



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

Основы кинематической теории дифракции.

Теоретическая дифрактограмма.

Павел Чижов

Москва 2011. Курс для 415 группы Химического ф-та МГУ. Лекция 6.

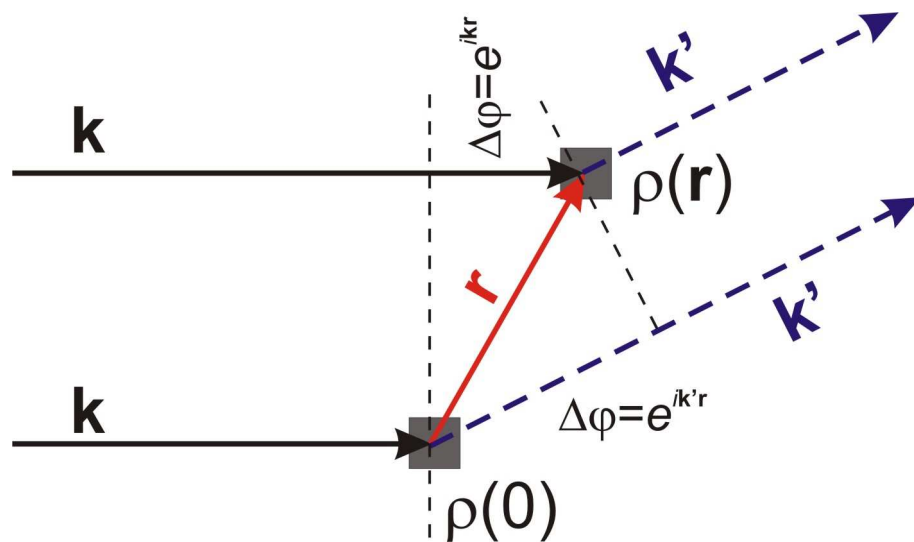
Содержание

- 1. Дифракция рентгеновского излучения (РИ) на протяженных объектах**
- 2. Дифракция на 3D кристаллах.**
- 3. Теоретическая дифрактограмма.**

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



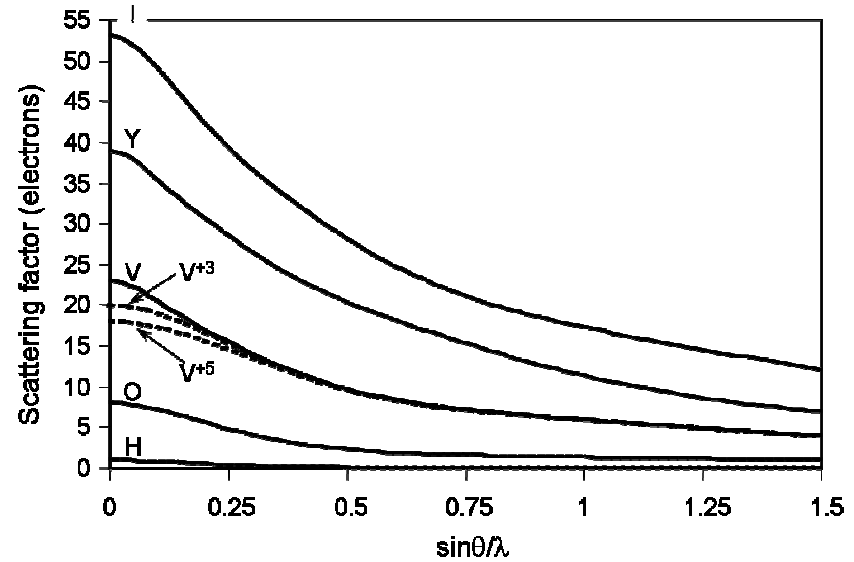
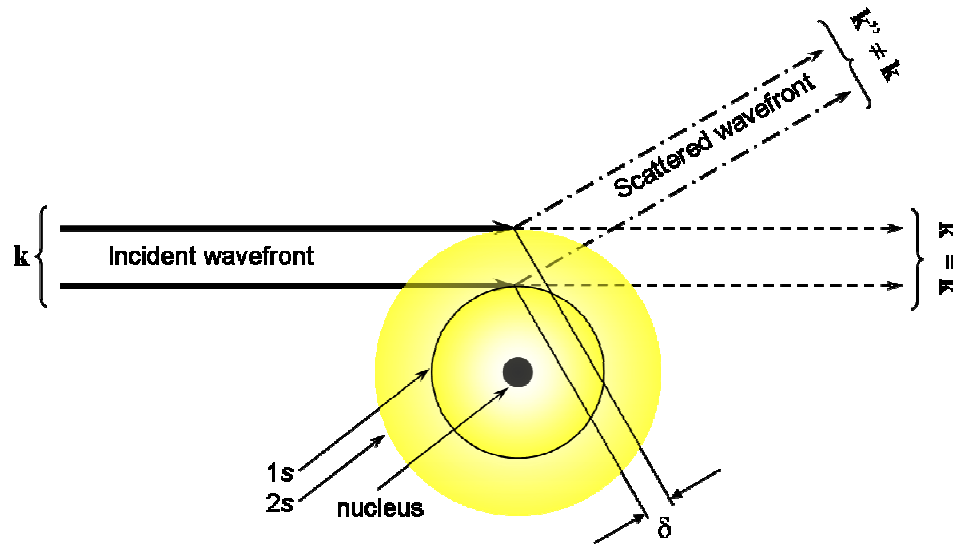
$$\hat{A} = \hat{A}_0 \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

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

амплитуда рассеянного
излучения пропорциональна
соответствующей Фурье-
компоненте электронной
плотности

1.1 Дифракция РИ на единичном атоме

Рассеяние протяженным объектом сферической симметрии (атомом).

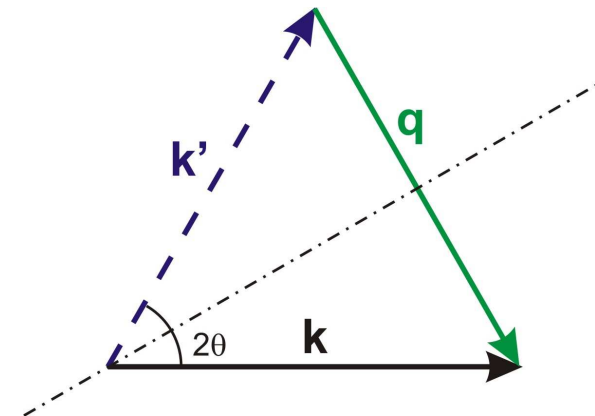


Рассеивающий фактор атома: $F(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$, $F = Z$ при $\mathbf{q} = 0$

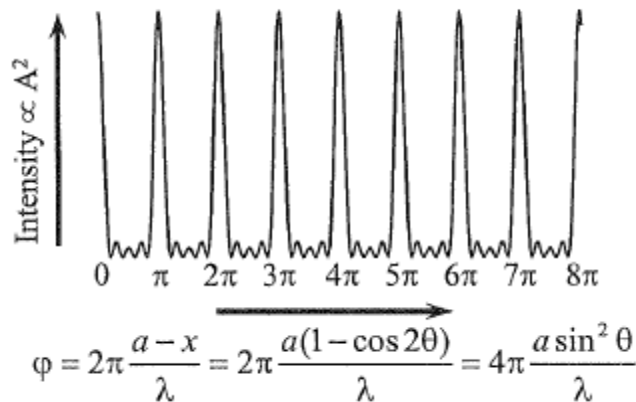
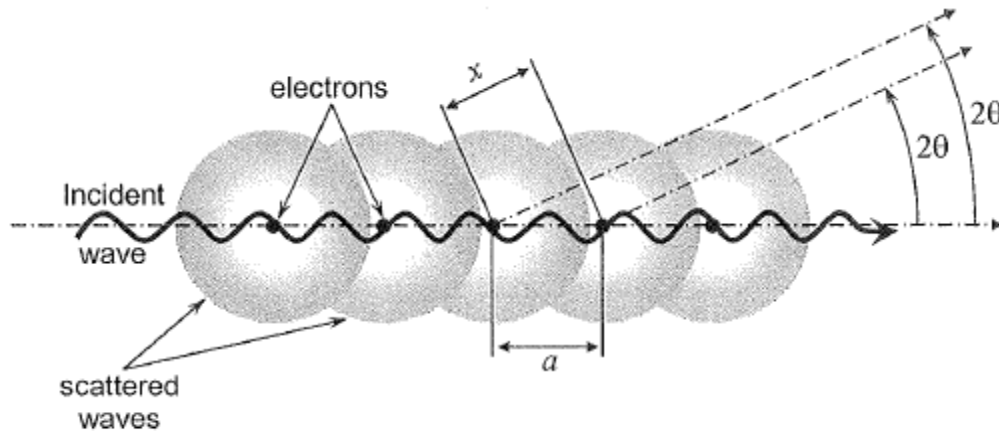
Кстати: удобно ввести координату $\sin\theta/\lambda = |\mathbf{q}|/2$

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):

$$\frac{d\varepsilon}{d\Omega} = I_0 n \left(\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 m c^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

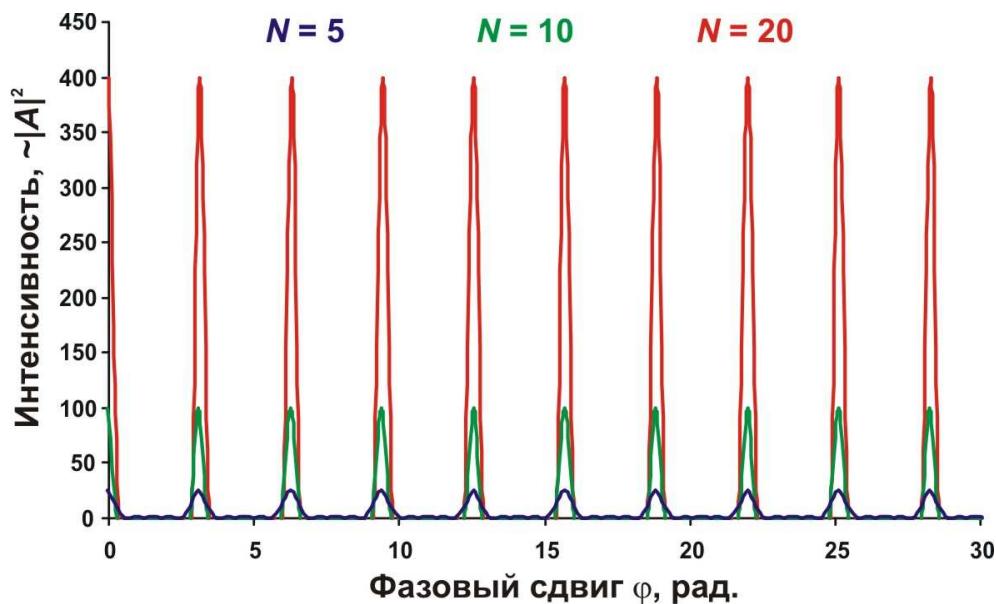
С учетом интерференции
вторичных волн:

$$|A| \propto \frac{\sin N\varphi}{\sin \varphi}, \quad \varphi = 4\pi \frac{a(1 - \cos 2\theta)}{\lambda}$$

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

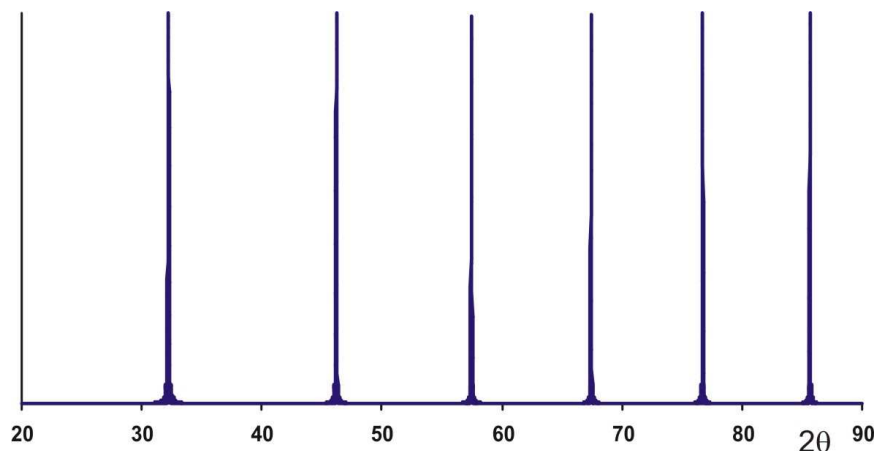
$$\hat{A}(\mathbf{q}) = \hat{A}_0 \int_V \rho(r) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

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?

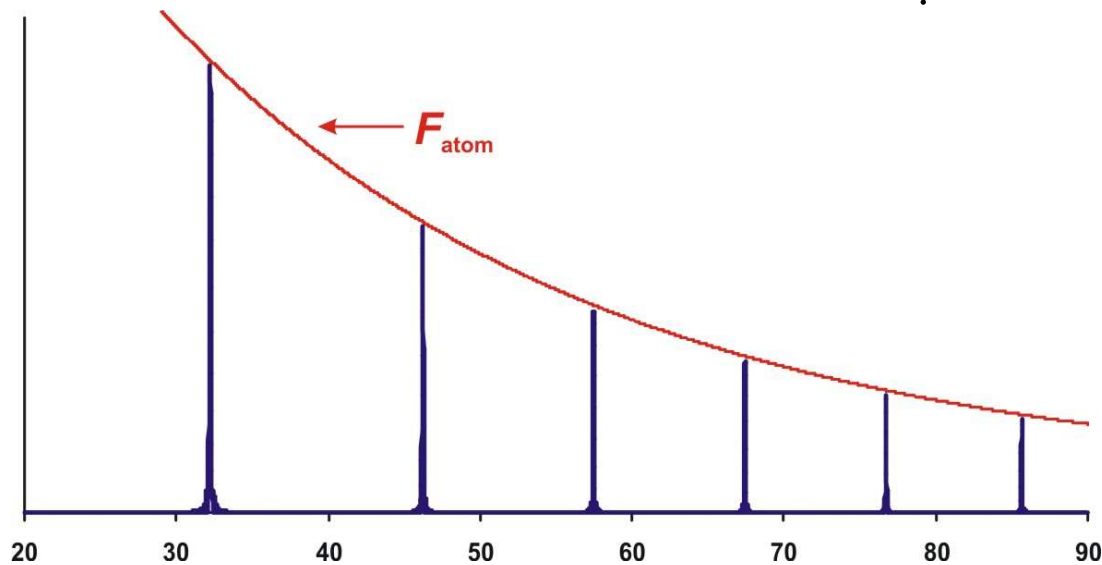
Предположим, что электронная плотность системы: $\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \rho_{atom}^j(\mathbf{r}_{atom} + \mathbf{r}_j)$

Тогда Фурье-образ электронной плотности:

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

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

А что будет, если система атомов – 3D кристалл?

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 суммирования 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:

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

2.2 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)**

2.3 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 $t(\mathbf{q})$:

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

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

2.3 Atomic Displacement Parameters (APD's)

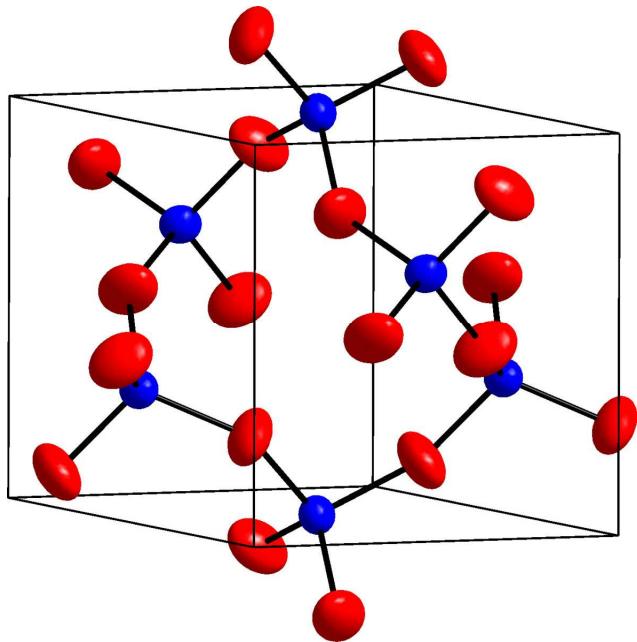
Параметр атомного смещения («тепловой параметр») – B или U

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

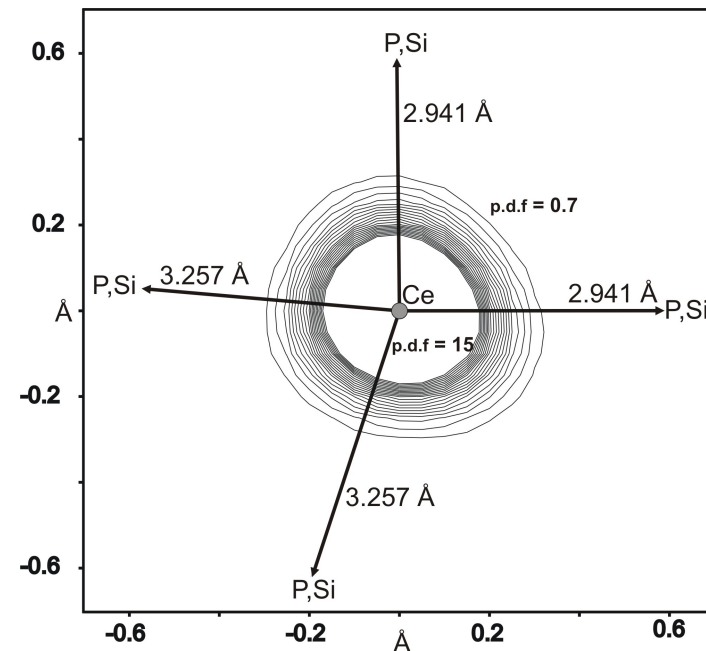
Также возможно использование анизотропного приближения:

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

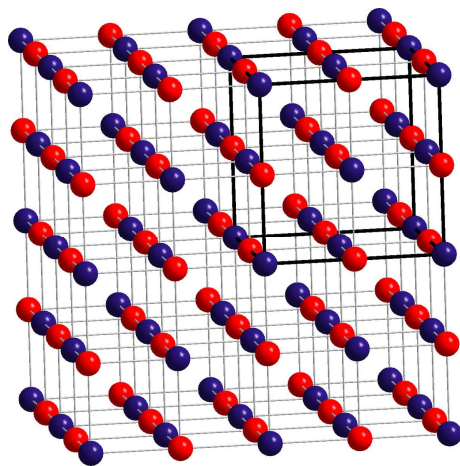
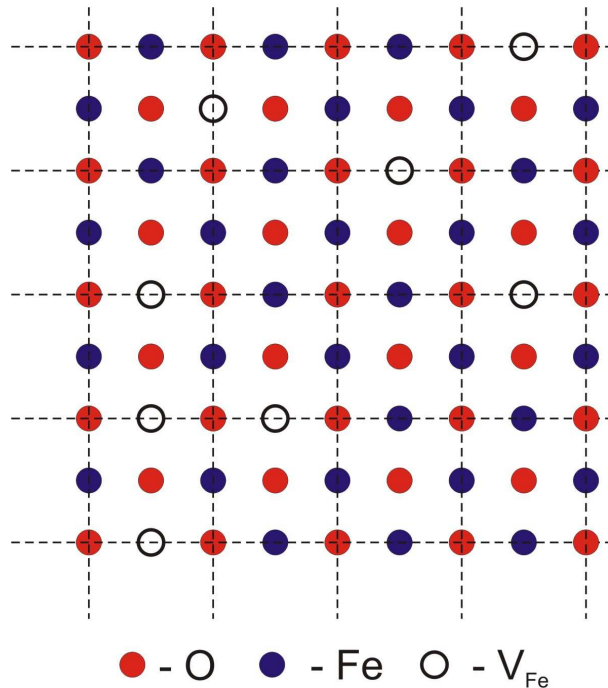
Эллипсоиды ($P > 98\%$) для SiO_2



Ангармоническое приближение



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

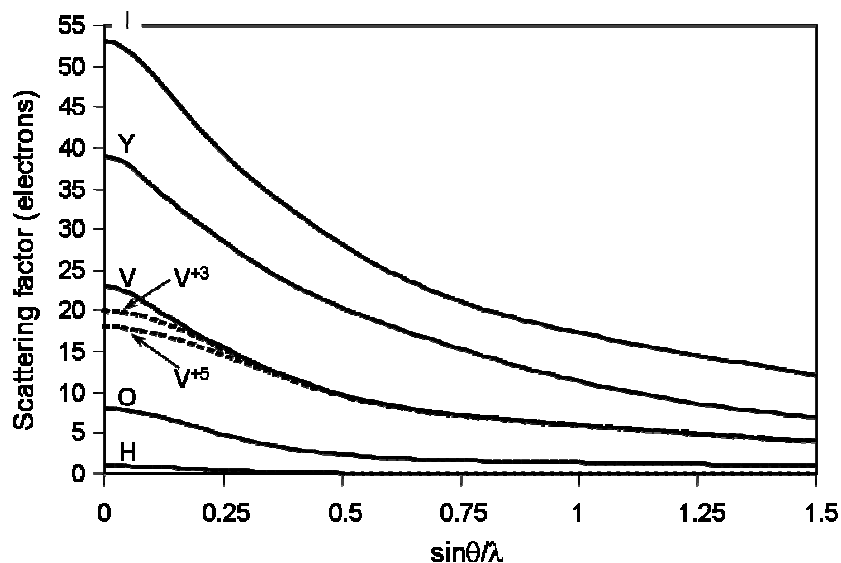
Тогда
$$\rho^j(\mathbf{r}) = \sum_k g_k \rho_{atom}^k(\mathbf{r}), \sum_k g_k \leq 1$$

и рассеивающий фактор

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

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

2.5 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:

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

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

4. И их амплитуду:

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

5. Которая, разумеется, зависит от положения атомов внутри ячейки, теплового движения и заселенностей.

3. Факторы, влияющие на вид теоретической дифрактограммы

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 ☺

3.1 Структурная амплитуда + P -фактор.

Очевидно, что

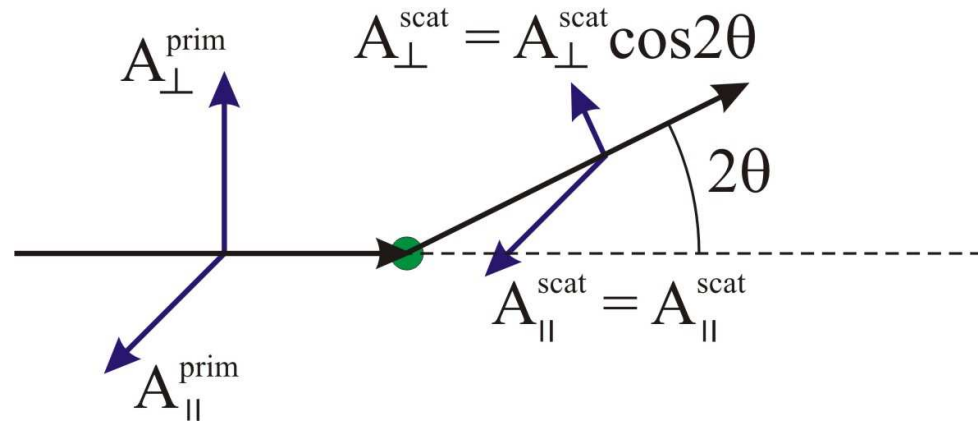
$$I_{hkl} \propto |A_{hkl}|^2 \propto |F_{hkl}|^2$$

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

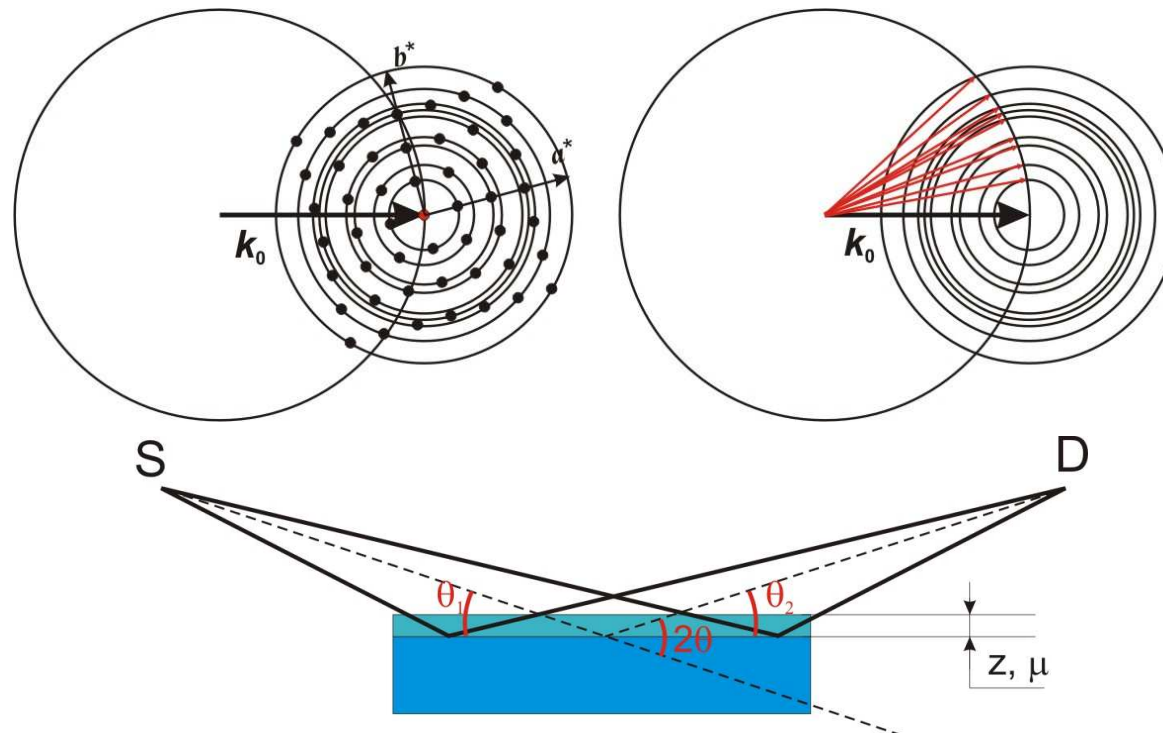
3.1 Структурная амплитуда + P -фактор. Порошковая дифрактограмма.

Тогда

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

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

А что для порошковой дифрактограммы?

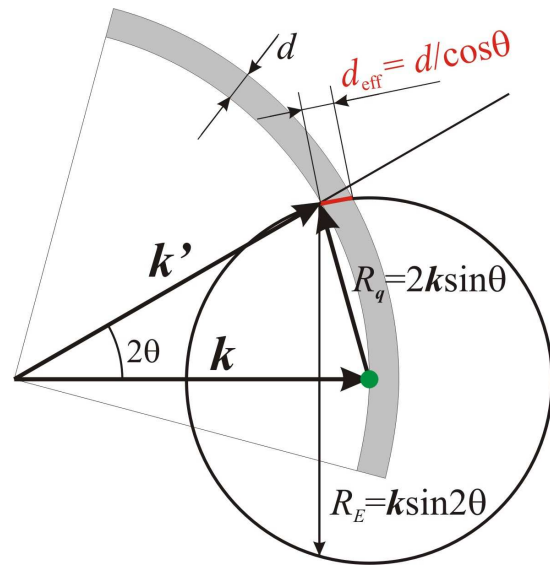


1. Много разориентированных кристаллитов
2. Поглощение в образце
3. Разные геометрии съемки
4. Неидеальный образец + неидеальный инструмент

3.2 LPG-фактор.

LPG = Lorentz+Polarization+Geometry

1. Лоренц-фактор №1 (L)



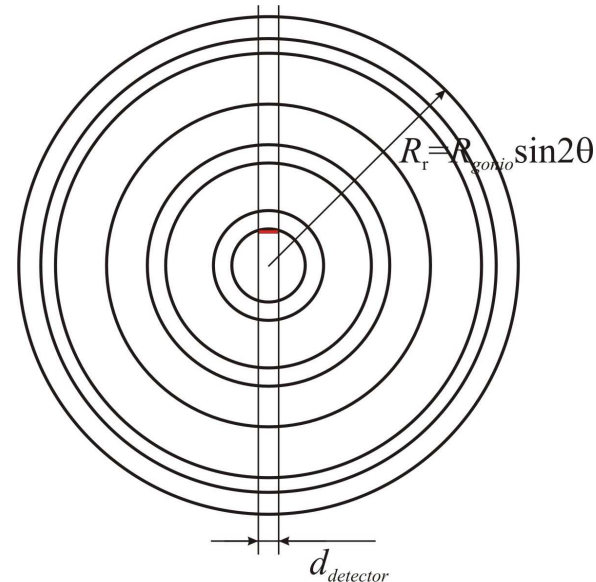
Плотность рефлексов на сферах падает с ростом 2θ . Вероятность пересечь сферу Эвальда:

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

1. Лоренц-фактор №2 (G)

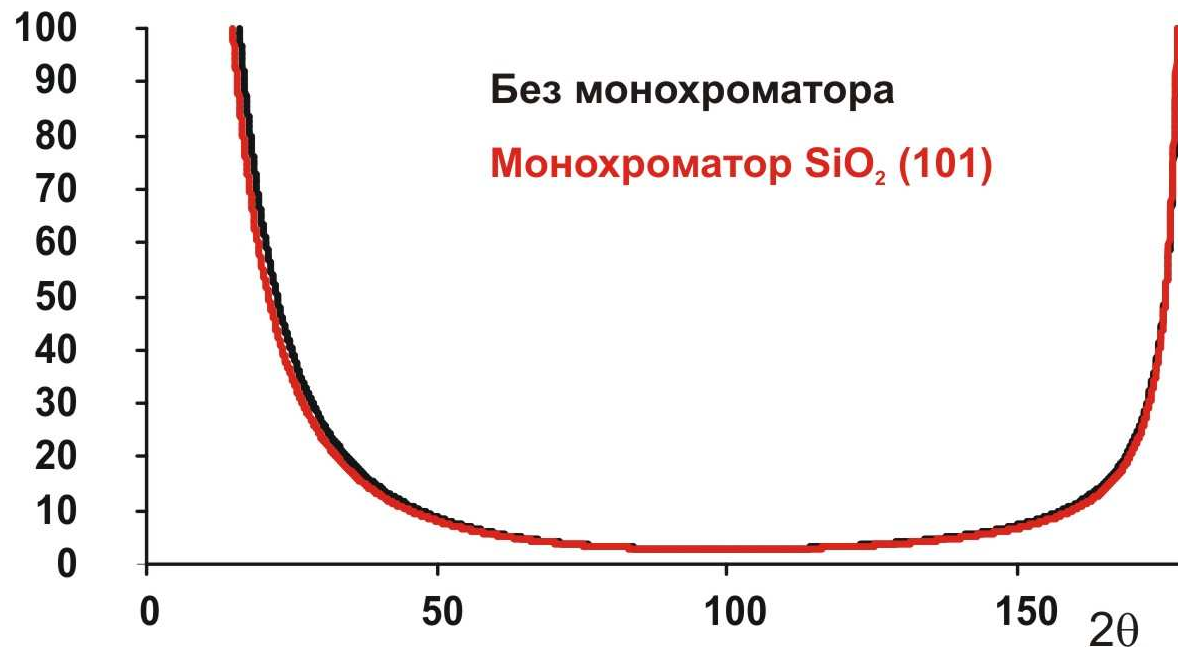
Окно детектора фиксированной длины пересекает кольца переменного радиуса

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



3.2 LPG-фактор.

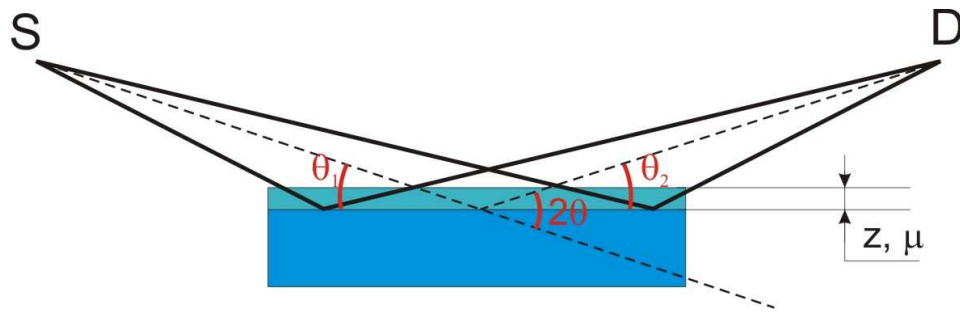
$$LPG \propto \frac{1 - K + K \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M}{\cos \theta \sin^2 \theta}$$



При работе с прецизионными данными наличие монохроматора учитывать обязательно!

3.3 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:
$$dI_D(\theta_2, z) = \sigma(2\theta) I_S^0 e^{-\frac{\mu z}{\sin \theta_1}} \times e^{-\frac{\mu z}{\sin \theta_2}} dl \rightarrow \sigma(2\theta) \frac{1}{\sin \theta} I_S^0 e^{-\frac{2\mu z}{\sin \theta}} dz$$

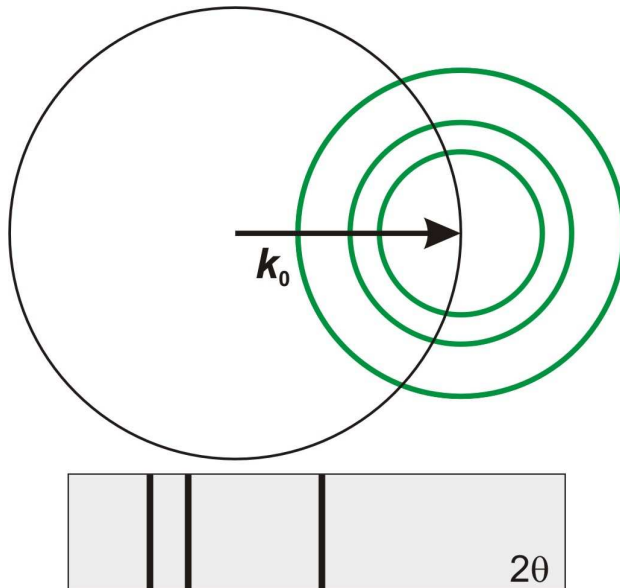
Интегрируем по толщине образца (0 – d):

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

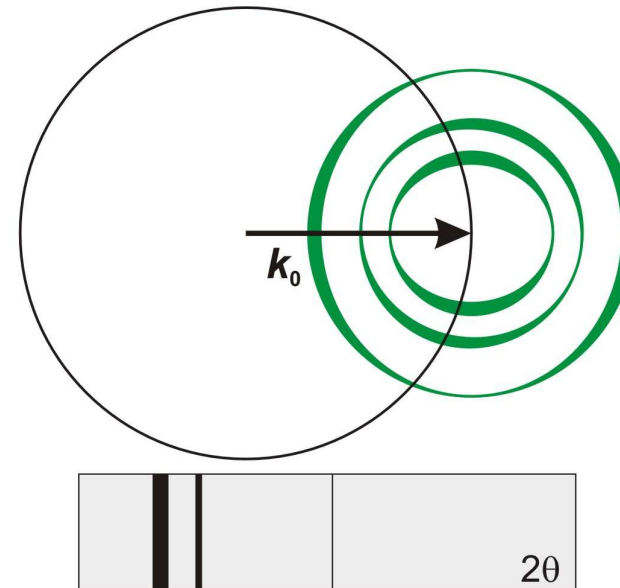
$$A = \frac{1}{2\mu}$$

3.4 Текстурирование

Текстуры нет



Присутствует текстурирование



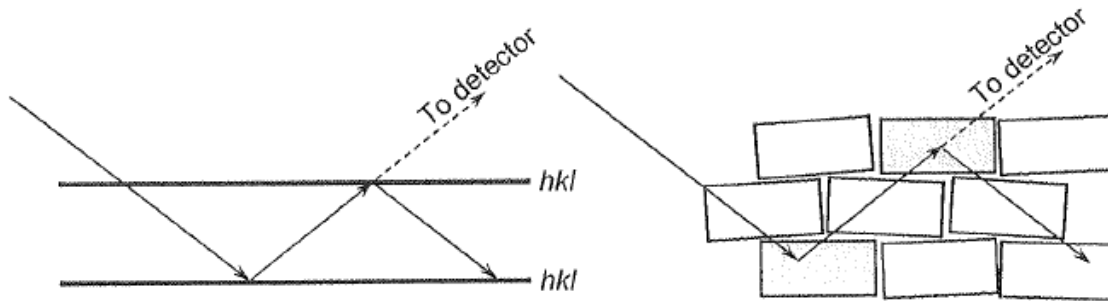
Для порошка обычно описывается феноменологически как:

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

Подробнее? На специальной лекции!

3.5 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 χ

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

3.6 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

$$p_{001} = 8$$

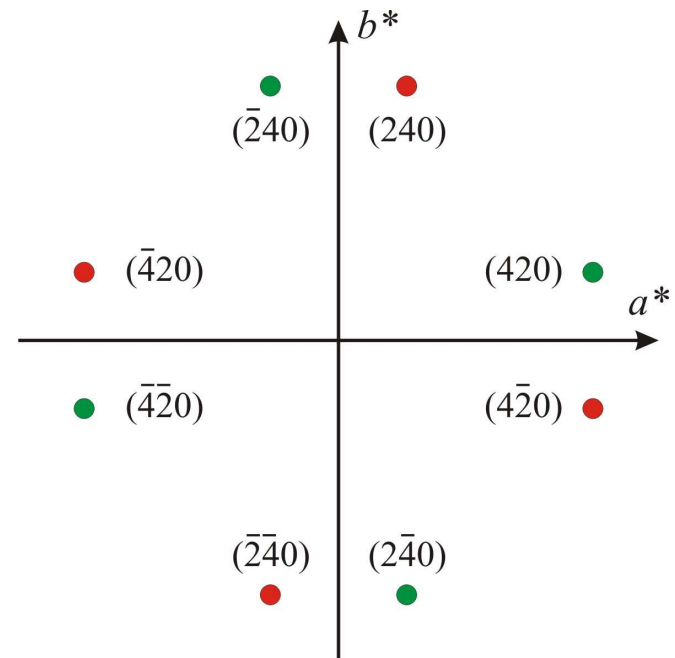
3.6 Фактор повторяемости

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

Тетрагональный кристалл, рефлекс (420) на дифрактограмме:

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

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



3.7 Профильная функция

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

Соответствует набору δ -функций в реальном пространстве



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

