

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

#### Спецкурс

# Физические основы рентгеновского дифракционного анализа

### Русаков Вячеслав Серафимович

Москва - 2025

### Материалы к Главе III. ОСНОВЫ КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

- §1. Основные положения кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей
- §2. Рассеяние рентгеновского излучения электроном (множитель Томсона и фактор поляризации)
- §3. Рассеяние монохроматического излучения на протяженном объекте. Фурье-трансформанта
- §4. Фурье-трансформанта электронной плотности атома (атомная амплитуда рассеяния)
- §5. Фурье-трансформанта дискретной совокупности (конфигурации) рассеивающих объектов
- §6. Фурье-трансформанта кристалла. Сумма Лауэ
- §7. Интерференционная функция Лауэ
  - 7.1. Условия Лауэ
  - 7.2. Закон Вульфа-Брэгга
  - 7.3. Построение Эвальда
  - 7.4. Связь размера и формы узла обратной решетки с размером и формой кристалла

### Материалы к Главе III. ОСНОВЫ КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

- §8. Фурье-трансформанта элементарной ячейки (структурная амплитуда). Погасания
  - 8.1. Примитивная элементарная ячейка (решетка Браве)
  - 8.2. Объемно-центрированная элементарная ячейка (решетка Браве)
  - 8.3. Гранецентрированная элементарная ячейка (решетка Браве)
  - 8.4. Базоцентрированная элементарная ячейка (решетка Браве)
- §9. Интенсивность рассеяния регулярными совокупностями атомов
  - 9.1. Требования к объекту исследования.
  - 9.2. Интегральная интенсивность брэгговского отражения.
    - 9.2.1. Кристаллические пластинки (схемы Брэгга и Лауэ). Геометрический фактор Лоренца *L*(9)
    - 9.2.2. Поликристаллический образец. Фактор повторяемости  $p_{hkl}$  и геометрический фактор Лоренца  $L(\vartheta)$
  - 9.3. Учет поглощения РИ в объекте. Фактор поглощения  $A(\vartheta)$
  - 9.4. Поправки на экстинкцию. Коэффициент вторичной экстинкции *g* и первичная экстинкция *E*<sub>*hkl*</sub>
  - 9.5. Влияние текстуры поликристаллич. образца. Текстурный фактор *T<sub>hkl</sub>*
  - 9.6. Влияние искажений кристаллической структуры. Тепловое диффузное рассеяние. Фактор Дебая-Валлера  $e^{-2W(\vartheta)}$
  - 9.7. Общая формула структурного анализа

### §1. Основные положения кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей

- **1.** Рассеяние первичного рентгеновского излучения (РИ) упругое рассеяние ( $k \neq k_0$ ,  $k = k_0$ ,  $\lambda = \lambda_0$ ).
- 2. Рассеяние первичного РИ однократное рассеяние: рассеянная волна выходит из кристалла без многократного рассеяния из-за малой толщины кристалла или кристалликов в поликристалле, или блоков в мозаичном кристалле ( $\delta \varphi < \sim 0.2^{\circ}$ )  $< 10^{-4} \div 10^{-3}$ см ( $< 1 \div 10$ мкм).
- 3. Интенсивность падающей волны РИ при распространении в кристалле не уменьшается амплитуда рассеянных волн гораздо меньше амплитуды падающей волны (пренебрегаем упругим рассеянием и неупругими процессами поглощением).
- 4. Скорость рентгеновских волн равна скорости света в вакууме (пренебрегаем дисперсией:  $\omega(\sim 10^{19} c^{-1}) \gg \omega_0(\sim 10^{15} c^{-1}); 1 n \sim 10^{-6}).$
- 5. Неупругие взаимодействия РИ (фото- и Комптон-эффекты) вместе со вторичными процессами (характеристическим излучением и Ожеэффектами), меняя состояние электронной системы, не вносят существенных возмущений в упругое рассеяние (в том числе в распределение электронной плотности).
- 6. Рассеянием РИ ядром (протонами) можно пренебречь  $(m_{\rm n}, m_{\rm p} \gg m_{\rm e}).$

## §1. Основные положения кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей

- 7. Первичное РИ плоские монохроматич. волны (расстояние рассеивающего объекта от источника r значительно превышает поперечные размеры источника  $L_s$  и кристаллита  $L_0: L_0 \ll 2\sqrt{\lambda r} \sim 10$  мкм,  $\frac{\lambda r}{L_s} > L_0 \Rightarrow r \gg L_s, L_0$ (используются **щели Соллера** – набор близко расположенных параллельных тонких металлических пластинок с высокой поглощающей способностью):  $\underline{E(t,r)} = E_0 e^{i(\omega t - k_0 \cdot r + \varphi_0)} = E_0 e^{i\varphi_0} e^{-ik_0 \cdot r} e^{i\omega t} = A_0 e^{-ik_0 \cdot r} e^{i\omega t} = \underline{A(r)} e^{i\omega t}.$ Здесь:  $E_0$  и  $A(r) = A_0 e^{-ik_0 \cdot r}$  – амплитуда и комплексная амплитуда напряженности E(t,r) электрического поля волны;  $\omega$  – частота колебаний,  $k_0 = k_0 s_0$  – волновой вектор,  $|s_0| = 1$ ;  $k_0 = |k_0| = 2\pi/\lambda_0$  – волновое число. 8. Рассеянные волны – сферические монохроматич. волны (расстояние от
  - <u>рассеивающего центра</u> до точки наблюдения *R* гораздо больше размеров рассеивающего центра  $R \gg l_{o}$ ):

$$\underline{E(t,R)} = \frac{E_0}{R} e^{i(\omega t - kR + \varphi_0)} = \frac{E_0 e^{i\varphi_0} e^{-ikR}}{R} e^{i\omega t} = A_0 \frac{e^{-ikR}}{R} e^{i\omega t} = \underline{A(R)} e^{i\omega t},$$
  
где  $A(R) = A_0 \frac{e^{-ikR}}{R}$  – комплексная амплитуда и  $k = 2\pi/\lambda$  – волновое число рассеянной волны.

## §1. Основные положения кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей

<u>При рассеянии РИ атомом</u>, согласно классической теории, будем предполагать следующее.

1. Электроны атома распределены в объеме, линейные размеры которого l сравнимы с размерами атома  $l_{at}$  и с длиной волны падающего излучения:  $l \sim l_{at} \sim \lambda_0$  (~1Å) (надо рассматривать рассеяние на электроне).

**2. Каждый электрон** столь слабо связан в атоме, что **рассеивает как** свободный электрон (сила, действующая на электрон со стороны падающего излучения, значительно больше сил связи электрона в атоме).

3. Частота падающего излучения гораздо больше частоты собственных колебаний электронов в атоме:  $\omega(\sim 10^{19} c^{-1}) \gg \omega_0(\sim 10^{15} c^{-1})$  (период орбитального движения электрона гораздо больше периода колебаний падающего излучения).

В результате этих предположений можно утверждать следующее.

**1. В направлении падения амплитуда рассеянной волны будет в** *Z* **раз больше амплитуды волны, рассеянной одним электроном** (многоволновая интерференция: нет разности хода между волнами, рассеянными различными покоящимися электронами атома, волна первичного излучения плоская; изменение фазы при рассеянии различными электронами атома одинаково: *π*).

**2. В направлении под углом к направлению падающего излучения** возникнет разность хода между волнами, рассеянными различными электронами атома; в результате их интерференции **амплитуда результирующей волны будет уменьшаться с увеличением угла**.

Электрон (q = -e) – элементарный рассеиватель, линейные размеры которого гораздо меньше длины волны РИ:  $l(< 10^{-8}\text{\AA}) << \lambda$  (~1Å). В случае монохроматических плоских волн –  $E_0(t, r) = A_0(r)e^{i\omega t}$ :  $m\ddot{\mathbf{x}} = -k\mathbf{x} - \gamma \dot{\mathbf{x}} + q\mathbf{A}_0(\mathbf{r})e^{i\omega t}, \qquad \ddot{\mathbf{x}} + 2\delta \dot{\mathbf{x}} + \omega_0^2 \mathbf{x} = \frac{q}{m}\mathbf{A}_0(\mathbf{r})e^{i\omega t}.$ Здесь: k – коэффициент упругой связи,  $\gamma$  – коэфф. трения,  $\delta = \frac{\gamma}{2m}$  – коэфф. затухания,  $\omega_0 = \sqrt{k/m}$  – частота собственных колебаний электрона в атоме. Ищем решение в комплексной форме –  $x(t, r) = x_0(r)e^{i\omega t}$ :  $\boldsymbol{x}_0(\boldsymbol{r}) = \frac{q}{m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i2\delta\omega} \boldsymbol{A}_0(\boldsymbol{r}),$  $\underline{\ddot{x}(t,r)} = -\omega^2 x_0(r) = \frac{q}{m} \cdot \frac{-\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i2\delta\omega} A_0(r) e^{i\omega t} = \frac{q}{m} f_\omega E_0(t,r),$ 

где *f*<sub>*w*</sub> – дисперсионный множитель:

$$f_{\omega} = \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2 - i2\delta\omega}$$

Для свободного (слабо связанного:  $\omega_0 \ll \omega, \delta \ll \omega$ ) электрона  $f_\omega \cong 1$ .

В соответствии с электромагнитной теорией Максвелла – любая заряженная частица, движущаяся с ускорением, становится источником электромагнитного излучения.

Напряженность электрического поля излучения ускоренно движущейся точечной заряженной частицы (электрона с q = -e) равна (CGS) (s = k/k):

На рисунке изображены **локальные оси** для p и  $\ddot{p}$ , а также  $E_0$  и  $E_e$  !



 $E_e \perp s; E_e \in (E_0, s);$  $2\vartheta = \widehat{s_0s} -$ угол рассеяния. Для линейно поляризованной волны в проекциях на локальные оси  $E_0$  и  $E_e$  (см. рис.):

$$E_e(t,R) = -\frac{e^2}{mc^2} f_\omega \frac{e^{-ikR}}{R} E_0(t,r) \sin\varphi,$$

$$A_e(R) = -\frac{e^2}{mc^2} f_\omega \frac{e^{-\iota\kappa R}}{R} A_0(\mathbf{r}) \sin \varphi,$$

$$A_e(R) = A_{e0} \frac{e^{-ikR}}{R} = b_s A_0(r) \frac{e^{-ikR}}{R},$$

где  $b_s \equiv \frac{A_{e0}}{A_0(r)} = -\frac{e^2}{mc^2} f_\omega \sin \varphi$  – рассеивающая способность рассеивающего центра (электрона), отношение комплексных амплитуд рассеянной сферической и падающей плоской волн (длина рассеяния  $b_s - [b_s] = c_M$ ). Классический радиус электрона (радиус Лоренца):  $\frac{e^2}{mc^2} \sim 2.8 \cdot 10^{-13}$  см.

$$E_{0}(t, \mathbf{r}) = E_{0}e^{i(\omega t - \mathbf{k}_{0} \cdot \mathbf{r} + \varphi_{0})} = E_{0}e^{i\varphi_{0}}e^{-i\mathbf{k}_{0} \cdot \mathbf{r}}e^{i\omega t} = A_{0}e^{-i\mathbf{k}_{0} \cdot \mathbf{r}}e^{i\omega t} = A_{0}(\mathbf{r})e^{i\omega t}.$$

$$E_{e}(t, R) = \frac{E_{e0}}{R}e^{i(\omega t - kR + \varphi_{e0})} = \frac{E_{e0}e^{i\varphi_{e0}}}{R}e^{i(\omega t - kR)} = A_{e0}\frac{e^{-ikR}}{R}e^{i\omega t} = A_{e}(R)e^{i\omega t}.$$



Рассмотрим два случая: 1. Вектор электрического поля Е0 РИ лежит в плос-

$$\pi \qquad E_{e\parallel} \qquad S \qquad \text{KOC}$$

$$E_{0\parallel}, E_{e\parallel} \in (s_0, s) \qquad \varphi \qquad 2\vartheta \qquad s_0 \qquad 2\vartheta \qquad s_0 \qquad 2 \text{Bere}$$

 $2\vartheta = \widehat{s_0s}$  – угол рассеяния.



кости 
$$(\mathbf{s}, \mathbf{s}_0) - \varphi = \pi/2 - 2\vartheta$$
 ( $\pi$ -поляризация):  
 $I_{e\parallel} = I_{0\parallel} \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 |f_{\omega}|^2 \frac{1}{R^2} \cos^2 2\vartheta$ .  
Вектор электрического поля  $\mathbf{E}_0$  РИ перпендикулярен плоскости  $(\mathbf{s}, \mathbf{s}_0) - \varphi = \pi/2$  ( $\sigma$ -поляризация):  
 $I_{e\perp} = I_{0\perp} \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 |f_{\omega}|^2 \frac{1}{R^2}$ .

При естественной поляризации –  $I_{0\parallel} = I_{0\perp} = I_0/2$ :

$$I_e = I_{e\parallel} + I_{e\perp} = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 |f_{\omega}|^2 \frac{1}{R^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2}.$$

 $P(2\vartheta) = \frac{1+\cos^2 2\vartheta}{2}$  – фактор поляризации.

индикатриса рассеяния, пространственная диаграмма зависимости интенсивности рассеянного электроном РИ от телесного угла рассеяния –  $I_e(\Omega)$ .

#### Фактор поляризации при использовании кристалла-монохроматора

*I*<sub>0</sub>, *I*<sub>γ</sub> и *I* – интенсивности падающей, отраженных от кристалла и образца лучей с поляризациями вдоль (∥) и перпендикулярно (⊥) плоскости падения (*s*<sub>0</sub>, *n*<sub>γ</sub>),
 *R*<sub>γ</sub> и *R* – коэффициенты отражения (по энергии) от кристалла и объекта.

$$I_{\gamma\perp} = \frac{I_0}{2} R_{\gamma}, \ I_{\gamma\parallel} = \frac{I_0}{2} R_{\gamma} \cos^2 2\alpha, \quad I_{\perp} = I_{\gamma\perp} R, \ I_{\parallel} = I_{\gamma\parallel} R \cos^2 2\vartheta;$$

$$I_{\gamma\perp} = I_{\gamma\perp} + I_{\gamma\parallel} = I_0 \frac{R_{\gamma}}{2} (1 + \cos^2 2\alpha),$$

$$I_{\perp} = I_{\perp} + I_{\parallel} = I_0 \frac{R_{\gamma} R}{2} (1 + \cos^2 2\alpha),$$

$$I = I_{\perp} + I_{\parallel} = I_0 \frac{R_{\gamma} R}{2} (1 + \cos^2 2\alpha),$$

$$I = I_{\perp} + I_{\parallel} = I_0 \frac{R_{\gamma} R}{2} (1 + \cos^2 2\alpha),$$

$$I = I_{\perp} + I_{\parallel} = I_0 \frac{R_{\gamma} R}{2} (1 + \cos^2 2\alpha),$$

$$I = I_{\perp} + I_{\parallel} = I_0 \frac{R_{\gamma} R}{2} (1 + \cos^2 2\alpha),$$

$$I = I_{\perp} + I_{\parallel} = I_0 \frac{R_{\gamma} R}{2} (1 + \cos^2 2\alpha),$$

$$I = I_{\perp} + I_{\parallel} = I_0 \frac{R_{\gamma} R}{2} (1 + \cos^2 2\alpha),$$

$$I = I_{\perp} + I_{\parallel} = I_0 \frac{R_{\gamma} R}{2} (1 + \cos^2 2\alpha),$$

$$I = I_{\perp} + I_{\parallel} = I_0 \frac{R_{\gamma} R}{2} (1 + \cos^2 2\alpha),$$

$$I = I_{\perp} + I_{\parallel} = I_0 \frac{R_{\gamma} R}{2} (1 + \cos^2 2\alpha),$$

$$I = I_{\perp} + I_{\parallel} = I_0 \frac{R_{\gamma} R}{2} (1 + \cos^2 2\alpha),$$

$$I = I_{\perp} + I_{\parallel} = I_0 \frac{R_{\gamma} R}{2} (1 + \cos^2 2\alpha),$$

$$I = I_{\perp} + I_{\parallel} = I_0 \frac{R_{\gamma} R}{2} (1 + \cos^2 2\alpha),$$

$$I = I_{\perp} + I_{\parallel} = I_0 \frac{R_{\gamma} R}{2} (1 + \cos^2 2\alpha),$$

$$I = I_{\perp} + I_{\parallel} = I_0 \frac{R_{\gamma} R}{2} (1 + \cos^2 2\alpha),$$

$$I = I_{\perp} + I_{\parallel} = I_0 \frac{R_{\gamma} R}{2} (1 + \cos^2 2\alpha),$$

$$I = I_{\perp} + I_{\parallel} = I_0 \frac{R_{\gamma} R}{2} (1 + \cos^2 2\alpha),$$

$$I = I_{\perp} + I_{\parallel} = I_0 \frac{R_{\gamma} R}{2} (1 + \cos^2 2\alpha),$$

$$I = I_{\perp} + I_{\parallel} = I_0 \frac{R_{\gamma} R}{2} (1 + \cos^2 2\alpha),$$

$$I = I_{\perp} + I_{\parallel} = I_0 \frac{R_{\gamma} R}{2} (1 + \cos^2 2\alpha),$$

Кристалл-монохроматор

 $E_0$ 

Схема хода рентгеновских лучей при съемке с кристалл-монохроматором;  $n_{\gamma}, n, s_0, s_{\gamma}, s$  – в одной плоскости.

#### Фактор поляризации:

$$P(2\vartheta) = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\vartheta}{1 + \cos^2 2\alpha}.$$

Полный поток энергии, рассеянной одним электроном:

$$J = \oint_{S} I_e dS = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 |f_{\omega}|^2 \frac{1}{R^2} \oint_{S} \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2} dS = I_0 \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 |f_{\omega}|^2.$$
  

$$\int_{S} dS = \int_{I_0} \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 |f_{\omega}|^2 - \text{полное сечение рассеяния электроном.}$$
  
Численные оценки величин:

 $(m_{\rm e} \cong 9.1 \cdot 10^{-28}$  г,  $e \cong 4.8 \cdot 10^{-10}$  (CGSE),  $c \cong 3 \cdot 10^{10}$  см/с) Радиус атома:  $r_{\rm a} \cong 1.5 \cdot 10^{-8}$  см.

Объем, приходящийся на атом в твердом теле:  $V_a \cong (2r_a)^3 \cong 27 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ . Облучаемые поверхность:  $S_{\exp} \cong 1 \text{ см}^2$ , глубина:  $d \cong 10 \text{ мкм} = 10^{-3} \text{ см}$ , объем:  $V_{\exp} \cong 10^{-3} \text{ см}^3$ . Число облучаемых атомов:  $n = V_{\exp} / V_a \cong 4 \cdot 10^{19}$ .

Число электронов в атоме:  $Z \in (1 \div 100)$ . Число облучаемых электронов:  $nZ \cong 4 \cdot 10^{19} Z$ .

Множитель Томсона (квадрат радиуса Лоренца ):  $\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \cong 8 \cdot 10^{-26}$ см<sup>2</sup>.

Доля рассеянной энергии электронами (коэффициент рассеяния):

$$\underline{K_s} = \frac{J}{I_0 S_{\exp}} = \frac{8\pi}{3S_{\exp}} \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 nZ \cong \frac{8 \cdot 3.14}{3 \cdot 1} 8 \cdot 10^{-26} \cdot 4 \cdot 10^{19} Z \cong 3 \cdot 10^{-5} Z \cong (10^{-5} \div 10^{-3})!$$



### Джеймс Клерк Максвелл

(13.06.1831 — 05.11.1879) Британский (шотландский) физик, математик и механик

Заложил основы современной классической электродинамики (уравнения Максвелла), предсказал электромагнитные волны, электромагнитную природу света, давление света. Один из основателей кинетической теории газов. Ввёл в физику статистические представления, показал статистическую природу второго начала термодинамики.



### Хе́ндрик А́нтон Ло́ренц

(18.07.1853 — 04.02.1928) Нидерландский физик-теоретик

Создал классическую электронную теорию. Разработал теорию дисперсии света. Развил электродинамику движущихся сред. Объяснил ряд магнитооптических явлений.

Нобелевская премия по физике совместно с Питером Зееманом (1902 г.) «В знак признания исключительных услуг, которые они оказали науке своими исследованиями влияния магнетизма на явления излучения».



#### Сэр Джо́зеф Джон То́мсон (18.12.1856 — 30.08.1940) Английский физик

Экспериментально открыл электрон (1897 г.) и определил его заряд (1898 г.). Разработал теорию движения электрона в магнитном и электрическом полях.

Нобелевская премия по физике (1906 г.) «За исследования прохождения электричества через газы».

 $A_0(r) = A_0 e^{-ik_0 \cdot r}$  – комплексная амплитуда падающей плоской волны в т. В.  $R_{\rm B} = R - r; R_{\rm B} \sim R \gg r,$  $k = k_0$ ,  $\lambda = \lambda_0$  – упругое рассеяние,  $k_0 = k_0 s_0$ ,  $R_{\rm B} = \sqrt{R^2 - 2\mathbf{R} \cdot \mathbf{r} + r^2} \cong R - \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}.$ **R**<sub>B</sub>  $\mathbf{k} = k\mathbf{s}$ . рассеивающих центров –  $[\rho(r)] = c M^{-3}$ ;  $\hat{R} = Rs$  $\iiint_V \rho(\mathbf{r}) \mathrm{d}V_r = N_e$  – число рассеив. центров.  $S_0$ Комплексная амплитуда рассеянной сферич. волны в т. Р: **2**ϑ Рассеивающим центром в т. В:  $A_e(P) = b_s A_0(r) \frac{e^{-ikR_B}}{R_B}$ ,  $b_s \equiv \frac{A_{e0}}{A_s(r)} = -\frac{e^2}{mc^2} f_\omega \sin \varphi$  – рассеивающая способность рассеивающего центра (электрона). Объемом  $dV_r$ :  $dA(\mathbf{r}) = b_s A_0 e^{-i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \frac{e^{-i\mathbf{k}R_B}}{R_B} \rho(\mathbf{r}) dV_r \cong b_s A_0 e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}} \frac{e^{-i\mathbf{k}R}}{R_B} \rho(\mathbf{r}) dV_r$ .

Всем рассеивающим объектом:

$$A(\mathbf{P}) = \iiint_{V} \mathrm{d}A(\mathbf{r}) = b_{\mathbf{s}}A_{0} \frac{e^{-i\mathbf{k}R}}{R} \iiint_{V} \rho(\mathbf{r})e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_{0})\cdot\mathbf{r}} \mathrm{d}V_{\mathbf{r}} = A(\mathbf{k}-\mathbf{k}_{0}).$$



Поскольку  $\rho(r) = 0$  при  $r \notin V$  комплексную амплитуду представим в виде:

$$A(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0) = b_{\boldsymbol{s}}A_0 \frac{e^{-i\boldsymbol{k}R}}{R} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \rho(\boldsymbol{r})e^{2\pi i\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{r}} \mathrm{d}V_r = b_{\boldsymbol{s}}A_0 \frac{e^{-i\boldsymbol{k}R}}{R} \Phi(\boldsymbol{H}) = A(\boldsymbol{H}).$$

$$\Phi(H) \equiv \mathbb{F}(\rho(r)) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \rho(r)e^{2\pi i H \cdot r} dV_r,$$
  

$$\rho(r) = \mathbb{F}^{-1}(\Phi(H)) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \Phi(H)e^{-2\pi i H \cdot r} dV_H.$$
  

$$- \Phi y \text{pbe-tranccomposition} - \Phi y \text{pbe-compassion} - \Phi y \text{pbe-comp$$

Фурье-трансформанта в тригонометрической форме ( $e^{i\alpha} = \cos \alpha + i \sin \alpha$ ):  $\Phi(H) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \rho(r) \cos(2\pi H \cdot r) dV_r + i \iiint_{-\infty}^{+\infty} \rho(r) \sin(2\pi H \cdot r) dV_r = \Phi_c(H) + i\Phi_s(H).$ 

Фурье-трансформанта – комплексная величина (модуль  $|\Phi(H)|$ , фаза  $\alpha(H)$ ):

$$\Phi(\mathbf{H}) = |\Phi(\mathbf{H})|e^{i\alpha(\mathbf{H})}, \ |\Phi(\mathbf{H})| = \sqrt{\Phi_{\rm c}^2(\mathbf{H}) + \Phi_{\rm s}^2(\mathbf{H})},$$
  
$$\cos(\alpha(\mathbf{H})) = \Phi_{\rm c}(\mathbf{H})/|\Phi(\mathbf{H})|, \ \sin(\alpha(\mathbf{H})) = \Phi_{\rm s}(\mathbf{H})/|\Phi(\mathbf{H})|.$$

Свойства Фурье-трансформанты:

 $\Phi_{c}(-H) = \Phi_{c}(H), \Phi_{s}(-H) = -\Phi_{s}(H); \ \alpha(-H) = -\alpha(H); \ \Phi^{*}(H) = \Phi(-H).$ При  $\rho(-r) = \rho(r): \ \Phi_{s}(H) = 0; \quad При \ \rho(-r) = -\rho(r): \ \Phi_{c}(H) = 0.$ 

Функцию плотности  $\rho(\mathbf{r})$  можно восстановить, если знать Фурьетрансформанту  $\Phi(\mathbf{H})$  – ее модуль  $|\Phi(\mathbf{H})|$  и фазу  $\alpha(\mathbf{H})$  !!!

В обычном дифракционном эксперименте измеряется интенсивность картины рассеяния:

$$I(\mathbf{H}) = \frac{1}{2} |A(\mathbf{H})|^2 = I_0 \frac{|b_s|^2}{R^2} |\Phi(\mathbf{H})|^2,$$

где |Ф(*H*)|<sup>2</sup> – интерференционная функция протяженного объекта. Из такого эксперимента можно определить только модуль Фурьетрансформанты (спектральной функции) |Ф(*H*)|.

#### Важный итог

$$A(\mathbf{H}) = b_{\mathbf{s}} A_0 \frac{e^{-ikR}}{R} \Phi(\mathbf{H}), \qquad I(\mathbf{H}) = I_0 \frac{|b_{\mathbf{s}}|^2}{R^2} |\Phi(\mathbf{H})|^2.$$

**1.** Амплитуда рассеянного излучения A(H) пропорциональна:

- амплитуде  $A_0$  первичной плоской волны,
- рассеивающей способности  $b_s$  рассеивающих центров (электронов),
- Фурье-трансформанте  $\Phi(H)$  плотности рассеивающих центров  $\rho(r)$ .
- **2.** Фурье-трансформанта  $\Phi(H)$  взаимно однозначно связана с объемной плотностью рассеивающих центров (электронов)  $\rho(r)$ :

$$\Phi(\mathbf{H}) = \mathbb{F}(\rho(\mathbf{r})), \qquad \rho(\mathbf{r}) = \mathbb{F}^{-1}(\Phi(\mathbf{H})).$$

3. Полезные свойства Фурье-трансформанты:

$$\Phi^*(\boldsymbol{H}) = \Phi(-\boldsymbol{H});$$
  
$$\mathbb{F}(k_1\rho_1 + k_2\rho_2) = k_1\mathbb{F}(\rho_1) + k_2\mathbb{F}(\rho_2);$$

для операции свертки –  $\mathbb{F}(\rho_1 * \rho_2) = \mathbb{F}(\rho_1) \cdot \mathbb{F}(\rho_2), \quad \mathbb{F}(\rho_1 \cdot \rho_2) = \mathbb{F}(\rho_1) * \mathbb{F}(\rho_2).$ 

- **4.** Интенсивность рассеянного излучения I(H) пропорциональна:
  - интенсивности первичного пучка  $I_0$ ,
  - квадрату модуля рассеивающей способности рассеивающих центров  $|b_{s}|^{2}$ ,
  - интерференционной функции протяженного объекта  $|\Phi(H)|^2$ .

## §4. Фурье-трансформанта электронной плотности атома (атомная амплитуда рассеяния)

Фурье-трансформанта электронной плотности атома *f*(*H*) – атомная амплитуда рассеяния.

Рассмотрим <u>сферически симметричный атом</u>:  $\rho(r) = \rho(r)$ :  $+\infty 2\pi \pi$  $\underline{f(\mathbf{H})} \equiv \iiint_{-\infty} \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} dV_r = \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{0} \rho(r) e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} \cos \alpha r^2 \sin \alpha \, d\alpha \, d\beta \, dr = \mathbf{H} \mathbf{h} \mathbf{h} \mathbf{r}$  $+\infty \pi$  $= 2\pi \int_{0}^{\pi} \int_{0}^{\pi} e^{2\pi i Hr \cos \alpha} \sin \alpha \, d\alpha \, \rho(r) r^2 dr = \frac{\alpha}{2\pi i Hr \cos \alpha} \sin \alpha \, d\alpha \, \rho(r) r^2 dr =$  $= 4\pi \int \frac{\sin(2\pi Hr)}{2\pi Hr} \rho(r)r^2 dr =$ KI2T SI H $=\int \operatorname{sinc}(2\pi Hr) u(r) dr = f\left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right),$  $k_0/2\pi = s_0/\lambda$ 

где  $u(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$  – радиальная плотность распределения электронов,  $\int_{0}^{+\infty} u(r) dr = \int_{0}^{+\infty} 4\pi r^2 \rho(r) dr = Z; H = \frac{|\mathbf{k} - \mathbf{k}_0|}{2\pi} = \frac{|\mathbf{s} - \mathbf{s}_0|}{\lambda} = 2\frac{\sin \theta}{\lambda}.$ 

## §4. Фурье-трансформанта электронной плотности атома (атомная амплитуда рассеяния)

<u>Расчетные данные</u> атомных амплитуд рассеяния в научной литературе приводятся в виде зависимости  $f(\sin \vartheta/\lambda)$ .

Из-за трудностей аналитического. представления атомная амплитуда рассеяния представляется в виде аппроксимирующей функции (аппроксиманты):

$$f\left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right) = \sum_{k=1}^{4} a_k e^{-b_k \left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right)^2} + c$$

Численные значения коэффициентов  $a_k, b_k, (k = 1, 2, 3, 4)$  и *с* для различных химических элементов приведены в литературе.



$$f\left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right) \stackrel{\vartheta\to 0}{\Longrightarrow} \int_{0}^{+\infty} u(r) dr = Z,$$
$$f\left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right) \stackrel{\vartheta\to 0}{\Longrightarrow} \sum_{k=1}^{4} a_k + c = Z.$$

*Z* – число электронов в атоме (ионе);
Всего 8 независимых коэффициентов: {*a<sub>k</sub>*, *b<sub>k</sub>*}.

## §5. Фурье-трансформанта дискретной совокупности (конфигурации) рассеивающих объектов

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{m=1}^{M} \rho_m(\mathbf{r}_m), \mathbf{r} = \mathbf{R}_m + \mathbf{r}_m, \ \mathbf{R}_m - const_m, dV_r = dV_{r_m},$$

 $\boldsymbol{r}_m \notin V_m \to \rho_m(\boldsymbol{r}_m) = 0; \ m \neq n \to V_m \cap V_n = 0; \ \cup V_m = V.$ 



Фурье-трансформанта  $\Phi(H)$  дискретной (не пересекающейся) совокупности (конфигурации) рассеивающих объектов равна сумме их Фурье-трансформант  $\Phi_m(H)$ , умноженных на фазовые множители  $e^{2\pi i H \cdot R_m}$ , учитывающие их различное расположение в пространстве.

### §6. Фурье-трансформанта кристалла. Сумма Лауэ

Зададим положения элементарных ячеек векторами узлов пространственной решетки:

$$\boldsymbol{R}_{mnp} = m\boldsymbol{a} + n\boldsymbol{b} + p\boldsymbol{c},$$

где: *a*, *b*, *c* – векторный базис пространственной решетки;

$$m = 0, 1, 2, ..., M - 1; n = 0, 1, 2, ..., N - 1; p = 0, 1, 2, ..., P - 1;$$

*MNP* – число элементарных ячеек в кристалле;

v и V – объемы элементарной ячейки и кристалла: V = MNPv.

Запишем Фурье-трансформанту кристалла  $\Phi_{MNP}(H)$  как Фурьетрансформанту конфигурации составляющих его элементарных ячеек:

$$\underline{\Phi_{MNP}(\boldsymbol{H})} = \sum_{m,n,p=0}^{M,N,P;-1} F(\boldsymbol{H}) e^{2\pi i \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{R}_{mnp}} = F(\boldsymbol{H}) \sum_{m,n,p=0}^{M,N,P;-1} e^{2\pi i \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{R}_{mnp}} = \underline{F(\boldsymbol{H})} \varphi_{MNP}(\boldsymbol{H}),$$

где F(H) – Фурье-трансформанта (совокупности рассеивающих центров – электронов атомов) элементарной ячейки – структурная амплитуда рассеяния.

Сумма фазовых множителей для совокупности узлов пространственной решетки – сумма Лауэ:

$$\varphi_{MNP}(\boldsymbol{H}) = \sum_{m,n,p=0}^{M,N,P;-1} e^{2\pi i \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{R}_{mnp}} = \sum_{m,n,p=0}^{M,N,P;-1} e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_{0}) \cdot \boldsymbol{R}_{mnp}} \Rightarrow 24$$

### §6. Фурье-трансформанта кристалла. Сумма Лауэ

Введем новые переменные:

$$\psi_a \equiv \frac{(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0) \cdot \boldsymbol{a}}{2}$$
,  $\psi_b \equiv \frac{(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0) \cdot \boldsymbol{b}}{2}$ ,  $\psi_c \equiv \frac{(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0) \cdot \boldsymbol{a}}{2}$ 

Тогда Сумму Лауэ (сумму фазовых множителей для пространственной решетки) можно переписать в виде:

$$\Rightarrow \varphi_{MNP} (\mathbf{H}) = \sum_{\substack{m,n,p=0\\m,n,p=0}}^{M,N,P;-1} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_{0})\cdot\mathbf{R}_{mnp}} = \sum_{\substack{m,n,p=0\\m,n,p=0}}^{M,N,P;-1} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_{0})\cdot(m\mathbf{a}+n\mathbf{b}+p\mathbf{c})} = \\ = \sum_{\substack{m=0\\m=0}}^{M-1} e^{2im\psi_{a}} \sum_{\substack{n=0\\n=0}}^{N-1} e^{2in\psi_{b}} \sum_{\substack{p=0\\p=0}}^{P-1} e^{2ip\psi_{c}}; \ q_{a} = e^{2i\psi_{a}}, q_{b} = e^{2i\psi_{b}}, q_{c} = e^{2i\psi_{c}}. \\ \text{Воспользуемся суммой } S_{N} \text{ геометрической прогрессии } \{a_{n}\} \text{ из } N \text{ элементов:} \\ S_{N} \equiv \sum_{\substack{n=0\\n=0}}^{N-1} a_{n} = a_{0} \frac{1-q^{N}}{1-q}; \ \{a_{n} = a_{0}q^{n}\}, n = 0, 1, 2, ..., N-1. \end{cases}$$

В результате сумма Лауэ (сумма фазовых множителей для пространственной решетки) запишется в виде:

$$\varphi_{MNP}(\mathbf{H}) = \frac{1 - e^{2iM\psi_a}}{1 - e^{2i\psi_a}} \cdot \frac{1 - e^{2iN\psi_b}}{1 - e^{2i\psi_b}} \cdot \frac{1 - e^{2iP\psi_c}}{1 - e^{2i\psi_c}}.$$

### §7. Интерференционная функция Лауэ

Интенсивность рассеянного на кристалле РИ в точке наблюдения пропорциональна квадрату модуля Фурье-трансформанты кристалла – интерференционной функции кристалла  $|\Phi_{MNP}(H)|^2$ , равной произведению интерференционных функций элементарной ячейки  $|F(H)|^2$  и Лауэ  $|\varphi_{MNP}(H)|^2$ :

$$I_{MNP}(\boldsymbol{H}) = I_0 \frac{|b_s|^2}{R^2} |\Phi_{MNP}(\boldsymbol{H})|^2 = I_0 \frac{|b_s|^2}{R^2} |F(\boldsymbol{H})|^2 |\varphi_{MNP}(\boldsymbol{H})|^2 \sim \\ \sim |\varphi_{MNP}(\boldsymbol{H})|^2 = \left| \frac{1 - e^{2iM\psi_a}}{1 - e^{2i\psi_a}} \cdot \frac{1 - e^{2iN\psi_b}}{1 - e^{2i\psi_b}} \cdot \frac{1 - e^{2iP\psi_c}}{1 - e^{2i\psi_c}} \right|^2$$

Проделаем простые преобразования для одного из сомножителей интерференционной функции Лауэ:

$$\begin{aligned} \left| \frac{1 - e^{2iM\psi_a}}{1 - e^{2i\psi_a}} \right|^2 &= \frac{1 - e^{2iM\psi_a}}{1 - e^{2i\psi_a}} \cdot \frac{1 - e^{-2iM\psi_a}}{1 - e^{-2i\psi_a}} = \frac{1 - e^{-2iM\psi_a} - e^{2iM\psi_a} + 1}{1 - e^{-2i\psi_a} - e^{2i\psi_a} + 1} = \\ &= \frac{2 - 2\cos 2M\psi_a}{2 - 2\cos 2\psi_a} = \frac{\sin^2 M\psi_a}{\sin^2 \psi_a}. \end{aligned}$$

В результате интерференционная функция Лауэ  $|\varphi_{MNP}(H)|^2$  равна:

$$|\varphi_{MNP}(\boldsymbol{H})|^2 \equiv \mathcal{L}(\boldsymbol{H}) = \frac{\sin^2 M \psi_a}{\sin^2 \psi_a} \cdot \frac{\sin^2 N \psi_b}{\sin^2 \psi_b} \cdot \frac{\sin^2 P \psi_c}{\sin^2 \psi_c}.$$



### §7. Интерференционная функция Лауэ 7.1. Условия Лауэ Интерпретация условий Лауэ $b_a \equiv \frac{(k - k_0) \cdot a}{1 - \pi} = \frac{\pi}{2} (s - s_0) \cdot a = \frac{\pi}{2} a(\cos \alpha_a - \cos \alpha_{0a}) = H\pi.$

$$\psi_{a} \equiv \frac{1}{2} = \frac{1}{\lambda} (\mathbf{s} - \mathbf{s}_{0}) \cdot \mathbf{a} = \frac{1}{\lambda} a(\cos \alpha_{a} - \cos \alpha_{0a}) = H\pi,$$

$$\psi_{b} \equiv \frac{(\mathbf{k} - \mathbf{k}_{0}) \cdot \mathbf{b}}{2} = \frac{\pi}{\lambda} (\mathbf{s} - \mathbf{s}_{0}) \cdot \mathbf{b} = \frac{\pi}{\lambda} b(\cos \alpha_{b} - \cos \alpha_{0b}) = K\pi, \implies$$

$$\psi_{c} \equiv \frac{(\mathbf{k} - \mathbf{k}_{0}) \cdot \mathbf{c}}{2} = \frac{\pi}{\lambda} (\mathbf{s} - \mathbf{s}_{0}) \cdot \mathbf{c} = \frac{\pi}{\lambda} c(\cos \alpha_{c} - \cos \alpha_{0c}) = L\pi.$$

$$\Rightarrow \begin{bmatrix} a(\cos \alpha_{a} - \cos \alpha_{0a}) = H\lambda, \\ b(\cos \alpha_{b} - \cos \alpha_{0b}) = K\lambda, \\ c(\cos \alpha_{c} - \cos \alpha_{0c}) = L\lambda. \end{bmatrix} (H, K, L \in 0, \pm 1, \pm 2, ...)$$

Условию дифракции рентгеновских волн с произвольной длиной волны на произвольной трехмерной периодической структуре соответствует направление рассеянной волны, совпадающее с направлением падающей волны, когда для всех трех периодических направлений в кристалле  $\alpha_a = \alpha_{0a}$ ,  $\alpha_b = \alpha_{0b}$ ,  $\alpha_c = \alpha_{0c}$  (при нулевом порядке дифракции – H = 0, K = 0, L = 0).

Из трех углов  $\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c$  или  $\alpha_{0a}, \alpha_{0b}, \alpha_{0c}$ , задающих направления рассеянной *s* или падающей  $s_0$  волн в пространстве, **только два являются независимыми** !!!

### §7. Интерференционная функция Лауэ 7.1. Условия Лауэ Интерпретация условий Лауэ

#### Методы получения дифракционных картин

Система полученных трех уравнений для двух независимых переменных имеет решение лишь для некоторых определенных значений длины волны излучения  $\lambda$  или некоторых определенных значений углов  $\alpha_{0a}$ ,  $\alpha_{0b}$  и  $\alpha_{0c}$ , задающих ориентацию кристалла относительно падающей волны.

Для получения дифракционных картин на практике используют:

- рентгеновское излучение с широким частотным спектром (Δλ) (тормозное излучение рентгеновской трубки или синхротронное излучение) и произвольно ориентированный кристалл – метод Лауэ (1912 г.);
- рентгеновское монохроматическое излучение (характеристическое излучение рентгеновской трубки) и поликристаллический образец с сильно разориентированными кристалликами (Δα<sub>0a</sub>, Δα<sub>0b</sub>, Δα<sub>0c</sub>) метод Дебая-Шеррера (1916 г.);



#### §7. Интерференционная функция Лауэ 7.1. Условия Лауэ $\Delta \alpha_{0a}, \Delta \alpha_{0b}, \Delta \alpha_{0c} \parallel \parallel$ Метод Дебая-Шеррера $a(\cos \alpha_a - \cos \alpha_{0a}) = H\lambda$ , Закон (уравнение) Вульфа-Брэгга: $b(\cos \alpha_{h} - \cos \alpha_{0h}) = K\lambda, \quad \Longrightarrow$ $2d_{(hkl)}\sin\vartheta = n\lambda$ $c(\cos\alpha_c - \cos\alpha_{0c}) = L\lambda.$ 2400 2000 sphere 1600 Характеристи-**Интенсивность** 1200 ческое РИ Incident 800 beam 20 400 024 133 219 20.0 32.0 24.0 28.0 36.0 40.0 44.0 48.0 Порошковая дифрактограмма 022 222 113



Порошковая рентгенограмма – дебаеграмма

### §7. Интерференционная функция Лауэ 7.1. Условия Лауэ Интерпретация условий Лауэ

$$\psi_{a} \equiv \frac{(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_{0}) \cdot \boldsymbol{a}}{2} = \frac{\pi}{\lambda} (\boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}_{0}) \cdot \boldsymbol{a} = H\pi, \qquad \qquad \frac{\boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}_{0}}{\lambda} \cdot \boldsymbol{a} = H \cdot \boldsymbol{a} = H,$$
  

$$\psi_{b} \equiv \frac{(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_{0}) \cdot \boldsymbol{b}}{2} = \frac{\pi}{\lambda} (\boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}_{0}) \cdot \boldsymbol{b} = K\pi, \qquad \Longrightarrow \qquad \frac{\boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}_{0}}{\lambda} \cdot \boldsymbol{b} = H \cdot \boldsymbol{b} = K,$$
  

$$\psi_{c} \equiv \frac{(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_{0}) \cdot \boldsymbol{c}}{2} = \frac{\pi}{\lambda} (\boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}_{0}) \cdot \boldsymbol{c} = L\pi. \qquad \qquad \frac{\boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}_{0}}{\lambda} \cdot \boldsymbol{c} = H \cdot \boldsymbol{c} = L.$$

Математич. утверждение – для любого вектора *r* справедливо тождество:  $R \equiv (ra)a^* + (rb)b^* + (rc)c^* = r,$ так как проекции R и r равны: (Ra) = (ra), (Rb) = (rb), (Rc) = (rc). При этом, <u>если (*Ra*), (*Rb*) и (*Rc*) – целые числа, то вектор <u>*R*</u> – вектор обратной решетки</u>. Если вместо вектора R рассмотреть вектор H, то в соответствии с условиями Лауэ вектор рассеяния  $H = \frac{s-s_0}{\lambda}$  равен вектору обратной решетки H(H, K, L)с координатами Н, К, L, и условия Лауэ запишутся в векторной форме: Вектор рассеяния  $\rightarrow$   $H \equiv \frac{s - s_0}{\lambda} = Ha^* + Kb^* + Lc^* \equiv H(H, K, L)$ . — Вектор обратной решетки Вектор обратной решетки H(H, K, L) определяет координаты узлов в обратном пространстве, для которых наблюдается максимум интенсивности рассеянного (отраженного) излучения !!! 32

### 2.4. Обратная решетка и её свойства

#### Напоминание

### Взаимосвязь вектора обратной решетки и узловой плоскости

 $C_{s}$ 

 $C_1$ 

c/l

S

 $A_{s}$ 

**H**(1,3,3)

(133)

X

 $B_{s}$ 

**1.** Вектор обратной решетки с координатами (h, k, l) $H(h, k, l) = ha^* + kb^* + lc^*$ 

перпендикулярен узловым плоскостям прямой решетки с индексами Миллера (*hkl*):

 $\boldsymbol{H}(h,k,l)\perp(hkl).$ 

2. Модуль вектора обратной решетки с координатами (h, k, l):  $H(h, k, l) = ha^* + kb^* + lc^*$ равен обратной величине межплоскостного расстояния  $d_{(hkl)}$  для семейства узловых

плоскостей с индексами Миллера (hkl):

$$|\boldsymbol{H}(h,k,l)| \equiv H(h,k,l) = \frac{1}{d_{(hkl)}}.$$

### §7. Интерференционная функция Лауэ 7.2. Закон Вульфа-Брэгга

Пусть в соответствии с условиями Лауэ вектор рассеяния  $H \equiv \frac{s-s_0}{\lambda}$  равен вектору обратной решетки H(H, K, L) с координатами H, K, L:

$$\boldsymbol{H} \equiv \frac{\boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}_0}{\lambda} = H\boldsymbol{a}^* + K\boldsymbol{b}^* + L\boldsymbol{c}^* \equiv \boldsymbol{H}(H, K, L) = n\boldsymbol{H}(h, k, l),$$

такими, что H: K: L = h: k: l, где H = nh, K = nk, L = nl, при этом h, k, l - целые числа и n -<u>наибольший общий целочисленный множитель</u> – **порядок отражения**.

Так как *h*, *k*, *l* – <u>наименьшие целые числа</u>, то вектор обратной решетки *H*(*h*, *k*, *l*) перпендикулярен к семейству параллельных узловых плоскостей кристалла с индексами Миллера (*hkl*), которые можно рассматривать как плоскости, отражающие падающую волну *s*<sub>0</sub> в направлении *s*, при этом в соответствии со свойствами векторов обратной решетки и вектора рассеяния:

$$|\boldsymbol{H}(H,K,L)| = n|\boldsymbol{H}(h,k,l)| = \frac{n}{d_{(hkl)}} \quad \mathbf{H} \mid \mathbf{H} \mid \equiv \left|\frac{\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s_0}}{\lambda}\right| = \frac{2\sin\vartheta}{\lambda} \text{ (см. рис),}$$

где  $d_{hkl}$  – межплоскостное расстояние для узловых плоскостей (hkl).

В результате получаем закон (уравнение) Вульфа-Брэгга, описывающий отражение рентгеновских лучей (*hkl*) от системы параллельных узловых плоскостей (*hkl*):

 $2d_{(hkl)}\sin\vartheta=n\lambda.$ 

29

### §7. Интерференционная функция Лауэ 7.3. Построение Эвальда

Графическая интерпретация условий Лауэ Обратная решетка

В пространстве обратной решетки монокристалла совместим конец вектора  $s_0/\lambda$  с "нулевым" узлом обратной решетки О. Тогда точка Р – начало вектора  $s_0/\lambda$  и РО =  $1/\lambda$ .

Вокруг точки Р опишем сферу радиуса 1/λ – сферу Эвальда (сферу отражений). Поскольку рассеяние РИ упругое, конец вектора *s*/λ также принадлежит сфере Эвальда.



Если сфера Эвальда пересекает, кроме нулевого узла О, ещё хотя бы один узел Q<sub>HKL</sub> обратной решетки (брэгговское положение), то формируется отраженный (дифракционный) пучок РИ, распространяющийся в направлении вектора *s*, проведенного из **центра сферы Эвальда** Р в узел обратной решетки Q<sub>HKL</sub>. <u>Построение Эвальда для данного монохроматического РИ в данном</u> <u>направлении s<sub>0</sub> описывает дифракцию лишь для одного порядка отражения</u> (*n*) <u>на монокристалле</u>:

$$\boldsymbol{H}(H,K,L) = n \, \boldsymbol{H}(h,k,l) \, \Rightarrow \, 2d_{(hkl)} \sin \vartheta = n\lambda.$$

### §7. Интерференционная функция Лауэ 7.3. Построение Эвальда

#### Графическая интерпретация условий Лауэ

Для другого порядка отражения *n* монохроматической волны тем же семейством параллельных плоскостей требуется другое направление вектора *s*<sub>0</sub>. В соответствии с уравнением Вульфа-Брэгга (построением Эвальда) изменяются относительно образца и направления векторов *s*<sub>0</sub>,*s*, и угол дифракции 2*9*:

 $2d_{hkl}\sin\vartheta_1 = n_1\lambda,$  $2d_{hkl}\sin\vartheta_2 = n_2\lambda.$ 




#### Пауль Петер Эвальд (23.01.1888 – 22.08.1985) Немецкий физик.

Основные исследования в области физики кристаллов и рентгеновских лучей. В 1916 г. построил динамическую теорию интерференции рентгеновских лучей.

## §7. Интерференционная функция Лауэ 7.3. Построение Эвальда

#### Геометрия дифракции в прямом и обратном пространствах

При некоторых направлениях первичной рентгеновской волны относительно <u>кристалла</u> на сфере Эвальда может находится только нулевой узел О. При данной ориентации невозможно образование дифракционного пучка. Для его возникновения требуются изменения в геометрии эксперимента. Например, исследуемый образец можно повернуть на некоторый угол вокруг направления, перпендикулярного к **плоскости падения**, т.е. заданному вектору *S*<sub>0</sub> и нормали *H*(*h*, *k*, *l*) к семейству параллельных узпорух плоскостей (*hkl*).



Поворот (покачивание) кристалла на угол вблизи брэгговского положения вокруг оси  $\perp s_0$ , H(h, k, l) в прямом пространстве.

Поворот обратной решетки на угол вблизи брэгговского положения вокруг узла 000 в обратном пространстве.

## §7. Интерференционная функция Лауэ 7.3. Построение Эвальда

Графическая интерпретация условий Лауэ



## §7. Интерференционная функция Лауэ 7.3. Построение Эвальда

#### Поликристаллический образец

Варьируя три вращательные степени свободы кристалла и осуществляя тем самым все возможные его ориентации в пространстве, будет поворачиваться и обратная решетка кристалла около своего начала координат. Концы векторов обратной решетки

 $\boldsymbol{H}(H,K,L) = H\boldsymbol{a}^* + K\boldsymbol{b}^* + L\boldsymbol{c}^*,$ 

соединяющие узлы обратной решетки с началом координат, опишут при этом очень большую (~10<sup>11</sup>) совокупность концентрических сфер, задаваемых последовательностью их радиусов – расстояний до каждого из узлов обратной решетки:

 $|H(H, K, L)| = |Ha^* + Kb^* + Lc^*|,$ которые меняются дискретно при изменении°° целочисленных индексов H, K, L.

Описанная совокупность концентрических сфер в обратном пространстве является **геометрическим образом Фурье-транс**форманты поликристалла с хаотически неупорядоченной ориентацией кристалликов в прямом пространстве.



### §7. Интерференционная функция Лауэ

#### Напоминание



# §7. Интерференционная функция Лауэ 7.4. Связь размера и формы узла обратной решетки с размером и формой кристалла

Интенсивность главного максимума, которая пропорциональна инт. ф-ии Лауэ, сосредоточена вокруг узла обратной решетки в области, форма и размеры которой полностью определяются формой и размерами кристалла.

<u>В построениях Эвальда</u> будем считать, что **у узлов обратной решетки есть размер и форма** (пространств. диаграмма интерференционной функции Лауэ).

Если вектор рассеяния  $H(\xi, \eta, \zeta) \equiv \frac{s-s_0}{\lambda}$  с координатами  $(\xi, \eta, \zeta)$  <u>в простран-</u> <u>стве обратной решетки</u> попадает внутрь узла обратной решетки, то будет наблюдаться рассеяние рентгеновского излучения.

Амплитуды главных максимумов:  $|\varphi_{MNP}(H)|^2_{max} = (MNP)^2$ . Поскольку:

$$\psi_{a} = \boldsymbol{H}(\xi,\eta,\zeta) \cdot \boldsymbol{a}\pi = (\xi \boldsymbol{a}^{*} + \eta \boldsymbol{b}^{*} + \zeta \boldsymbol{c}^{*}) \cdot \boldsymbol{a}\pi = \xi \pi,$$
  

$$\psi_{b} = \boldsymbol{H}(\xi,\eta,\zeta) \cdot \boldsymbol{b}\pi = (\xi \boldsymbol{a}^{*} + \eta \boldsymbol{b}^{*} + \zeta \boldsymbol{c}^{*}) \cdot \boldsymbol{b}\pi = \eta \pi,$$
  

$$\psi_{c} = \boldsymbol{H}(\xi,\eta,\zeta) \cdot \boldsymbol{c}\pi = (\xi \boldsymbol{a}^{*} + \eta \boldsymbol{b}^{*} + \zeta \boldsymbol{c}^{*}) \cdot \boldsymbol{c}\pi = \zeta \pi,$$

То ширины главных максимумов в пространстве обратной решетки:

$$\Delta \xi = \Delta \psi_a / \pi = 1/M$$
,  $\Delta \eta = \Delta \psi_b / \pi = 1/N$ ,  $\Delta \zeta = \Delta \psi_c / \pi = 1/P$ 

Ширины узлов обратной решетки вдоль осей обратной решетки  $(a^*, b^*, c^*)$  обратно пропорциональны числу элементарных ячеек кристалла (M, N, P) вдоль соответствующих осей прямой решетки – (a, b, c).

### §7. Интерференционная функция Лауэ

# 7.4. Связь размера и формы узла обратной решетки с размером и формой кристалла

Форма и размеры всех узлов обратной решетки данного кристалла одинаковы, т. е. не зависят от положения узла в обратном пространстве. Вместе с тем, ширина дифракционных максимумов  $\Delta(2\vartheta)$ , наблюдаемых на дифрактограммах (рентгенограммах), растет с ростом угла  $2\vartheta$ .

 $\Delta H(\xi, 0, 0)$ 

О

0

0

29

0

 $\Delta(29)$ 

0

0

0

0

43

$$|\mathbf{H}| = \frac{2\sin\vartheta}{\lambda} = H(\xi, 0, 0) = \xi a^*, \qquad a \uparrow^{\circ} \circ^{\circ}$$
$$\Delta H = \frac{2\cos\vartheta}{\lambda} \Delta \vartheta = \Delta \xi a^* = \frac{1}{Ma} = \frac{1}{L_a}, \qquad (h00) \uparrow^{\circ} \circ^{\circ}$$
$$\Delta(2\vartheta) = \frac{\lambda}{L_a\cos\vartheta} - \Phi \text{ормула Шеррера,} \qquad \circ^{\circ} \circ^{\circ}$$

где  $L_a = Ma$ - размер кристалла вдоль направления *a* (перпендикулярно плоскостям (h00)).

Определяя на дифрактограмме (рентгенограмме) уширение линий Δ(2θ) можно определять размеры кристалла по различным направлениям !!!

### §7. Интерференционная функция Лауэ 7.4. Связь размера и формы узла обратной решетки с размером и формой кристалла

<u>Форма узла обратной решетки, т.е. окружающих узлы</u> <u>поверхностей, соответствующих равной интенсивности</u> <u>рассеянного РИ</u>, определяется формой кристалла:

 – если кристалл велик во всех направлениях, то узлы обратной решетки представляют собой практически геометрические точки;

- кристаллу **сферической формы** отвечают **сферические области** в пространстве обратной решетки;

- пластинчатому кристаллу соответствуют стержни, вытянутые вдоль нормали к пластинке;

– игольчатому кристаллу – области в форме пластинок, перпендикулярные игольчатому кристаллу.

Интерференционное уширение узлов обратной решетки, а значит и уширение дифракционных линий  $\Delta(2\vartheta)$ , растет обратно пропорционально линейным размерам кристалла  $\{L_a\}$  и особенно велико (> ~1°) для значений:  $\{L_a\} < \frac{\lambda}{1^\circ \cdot \cos \vartheta} \sim 10^{-6} \text{ см} = 0.01 \text{ мкм} = 10 \text{ нм} = 100 \text{ Å}.$ 

b a\*∕

 $\bigcirc$ 

Амплитуда и интенсивность рассеянного на кристалле излучения:

$$A(\mathbf{H}) = b_{\mathbf{s}} A_0 \frac{e^{-ikR}}{R} \Phi_{MNP}(\mathbf{H}), \qquad I(\mathbf{H}) = I_0 \frac{|b_{\mathbf{s}}|^2}{R^2} |\Phi_{MNP}(\mathbf{H})|^2.$$

Фурье-трансформанта кристалла:

$$\Phi_{MNP}(\boldsymbol{H}) = F(\boldsymbol{H})\varphi_{MNP}(\boldsymbol{H});$$

*F*(*H*) – Фурье-трансформанта элементарной ячейки – структурная амплитуда рассеяния,

 $\varphi_{MNP}(\mathbf{H}) = \frac{1 - e^{2iM\psi_a}}{1 - e^{2i\psi_a}} \cdot \frac{1 - e^{2iN\psi_b}}{1 - e^{2i\psi_b}} \cdot \frac{1 - e^{2iP\psi_c}}{1 - e^{2i\psi_c}} - \operatorname{суммa} \operatorname{Лауэ}.$ 

Интерференционная функция кристалла:

$$|\Phi_{MNP}(\boldsymbol{H})|^2 = |F(\boldsymbol{H})|^2 \cdot |\varphi_{MNP}(\boldsymbol{H})|^2;$$

|F(H)|<sup>2</sup> – интерференционная функция элементарной ячейки, структурный фактор (множитель), определяет интенсивности дифракционных рефлексов;

 $|\varphi_{MNP}(H)|^2 \equiv \mathcal{L}(H) = \frac{\sin^2 M \psi_a}{\sin^2 \psi_a} \cdot \frac{\sin^2 N \psi_b}{\sin^2 \psi_b} \cdot \frac{\sin^2 P \psi_c}{\sin^2 \psi_c} -$ интерференционная функция Лауэ определяет положения дифракц. рефлексов.

Фурье-трансформанта элементарной ячейки *F*(*H*) – структурная амплитуда рассеяния:

> в интегральной форме, через распределение электронной плотности:

$$F(\boldsymbol{H}) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \rho(\boldsymbol{r}) e^{2\pi i \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{r}} \mathrm{d} V_{\boldsymbol{r}}.$$

в дискретной форме, через конфигурацию рассеивающих атомов:

$$F(\boldsymbol{H}) = \sum_{j=1}^{n} f_j(\boldsymbol{H}) e^{2\pi i \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{r}_j},$$

где  $f_j(H)$  – Фурье-трансформанта (**атомная амплитуда рассеяния**) *j*-го атома,  $e^{2\pi i H \cdot r_j}$  – фазовый множитель рассеивающего *j*-го атома,  $r_j$  – радиус-векторы *j*-го атома в элементарной ячейке.

Структурная амплитуда рассеяния F(H) содержит информацию о координатах ( $r_j$ ) и типе ( $f_j(H)$ ) всех атомов, входящих в элементарную ячейку кристалла и образующих кристаллическую структуру кристалла.

#### Напоминание

#### Тип центрировки решетки Браве

Координатный базис – совокупность координат всех узлов в элементарной ячейке.

В зависимости от числа и расположения узлов различают элементарные ячейки:

- Р примитивные с координатным базисом (000) (1узел);
- A, B, C **базоцентрированные** с координатным базисом  $(000 + 0^{1}/_{2}^{1}/_{2}), (000 + \frac{1}{2} 0^{1}/_{2}), (000 + \frac{1}{2} 0^{1}/_{2}$
- F гранецентрированные с координатным базисом  $(000 + \frac{1}{2}\frac{1}{2}0 + \frac{1}{2}0\frac{1}{2} + 0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  (4узла);
- *I* объёмно-центрированные с координатным базисом (000 + <sup>1</sup>/<sub>2</sub> <sup>1</sup>/<sub>2</sub> <sup>1</sup>/<sub>2</sub>) (2узла);
- R дважды объёмно-центрированные с координатным базисом  $(000 + \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3} + \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3})$  (Зузла).



Базоцентрированная



Гранецентрированная



Объёмноцентрированная



Дважды объёмноцентрированная

Примитивная Ба

47

#### Напоминание



Структурную амплитуду в дискретной форме можно представить в виде:

$$F(\boldsymbol{H}) = \sum_{j=1}^{n} f_j(\boldsymbol{H}) e^{2\pi i \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{r}_j} = \sum_{k=1}^{Z} e^{2\pi i \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{r}_k} \cdot \sum_{l=1}^{m} f_l(\boldsymbol{H}) e^{2\pi i \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{r}_l}$$

Здесь  $r_j = r_k + r_l$  – радиус-вектор *j*-го атома в элем. ячейке,  $r_k$  – радиус-вектор *k*-го узла в координатном базисе элементарной ячейки,  $r_l$  – радиус-вектор *l*-го атома в атомном базисе относительно узла в эл. яч., Z – число узлов в эл. яч., m – число атомов в атомном базисе,  $f_l(H)$  – Фурье-трансформанта (атомная амплитуда рассеяния) *l*-го атома, n = Zm – число атомов в эл. яч.;  $\sum_{k=1}^{Z} e^{2\pi i H \cdot r_k}$  – вес узлов обратной решетки, учитывающий тип центрировки элем. ячейки;  $\sum_{l=1}^{m} f_l(H)e^{2\pi i H \cdot r_l}$  – Фурье-трансформанта атомного базиса.

**8.1. Примитивная элементарная ячейка (решетка Браве)** Примитивная (P) элементарная ячейка содержит один узел (*Z* = 1) пространственной решетки с координатным базисом 000:

$$F(\boldsymbol{H}) = \sum_{k=1}^{1} e^{2\pi i \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{r}_{k}} \cdot \sum_{l=1}^{m} f_{l}(\boldsymbol{H}) e^{2\pi i \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{r}_{l}} = 1 \cdot \sum_{l=1}^{m} f_{l}(\boldsymbol{H}) e^{2\pi i \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{r}_{l}}$$

В выражении для структурной амплитуды F(H) остается лишь сумма по всем атомам в атомном базисе (узле) решетки. Вес узлов обратной решетки равен 1.49

#### 8.2. Объемно-центрированная элементарная ячейка (решетка Браве)

Объемно-центрированная (I) элементарная ячейка содержит два узла (Z = 2) пространственной решетки с координатным базисом  $000 + \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ :

$$F(H) = \sum_{k=1}^{2} e^{2\pi i H \cdot r_{k}} \cdot \sum_{l=1}^{m} f_{l}(H) e^{2\pi i H \cdot r_{l}}; (H(H, K, L) = Ha^{*} + Kb^{*} + Lc^{*}).$$

В этом случае в выражении для структурной амплитуды перед суммой по всем атомам в атомном базисе (узле) решетки появится коэффициент:

$$\sum_{k=1}^{2} e^{2\pi i H \cdot r_k} = 1 + e^{\pi i (H+K+L)} = \underline{1 + \cos[\pi (H+K+L)]}.$$

Коэффициент имеет только два значения для любых *H*, *K*, *L*:

2, для 
$$H + K + L = 2n$$
,  
0, для  $H + K + L = 2n + 1$ .

При рассеянии излучения объемно-центрированной решеткой **веса узлов** обратной решетки с четной суммой индексов равны 2, а с нечетной суммой индексов равны 0. Соответствующие отражения в дифракционных спектрах не будут наблюдаться независимо от сингонии кристалла ((o), (h), (c)), если: H + K + L = 2n + 1 - закон погасания.

#### 8.3. Гранецентрированная элементарная ячейка (решетка Браве)

Гранецентрированная (F) элементарная ячейка содержит четыре узла (Z = 4) пространственной решетки с координатным базисом  $000 + 0\frac{1}{2}\frac{1}{2} + \frac{1}{2}0\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ :

$$F(\boldsymbol{H}) = \sum_{k=1}^{4} e^{2\pi i \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{r}_{k}} \cdot \sum_{l=1}^{m} f_{l}(\boldsymbol{H}) e^{2\pi i \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{r}_{l}}$$

В этом случае появится коэффициент:

$$\sum_{k=1}^{4} e^{2\pi i H \cdot r_k} = \underline{1 + \cos[\pi(K+L)] + \cos[\pi(H+L)] + \cos[\pi(H+K)]}.$$

Коэффициент имеет только два значения для любых *H*, *K*, *L*:

4, для *H*, *K*, *L* одной четности,

0, для *H*, *K*, *L*разной четности.

При рассеянии излучения гранецентрированной решеткой **веса узлов** обратной решетки с индексами одной четности равны 4, а с индексами разной четности равны 0. Соответствующие отражения в дифракционных спектрах не будут наблюдаться независимо от сингонии кристалла ((o), (c)), если:

*H*, *K*, *L* разной четности – закон погасания.

#### 8.4. Базоцентрированная элементарная ячейка (решетка Браве) Базоцентрированная (A, B, C) элементарная ячейка содержит два узла (Z = 2) пространственной решетки с координатным базисом или 000 + 01/21/2, или 000 + 1/201/2, или 000 + 1/21/20:

$$F(\boldsymbol{H}) = \sum_{k=1}^{2} e^{2\pi i \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{r}_{k}} \cdot \sum_{l=1}^{m} f_{l}(\boldsymbol{H}) e^{2\pi i \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{r}_{l}}.$$

В этом случае появится коэффициент:

2

$$\sum_{k=1}^{-} e^{2\pi i H \cdot r_k} = (1 + \cos[\pi(K+L)]) \vee (1 + \cos[\pi(H+L)]) \vee (1 + \cos[\pi(H+K)]).$$

Коэффициент имеет только два значения для любых *H*, *K*, *L*:

2 для K + L = 2n, 0 для K + L = 2n + 1; <sup>ИЛИ</sup> <sup>2</sup> для H + L = 2n, При рассеянии излучения базоцентрированной решеткой **веса узлов обратной решетки** с четной суммой индексов равны 2, а с нечетной суммой индексов равны 0. Соответствующие отражения в дифракционных спектрах не будут наблюдаться **независимо от сингонии кристалла** ((m), (o)), если: K + L = 2n + 1 или H + L = 2n + 1 или H + K = 2n + 1 -закон погасания.

#### Промежуточный итог

Амплитуда A(H) и интенсивность I(H) рассеянного на кристалле излучения:

$$A(\mathbf{H}) = b_{s}A_{0}\frac{e^{-ikR}}{R}\Phi_{MNP}(\mathbf{H}), \qquad I(\mathbf{H}) = I_{0}\frac{|b_{s}|^{2}}{R^{2}}|\Phi_{MNP}(\mathbf{H})|^{2}.$$

Фурье-трансформанта кристалла:

$$\Phi_{MNP}(\boldsymbol{H}) = F(\boldsymbol{H})\varphi_{MNP}(\boldsymbol{H});$$

F(H) – Фурье-трансформанта элем. яч. (структурная амплитуда рассеяния);  $\varphi_{MNP}(H)$  – сумма Лауэ.

Интерференционная функция кристалла:

$$|\Phi_{MNP}(\boldsymbol{H})|^2 = |F(\boldsymbol{H})|^2 \cdot |\varphi_{MNP}(\boldsymbol{H})|^2;$$

 $|F(H)|^2$  – интерференционная функция элем. ячейки (структурный фактор),  $|\varphi_{MNP}(H)|^2 \equiv \mathcal{L}(H)$  – интерференционная функция Лауэ.

$$F(\boldsymbol{H}) = \sum_{k=1}^{Z} e^{2\pi i \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{r}_{k}} \cdot \sum_{l=1}^{m} f_{l}(\boldsymbol{H}) e^{2\pi i \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{r}_{l}}.$$

∑<sub>k=1</sub><sup>Z</sup> e<sup>2πiH·r<sub>k</sub></sup> – вес узлов обратной решетки, учитывающий тип центрировки элементарной ячейки,

 $\sum_{l=1}^{m} f_l(\mathbf{H}) e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_l}$  – Фурье-трансформанта атомного базиса,

 $f_l(H) - \Phi ypbe-трансформанта (атомная амплитуда рассеяния)$ *l*-го атома, $<math>r_k$  – радиус-вектор *k* –го узла (координатного базиса) элементарной ячейки,  $r_l$  – радиус-вектор *l* –го атома в атомном базисе относительно узла в эл. яч.

# §9. Интенсивность рассеяния регулярными совокупностями атомов 9.1. Требования к объекту исследования.

<u>Напомним</u> некоторые из основных положений кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей:

**2.** Рассеяние первичного РИ – однократное рассеяние: рассеянная волна выходит из кристалла (нет многократного рассеяния и поглощения; амплитуда рассеянных волн гораздо меньше амплитуды падающей волны).

**3. Интенсивность падающей волны РИ** при распространении в кристалле не уменьшается (пренебрегаем упругим рассеянием и неупругими процессами).

Из этих положений вытекает <u>требование к объекту исследования в рамках</u> кинематической теории дифракции – малая толщина или рассеивающего кристалла, или кристалликов в поликристалле, или блоков в мозаичном кристалле:

$$L < 10^{-4} \div 10^{-3}$$
см (1 ÷ 10 мкм).

Если не выполняется это требование, то необходимо использовать динамическую теорию рассеяния.

### §9. Интенсивность рассеяния регулярными совокупностями атомов 9.1. Требования к объекту исследования.

#### Регулярные совокупности атомов

- 1. Кристаллический блок с правильной периодической структурой (маленький кристаллик с размером <  $10^{-4} \div 10^{-3}$  см (1 ÷ 10 мкм)).
- 2. Поликристалл, состоящий из хаотически ориентированных кристаллических блоков (размер блоков <  $10^{-4} \div 10^{-3}$ см ( $1 \div 10$  мкм)).
- 3. Мозаичный кристалл, состоящий из кристаллических блоков, повернутых друг относительно друга на очень малые углы (средний угол мозаичности кристалла составляет доли градуса (δφ~0.2°), размер блоков в зависимости от способа получения ~10<sup>-5</sup> ÷ 10<sup>-3</sup> см (0.1 ÷ 10 мкм)).
- 4. Идеальный кристалл (с размерами  $\sim 10^{-3} \div 10^2$  см ( $10 \div 10^6$  мкм)).

В дифракционных экспериментах разница между кристаллическим блоком и идеальным кристаллом определяется экстинкционной длиной – <u>минимальным</u> размером блоков, при котором необходимо учитывать взаимодействие рассеянных волн с первичной волной в кристалле. Экстинкционная длина определяется степенью взаимодействия излучения с веществом.

Для рентгеновского излучения экстинкционная длина ~10<sup>-4</sup> см (~1 мкм).

# §9. Интенсивность рассеяния регулярными совокупностями атомов

#### 9.2. Интегральная интенсивность брэгговского отражения

Причины, по которым возникают трудности при измерении интенсивности рассеянного кристаллом РИ при фиксированном угле падения:

- при небольшом отклонении угла падения от брэгговского угла <u>резко падает</u> <u>интенсивность</u>; ф-ла Шеррера –  $\Delta(2\vartheta) = \frac{\lambda}{L\cos\vartheta}$ : L = 1мкм  $\rightarrow \Delta(2\vartheta) \cong 0.01^{\circ}$ ; ширина характеристич. излуч. (естеств. ширина) –  $\sim 10^{-5\circ}$ , доплер. ушир. –  $\sim 10^{-4\circ}$ .
- при неподвижном мозаичном кристалле <u>в отражающем положении будет толь-</u> ко часть кристаллич. блоков, зависящая от степени мозаичности – δφ~0.2°;
- при не строгой параллельности монохроматического первичного пучка не все компоненты этого пучка будут отражаться от неподвижного кристалла одинаково интенсивно.

Вывод – надо снимать весь пик и мерить интегральную интенсивность (поток энергии) брэгговского отражения, пропорциональную площади пика!

Интегральная интенсивность брэгговского отражения для прозрачного кристалла пропорциональна главному максимуму и ширинам <u>интерференционной</u> <u>функции Лауэ</u>  $\mathcal{L}(\mathbf{H}) \equiv |\varphi_{MNP}(\mathbf{H})|^2$ , а значит, отражающему объему кристалла:

$$(J_{MNP})^{\text{int}} \sim |\varphi_{MNP}(\boldsymbol{H})|_{\max}^2 \Delta \psi_a \Delta \psi_b \Delta \psi_c \sim (MNP)^2 \frac{1}{M} \cdot \frac{1}{N} \cdot \frac{1}{P} = MNP \sim V \Longrightarrow QV,$$

где *Q* – рассеивающая способность единицы объема кристалла.

#### 9.2. Интегральная интенсивность брэгговского отражения

#### 9.2.1. Кристаллические пластинки (схемы Брэгга и Лауэ)

При изучении дифракции рентгеновских лучей на <u>идеальных кристаллических</u> <u>пластинках</u> рассматривают две основные схемы регистрации:

- схема Брэгга регистрация результата интерференции вышедших через ту же поверхность кристаллической пластинки пучков РИ, на которую падал первичный пучок;
- **схема Лауэ** регистрация результата интерференции <u>прошедших</u> через кристаллическую пластинку пучков РИ. /





Схема Брэгга

Схема взаимного расположения поверхностей кристаллической пластинки (сплошные линии), отражающих плоскостей (штриховые линии), падающего (I), прошедшего (T) и отраженных от узловых плоскостей (R) пучков

#### 9.2. Интегральная интенсивность брэгговского отражения

#### 9.2.1. Кристаллические пластинки (схемы Брэгга и Лауэ)

В симметричной схеме Брэгга дифракция происходит на атомных плоскостях, параллельных поверхностям кристаллической пластинки.

В симметричной схеме Лауэ дифракция происходит на атомных плоскостях, перпендикулярных поверхностям кристаллической пластинки.





Симметричная схема Лауэ

Симметричная схема Брэгга

#### 9.2.1. Кристаллические пластинки (схемы Брэгга и Лауэ)

#### Симметричная схема Брэгга

Возьмем неограниченную по площади кристаллическую пластинку в плоскости (XY), состоящую из семейства P плоскостей (hkl), параллельных внешней поверхности пластинки. Найдем сначала коэффициент отражения от одной узловой плоскости, квадрат модуля которого затем умножим на интерференционную функцию одномерной (вглубь пластинки) решетки  $\frac{\sin^2 P \psi}{\sin^2 \psi}$ . т. А – источник излучения, AO =  $r_1$ , AM =  $r_{1M}$ , т. В – точка регистрации, OB =  $r_2 \equiv R$ , MB =  $r_{2M}$ , плоскость (AOB)  $\perp$  поверхности пластинки и || координатной плоскости (ZOY), т. M(x,y,0) – точка на границе m-ой зоны Френеля.

Найдем уравнение внешней границы *m*-ой зоны Френеля:

$$\begin{split} r_{1\mathrm{M}} &= \sqrt{x^2 + (r_1 \cos \vartheta + y)^2 + (r_1 \sin \vartheta)^2} \cong (r_1 + y \cos \vartheta) + \frac{x^2 + (y \sin \vartheta)^2}{2r_1}, (x, y) \ll r_1; \\ r_{2\mathrm{M}} &= \sqrt{x^2 + (r_2 \cos \vartheta - y)^2 + (r_2 \sin \vartheta)^2} \cong (r_2 - y \cos \vartheta) + \frac{x^2 + (y \sin \vartheta)^2}{2r_2}, (x, y) \ll r_2; \\ \text{разность хода} - \Delta &= r_{1\mathrm{M}} + r_{2\mathrm{M}} - (r_1 + r_2) \cong \frac{x^2 + (y \sin \vartheta)^2}{2} \cdot \frac{r_1 + r_2}{r_1 r_2} = m \frac{\lambda}{2}, \end{split}$$

#### 9.2.1. Кристаллические пластинки (схемы Брэгга и Лауэ)

Симметричная схема Брэгга  $\frac{x^2}{\frac{m\lambda r_1 r_2}{r_1 + r_2}} + \frac{y^2}{\frac{m\lambda r_1 r_2}{\sin^2 \vartheta(r_1 + r_2)}} = 1, \rightarrow \frac{x^2}{a_m^2} + \frac{y^2}{b_m^2} = 1 - \text{уравнение эллипса,}$   $\sum_{m=1}^{m} \sigma_i = \pi a_m b_m = \pi \frac{m\lambda}{\sin \vartheta} \cdot \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \xrightarrow{r_1 \gg r_2 \equiv R} \cong \pi \frac{m\lambda R}{\sin \vartheta}, \quad \sigma_i = \pi \frac{\lambda R}{\sin \vartheta}.$  $A_1^{s}(R)$  $A_{\Sigma}(R)$ Спираль Френеля  $\frac{A_{\Sigma}(R)}{A_{\Sigma}^{s}(R)} = \frac{1}{\pi}$ Для рентгеновского излучения:  $\lambda \sim 10^{-8}$  см,  $R \sim 50$  см  $\Rightarrow \sigma_i = \pi \frac{\lambda R}{\sin x^9} \sim 3 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>,  $a \sim 5 \cdot 10^{-8}$  см – парам. элем. ячейки. Число рассеивающих элементарных ячеек в 1-ой зоне Френеля:  $\sigma_1/a^2 \sim 10^9$  ! Амплитуда когерентно отраженной волны от одной узловой плоскости:  $\underline{A(\mathbf{H})} = A_0 b_s \frac{e^{-ikR}}{R} \Phi(\mathbf{H}) = A_0 b_s \frac{e^{-ikR}}{R} \cdot \frac{A_{\Sigma}(R)}{A_1^s(R)} \sigma_1 N d \cdot F(\mathbf{H}) = \underline{A_0 \frac{N d\lambda}{\sin \vartheta}} b_s e^{-ikR} F(\mathbf{H}),$ где:  $b_s = -\frac{e^2}{mc^2} f_\omega \sin \varphi$  – рассеивающая способность рассеивающего центра (эл-на),  $\Phi(H) - \Phi$ урье-трансформанта одной атомной плоскости,  $F(H) - \Phi$ урье-трансформанта элементарной ячейки – структурная амплитуда. N – объемная плотность элементарных ячеек, *d* – межплоскостное расстояние отраж. плоскостей, || поверхности пластинки, *Nd* – поверхностная плотность элементарных ячеек,

### 9.2.1. Кристаллические пластинки (схемы Брэгга и Лауэ)

#### Симметричная схема Брэгга

Измеряемый детектором **поток энергии** РИ  $J_P(H)$ , отраженного от кристаллической пластинки, <u>содержащей *P* отражающих плоскостей</u> с межплоскостным расстоянием d(L = Pd -толщина пластинки):

$$J_P(\boldsymbol{H}) = S|A(\boldsymbol{H})|^2 \frac{\sin^2 P\psi}{\sin^2 \psi}, \qquad A(\boldsymbol{H}) = A_0 \frac{Nd\lambda}{\sin\vartheta} b_s e^{-ikR} F(\boldsymbol{H}),$$

$$f(\boldsymbol{H}) = \frac{(k-k_0)\cdot n}{2} d = k \frac{(s-s_0)\cdot n}{2} d = k \frac{|s-s_0|}{2} d = \frac{2\pi}{\lambda} d \sin\vartheta, d\psi = \frac{2\pi}{\lambda} d \cos\vartheta d\vartheta,$$

*S* – **площадь сечения отраженного пучка** или площадь окна детектора. Интегральная интенсивность (поток энергии) брэгговского отражения РИ:  $(J_P)^{\text{int}} = \int_{-\Lambda\vartheta}^{-\pi/P} J_P(\boldsymbol{H}) d\vartheta = \int_{-\Lambda\vartheta}^{\pi/P} S|A(\boldsymbol{H})|^2 \frac{\sin^2 P\psi}{\sin^2 \psi} d\vartheta = S|A(\boldsymbol{H})|^2 \frac{\lambda}{2\pi d \cos\vartheta} \int_{-\pi/P}^{\pi/P} \frac{\sin^2 P\psi}{\sin^2 \psi} d\psi =$  $= S|A(\mathbf{H})|^{2} \frac{\lambda P}{2d\cos\vartheta} = SI_{0}|b_{s}|^{2}|F(\mathbf{H})|^{2} \frac{N^{2}d\lambda^{3}P}{2\sin^{2}\vartheta\cos\vartheta} = I_{0}|b_{s}|^{2}|F(\mathbf{H})|^{2} \frac{N^{2}\lambda^{3}}{\sin2\vartheta} \cdot \frac{SL}{\sin\vartheta} = Q(\mathbf{H})V,$ где  $V = \frac{SL}{\sin x^9} = S_{\Pi OB} L - объем элемента пластинки, отражающего РИ излучение.$ Рассеивающая способность единицы объема кристалла *Q*(*H*):  $Q(\mathbf{H}) = I_0 |b_s|^2 |F(\mathbf{H})|^2 N^2 \lambda^3 \frac{1}{\sin 2\vartheta} = Q'(\mathbf{H}) \frac{1}{\sin 2\vartheta} = Q'(\mathbf{H}) L(\vartheta); \ (J_M)^{\text{int}} = Q'(\mathbf{H}) \underline{L(\vartheta)} V.$  $L(\vartheta) = \frac{1}{\sin 2\vartheta} - \frac{1}{\cos 2\vartheta}$  геометрический фактор Лоренца для монокристалла определяется взаимной ориентацией кристалла и детектора.

В случае поликристалла рентген. лучи, отраженные разными хаотически ориентированными кристалликами, удовлетворяя **условию Вульфа-Брэгга**:  $2d \sin \vartheta = n\lambda$ ,

пойдут по **образующим конуса**, ось которого – направление первичного луча, а угол полураствора составляет угол дифракции –  $2\vartheta$  (угол при вершине –  $4\vartheta$ ).

Картина дифракционного рассеяния состоит из совокупности коаксиальных дифракционных конусов с углами полураствора 29 (см. рис.).

Общая интенсивность (поток энергии) дифракционного конуса для семейства параллельных плоскостей (*hkl*):  $(J_{HKL})^{cone} = Qwp_{hkl}Nv = Qwp_{hkl}V$ .

- Q отражающая (рассеивающая) способность единицы объема кристаллика,
- *N* число освещаемых первичным рентгеновским пучком кристалликов,
- v средний объем кристаллика,
- *w* вероятность нахождения в отражающем положении семейства параллельных плоскостей (*hkl*) какого-либо кристаллика,
- *p<sub>hkl</sub>* фактор повторяемости число симметрически эквивалентных семейств параллельных плоскостей (*hkl*), переводимых друг в друга операциями симметрии точечной группы кристалла.



#### Фактор повторяемости

*p<sub>hkl</sub>* – фактор повторяемости (кратность рефлекса) – число симметрически эквивалентных семейств параллельных узловых (атомных) плоскостей (*hkl*), переводимых друг в друга операциями симметрии точечной группы. Эта совокупность семейств образует кристаллическую форму {*hkl*}. Фактор повторяемости зависит от индексов отражения и симметрии кристалла.

Для кубической сингонии (a = b = c;  $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ ): {100} {110} (100)(-100) (110)(-1-10)(-110)(1-10)(010)(0-10)(011)(0-1-1)(0-11)(01-1)(001)(00-1)(101)(-10-1)(-101)(10-1) $p_{100} = 6$  $p_{110} = 12$ Для тетрагональной сингонии ( $a = b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ ):  $\{001\}$   $\{110\}$ {101} {100} (100)(-100) (001)(00-1) (110)(-110) (110)(-1-10)(010)(0-10)(-1-10)(0-10) (-110)(1-10) $p_{001} = 2$   $p_{110} = 4$  $p_{100} = 4$  $p_{101} = 4$ 

.

#### Фактор повторяемости

Кристаллографическая система (сингония)											
Кубичес-		Гексаго-		Тетраго-		Ромбичес-		Моноклин-		Триклин-	
кая		нальная		нальная		кая		ная		ная	
И.М.	р	И.М.	р	И.М.	р	И.М.	р	И.М.	р	И.М.	р
h00	6	001	2	00 <i>l</i>	2	<i>h</i> 00	2	0 <i>k</i> 0	2	hkl	2
hhh	8	h00	6	<i>h</i> 00	4	hk0	4	h0l	2		
hh0	12	hh0	6	hh0	4	hkl	8	hkl	4		
hhk	24	h0l	12	h0l	8						
hk0	24	hhl	12	hhl	8						
hkl	48	hk0	12	hk0	8						
		hkl	24	hkl	16						

И.М.–индексы Миллера

Найдем вероятность w нахождения в отражающем положении семейства параллельных плоскостей (*hkl*) какого-либо кристаллика (при угловой аппертуре источника  $\gamma \ll \pi$ ): Схема регистрации по Брэггу-Брентано

$$w = \frac{S_{\text{sphere}}}{S_{\text{sphere}}} = \frac{2\pi R \cos \vartheta \cdot \gamma R}{4\pi R^2} = \frac{\gamma}{2} \cos \vartheta .$$
Интегральная интенсивность  
(поток энергии) для участка  
дифракционного кольца длиной *l*  
( $\bot$  плоскости чертежа), опреде-  
ляемой детектором D:  
 $(J_{hkl})^{\text{det}} = (J_{hkl})^{\text{cone}} \frac{l}{2\pi R \sin 2\vartheta} =$ 

$$= Qwp_{hkl}V \frac{l}{2\pi R \sin 2\vartheta} = Q' \frac{1}{\sin 2\vartheta} \cdot \frac{\gamma}{2} \cos \vartheta p_{hkl}V \frac{l}{2\pi R \sin 2\vartheta} = \frac{Q'\gamma p_{hkl}lV}{4\pi R} L(\vartheta),$$
 $T_{\text{de}} \frac{1}{\sin 2\vartheta} - \text{геометрический фактор Лоренца для поликристалла и детектора.}$ 

#### 9.3. Учет поглощения РИ в объекте. Фактор поглощения $A(\vartheta)$

Формулу для расчета интегральной интенсивности отражения:

 $(J_M)^{\rm int} = Q(\boldsymbol{H})V$ 

можно применять для <u>кристаллических блоков</u> (малых кристалликов) произвольной формы, <u>мозаичных кристаллов</u> и <u>поликристаллических образцов</u>.

В случае поглощения излучения в объекте (в том числе и в поликристалле), обусловленного некогерентными явлениями (комптон-и фотоэффектами), вместо объема V следует взять эффективный объем V<sub>eff</sub>:

$$V_{\text{eff}} = \iiint_V e^{-\mu(s_1+s_2)} \mathrm{d}V$$
 ,

где *µ* – линейный коэффициент поглощения, *s*<sub>1</sub> и *s*<sub>2</sub> – длины путей, проходимых в объекте первичным и рассеянным лучами до и после элемента объема dV.

#### Симметричная схема Брэгга $s_1 + s_2 = 2z/\sin \vartheta$ , $dV = S_0 dz/\sin \vartheta$ : $V_{eff} = S_0 \int_{z_0}^{z_0} e^{-\frac{2\mu z}{\sin \vartheta}} \frac{dz}{\sin \vartheta} = \frac{S_0}{2\mu} (1 - e^{-\frac{2\mu z_0}{\sin \vartheta}})$ . При $z_0 \xrightarrow{0} 0$ : $V_{eff} \rightarrow 0$ ; $z_0 \rightarrow \infty$ : $V_{eff} = \frac{S_0}{2\mu}$ . $A(\vartheta) = \frac{V_{eff}}{S_0} = \frac{1}{2\mu} (1 - e^{-\frac{2\mu z_0}{\sin \vartheta}})$ . $A(\vartheta) = \frac{V_{eff}}{S_0} = \frac{1}{2\mu} (1 - e^{-\frac{2\mu z_0}{\sin \vartheta}})$ . $- фактор поглощения ([A(\vartheta)] = cm.);$ $(J_M)^{int} = Q(H)V_{eff} = Q(H)S_0A(\vartheta).$

#### 9.3. Учет поглощения РИ в объекте. Фактор поглощения $A(\vartheta)$



#### 9.4. Поправки на экстинкцию

Экстинкция – дополнительное (наряду с некогерентными комптон- и фотоэффектами) интерференционное ослабление интенсивности первичного и рассеянного пучков РИ за счет передачи энергии в отраженную волну.

Наибольшее ослабление за счет экстинкции наблюдается для самых интенсивных дифракционных максимумов. С формальной точки зрения <u>явление</u> экстинкции можно трактовать как увеличение коэффициента поглощения при прохождении падающих пучков РИ через область брэгговского отражения.

Вторичная экстинкция – <u>экстинкция в мозаичных кристаллах</u> – <u>экраниро</u>вание когерентного РИ для последующих мозаичных блоков предыдущими.

Ослабление интенсивности первичного пучка в мозаичных кристаллах будет тем больше, чем больше интенсивность рассеяния отражающей совокупностью параллельных плоскостей. Ослабление зависит не от размеров блоков, а от вероятности встретить блоки одинаковой ориентировки, т.е. от распределения блоков по углам разориентировки.

<u>Вторичная экстинкция</u> учитывается введением эффективного коэффициента поглощения  $\mu_{eff}$ :

$$\mu_{\rm eff} = \mu + g(J_{HKL})^{\rm int},$$

где  $\mu$  – коэффициент поглощения за счет некогерентных явлений,

*g* – постоянный для образца коэффициент вторичной экстинкции,  $(J_{HKL})^{\text{int}}$  – интегральная интенсивность брэгговского отражения.

#### 9.4. Поправки на экстинкцию

Первичная экстинкция – экстинкция в идеальных кристаллах. Если на идеальный кристалл падает пучок рентгеновских лучей под углом, лежащим внутри области брэгговского отражения, то в отражении участвуют только верхние слои кристалла, которые экранируют нижние. Чем совершеннее кристалл, тем больше эффект экстинкции.

Для маленького кристалла, обладающего совершенной структурой, влиянием первичной экстинкцией можно пренебречь. В таком случае применимы формулы кинематической теории рассеяния.

<u>Для более крупных кристаллов</u> начинают проявляться эффекты динамического рассеяния в тем большей степени, чем крупнее когерентно рассеивающие области кристалла.

Поправка на <u>первичную экстинкцию</u>  $E_{hkl}$  в рам-  $\frac{\text{th}(x)/x}{1}$  ках динамической теории дифракции для кристалла, содержащего *m* отражающих слоев:

$$(J_{HKL})^{\text{int}} = QV \frac{\operatorname{th}(m|q(H)|)}{m|q(H)|} = QVE_{HKL},$$
где  $q(H) = \frac{A(H)}{A_0} = \frac{Nd\lambda}{\sin\vartheta} e^{-ikR} b_S F(H) -$ коэффициент отражения от атомной плоскости.

 $d < \sim 0.1$  мкм – кинематическая теория,  $d \sim 0.1 \div 1$  мкм – поправки на экстинкцию,  $d > \sim 10 \div 100$  мкм – динамическая теория.



Гиперболический тангенс: th(x) =  $(e^x - e^{-x})/(e^x + e^{-x})$ 

## 9.5. Влияние текстуры поликристаллического образца. Текстурный фактор *Т<sub>hkl</sub>*

**Текстура поликристаллического образца** – наличие преимущественной ориентации кристаллитов в поликристаллическом образце.

Построение Эвальда



Текстура влияет на относительную интенсивность дифракционных максимумов.

# 9.6. Влияние искажений кристаллической структуры. Тепловое диффузное рассеяние

При прохождении РИ через кристалл происходит заметное общее рассеяние, вызванное неупругим рассеянием (комптоновское рассеяние, вторичное излучение при фотоэффекте) и упругим рассеянием при нарушении строгого порядка в расположении и типе рассеивающих атомов в единой кристаллической решетке.

Нарушение строгого порядка трехмерно-периодической кристаллической структуры ведет к ослаблению интерференционных максимумов и усилению излучения в других направлениях.

На рентгенограммах (дифрактограммах) такое нарушение проявляется в виде **диффузного фона** между главными отражениями.

Геометрия и интенсивность диффузного фона зависит от характера искажений. Исследуя диффузное рассеяние, можно экспериментально изучать нарушения кристаллической структуры.

Статические искажения – искажения, вызванные статическими смещениями атомов из своих структурных позиций (деформация структуры) или их неупорядоченной заменой другими атомами и вакансиями.

**Динамические искажения** – искажения, обусловленные тепловыми колебаниями атомов.

# 9.6. Влияние искажений кристаллической структуры. Тепловое диффузное рассеяние

Рассмотрим рассеяние РИ <u>реальным</u> (статически и динамически искаженным) <u>одноатомным</u> (атомные амплитуды рассеяния  $-f_i(\mathbf{H}) = f(\mathbf{H})$ ) кристаллом:

- $R_j = r_j + u_j$  радиус-вектор *j*-го атома в решетке,
- $r_j = m_j a + n_j b + p_j c$  радиус-вектор <u>симметр. равновесного положения</u> атома,
- *u<sub>i</sub>* <u>смещение</u> (в том числе тепловое) из равновесного положения атома.

Фурье-трансформанта реального кристалла, как совокупности *N* атомов:

$$\Phi(\boldsymbol{H}) = \sum_{j=1}^{N} f_j(\boldsymbol{H}) e^{2\pi i \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{R}_j} = f(\boldsymbol{H}) \sum_{j=1}^{N} e^{2\pi i \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{r}_j} e^{2\pi i \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{u}_j}.$$

Интенсивность дифракционного спектра реального кристалла:

$$I(\mathbf{H}) = I_0 \frac{|b_s|^2}{R^2} |\Phi(\mathbf{H})|^2 = I_a(\mathbf{H}) \sum_{j=1}^N \sum_{j'=1}^N e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot (\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_{j'})},$$

где *I*<sub>a</sub>(*H*) – интенсивность волны, рассеянной одним атомом. Поскольку:

- период колебаний электромагнитного поля РИ (~10<sup>-18</sup> с) во много раз меньше периода тепловых колебаний атомов (~10<sup>-13</sup> с) в кристалле (атомы практически неподвижны в момент взаимодействия с волной),
- время формирования дифракционного спектра (длительность цуга волн излучения >~10<sup>-10</sup> с) гораздо больше периода колебаний атомов (~10<sup>-13</sup> с),
- то необходимо усреднить интенсивность по всем конфигурациям смещений!
# 9.6. Влияние искажений кристаллической структуры. Тепловое диффузное рассеяние

#### Динамические (тепловые) искажения

Проведем усреднение интенсивности дифракционного спектра по всем возможным конфигурациям тепловых смещений атомов из положения равновесия:

$$I(H) = I_{a}(H) \sum_{j=1}^{N} \sum_{j'=1}^{N} e^{2\pi i H \cdot (r_{j} - r_{j'})} \left\langle e^{2\pi i H \cdot (u_{j} - u_{j'})} \right\rangle = I_{a}(H) \sum_{j=1}^{N} \sum_{j'=1}^{N} e^{2\pi i H \cdot (r_{j} - r_{j'})} \left\langle e^{ip_{jj'}} \right\rangle.$$
При малых смещениях из положения равновесия  $\left( p_{jj'} \equiv 2\pi H (u_{jH} - u_{j'H}) \right)$ :

$$\left\langle e^{ip} \right\rangle = \left\langle 1 + ip - p^2/2! - ip^3/3! + \cdots \right\rangle = 1 - \left\langle p^2 \right\rangle/2 + \cdots \cong e^{-\frac{w}{2}}$$

Следовательно (с учетом  $H = |\mathbf{H}| = \frac{2 \sin \vartheta}{\lambda}$ ):

$$\begin{split} I(\mathbf{H}) &\cong I_{\mathbf{a}}(\mathbf{H}) \sum_{j=1}^{N} \sum_{j'=1}^{N} e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot (r_{j} - r_{j'})} e^{-\frac{\langle p_{jj'}^{2} \rangle}{2}}, \qquad \langle p_{jj'}^{2} \rangle = \frac{16\pi^{2} \sin^{2} \vartheta}{\lambda^{2}} \langle (u_{jH} - u_{j'H})^{2} \rangle; \\ & \left\langle (u_{jH} - u_{j'H})^{2} \right\rangle = \langle u_{jH}^{2} \rangle + \left\langle u_{j'H}^{2} \right\rangle - 2 \langle u_{jH} u_{j'H} \rangle = 2 \left( \langle u_{H}^{2} \rangle - \left\langle u_{jH} u_{j'H} \right\rangle \right), \\ e^{-\frac{\langle p_{jj'}^{2} \rangle}{2}} = e^{-\frac{16\pi^{2} \sin^{2} \vartheta}{\lambda^{2}} \langle u_{H}^{2} \rangle} e^{\frac{16\pi^{2} \sin^{2} \vartheta}{\lambda^{2}} \langle u_{jH} u_{j'H} \rangle} \cong e^{-2W(\vartheta)} \left( 1 + \frac{16\pi^{2} \sin^{2} \vartheta}{\lambda^{2}} \langle u_{jH} u_{j'H} \rangle \right); \\ I(\mathbf{H}) \sim e^{-2W(\vartheta)} = e^{-\frac{16\pi^{2} \sin^{2} \vartheta}{\lambda^{2}} \langle u_{H}^{2} \rangle} - \varphi \text{актор Дебая-Валлера.} \end{split}$$

# 9.6. Влияние искажений кристаллической структуры. Тепловое диффузное рассеяние

#### Динамические (тепловые) искажения

результате для интенсивности дифракционного спектра реального B (искаженного) кристалла получим:

$$\underline{I(\mathbf{H})} = I_{a}(\mathbf{H})e^{-2W(\vartheta)} \left( \sum_{j=1}^{N} \sum_{j'=1}^{N} e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}_{j} - \mathbf{r}_{j'})} + \frac{16\pi^{2} \sin^{2}\vartheta}{\lambda^{2}} \sum_{j=1}^{N} \sum_{j'=1}^{N} e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}_{j} - \mathbf{r}_{j'})} \left( u_{jH}u_{j'H} \right) \right) = I_{a}(\mathbf{H})e^{-2W(\vartheta)} \left( \mathcal{L}(\mathbf{H}) + 2W(\vartheta)N \left( 1 + \frac{1}{\langle u_{H}^{2} \rangle} \cdot \frac{1}{N} \sum_{j \neq j'=1}^{N} e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}_{j} - \mathbf{r}_{j'})} \left( u_{jH}u_{j'H} \right) \right) \right).$$

Первый член выражения описывает интенсивность главных максимумов дифракционного спектра, ослабленную из-за тепловых колебаний пропорционально тепловому фактору Дебая-Валлера –  $e^{-2W(\vartheta)} \left( 2W = \frac{16\pi^2 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2} \langle u_H^2 \rangle \right)$ .

С ростом температуры средний квадрат смещения атомов  $\langle u_{H}^{2} 
angle$  растет, а интенсивность главных максимумов падает. Для определения  $\langle u_H^2 
angle$  необходимо знать колебательный спектр атомов вдоль вектора рассеяния  $H = (s - s_0)/\lambda$  (в перпендикулярном рассеивающим плоскостям направлении).

Второй и третий члены описывают диффузное рассеяние, относительная интенсивность которого пропорциональна числу атомов N и возрастает с ростом угла  $\vartheta$  и  $\langle u_H^2 \rangle$ .

# 9.7. Общая формула структурного анализа

### Общая (основная) формула структурного анализа

Для интегральной интенсивности рефлекса *HKL* рассеянного излучения:

 $J_{HKL} = B(\vartheta_{HKL}) + KL(\vartheta_{HKL})P(\vartheta_{HKL})G(\vartheta_{HKL})A(\vartheta_{HKL})E_{HKL}T_{HKL}p_{HKL}|F_{HKL}|^2e^{-2W(\vartheta_{HKL})}.$ 

Для интенсивностей в точках  $\{2artheta_i\}$  дифрактограммы рассеянного излучения:

$$J(2\vartheta_i) = B(\vartheta_i) +$$

 $+K\sum_{HKL}L(\vartheta_i)P(\vartheta_i)G(\vartheta_i)A(\vartheta_i)E_{HKL}T_{HKL}p_{HKL}|F_{HKL}|^2e^{-2W(\vartheta_i)}P_{HKL}(2\vartheta_i-2\vartheta_{HKL}).$ 

Здесь: *В*(*θ*) – интенсивность фона (некогерентного, в т.ч. диффузного рассеяния); *К* – масштабный фактор;

- *L*(*θ*) геометрический фактор Лоренца, который определяется взаимной ориентацией (поли-) кристалла и детектора;
- $P(\vartheta) \phi$ актор поляризации (в т. ч. учет кристалл-монохроматора);
- $G(\vartheta)$  геометрический фактор;
- $A(\vartheta) \phi$ актор поглощения;  $E_{HKL} экстинкция;$
- $T_{HKL} = T_{hkl}$  текстурный фактор (H(H, K, L) = nH(h, k, l));
- $p_{HKL} = p_{hkl} фактор повторяемости семейства плоскостей (hkl);$

 $|F_{HKL}|^2$  – структурный фактор (интерф. функция эл. яч.) для рефлекса *HKL*;

 $e^{-2W(\vartheta)}$  – тепловой фактор Дебая-Валлера;

 $P_{HKL}(2\vartheta_i - 2\vartheta_{HKL})$  – профильная функция для рефлекса *HKL*.

## 9.7. Общая формула структурного анализа

 $LPG(\vartheta) - фактор$ 

Для монокристалла без монохроматора:  $L(\vartheta)P(\vartheta) = \frac{1}{\sin 2\vartheta} \cdot \frac{1+\cos^2 2\vartheta}{2}$ . Для монокристалла с монохроматором:  $L(\vartheta)P(\vartheta) = \frac{1}{\sin 2\vartheta} \cdot \frac{1+\cos^2 2\alpha \cos^2 2\vartheta}{1+\cos^2 2\alpha}$ . Для поликристалла без монохроматора:  $L(\vartheta)P(\vartheta) = \frac{1}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta} \cdot \frac{1+\cos^2 2\vartheta}{2}$ . Для поликристалла с монохроматором:  $L(\vartheta)P(\vartheta) = \frac{1}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta} \cdot \frac{1+\cos^2 2\alpha \cos^2 2\vartheta}{1+\cos^2 2\alpha}$ .



- *L*(*θ*) геометрический фактор Лоренца, который определяется взаимной ориентацией кристалла (поликристалла) и детектора,
- $P(\vartheta)$  фактор поляризации (в том числе учет кристалл-монохроматора),
- *G*(*θ*) геометрический фактор, учитывающий геометрические характеристики используемой экспериментальной методики (например, угол между регистрирующей пленкой и направлением регистрируемого РИ)

## 9.7. Общая формула структурного анализа

**Чувствительность положения дифракционного рефлекса** (угла дифракции 2 $\vartheta$ ) к изменению  $\delta d$  межплоскостного расстояния d в зависимости от угла дифракции

