



Лаборатория Неорганической Кристаллохимии
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ

Дифракция рентгеновского излучения.

Случай 3D-кристалла.

Понятие об обратной решетке.

Содержание

1. Дифракция рентгеновского излучения (РИ) на протяженных объектах

- 1.1 Дифракция РИ на единичном атоме.
- 1.2 Дифракция РИ на протяженной системе
- 1.3 Дифракция РИ на системе атомов.

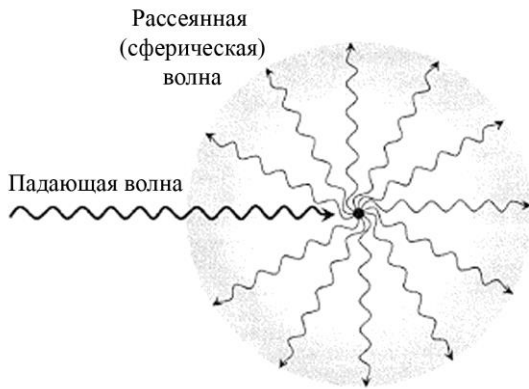
2. Дифракция на 3D кристаллах.

- 2.1 Дифракция РИ на 3D кристалле.
- 2.2 Обратное пространство.
- 2.3 Закон Брегга
- 2.4 Сфера Эвальда
- 2.5 Обратное пространство - пространство плоскостей
- 2.6 Еще раз о Законе Брегга.

0.1 Взаимодействие РИ с веществом.

Упругое рассеяние

Релеевское/томсоновское

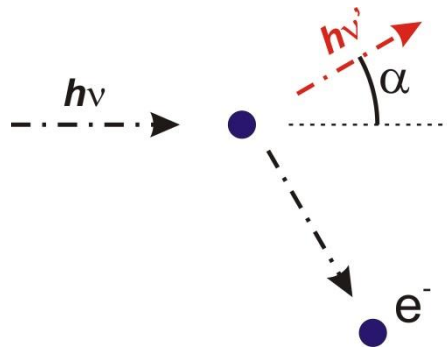


$$\sigma = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2$$

Происходит, в основном, на электронах!

Особенно на сильно связанных (основных).

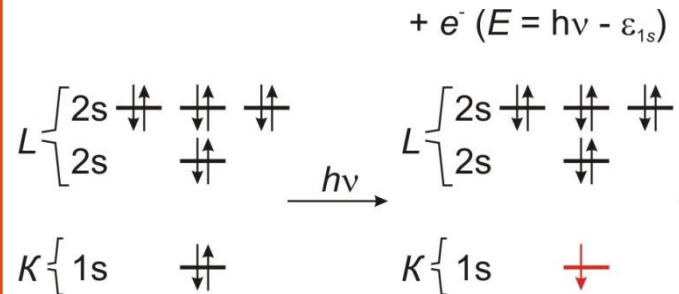
Комптон-эффект



$$\lambda' = \lambda + \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \alpha)$$

Значительно для слабо связанных (валентных) электронов.

Фотоэффект



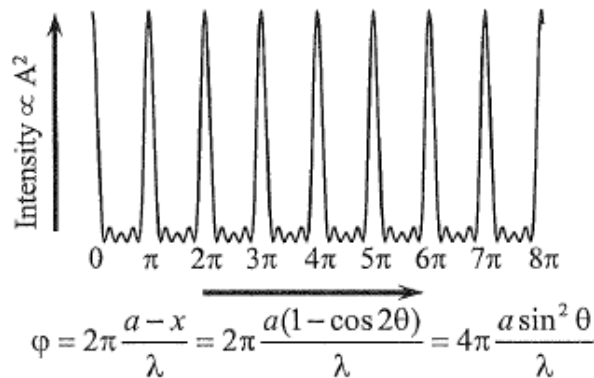
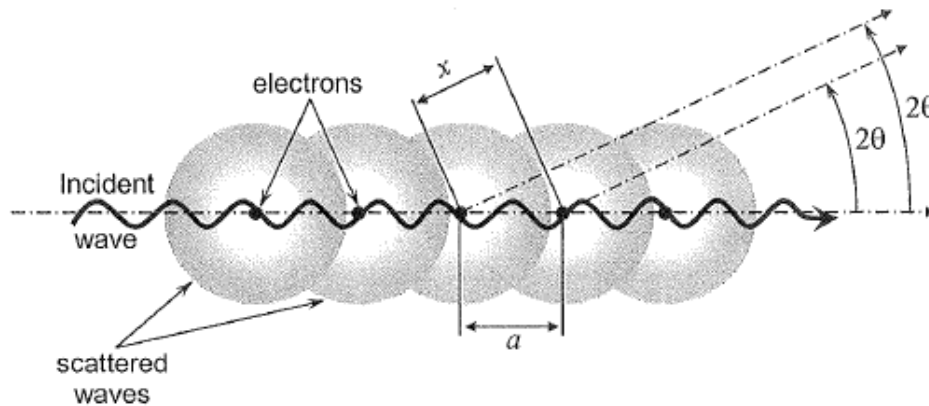
Самый вероятный процесс.

Кстати, после фотоэффекта возможна рентгеновская флуоресценция (XRF)!

И анализ химического состава!

1. Дифракция рентгеновского излучения

Дифракция рентгеновского излучения – когерентное упругое рассеяние рентгеновского излучения с интерференцией вторичных волн



(по Pecharsky, Zavalij)

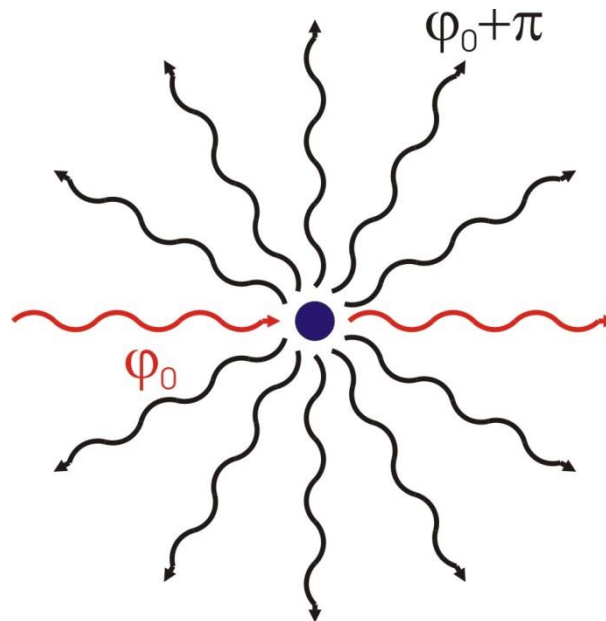
При упругом рассеянии
от точечного объекта
– сферическая волна

В результате *когерентного*
рассеяния от множественных
объектов – интерференция
сферических волн,
и в результате, появление в
пространственном
распределении интенсивности
(амплитуды) максимумов и
МИНИМУМОВ

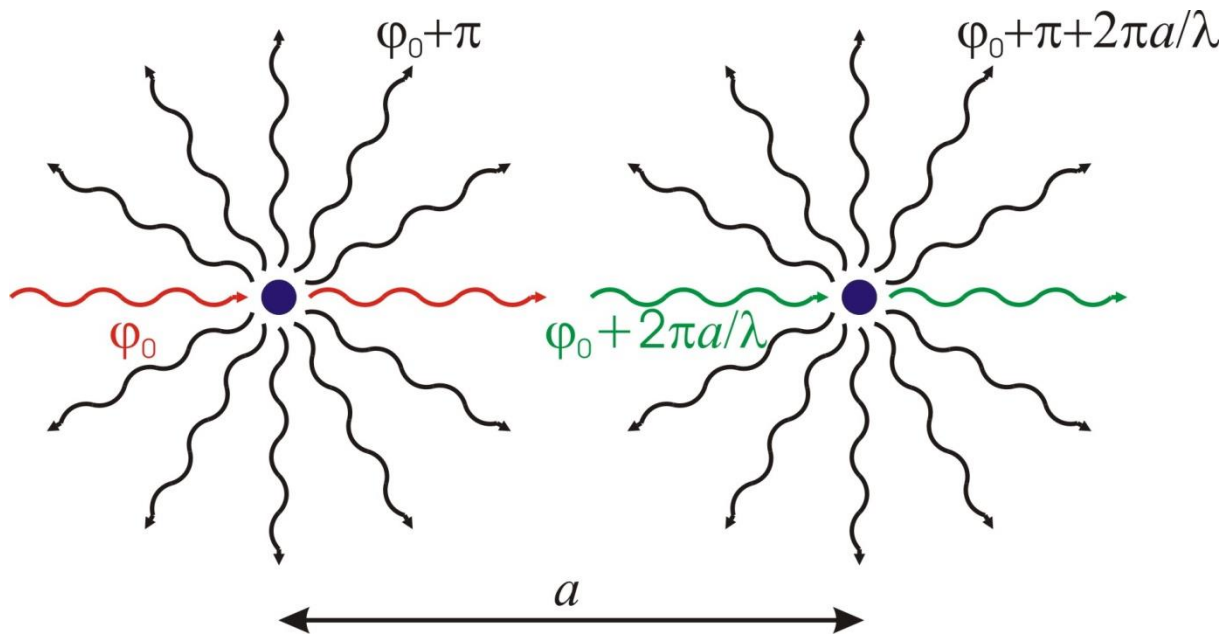
Кстати, электронная плотность:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_{\Omega} \Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\sigma_1 \dots d\sigma_N$$

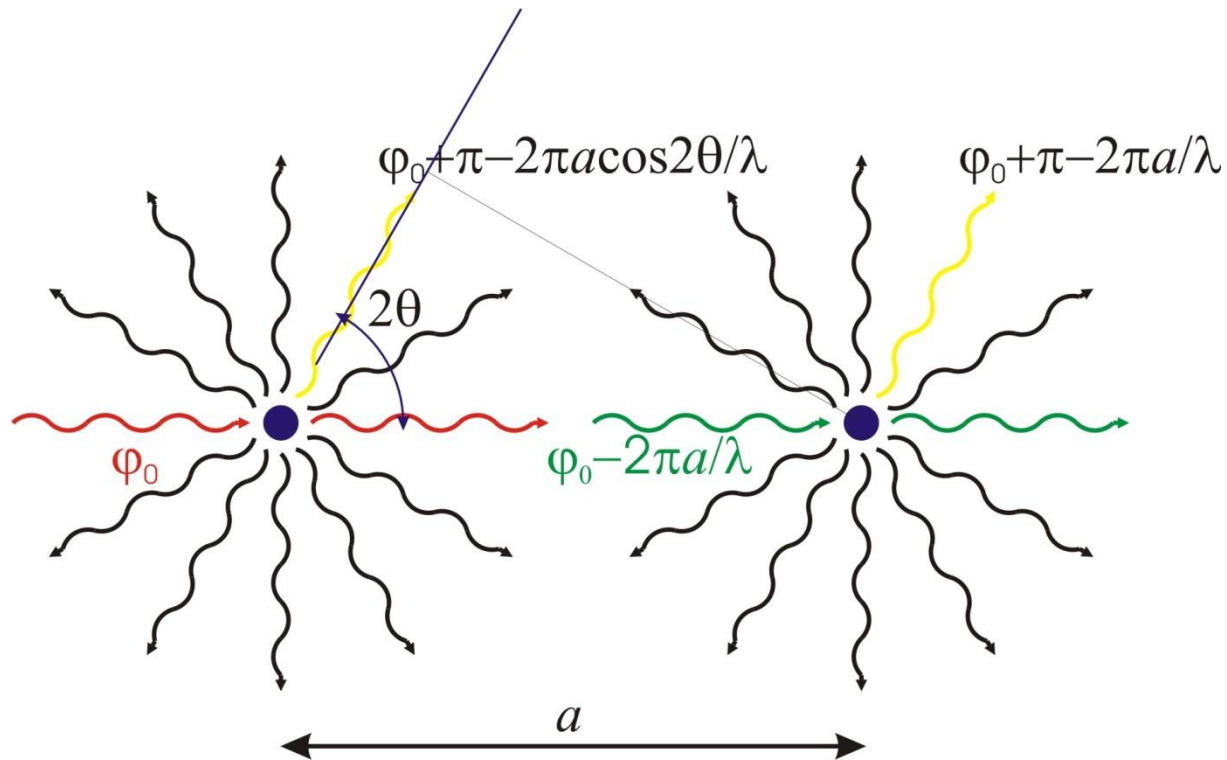
1. Дифракция рентгеновского излучения



1. Дифракция рентгеновского излучения



1. Дифракция рентгеновского излучения

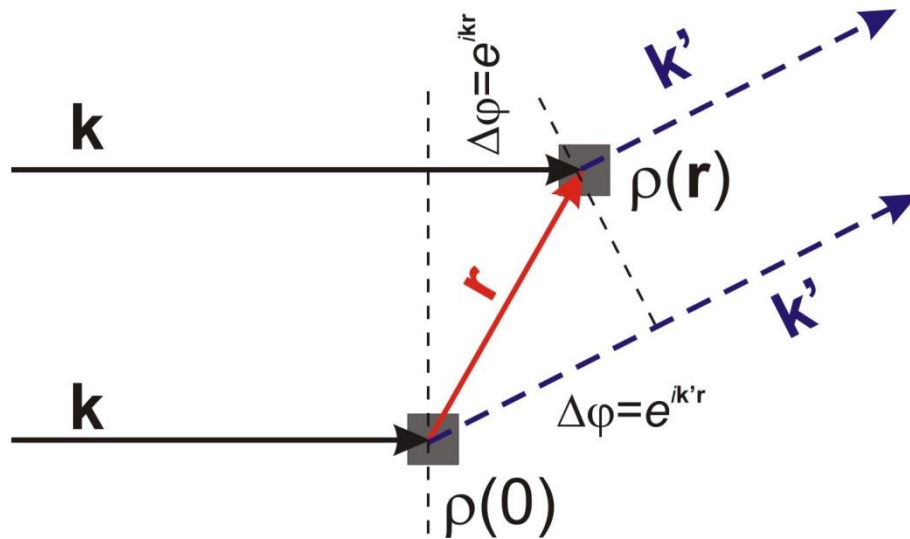


$$|A| \propto \frac{\sin N\phi}{\sin \phi}, \phi = 2\pi \frac{a(1 - \cos 2\theta)}{\lambda}$$

1. Дифракция рентгеновского излучения

Дифракция на протяженном объекте: $\hat{A} = \hat{A}(\hat{A}_0, \mathbf{k}, \mathbf{k}', \rho(\mathbf{r}))$

Пусть $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$, $\mathbf{k}$ – волновой вектор первичного пучка, $\mathbf{k}'$ – волновой вектор дифрагированного пучка



Считая волну плоской и принимая начальную фазу волны в точке $\mathbf{r}_0 = 0$ равной φ_0 получаем для точки $\mathbf{r}$:

Фаза первичной волны:

$$\Delta\varphi_1 = \mathbf{k}\mathbf{r} + \varphi_0$$

Фаза вторичной волны (точка $\mathbf{r}$):

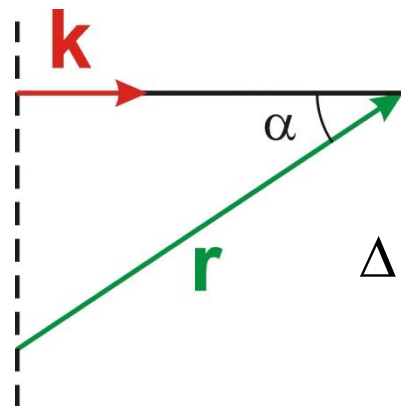
$$\Delta\varphi'_1 = \mathbf{k}\mathbf{r} + \varphi_0 + \pi$$

Фазовый сдвиг вторичной волны относительно референсной (рассеянной в точке $\mathbf{r}_0=0$)

$$\Delta\varphi_2 = -\mathbf{k}'\mathbf{r}$$

Фаза референсной волны ($\mathbf{r} = 0$):

$$\varphi'_0 = \varphi_0 + \pi$$

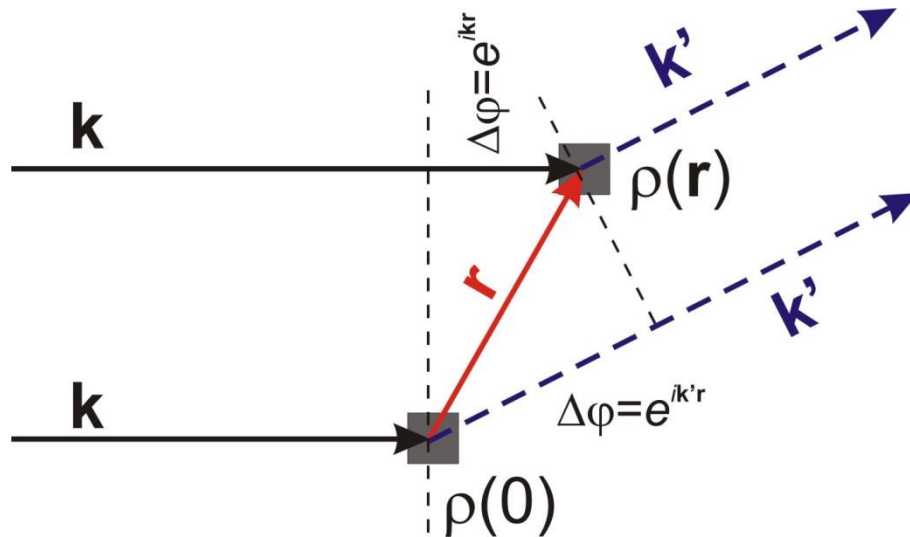


$$\Delta\varphi = |\mathbf{k}||\mathbf{r}|\cos\alpha = \mathbf{k}\mathbf{r}$$

ВАЖНО: $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$ - рассеяние упругое!

1. Дифракция рентгеновского излучения

Дифракция на протяженном объекте:



Тогда приращение комплексной амплитуды для дифрагированного пучка, рассеянного в точке $\mathbf{r}$ в направлении $\mathbf{k}'$

$$d\hat{A}(\mathbf{r}) = A_0(\mathbf{r}) \times \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \times e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\mathbf{k}'\mathbf{r}} \times e^{i(\varphi_0 + \pi)} = \\ = A_0(\mathbf{r}) \times \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \times e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \times e^{i(\varphi_0 + \pi)}$$

Здесь $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$

Интегрируем комплексную амплитуду по объему (точнее, по всему множеству радиус-векторов) и считая амплитуду постоянной:

$$\hat{A}(\hat{A}_0, \mathbf{k}, \mathbf{k}', \rho(\mathbf{r})) = A_0 e^{i(\varphi_0 + \pi)} \times \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \\ = \hat{A}_0 \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

$$\hat{A}(\mathbf{q}) = \hat{A}_0 \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \longrightarrow \text{амплитуда рассеянного излучения пропорциональна соответствующей Фурье-компоненте электронной плотности}$$

1. Дифракция рентгеновского излучения

Хорошие новости:

1. Амплитуда рассеянного излучения зависит только от вектора рассеяния

$$\hat{A}(\hat{A}_0, \mathbf{k}, \mathbf{k}') \rightarrow \hat{A}(\mathbf{q} \equiv \mathbf{k} - \mathbf{k}') = \hat{A}_0 \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

2. Амплитуда рассеянного излучения пропорциональна амплитуде первичного пучка

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

3. Рассеивающий фактор взаимно однозначно связан с электронной плотностью

$$F(\mathbf{q}) \leftrightarrow \rho(\mathbf{r})$$

4. Все плюсы преобразования Фурье:

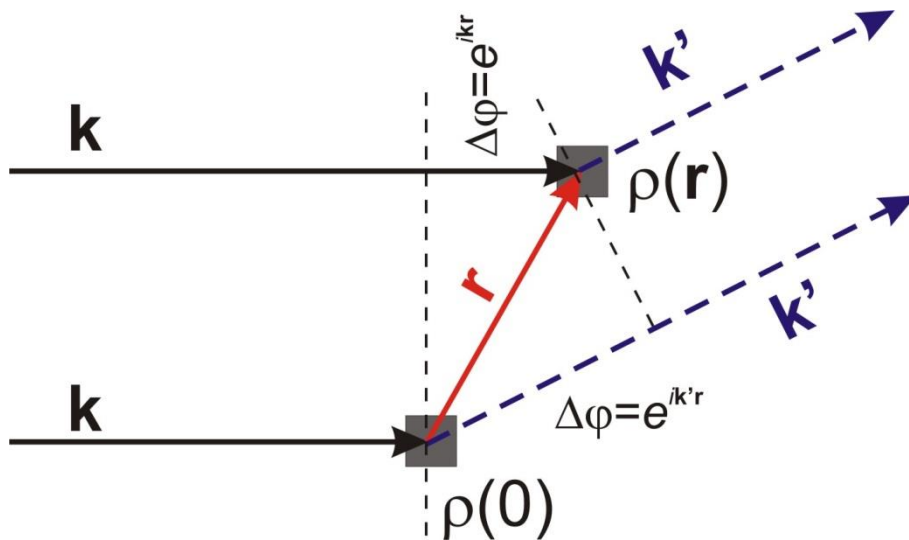
$$F(k_1\rho_1 + k_2\rho_2) = k_1F(\rho_1) + k_2F(\rho_2)$$

$$F(\rho_1 \times \rho_2) = F(\rho_1) * F(\rho_2), F(\rho_1 * \rho_2) = F(\rho_1) \times F(\rho_2)$$

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 $\rho(r)$
- 3) Вторичное излучение не дифрагирует
- 4) Комптон и фотоэффект не вносят возмущений в упругое рассеяние



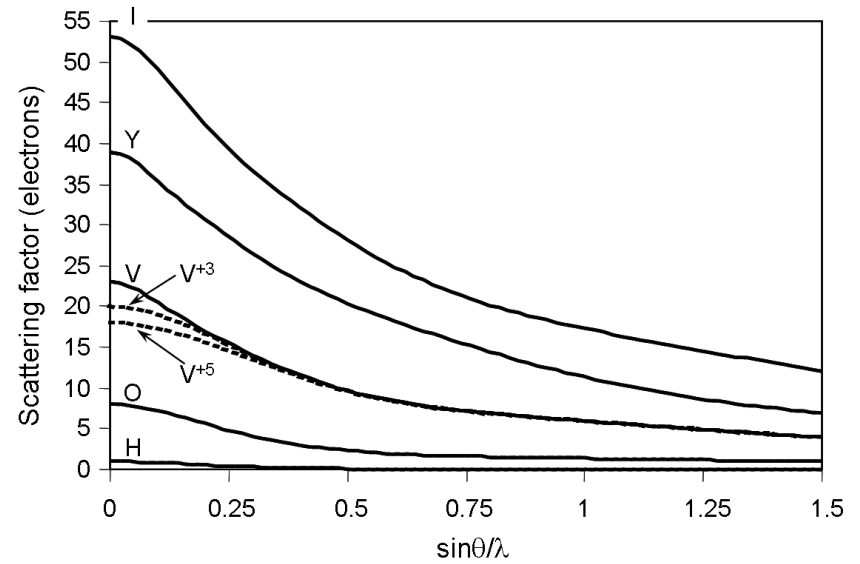
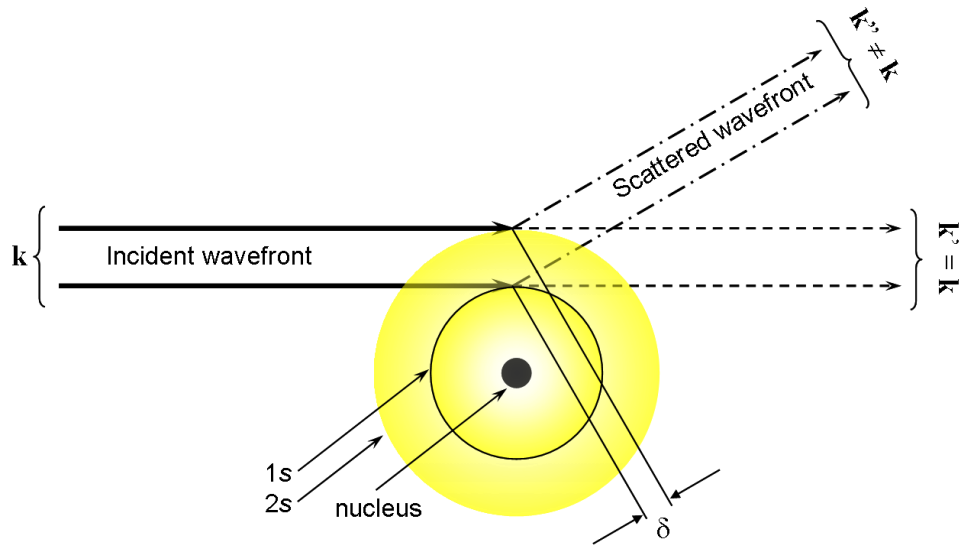
$$\hat{A} = \hat{A}_0 \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

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

амплитуда рассеянного
излучения пропорциональна
соответствующей Фурье-
компоненте электронной
плотности

1.1 Дифракция РИ на единичном атоме

Рассеяние протяженным объектом сферической симметрии (атомом).

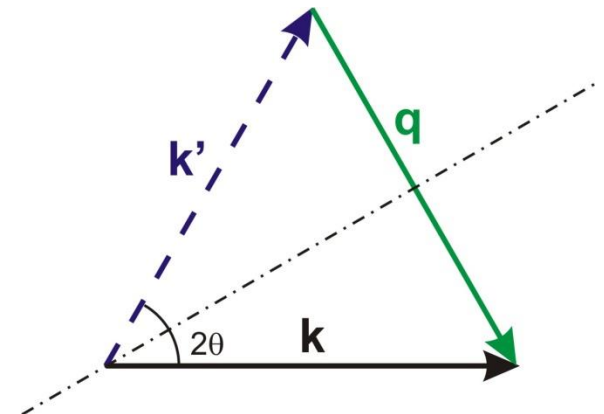


Рассеивающий фактор атома:
$$F(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad F = Z \text{ при } \mathbf{q} = 0$$

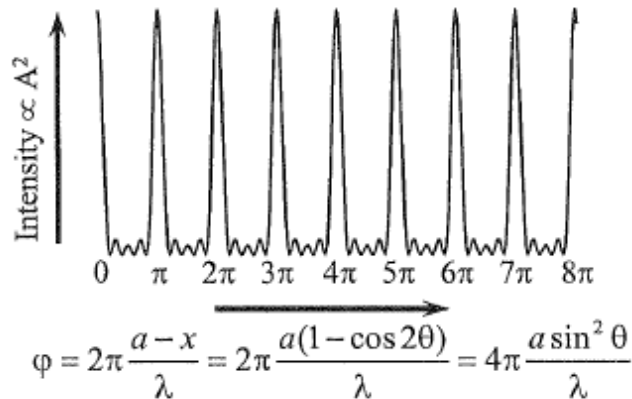
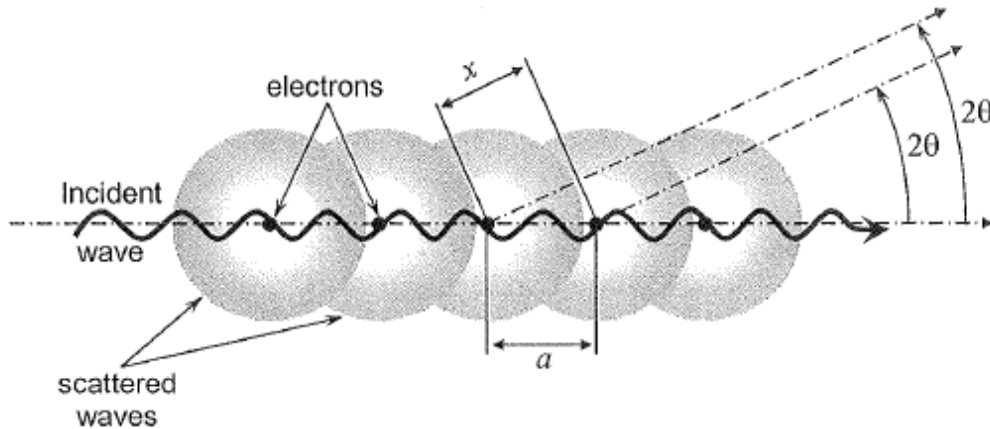
Кстати: удобно ввести координату $\sin\theta/\lambda = |\mathbf{q}|/2$

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):

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

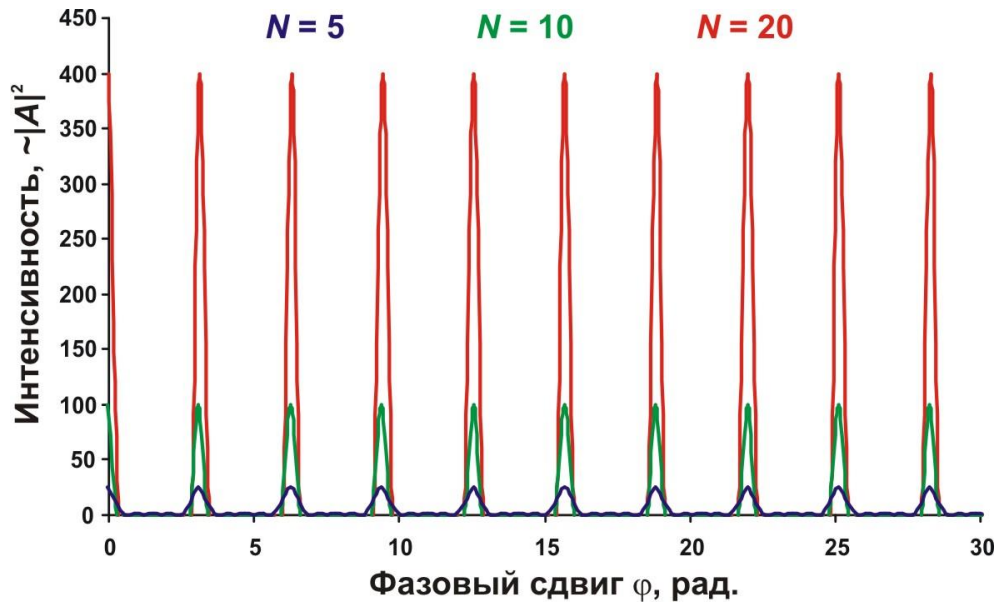
С учетом интерференции
вторичных волн:

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

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

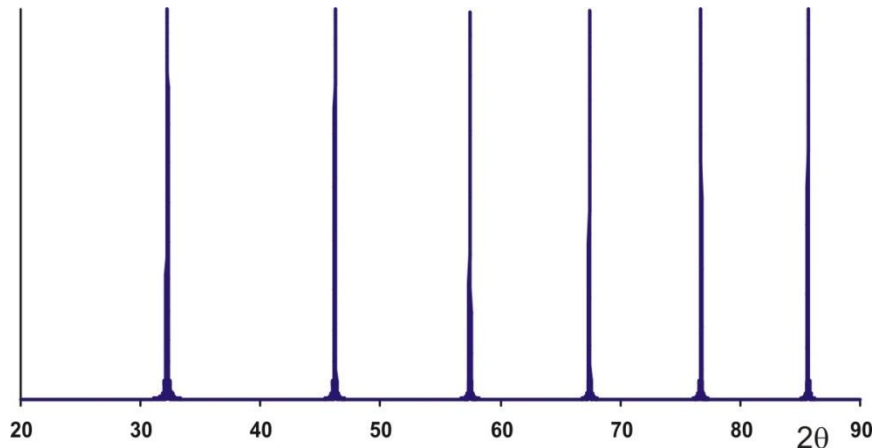
$$\hat{A}(\mathbf{q}) = \hat{A}_0 \int_V \rho(r) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

1.2 Дифракция РИ на протяженной системе



Чем больше размер системы – тем ближе форма максимума к δ -функции
($\text{FWHM} \sim 1/N$)

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?

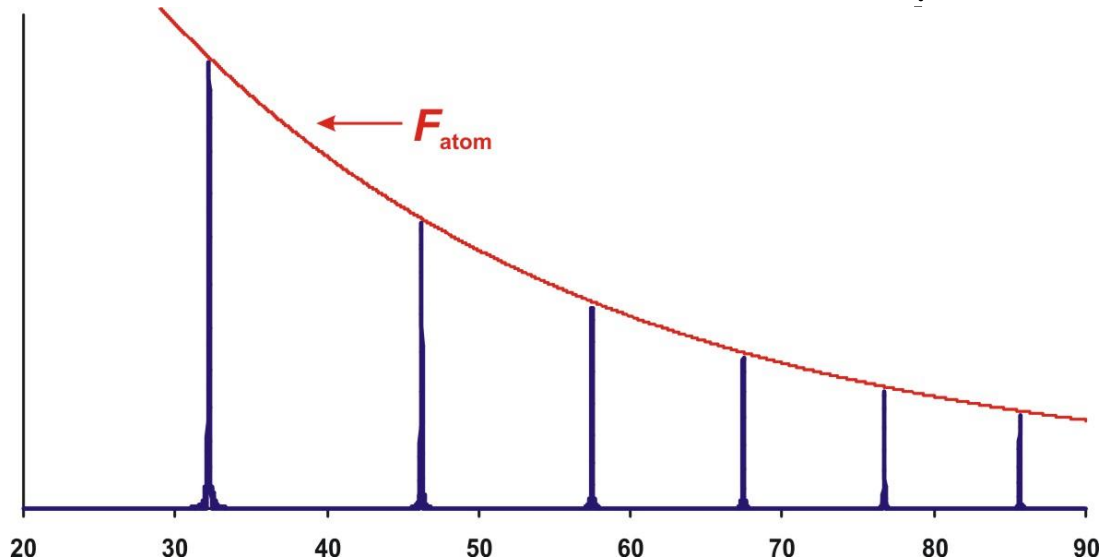
Предположим, что электронная плотность системы: $\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \rho_{atom}^j(\mathbf{r}_{atom} + \mathbf{r}_j)$

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

Все функции физ. величин в кристалле обладают периодичностью:

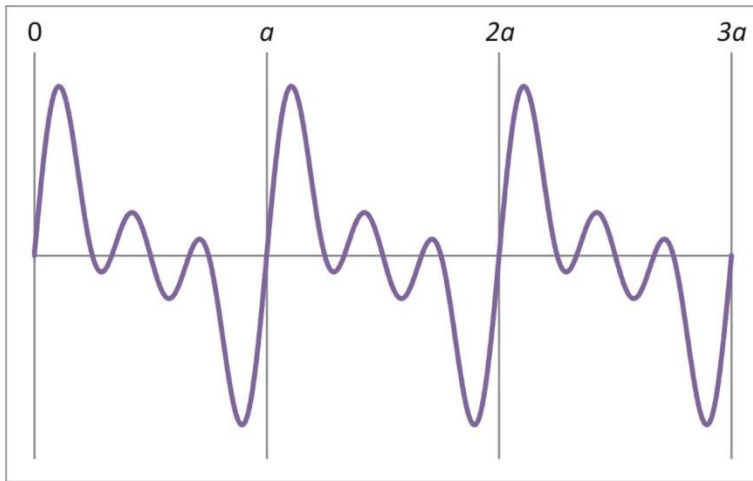
$$T_{nmp}(\rho(\mathbf{r})) = \rho(T_{nmp}(\mathbf{r})) = \rho(\mathbf{r}) \quad \forall n, m, p \in \mathbb{Z}$$

Каково Фурье-представление трехмерной периодической функции?

Э-э-э... М.б. сначала – для одномерной?

$$T_n[g(x)] = g(T_n[x]) = g(x)$$

$$\mathbf{x}' = T_n(\mathbf{x}) = \mathbf{x} + n\mathbf{a}, \quad n \in \mathbb{Z}$$



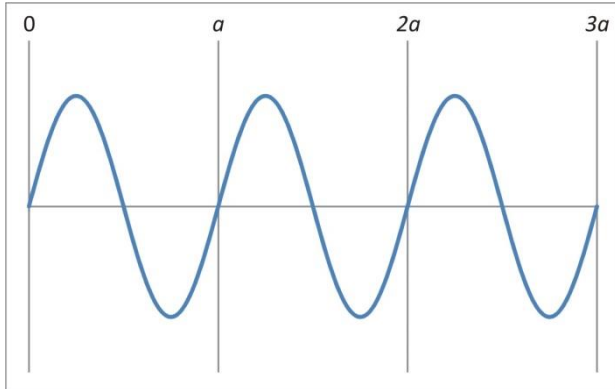
$$f_0 = 0, f_1 = 1, f_2 = 1, f_3 = 1, f_4 = 0 \dots$$

Периодические функции могут быть представлены рядом Фурье:

$$g(x) = \sum_h f_h e^{2\pi i \frac{h}{a} x}$$

$$f_h = \frac{1}{a} \int_0^a g(x) e^{-2\pi i \frac{h}{a} x} dx$$

2.1 Дифракция РИ на 3D кристалле

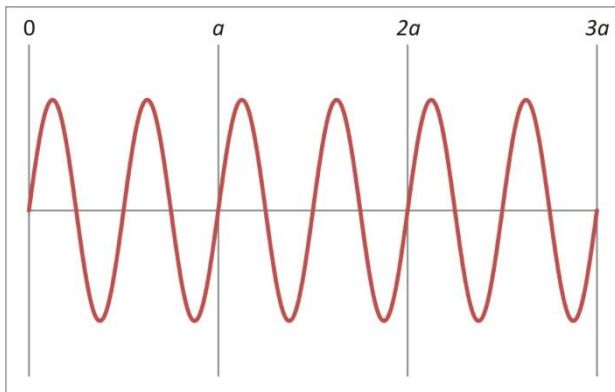


$$e^{2\pi i \frac{1}{a}x} = e^{2\pi i k_1 x}, k_1 = 1 \times \frac{1}{a}$$

Плоские волны,
периодические
на a

$$k_h = h \times \frac{1}{a}$$

$$h \in \mathbb{Z}$$

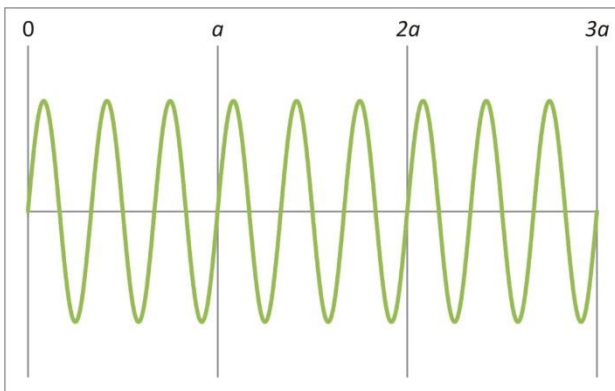


$$e^{2\pi i \frac{2}{a}x} = e^{2\pi i k_2 x}, k_2 = 2 \times \frac{1}{a}$$

$$T_m \rightarrow ma$$

$$k_h \times ma = h \times m$$

$$h, m \in \mathbb{Z}$$



$$e^{2\pi i \frac{3}{a}x} = e^{2\pi i k_3 x}, k_3 = 3 \times \frac{1}{a}$$

2.1 Дифракция РИ на 3D кристалле

Так Фурье-представление-то каково?

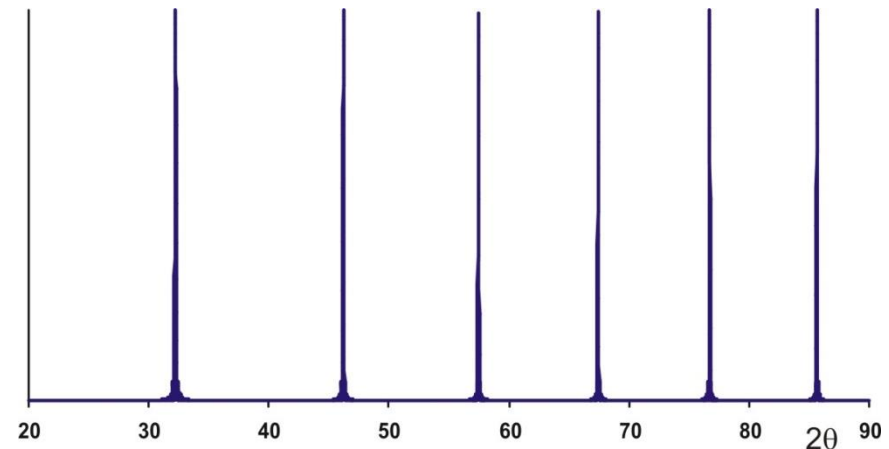
$$g(x) = \sum_h f_h e^{-2\pi i k_h x}$$

$$F(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(x) e^{2\pi i q x} dx = \sum_h f_h \int_{-\infty}^{+\infty} e^{2\pi i q x} e^{-2\pi i k_h x} dx = \sum_h f_h \delta(q - k_h)$$

$$f_h = \frac{1}{a} \int_0^a g(x) e^{2\pi i k_h x} dx$$

Итак, Фурье-представление
периодической функции
есть сумма дельта-
функций.

Положение максимумов
зависит от периода.



2.1 Дифракция РИ на 3D кристалле

А что меняется для трехмерной функции?

$$T_{nmp}(\rho(\mathbf{r})) = \rho(T_{nmp}(\mathbf{r})) = \rho(\mathbf{r}) \quad \forall n, m, p \in \mathbb{Z}$$

$$\mathbf{r}' = T_{nmp}(\mathbf{r}) = \mathbf{r} + n\mathbf{a} + m\mathbf{b} + p\mathbf{c}, \quad n, m, p \in \mathbb{Z}$$

И опять Фурье-ряд – только трехмерный.

$$g(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} e^{-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{nmp} = \mathbf{k}(n\mathbf{a} + m\mathbf{b} + p\mathbf{c}) \in \mathbb{Z}$$

Последнее условие – просто условие периодичности на решетке.

Как определить множество векторов $\mathbf{k}$ в трехмерном случае?

2.2 Обратное пространство

Обратное пространство: пространство с базисом из обратных векторов $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1$$
$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0$$

Исходя из указанных условий, получаем:

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

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

$$\mathbf{k}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_{mnp} = (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot (m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}) = hm + kn + lp$$

Очевидно, что взаимная ориентация прямого и обратного пространства кристалла однозначна. Обратные вектора = обратная решетка.

$$\mathbf{a}^* = \frac{1}{a} \mathbf{e}_a, \mathbf{b}^* = \frac{1}{b} \mathbf{e}_b, \mathbf{c}^* = \frac{1}{c} \mathbf{e}_c \quad - \text{ для орторомбической сингонии}$$

2.3 Закон Брегга

Распределение амплитуд рассеянного излучения есть Фурье-образ электронной плотности

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

Обратное пространство – также пространство дифракционных векторов $\mathbf{q}$

Для периодической функции $\rho(\mathbf{r})$ Фурье-образ:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{h,k,l} f_{hkl} e^{2\pi i \mathbf{k}_{hkl} \mathbf{r}}$$



Закон Брегга в векторной форме:

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{q} = \mathbf{q}_{hkl}$$

где $\mathbf{q}_{hkl}$ – вектор обратной решетки кристалла


$$F\rho(\mathbf{r}) = \sum_{h,k,l} f_h \delta(\mathbf{q} - \mathbf{k}_{hkl})$$

Уравнения Лауэ

$$a(\cos \alpha_1 - \cos \alpha_2) = h\lambda$$

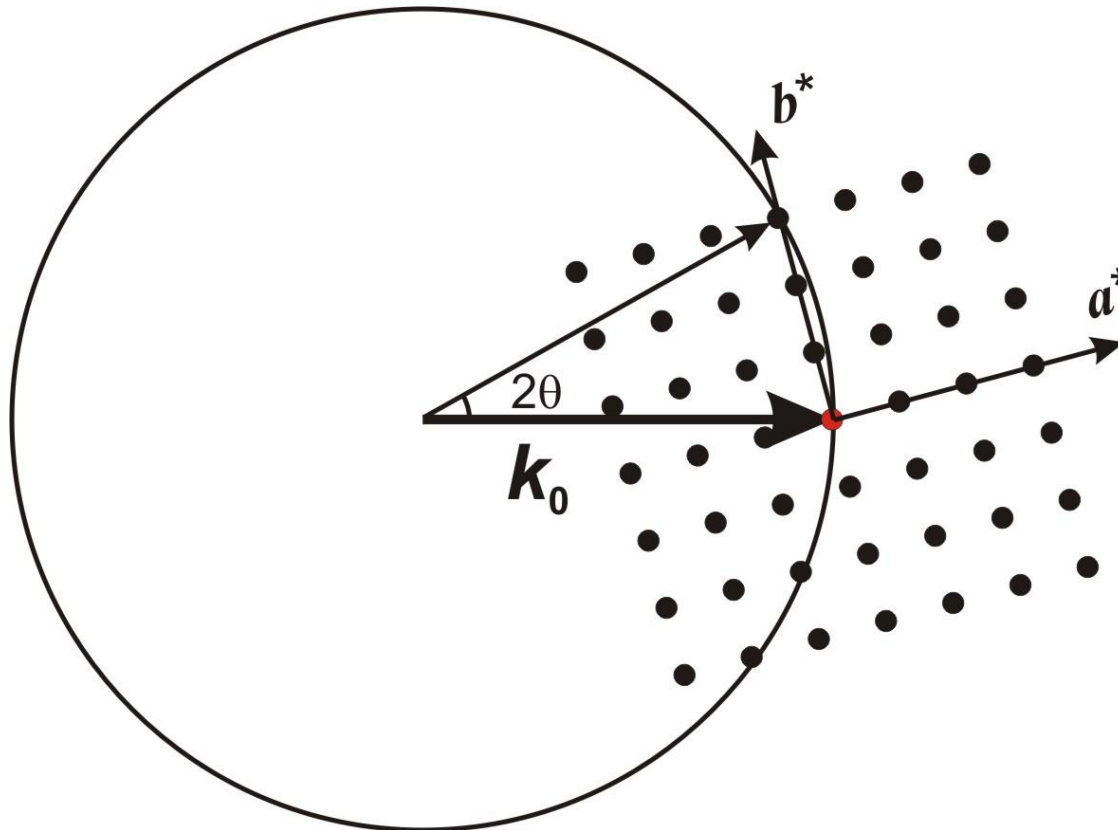
$$b(\cos \beta_1 - \cos \beta_2) = k\lambda$$

$$c(\cos \gamma_1 - \cos \gamma_2) = l\lambda$$

2.4 Сфера Эвальда

Сфера Эвальда – удобный геометрический образ для описания дифракции на монокристалле

1. Сфера волновых векторов – условие упругого рассеяния
2. Разность между волновыми векторами – вектор обратной решетки

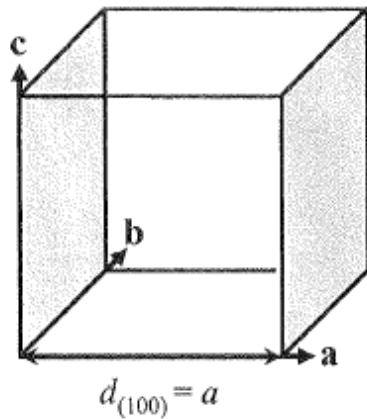


Каждый
рефлекс
характеризуется
(hkl) –
индексами
Миллера

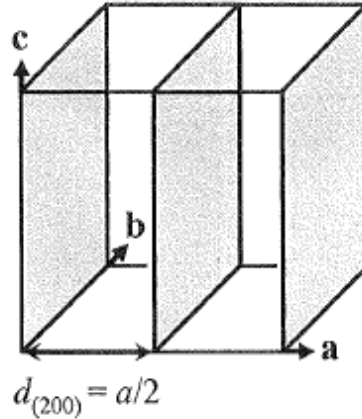
Рефлекс (030) – в
отражающем
положении

2.5 Обратное пространство – пространство плоскостей.

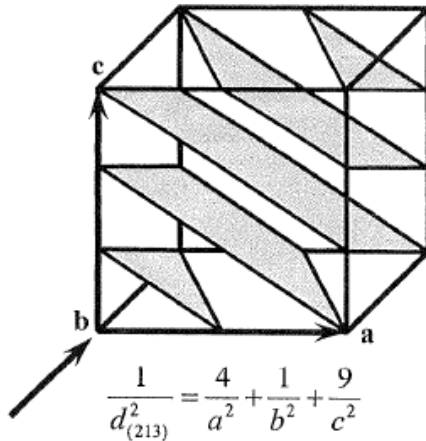
Кристаллографические плоскости – параллельные плоскости, пересекающие все(!) узлы кристаллической решетки



Плоскости (100)



Плоскости (200)



Индексы кристаллографической плоскости (hkl) – число долей, на которые делит плоскость оси a, b, c

$$h, k, l \in \mathbb{Z}$$

Индексы (hkl) – индексы Миллера

1. Реальных плоскостей в кристалле не существует!
2. Кристаллографические плоскости параллельны друг другу
3. Расстояние между кристаллографическими плоскостями – т.н. межплоскостное расстояние d_{hkl} – важный параметр в теории дифракции

2.5 Обратное пространство – пространство плоскостей.

Как рассчитать межплоскостное расстояние для набора плоскостей (hkl) ?

Можно показать, что $d_{hkl} = 1/d_{hkl}^*$, где

$$d_{hkl}^* = \frac{1}{|ha^* + kb^* + lc^*|}$$

Например, для кубической ячейки:

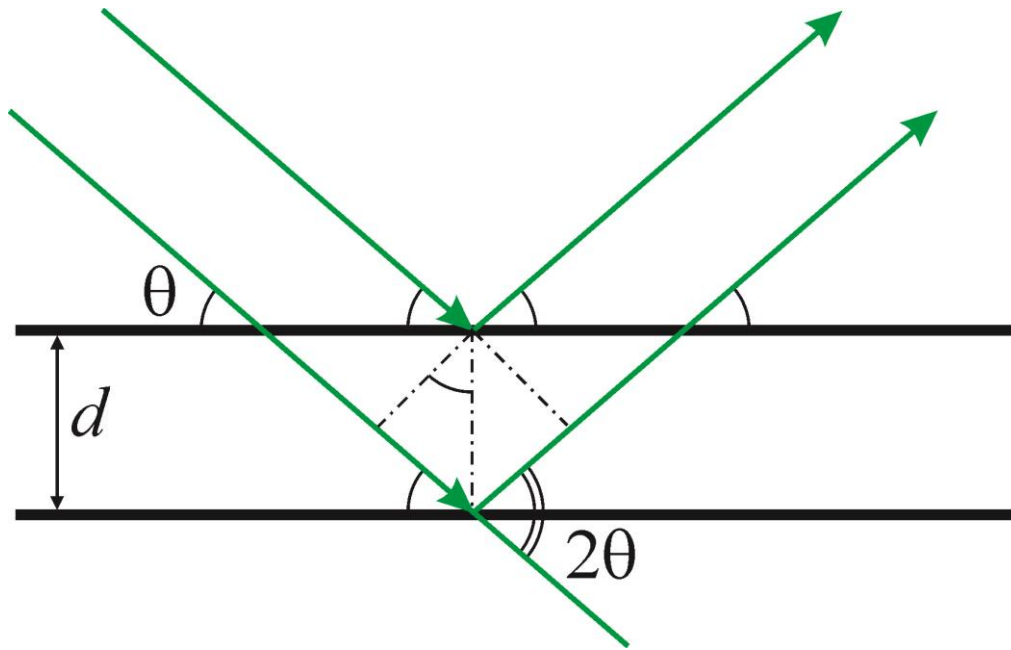
$$\begin{aligned} a^* &= (1/a, 0, 0) \\ b^* &= (0, 1/a, 0) \\ c^* &= (0, 0, 1/a) \end{aligned} \quad \begin{aligned} d_{hkl}^* &= (h^2|a^*|^2 + k^2|b^*|^2 + l^2|c^*|^2)^{1/2} = \\ &= ([h^2 + k^2 + l^2]/a^2)^{1/2} = (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}/a \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad d_{hkl} = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

С другой стороны, вектора a^*, b^*, c^* - вектора обратной ячейки!

В обратном пространстве каждый узел (h, k, l) соответствует набору плоскостей (hkl) в прямом пространстве

$$\text{Очевидно, что } 1/d_{hkl} = |q_{hkl}|$$

2.6 Еще раз о Законе Брегга



Разность хода волн:

$$\Delta = d \sin \theta + d \sin \theta = 2d \sin \theta$$

Условие позитивной интерференции:

$$\Delta = n\lambda$$

Закон Брегга-Вульфа:

1. Дифракцию можно рассматривать как отражение от кристаллографических плоскостей
2. Положение максимумов (рефлексов) выражается следующим образом:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

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:

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

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

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