

**Новосибирский государственный университет
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН**

С.В. Цыбуля

**ЛЕКЦИИ ПО РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОМУ
АНАЛИЗУ**

**Новосибирск
2012**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Новосибирский национальный
исследовательский государственный университет»

Федеральное бюджетное учреждение науки
Институт катализа
им. Г.К.Борескова СО РАН

С.В.Цыбуля

ЛЕКЦИИ ПО РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОМУ АНАЛИЗУ

Учебно-методическое пособие

**Новосибирск
2012**

УДК 548.734

ББК В37

Учебно-методическое пособие подготовлено в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг.

Цыбуля С.В. Лекции по рентгеноструктурному анализу. Учеб.-методич. пособие. Новосибирск: Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, 2012.

В пособии содержатся материалы вводных лекций по рентгеноструктурному анализу. Кратко излагаются физические принципы дифракции рентгеновских лучей и методы интерпретации дифракционных данных в применении к решению задачи определения кристаллической структуры. Рассматриваются основные этапы рентгеноструктурного анализа. Пособие предназначено для студентов физического факультета НГУ (кафедра физических методов исследования твердого тела) и факультета естественных наук (кафедры катализа и адсорбции, химии твердого тела) и может использоваться при проведении практических занятий по рентгеноструктурному анализу и рентгенографии для начального ознакомления с теоретическими основами РСА.

Лекция 1. ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Природа рентгеновских лучей

Рентгеновское излучение имеет электромагнитную природу, диапазон длин волн:

$$\lambda = 10^{-12} - 10^{-9} \text{ м} \quad (0.01 \div 10 \text{ \AA}) \quad .$$

Источниками рентгеновского излучения в серийных дифрактометрах являются рентгеновские трубки. Используется также синхротронное излучение.

Взаимодействие электромагнитной волны с атомом, прежде всего с электронной оболочкой, приводит к тому, что атом становится вторичным источником излучения.

Любая электромагнитная волна задается четырьмя общими параметрами:

- 1) направлением \vec{s} ;
- 2) длиной волны λ ;
- 3) амплитудой E_0 напряженности электрического поля;
- 4) начальной фазой $\delta_0 = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \cdot 2\pi$.

Напряженность электрического поля на расстоянии R в определенный момент времени t определяется выражением:

$$E(R) = E_0 \exp i \left[2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{R}{\lambda} \right) + \delta_0 \right] \quad (1)$$

T - период колебаний; λ - длина волны.

Интенсивность $I = \frac{c}{8\pi} E_0^2$ - количество квантов данной энергии, проходящих через поперечное сечение площадью в 1 см^2 за 1 сек.

Рассеяние рентгеновских лучей в рамках классической электродинамики описывается как двойной процесс:

1. Заряженная частица под действием переменного поля E , приходит в колебательное движение в соответствии с законами механики:

$$ma = eE \quad (2)$$

m – масса частицы, e – ее заряд, a – ускорение.

2. Колебательное движение заряда является источником вторичной сферической волны, амплитуда которой равна:

$$|E_{em}| = \frac{e}{c^2} \frac{a \sin \varphi}{R} \quad (3)$$

R – расстояние от источника, φ - угол между направлением рассеяния и направлением вектора \vec{E} падающей волны. Подставляя выражение (2) в (3), получим, что напряженность электрического поля рассеянной волны обратно пропорциональна массе рассеивающего центра $|E_{em}| \sim \frac{e}{mc^2} \frac{1}{R} E$, а интенсивность $|E_{em}^2| \sim 1/m^2$. Отсюда следует, рассеяние рентгеновских лучей определяется электронами, а не ядрами (вклад рассеяния ядрами пренебрежимо мал).

Дифракция

Рассмотрим сначала качественно рассеяние двумя электронами, помещенными в точки А и В (рис. 1). Вектор \vec{s}_0 показывает направление падающей волны. В общем случае волна падает не перпендикулярно к АВ, а под углом ψ .

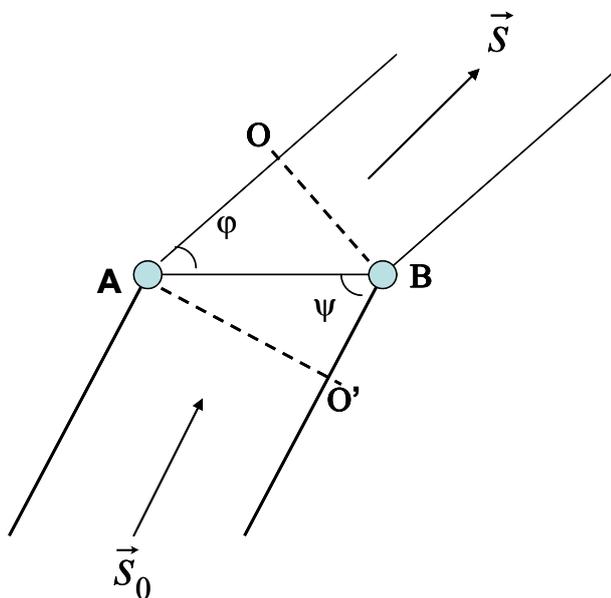


Рис. 1. Рассеяние электромагнитной волны двумя центрами.

Обозначим переменной Δ разность хода рентгеновских лучей, рассеянных центрами А и В. При $\Delta = 1/2 \lambda$ две волны, распространяющиеся в направлении \vec{s} полностью погасят друг друга. Очевидно, что разность хода (в обозначениях рисунка 1) складывается из отрезков АО и О'В.

Из $\frac{AO}{AB} = \cos \varphi$ следует, что $AO = AB \cos \varphi = (\vec{a} \cdot \vec{s})$, если \vec{s} - единичный вектор $|\vec{s}|=1$, \vec{a} - вектор, соединяющий точки А и В. Соответственно, $\frac{O'B}{AB} = \cos \psi$. Отсюда:

$$\Delta = a(\cos \varphi - \cos \psi) \quad (4)$$

Таким образом, разность фаз, возникающую вследствие разности хода падающей и отраженной волн, в общем виде можно записать как

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_o, \vec{a}) \quad (5)$$

Очевидно, что максимальная амплитуда рассеянной волны достигается при условии, что волны, рассеянные центрами А и В совпадают по фазе, т.е. $\delta = 2\pi n$:

$$\frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_o, \vec{a}) = 2\pi n \text{ или } (\vec{s} - \vec{s}_o, \vec{a}) = n \lambda$$

Условие дифракции можно изобразить в виде следующей векторной диаграммы (рис. 2).

Пусть $\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2$ - напряженность электрического поля электромагнитной волны, возникающей в результате суперпозиции электромагнитных волн от двух рассеивающих центров. Максимальная величина \vec{E} достигается, если оба вектора совпадают по направлению, т.е. при $\delta = 2\pi n$.

Такая векторная диаграмма позволяет легко понять, что будет, если перейти к бесконечному периодическому атомному ряду. В этом случае нужно суммировать вектора \vec{E}_i по бесконечному числу рассеивающих центров. Волны, рассеянные этими атомами в некотором заданном направлении, имеют одинаковую амплитуду колебаний, но каждая последующая отстает по фазе от предыдущей на одну и ту же величину δ (рис. 2б). Если $\frac{2\pi}{\delta}$ - целое число, на векторной диаграмме будет присутствовать конечное число векторов (любой вектор с разностью фаз

больше 2π будет совпадать с одним из векторов с разностью фаз меньше 2π). Если $\frac{2\pi}{\delta}$ не является целым числом, вектора \vec{E}_i полностью заполняют круг. В том и в другом случае векторная сумма будет равна нулю. Исключением является случай, когда разность фаз кратна 2π , т.к. при $\delta = 2\pi n$ вектора складываются.

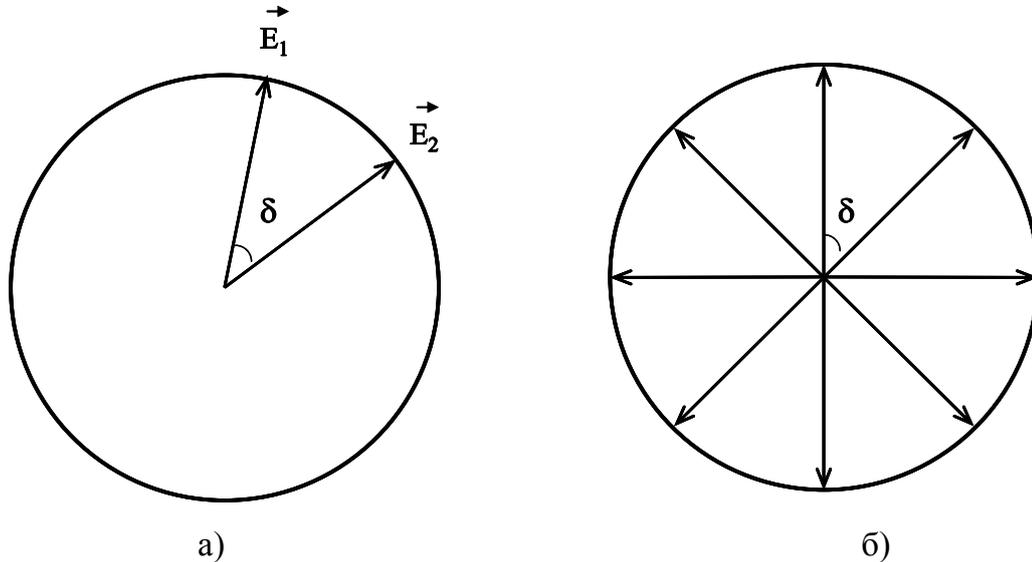


Рис.2. Векторная диаграмма, иллюстрирующая суммирование напряженностей электромагнитных волн, рассеянных а) двумя центрами; б) N центрами.

Из этого рассуждения следует важное различие между рассеянием двумя центрами и рассеянием бесконечным рядом периодически расположенных центров. В последнем случае интенсивность рассеяния будет отлична от нуля только *строго* в тех направлениях, для которых $\delta = 2\pi n$, в то время как для двух центров интенсивность рассеяния *достигает максимума* при данном условии, но отлична от нуля и при других значения δ , кроме значений $\delta = \pi n$ при нечетных n .

Если мы рассмотрим не один атомный ряд, а трехмерный периодический кристалл, то, очевидно, требование кратности разности фаз величине 2π справедливо в отношении любого атомного ряда, а следовательно, по отношению ко всей трехмерной совокупности (узлов решетки) в целом.

Условия дифракции на трехмерной решетке (условия Лауэ)

Рассматривая бесконечную трехмерную периодическую решетку, построенную на векторах $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, с учетом (4) можно записать условия возникновения дифракционного максимума (условия Лауэ) в следующем виде.

$$\begin{aligned} a(\cos \alpha - \cos \alpha_o) &= p\lambda \\ b(\cos \beta - \cos \beta_o) &= q\lambda \\ c(\cos \gamma - \cos \gamma_o) &= r\lambda \end{aligned} \quad (6a)$$

где a, b, c , - модули периодов решетки (параметры решетки),

$\alpha_o, \beta_o, \gamma_o$ - углы между векторами $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ направлением первичного пучка

α, β, γ - углы между $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ и направлением дифрагированного пучка.

Вообще говоря, углы α, β, γ не являются независимыми. Так при $\vec{a} \perp \vec{b} \perp \vec{c}$

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1 \quad (6b)$$

Уравнение (6б) дополняет систему уравнений (6а), и тем самым, мы имеем систему *четырёх* уравнений с *тремя* неизвестными. Это обстоятельство имеет принципиальное значение для практической реализации дифракционного эксперимента. В общем случае (произвольной ориентации кристалла и произвольной длины волны) система уравнений (6) может быть несовместимой и дифракции может не быть. Роль четвертого переменного параметра может играть либо длина волны излучения, либо поворот кристалла относительно первичного пучка.

Отсюда вытекают возможные схемы дифракционного эксперимента:

1. Использование монокристалльного образца и излучения с широким спектром длин волн (*полихроматического излучения*) – метод Лауэ. Можно ожидать, что при наличии достаточно широкого спектра для некоторых длин волн будут выполняться условия дифракции (6).
2. Использование монокристалльного образца и монохроматического излучения ($\lambda = \text{const}$) с вращением образца. При некоторых углах поворота кристалла по отношению к падающему пучку будет выполняться условие дифракции для данной длины волны.

3. Использование *поликристаллического* образца и монохроматического излучения. Можно ожидать, что в достаточно большом ансамбле мелких случайным образом разориентированных кристаллитов всегда найдутся кристаллиты с такой ориентацией по отношению к падающему пучку, при которой выполняются условия дифракции (6).

Условие дифракции по Брэггу

В 1914 г. У. Брэгг и независимо Г. Вульф предложили наглядную трактовку дифракции рентгеновских лучей в кристалле – они рассмотрели дифракционный процесс как отражение от систем параллельных плоскостей, проходящих через узлы кристаллической решетки (рис.3).

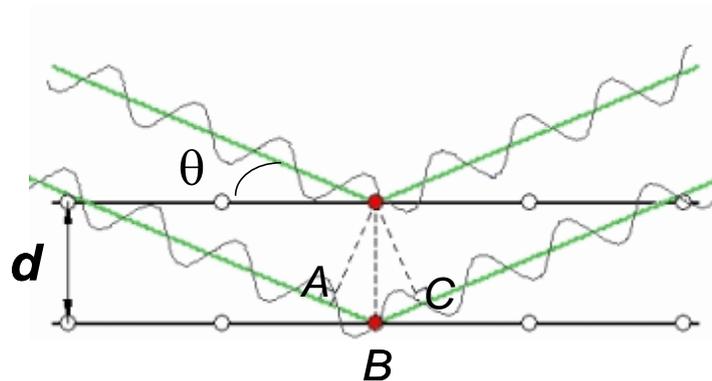


Рис. 3. Дифракция как отражение от системы кристаллографических плоскостей (к выводу уравнения Брэгга-Вульфа).

В соответствии с обычными законами оптики угол падения θ рассматривается равным углу отражения, и разность хода двух волн определяется как $AB + BC = n\lambda$ причем очевидно, что $AB = BC = d \sin \theta$. Отсюда условие дифракции (уравнение Брэгга-Вульфа) можно записать как:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (7)$$

Выполнения условия дифракции можно достичь, если менять угол падения, или длину волны, или использовать поликристаллический образец.

Таким образом, благодаря уравнению Брэгга-Вульфа можно определить важные характеристики кристалла – расстояния между плоскостями d (межплоскостные расстояния): зная углы, под которыми зафиксированы дифракционные пики и зная длину волны, мы можем определить набор межплоскостных расстояний, характерных для данного кристалла. Количество отражений, которое в принципе можно зафиксировать при фиксированной длине волны, определяется из условия:

$$d^{\min} > \frac{\lambda}{2 \sin 90^\circ} = \frac{\lambda}{2}$$

Т.е. чем меньше λ , тем большее число отражений можно зафиксировать

Лекция 2. ИНДЕКСЫ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ПЛОСКОСТЕЙ И ДИФРАКЦИОННЫХ ОТРАЖЕНИЙ. ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА

Индексы Миллера

Рассмотрим решетку, построенную на векторах $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, и всевозможные системы параллельных плоскостей, которые можно провести через узлы этой решетки. Обозначим буквами h, k, l число частей, на которые делятся ребра элементарной ячейки a, b, c той или иной системой плоскостей, и будем называть эти целые числа индексами серии плоскостей: (1.0.0) (0.1.0) (0.0.1) (1.1.0) (2.1.0) и т.д. Соответственно, межплоскостные расстояния (величину нормали между двумя плоскостями) обозначим как d_{hkl} в соответствии с обозначением, использованным в уравнении (7). Поставим себе задачу установить связь величин межплоскостных расстояний и параметров решетки при известных индексах hkl . Эту задачу можно решить геометрически для всех кристаллических систем (сингоний). Однако мы введем сначала понятие обратной решетки, которое не только облегчит нам вывод формул, описывающих геометрию кристалла, но и будет весьма полезным при рассмотрении других задач структурного анализа.

Обратная решетка

Рассмотрим сначала величины

$$|a^*| = \frac{1}{d_{100}}; \quad |b^*| = \frac{1}{d_{010}}; \quad |c^*| = \frac{1}{d_{001}}, \quad (8)$$

и введем вектора следующего вида.

$$\vec{a}^* = \vec{N}_{100} \frac{1}{d_{100}}; \quad \vec{b}^* = \vec{N}_{010} \frac{1}{d_{010}}; \quad \vec{c}^* = \vec{N}_{001} \frac{1}{d_{001}} \quad (9)$$

Здесь d_{100} , d_{010} , d_{001} – межплоскостные расстояния для систем плоскостей (1.0.0), (0.1.0), (0.0.1), а \vec{N}_{100} , \vec{N}_{010} , \vec{N}_{001} – нормали к этим плоскостям, соответственно.

Посмотрим, чем замечательны эти вектора. Сначала выразим d_{100} , d_{010} , d_{001} , через объем элементарной ячейки V (обозначив площади соответствующих граней параллелепипеда, построенного на векторах $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, как S_{bc}, S_{ca}, S_{ab}):

$$V = S_{bc}d_{100}; \quad V = S_{ca}d_{010}; \quad V = S_{ab}d_{001} \quad (10)$$

и, следовательно

$$\vec{a}^* = \vec{N}_{100} \frac{S_{bc}}{V}; \quad \vec{b}^* = \vec{N}_{010} \frac{S_{ac}}{V}; \quad \vec{c}^* = \vec{N}_{001} \frac{S_{ab}}{V}; \quad (11)$$

Обратим внимание, что $\vec{N}_{100} \cdot S_{bc}$ есть ни что иное как результат векторного произведения $[\vec{b}\vec{c}]$ и т.д., т.е.

$$\vec{a}^* = \frac{[\vec{b}\vec{c}]}{V}; \quad \vec{b}^* = \frac{[\vec{c}\vec{a}]}{V}; \quad \vec{c}^* = \frac{[\vec{a}\vec{b}]}{V}; \quad (12)$$

И учитывая, наконец, что $V = (\vec{a}[\vec{b}\vec{c}]) = (\vec{b}[\vec{c}\vec{a}]) = (\vec{c}[\vec{a}\vec{b}])$, получим:

$$\vec{a}^* = \frac{[\vec{b}\vec{c}]}{(\vec{a}[\vec{b}\vec{c}])}; \quad \vec{b}^* = \frac{[\vec{c}\vec{a}]}{(\vec{b}[\vec{c}\vec{a}])}; \quad \vec{c}^* = \frac{[\vec{a}\vec{b}]}{(\vec{c}[\vec{a}\vec{b}])}; \quad (13)$$

Вектора вида (13) называются *векторами обратной решетки*, т.к. для них, выполняются соотношения:

$$(\vec{a} \vec{a}^*) = 1; \quad (\vec{b} \vec{b}^*) = 1; \quad (\vec{c} \vec{c}^*) = 1 \quad (14)$$

$$(\vec{a} \vec{b}^*) = (\vec{a} \vec{c}^*) = (\vec{b} \vec{a}^*) = (\vec{c} \vec{a}^*) = (\vec{c} \vec{b}^*) = 0$$

Выражения (14) можно использовать в качестве определения векторов обратной решетки.

В некоторых приложениях при использовании обратной решетки удобно ввести масштабные коэффициенты:

$$(\vec{a} \vec{a}^*) = 2\pi; \quad (\vec{b} \vec{b}^*) = 2\pi; \quad (\vec{c} \vec{c}^*) = 2\pi \quad (15)$$

Итак, решетка, построенная на векторах \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* , называется обратной, и любой вектор обратной решетки записывается как

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad (16)$$

где h , k , l – любые целые числа. Легко понять из (8, 9), что эти целые числа имеют смысл индексов кристаллографических плоскостей (индексов Миллера), т.е. индексы hkl можно использовать для обозначения узлов обратной решетки.

Приведем (без доказательства) так называемую вторую основную теорему решетчатой кристаллографии «Вектор обратной решетки \vec{H}_{hkl} перпендикулярен семейству кристаллографических плоскостей, имеющих те же индексы hkl , а его модуль обратно пропорционален расстоянию между соседними плоскостями данного семейства (d_{hkl})». Справедливость этой теоремы для базисных векторов вытекает из определений (8, 9); доказательство для произвольного вектора обратной решетки можно найти, например, в [4].

Перейдем теперь к решению поставленной в предыдущем подразделе задачи и установим связь межплоскостных расстояний с параметрами обратной и, соответственно, прямой, решеток. Выведем так называемые *квадратичные формы*, необходимые для расчета параметров решетки по известным межплоскостным расстояниям. Запишем:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (\vec{H}_{hkl} \vec{H}_{hkl})$$

В самом общем случае триклинной сингонии с учетом (16):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* + 2lhc^* a^* \cos \beta^* + 2klb^* c^* \cos \alpha \quad (17a)$$

Упрощая это выражения для других сингоний, получим, например, выражения:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} \quad \text{- ромбическая сингония}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \beta^* \quad \text{- моноклиная сингония.}$$

Несложно перейти от выражений типа (17) к выражениям для квадратичных форм, связывающим межплоскостные расстояния и значения параметров прямой решетки (решетки кристалла). Например, для ромбической сингонии:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (176)$$

Интерференционное уравнение. Сфера Эвальда (сфера отражения)

Уравнение Брэгга-Вульфа (7) определяет связь межплоскостных расстояний и углов отражения в скалярной форме. Более общей является векторная форма записи – *интерференционное уравнение*. Перепишем уравнение Брэгга-Вульфа в следующем виде:

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

Теперь мы уже знаем, что $\frac{n}{d_{hkl}}$ есть ни что иное, как модуль вектора обратной решетки, перпендикулярного к плоскостям hkl . Обозначим его как \vec{H}_{pqr} (имея в виду соотношения $p = nh, q = nk, r = nl$).

Введем на этот раз масштабный коэффициент λ для векторов обратной решетки и обозначим $\lambda \cdot \vec{H}_{pqr} = \vec{H}_{pqr}$.

Уравнение Брэгга-Вульфа примет вид

$$2 \sin \theta = \lambda H_{pqr}$$

Рассмотрим теперь геометрию отражения от этой системы плоскостей (рис.4):

Учитывая $\frac{AO}{S_0} = \sin \theta \Rightarrow AO = S_0 \sin \theta$, т.к. S_0 – модуль единичного вектора,

$$|\vec{S} - \vec{S}_0| = 2 \sin \theta$$

Вектор $\lambda \vec{H}_{pqr}$ совпадает с вектором $\vec{S} - \vec{S}_0$ и по величине и по направлению, т.е. можно записать так называемое интерференционное уравнение:

$$\vec{S} - \vec{S}_0 = \lambda \vec{H}_{pqr} \quad (18a)$$

Оно содержит в себе как уравнение Брэгга-Вульфа, так и условия Лауэ. Запишем это уравнение как

$$\vec{S} = \vec{S}_0 + \lambda \vec{H}_{pqr} \quad (18b)$$

(векторная сумма вектора единичной длины, характеризующего направление падающей волны, и вектора обратной решетки для соответствующей системы плоскостей).

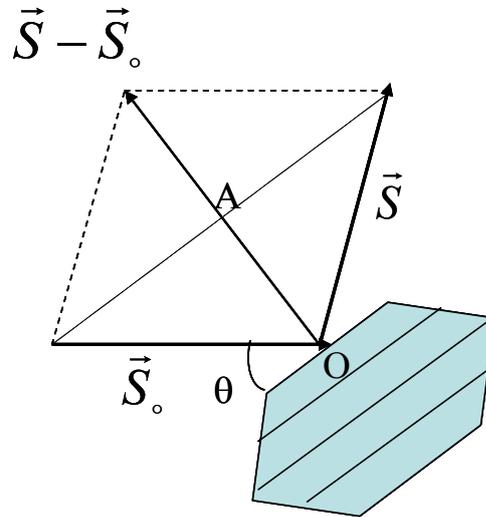


Рис. 4. Схема отражения: \vec{S}_0 - направление падающей волны, \vec{S} - направление дифрагированной волны.

Отражение имеет место, если векторная сумма $\vec{S}_0 + \lambda \vec{H}_{pqr}$ является вектором единичной длины, т.к. $|\vec{S}| = 1$ по определению.

Если построить сферу единичного радиуса \vec{S}_0 с центром в начале этого вектора и соответствующую данному кристаллу обратную решетку, начало координат которой поместить в точку O (рис.4), то легко понять, что при *вращении* кристалла, отражения будут наблюдаться тогда, когда узлы обратной решетки будут попадать на построенную сферу (сферу отражения, иначе называемую также *сферой Эвальда*).

Лекция 3. ПЕРВЫЙ ЭТАП СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА: УСТАНОВЛЕНИЕ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛА И ГЕОМЕТРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Особенности симметрии дифракционной картины

Первый этап рентгеноструктурного анализа заключается в определении геометрии кристаллической решетки (параметров элементарной ячейки) и симметрии кристаллической структуры. Мы можем экспериментально получить

дифракционные отражения, приписать им индексы (обычно это решается путем перебора) и, используя формулу Брэгга-Вульфа (7) и квадратичные формы (17), получить параметры элементарной ячейки. Далее возникает вопрос о симметрии кристалла. Сведения о симметрии кристаллической структуры можно получить, во-первых, из анализа симметрии расположения дифракционных максимумов в обратном пространстве (варианты точечной группы симметрии), во-вторых, из анализа закономерностей в погасании отражений с определенными индексами (варианты пространственной группы).

Сформулируем, прежде всего, два положения, важных для понимания симметрии дифракционной картины.

I. Дифракционная картина (обратная решетка) всегда центросимметрична (закон Фриделя).

Действительно, отражение от плоскостей (hkl) и $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ - это отражение от одного и того же семейства плоскостей, но «с разных сторон» кристалла.

II. Для дифракции, также как и для любого физического свойства кристалла, применим принцип Неймана: «Элементы симметрии любого физического свойства кристалла должны включать элементы симметрии *точечной группы* кристалла (т.е. кристаллического класса)».

Именно точечная, а не пространственная симметрия кристалла, определяет симметрию расположения дифракционных максимумов в обратном пространстве. Взаимная ориентация симметрически связанных узлов сеток не зависит от того, включает ли соответствующая операция симметрии трансляционный перенос. В этом смысле узловые сетки нечувствительны к замене операции зеркального отражения на операцию скользящего отражения и т.д.

Итак, из симметрии рентгенограммы (симметрии расположения дифракционных максимумов) можно судить лишь о точечной, но не пространственной группе симметрии. При этом в силу закона Фриделя точечная группа симметрии, определенная из симметрии дифракционной картины, всегда будет иметь центр инверсии, вне зависимости от того, имеет ли центр инверсии кристаллическая структура исследуемого объекта. В силу этого точечные группы, соответствующие симметрии рентгенограммы, получили специальное название – Лауэ-классы.

Лауэграммы (полихроматический метод): очевидно, что плоскости, равнонаклонные к первичному пучку, дадут на лауэграмме максимумы, одинаково удаленные от центра дифракционные отражения. Рентгенограмма будет передавать симметрию кристалла относительно направления, совпадающего с первичным пучком.

Метод вращения (качания) с использованием монохроматического излучения: различные плоскости кристалла оказываются в отражающем положении в различное время, но это не так важно, т.к. в результате также в расположении дифракционных максимумов будет проявляться определенная симметрия.

Лауэ-класс = точечная группа кристалла + Γ

| Сингония | Кристаллические классы | Лауэ-класс |
|----------------|-----------------------------------------------------|-------------------------|
| Триклинная | 1, Γ | Γ |
| Моноклинная | 2, m, 2/m | 2/m |
| Ромбическая | 222, mm2, mmm | mmm |
| Тетрагональная | 4, $\bar{4}$, 4/m 422, $\bar{4}2m$, 4mm, 4/mmm | 4/m 4/mmm |
| Тригональная | 3, $\bar{3}$ 3m, 32, $\bar{3}m$ | $\bar{3}$ $\bar{3}m$ |
| Гексагональная | $\bar{6}$, 6, 6/m $\bar{6}2m$, 6mm, 622, 6/mmm | 6/m 6/mmm |
| Кубическая | 23, m $\bar{3}$, $\bar{4}3m$, 432, m3m | m $\bar{3}$ m3m |

Дифракция группой атомов, составляющих базис структуры

Рассмотрим теперь вопрос об интенсивности дифракционных максимумов.

Если в некотором направлении распространяется несколько независимых волн одной и той же периодичности, но различных по своим амплитудам E_j и начальным фазам δ_j , то в результате их интерференции возникает волна той же периодичности. Амплитуда этой волны будет определяться как

$$E_{рез} = \sum_j E_j e^{i\delta_j}$$

Рассмотрим элементарную ячейку, содержащую несколько атомов (для простоты поместим начало координат в один из атомов 0). Согласно (5)

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0, \vec{r}_j),$$

если \vec{r}_j - вектор, определяющий положение j -атома относительно начала координат.

Пусть в данный момент в отражающем положении находится плоскость hkl (семейство плоскостей, которое, естественно, можно провести через любые атомы). Тогда амплитуда суммарной волны, рассеянной в направлении узла обратной решетки hkl :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\delta_j}$$

(N – число атомов в ячейке, f_j – амплитуда рассеяния j атомом).

Положение атома в ячейке определяется вектором $\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$, где x_j, y_j, z_j - координаты атома в долях ячейки.

Вспомним, что $\vec{S} - \vec{S}_0 = \lambda \vec{H}_{hkl}$ - узел обратной решетки согласно интерференционному уравнению (18), т.е. $\vec{S} - \vec{S}_0 = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$. Тогда

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{S} - \vec{S}_0, \vec{r}_j)} \quad \text{или}$$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (19)$$

где - N – число атомов в ячейке.

Это важнейшая формула структурного анализа. Величину F_{hkl} принято называть структурной амплитудой. Экспериментально измеряется интенсивность дифракционного отражения $I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$, отсюда экспериментально измеряемой величиной является $|F_{hkl}|$.

Если бы мы имели $F_{hkl}^{эксн}$, то можно было бы составить систему уравнений типа (19) относительно искоемых x_j, y_j, z_j , с тем, чтобы число измеренных амплитуд было больше (лучше – много больше) числа искоемых параметров. Решение такой системы уравнений давало бы решение основной задачи структурного анализа – установление координат атомов. Но из эксперимента мы имеем $I_{hkl} \Rightarrow |F_{hkl}|$. Имея

ввиду, что F_{hkl} в общем случае является комплексным числом, которое можно представить как $F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\varphi_{hkl}}$, из дифракционного эксперимента остаются неизвестными *фазы* рассеянных электромагнитных волн φ_{hkl} .

Следует уточнить физический смысл параметра f_j , который носит название атомного фактора рассеяния. Очевидно, что рассеивающая способность атома зависит от его атомного номера (числа электронов). Но следует также учесть, что атом в отношении длины волны не является материальной точкой, а имеет физические размеры. Вследствие этого, возникает разность фаз при рассеянии различными «участками» электронной оболочки под углами $\theta \neq 0$ и поэтому f_j является функцией от угла рассеяния. Кроме того, поскольку разность фаз $\sim \frac{1}{\lambda}$, то имеется и зависимость от длины волны (при фиксированном θ).

Более строгое рассмотрение [1-3] показывает, что f_j следует рассматривать, как функцию $f_j\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$ ($\frac{\sin\theta}{\lambda}$ - текущая координата в обратном пространстве).

Значения $f_j\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$ для атомов (ионов) протабулированы и имеются в «Интернациональных таблицах» [6].

Величины f_j измеряются в электронных единицах. В направлении распространения первичной волны, вторичные волны, рассеиваемые всеми «участками» атома, совпадают по фазе и, следовательно, $E_{ам.} = zE_{эл.}$. При произвольном угле θ $E_a = f\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)E_{эл.}$; при этом $f\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right) = z$ при $\theta=0$, $f\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right) < z$ при $\theta > 0$.

Таким образом, f_j – это величина, показывающая во сколько раз амплитуда рассеяния атомом в данном направлении и при данной длине волны больше, чем амплитуда рассеяния электроном в том же направлении.

Правила погасания дифракционных отражений

Вернемся к выражению для структурного фактора (19) и рассмотрим некоторые специальные случаи, связанные с наличием центрированных ячеек и/или открытых элементов симметрии.

1. Центрированные ячейки.

В формуле (19) суммирование ведется по *всем* атомам элементарной ячейки. Но часть атомов может быть связана элементами симметрии.

В I – ячейки любому атому с координатами (x_j, y_j, z_j) можно поставить в соответствие полностью эквивалентный атом с координатами $(x_j + 1/2, y_j + 1/2, z_j + 1/2)$. Тогда в самом общем виде выражение (19) можно представить в виде двух сумм по группам атомов, связанных между собой трансляцией $(1/2, 1/2, 1/2)$:

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} + \sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{i2\pi(h(x_j + 1/2) + k(y_j + 1/2) + l(z_j + 1/2))} = \\ &= \sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \times \{1 + e^{i\pi(h+k+l)}\} = \\ &= 2 \cos^2(\pi / 2(h+k+l)) \cdot \sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \end{aligned}$$

$$\text{Если } h+k+l = 2n \Rightarrow \cos = 1;$$

$$h+k+l = 2n+1 \Rightarrow \cos = 0 \Rightarrow$$

$F_{hkl} = 0$ при $h+k+l=2n+1$ - условие погасания для *объемоцентрированной* ячейки.

При выводе правил погасания, чтобы упростить выкладки, можно брать только два идентичных атома, например, для рассмотренного выше случая *объемоцентрированной* ячейки атомы с координатами $(0, 0, 0)$ и $(1/2, 1/2, 1/2)$. Тогда

$$F_{hkl} = f_a [e^{i0} + e^{2\pi i(h/2+k/2+l/2)}] = f_a [1 + e^{\pi i(h+k+l)}]$$

Если $\cos \pi(h+k+l) + i \sin \pi(h+k+l) = -1$ ($\sin \pi(h+k+l) = 0$), следует, что если

$$h+k+l - \text{четное}, F_{hkl} = 2fa$$

$$h+k+l - \text{нечетное } F_{hkl} = 0.$$

(например, не будут наблюдаться отражения с индексами $100, 010, 001$ и т.д.).

Аналогичные преобразования структурного фактора для различных типов центрированных ячеек приводят к следующим условиям *погасания* дифракционных отражений:

| Тип ячейки | Индексы отражения общего типа | «Погасшие» (отсутствующие) отражения |
|------------|----------------------------------|-----------------------------------------|
| A | hkl | $k+l \neq 2n$ |
| B | hkl | $h+l \neq 2n$ |
| C | hkl | $h+k \neq 2n$ |
| F | hkl | $h+k, k+l, h+l \neq 2n$ |
| I | hkl | $h+k+l \neq 2n$ |

2. Винтовые оси (на примере $2_1 \parallel \bar{c}$)

Наличие оси $2_1 \parallel z$ означает наличие симметрично связанных точек $(x \ y \ z)$ и $(-x, -y, z+1/2)$. Тогда структурный фактор (для двух симметрично связанных атомов) можно записать как:

$$F_{hkl} = f_a [e^{i2\pi(hx+ky+lz)} + e^{i2\pi(-xh-yk+lz+l/2)}]$$

Очевидно, данное выражение нельзя упростить в общем виде, как мы это делали при выводе погасаний для центрированных решеток. Однако для рефлексов типа $00l$:

$$F_{00l} = f_a [e^{i2\pi lz} + e^{i2\pi lz} \cdot e^{i\pi l}] = f_a e^{i2\pi lz} [1 + e^{i\pi l}]$$

Отсюда для рефлексов типа $00l$ при

$$l=2n \quad F_{00l}=2f_a,$$

$$l \neq 2n \quad F_{00l}=0$$

Т.е. условия погасания для $2_1 \parallel z$ можно записать как $l \neq 2n$ (для всех рефлексов типа $00l$ при нечетных l наблюдается погасание рефлексов).

Ниже приведены условия погасания для различных типов винтовых осей:

| Винтовая ось | Индексы отражения специального типа | Условие погасания |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------|
| $2_1 \parallel \bar{a}$ | $h \ 0 \ 0$ | $h \neq 2n$ |
| $2_1 \parallel \bar{b}$ | $0 \ k \ 0$ | $k \neq 2n$ |
| $2_1 \parallel \bar{c}$ | $0 \ 0 \ l$ | $l \neq 2n$ |
| $\left. \begin{array}{l} 3_1 \parallel \bar{c} \\ 3_2 \parallel \bar{c} \end{array} \right\}$ | $0 \ 0 \ l$ | $l \neq 3n$ |

| | | |
|-------------------------------|---------|--------------|
| $4_1 (4_3) \parallel \bar{a}$ | $h 0 0$ | $h \neq 4 n$ |
| $\parallel \bar{b}$ | $0 k 0$ | $k \neq 4 n$ |
| $\parallel \bar{c}$ | $0 0 l$ | $l \neq 4 n$ |
| $4_2 \parallel \bar{a}$ | $h 0 0$ | $h \neq 2 n$ |
| $\parallel \bar{b}$ | $0 k 0$ | $k \neq 2 n$ |
| $\parallel \bar{c}$ | $0 0 l$ | $l \neq 2 n$ |
| $6_1 (6_5) \parallel \bar{c}$ | $0 0 l$ | $l \neq 6 n$ |
| $6_2 \parallel \bar{c}$ | $0 0 l$ | $l \neq 3 n$ |
| $6_3 \parallel \bar{c}$ | $0 0 l$ | $l \neq 2 n$ |

Следует обратить внимание, что оси $2_1, 4_2, 6_3$ нельзя различать по погасаниям, также как и оси $3_1, 3_2, 6_3$.

3. Плоскости скользящего отражения (на примере плоскости типа $c \perp \bar{a}$)

Для плоскости типа $c \perp \bar{a}$ эквивалентные точки связаны друг с другом как (x, y, z) и $(x, y, z+1/2)$. Структурный фактор (для пары симметрично связанных атомов) имеет вид:

$$F_{hkl} = f_a [e^{2\pi i(hx+ky+lz)}] + [e^{2\pi i(-hx+ky+lz+1/2)}];$$

Интерес представляют отражения типа $0 k l$, для которых:

$$F_{hkl} = f_a [e^{2\pi i(ky+lz)} + e^{2\pi i(ky+lz)} \cdot e^{i\pi l}] = f_a e^{2\pi i(ky+lz)} [1 + e^{i\pi l}]$$

Отсюда следует, что для плоскостей типа $0 k l$ условие погасания $l \neq 2 n$

$$a \perp \bar{b} \quad h 0 l \quad h \neq 2 n$$

$$a \perp \bar{c} \quad h k 0 \quad h \neq 2 n$$

$$b \perp \bar{a} \quad 0 k l \quad k \neq 2 n$$

$$b \perp \bar{c} \quad h k 0 \quad k \neq 2 n$$

$$c \perp \bar{a} \quad 0 k l \quad l \neq 2 n$$

$$c \perp \bar{b} \quad h 0 l \quad l \neq 2 n$$

$$n \perp \bar{a} \quad 0 k l \quad k+l \neq 2 n$$

| | | |
|-------------------|---------|---------------|
| $n \perp \vec{b}$ | $h 0 l$ | $h+l \neq 2n$ |
| $n \perp \vec{c}$ | $0 k l$ | $k+l \neq 2n$ |
| $d \perp \vec{a}$ | $0 k l$ | $k+l \neq 4n$ |
| $d \perp \vec{b}$ | $h 0 l$ | $h+l \neq 4n$ |
| $d \perp \vec{c}$ | $h k 0$ | $h+k \neq 4n$ |

Таким образом, если дифракционным отражениям уже приписаны индексы, можно провести анализ погасаний и определить пространственную группу симметрии (один или несколько возможных вариантов пространственной группы симметрии!).

Последовательность анализа погасаний:

1. Анализ отражений общего hkl типа. Если какие-то из них систематически пропадают, то ячейка центрирована, и можно установить тип центрировки.
2. Анализ рефлексов типа $0kl$, $h0l$, $hk0$, (зональных рефлексов) - могут быть установлены плоскости скользящего отражения.
3. Анализ базальных рефлексов $h00$, $0k0$, $00l$ – могут быть установлены винтовые оси.

Пример 1.

$$\left. \begin{array}{l} hkl - \text{любые} \Rightarrow P \\ h0l - \text{только } l=2n \Rightarrow c \perp \vec{b} \\ 0k0 - \text{только } k=2n \Rightarrow 2_1 \parallel \vec{b} \end{array} \right\} P12_1/c$$

При этом надо помнить, что если сингония (кристаллический класс) неизвестна, то такие же погасания могут означать наличие осей 4_2 или 6_3 .

Пример 2.

Известно, что система ромбическая и

$$\left. \begin{array}{l} hkl - \text{любые} \quad P \\ h0l - h = 2n \text{ (наблюдаются)} \quad a \perp \vec{b} \\ 0kl - k + l = 2n \text{ (наблюдаются)} \quad n \perp \vec{a} \\ 00l - l = 2n \text{ (наблюдаются)} \quad 2_1 \parallel c \end{array} \right\} Pna2_1$$

Не все группы можно различить по погасаниям. Имеется всего 122 случая погасаний. Уже отмечались неразличимые по погасаниям случаи $P3_1 - P3_2$, $P4_1 - P4_3$, $P6_1 - P6_5$, $P6_2 - P6_4$ и др. (например, $P4_122 - P4_322$) - так называемые энантиморфные пары, которые различаются только направлением винтовой оси (что, как правило, не столь существенно). С этой точки зрения имеется не 230 пространственных групп, а 219, из которых 11 могут быть двух сортов (правые или левые).

Со всеми высказанными выше оговорками будем считать, что нам удалось определить пространственную группу симметрии. Следующий этап – определение координат атомов базисной части ячейки. Если пространственная группа определена неоднозначно, дальнейшее структурное исследование приходится проводить, учитывая варианты, основанные на каждой из возможных групп симметрии.

Лекция 4. ВТОРОЙ ЭТАП АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ КООРДИНАТ АТОМОВ В ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКЕ КРИСТАЛЛА

Мы имеем набор экспериментальных данных $|F_{hkl}| \sim \sqrt{J_{hkl}}$, и умеем рассчитывать структурные амплитуды согласно (19). Будем считать, что набор $|F_{hkl}|$ заведомо больше числа искомых параметров (координат).

Метод проб и ошибок

По существу, формула (19) уже обеспечивает возможность определения модели кристаллической структуры (установления координат атомов) методом проб и ошибок. Из каких-либо соображений строится модель, рассчитываются значения F_{hkl} и сравниваются с $|F_{hkl}|^{\text{эксп.}}$. Критерием сравнения может служить R-фактор:

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_{hkl}|_{\text{теор.}} - |F_{hkl}|_{\text{эксп.}}|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}|_{\text{эксп.}}} 100\%$$

Первые структурные исследования основывались именно на таком методе. Сейчас есть другие возможности, некоторые из которых (только идеи, но не

детальные алгоритмы) мы рассмотрим ниже. Но метод проб и ошибок также по-прежнему используется, особенно при определении структуры поликристаллических объектов. Модель обычно уточняют методом наименьших квадратов.

В формуле структурной амплитуды ведется суммирование по отдельным атомам с атомными факторами f_j . Можно, однако, рассматривать элементарную ячейку кристалла как непрерывное распределение электронной плотности с максимумами-сгустками в центрах тяжести разных атомов, т.е. ввести $\rho(x, y, z)$ и заменить суммирование интегрированием:

$$F_{hkl} = \int_{V_o} \rho(x, y, z) e^{i2\pi(hx+ky+lz)} dV$$

Интеграл Фурье преобразуется (обращается) как

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V_o} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (20)$$

Формула (20), на первый взгляд, обеспечивает решение задачи определения координат атомов (соответствующих максимумов на карте электронной плотности). Однако имеются два препятствия для расчета $\rho(x, y, z)$:

- 1) (не главное) реальные экспериментальные данные ограничены конечным числом рефлексов;
- 2) (принципиальное) в выражение $\rho(x, y, z)$ входит $F(hkl)$ комплексное число, включающее в себя амплитуду и фазу, т.е. на самом деле:

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\varphi_{hkl}},$$

где φ_{hkl} – начальные фазы дифракционных лучей (которые из дифракционного эксперимента не определяются!) т.е.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V_o} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| e^{i\varphi_{hkl}} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

Если (откуда-то!) взять начальные фазы, задача будет решена.

Можно показать, что в случае centrosymmetric кристаллов проблема сводится к определению знаков структурных амплитуд:

$$\begin{aligned}
 F_{hkl} &= \sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} + \sum_{j=1}^{N/2} f_j e^{-i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} = \\
 &= 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)
 \end{aligned}$$

Структурная амплитуда стала вещественной (положительной или отрицательной).

$$\begin{cases}
 \rho(x, y, z) = \frac{1}{V_o} \sum_h \sum_k \sum_l S_{hkl} |F_{hkl}| e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \\
 S_{hkl} = \pm 1 \quad \text{для центросимметричного кристалла}
 \end{cases}$$

Если приписать фазы некоторой группе отражений из каких-либо соображений или каким-либо методом найти координаты атомов для некоторой группы атомов, то можно запустить итерационный процесс (см. схему).

Тогда задача будет решаться в три стадии:

- получение опорных данных (координат для части атомов или начальных фаз части отражений);
- установление координат всех атомов в процессе последовательных приближений;
- уточнение координат атомов (и тепловых параметров) методом МНК.

Начинается как решение прямой задачи и заканчивается как решение обратной - ищется минимум квадратичного функционала и R -фактора.

Подробно подходы и алгоритмы методов поиска модели кристалла можно найти в [1-4]. Рассмотрим только основные идеи.

Первый путь («прямые методы»): приписывание части наиболее сильных отражений начальных фаз (знаков – в случае центросимметричных кристаллов).

На начальном этапе развития метода использовали различные соотношения между структурными амплитудами (структурные амплитуды должны быть связаны между собой, поскольку все они зависят от одних и тех же параметров – координат атомов). В том числе, значительную помощь может оказать статистический метод определения начальных фаз, основанный на анализе общей статистики в распределении по величине структурных амплитуд. С развитием вычислительной техники на первый план вышел простой в реализации (трудоемкий в исполнении) метод перебора, когда начальные фазы приписываются 6-10 наиболее сильным отражениям и запускается итерационный процесс (2^n вариантов). В

нецентросимметричных кристаллах начальные фазы задаются огрубленно с точностью до 90° (4^n вариантов).

«Прямые» методы хорошо работают для структур, где атомы мало различаются по рассеивающей способности (молекулярные кристаллы).

Второй путь – метод межатомных функций, рассмотрим немного более подробно, т.к. это позволяет нам дополнительно продвинуться в понимании связи структуры кристалла и его дифракционной картины. Вспомним, что $I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$, а

также, что $|F_{hkl}|^2 = F_{hkl} \cdot F_{hkl}^*$, т.е. если $F_{hkl} = \sum_{s=1}^N f_s e^{2\pi i(hx_s + ky_s + lz_s)}$, то комплексно-

сопряженная величина:

$$F_{hkl}^* = \sum_{t=1}^N f_t e^{-2\pi i(hx_t + ky_t + lz_t)}$$

Другой индекс взят только для того, чтобы подчеркнуть независимость суммирования в следующем произведении:

$$|F_{hkl}|^2 = \sum_{s=1}^N \sum_{t=1}^N f_s f_t e^{2\pi i[h(x_s - x_t) + k(y_s - y_t) + l(z_s - z_t)]} \quad (21)$$

Очевидно, что разности $x_s - x_t$, $y_s - y_t$, $z_s - z_t$ представляют собой компоненты вектора, проведенного от t -атома к s -атому (межатомный вектор). Поскольку s , t пробегает все значения, то, следовательно, интенсивности дифракционных максимумов являются, собственно не функциями координат атомов, а функциями межатомных векторов.

Теперь нужно учесть, что при независимом суммировании по s и t мы обязательно пробегаем как вектор $\vec{u}_{st} = (x_s - x_t, y_s - y_t, z_s - z_t)$, так и вектор $\vec{u}_{ts} = (x_t - x_s, y_t - y_s, z_t - z_s)$.

Очевидно, что

$$\begin{aligned} \sin 2\pi[h(x_s - x_t) + k(y_s - y_t) + l(z_s - z_t)] &= \\ &= -\sin 2\pi[h(x_t - x_s) + k(y_t - y_s) + l(z_t - z_s)] \end{aligned}$$

т.е. эти слагаемые взаимно уничтожаются, и выражение (21) приобретает следующий (вещественный!) вид:

$$|F_{hkl}|^2 = \sum_{s=1}^N \sum_{t=1}^N f_s f_t \cos 2\pi(hu_{st} + kv_{st} + lw_{st}) \quad (22)$$

$$(u_{st} = x_s - x_t, \quad v_{st} = y_s - y_t, \quad w_{st} = z_s - z_t)$$

Если мы используем вместо f_s, f_t функцию электронной плотности $\rho(x, y, z)$, то произведение этой функции на саму себя есть ни что иное, как самосвертка, т.е.

$$P(u, v, w) = \int_{V_o} \rho(x, y, z) \rho(x+u, y+vy+w) dV$$

и аналогично тому, как мы делаем для электронной плотности обращение интеграла Фурье:

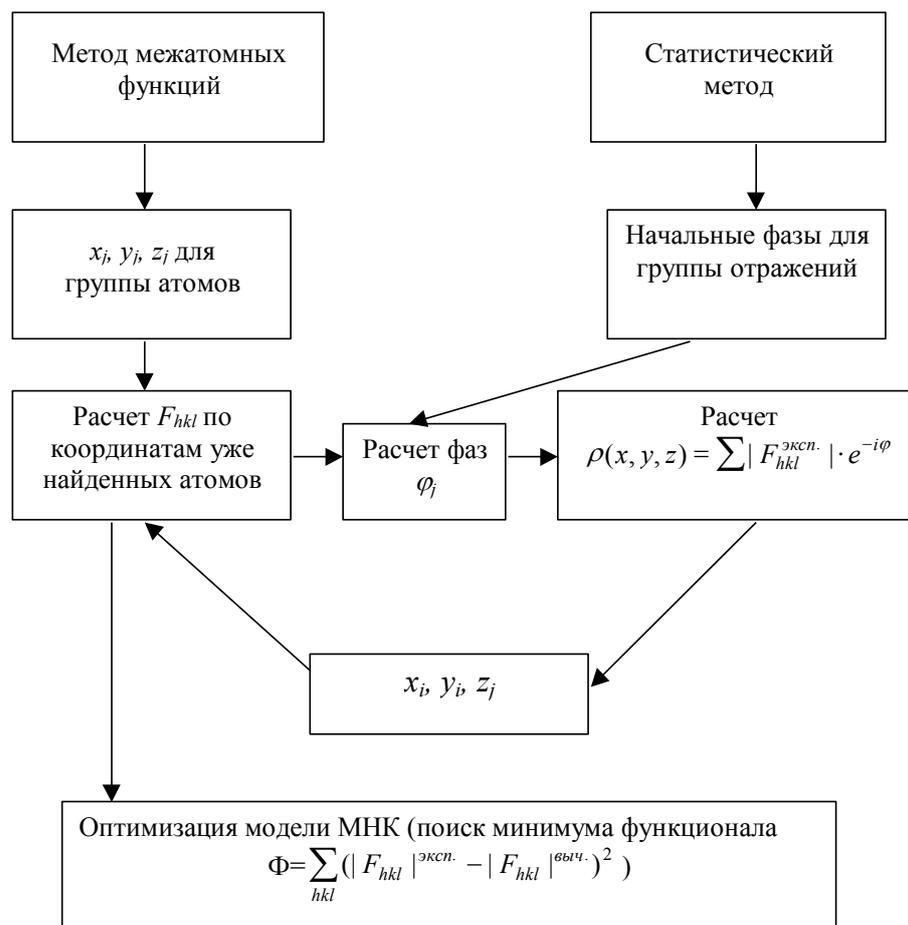
$$P(u, v, w) = \frac{1}{V_o} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw) - \text{функция Паттерсона}$$

(аналогично тому, как $\rho(x, y, z) = \frac{1}{V_o} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$).

Если структура «построена» из точечных атомов, то функция $P(u, v, w)$ дискретна, и ее точки есть ни что иное как межатомные вектора, отложенные от общего начала координат. Если используется непрерывная функция $\rho(r)$, то $P(u, v, w)$ также непрерывная, но максимумы функции $P(u, v, w)$ располагаются на концах векторов u_{ij} , отложенных от общего начала координат.

Расчет $P(u, v, w)$ позволяет найти систему межатомных векторов, соединяющих атомы используемого кристалла. Анализ функции $P(u, v, w)$ в свою очередь позволяет определить координаты части атомов, как правило, наиболее тяжелых. Для этого разработаны специальные алгоритмы и программы.

Общая схема определения структуры



Метод оптимизации модели (МНК)

Метод наименьших квадратов используется для решения избыточной системы линейных уравнений, связывающих модельную функцию с экспериментально определенными значениями, содержащими случайные ошибки.

Если, например, необходимо провести прямую $y=ax+b$ через несколько экспериментально определенных точек, ищется минимум функционала вида:

$$\Phi = \sum_i (y_i^{\text{эксп.}} - y_i^{\text{выч.}})^2, \quad (23)$$

Метод позволяет вычислить искомые *параметры* функции a , b (параметры p_j) непосредственно путем решения системы линейных уравнений:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p_j} = 0$$

Однако МНК может использоваться и для решения задачи оптимизации, если теоретическая функция не является линейной (как в нашем случае, когда структурный фактор нелинейным образом зависит от искоемых параметров – координат атомов). Для этого нужно знать приближенное решение (начальное приближение). Тогда $|F_{hkl}|^{\text{выч.}}$ можно разложить в ряд Тейлора:

$$|F_{hkl}|^{\text{выч.}} = |F_{hkl}|^0 + \sum_{k=1}^M \left(\frac{\partial F_{hkl}^{\text{выч.}}}{\partial p_j} \right)_0 \Delta p_j,$$

ограничившись вторым членом.

В этом случае система уравнений $\frac{\partial \Phi}{\partial p_j} = 0$ становится линейной

относительно *приращений* к искомым параметрам.

Решая систему уравнений МНК, можно найти приращения Δp_j и запустить итерационный процесс поиска оптимума модели:

$$p_j^{(k+1)} = p_j^{(k)} + \Delta p_j^{(k)} \quad (k - \text{приближение}).$$

Критерием сходимости итерационного процесса является уменьшение на каждой итерации квадратичного функционала типа (23). Одновременно качество модели оценивается по значению R-фактора.

Температурный фактор

До сих пор мы рассматривали модель кристаллической структуры с неподвижными атомами. Необходимо учесть тепловые колебания атомов, с учетом которых структурную амплитуду можно записать как:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \tau_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

где $\tau_j = e^{-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2}$, B_j – температурный фактор.

В случае кубического кристалла B_j является изотропным; в общем случае – нужно рассматривать тензор, зависящий от симметрии.

Температурный фактор характеризует среднюю амплитуду колебаний атомов в кристалле. При расчете F_{hkl} следует учитывать температурную поправку.

Тепловые параметры входят в структурную модель наряду с координатами атомов и определяются по той же схеме. Однако, во многих случаях температурные поправки относительно малы, в силу чего не всегда удается определить температурные факторы из рентгеноструктурного анализа с необходимой точностью. Точное определение B_j может представлять отдельную задачу, которую можно решать с использованием *низкотемпературного* дифракционного эксперимента. Сопоставление дифракционных данных, полученных при пониженной температуре (минимальные тепловые колебания) и при нормальной или повышенной температуре, позволяет оценить изменения в дифракционных картинах, связанные именно с тепловыми колебаниями.

Фактор LP

Необходимо определить коэффициенты пропорциональности, связывающие экспериментальные интенсивности дифракционных пиков с квадратом структурного фактора:

$$I = M \cdot LP F_{hkl}^2$$

M – константа, зависящая от интенсивности первичного пучка, L – фактор интегральности (определяет переход от максимальной интенсивности к интегральной), P - поляризационный фактор. Факторы L и P являются функциями угла отражения: $L=f(\theta)$, $P=f(\theta)$. Конкретный вид этих функций определяется условиями эксперимента. Например, для метода порошка (при схеме эксперимента на отражение):

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

Сравнительные возможности рентгеноструктурного анализа, нейтронографии и электронографии кристаллов

Алгоритмы структурного анализа одинаково применимы к различным дифракционным методам. Но есть и специфика.

Рентгеновские лучи рассеиваются электронами атомов (рассеяние на ядрах дает очень незначительный вклад). Поток электронов рассеивается электромагнитным полем атомов, т.е. на электростатическом потенциале,

создаваемом ядрами и элементами атомов. Поток нейтронов рассеивается только ядрами атомов.

(1) Точность фиксации атомов (положения ядер):

$$\text{НСА} > \text{РСА} > \text{ЭСА}$$

(2) Дифракция нейтронов зависит от спиновых магнитных моментов ядер. Для потока нейтронов ядра одного и того же элемента, не совпадающие по ориентации спинового момента, являются разными. Поэтому с помощью нейтронографии можно исследовать магнитную упорядоченность.

(3) Поток электронов поглощается при прохождении через слой в несколько микрон. Рентгеновские лучи дают достаточную интенсивность рассеяния при пересечении слоя в 0,1-1 мм.

Рекомендуемая литература.

1. Бокий Г.Б., Порай-Кошиц. Рентгеноструктурный анализ. Т.1. Изд. МГУ. 1964. 488 с.
2. Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т.2. Изд. МГУ. 1960. 632 с.
3. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений. М.: Высшая школа. 1982 . 152 с
4. Асланов Л.А., Трушников. «Основы теории дифракции рентгеновских лучей».М.: Изд. МГУ. 1985. 216 с.
5. Чупрунов Е.В., Хохлов А.Ф., Фаддеев М.А. Кристаллография. М.: Изд. Физ.-мат.лит. 2000. 496 с.
6. International Tables for Crystallography. (The International Union of Crystallography). Volume C.

С.В. Цыбуля

ЛЕКЦИИ ПО РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОМУ АНАЛИЗУ

Учебно-методическое пособие

Подписано в печать 28.05.2012. Заказ №61. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 2. Тираж 50 экз.
Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 5