



# Дифракция на 3D кристаллах: структурная амплитуда

# Содержание

---

- 0. Дифракция рентгеновского излучения на 3D кристаллах.**
- 1. Дифракция на 3D кристаллах – структурная амплитуда**

## 0. Краткое содержание предыдущих серий

---

1. Дифракция РИ – когерентное упругое рассеяние с интерференцией вторичных волн
2. Амплитуда дифрагировавшего РИ для вектора рассеяния  $\mathbf{q}$  пропорциональна  $F(\mathbf{q})$  (Фурье-образу электронной плотности)

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

1.  $F(\mathbf{q})$  для атома зависит только от  $|\mathbf{q}|$
2.  $F(\mathbf{q})$  для системы атомов может быть представлен через рассеивающие факторы атомов (в некотором приближении☺):

$$F(\mathbf{q}) = \sum_j e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} F_{atom}^j(|\mathbf{q}|)$$

## 0.1 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 векторов рассеяния  $\mathbf{q}$

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

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

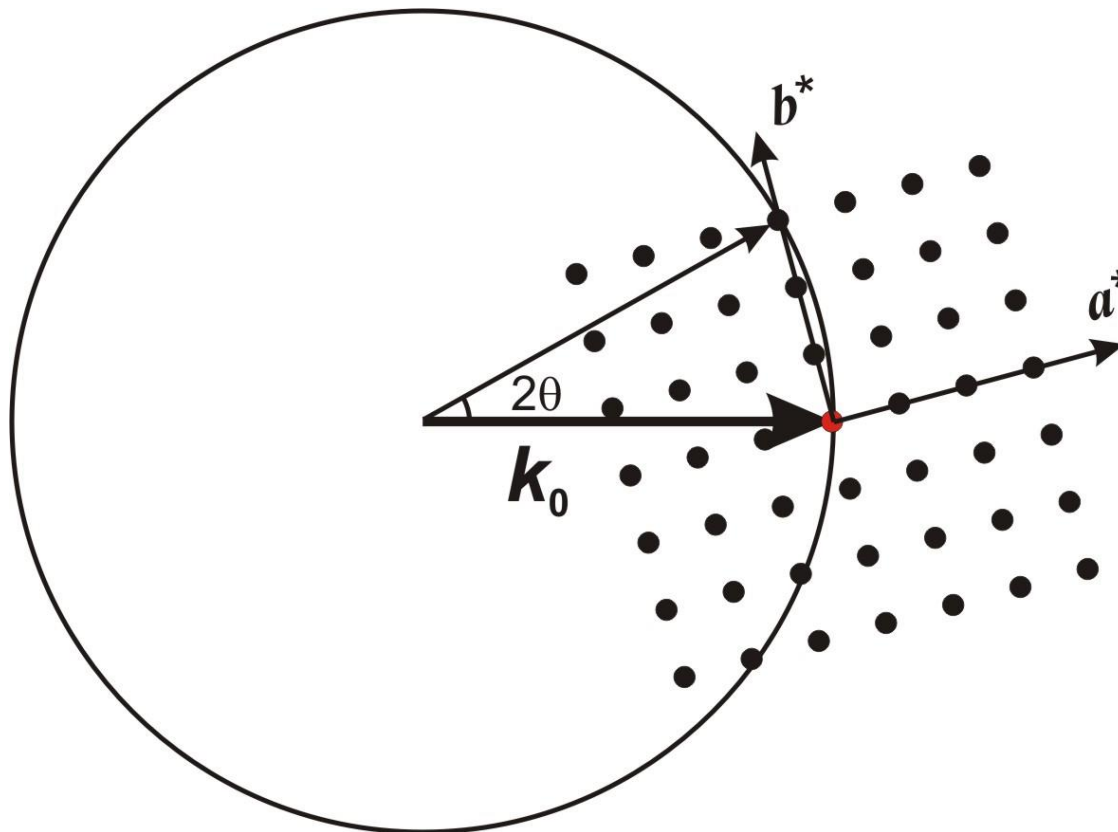
$$F\rho(\mathbf{r}) = \sum_{h,k,l} f_h \delta(\mathbf{q} - \mathbf{k}_{hkl})$$

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

## 0.2 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

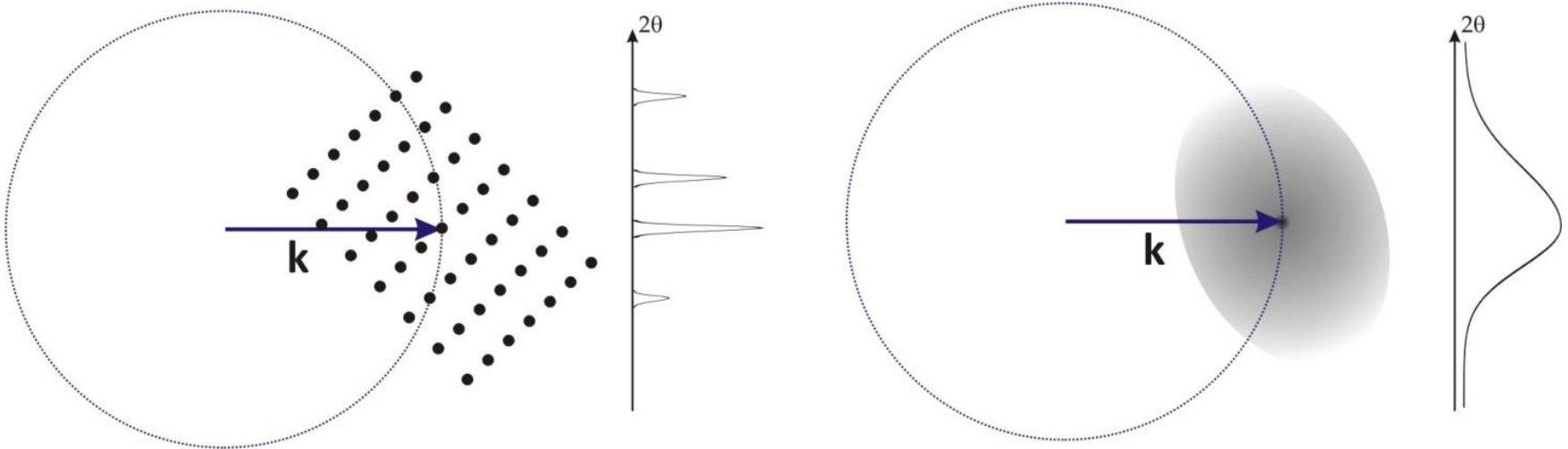
Рефлекс (030) – в  
отражающем  
положении

## 0.2 Еще раз про закон Брегга

И кстати, еще раз про закон Брегга для идеального кристалла:

$$I \neq 0 \Leftrightarrow \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{q} = \mathbf{q}_{hkl}$$

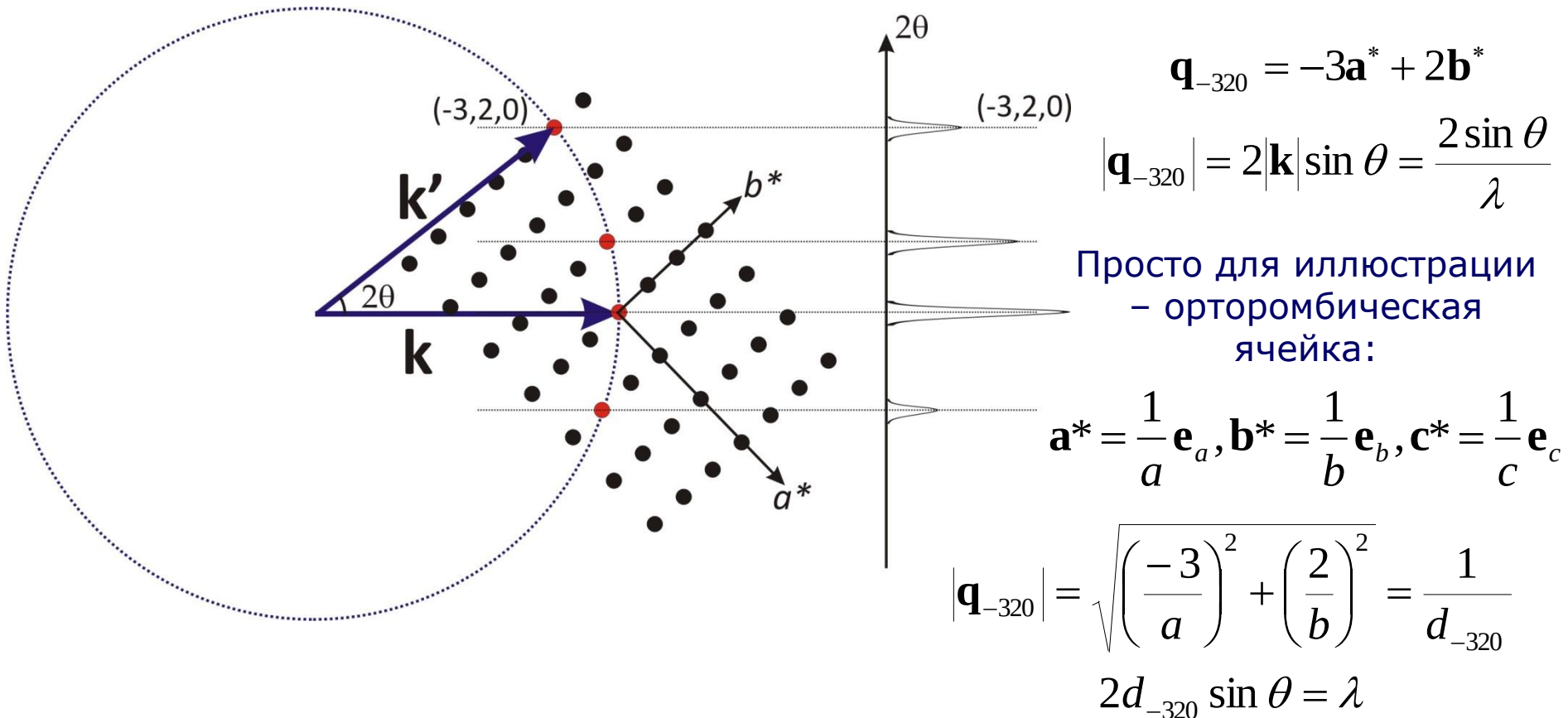
Дифракционный вектор  $\mathbf{q}$  может быть любым – мы можем зарегистрировать рассеяние в любом направлении.



Но вот интенсивность для идеального кристалла будет нулевой везде, кроме точек, для которых  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_{hkl}$ . Для аperiodического объекта интенсивность может быть отлична от нуля везде

## 0.6 И в качестве завершения...

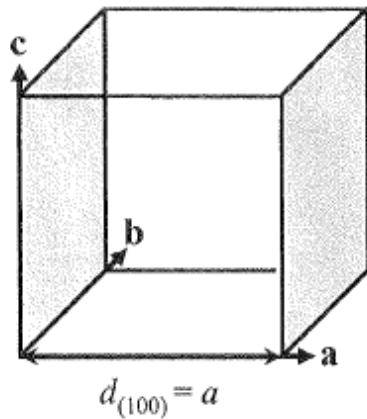
И, чтобы уж два раза не вспоминать:



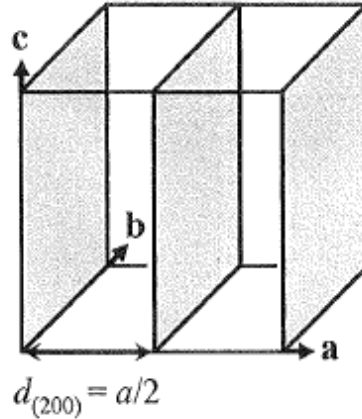
Обратите внимание – ориентация вектора  $\mathbf{q}_{hkl}$  зависит от положения кристалла, его модуль (а, значит, и межплоскостное  $d$ ) – нет. Это нам очень поможет потом.

## 0.7 Обратное пространство – пространство плоскостей.

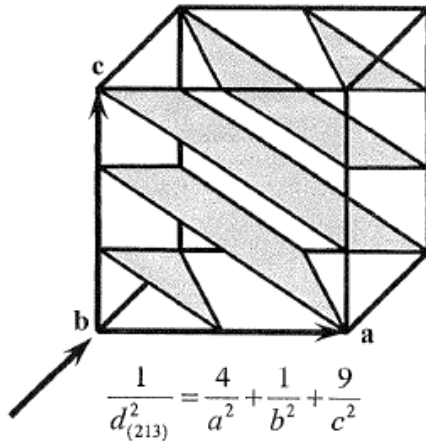
Кристаллографические плоскости – параллельные плоскости, пересекающие все(!) узлы кристаллической решетки



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

## 0.8 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:

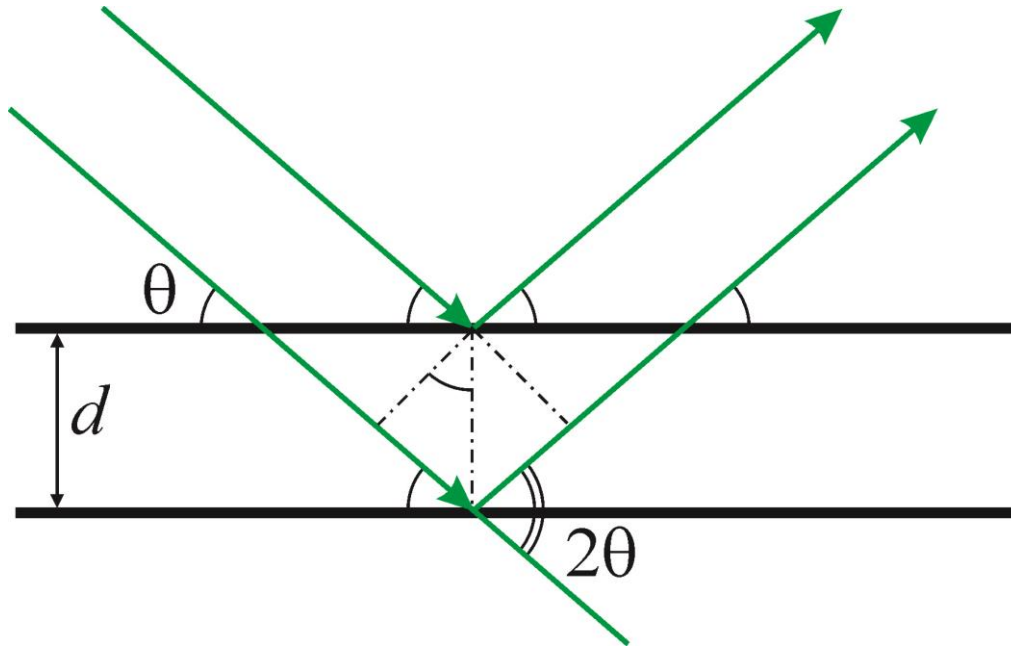
$$\begin{aligned} a^* &= (1/a, 0, 0) \\ b^* &= (0, 1/a, 0) \\ c^* &= (0, 0, 1/a) \end{aligned} \quad \begin{aligned} d_{hkl}^* &= (h^2|a^*|^2 + k^2|b^*|^2 + l^2|c^*|^2)^{1/2} = \\ &= ([h^2 + k^2 + l^2]/a^2)^{1/2} = (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}/a \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad d_{hkl} = a/(h^2 + k^2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

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

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

## 0.9 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:

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

## 0.10. Summary (intermediate)

---

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:

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

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

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

## 1.1 Структурная амплитуда

---

Но мы как-то ничего не сказали про коэффициенты  $f_{hkl}$

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

Давайте для начала переименуем их в  $F_{hkl}$  (почему нет?)

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

Это же были коэффициенты ряда Фурье:

$$f_h = \frac{1}{a} \int_0^a g(x) e^{2\pi i k x} dx \Rightarrow F_{hkl} = \frac{1}{V_\Omega} \int_\Omega \rho(r) e^{2\pi i \mathbf{q}_{hkl} \mathbf{r}}$$

( $\Omega$  – элементарная ячейка)

Как там с моделью невзаимодействующих атомов?

## 1.1 Структурная амплитуда

---

Для системы невзаимодействующих атомов:

$$F(\mathbf{q}) = \sum_j e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} F_{atom}^j(|\mathbf{q}|)$$

Теперь мы просто включаем атомы в пределах элементарной ячейки:

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

То есть, в окончательном варианте:

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

Теперь мы можем полностью охарактеризовать рассеивающий фактор кристалла

## 1.1 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  $\rho(r)$  в результате химических взаимодействий
2. Тепловое движение атомов в кристалле
3. Наличие неупорядоченных 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)

## 1.2. 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  $t(\mathbf{q})$ :

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

В самом простом варианте плотность вероятности сферически симметрична

$$t_j\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) = \exp\left(-8\pi^2 U_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

$U_j$  – дисперсия отклонения от положения равновесия

## 1.2. Atomic Displacement Parameters (APD's)

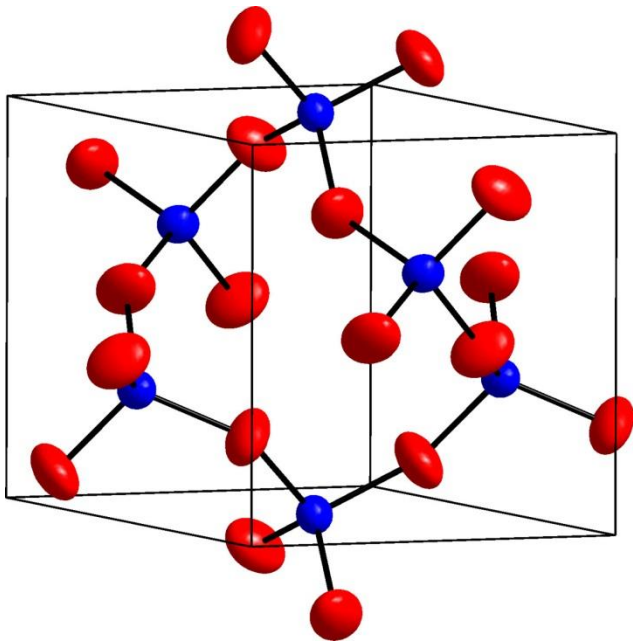
Параметр атомного смещения («тепловой параметр») –  $B$  или  $U$

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

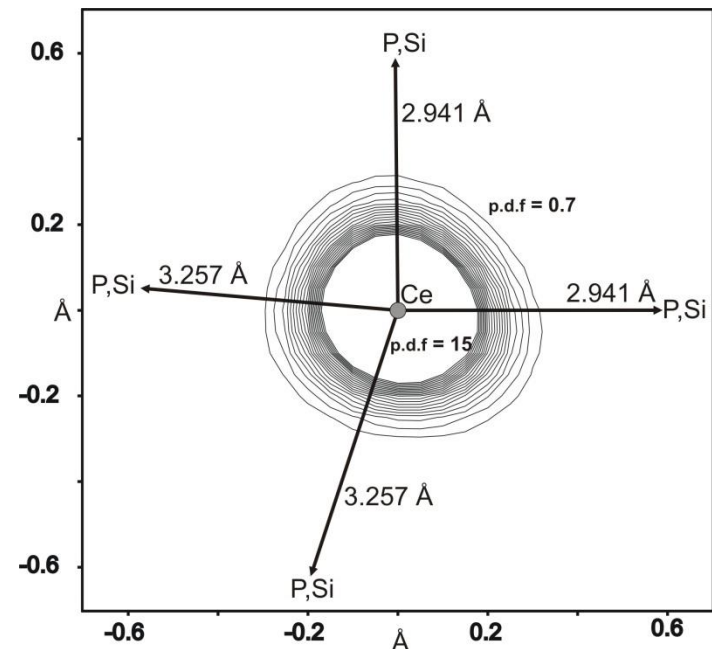
Также возможно использование анизотропного приближения:

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

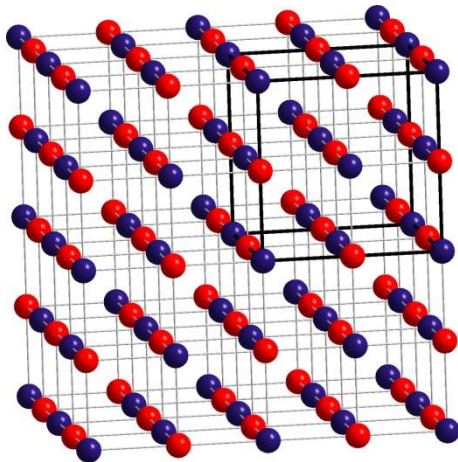
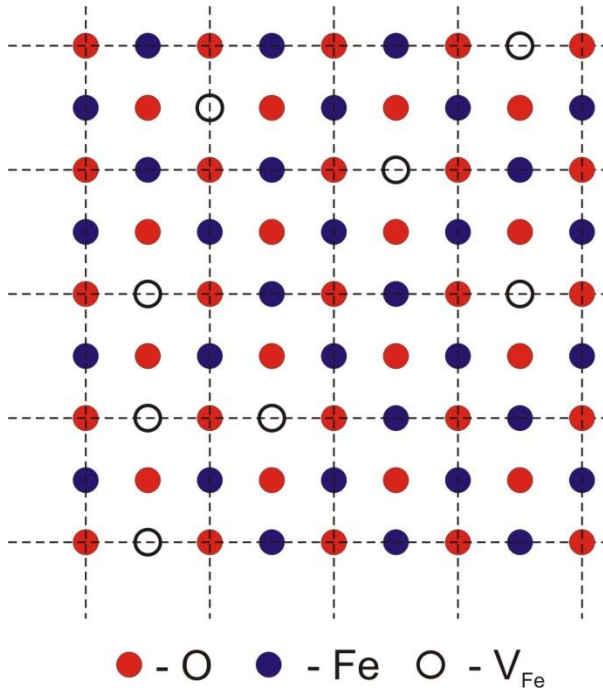
Эллипсоиды ( $P > 98\%$ ) для  $\text{SiO}_2$



Ангармоническое приближение



# 1.3. Заселенность



Вероятность присутствия атома в заданной позиции может быть меньше 1

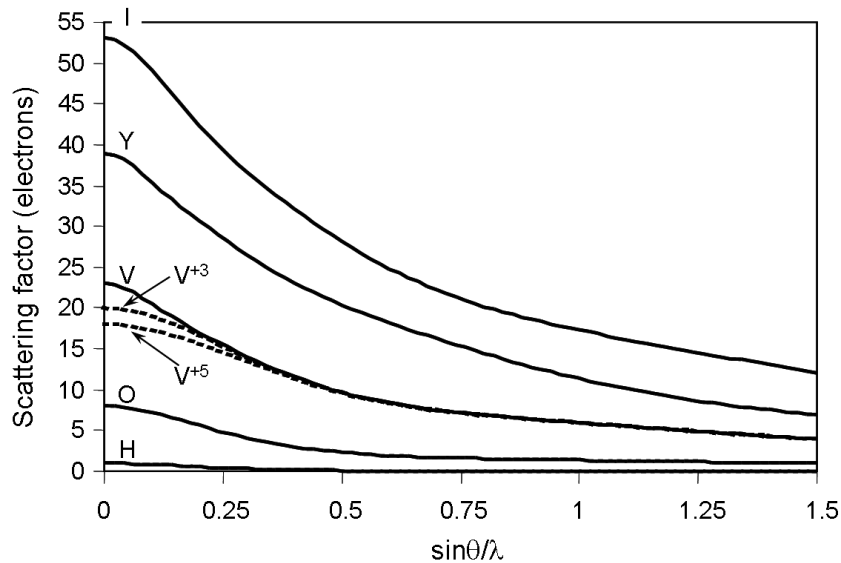
$$g_j < 1$$

1. Присутствие вакансий ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ).
2. Твердые растворы замещения ( $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Cl}$ )
3. Разупорядочение ( $\text{C}_{60}$ )
4. Существование разных структурных блоков ( $\text{La}_4(\text{P}_{1-x}[\text{C}_2]_x)_3$ ).

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

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

## 1.4. 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  $\lambda$ . 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  $\sim \lambda, \sim 1/Z$