



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

Дифракция рентгеновских лучей на
реальных объектах.
Теоретическая дифрактограмма.

Москва 2011. Курс для ФНМ МГУ.

Содержание

1. Факторы, влияющие на интенсивность рефлексов:

1.1 Структурная амплитуда

1.2 P -фактор

1.3 Порошковая дифрактограмма vs. монокристалл

1.4 LPG-фактор

1.5 Абсорбция излучения в образце

1.6 Текстурирование

1.7 Коэффициент экстинкции

1.8 Фактор повторяемости

2. Теоретическая дифрактограмма

2.1 Модельные представления

2.2 Профильная функция

1.1 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:

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

1.1 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)

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

Atomic Displacement Parameters (APD's)

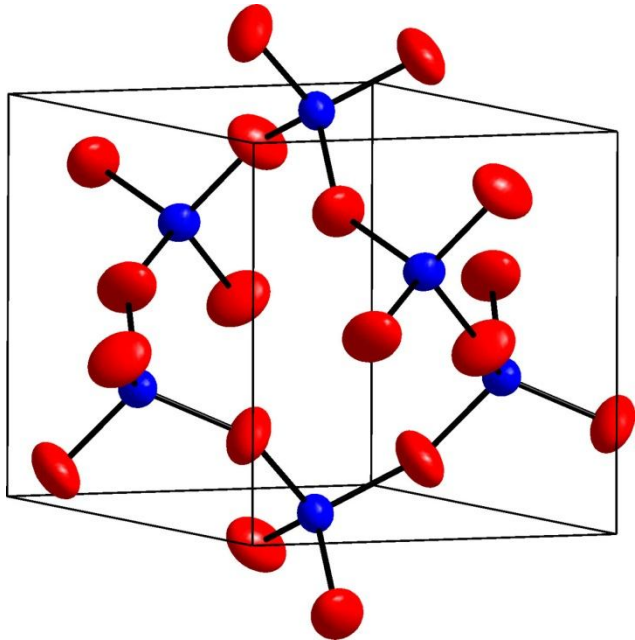
Параметр атомного смещения («тепловой параметр») – B или U

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

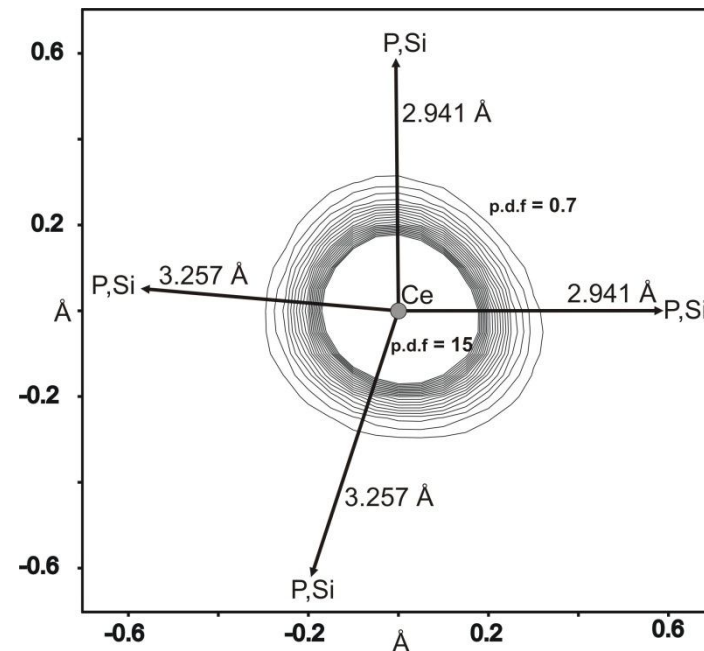
Также возможно использование анизотропного приближения:

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

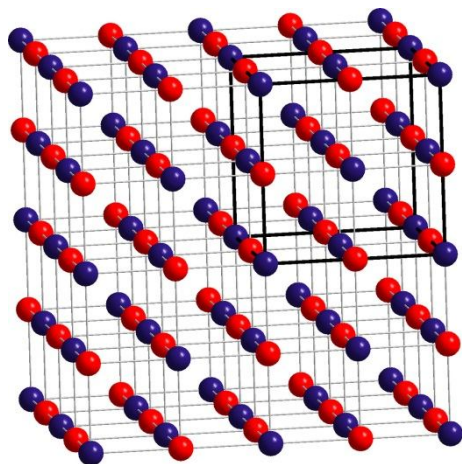
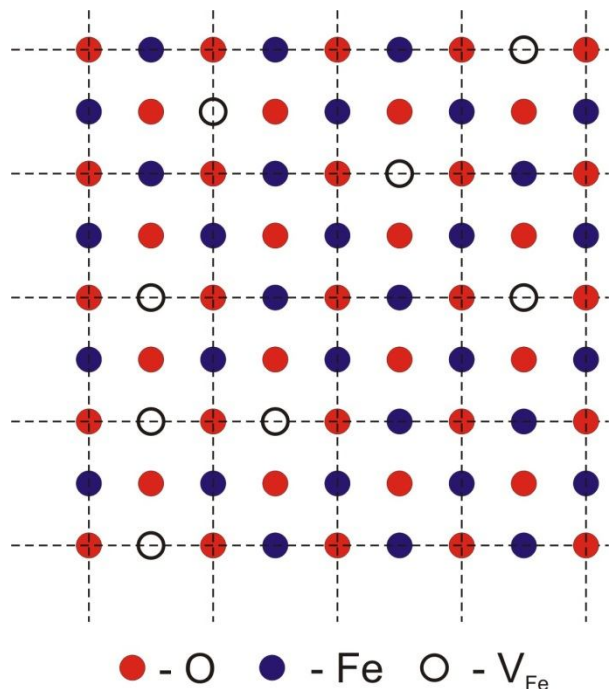
Эллипсоиды ($P > 98\%$) для SiO_2



Ангармоническое приближение



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 ($\text{La}_4(\text{P}_{1-x}[\text{C}_2]_x)_3$).

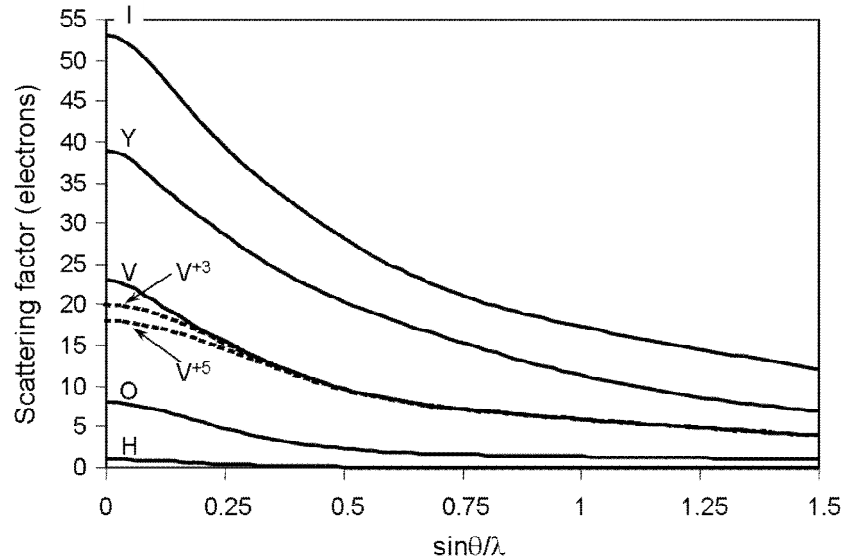
Тогда
$$\rho^j(\mathbf{r}) = \sum_k g_k \rho_{atom}^k(\mathbf{r}), \quad \sum_k g_k \leq 1$$

и рассеивающий фактор

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

$$= \sum_k g_k F(\rho_{atom}^k(\mathbf{r})) = \sum_k g_k F_{atom}^k(\mathbf{q})$$

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 $\sim \lambda, \sim 1/Z$

1.1 Структурная амплитуда

Комплексная амплитуда рассеянного излучения:

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

F_{hkl} – характеризует перераспределение амплитуды рассеянного излучения в процессе интерференции.

Этого уравнения было бы достаточно, если:

1. Пучок был бы монохроматическим с $k = \text{Const}$.
2. Точечный участок dV рассеивал бы как $\hat{A}_q = \hat{A}_0 \rho(\mathbf{r})$
3. Полностью бы выполнялись условия кинематического приближения
4. Мы работали бы с прозрачным для РИ бесконечным идеальным монокристаллом.
5. Мы работали бы на идеальном инструменте и регистрировали δ -функции.

Сферический конь в вакууме ☺

1.2 P-фактор.

Очевидно, что

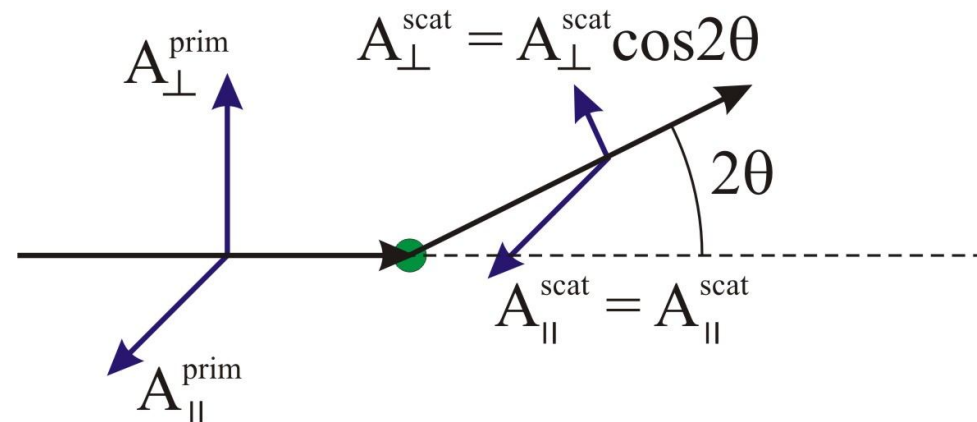
$$I_{hkl} \propto |A_{hkl}|^2 \propto |F_{hkl}|^2$$

Точечный участок dV рассеивает как (Томсоновское рассеяние):

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

Из-за поляризации
рассеянного излучения

$$I^{scat} = |\hat{A}^{scat}|^2 \propto P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$



Кристалл-монохроматор сам поляризует излучение. В этом случае:

$$P = \frac{1 - K + K \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M}{2}$$

$K = 0.5$ для неполяризованного РИ, $K = 0$ для нейтронов

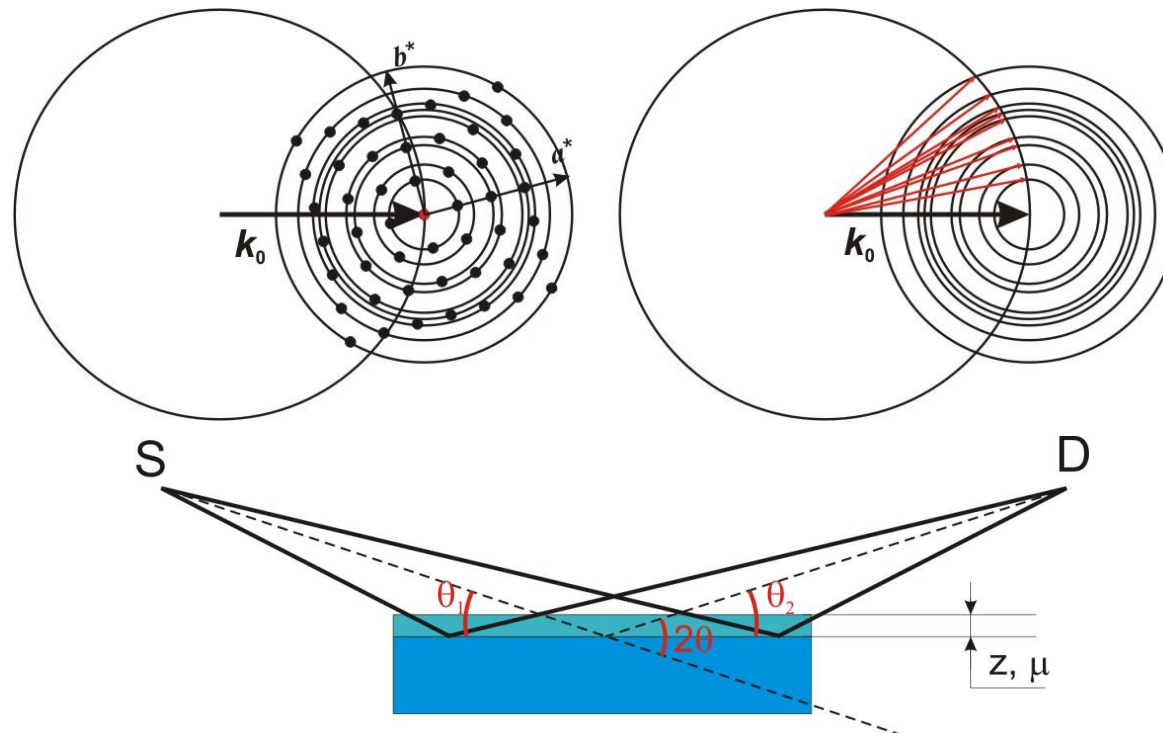
1.3 Порошковая дифрактограмма vs. монокристалл

Тогда

$$I_{hkl} = kI_0P|F_{hkl}|^2$$

(параллельный монохроматический пучок, непоглощающий бесконечный монокристалл, кинематическое приближение)

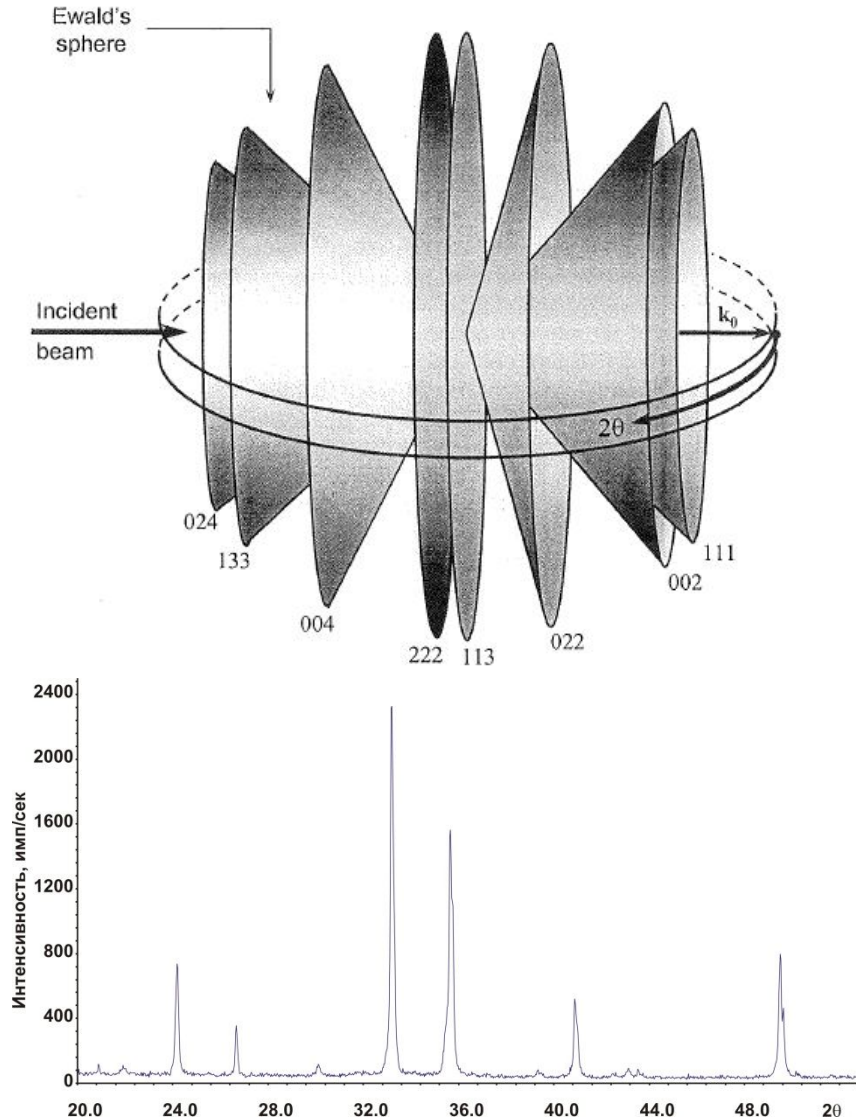
А что для порошковой дифрактограммы?



1. Много разориентированных кристаллитов
2. Поглощение в образце
3. Разные геометрии съемки
4. Неидеальный образец + неидеальный инструмент

1.3 Порошковая дифрактограмма vs. монокристалл

Дифракция на порошке (много разупорядоченных монокристаллов).



- 1D проекция 3D картины
- Нельзя определить вектор $q(h,k,l)$.
- Можно исследовать $|q_{hkl}|$

$$\sin\theta/\lambda = |q/2|$$



$$2\sin\theta/|q| = (n)\lambda, n = 1,2\dots$$

$$|q_{hkl}| = 1/d_{hkl}$$

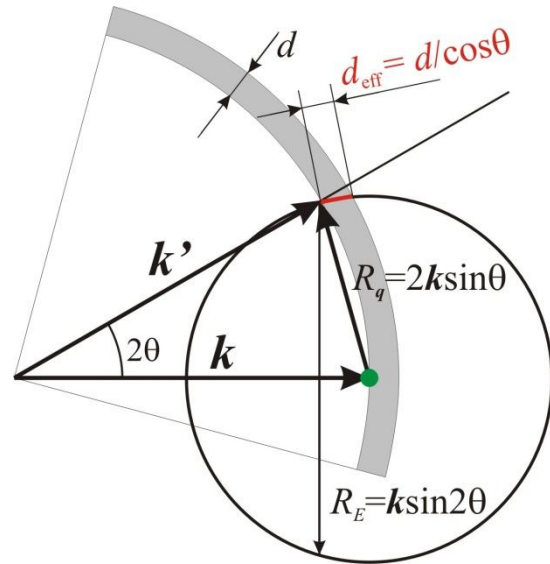
– межплоскостное расстояние

Какие дополнительные факторы
влияют на интенсивность
рефлекса?

1.4 LPG-фактор.

LPG = Lorentz+Polarization+Geometry

1. Лоренц-фактор №1 (L)



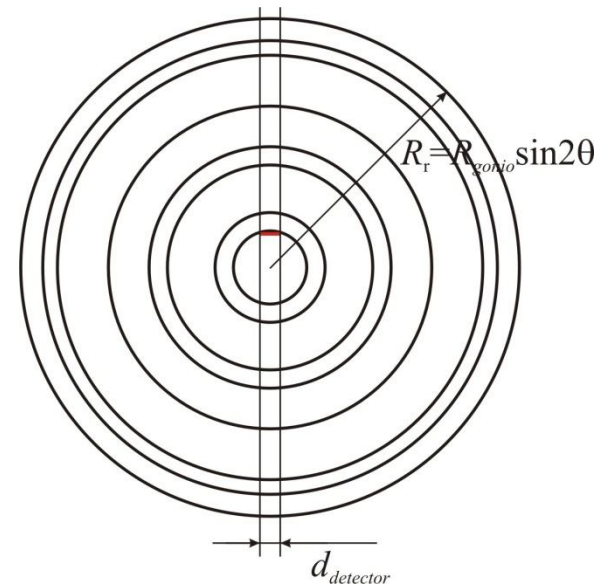
Плотность рефлексов на сферах падает с ростом 2θ . Вероятность пересечь сферу Эвальда:

$$I \propto w = \frac{R_E d_{eff}}{4\pi R_q^2} = \frac{2k \sin 2\theta / \cos \theta}{16\pi k^2 \sin^2 \theta} \propto \frac{1}{\sin \theta}$$

1. Лоренц-фактор №2 (G)

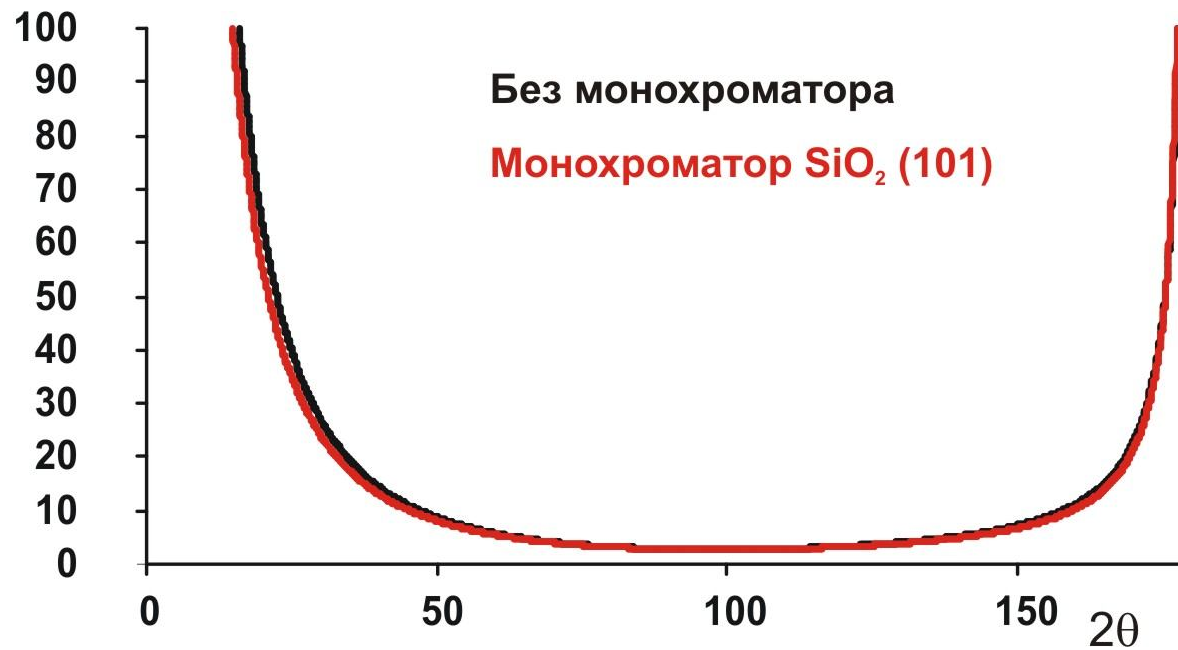
Окно детектора фиксированной длины пересекает кольца переменного радиуса

$$I_{reg} \propto \frac{I_0}{\sin 2\theta}$$



1.4 LPG-фактор.

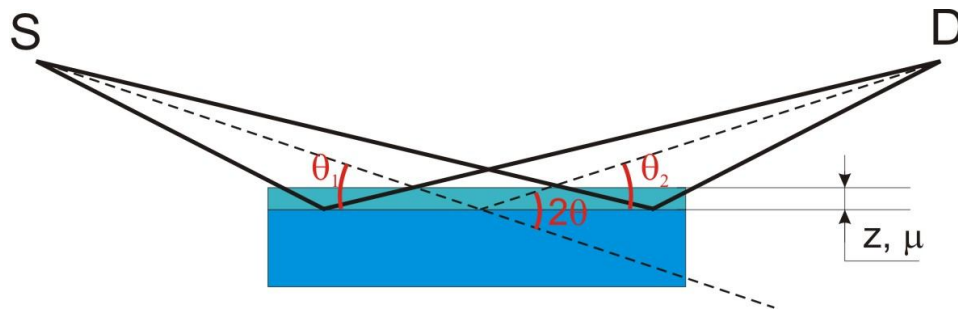
$$LPG \propto \frac{1 - K + K \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M}{\cos \theta \sin^2 \theta}$$



При работе с прецизионными данными наличие монохроматора учитывать обязательно!

1.5 Абсорбция излучения в образце

Абсорбционный множитель A



Уравнения Гамильтона-Дарвина

$$\frac{\partial I_S}{\partial t_S} = \mu I_S$$

$$\frac{\partial I_D}{\partial t_D} = \mu I_D + \sigma I_S$$

Тогда:
$$I_S(\theta_1, z) = I_S^0 e^{-\frac{\mu z}{\sin \theta}}$$

Для вторичного пучка:
$$dI_D(\theta_2, z) = \sigma(2\theta) I_S^0 e^{-\frac{\mu z}{\sin \theta_1}} \times e^{-\frac{\mu z}{\sin \theta_2}} dl \rightarrow \sigma(2\theta) \frac{1}{\sin \theta} I_S^0 e^{-\frac{2\mu z}{\sin \theta}} dz$$

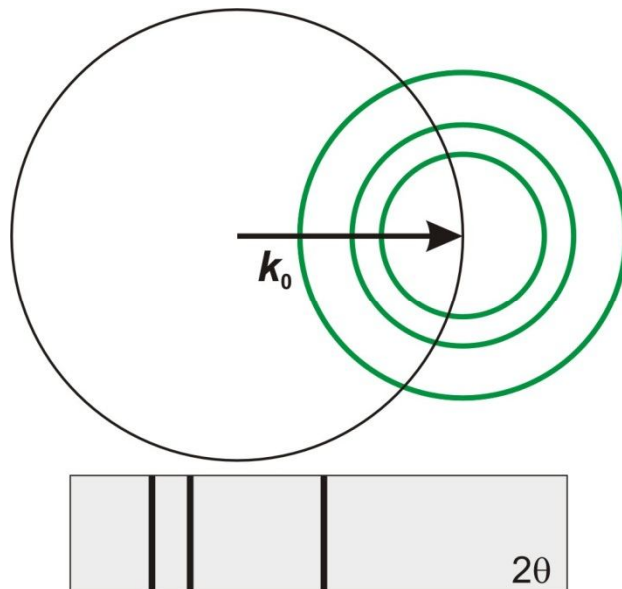
Интегрируем по толщине образца (0 – d):

$$I_D = \sigma(2\theta) I_S^0 \frac{1}{2\mu} \left(1 - e^{-\frac{2\mu d}{\sin \theta}} \right) \xrightarrow{d \rightarrow \infty} \sigma(2\theta) I_S^0 \frac{1}{2\mu}$$

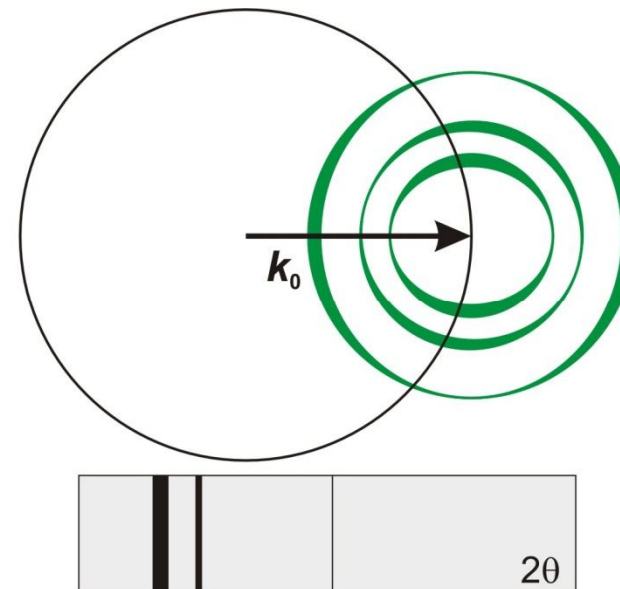
$$A = \frac{1}{2\mu}$$

1.6 Текстурирование

Текстуры нет



Присутствует текстурирование



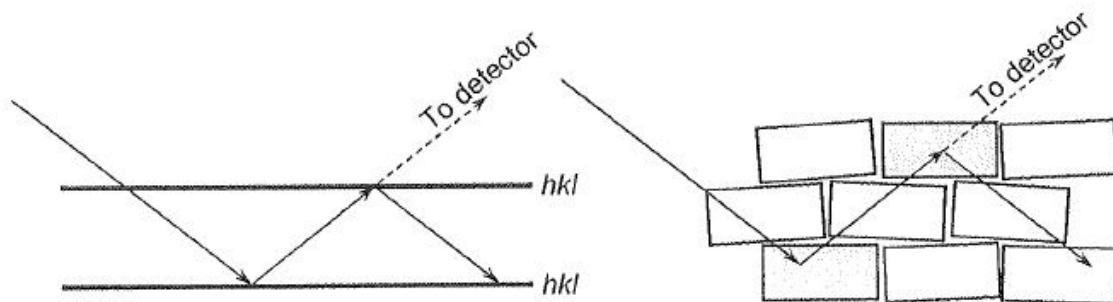
Для порошка обычно описывается феноменологически как:

$$T(hkl) \in [0,1]$$

Подробнее? При обсуждении метода Ритвельда!

1.7 Коэффициент экстинкции

Введение коэффициента экстинкции – попытка феноменологически учесть динамические явления (двойная дифракция)



$$E = E_B \sin^2 \theta + E_L \cos^2 \theta$$

Обычно обе компоненты рассматривают как функции единственного параметра x

Работа с коэффициентами экстинкции – норма для монокристалльного эксперимента, крайне редко необходима при работе с порошковыми данными

1.8 Фактор повторяемости

$$I_{hkl} = p_{hkl} A \times LPG \times T(hkl) \times E_{hkl} \times |F_{hkl}|^2$$

p_{hkl} - число симметрически эквивалентных рефлексов

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

$$p_{001} = 8$$

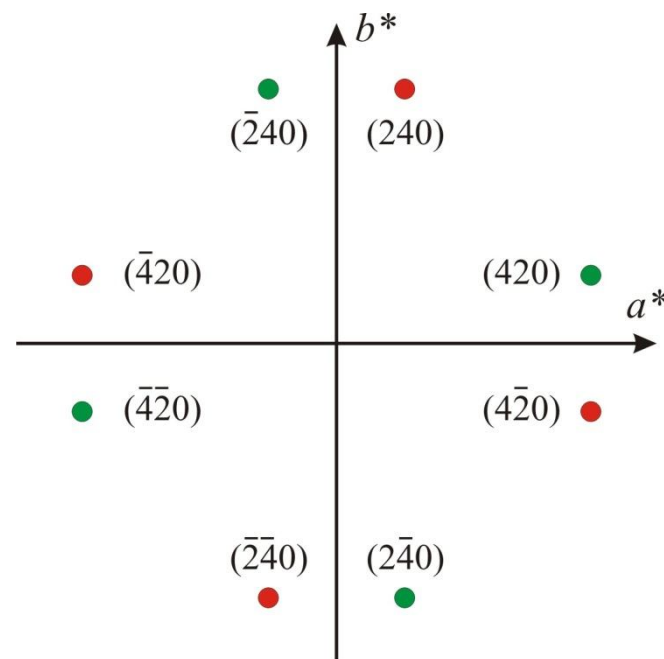
1.8 Фактор повторяемости

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

Тетрагональный кристалл, рефлекс (420) на дифрактограмме:

$$\begin{array}{l} \mathbf{P4mm} \\ (4,2,0) \quad (-4,-2,0) \\ (4,-2,0) \quad (-4,2,0) \\ (2,4,0) \quad (-2,-4,0) \\ (2,-4,0) \quad (-2,4,0) \\ \mathbf{p_{420} = 8} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \mathbf{P4} \\ (4,2,0) \quad (-2,4,0) \\ (-4,-2,0) \quad (2,-4,0) \\ \mathbf{p_{420} = 4} \\ + \\ (2,4,0) \quad (-4,2,0) \\ (-2,-4,0) \quad (4,-2,0) \\ \mathbf{p_{240} = 4} \end{array}$$



2.1 Теоретическая дифрактограмма. Модельные представления.

Итак:

Структурная амплитуда:

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

Интенсивность рефлекса:

$$I_{hkl} = p_{hkl} A \times LPG \times T(hkl) \times E_{hkl} \times |F_{hkl}|^2$$

Положение рефлекса:

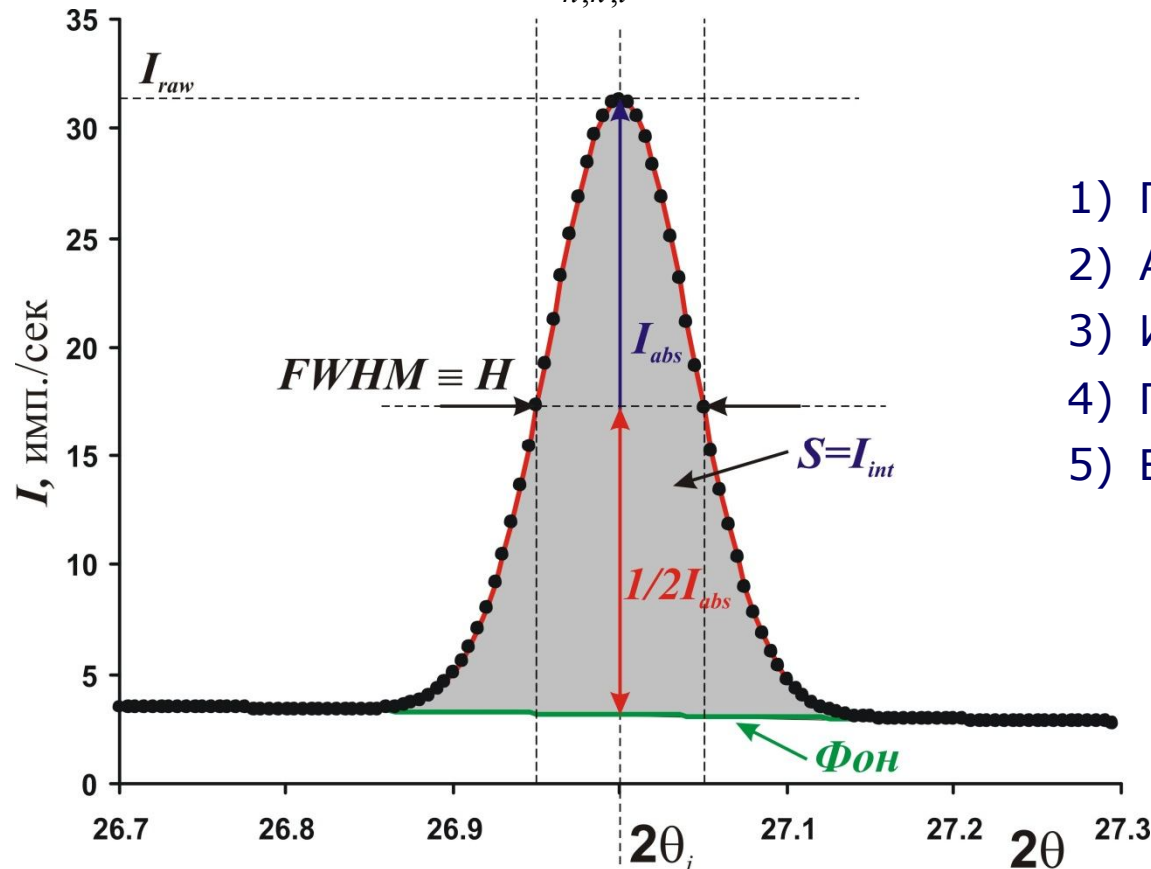
$$2d_{hkl} \sin \theta = (n)\lambda \rightarrow d_{hkl} = \frac{1}{|\mathbf{q}_{hkl}|} \rightarrow \mathbf{q}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$
$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]}; \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{b} \cdot [\mathbf{c} \times \mathbf{a}]}; \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{c} \cdot [\mathbf{a} \times \mathbf{b}]}$$

Все это соответствует набору δ -функций в реальном пространстве

Но что же такое рефлекс?

2.2 Профильная функция

$$I(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{h,k,l} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG \times T_{hkl} \times E \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

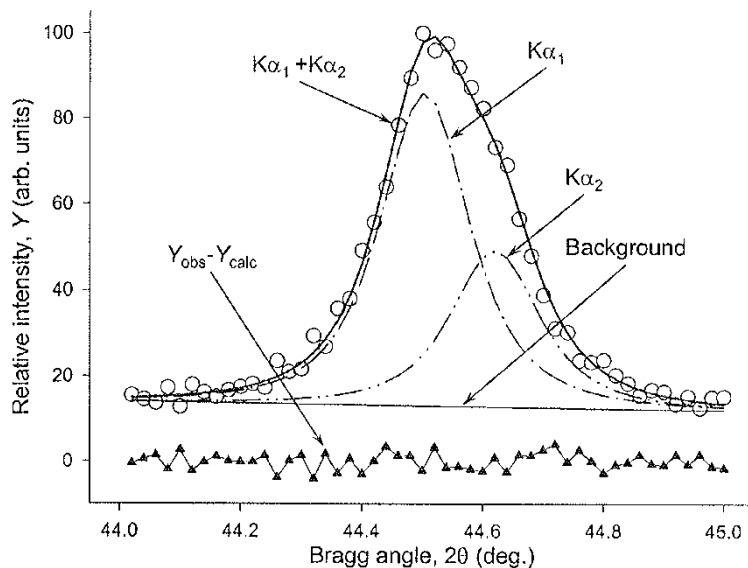


Основные параметры рефлекса:

- 1) Положение $2\theta_i$
- 2) Абсолютная интенсивность I_{abs}
- 3) Интегральная интенсивность I_{int}
- 4) Полуширина $FWHM$ (или H)
- 5) Вид профильной функции

$$PSF(2\theta) = \Omega(2\theta) * \Lambda(2\theta) * \Psi(2\theta) + B(2\theta)$$

2.2 Профильная функция



Форма рефлекса может быть описана строго:

$$PSF(2\theta) = \Omega(2\theta) * \Lambda(2\theta) * \Psi(2\theta) + B(2\theta)$$

где:

- *PSF* – Peak Shape Function
- $B(2\theta)$ – функция фона
- $\Omega(2\theta)$ – Инструментальная функция
- $\Lambda(2\theta)$ – Спектр источника (например $K\alpha_{1+2}$)
- $\Psi(2\theta)$ – Функция образца

Обычно для исключения процедуры свертки используют аппроксимирующие аналитические функции:

- Функция Гаусса
- Функция Лоренца
- Функция Войта (псевдо-Войт)
- Функция Пирсона

Summary

- 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. Порошок – 1D проекция 3D картины монокристалла.**
- 3. Для расчета интенсивности рефлексов в реальных системах необходимо учитывать дополнительные глобальные факторы:**
 - 3.1 Поляризационный фактор (P) – в любом случае (порошок, монокристалл)
 - 3.2 Лоренц-фактор (порошок)
 - 3.3 Геометрический фактор (порошок в зависимости от геометрии)
 - 3.4 Абсорбцию излучения в образцах (порошок, монокристалл)
 - 3.5 Текстурирование (порошок)
 - 3.6 Экстинкцию (динамические эффекты) – обычно только монокристалл
- 3. Для порошковых дифрактограмм удобно ввести понятие «фактор повторяемости»**
- 4. Реальные рефлексы не δ -функции! У них есть форма, зависящая от инструмента, источника и образца.**