

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНСТИТУТ ХИМИИ



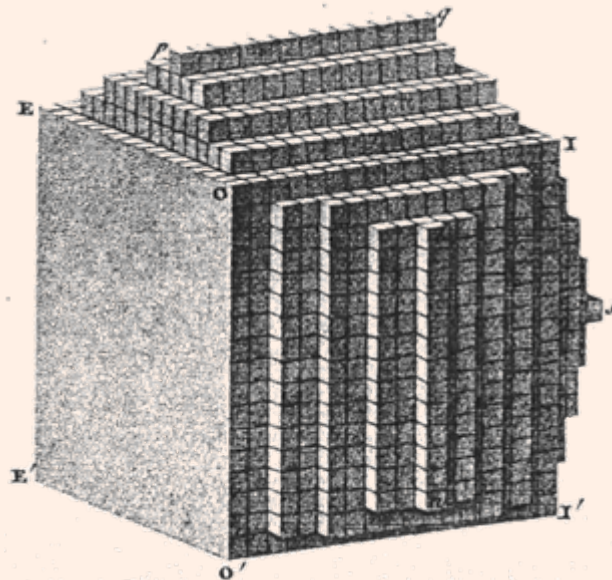
Лекции по основам  
рентгеновской дифракции

Основы кинематической теории рассеяния  
рентгеновских лучей

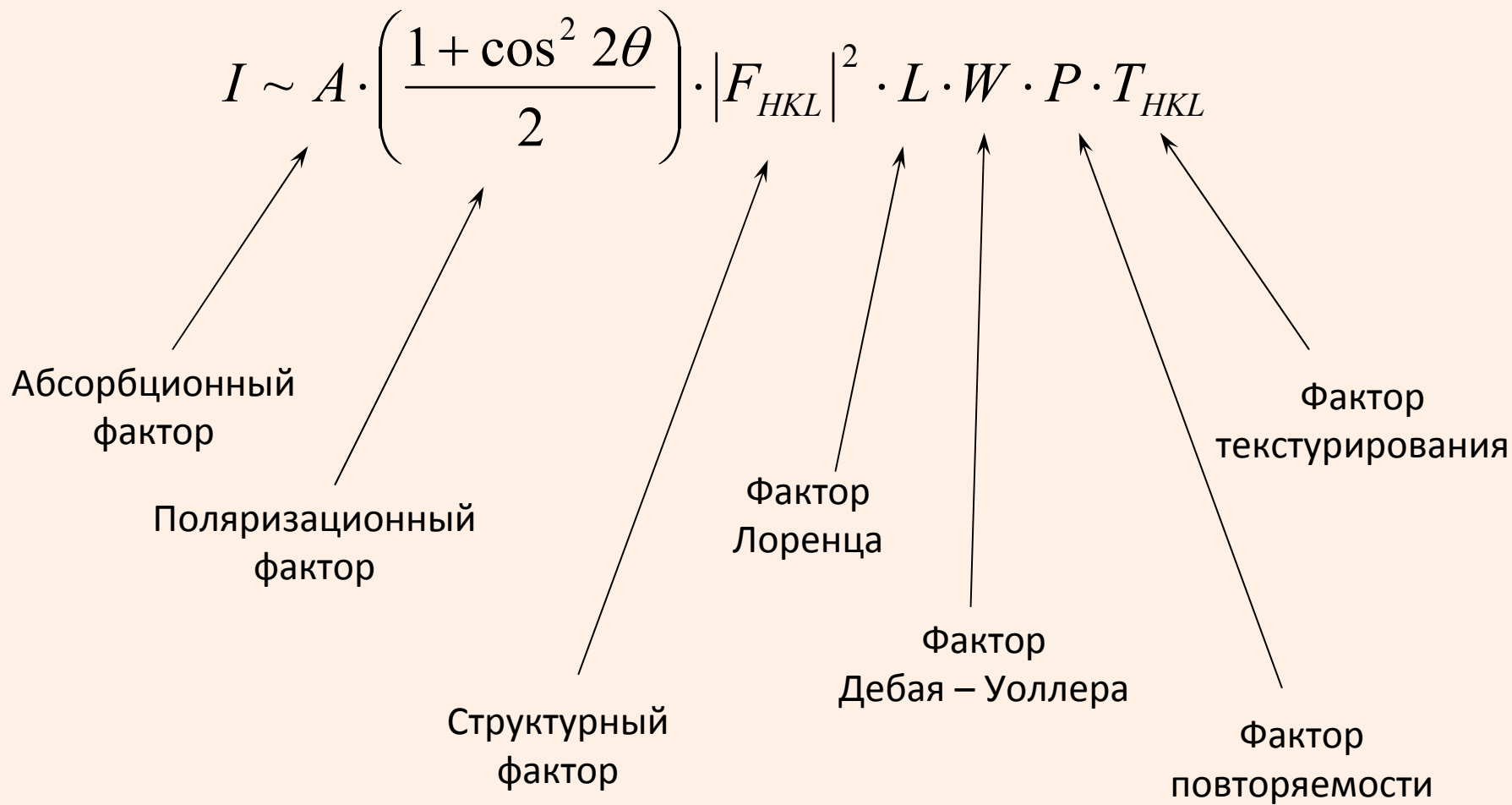
к.х.н., доц. Д. А. Королев

# Основные положения кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей

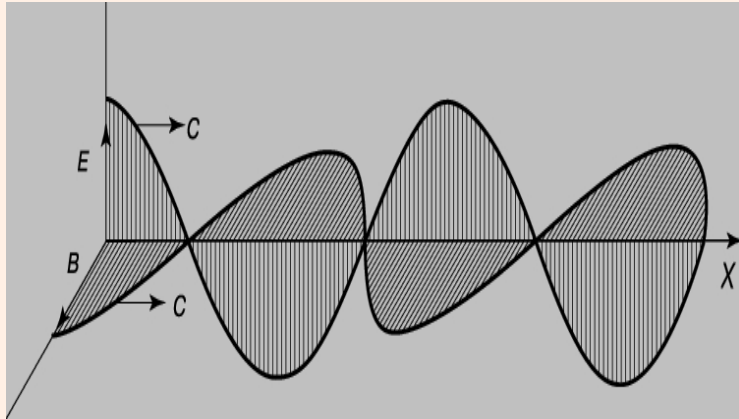
- Каждый кристалл состоит из малых блоков ( $\sim 10^{-5}$  см), каждый блок правильный, т.е. все ячейки идентичны и не имеют дефектов;
- Тепловые колебания атомов отсутствуют;
- Рассеяние является однократным (не происходит рассеяния второй раз в том же кристалле);
- Падающая и рассеянная волны не взаимодействуют.



# Основные факторы, влияющие на интенсивность рефлексов



# Рассеяние свободным электроном



Плоскополяризованная электромагнитная волна взаимодействует с электроном (взаимодействует только электрическая компонента волны). Направление колебаний электрона совпадает с направлением вектора электрического поля в падающей волне. В результате такого взаимодействия электрон начинает колебаться и становится источником вторичной шаровой волны той же частоты, что и падающая волна (когерентное рассеяние).

Из электродинамики известно, что величина амплитуды излучения, рассеянного одним электроном на расстоянии  $R$  от источника волны, равна

$$E = E_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{\sin \varphi}{R} \quad (1)$$

где  $E_0$  – амплитуда падающего поляризованного электромагнитного излучения (амплитуда вектора электрической напряженности);  $\varphi$  – угол между направлением вектора  $E_0$  и избранным направлением рассеяния.

# Рассеяние свободным электроном

***Поляризованным является электромагнитное излучение, в котором вектор электрического напряжения сохраняет свое направление за все время распространения излучения.***

Для нас представляет интерес случай неполяризованного излучения, источником которого являются рентгеновские трубки.

***Неполяризованное излучение характеризуется тем, что направление вектора электрической компоненты волны меняется во времени, оставаясь при этом в плоскости, перпендикулярной к нормали волнового фронта.***

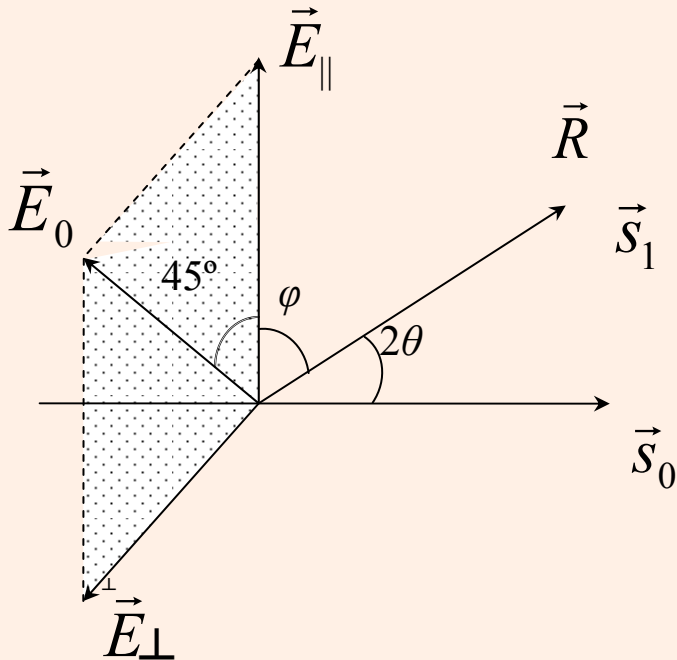
Интенсивность электромагнитного излучения пропорциональна квадрату амплитуды напряженности электрического вектора  $E$ . Коэффициентом пропорциональности является величина

$$I_0 = \frac{c}{8\pi} E_0^2$$

# Рассеяние свободным электроном

Отсюда интенсивность рассеянного электромагнитного пучка равна

$$I = I_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{\sin^2 \varphi}{R^2} \quad (2)$$



В направлении  $\vec{E}_0$  рассеянное излучение отсутствует; в направлениях, лежащих в плоскости, перпендикулярной  $\vec{E}_0$  оно максимально. В общем случае падающая волна является неполяризованной. Разложим волну на две плоскополяризованные, которым будут отвечать две компоненты интенсивности –  $I_\parallel$  (вектор  $\vec{E}_\parallel$  лежит в плоскости, содержащей падающий и рассеянный лучи) и  $I_\perp$  (вектор  $\vec{E}_\perp$  перпендикулярен этой плоскости).

$$\vec{E}_\parallel \quad \sin \varphi = \sin\left(\frac{\pi}{2} - 2\theta\right) = \cos 2\theta$$

$$\vec{E}_\perp \quad \sin \varphi = \sin(\hat{\vec{R}}, \vec{E}_\perp) = \sin \frac{\pi}{2} = 1$$

# Рассеяние свободным электроном

Интенсивность падающего излучения для обеих поляризованных лучей одинакова и равна  $I_{0\parallel} = I_{0\perp} = I_0/2$ . Поэтому для компонент интенсивностей получим:

$$I_{\parallel} = \frac{1}{2} I_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{\cos^2 2\theta}{R^2}$$

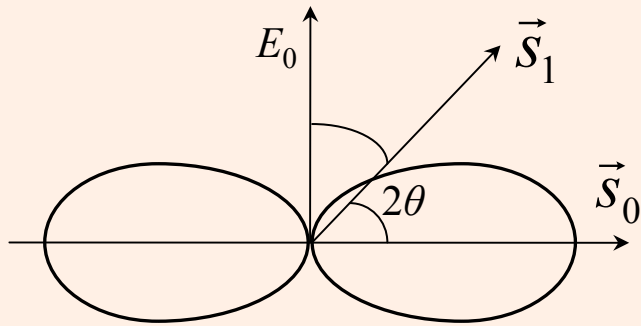
$$I_{\perp} = \frac{1}{2} I_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{R^2}$$

В итоге интенсивность рассеянного излучения будет равна сумме компонент  $I = I_{\parallel} + I_{\perp}$ :

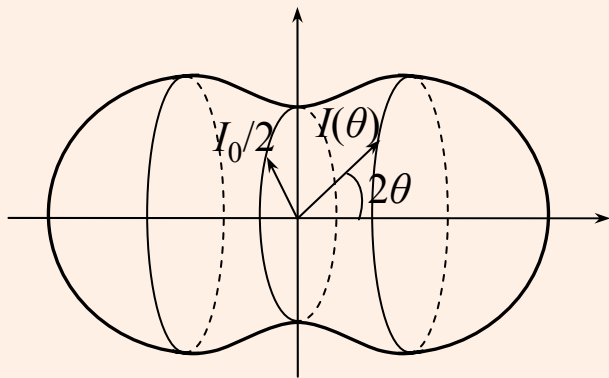
$$I = I_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} \quad (3)$$

Из формулы (3) и рис. видно, что распределение интенсивности, рассеянной одним электроном в пространстве будет аксиально-симметричным относительно направления падающего луча: при  $2\theta = 0$  или  $180^\circ$  оно максимально, но при  $2\theta = 90^\circ$  оно минимально.

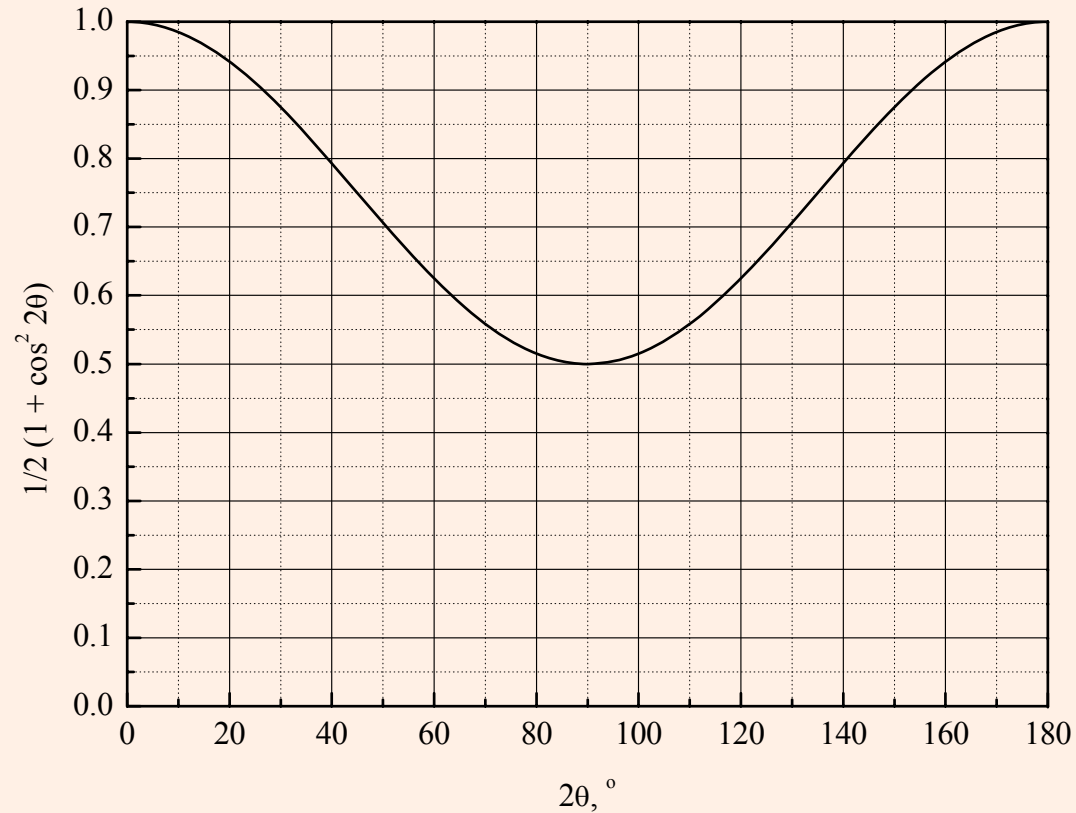
# Рассеяние свободным электроном



(a)



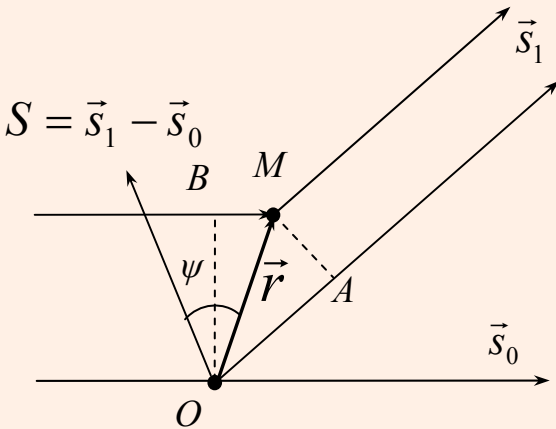
(б)



Поляризационный множитель:  $a$  – поверхность, отвечающая величине интенсивности излучения, рассеянного зарядов, падающее излучение поляризовано;  $b$  – тоже для неполяризованного излучения.



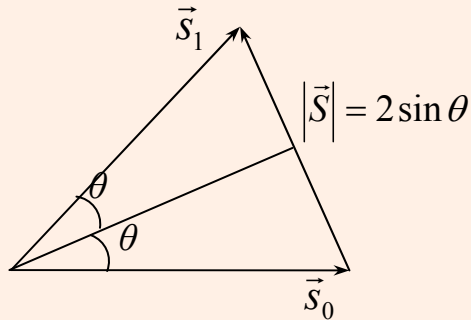
# Рассеяние двумя электронами



Удобно для рассмотрения поместить начало координат в т.  $O$  (рис. ), где находится один из рассеивающих центров. Величины амплитуд рассеянного излучения можно положить здесь пропорциональными соответственно значениям зарядов. Пространственное положение зарядов обусловит определенную разность фаз в направлении рассеяния  $S = \vec{s}_1 - \vec{s}_0$

Это приводит к необходимости геометрического суммирования двух векторов, абсолютная величина которых пропорциональна величинам зарядов. Направление векторов относительно друг друга определяется углом, равным разности фаз этих рассеянных лучей.

Подсчитаем эту величину разности фаз равную  $\frac{2\pi}{\lambda} \Delta$



$$\Delta = OA - BM = \vec{r} \cos(\widehat{\vec{r}\vec{s}_1}) - \vec{r} \cos(\widehat{\vec{r}\vec{s}_0}) = \vec{r}\vec{s}_1 - \vec{r}\vec{s}_0 = \vec{r}(\vec{s}_1 - \vec{s}_0) = \vec{r}\vec{S}$$

Разность хода и разность фаз равны  $\frac{1}{\lambda} \vec{r}\vec{S}$  и  $\frac{2\pi}{\lambda} \vec{r}\vec{S}$  соответственно.

Учитывая, что  $\vec{r}\vec{S} = rS \cos \psi$  для разности хода имеем  $\Delta = 2\pi \frac{2r \sin \theta}{\lambda} \cos \psi$

# Рассеяние двумя электронами

Величина амплитуды волны, исходящей от точечного источника на расстоянии  $r$

$$E = E_0 e^{\frac{2\pi i \vec{r} \vec{S}}{\lambda}}$$

В нашем случае это уравнение преобразуется к виду

$$\vec{E} = E_0 e^{\frac{2\pi i r}{\lambda}}$$

Результирующая амплитуда волн, рассеянных двумя электронами будет суммой амплитуд

$$E_{рез} = E(000) + E(\vec{r})$$

где  $E(000)$  – амплитуда волны, рассеянной электроном, находящимся в начале координат,

$E(\vec{r})$  – амплитуда волны, рассеянной электроном, находящимся на расстоянии  $\vec{r}$  от начала координат.

$$E_{рез} = E_0 \left[ 1 + e^{\frac{2\pi i \vec{r} \vec{S}}{\lambda}} \right]$$

# Атомная амплитуда

В соответствии с вышеизложенным, можно обобщить случай рассеяния двумя электронами на случай, когда имеется  $N$  электронов и получить *атомную функцию рассеяния*  $f_j$ . Эта величина пропорциональна результирующей амплитуде излучения, рассеянного пространственно распределенным зарядом, принадлежащим  $j$ -ой частице (атому)

$$f_j = \int_V \rho(r_j) e^{2\pi i \frac{\vec{r}_j \vec{S}}{\lambda}} dV$$

$\vec{r}_j$  – радиус-вектор, проведенный из центра атома в элемент объема  $dV$  с плотностью заряда  $\rho(r_j)$

*Атомная амплитуда показывает, во сколько раз амплитуда рассеяния атомом отличается от амплитуды рассеяния одним электроном.*

Поскольку можно принять, что при удалении от центра частицы плотность заряда быстро падает до нуля, интегрирование по объему может быть произведено по всему пространству.

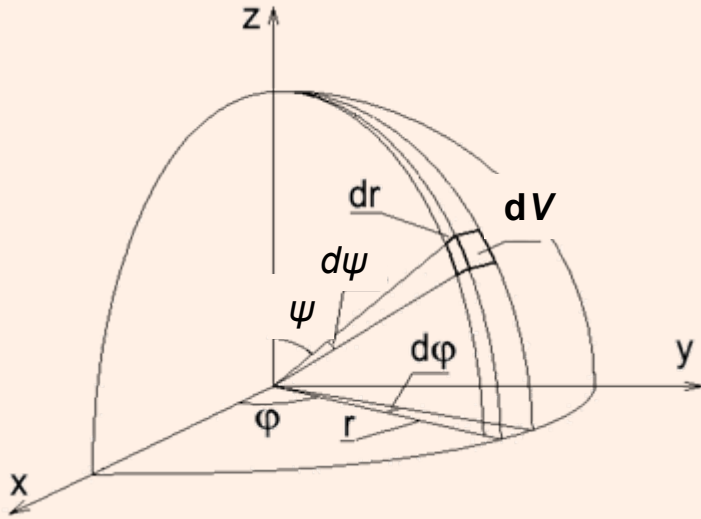
В первом приближении предположим, что симметрия распределения заряда сферическая, и введем радиальную функцию электронной плотности  $U(r)$

такую, что заряд шарового слоя толщиной  $dr$  выразится величиной  $U(r)dr$  11

# Атомная амплитуда

$$U(r)dr = 4\pi r^2 \rho(r)dr$$

Воспользуемся сферической координатной системой с началом в центре частицы (рис.)



Интеграл вида  $\int e^{ia \cos x} \sin x dx$  часто

встречается в теории дифракции:

$$\begin{aligned} \int_0^{\pi} e^{ia \cos x} \sin x dx &= \int_{\pi}^0 e^{ia \cos x} d \cos x = \frac{1}{ai} e^{ia \cos x} \Big|_{\pi}^0 = \frac{1}{ai} (e^{ia} - e^{-ia}) = \\ &= \frac{1}{ai} (\cos a + i \sin a - \cos a + i \sin a) = \frac{1}{ai} 2i \sin a = \frac{2 \sin a}{a}. \end{aligned}$$

$$dV = r^2 \sin \psi d\psi d\varphi dr.$$

$$\begin{aligned} f_j &= \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{U(r)}{4\pi r^2} e^{2\pi i \frac{\vec{r}\vec{S}}{\lambda}} r^2 dr \sin \psi d\psi d\varphi = \\ &= \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{U(r)}{4\pi r^2} e^{4\pi i r \frac{\sin \theta}{\lambda} \cos \psi} r^2 dr \sin \psi d\psi d\varphi = \\ &= \int_0^{\infty} \frac{U(r)}{4\pi} dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} e^{4\pi i r \frac{\sin \theta}{\lambda} \cos \psi} \sin \psi d\psi = \\ &= \int_0^{\infty} \frac{U(r)}{4\pi} dr 2\pi \int_0^{\pi} e^{4\pi i r \frac{\sin \theta}{\lambda} \cos \psi} \sin \psi d\psi = \\ &= \int_0^{\infty} \frac{U(r)}{2} dr \int_0^{\pi} e^{4\pi i r \frac{\sin \theta}{\lambda} \cos \psi} \sin \psi d\psi. \quad 12 \end{aligned}$$

# Атомная амплитуда

$$f_j = \int_0^{\infty} U(r) \frac{\sin \frac{4\pi r \sin \theta}{\lambda}}{\frac{4\pi r \sin \theta}{\lambda}} dr.$$

Атомная функция рассеяния  $f_j$  является функцией от величины  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$

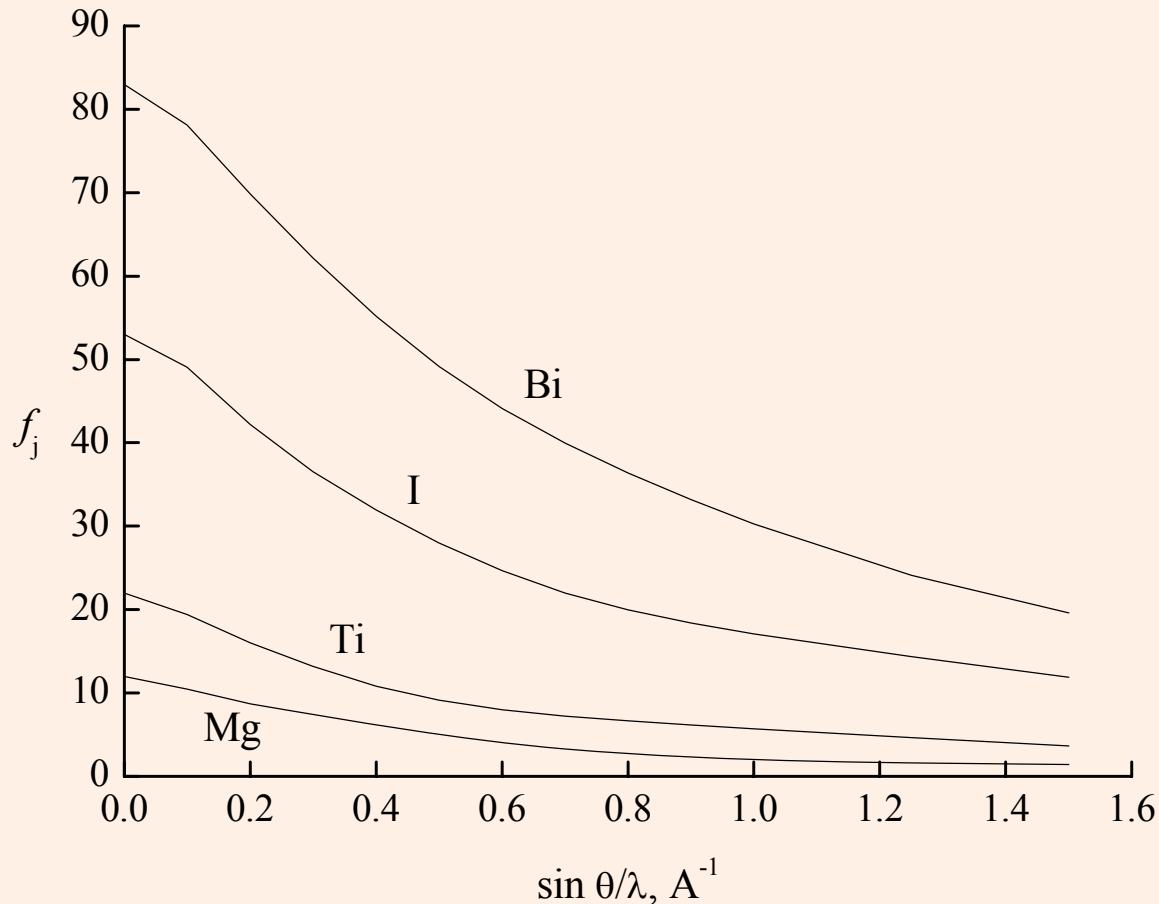
Предельное требование для этой функции  $f_j \rightarrow Z_j$  при  $\frac{\sin \theta}{\lambda} \rightarrow 0$  также удовлетворяется.

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} \left[ \int_0^{\infty} U(r) \frac{\sin \frac{4\pi r \sin \theta}{\lambda}}{\frac{4\pi r \sin \theta}{\lambda}} dr \right] = \frac{\lambda}{4\pi r} \int_0^{\infty} U(r) dr \lim_{\theta \rightarrow 0} \left[ \frac{\sin \frac{4\pi r \sin \theta}{\lambda}}{\sin \theta} \right] = \int_0^{\infty} U(r) dr = Z$$

Функция атомного рассеяния представляет собой величину, монотонно убывающую с возрастанием ее аргумента  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$

# Атомная амплитуда

При выводе функции атомного рассеяния предполагалось, что для распределения электронного заряда  $j$ -той частицы имеет место шаровая симметрия; поэтому, строго говоря, функция  $f_j$  ограничивается применением к изолированному атому. Однако это приближение оказывается удовлетворительным и для интересующего нас случая частицы, принадлежащей кристаллу.



# Структурная амплитуда

В случае кристалла существенно подсчитать амплитуду рассеяния одной элементарной ячейкой в некотором интересующем нас направлении  $\vec{S}$

Для этого элементарную ячейку следует разбить на элементы объема  $dV$ , каждому элементу объема отвечает заряд  $\rho(\vec{r})dV$ , а амплитуда рассеянного им излучения

будет пропорциональна  $\rho(\vec{r})dV e^{2\pi i \frac{\vec{r}\vec{S}}{\lambda}}$

Суммарная амплитуда излучения, рассеянного всей элементарной ячейкой, очевидно, должна быть пропорциональна величинам атомных амплитуд рассеяния всеми атомами, находящимися в элементарной ячейке

$$\int_V \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \frac{\vec{r}\vec{S}}{\lambda}} dV$$

Электронную плотность  $\rho(\vec{r})$  кристалла в элементарной ячейке можно представить как совокупность сферически симметричных функций  $\rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$  для  $N$  частиц, распределенных по объему элементарной ячейки в точках, определяемых радиусом вектором  $\vec{r}_j$

# Структурная амплитуда

Эти функции частично накладываются друг на друга, поскольку их значения, хотя не становятся малыми, но все же остаются отличными от нуля на расстояниях порядка половины расстояния между двумя соседними частицами. Таким образом, приближенно будет справедливой формула

$$\rho(\vec{r}) \cong \sum_j \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$$

Отсюда структурную амплитуду можно представить в виде

$$\begin{aligned} F &= \int_V \sum_{j=1}^N \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j) e^{2\pi i \frac{\vec{r}\vec{S}}{\lambda}} dV = \sum_{j=1}^N \int_V \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j) e^{2\pi i \frac{(\vec{r}-\vec{r}_j)\vec{S}}{\lambda}} e^{2\pi i \frac{\vec{r}_j\vec{S}}{\lambda}} dV = \\ &= \sum_{j=1}^N e^{2\pi i \frac{\vec{r}_j\vec{S}}{\lambda}} \int_V \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j) e^{2\pi i \frac{(\vec{r}-\vec{r}_j)\vec{S}}{\lambda}} dV. \end{aligned}$$

Интеграл в последнем выражении является функцией атомного рассеяния  $f_j$ .

Тогда для структурной амплитуды имеем: 
$$F = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i \frac{\vec{r}_j\vec{S}}{\lambda}} \quad (4)$$



# Структурная амплитуда

Для случая кристалла рассеяние происходит не в произвольных направлениях, а в силу дифракционного взаимодействия рассеянных пучков от всего кристалла только в направлениях, определяемых условиями Лауэ

$$\vec{a}\vec{S} = H\lambda; \quad \vec{b}\vec{S} = K\lambda; \quad \vec{c}\vec{S} = L\lambda.$$

Таким образом, как и ранее, направлению рассеяния можно сопоставить три целых числа  $HKL$ . Для величины вектора  $\vec{r}_j$ , у конца которого лежит центр  $j$ -ой частицы, можно написать выражение

$$\vec{r}_j = \vec{a}x_j + \vec{b}y_j + \vec{c}z_j$$

Пользуясь этим выражением и условиями Лауэ, преобразуем величину показателя экспоненты в уравнении (4):

$$2\pi i \frac{\vec{r}_j \vec{S}}{\lambda} = 2\pi \left[ x_j \frac{\vec{a}\vec{S}}{\lambda} + y_j \frac{\vec{b}\vec{S}}{\lambda} + z_j \frac{\vec{c}\vec{S}}{\lambda} \right] = 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j)$$

$$F = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(Hx_j + Ky_j + Lz_j)}$$

# Структурная амплитуда

Численное значение структурной амплитуды определяют обычно с помощью полученного для нее алгебраического выражения общего вида  $A + iB$ . Прийти к выражению подобного вида можно, если разложить экспоненту на тригонометрические функции по формуле Эйлера  $e^{\pm ix} = \cos x \pm i \sin x$

$$\begin{aligned} F &= \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(Hx_j + Ky_j + Lz_j)} = \\ &= \sum_{j=1}^N \left[ f_j \cos 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) + i f_j \sin 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right] = \\ &= \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) + i \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) = \\ &= A + iB. \end{aligned}$$

В случае наличия в структуре центра инверсии мнимая часть структурной амплитуды тождественно обращается в нуль ( $B \equiv 0$ ). Так получается потому, что центр инверсии обуславливает наличие одинаковых электронных плотностей (и соответственно одинаковых частиц) в точках  $(x, y, z)$  и  $(-x, -y, -z)$ . Следовательно, если в точке  $(x, y, z)$  имеется частица с функцией атомного рассеяния  $f_j$ , то и в точке centrosимметричной исходной, т. е. в точке  $(-x, -y, -z)$ , находится частица, тождественная первой. Учитывая нечетность функции синуса  $\sin a = -\sin(-a)$ , непосредственно получаем указанный выше результат.

# Структурный фактор

Поскольку интенсивность пропорциональна квадрату структурной амплитуды, нас будет интересовать квадрат модуля структурной амплитуды, который выражается следующим образом:

$$|F|^2 = \left[ \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2 + \left[ \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2$$

В отличие от структурной амплитуды, которая в общем случае является комплексной величиной, структурный фактор – всегда действительное число.

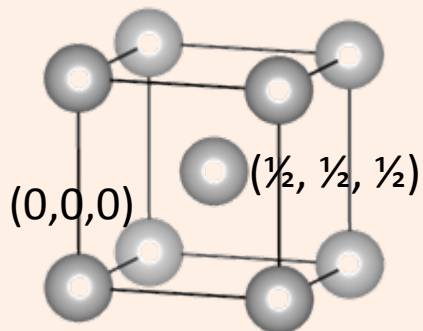
Величины структурной амплитуды (и структурного фактора) определяют те значения  $HKL$  и соответствующие им рефлексы, которые можно обнаружить на дифрактограмме.

Если при заданных  $HKL$  структурная амплитуда тождественно обращается в нуль, то таких отражений зафиксировать нельзя, т.е. они будут «гаснуть».

Определение троек индексов  $HKL$ , при которых возникают погасания называется *законом структурного погасания*.

# Закон структурного погасания

Рассмотрим объемноцентрированную кубическую решетку (СТ вольфрама)



Определение базиса (координат атомов) ячейки. На ячейку приходится два атома ( $Z = 2$ ) с координатами  $(0,0,0)$  и  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Запишем выражение для структурной амплитуды:

$$F = \sum_{j=1}^2 f_j e^{2\pi i(Hx_j + Ky_j + Lz_j)} = f_j \left[ e^{2\pi i(H \cdot 0 + K \cdot 0 + L \cdot 0)} + e^{2\pi i(H \frac{1}{2} + K \frac{1}{2} + L \frac{1}{2})} \right] =$$
$$= f_j \left[ 1 + e^{\pi i(H+K+L)} \right] = f_j \left[ 1 + \cos \pi(H + K + L) + i \sin \pi(H + K + L) \right].$$

Определение значений структурной амплитуды при различных  $HKL$ . Проанализируем, при каких значениях индексов  $HKL$  (четных, нечетных, или и тех и других), величина структурной амплитуды обратится в нуль.

# Закон структурного погасания

Получаем следующие случаи:

$$\begin{cases} H = 2m + 1 \\ K = 2m + 1 \\ L = 2m + 1 \end{cases} \quad F = 0$$

$$\begin{cases} H = 2m + 1 \\ K = 2m + 1 \\ L = 2m \end{cases} \quad F = 2f_j$$

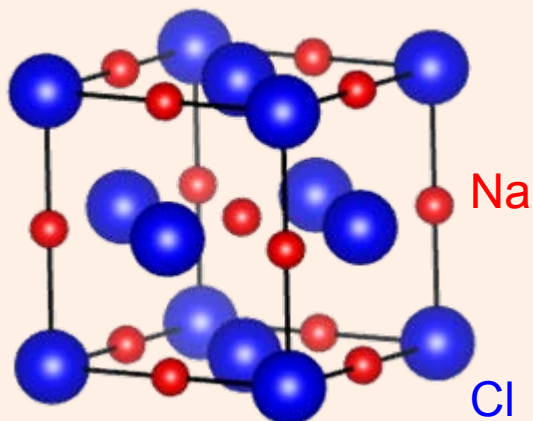
$$\begin{cases} H = 2m \\ K = 2m \\ L = 2m \end{cases} \quad F = 2f_j$$

$$\begin{cases} H = 2m \\ K = 2m \\ L = 2m + 1 \end{cases} \quad F = 0$$

Иными словами, на дифрактограммах веществ, принадлежащих структурному типу вольфрама будут отсутствовать те отражения, индексы которых имеют либо все нечетные числа, либо два четных числа и одно нечетное.

# Закон структурного погасания

Рассмотрим гранецентрированную кубическую решетку (СТ NaCl)



Определение базиса (координат атомов) ячейки. На ячейку приходится 4 атома Na и 4 атома Cl ( $Z = 4$ ) с координатами:

$$\text{Cl } (0,0,0); (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$$

$$\text{Na } (0, 0, \frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, 0, 0); (0, \frac{1}{2}, 0); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

Запишем выражение для структурной амплитуды:

$$\begin{aligned}
 F &= f_{\text{Cl}} \left[ e^{2\pi i(H \cdot 0 + K \cdot 0 + L \cdot 0)} + e^{2\pi i(K \cdot \frac{1}{2} + L \cdot \frac{1}{2})} + e^{2\pi i(H \cdot \frac{1}{2} + L \cdot \frac{1}{2})} + e^{2\pi i(H \cdot \frac{1}{2} + K \cdot \frac{1}{2})} \right] + \\
 &+ f_{\text{Na}} \left[ e^{2\pi i(H \cdot 0 + K \cdot 0 + L \cdot \frac{1}{2})} + e^{2\pi i(H \cdot \frac{1}{2} + K \cdot 0 + L \cdot 0)} + e^{2\pi i(H \cdot 0 + K \cdot \frac{1}{2} + L \cdot 0)} + e^{2\pi i(H \cdot \frac{1}{2} + K \cdot \frac{1}{2} + L \cdot \frac{1}{2})} \right] = \\
 &= f_{\text{Cl}} \left[ 1 + e^{\pi i(K + L)} + e^{\pi i(H + L)} + e^{\pi i(H + K)} \right] + f_{\text{Na}} \left[ e^{\pi iL} + e^{\pi iH} + e^{\pi iK} + e^{\pi i(H + K + L)} \right].
 \end{aligned}$$

# Закон структурного погасания

Учитывая, что структура NaCl центросимметрична, можно сразу отбросить из рассмотрения синусную часть выражения для структурной амплитуды, записав следующее выражение:

$$F = f_{Cl} [1 + \cos \pi(K + L) + \cos \pi(H + L) + \cos \pi(H + K)] + f_{Na} [\cos \pi L + \cos \pi H + \cos \pi K + \cos \pi(H + K + L)].$$

$$\begin{cases} H = 2m + 1 \\ K = 2m + 1 \\ L = 2m + 1 \end{cases} \quad F = 4(f_{Cl} - f_{Na}) \qquad \begin{cases} H = 2m + 1 \\ K = 2m + 1 \\ L = 2m \end{cases} \quad F = 0$$

$$\begin{cases} H = 2m \\ K = 2m \\ L = 2m \end{cases} \quad F = 4(f_{Cl} + f_{Na}) \qquad \begin{cases} H = 2m \\ K = 2m \\ L = 2m + 1 \end{cases} \quad F = 0$$

# Интерференционная функция Лауэ

До сих пор мы подсчитывали интенсивность излучения, рассеянного только элементарной ячейкой кристалла. При этом мы пользовались дифракционными условиями Лауэ для того, чтобы вычислить интенсивность рассеяния именно в тех направлениях, в которых в действительности происходит рассеяние всей решеткой. В этом случае мы в известной степени уже принимали во внимание то, что ячейка является элементом дифракционной решетки.

Сейчас нам предстоит учесть влияние всей совокупности элементарных ячеек кристалла.

Как и прежде будем рассчитывать амплитуду рассеянных волн в точке наблюдения  $O$ , удаленной на большое расстояние  $R$  от кристалла (дифракция по Фраунгоферу).

Суммарную амплитуду волн, рассеянных всем кристаллом, можно записать как

$$E_{кр} \sim \sum_{|\vec{r}_i|} F e^{\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{S} \vec{r}_i}$$

$\vec{r}_i$  – вектор, проведенный из ячейки, находящейся в начале координат, в  $i$ -ую ячейку кристалла.

Вектор  $\vec{r}_i$  связан с векторами элементарных трансляций в соответствии с выражением  $\vec{r}_i = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$  ( $m, n, p$  – целые числа)



# Интерференционная функция Лауэ

Учтем также, что кристалл содержит  $N_a$ ,  $N_b$  и  $N_c$  элементарных ячеек по направлениям  $a$ ,  $b$  и  $c$  соответственно. Общее число ячеек  $N = N_a N_b N_c$

Разложим величину амплитуды, рассеянной кристаллом, по компонентам вектора  $\vec{r}_i$

$$E_{кр} \sim \sum_{|\vec{r}_i|} F e^{\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{S} \vec{r}_i} = \sum_{|\vec{r}_i|} F e^{\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{S} (m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c})} = F \left[ \sum_{m=0}^{N_a-1} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} m\vec{a}\vec{S}} \cdot \sum_{n=0}^{N_b-1} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} n\vec{b}\vec{S}} \cdot \sum_{p=0}^{N_c-1} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} p\vec{c}\vec{S}} \right].$$

Введем новые обозначения, чтобы облегчить дальнейшие математические выкладки:

$$\Psi_a = \frac{\pi}{\lambda} \vec{a}\vec{S}$$

$$\Psi_b = \frac{\pi}{\lambda} \vec{b}\vec{S}$$

$$\Psi_c = \frac{\pi}{\lambda} \vec{c}\vec{S}$$

# Интерференционная функция Лауэ

$$E_{кр} \sim F \cdot \left[ \sum_{m=0}^{N_a-1} e^{2im\Psi_a} \cdot \sum_{n=0}^{N_b-1} e^{2in\Psi_b} \cdot \sum_{p=0}^{N_c-1} e^{2ip\Psi_c} \right].$$

Каждая из трех сумм представляет собой сумму геометрической прогрессии

$$S_n = \frac{a_1(1 - q^n)}{1 - q}, \text{ где первый член прогрессии } a_1 = 1, \text{ а знаменатель прогрессии } q = e^{2i\Psi}$$

Для одной из сумм:

$$\sum_{m=0}^{N_a-1} e^{2im\Psi_a} = \frac{1 - e^{2iN_a\Psi_a}}{1 - e^{2i\Psi_a}}$$

Чтобы вычислить интенсивность рассеянного излучения, требуется умножить величину амплитуды на ее комплексно-сопряженную величину. Для одного из членов выражения получим

$$\frac{(1 - e^{2iN_a\Psi_a})}{(1 - e^{2i\Psi_a})} \cdot \frac{(1 - e^{-2iN_a\Psi_a})}{(1 - e^{-2i\Psi_a})} = \frac{1 - e^{2iN_a\Psi_a} + 1 - e^{-2iN_a\Psi_a}}{1 - e^{2i\Psi_a} + 1 - e^{-2i\Psi_a}} = \frac{2(1 - \cos 2N_a\Psi_a)}{2(1 - \cos 2\Psi_a)} = \frac{\sin^2 N_a\Psi_a}{\sin^2 \Psi_a}. \quad 26$$

# Интерференционная функция Лауэ

$$\cos x = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2}$$

$$1 - \cos 2x = 2 \sin^2 x$$

$$I \sim |F|^2 \cdot \frac{\sin^2 N_a \Psi_a}{\sin^2 \Psi_a} \cdot \frac{\sin^2 N_b \Psi_b}{\sin^2 \Psi_b} \cdot \frac{\sin^2 N_c \Psi_c}{\sin^2 \Psi_c} = |F|^2 \mathcal{L}$$

Интерференционная функция Лауэ имеет трехмерную периодичность, проанализируем поведение этой функции.

Если величины  $\Psi_a$ ,  $\Psi_b$ ,  $\Psi_c$  принимают значения:

$$\Psi_a = \pi H;$$

$$\Psi_b = \pi K; \quad \text{где } H, K, L = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\Psi_c = \pi L;$$

то каждый из сомножителей в функции Лауэ принимает свое максимальное значение равное  $N_a^2$ ,  $N_b^2$  и  $N_c^2$  соответственно.

Эти значения отвечают *главным максимумам* интерференционной функции.

# Интерференционная функция Лауэ

Иными словами, интенсивность рассеянного излучения максимальна, если выполняются условия Лауэ

$$\Psi_a = \frac{\pi}{\lambda} \vec{a} \vec{S} = \pi H;$$

$$\Psi_b = \frac{\pi}{\lambda} \vec{b} \vec{S} = \pi K;$$

$$\Psi_c = \frac{\pi}{\lambda} \vec{c} \vec{S} = \pi L;$$

При изменении величины  $\Psi_a$  от  $\pi H$  до  $\pi \left( H \pm \frac{1}{N_a} \right)$  значение сомножителя  $\frac{\sin^2 N_a \Psi_a}{\sin^2 \Psi_a}$  меняется от  $N_a^2$  до нуля.

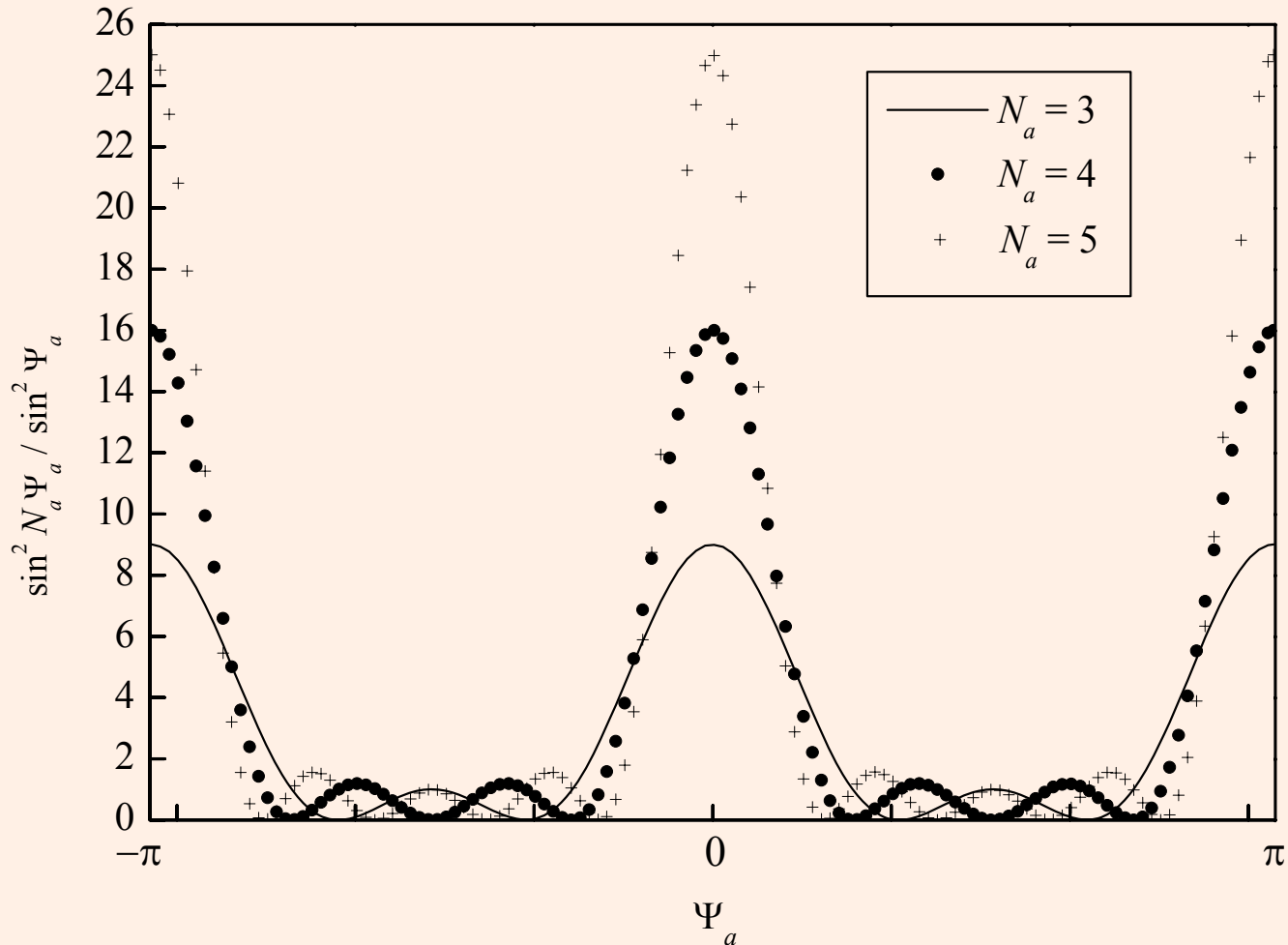
$$\Psi_a = \pi \left( H \pm \frac{3}{2N_a} \right) \quad \pi \left( H \pm \frac{5}{2N_a} \right) \quad \text{и т.д.} \quad \frac{\sin^2 N_a \Psi_a}{\sin^2 \Psi_a}$$

также принимает максимальные значения, но они составляют единицы процентов от величины главного максимума.

Такие максимумы называются *побочными*, всего между главными максимумами их будет  $(N_a - 2)$  штук.

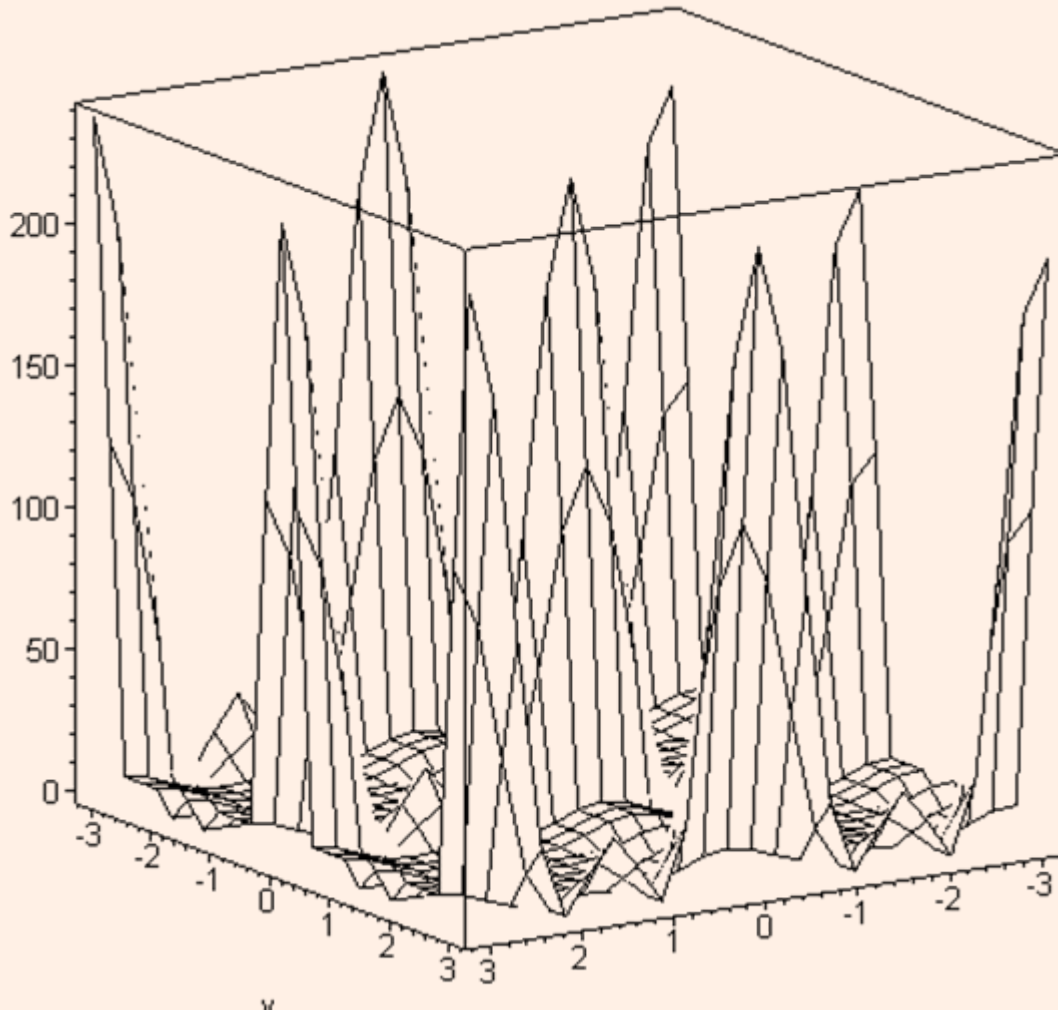
# Интерференционная функция Лауэ

Вид интерференционной функции Лауэ  $\frac{\sin^2 N_a \Psi_a}{\sin^2 \Psi_a}$  на интервале  $[-\pi; \pi]$  для одномерного случая при различных значениях  $N_a$ .



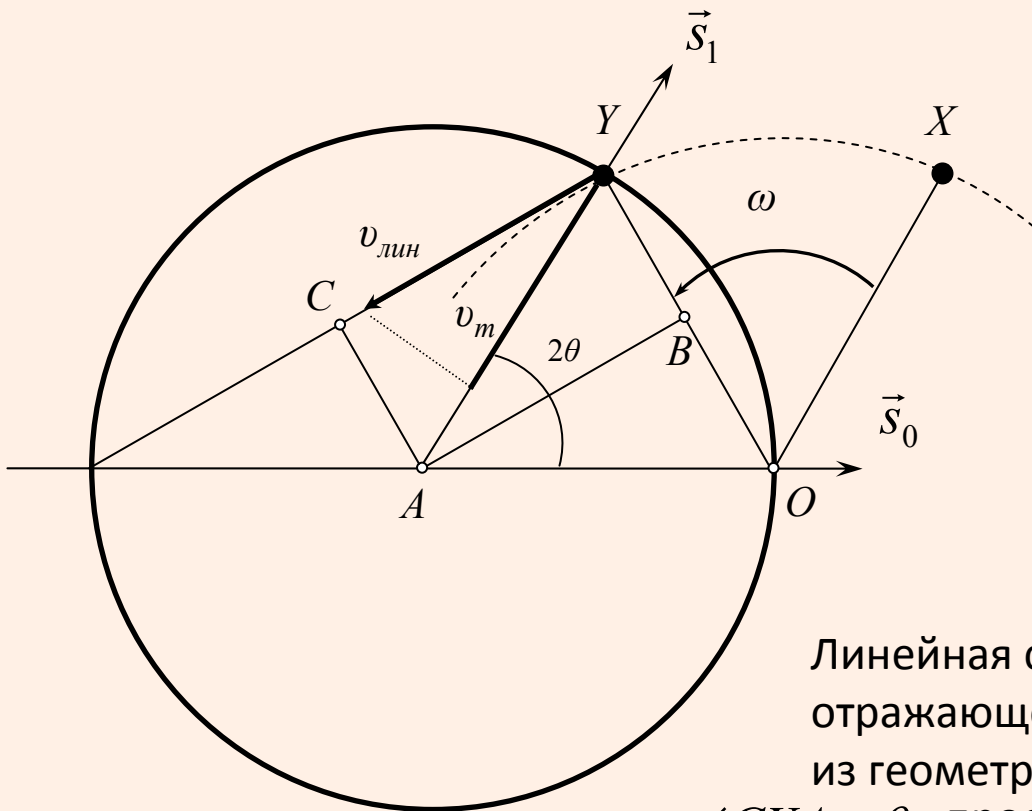
# Интерференционная функция Лауэ

Вид интерференционной функции Лауэ  $\frac{\sin^2 3\Psi_a}{\sin^2 \Psi_a} \cdot \frac{\sin^2 5\Psi_a}{\sin^2 \Psi_a}$  для двумерного случая.



# Множитель Лоренца

Получить значение множителя Лоренца можно простым способом, если привлечь представление о сфере Эвальда.



Рассмотрим поворот обратной решетки кристалла вокруг оси относительно т. O, точнее, рассмотрим поворот узла X. Узел X движется с постоянной угловой скоростью  $\omega$  и попадает на сферу Эвальда в отражающее положении Y. Расстояние OY равно длине вектора обратной решетки H, т.е. равно  $1/d$ .

Линейная скорость движения узла в отражающем положении равна  $\omega H$ . Поскольку из геометрического построения  $AB = CY$ , то  $\angle CYA = \theta$ , проекция вектора линейной скорости узла

на направление  $\vec{s}_1$  равна  $v_m$ , т.е.

$$v_m = \omega H \cos \theta = \frac{\omega \cos \theta}{d}$$

# Множитель Лоренца

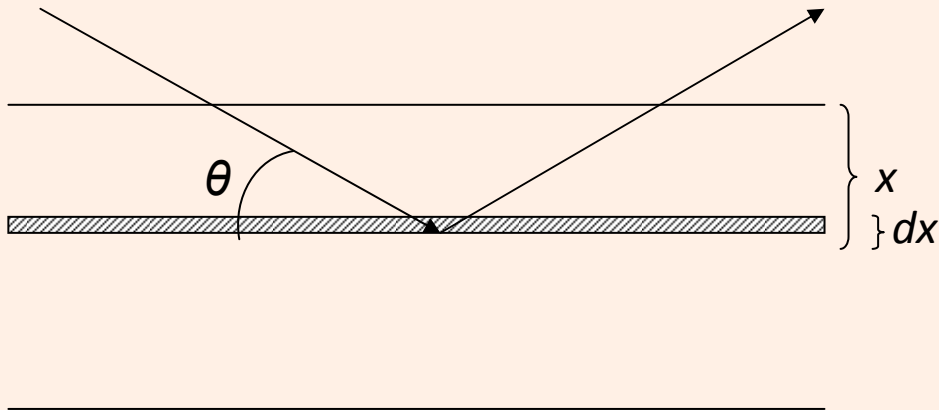
Выразим величину межплоскостного расстояния из уравнения Вульфа – Брэгга и подставим в уравнение выше, получая, что компонента линейной скорости движения узла пропорциональна  $\sin 2\theta$ :

$$v_m = \frac{\omega}{\lambda} 2 \cos \theta \sin \theta = \frac{\omega}{\lambda} \sin 2\theta$$

Поскольку время нахождения узла обратной решетки пропорционально величине  $1/v_m$ , то интенсивность излучения, связанная с рассеянием излучения от этого узла оказывается пропорциональной величине  $1/\sin 2\theta$ . Это и есть множитель Лоренца.



# Абсорбционный фактор



Рассмотрим случай, когда лучи отражаются от грани, параллельной плоскости внешней поверхности кристалла. Примем, что общая (интегральная) отражающая способность кристалла равна  $Q$  в расчете на единицу объема кристалла, тогда отражающая способность кристалла толщиной  $dx$  равна  $Qdx$ . Если бы кристалл не поглощал, что выражение для интенсивности выглядело следующим образом:

$$I = \int_0^{\frac{d}{\sin \theta}} I_0 Q dx = I_0 Q \frac{d}{\sin \theta}$$

# Абсорбционный фактор

С учетом поглощения рентгеновских лучей подынтегральное выражение изменится, поскольку первичные лучи до отражения от кристаллографических плоскостей успеют частично поглотиться в толще кристалла и будут ослаблены до величины  $I_0 e^{-\mu x}$  и интенсивность первичных лучей прошедших сквозь кристалл уменьшится также в  $e^{-\mu x}$  раз, поэтому для интенсивности с учетом поглощения имеем:

$$I = I_0 Q \int_0^{\frac{d}{\sin \theta}} e^{-2\mu x} dx = \frac{I_0 Q}{2\mu} \left( 1 - e^{-\frac{2\mu d}{\sin \theta}} \right)$$

Реальный случай эксперимента подразумевает, что величина  $d \rightarrow \infty$ , поэтому для этого предельного случая, получаем:

$$I = I_0 \frac{Q}{2\mu}$$

Таким образом, абсорбционный фактор  $A$  равен  $(2\mu)^{-1}$ .

# Фактор повторяемости

**Вводится при вычислении интенсивности отражений только для поликристаллических образцов!**

Каждое из семейств плоскостей кристаллика с одной и той же величиной межплоскостного расстояния  $d$  (но с разными значениями  $(hkl)$ ) может участвовать в рассеянии, если величина  $d$  отвечает условию Вульфа – Брэгга, и кристаллики должным образом ориентированы относительно первичного пучка  $\vec{s}_0$

Тогда соответствующая им интегральная интенсивность может быть вычислена умножением найденной величины интенсивности для одного семейства на число таких семейств в одном кристаллике.

Это число является числом различных ориентации кристалликов, отвечающих отражениям с общей величиной структурного множителя, и называется *множителем повторяемости*.

Величина множителя повторяемости может быть определена как число возможных комбинаций троек целых чисел  $(hkl)$ , которые дают одинаковую величину межплоскостного расстояния с помощью соответствующей квадратичной формы при условии тождественности величины структурного множителя  $|F_{hkl}|^2$  для всех этих комбинаций индексов.

# Фактор повторяемости

Проще всего уяснить смысл фактора повторяемости с привлечением представлений об обратной решетке.

