



Лаборатория Неорганической Кристаллохимии
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ

Дифракция рентгеновских лучей на
реальных объектах.

Теоретическая дифрактограмма.

Содержание

1. Факторы, влияющие на интенсивность рефлекса
2. Теоретическая дифрактограмма

1.0 Краткое содержание предыдущих серий

1. Рассеивающий фактор (кинематическое приближение):

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

2. Для периодической системы – отдельные максимумы:

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

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

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

3. При этом амплитуда:

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

1.1 Рассеяние на реальном объекте

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 $\hat{A}_{\mathbf{q}} = \hat{A}_0 \rho(\mathbf{r})$
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 Р-фактор.

Очевидно, что

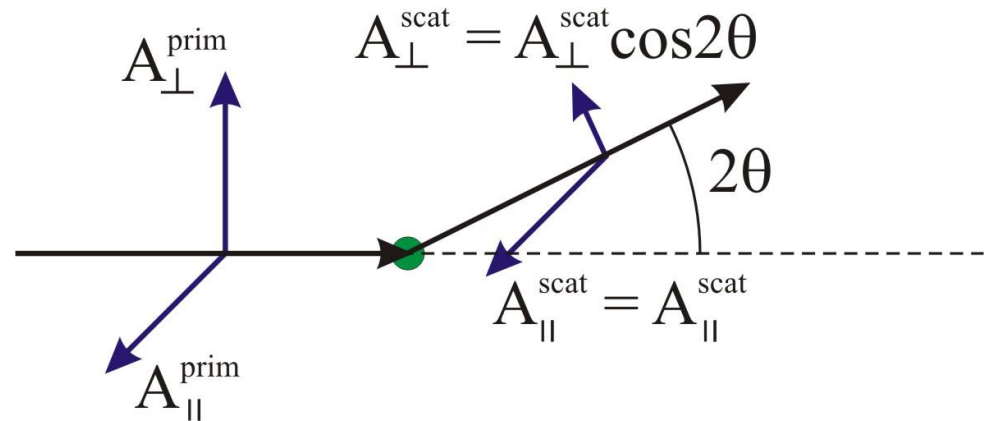
$$I_{hkl} \propto |A_{hkl}|^2 \propto |F_{hkl}|^2$$

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-монокроматор 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

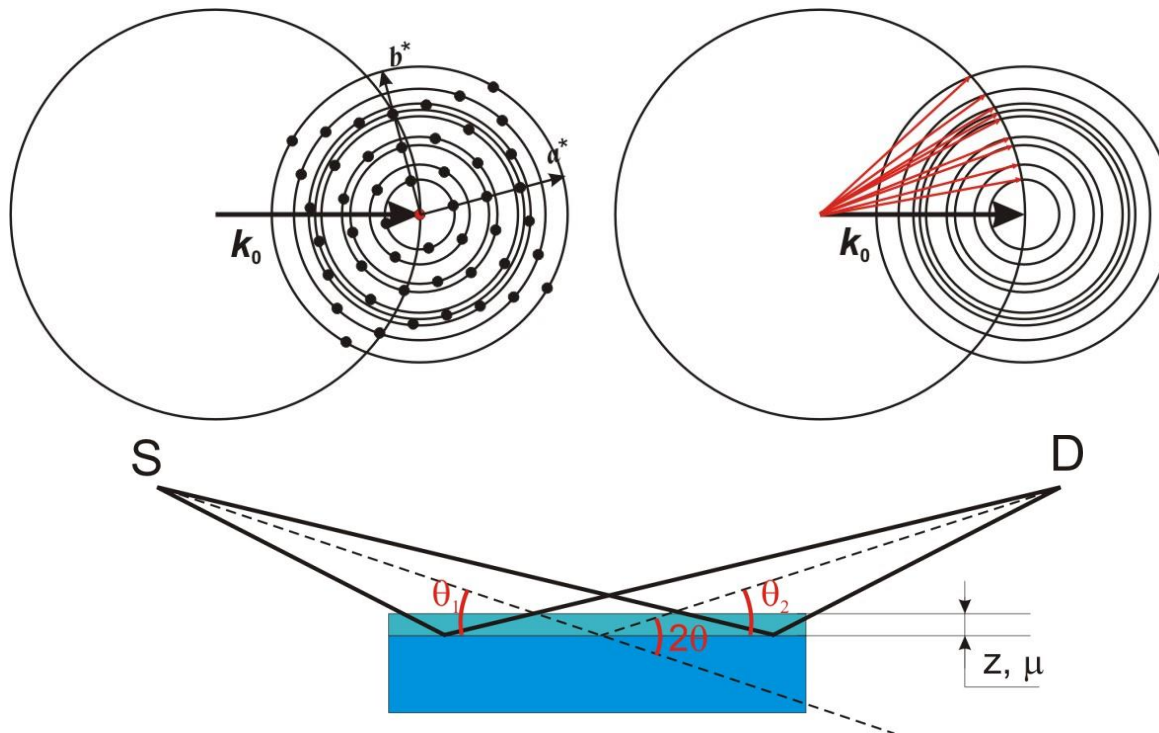
1.3 Порошковая дифрактограмма vs. монокристалл

Тогда

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

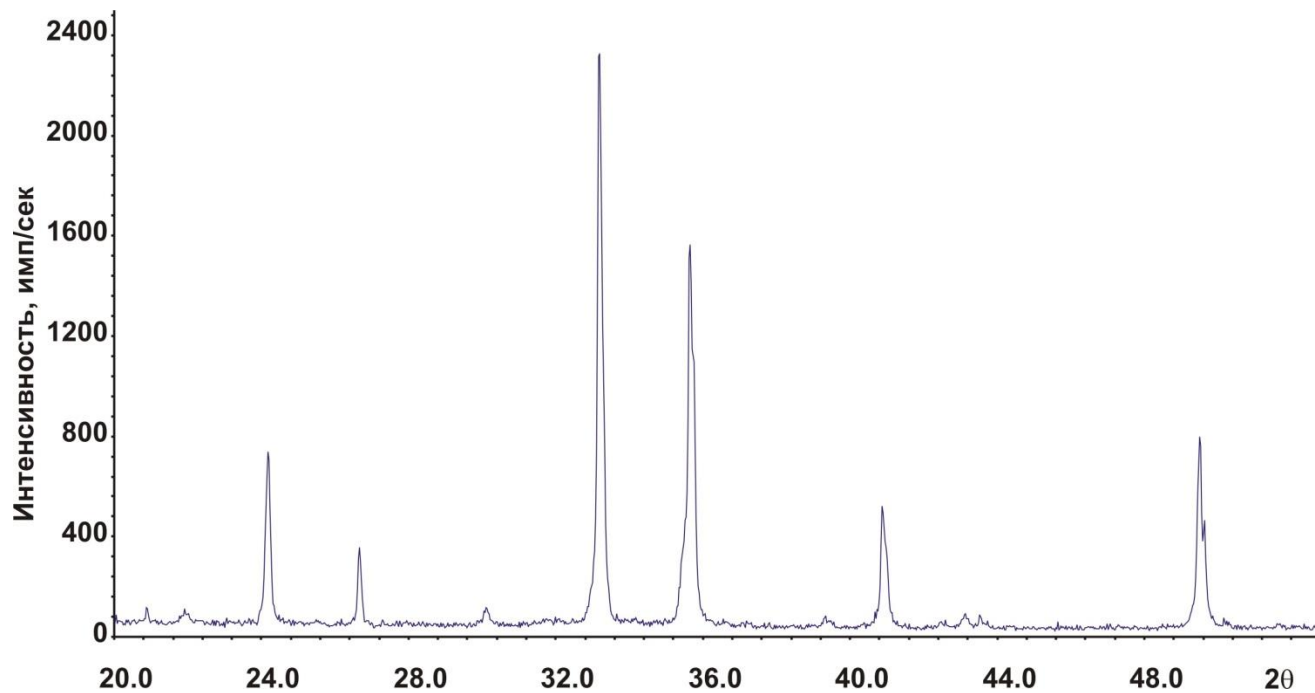
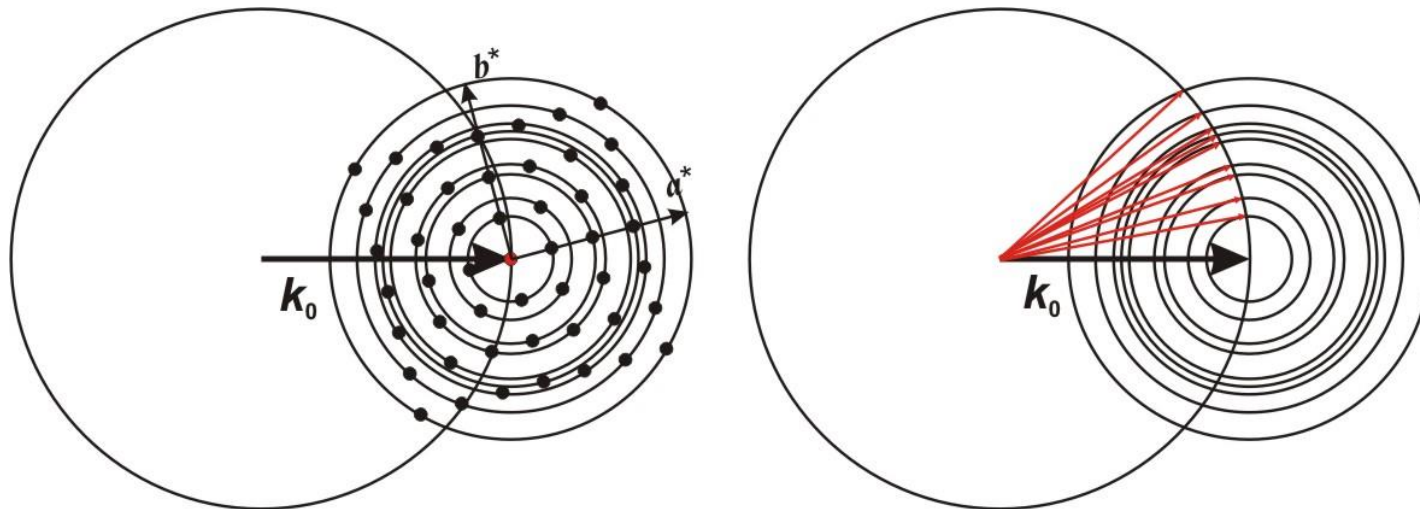
(параллельный мономатический пучок, непоглощающий бесконечный монокристалл, кинематическое приближение)

А что для порошковой дифрактограммы?



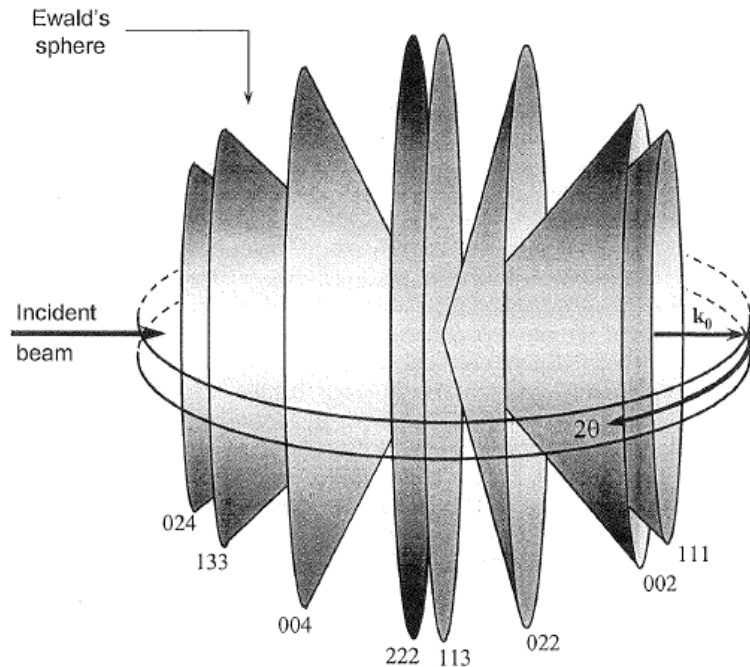
1. Много разориентированных кристаллитов
2. Поглощение в образце
3. Разные геометрии съемки
4. Неидеальный образец + неидеальный инструмент

1.3 Порошковая дифрактограмма vs. монокристалл



1.3 Порошковая дифрактограмма vs. монокристалл

Дифракция на порошке (много разупорядоченных монокристаллов).



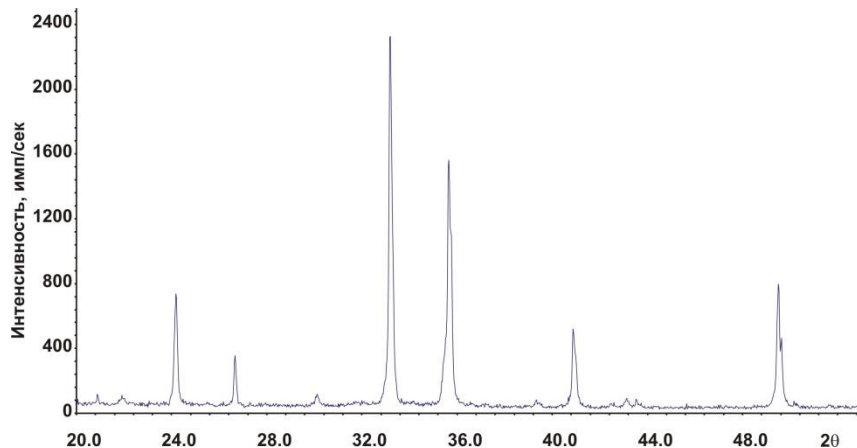
- 1D проекция 3D картины
- Нельзя определить вектор $\mathbf{q}(h,k,l)$.
- Можно исследовать $|\mathbf{q}_{hkl}|$

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

$\Downarrow$

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

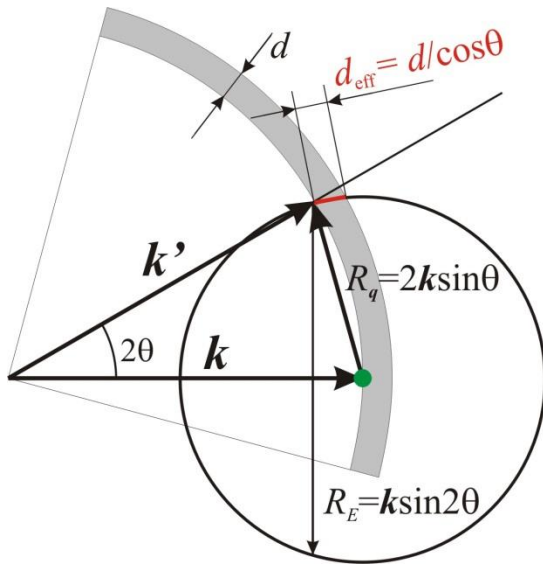
Как рассчитать
интенсивность рефлекса?



1.4 LPG-фактор.

LPG = Lorentz+Polarization+Geometry

1. Лоренц-фактор №1 (L)



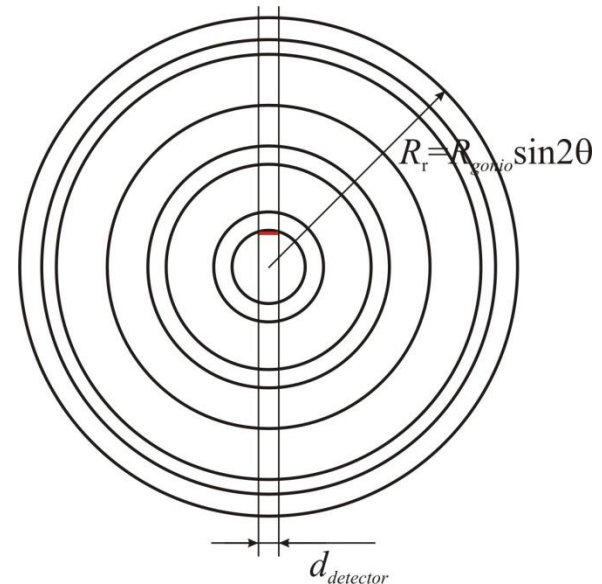
Плотность рефлексов на сферах падает с ростом 2θ . Вероятность пересечь сферу Эвальда:

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

1. Лоренц-фактор №2 (G)

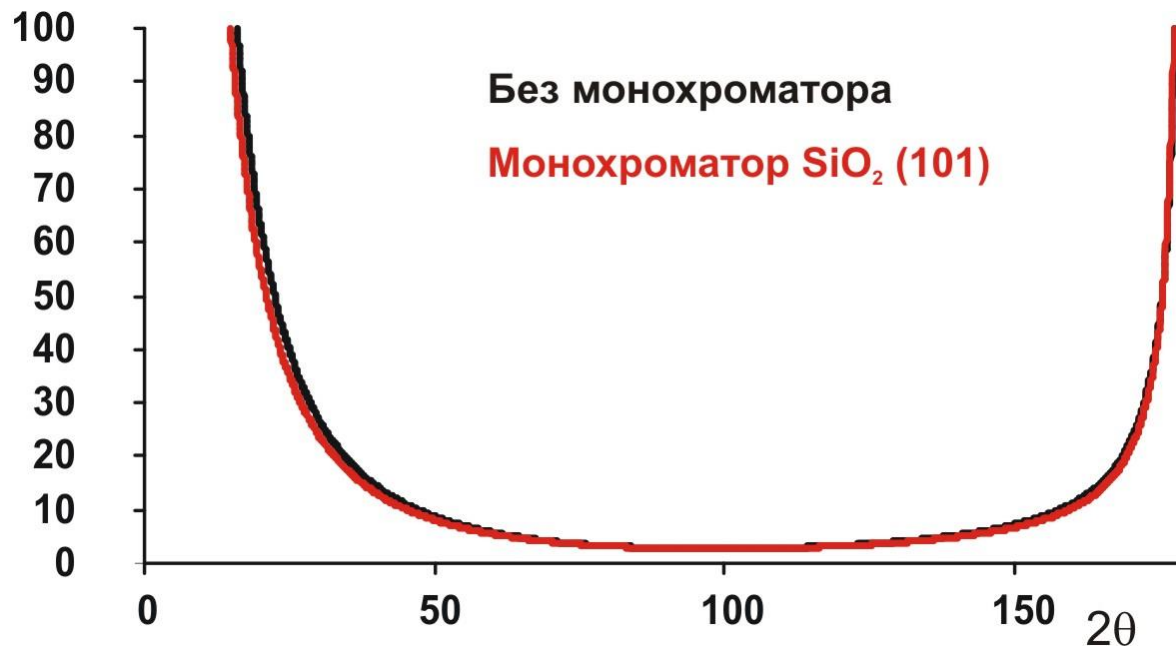
Окно детектора фиксированной длины пересекает кольца переменного радиуса

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



1.4 LPG-фактор.

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

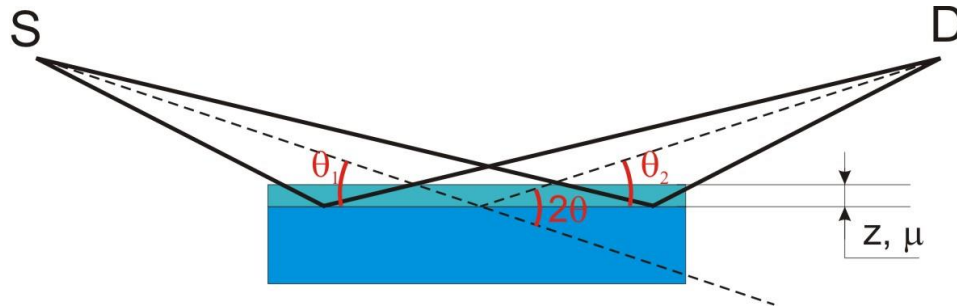


При работе с прецизионными данными наличие монохроматора учитывать обязательно!

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

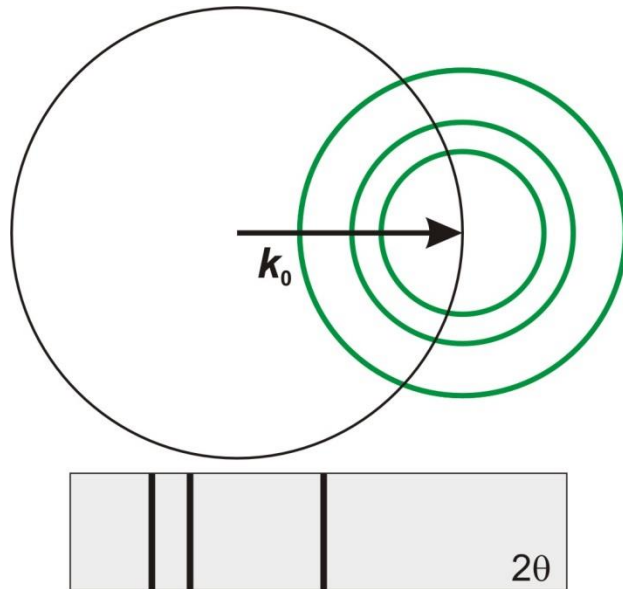
Интегрируем по толщине образца (0 – d):

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

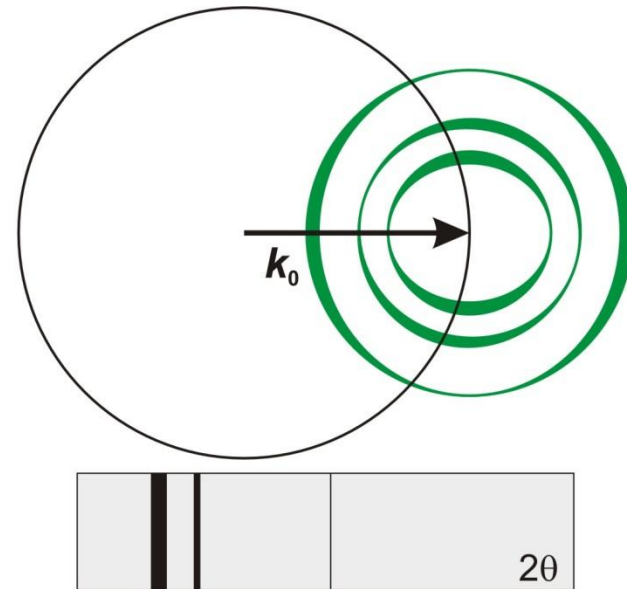
$$A = \frac{1}{2\mu}$$

1.6 Текстурирование

Текстуры нет



Присутствует текстурирование



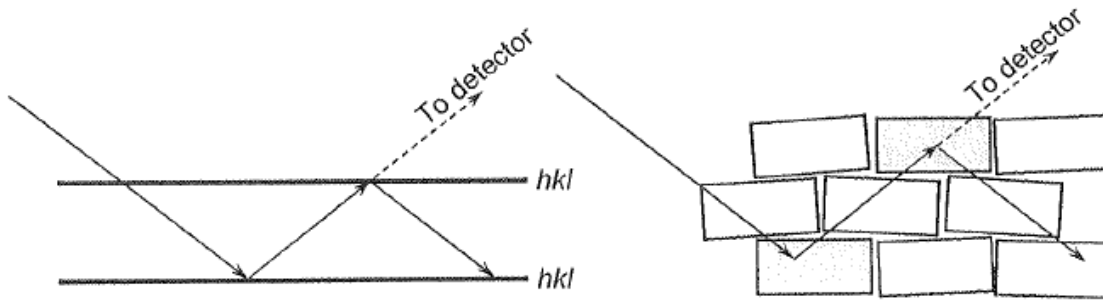
Для порошка обычно описывается феноменологически как:

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

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

$$p_{110} = 12$$

На следующей лекции мы рассмотрим вопросы симметрии подробнее

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:

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

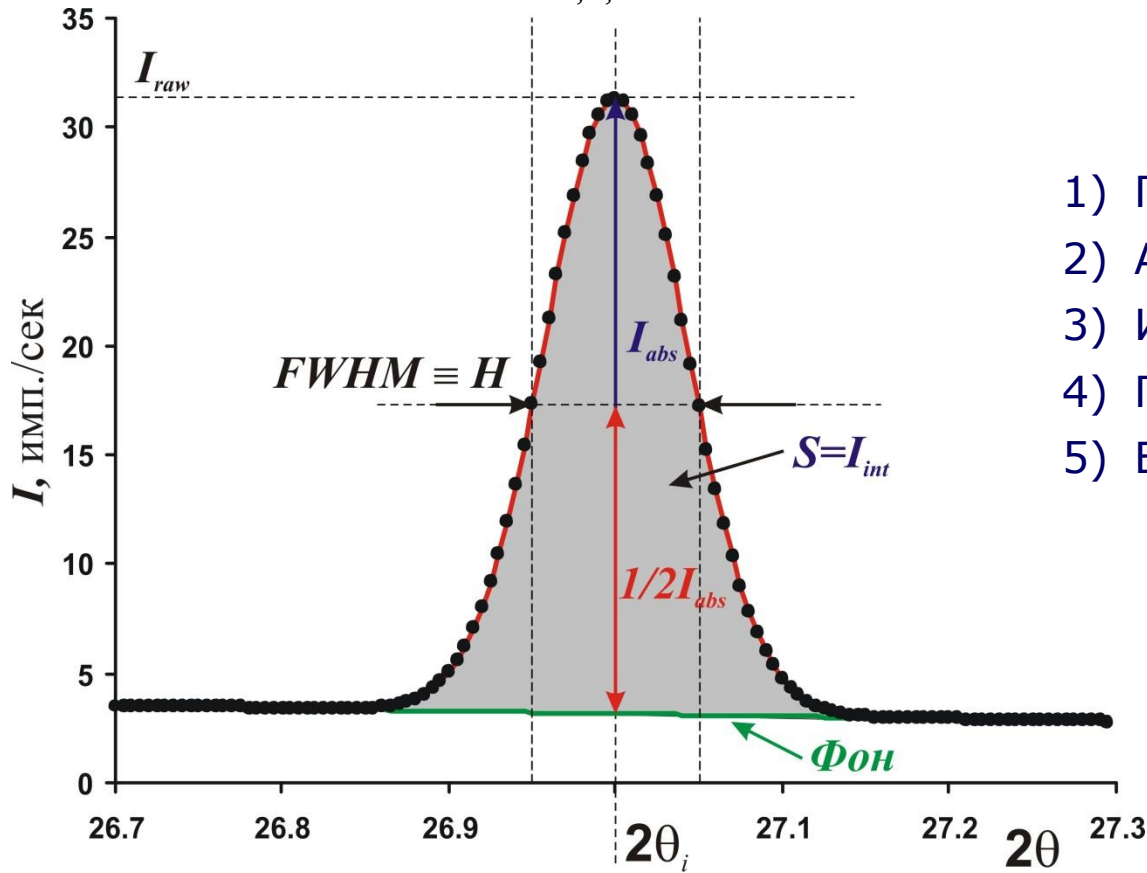
$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]}; \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{b} \cdot [\mathbf{c} \times \mathbf{a}]}; \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{c} \cdot [\mathbf{a} \times \mathbf{b}]}$$

Все это соответствует набору δ -функций в реальном пространстве

Но что же такое рефлекс?

2.2 Профильная функция

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

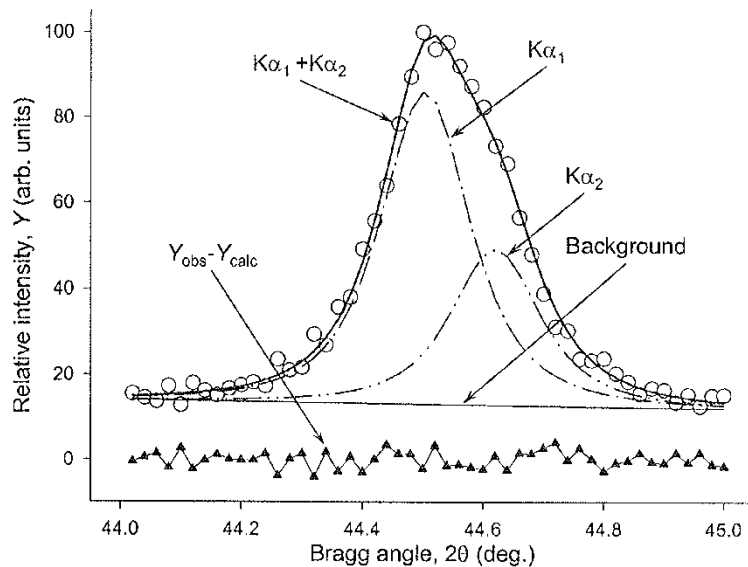


Основные параметры
рефлекса:

- 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 2

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.