

# Рентгеноструктурный анализ. Лекция 2.

## Рентгеновское рассеяние

### Описание электромагнитной волны

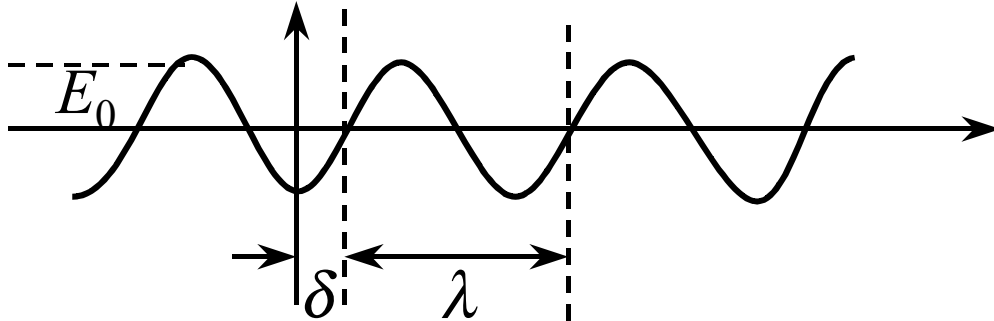


Рисунок 1. Характеристики электромагнитной волны

$E_0$  – амплитуда,  $\delta$  – фаза,  $\lambda$  – длина волны,  $\hat{\mathbf{k}}$  – единичный вектор направления распространения волны.

Напомним соотношение:

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x \quad (1)$$

Электрический вектор  $\mathbf{E}_1$  в точке с координатой  $\mathbf{r}$  в момент времени  $t$  равен:

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r}, t) = E_0 e^{2\pi i(\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{r} / \lambda - vt + \delta_1)} \quad (2)$$

Теперь рассмотрим ситуацию с двумя волнами, имеющими одну и ту же длину волны, равные амплитуды и распространяющимися в одном направлении (рис. 2).

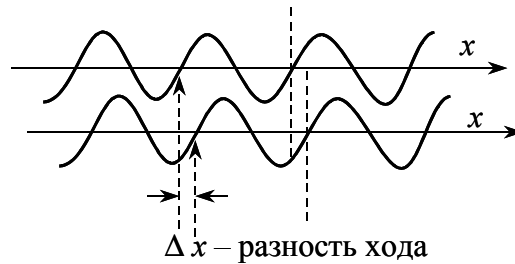


Рисунок 2. Разность хода двух волн

Уравнение для второй волны, распространяющейся в том же направлении, выглядит так:

$$\mathbf{E}_2(\mathbf{r}, t) = E_0 e^{2\pi i(\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{r} / \lambda - vt + \delta_2)} = E_1(\mathbf{r}, t) e^{2\pi i \delta} \quad (3)$$

где  $\delta = \delta_2 - \delta_1$  – сдвиг фазы. Эта величина равна разности хода волн, деленной на длину волны :

$$\delta = \Delta x / \lambda \quad (4)$$

## Рассеяние рентгеновских лучей точечным объектом

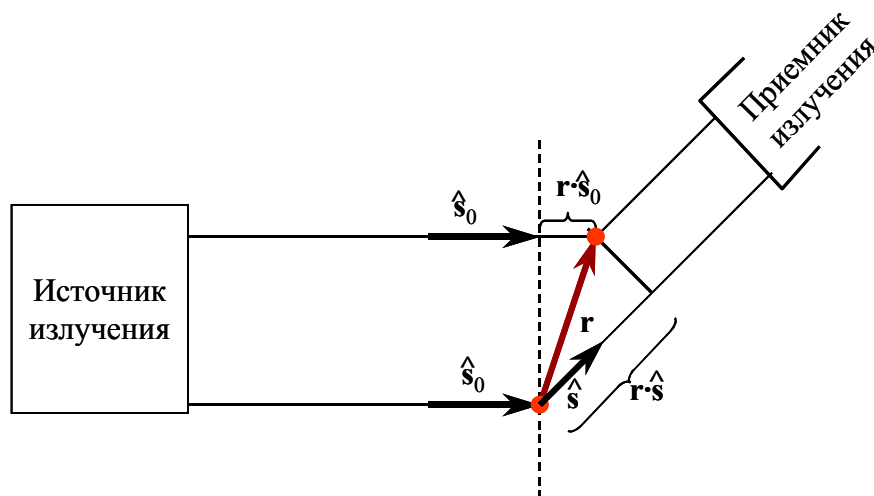


Рисунок 3. Рассеяние рентгеновских лучей двумя электронами

Один находится в начале координат, другой – в точке с радиус-вектором  $\mathbf{r}$ . Элементарные векторы (орты) падающей и отраженной волны обозначены как  $\hat{\mathbf{s}}_0$  и  $\hat{\mathbf{s}}$ . Разность хода волн равна:

$$\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{s}} - \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{s}}_0 \quad (5)$$

### Картина рассеяния рентгеновского излучения в обратном пространстве

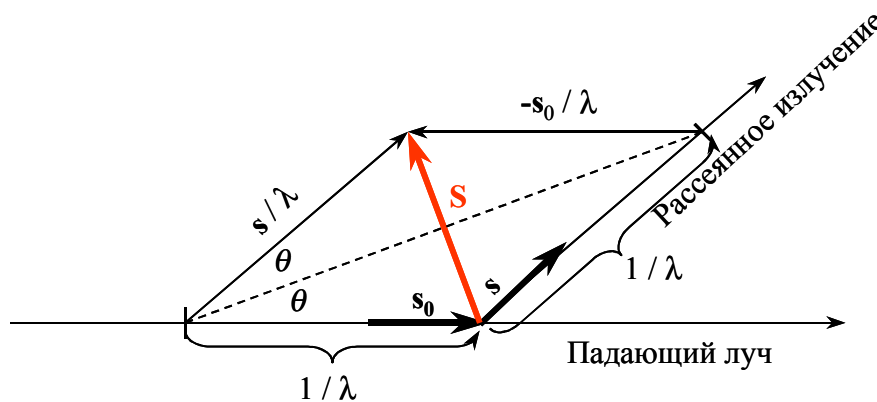


Рисунок 4. Вектор рассеяния и угол рассеяния

Величина вектора рассеяния по определению равна

$$\mathbf{S} = (\hat{\mathbf{s}} / \lambda) - (\hat{\mathbf{s}}_0 / \lambda) \quad (6)$$

Из рисунка 3 видно, что

$$|\mathbf{S}| = 2 |\sin \theta| / \lambda. \quad (7)$$

**При рассеянии на кристаллах углы отражения  $\theta$  и величины  $|\mathbf{S}|$  могут принимать только вполне определенные значения**

Примем за начало координат один из узлов кристаллической решетки. Разность хода двух волн, рассеянных этим и соседним узлом в кристаллической решетке, равна  $\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{s}} - \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{s}}_0$  (см. уравнение 5). Эта разность хода в случае рефлекса должна быть кратной длине волны, т. е. для рефлексов мы имеем:

$$\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{s}} - \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{s}}_0 = n\lambda \quad (8)$$

или  $\mathbf{r} \cdot \mathbf{S} = n$  (см уравнение 6).

Мы будем рассматривать только рефлексы первого порядка, для которых  $n = 1$ . В этом случае:

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{S} = 1 \quad (9)$$

Выразим теперь  $\mathbf{r}$  векторы кристаллической решетки через величины векторов кристаллической ячейки  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$ . Для этого будем работать в системе координат, изображенной на рис. 5.

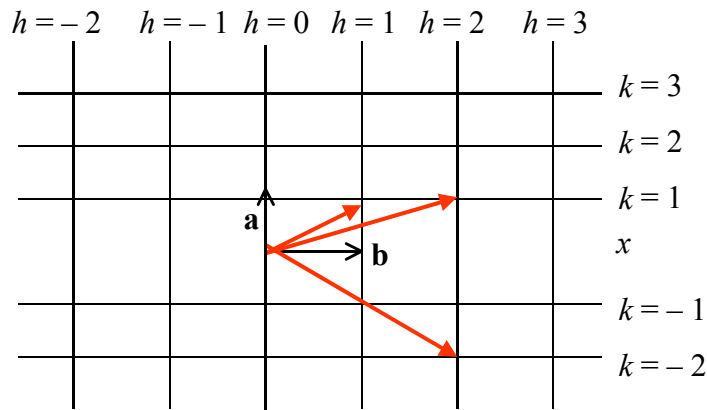


Рисунок 5. Связь между векторами кристаллической решетки и координатами узлов решетки

Нетрудно видеть, что общая формула для радиус-вектора узлов решетки такова:

$$\mathbf{r} = h\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c} \quad (10)$$

Сравнив уравнения (9) и (10), получаем:

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{S} = (h\mathbf{a} + k\mathbf{b} + l\mathbf{c}) \cdot \mathbf{S} = 1 \quad (11)$$

Таким образом, величина  $\mathbf{S}$  может иметь только определенные значения, т. к.  $h, k, l$  — целые числа.

## Тема 3. Структурный фактор

### Структурный фактор для одного электрона

Как будет зависеть амплитуда рассеяния от положения электрона (по отношению к началу координат)? Рассмотрим [рис. 3](#) и вспомним [уравнение 3](#), которое дает нам соотношение между векторами электрического поля для двух волн, распространяющихся в одном направлении:

$$\mathbf{E}_2(\mathbf{r}, t) = E_1(\mathbf{r}, t)e^{2\pi i \delta} \quad (12)$$

Введем понятие структурный фактор  $F$  как **отношение радиации**, рассеянной любым реальным образцом, к радиации, рассеянной одиночным электроном, помещенным в **начало координат**.

Из уравнения (7) следует, что в нашем случае структурный фактор равен:

$$F = E_1(\mathbf{r}, t)e^{2\pi i \delta} / E_1(\mathbf{r}, t)e^{2\pi i 0} = e^{2\pi i \delta} / e^0 = e^{2\pi i \delta} \quad (13)$$

С другой стороны, сдвиг фазы  $\delta$  однозначно определяется разностью хода лучей (см. [уравнение 4](#)). Но с другой стороны, разность хода равна  $\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{s}} - \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{s}}_0$  ([уравнение 5](#)). Сравнение двух этих уравнений с уравнением дает нам для разности хода рассеянных лучей выражение

$$\delta = \Delta x / \lambda = r \cdot (\hat{\mathbf{s}} - \hat{\mathbf{s}}_0) / \lambda = r \cdot \mathbf{S} \quad (14)$$

Таким образом, структурный фактор равен:

$$F = e^{2\pi i \delta} = e^{2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}}, \quad (15)$$

Где  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{S}$  представляют собой, соответственно, радиус-вектор одного из электронов и вектор отражения.

### Структурный фактор для атома

Очевидно, что амплитуда структурного фактора рассеянной волны увеличится в два раза, если в точке  $\mathbf{r}$ , рассеивающей рентгеновские волны, окажется не один, а два электрона. И вообще для нескольких электронов суммарный структурный фактор равен  $f e^{2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}}$ , где  $f$  – число электронов в точке  $\mathbf{r}$ , рассеивающей рентгеновские лучи.

Атом включает в себя несколько электронов, скажем  $f$ , которые можно считать собранными в одной точке с координатой  $\mathbf{r}$ . В таком случае структурный фактор атома будет просто в  $f$  раз больше по амплитуде, чем структурный фактор одного электрона. Однако теория показывает, что это не совсем так, если электроны находятся не строго в одной точке, а занимают небольшой сферический объем; в этом случае имеется слабая, но определенная зависимость структурного фактора от величины  $S = |\mathbf{S}|$ . Поэтому вместо  $f$  обычно пишут  $f(S)$  и величину  $f(S)$  называют **атомным рассеивающим фактором**. Таким образом, структурный фактор атома равен

$$F = f(S)e^{2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}} \quad (16)$$

### **Структурный фактор для нескольких атомов**

Предположим, нам известны структурные факторы нескольких атомов в каком-либо образце. Суммарный структурный фактор в этом случае может быть рассчитан как простая сумма структурных факторов, входящих в данную систему атомов

$$F(S) = \sum_{n=1}^N f_n(S) e^{2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_n} \quad (17)$$

Если данные N атомов образуют молекулу, то выражение (17) может быть названо молекулярным структурным фактором.

### **Структурный фактор для элемента объема $d\mathbf{r}$**

Считается, что электронная плотность «размазана» по объему элементарной ячейки кристалла, так что в каждой точке  $\mathbf{r}$  имеется некая плотность  $\rho(\mathbf{r})$ . Число электронов в элементе объема  $d\mathbf{r}$  равно  $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ . Структурный фактор для такого элемента объема будет, в соответствии с уравнением (11), равен

$$dF = \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (18)$$

Чтобы получить структурный фактор для лучей, рассеянных на всем объеме образца, нужно провести интегрирование по этому объему:

$$F(S) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (19)$$

Таким образом, информация о распределении электронной плотности в образце (а это величина скалярная) «сворачивается» в одну скалярную величину – структурный фактор, но эта величина зависит от того, под каким углом мы будем измерять амплитуду рассеянного излучения, или, что то же самое, – от вектора рассеяния  $\mathbf{S}$ . Сказанное не зависит от того, имеем ли мы дело с кристаллическим или аморфным состоянием рассеивающего образца.

### **Фурье-преобразование (трансформация)**

Подумаем о смысле процедуры по определению структурного фактора, описанному в предыдущем разделе. Мы сложили бесконечное множество волн с бесконечно малыми амплитудами, рассеянных от объема. Такая математическая процедура сложения множества гармонических колебаний называется синтезом Фурье, а интеграл в [уравнении \(12\)](#) есть не что иное, как интеграл Фурье.

### **Структурный фактор как комплексное число**

Величина  $F = \sum e^{2\pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}}$  – очевидно, комплексная и может быть описана уравнением типа  $F = |F| e^{i\phi}$ , где  $\phi = 2\pi \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}$ .

Такой же комплексной величиной является и результат суммирования структурных факторов и, в том числе, интеграл в [уравнении \(11\)](#).

Комплексная величина может быть представлена в виде вектора на комплексной плоскости (см. рис. 6).

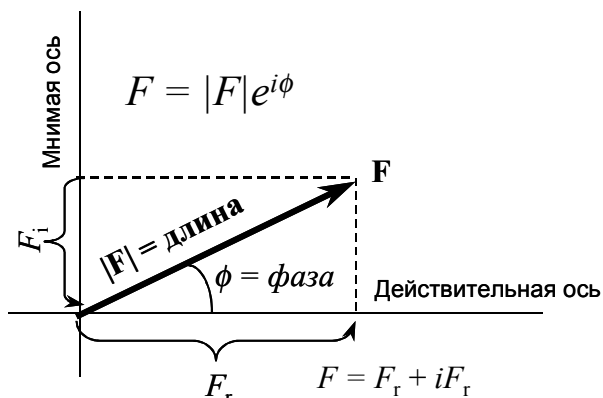


Рисунок 6. Структурный фактор на комплексной плоскости

### Структурный фактор трехмерной решетки кристалла

В теории рентгеноструктурного анализа доказывается, что уравнение 17 справедливо не только для одного заданного направления распространения волны, но что можно найти суммарный структурный фактор для всех рефлексов, даваемых данным кристаллом при прецессии.

Вначале зададим координаты точки  $j$  внутри кристаллической ячейки (рис. 7).

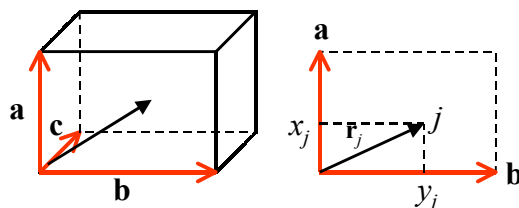


Рисунок 7. Координата атома внутри кристаллической ячейки

Если выразить координаты в долях длины векторов  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$ , то координата определенного атома внутри ячейки будет равна:

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c} \quad (18)$$

Для всех  $j$  атомов ячейки суммарный структурный фактор находим из уравнения (сравни [уравнение 17](#))

$$F(\mathbf{S}) = \sum_j f_n(\mathbf{S}) e^{2\pi i(x_j \mathbf{S} \cdot \mathbf{a} + y_j \mathbf{S} \cdot \mathbf{b} + z_j \mathbf{S} \cdot \mathbf{c})} \quad (20)$$

Введя условия Лауэ, что

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{a} = h; \quad \mathbf{S} \cdot \mathbf{b} = k; \quad \mathbf{S} \cdot \mathbf{c} = l, \quad (21)$$

Получаем

$$F(\mathbf{S}) = \sum_j f_n(\mathbf{S}) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (22)$$

Это уравнение называется **уравнением структурного фактора**. Оно описывает рентгеновское рассеяние от элементарной ячейки, в направлении рефлексов  $h$ ,  $k$  и  $l$ . Таким образом в каждом из рефлексов суммируется рассеяние от всех атомов в ячейке, но с разным вкладом в разных рефлексах, поскольку координаты атомов различаются. Напомним, что структурный

фактор  $F(\mathbf{S})$  – вектор на комплексной плоскости и Фурье-синтез в данном случае – операция сложения векторных величин.

**Обратная задача Рентгеноструктурного анализа – нахождение электронной плотности по структурным факторам рефлексов**

Операция сложения многих составляющих структурного фактора, рассмотренная выше, – это, в сущности, стандартная процедура сложения большого числа гармонических колебаний в негармоническое суммарное колебание; такая математическая процедура называется **Фурье-синтезом**. Обратная процедура разложения сложного колебания на простые может быть названа **Фурье-анализом**. Особенность преобразований Фурье состоит в том, что будучи повторенными, они дают исходный результат, наподобие, скажем, умножения на минус единицу. Уравнение, позволяющее рассчитать электронную плотность в точке  $j$  выглядит следующими образом:

$$\rho(x,y,z) = (I / NV) \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(h,k,l) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (23)$$

Если известны структурные факторы большого числа рефлексов  $h, k$  и  $l$ , то есть величины  $F(h,k,l)$ , то процедура нахождения электронной плотности в каждой точке элементарной ячейки понятна, хотя и трудоемка.

1. Задаем определенные значения  $0 < x < 1$ ,  $0 < y < 1$  и  $0 < z < 1$  и рассчитываем величину вектора на комплексной плоскости  $e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$ .
2. Путем умножения структурного фактора  $F(h,k,l)$  рефлекса  $hkl$  на рассчитанный в пункте 1 вектор получаем скалярную величину  $F(h,k,l)e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$ .
3. Суммируем скалярные величины, полученные в пункте 3, по всем значениям  $h, k$  и  $l$ . Полученная сумма, как ясно из уравнения 20, пропорциональна электронной плотности в единице объема с координатами  $x, y, z$ .
4. Эту процедуру (пункты 1 – 3) повторяем для всех значений  $x, y, z$ . Полученная трехмерная таблица позволяет построить трехмерную картину распределения электронной плотности в элементарной ячейке кристалла.

Разумеется, такие расчеты осуществляет ЭВМ. Но главное дело не в этом. На самом деле прямого способа определить структурный фактор рефлекса не существует.

**Проблема фазы**

В сущности, структурный фактор – это модуль электрического вектора рассеянной рентгеновской волны. Он изменяется во времени по периодическому закону и это его колебание имеет амплитуду  $|F|$  и фазу  $\phi$ . Уравнение этого колебания  $F = |F|e^{i\phi}$ . Как известно, амплитуда колебания равна произведению

$$I(\mathbf{S}) = F(\mathbf{S}) F^*(\mathbf{S}) = |F|^2 \quad (19)$$

В опытах по изучению дифракции рентгеновских лучей легко измерить **амплитуду** колебаний, поскольку она пропорциональна энергии излучения, а затем рассчитать модуль структурного фактора.

$$|F| = \sqrt{I(\mathbf{S})}. \quad (20)$$

Но как найти **фазу** структурного фактора и рассчитать  $e^{i\phi}$  ?

К этой узловой проблеме рентгеноструктурного анализа мы вернемся несколько позже.