



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

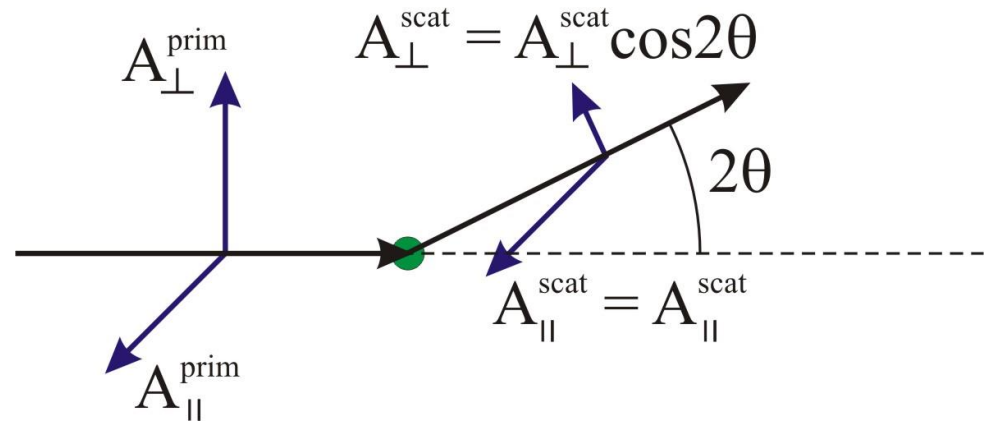
$$I_{hkl} \propto |A_{hkl}|^2 \propto |F_{hkl}|^2$$

Точечный участок dV рассеивает как (Томсоновское рассеяние):

$$\frac{d\varepsilon}{d\Omega} = I_0 \rho(\mathbf{r}) \left(\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

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

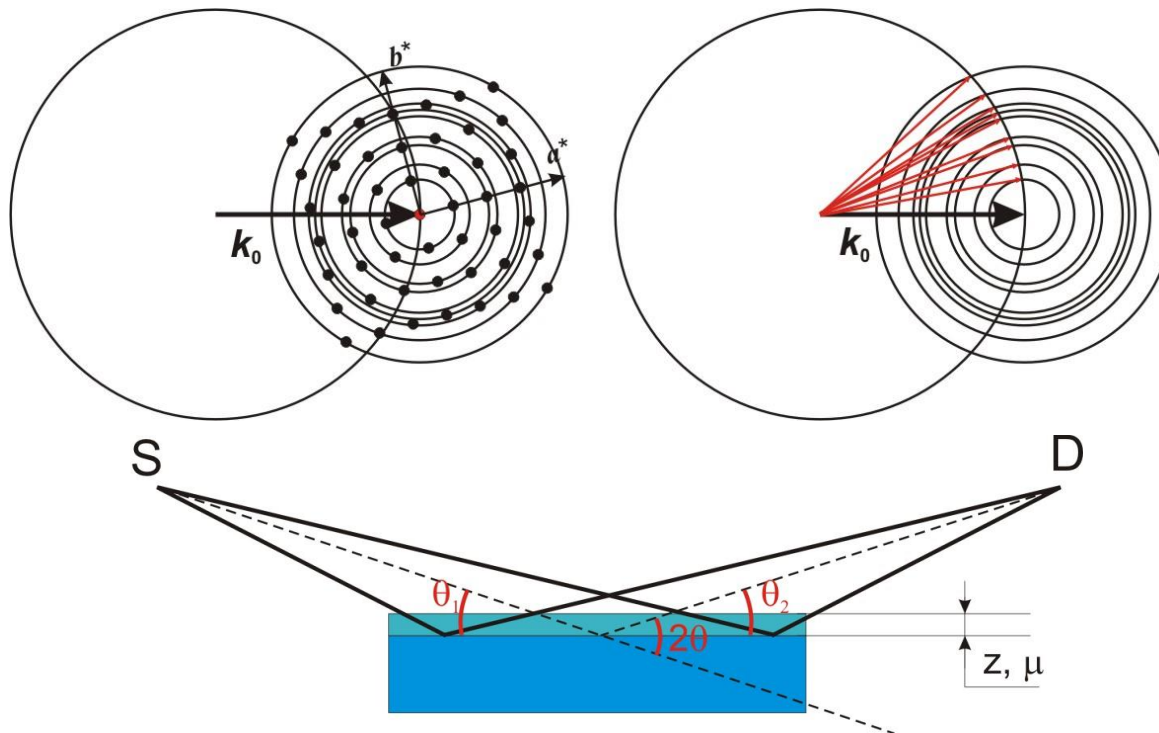
1.3 Порошковая дифрактограмма vs. монокристалл

Тогда

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

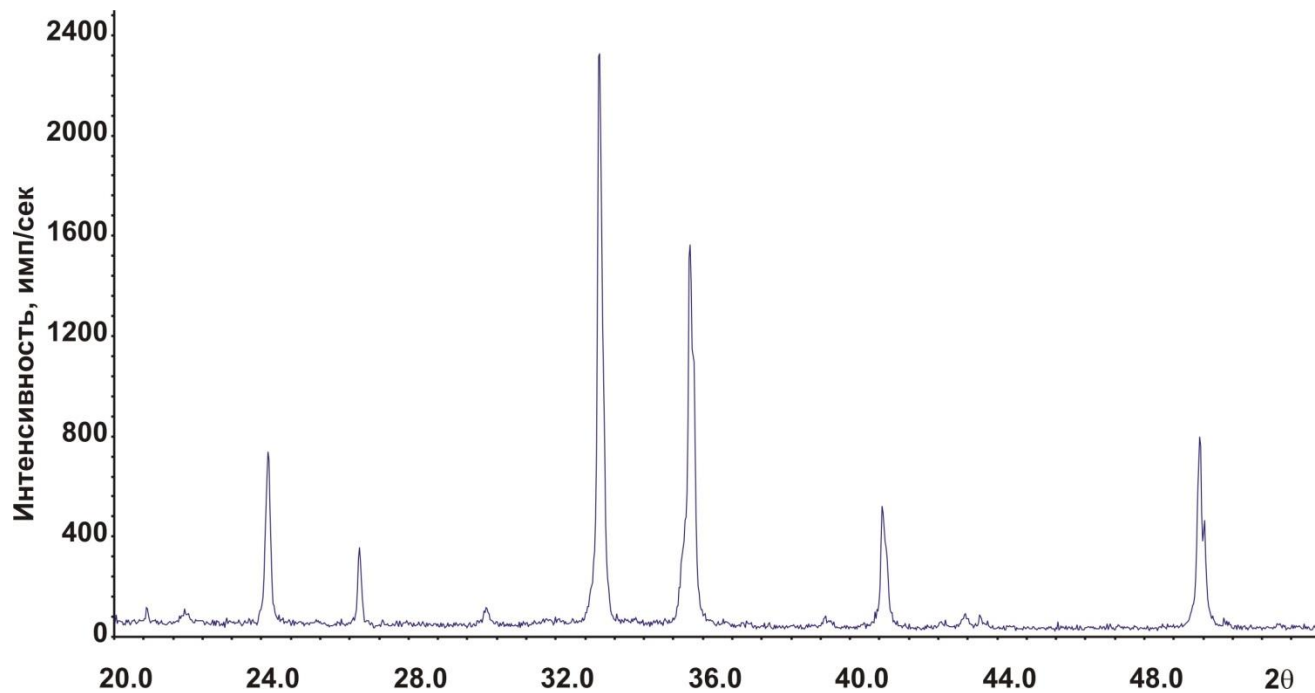
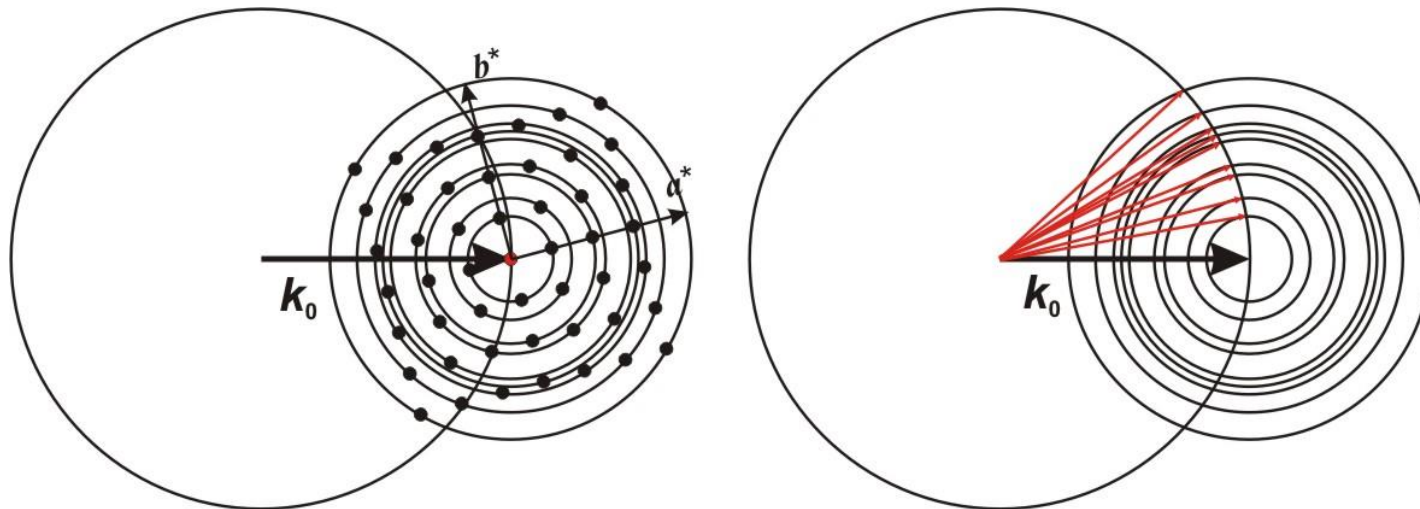
(параллельный мономатический пучок, непоглощающий бесконечный монокристалл, кинематическое приближение)

А что для порошковой дифрактограммы?



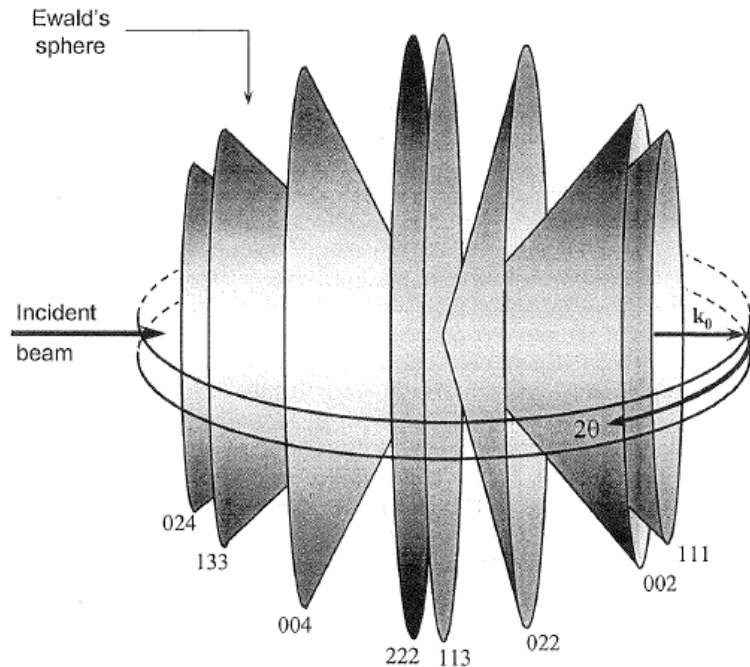
1. Много разориентированных кристаллитов
2. Поглощение в образце
3. Разные геометрии съемки
4. Неидеальный образец + неидеальный инструмент

1.3 Порошковая дифрактограмма vs. монокристалл



1.3 Порошковая дифрактограмма vs. монокристалл

Дифракция на порошке (много разупорядоченных монокристаллов).



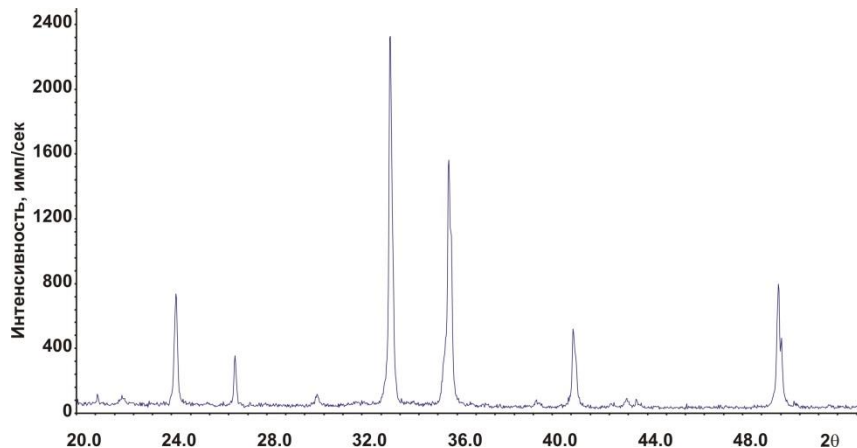
- 1D проекция 3D картины
- Нельзя определить вектор $\mathbf{q}(h,k,l)$.
- Можно исследовать $|\mathbf{q}_{hkl}|$

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

$\Downarrow$

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

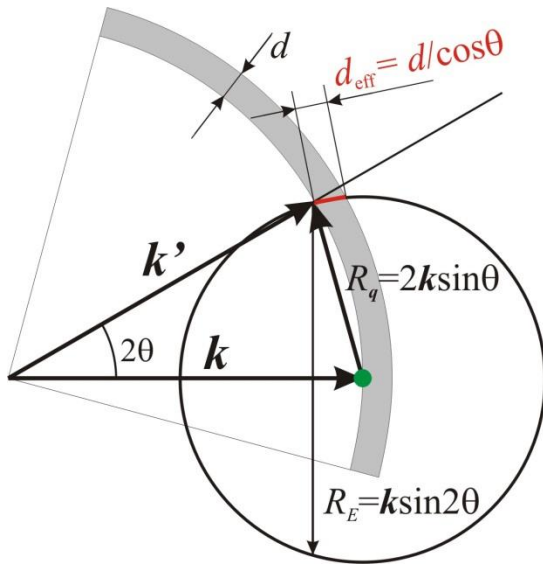
Как рассчитать
интенсивность рефлекса?



1.4 LPG-фактор.

LPG = Lorentz+Polarization+Geometry

1. Лоренц-фактор №1 (L)



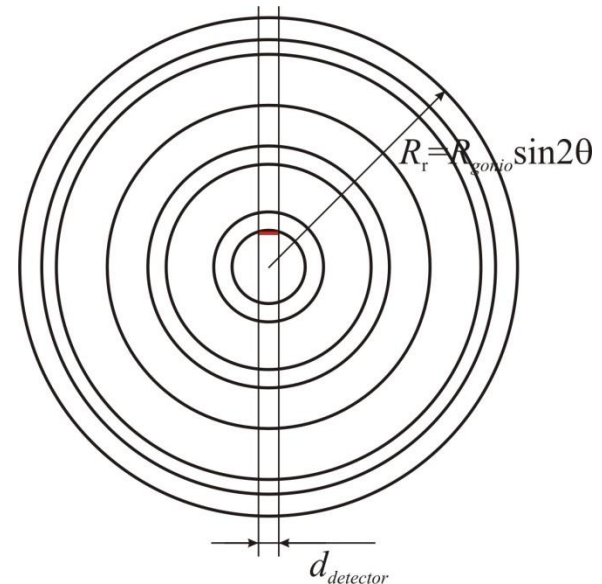
Плотность рефлексов на сферах падает с ростом 2θ . Вероятность пересечь сферу Эвальда:

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

1. Лоренц-фактор №2 (G)

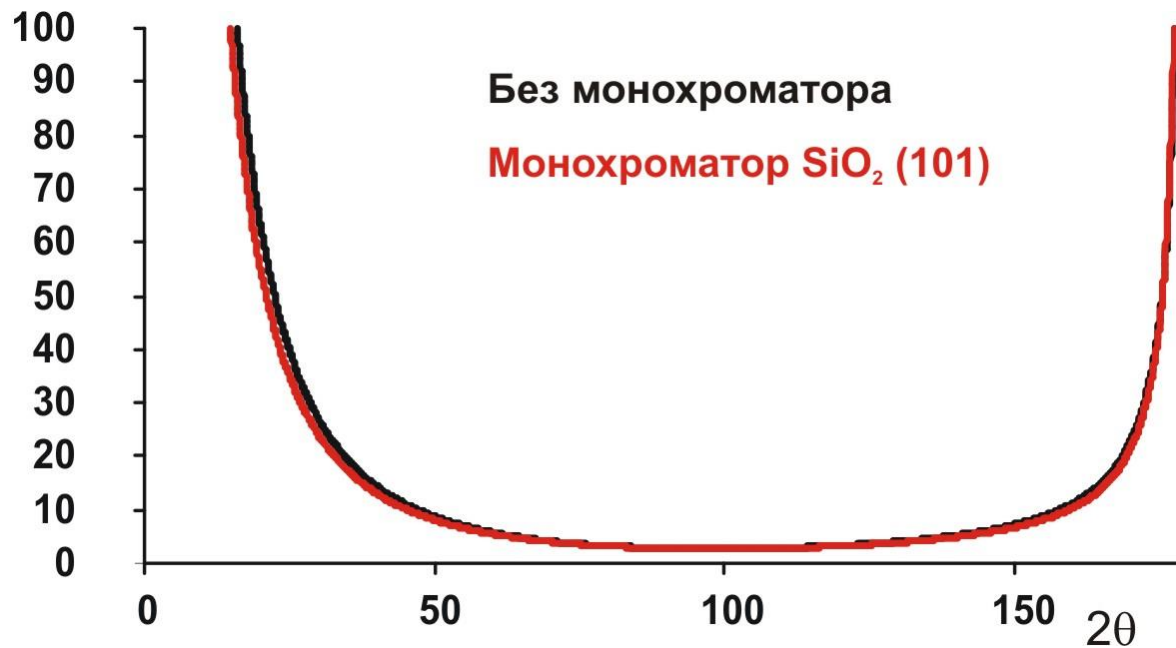
Окно детектора фиксированной длины пересекает кольца переменного радиуса

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



1.4 LPG-фактор.

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

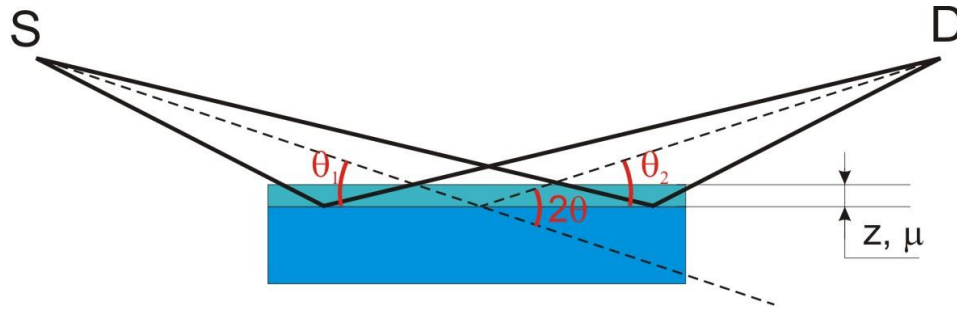


При работе с прецизионными данными наличие монохроматора учитывать обязательно!

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

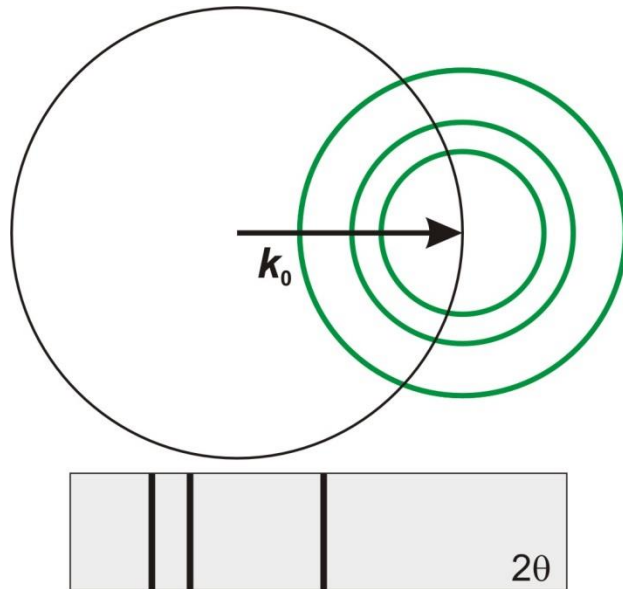
Интегрируем по толщине образца (0 – d):

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

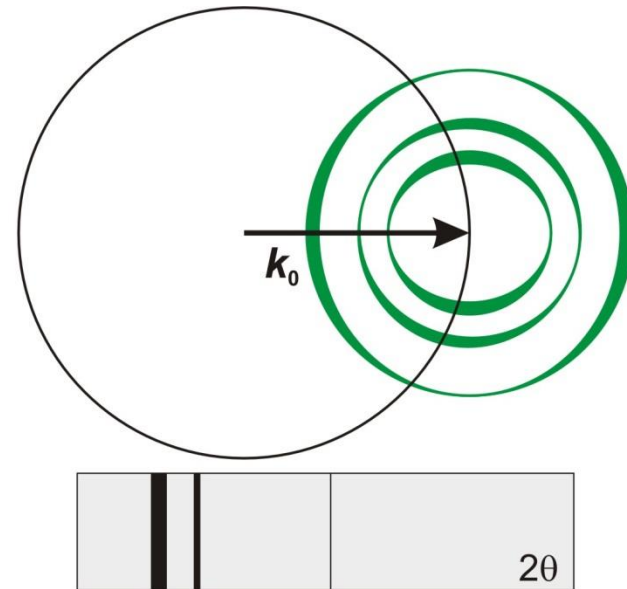
$$A = \frac{1}{2\mu}$$

1.6 Текстурирование

Текстуры нет



Присутствует текстурирование



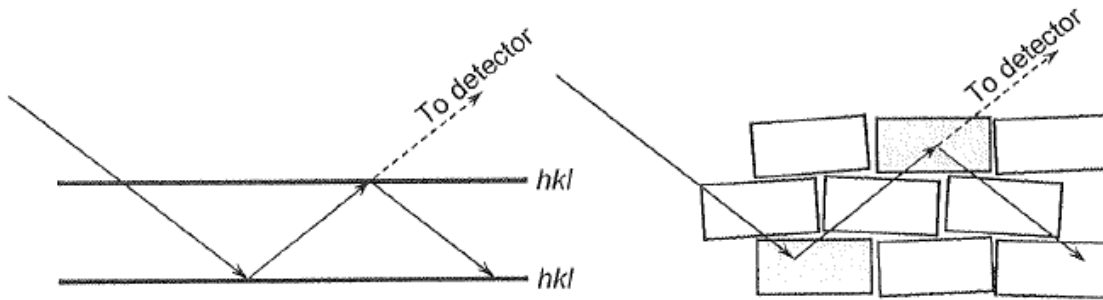
Для порошка обычно описывается феноменологически как:

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

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:

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

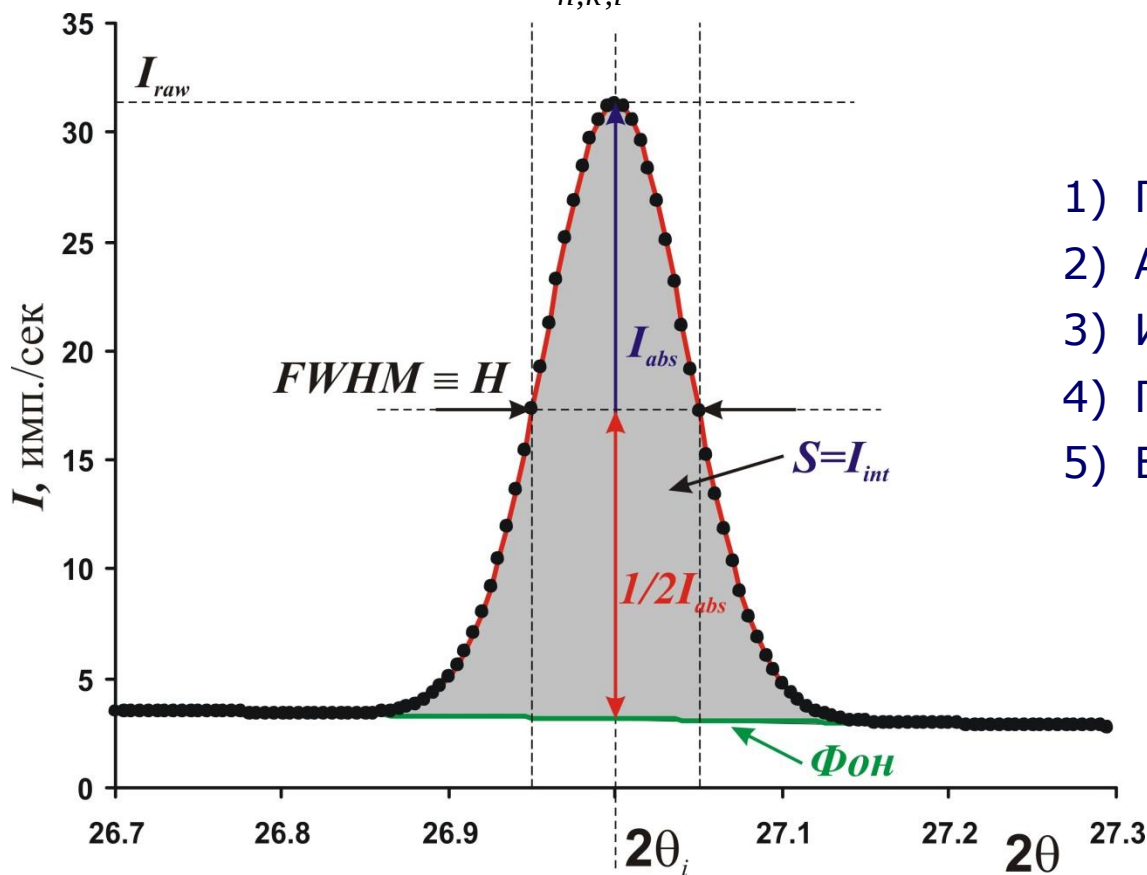
$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]}; \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{b} \cdot [\mathbf{c} \times \mathbf{a}]}; \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{c} \cdot [\mathbf{a} \times \mathbf{b}]}$$

Все это соответствует набору δ -функций в реальном пространстве

Но что же такое рефлекс?

2.2 Профильная функция

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

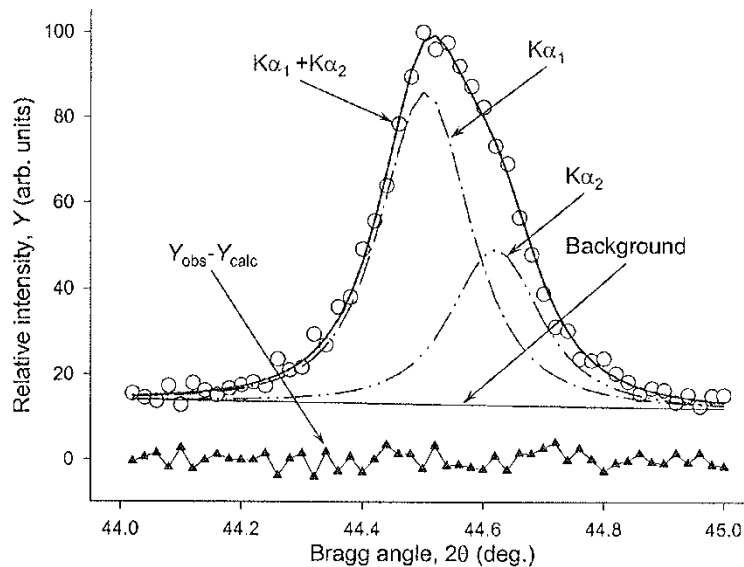


Основные параметры
рефлекса:

- 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.