



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

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

Содержание

1. Структурная амплитуда как комплексная величина.
2. Симметрия в обратном пространстве.
3. Факторы, влияющие на интенсивность рефлексов.
4. Теоретическая дифрактограмма.

1.1 Амплитуда и фаза для рассеивающего фактора

Комплексная амплитуда рассеянного излучения:

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

Очевидно, что:

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

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

1.2 Симметрия в прямом и обратном пространстве

Пусть существует некоторая операция симметрии \mathbf{A}

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

Тогда для рассеивающего фактора:

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

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

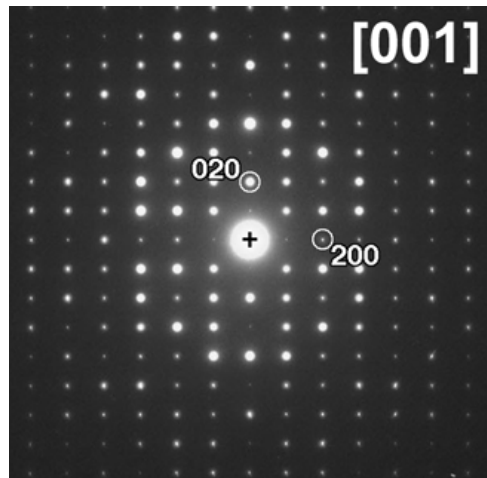
$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\varphi_{hkl}} = \sum_j A \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + iB \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

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)

2.1 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

$$P_{110} = 12$$

2.1 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:

$P4mm$

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

$P_{420} = 8$

$P4$

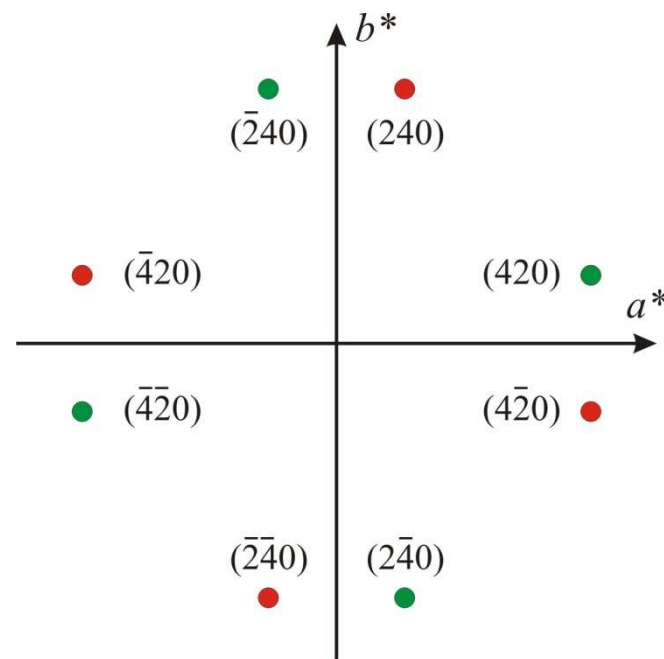
$(4,2,0)$ $(-2,4,0)$
 $(-4,-2,0)$ $(2,-4,0)$

$P_{420} = 4$

+

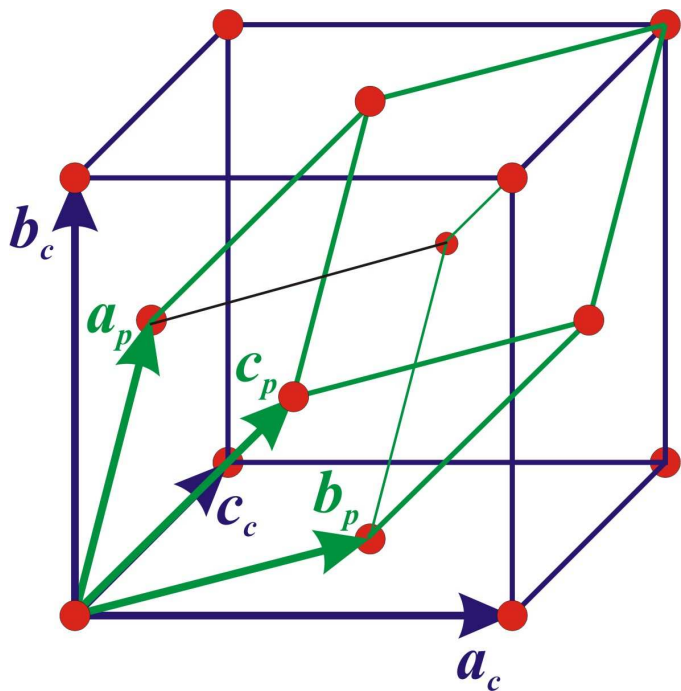
$(2,4,0)$ $(-4,2,0)$
 $(-2,-4,0)$ $(4,-2,0)$

$P_{240} = 4$



2.2 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:

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

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

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

R-центр. в
гексагональной
установке

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

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:

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

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 \leftrightarrow центрировки + открытые элементы симметрии

2.2 Систематические погасания

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

2.2 Систематические погасания

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

2.2 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]	$00l$	$l=6n$

2.3 Выбор пространственной группы

1. Определение сингонии кристалла из результатов индцирования

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

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.

3.1 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 ☺

3.2 P-фактор.

Очевидно, что

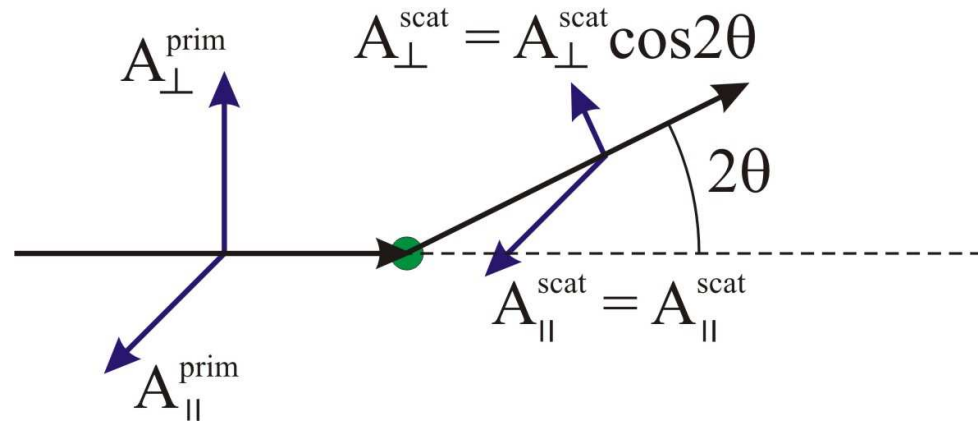
$$I_{hkl} \propto |A_{hkl}|^2 \propto |F_{hkl}|^2$$

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

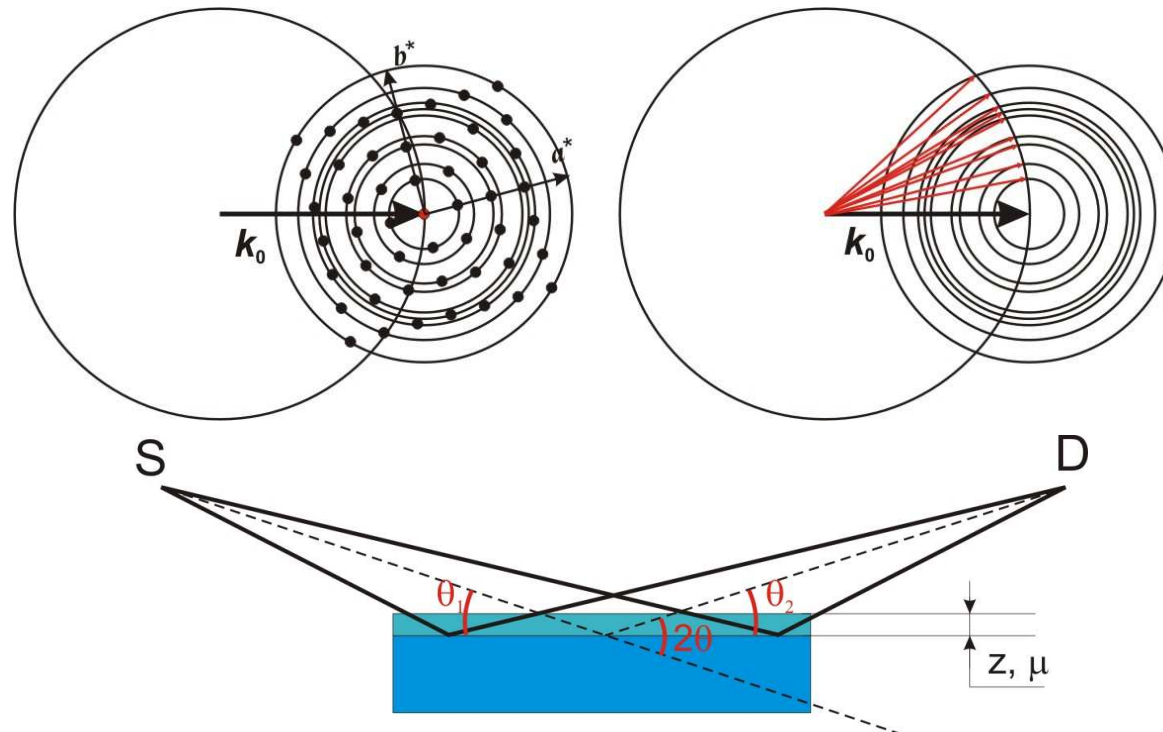
3.3 Порошковая дифрактограмма vs. монокристалл

Тогда

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

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

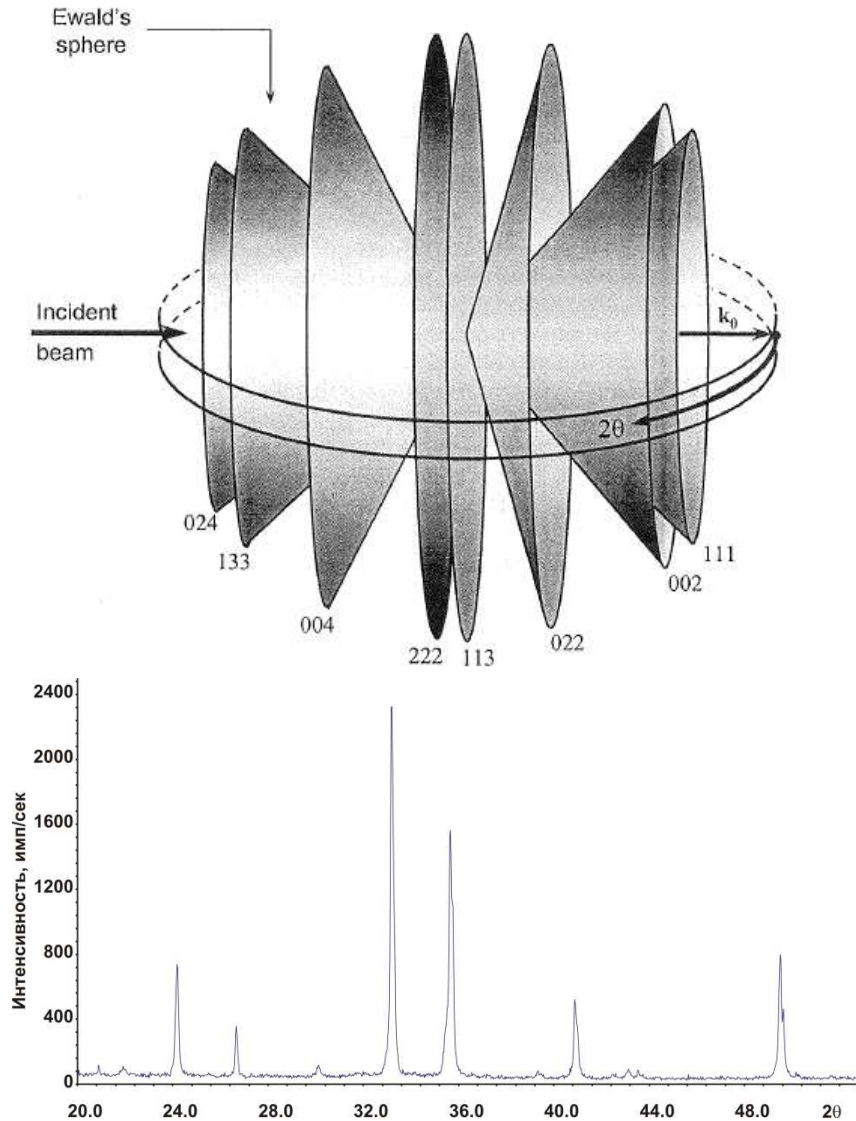
А что для порошковой дифрактограммы?



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

3.3 Порошковая дифрактограмма vs. монокристалл

Дифракция на порошке (много разупорядоченных монокристаллов).



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

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



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

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

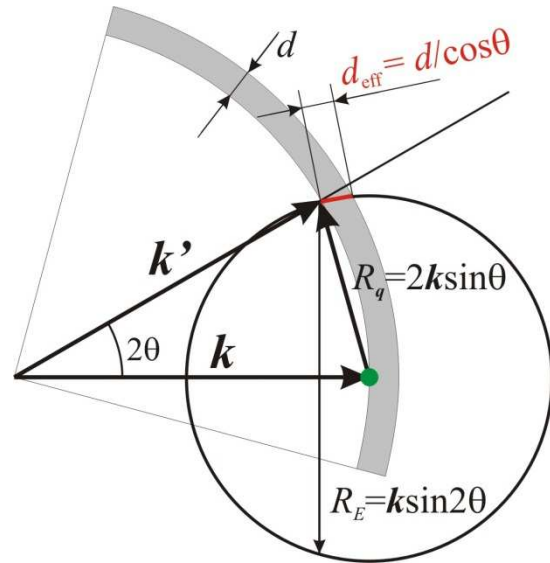
– межплоскостное расстояние

Какие дополнительные факторы
влияют на интенсивность
рефлекса?

3.4 LPG-фактор.

LPG = Lorentz+Polarization+Geometry

1. Лоренц-фактор №1 (L)



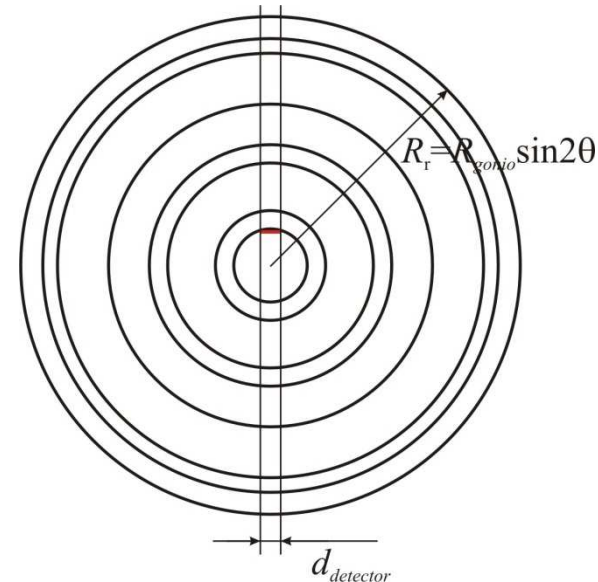
Плотность рефлексов на сферах падает с ростом 2θ . Вероятность пересечь сферу Эвальда:

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

1. Лоренц-фактор №2 (G)

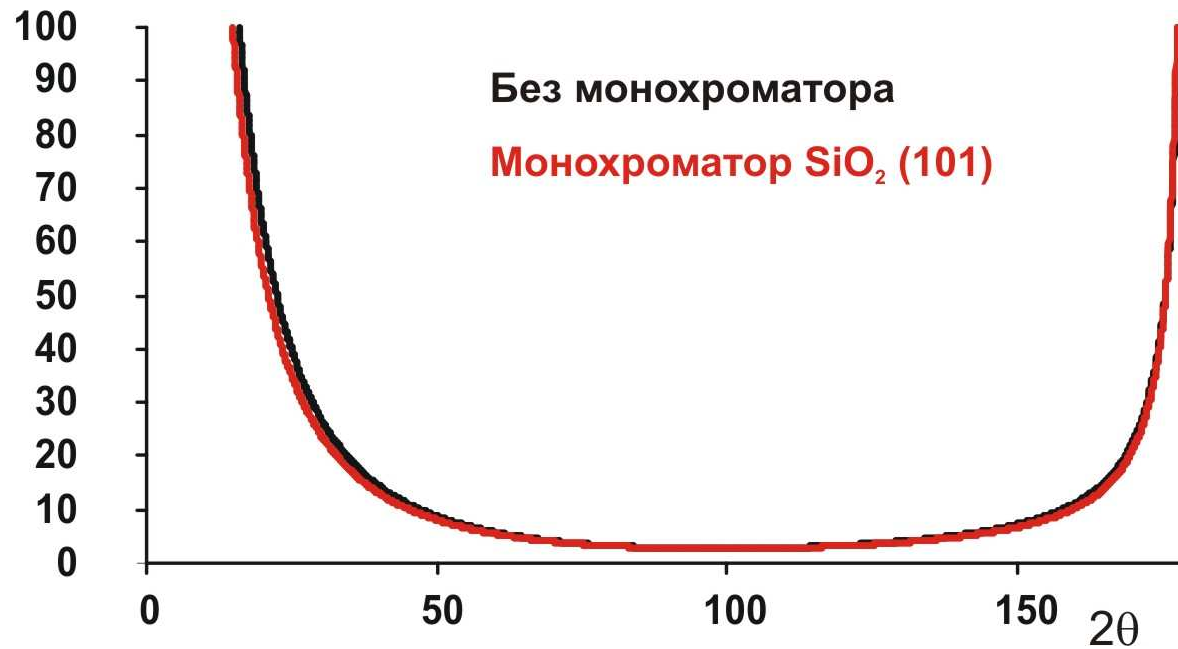
Окно детектора фиксированной длины пересекает кольца переменного радиуса

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



3.4 LPG-фактор.

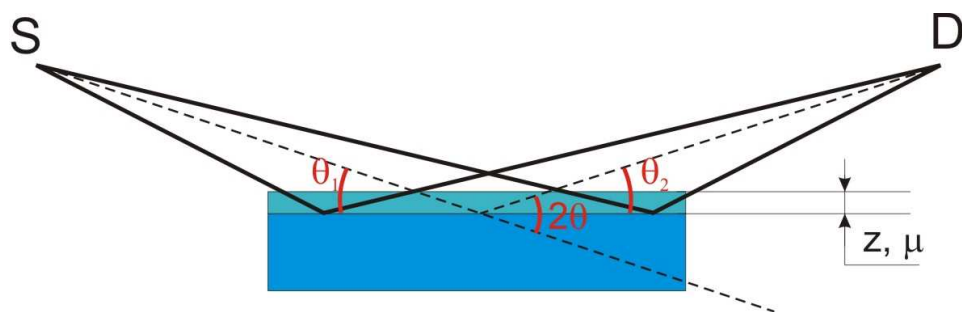
$$LPG \propto \frac{1 - K + K \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M}{\cos \theta \sin^2 \theta}$$



При работе с прецизионными данными наличие монохроматора учитывать обязательно!

3.5 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:
$$dI_D(\theta_2, z) = \sigma(2\theta) I_S^0 e^{-\frac{\mu z}{\sin \theta_1}} \times e^{-\frac{\mu z}{\sin \theta_2}} dl \rightarrow \sigma(2\theta) \frac{1}{\sin \theta} I_S^0 e^{-\frac{2\mu z}{\sin \theta}} dz$$

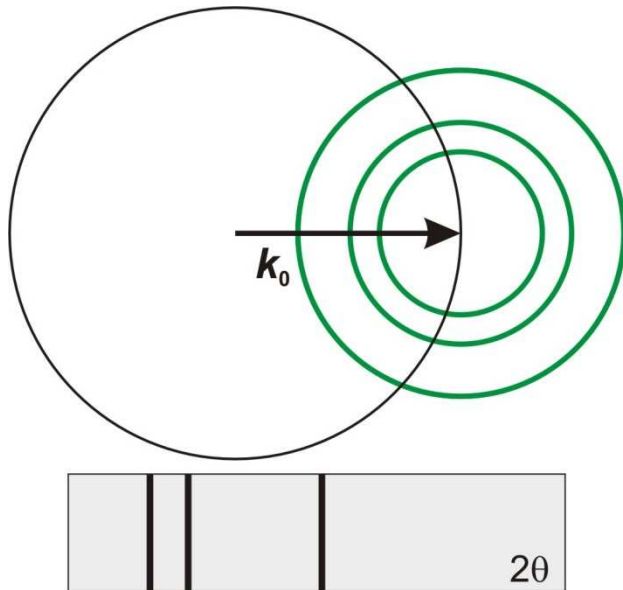
Интегрируем по толщине образца (0 – d):

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

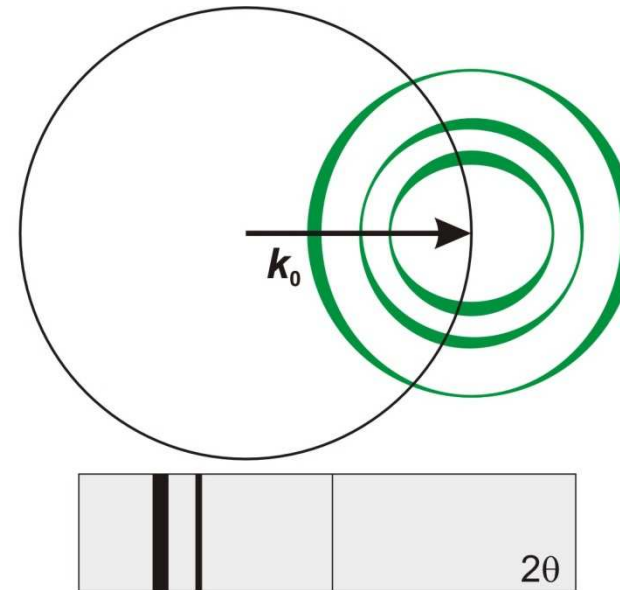
$$A = \frac{1}{2\mu}$$

3.6 Текстурирование

Текстуры нет



Присутствует текстурирование



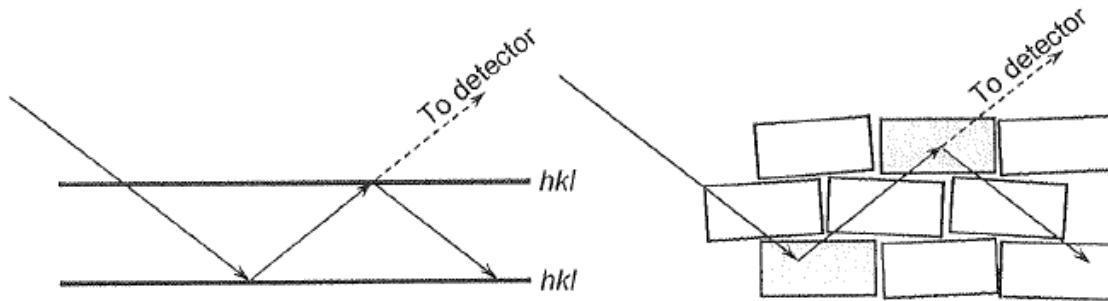
Для порошка обычно описывается феноменологически как:

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

Подробнее? При обсуждении метода Ритвельда!

3.7 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

3.8 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

$$p_{110} = 12$$

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:

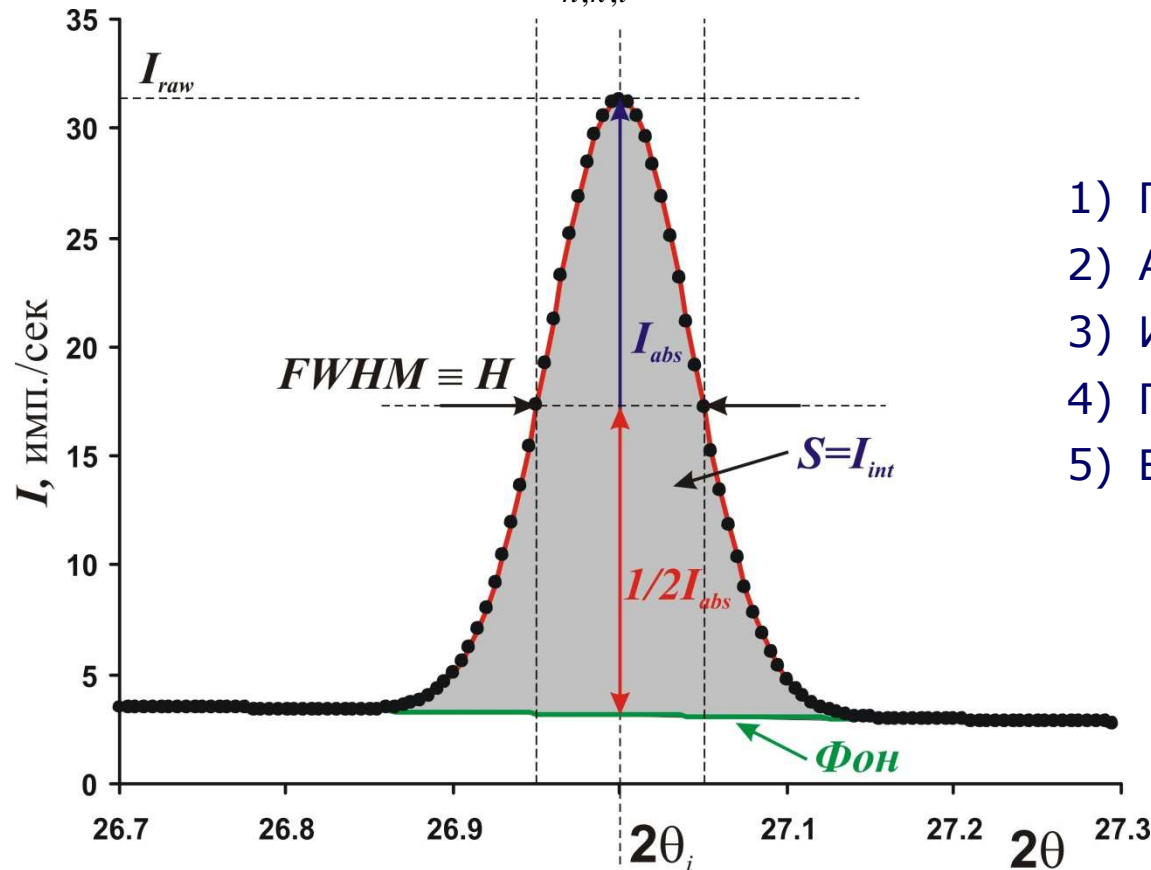
$$2d_{hkl} \sin \theta = (n)\lambda \rightarrow d_{hkl} = \frac{1}{|\mathbf{q}_{hkl}|} \rightarrow \mathbf{q}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$
$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]}; \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c}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

Все это соответствует набору δ -функций в реальном пространстве

Но что же такое рефлекс?

2.2 Профильная функция

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

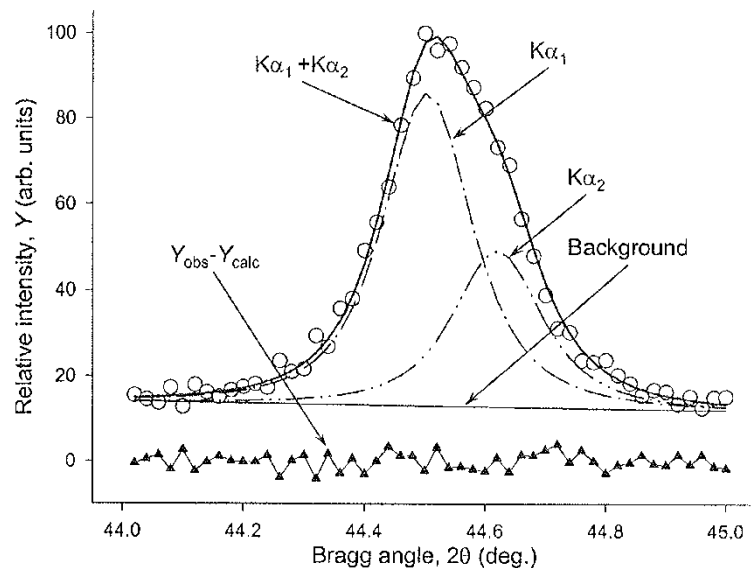


Основные параметры рефлекса:

- 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 непосредственно использовать «фактор повторяемости» при расчете интенсивностей**

- 4. Реальные рефлексы не δ -функции! У них есть форма, зависящая от инструмента, источника и образца.**