Очевидно, что:

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\varphi_{hkl}} = \sum_j A\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lc_j) + iB\sin 2\pi(hx_j + ky_j + lc_j)$$

Стоит отметить, что в эксперименте мы регистрируем интенсивности:

$$I_{hkl} \propto |A_{hkl}|^2 \propto |F_{hkl}|^2$$

Из этого следует, что мы получаем информацию о $|F_{hkl}|$, но не об их фазах

Кстати: в отсутствие аномального рассеяния F_{atom} – действительная величина

2.2 Симметрия в прямом и обратном пространстве

Пусть существует некоторая операция симметрии A

$$\mathbf{x}'_{atom} = \mathbf{A}\mathbf{x}_{atom}$$

Тогда для рассеивающего фактора:

$$F(\mathbf{q}) = \sum_j e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}_\mathbf{j}} F^j_{atom}(\mathbf{q})$$

Можно записать аналогичное соотношение в обратном пространстве

$$\mathbf{q}' = \mathbf{A}^T\mathbf{q}$$

Т.е. симметрия прямого пространства «переносится» в обратное пространство

Самый простой случай – центр инверсии. Тогда F_{hkl} – действительная величина (в предположении действительных F_{atom})

2.2 Симметрия в прямом и обратном пространстве

А это действительно так?

$$\mathbf{A}\rho(\mathbf{r}) \equiv \rho(\mathbf{Ar}) = \rho(\mathbf{r})$$

Но тогда:

$$\int_{\Omega} \rho(\mathbf{Ar}) e^{i\mathbf{q}'(\mathbf{Ar})} d(\mathbf{Ar}) = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}'(\mathbf{Ar})} d\mathbf{r} = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{A}^{\mathbf{T}}\mathbf{q})\mathbf{r}} d\mathbf{r} = F(\mathbf{A}^{\mathbf{T}}\mathbf{q})$$

Т.е. для унитарного преобразования мы получили:

$$\mathbf{q}' = \mathbf{A}^T \mathbf{q}$$

Трансляционные преобразования отображаются иначе:

$$\int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}+\mathbf{t}) e^{i\mathbf{qr}} d\mathbf{r} = e^{-i\mathbf{qt}} \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}+\mathbf{t}) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}+\mathbf{t})} d(\mathbf{r}+\mathbf{t}) = e^{-i\mathbf{qt}} F(\mathbf{q})$$

Т.е. для полных трансляций все полносимметрично

2.3 Закон Фриделя

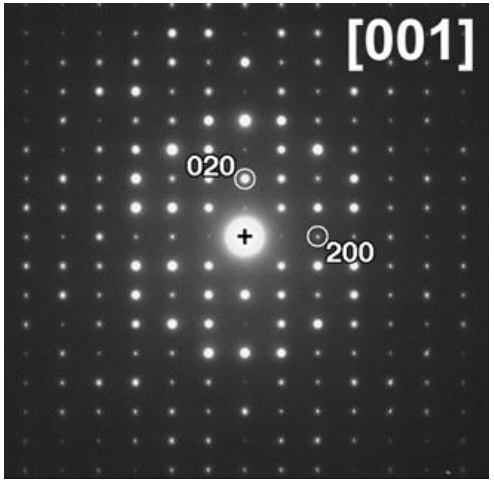
$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\varphi_{hkl}} = \sum_j A\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lc_j) + iB\sin 2\pi(hx_j + ky_j + lc_j)$$

Тогда для дифракционных векторов q=(*h,k,l*) и q'=(*-h,-k,-l*) в отсутствие аномального рассеяния

$$A_{hkl} = A_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}, B_{hkl} = -B_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}, |F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|, \varphi_{hkl} = -\varphi_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$$

Из этого прямо следует: $I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$

Дифракционная картина центросимметрична (закон Фриделя)



- аналогичные законы имеют место и для других дифракционных методов (ED, Neutrons)

2.4 Симметрия в обратном пространстве

Симметрия обратной решетки = Лауэ-класс кристалла (точечная группа + центр инверсии)

Т.о. каждому вектору обратной решетки соответствует ряд эквивалентных – «звезда» векторов

Например, для кубического кристалла:

(1,0,0) (-1,0,0)
(0,1,0) (0,-1,0)
(0,0,1) (0,0,-1)

Фактор повторяемости
$p_{001} = 6$

(1,1,0) (-1,-1,0)
(-1,1,0) (1,-1,0)
(0,1,1) (0,-1,-1)
(0,-1,1) (0,1,-1)
(1,0,1) (-1,0,-1)
(-1,0,1) (1,0,-1)

Фактор повторяемости
$p_{110} = 12$

2.5 Симметрия в обратном пространстве

Фактор повторяемости зависит не только от сингонии, но и от группы симметрии (точнее, Лауэ-класса) кристалла:

Тетрагональный кристалл, рефлекс (420) на дифрактограмме:

***P*4mm**

(4,2,0) (-4,-2,0)
(4,-2,0) (-4,2,0)
(2,4,0) (-2,-4,0)
(2,-4,0) (-2,4,0)

$p_{420} = 8$

***P*4**

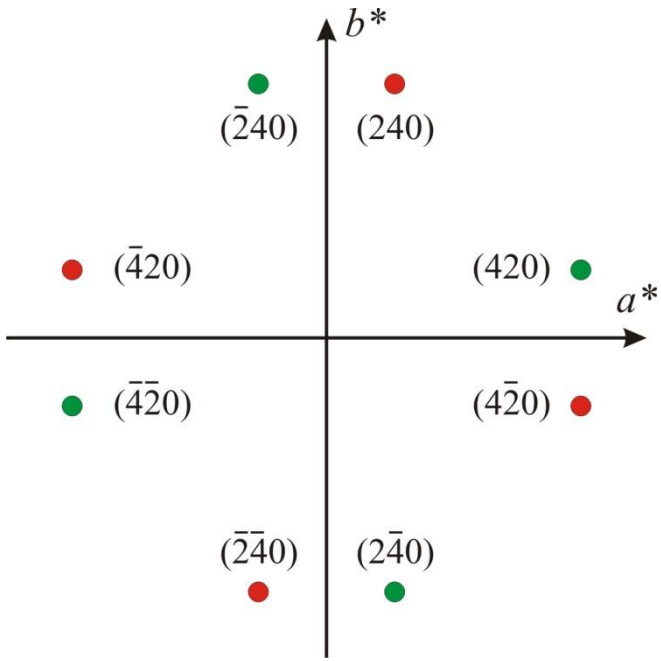
(4,2,0) (-2,4,0)
(-4,-2,0) (2,-4,0)

$p_{420} = 4$

+

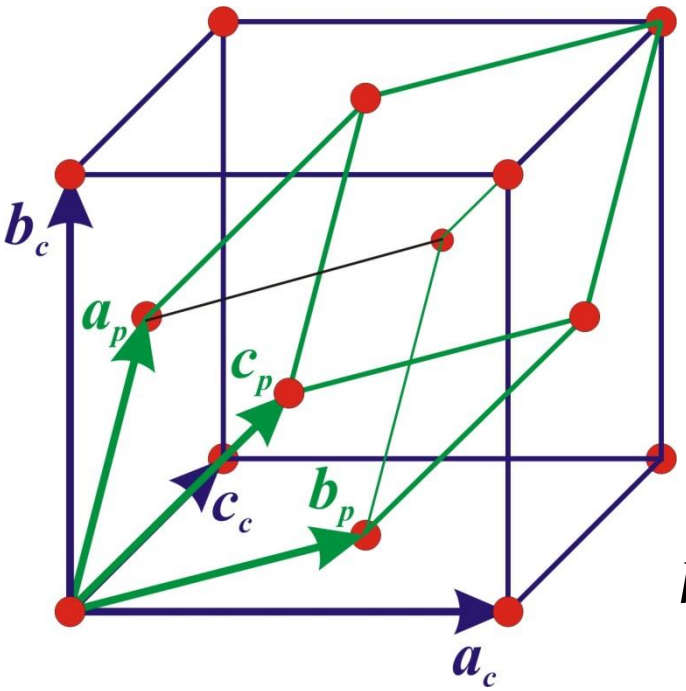
(2,4,0) (-4,2,0)
(-2,-4,0) (4,-2,0)

$p_{240} = 4$



2.6 Систематические погасания - центрировки

F-центрированная ячейка



Матрица перехода Cryst.→Prim. для **базисных векторов**:

$$\mathbf{A}=\begin{pmatrix}0 & 0.5 & 0.5\\ 0.5 & 0 & 0.5\\ 0.5 & 0.5 & 0\end{pmatrix}$$

Матрица перехода для **координат (*h,k,l*)** в обратном пространстве:

$$\left(\mathbf{A}^T\right)^T=\mathbf{A}=\begin{pmatrix}0 & 0.5 & 0.5\\ 0.5 & 0 & 0.5\\ 0.5 & 0.5 & 0\end{pmatrix}$$

Тогда

$$h'=0.5k+0.5l,\quad k'=0.5h+0.5l,\quad l'=0.5h+0.5k$$

Очевидно, что *h′,k′,l′* должны быть целочисленными.

F-центр.

$$\left.\begin{aligned}h+k&=2n\\ h+l&=2n\\ k+l&=2n\end{aligned}\right\}\forall h,k,l$$

I-центр.

$$h+k+l=2n\quad\forall h,k,l$$

Базоцентрированная

$$C: h+k=2n\quad\forall h,k,l$$
$$B: h+l=2n\quad\forall h,k,l$$
$$A: k+l=2n\quad\forall h,k,l$$

R-центр. в гексагональной установке

$$-h+k+l=3n\quad\forall h,k,l$$

2.6 Систематические погасания – открытые элементы симметрии

Пусть открытым элементом симметрии является плоскость a_y

$$(x, y, z) \rightarrow \left(x + \frac{1}{2}a, -y, z \right)$$

Тогда в выражении для F_{hkl} можно выделить следующие пары:

$$F_{hkl} = \sum_j g_j t_j \left(e^{2\pi i(hx+ky+lz)} + e^{2\pi i(h(x+0.5)-ky+lz)} \right) F_{atom}^{j} =$$

$$= \sum_j g_j t_j e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \left(1 + e^{2\pi i(0.5h-2ky)} \right) F_{atom}^{j}$$

Тогда при k=0 h должно быть четным (в противном случае F_{h0l}=0).

Условия погасания (точнее, появления☺): (h0l), h = 2n

Для оси 2_1, направленной вдоль оси x:
Условия погасания (опять же, появления): (h00), h = 2n

Набор погасаний ↔ центрировки + открытые элементы симметрии

2.6 Систематические погасания

Обозначение элемента	Ориентация	Зона	Условия
Центрировки			
A	—	*hkl*	$k+l=2n$
B	—	*hkl*	$h+l=2n$
C	—	*hkl*	$h+k=2n$
F	—	*hkl*	$h+k=2n$ $k+l=2n$ $h+l=2n$
I	—	*hkl*	$h+k+l=2n$
R (в гексагональной установке)	—	*hkl*	$-h+k+l=3n$

2.6 Систематические погасания

Обозначение элемента	Ориентация	Зона	Условия
Плоскости скользящего отражения			
	(010)	*h0l*	*h=2n*
	(001)	*hk0*	*h=2n*
a	(110)	*hhl*	*h=2n*
	(100)	*0kl*	*k=2n*
b	(001)	*hk0*	*k=2n*
	(100)	*0kl*	*l=2n*
	(010)	*h0l*	*l=2n*
	(110)	*hhl*	*l=2n*
c	(1-10)	*h-hl*	*l=2n*
	(100)	*0kl*	*k+l=4n (k,l=2n)*
	(010)	*h0l*	*h+l=4n (h,l=2n)*
	(001)	*hk0*	*h+k=4n (h,l=2n)*
d	(110)	*hhl*	*2h+l=4n (l=2n)*
	(100)	*0kl*	*k+l=2n*
	(010)	*h0l*	*h+l=2n*
	(001)	*hk0*	*h+k=2n*
n	(110)	*hhl*	*l=2n*

2.6 Систематические погасания

Обозначение элемента	Ориентация	Зона	Условия
Винтовые оси			
$2_1,4_2$	[100]	*h00*	*h=2n*
	[010]	*0k0*	*k=2n*
$2_1,4_2,6_3$	[001]	*00l*	*l=2n*
$4_1,4_3$	[100]	*h00*	*h=4n*
	[010]	*0k0*	*k=4n*
	[001]	*00l*	*l=4n*
$3_1,3_2,6_2,6_4$	[001]	*00l*	*l=3n*
$6_1,6_5$	[001]	*00l*	*l=6n*

2.7 Выбор пространственной группы

1. **Определение сингонии кристалла из результатов индицирования**

   1.1 Может приводить к ошибкам (близкие по модулям вектора и т.п.)

   1.2 Всегда руководствуйтесь правилами выбора ячейки: ячейка с максимальной симметрией наименьшего объема.

2. **Анализ систематических погасаний рефлексов**

   2.1 Центрировки

   2.2 Открытые элементы симметрии (если есть)

3. **Выбор *наиболее высокосимметричной группы*, удовлятворяющей условиям 1 и 2.**

4. **Дальнейшее уточнение данных о симметрии кристалла – в ходе решения/уточнения структуры**

Summary

1. **Симметрия кристалла в прямом пространстве отражается на симметрии обратного пространства**
2. **Интенсивности (не комплексные амплитуды!) рефлексов (*hkl*) и (-*h*,-*k*,-*l*) при отсутствии аномального рассеяния равны – закон Фриделя.**
3. **Симметрия обратного пространства (узлы обратной решетки + $|F|^2$) характеризуется Лауэ-классом (точечная группа кристалла + центр инверсии).**
4. **В зависимости от Лауэ-класса и точечной группы дифракционного вектора q=*hkl* – фактор повторяемости p_{hkl}.**
5. **Центрировки и открытые элементы симметрии = систематические погасания.**
6. **Определение систематических погасаний – этап в определении пространственной группы.**