Лаборатория Неорганической Кристаллохимии

Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ

Взаимосвязь дифрактограммы и кристаллической структуры (симметрия в обратном пространстве)

Москва 2011. Курс для ФНМ МГУ.

Содержание

1.1 Амплитуда и фаза для рассеивающего фактора

Комплексная амплитуда рассеянного излучения:

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

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 $|F_{\mathrm{hkl}}|$, но не об их фазах

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

1.2 Симметрия в прямом и обратном пространстве

Пусть существует некоторая операция симметрии A

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

Тогда для рассеивающего фактора:

$$\hat{A}(\mathbf{q}) = \hat{A}_0 \sum_j e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}_\mathbf{j}} F^j_{atom}(\mathbf{q})$$

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})

1.2 Закон Фриделя

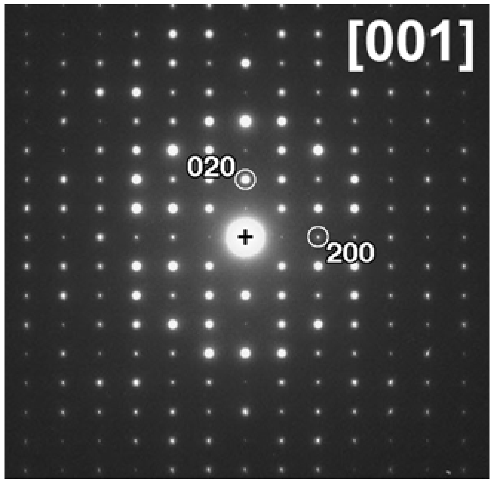
$$F_{hkl} = \left|F_{hkl}\right| e^{i\varphi_{hkl}} = \sum_j A\cos 2\pi\left(hx_j + ky_j + lc_j\right) + iB\sin 2\pi\left(hx_j + ky_j + lc_j\right)$$

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

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

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)

2.1 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)

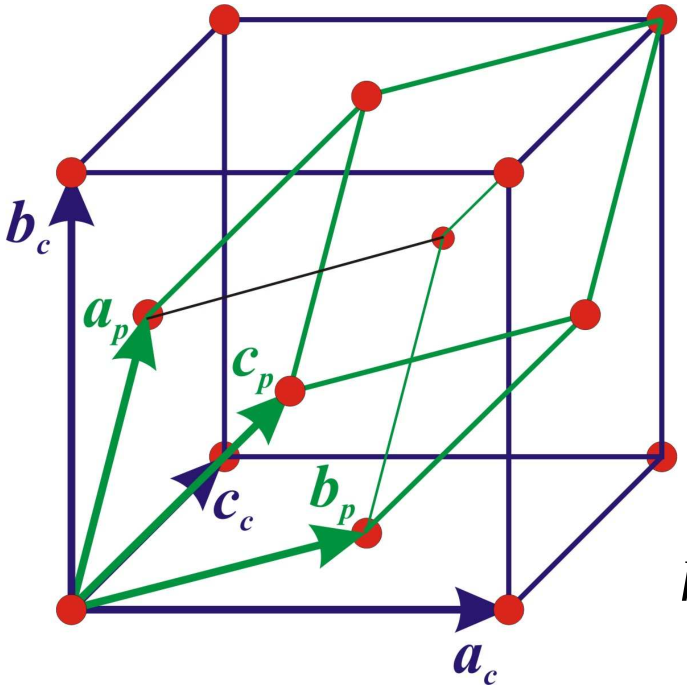
Фактор повторяемости
$p_{001} = 6$

(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
$p_{110} = 12$

2.2 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.	*I*-центр.	*Базоцентрированная*	*R*-центр. в гексагональной установке
$\left.\begin{array}{l} h+k=2n \\ h+l=2n \\ k+l=2n \end{array}\right\} \forall h,k,l$	$h+k+l=2n \quad \forall h,k,l$	$C: h+k=2n \quad \forall h,k,l$ $B: h+l=2n \quad \forall h,k,l$ $A: k+l=2n \quad \forall h,k,l$	$-h+k+l=3n \quad \forall h,k,l$

2.2 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

2.2 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*	$-h+k+l=3n$

2.2 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*

2.2 Систематические погасания

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

2.3 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*, удовлетворяющей 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.**