САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Гуржий В.В., Кривовичев С.В.

Введение в
КРИСТАЛЛОХИМИЮ и РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Лекция 4

Рассеяние рентгеновских лучей электроном

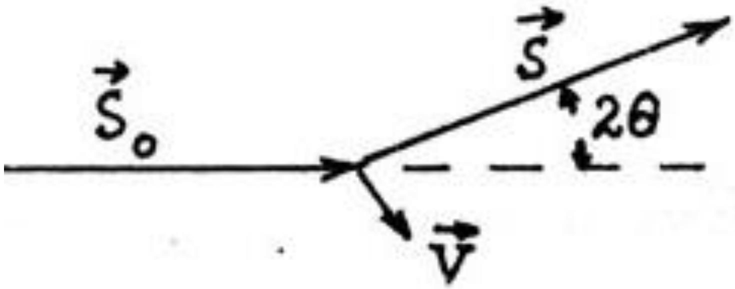
Фотоны электромагнитного излучения обладают свойствами как волны, так и частицы.

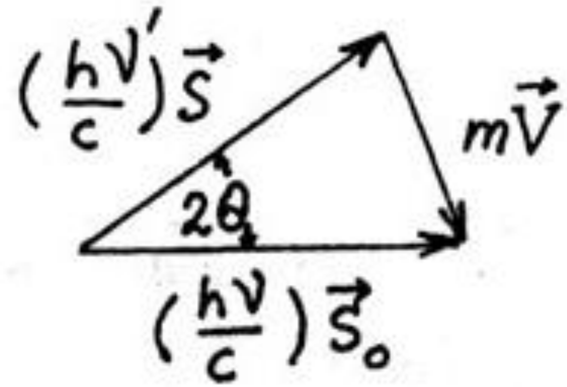
Фотоны при столкновении с заряженными частицами

- как частицы
  - Упругое столкновение – фотоны той же частоты
  - Неупругое столкновение – наличие эффекта Комптона
- как волна
  - Преломление, отражение, дифракция, рассеяние, …

Рентгеновские лучи испытывают 2 типа рассеяния: волновое и комптоновское или когерентное и некогерентное

Неупругое рассеяние рентгеновских лучей электроном





S и S_0 – единичный вектор распространения волны до и после рассеяния

V – скорость движения электрона после столкновения с фотоном

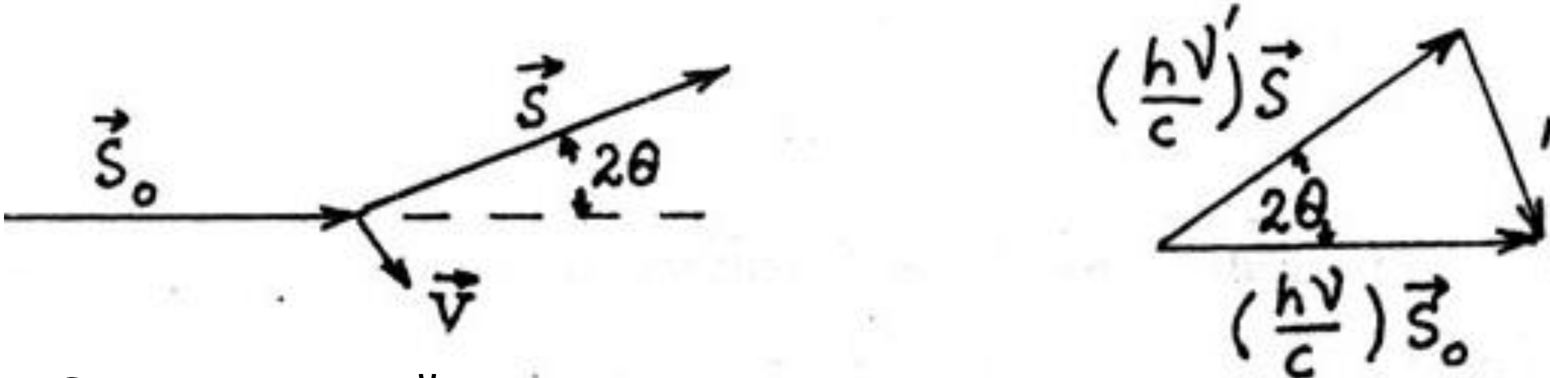
ν и ν'- частота волны до и после рассеяния

$(h\nu/c)S_0 - (h\nu'/c)S = mV$; $\nu - \nu' = (2h\nu^2/mc^2)\cdot\sin^2\theta$;

$\nu - \nu' \sim \Delta\lambda c / \lambda^2$; $[2h(c/\lambda)^2/mc^2)\cdot\sin^2\theta \rightarrow 2h/m\lambda^2 \cdot\sin^2\theta$;

$\Delta\lambda \sim (2h/mc)\cdot\sin^2\theta \sim 0.048 \cdot\sin^2\theta$ $\rightarrow$ *max* изменение длины волны 0.048 Å

Неупругое рассеяние рентгеновских лучей электроном



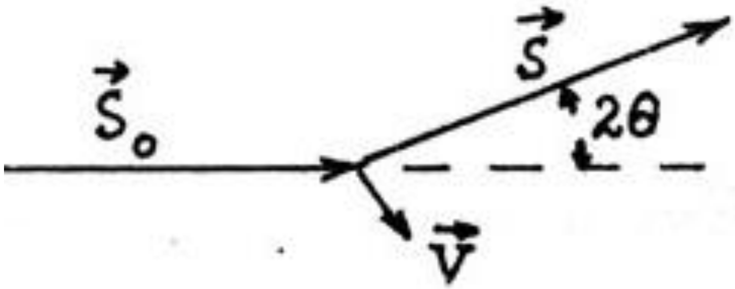
S и S_0 – единичный вектор распространения волны до и после рассеяния

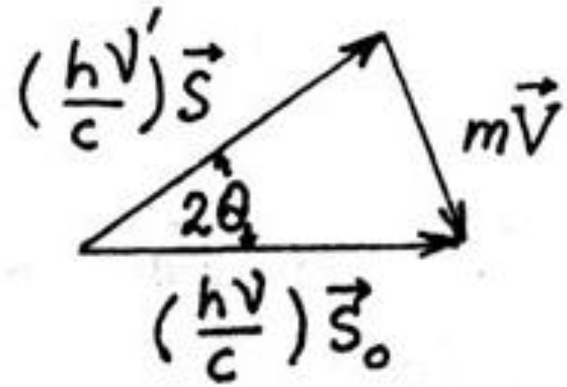
V – скорость движения электрона после столкновения с фотоном

ν и ν'- частота волны до и после рассеяния

Длина отраженной волны при рассеянии с эффектом Комптона зависит от угла рассеяния и не зависит от длины волны первичного пучка

Неупругое рассеяние рентгеновских лучей электроном





S и S_0 – единичный вектор распространения волны до и после рассеяния

V – скорость движения электрона после столкновения с фотоном

ν и ν'- частота волны до и после рассеяния

Энергии фотона недостаточно для изменения положения атома. При соударении с атомом возникает упругое рассеяние, дающее диффузное рассеяние

Упругое рассеяние рентгеновских лучей электроном

Рентгеновские лучи - это электромагнитные волны с частотой колебаний электрических и магнитных векторов ~10^{18} герц

Протоны слишком массивны – слабо реагируют на быстрые колебания электрического поля рентгеновских лучей

Электроны, могут колебаться с частотой падающих на них X-лучей, испуская при этом рентгеновское излучение с той же частотой

Рассеяние рентгеновских волн происходит на электронах

Рассеяние поляризованных рентгеновских лучей электроном

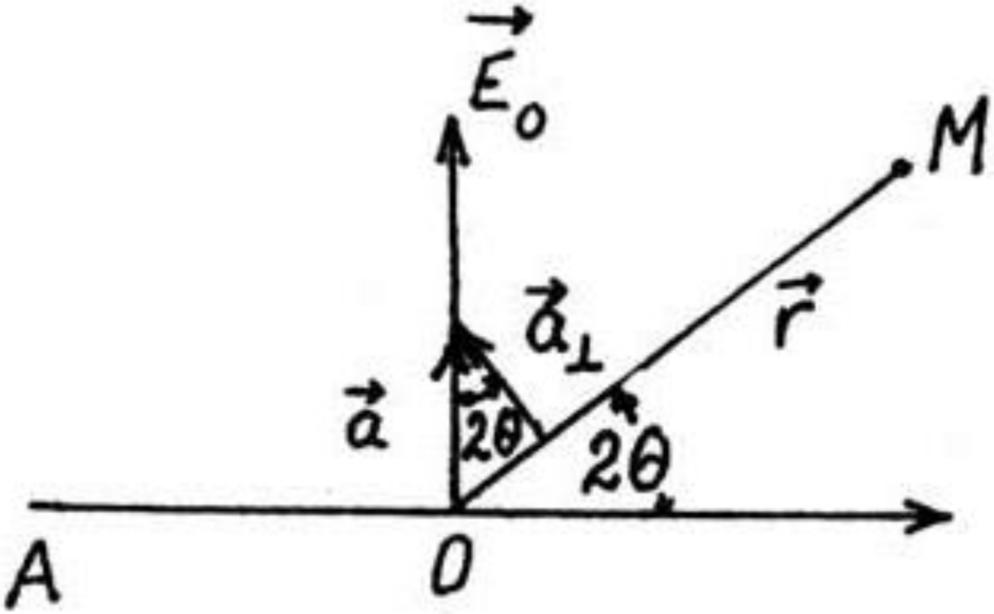
Информация о структуре связана с анализом интенсивностей рефлексов. Интенсивности зависят от расположения атомов и угла дифракции.

Для начала необходимо проанализировать связь интенсивности рассеянного электроном рентгеновского луча с углом дифракции

Интенсивность – поток энергии на единицу площади в единицу времени

$I = (c / 8\pi)\cdot\varepsilon^2$ – интенсивность рассеянной волны зависит от напряженности поля

Рассеяние поляризованных рентгеновских лучей электроном



$a = \varepsilon_0 \cdot e / m$

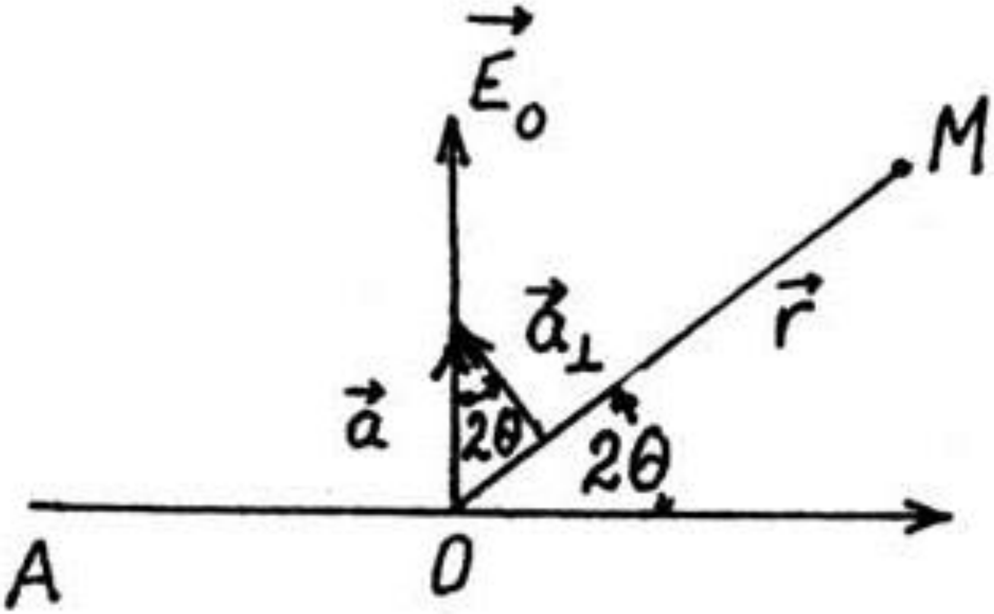
a – ускорение частицы в данном поле

ε_0 – вектор напряженности эл. поля эл.-маг. волны

e – заряд частицы (чем выше, тем легче колебать)

m – масса частицы (чем больше, тем сложнее сдвинуть)

Рассеяние поляризованных рентгеновских лучей электроном



$\varepsilon_{эл} = (e / c^2)\ a_\perp\ (1 / r)$

$a_\perp = a \cos 2\theta$

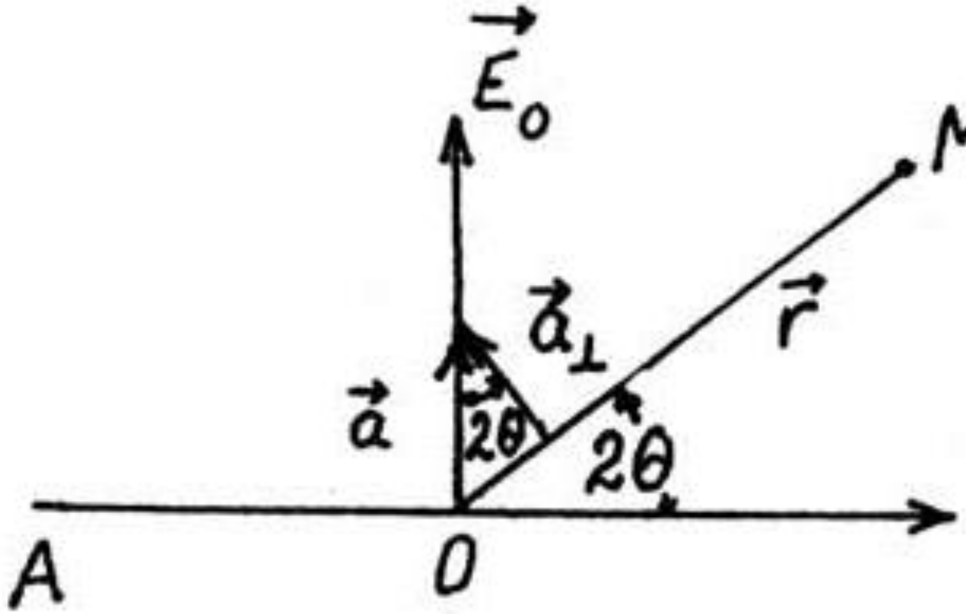
$a_\perp = (e / m)\ \varepsilon_0 \cos 2\theta$

$\varepsilon_{эл} = (e^2 / mc^2)\ (\varepsilon_0 \cos 2\theta / r)$

$a_\perp$ – тангенциальная составляющая

$\varepsilon_{эл}$ – вектор напряженности эл. поля эл.-маг. волны, излучаемой электроном

Рассеяние поляризованных рентгеновских лучей электроном



r_e

$$\varepsilon_{эл} = (e^2 / mc^2)\,(\varepsilon_0 \cos 2\theta / r)$$

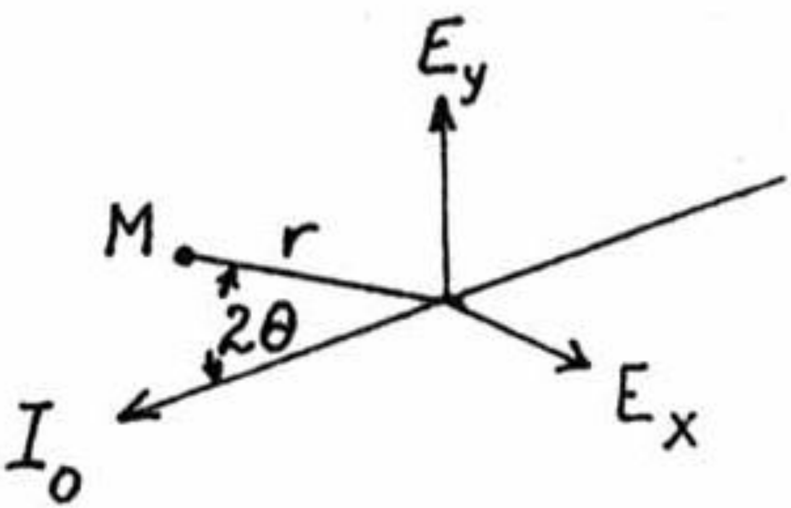
$$I_{эл} = c\,\varepsilon^2_{эл} / 4\pi \;;\; \varepsilon^2_0 = (4\pi/c)\,I_0$$

$$I_{эл} = I_0\,(r_e^{\,2} / r^2)\cos^2 2\theta$$

Почти общая формула

Частность в том, что ε_0 лежит в плоскости рассеяния, а может быть направлен в любом направлении

Рассеяние неполяризованных рентгеновских лучей электроном



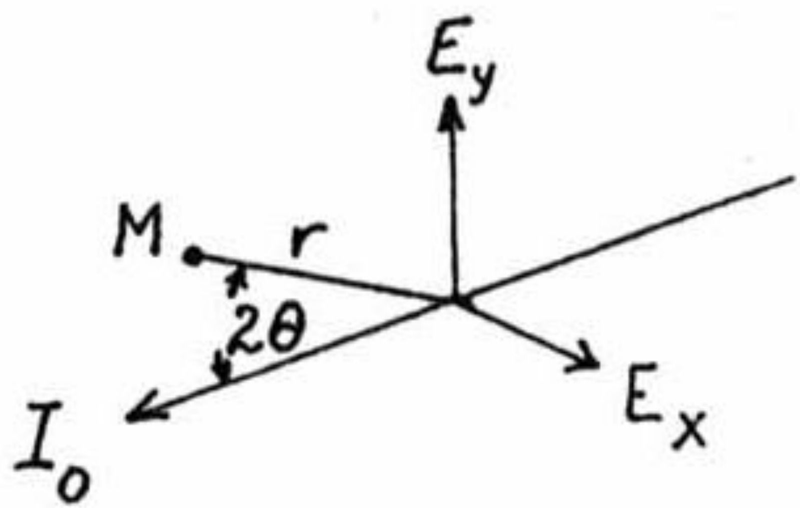
$\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y$

Время измерения интенсивности >> периода колебаний волны →

$\varepsilon^2_{эл} = \varepsilon^2_x + \varepsilon^2_y$

ε_y лежит в плоскости падающего и рассеянного лучей, а ε_x перпендикулярна ей → компонента $a_\perp$ связанная с ε_x будет ей параллельна

Рассеяние неполяризованных рентгеновских лучей электроном



$I_x \sim \varepsilon^2_x \sim \varepsilon^2_0/2 \sim I_0/2$

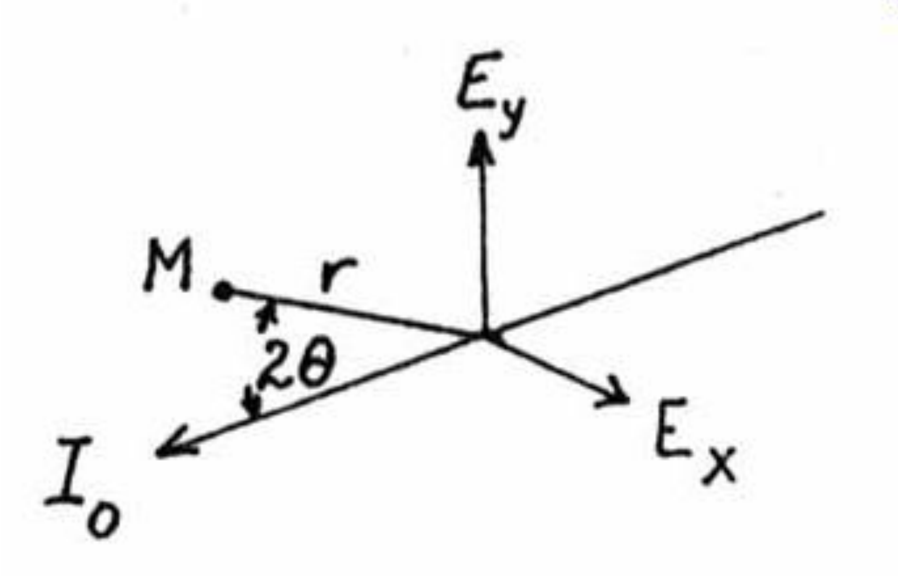
$I_x = I_0\, r^2_e / 2r^2$; $I_y = I_0\, r^2_e \cos^2 2\theta / 2r^2$

Суммарная интенсивность:

$I_{эл} = I_0\, (r^2_e / r^2)\, (1 + \cos^2 2\theta) / 2$

Интенсивности гаснут обратно пропорционально квадрату расстояния

Рассеяние неполяризованных рентгеновских лучей электроном

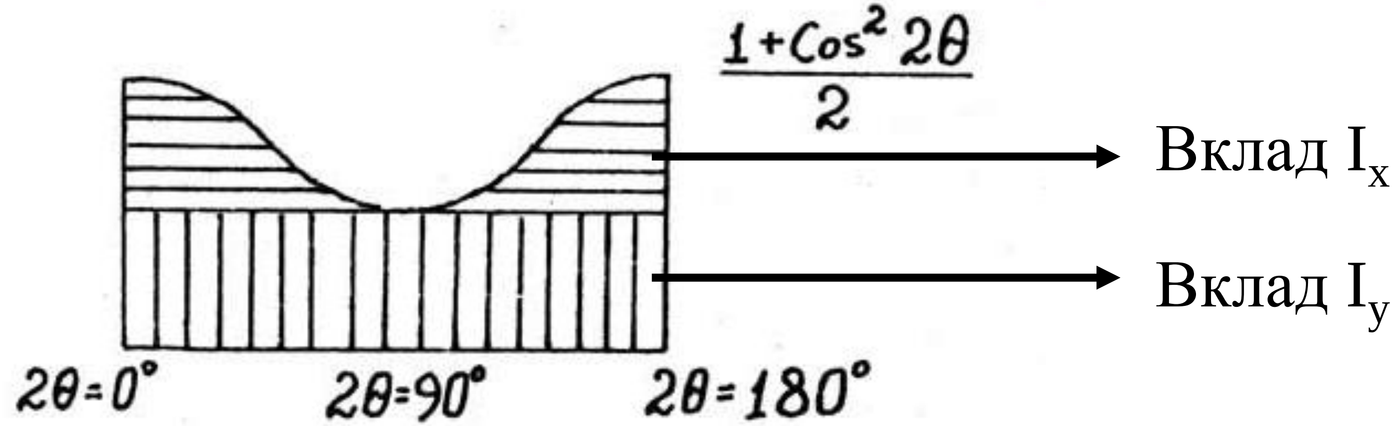


Интенсивность рассеяния зависит от $a_\perp$, поэтому в рассеянной волне всегда будет наблюдаться поляризация, даже если первичное излучение неполяризовано

Суммарная интенсивность:

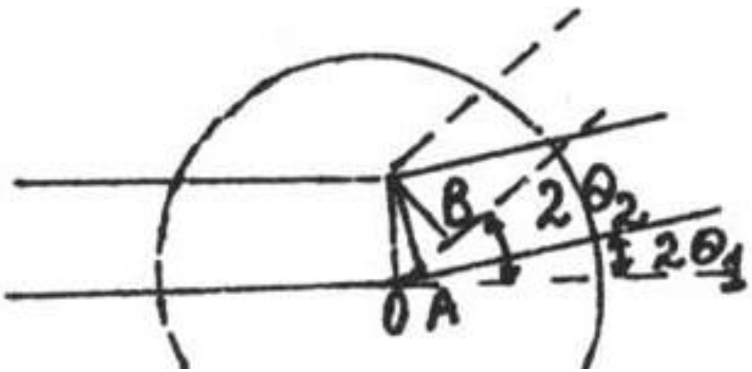
$I_{эл} = I_0 (r^2_e / r^2) (1 + \cos^2 2\theta) / 2$ **= P – поляризационный фактор**

Рассеяние неполяризованных рентгеновских лучей электроном



$$P = (1 + \cos^2 2\theta) / 2$$

Рассеяние рентгеновских лучей атомом



Электрон – основная рассеивающая единица

Чем больше 2θ, тем выше разность хода лучей

$\rho_i dV_i$ – количество электронов в объеме dV_i, где ρ электронная плотность

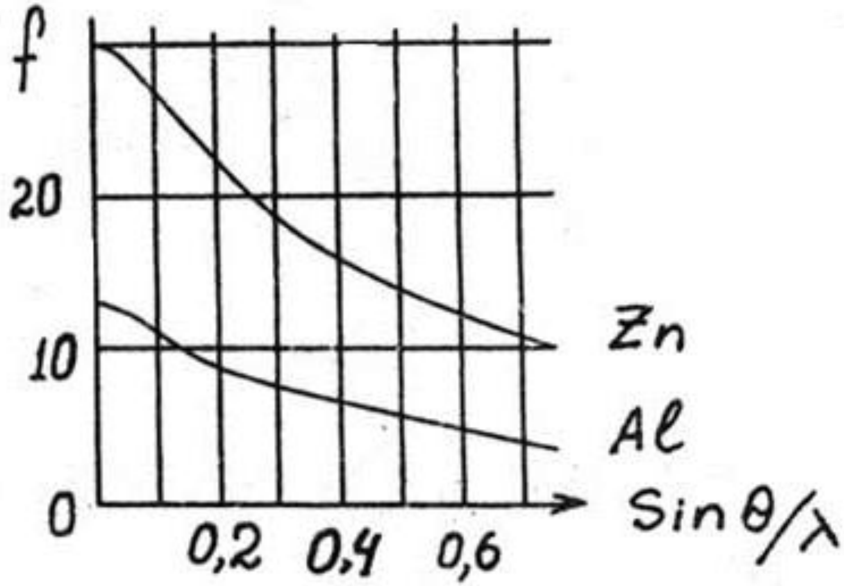
$E_a = \Sigma\, E\, \rho_i dV_i = E \cdot Z$

E_a – амплитуда рассеяния атомом

Z – число электронов в атоме

Это было бы правильно если бы электроны были сконцентрированы в точке

Рассеяние рентгеновских лучей атомом



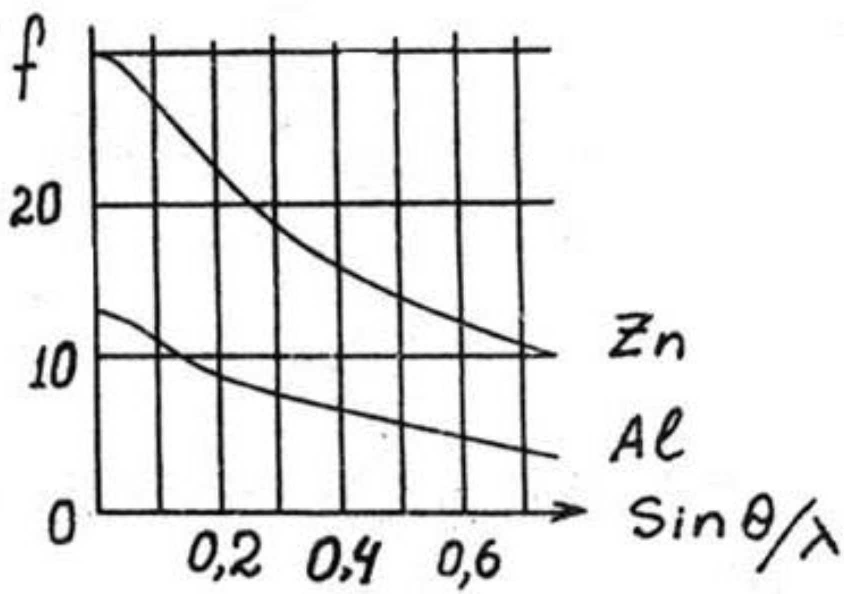
$E_a = f\,E$

где f – функция $(\sin\theta/\lambda)$, монотонно ниспадающая функция

f – атомный фактор рассеяния

При $\sin\theta/\lambda = 0$, $f = Z$, т.е. рассеянные волны совпадают по фазе, а большую роль играют валентные электроны. С увеличением θ величина f быстро убывает и основную роль играют электроны внутренних оболочек

Рассеяние рентгеновских лучей атомом



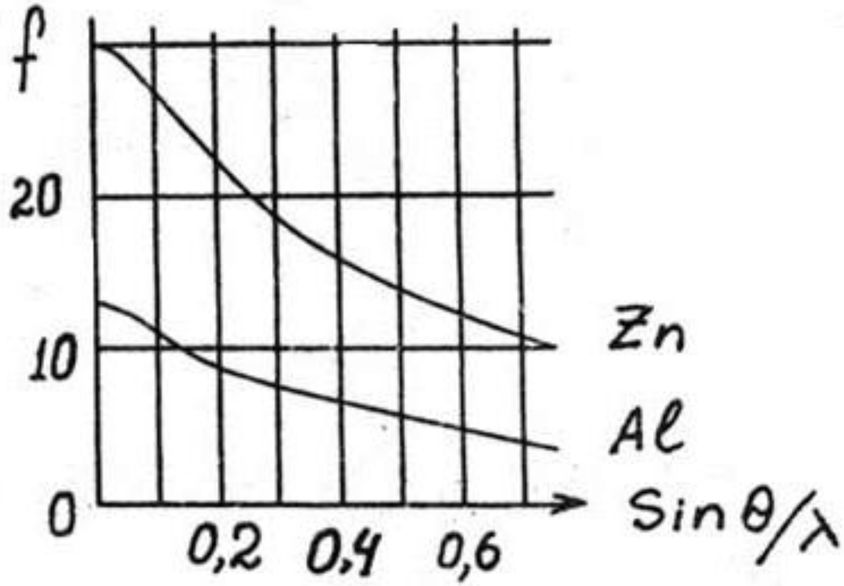
Таким образом f можно представить как суммарное рассеяние электронов: валентных и близких к ядру

$$f_a = f_{вал} + f_{внутр}$$

Математически для j-го атома:

$f_j = [\Sigma\ a_j \exp(-b_j\ (\sin\theta/\lambda)^2)] + c$, где a, b и c – константы.

Рассеяние рентгеновских лучей атомом



f нейтральных атомов и их ионов отличаются при малых θ и почти совпадают при больших значениях

Атомный фактор рассеяния f показывает во сколько раз амплитуда волны, рассеянной атомом больше амплитуды волны рассеянной электроном в том же направлении и той же длины волны

Рассеяние рентгеновских лучей молекулой (группой атомов)

ε – вектор напряженности поля эл.-маг. волны

E – амплитуда волны

$\varepsilon_j = \Sigma E_j \cos 2\pi (t/T - R_j/\lambda)$

t – время, T – период, R_j – путь до j-луча ($R_j = R_0 - \Delta R_j$)

$\varepsilon_м = \Sigma E_j \cos 2\pi (t/T - R_j/\lambda)$

$\varepsilon_м = \Sigma E_j \cos [2\pi (t/T - R_0/\lambda) + 2\pi (\Delta R_j/\lambda)]$ → начальная фаза j-го луча (δ_j)

$\varepsilon_м = E_m \cos [2\pi (t/T - R_j/\lambda) + \alpha_m]$

Рассеяние рентгеновских лучей молекулой (группой атомов)

$$\varepsilon_м = \Sigma\, E_j \cos\,[2\pi\,(t/T - R_0/\lambda) + \delta_j]$$

Результатом наложения синусоидальных волн одной частоты, но разных амплитуд и начальных фаз является результирующая синусоида с той же частотой

$$\varepsilon_м = E_m \cos\,[2\pi\,(t/T - R_j/\lambda) + \alpha_m]$$

Два неизвестных: $E_м$ и $\alpha_м$

$$\begin{cases} E_м \cos\alpha_м = \Sigma\, E_j \cos\delta_j \\ E_м \sin\alpha_м = \Sigma\, E_j \sin\delta_j \end{cases}$$

$$\Sigma\, E_j \cos\delta_j = E_{эл}\, \Sigma\, f_j \cos\delta_j$$

Рассеяние рентгеновских лучей молекулой (группой атомов)

$$I_м = I_{эл} [(\Sigma f_j \cos\delta_j)^2 + (\Sigma f_j \sin\delta_j)^2] = I_{эл} F^2$$

$F^2 = I_м / I_{эл}$ – структурный фактор

Структурный фактор показывает во сколько раз интенсивность волны, рассеянной молекулой больше волны, рассеянной электроном в том же направлении

В качестве молекулы можно принять элементарную ячейку, но пока не периодичную

Рассеяние рентгеновских лучей идеальным кристаллом

$E_{\text{ид. кр.}} = E_{\text{эл}}\, M\, |F|$, где M – число элементарных ячеек

$I_{\text{ид. кр.}} = I_{\text{эл}}\, M^2\, F^2$

$I_{\text{ид. кр.}} = I_{\text{эл}}\, M^2\, F^2_{hkl}$

$F^2_{hkl} = [\Sigma\, f_j \cos 2\pi\, (hx_j + ky_j + lz_j)]^2 + [\Sigma\, f_j \sin 2\pi\, (hx_j + ky_j + lz_j)]^2$

В векторном виде:

$F^2_{hkl} = [\Sigma\, f_j \cos 2\pi\, (H, R_j)]^2 + [\Sigma\, f_j \sin 2\pi\, (H, R_j)]^2$, где H – вектор в обратном пространстве

Рассеяние рентгеновских лучей идеальным кристаллом

F^2_{hkl} – структурный фактор

$F_{(hkl)}$ – волновая или структурная функция (комплексная величина)

$F_{(hkl)} = |F_{hkl}|\, e^{i\alpha}$, где α начальная фаза

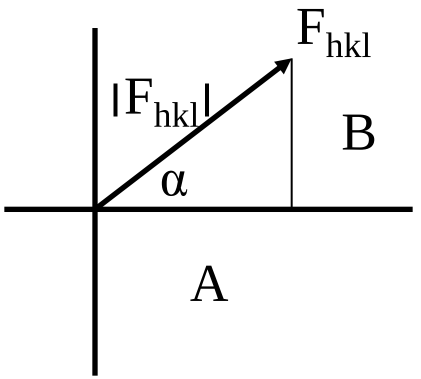
$F_{(hkl)}$ – характеризует состояние волны с амплитудой $|F_{hkl}|$ и начальной фазой α_{hkl}

Структурная амплитуда $|F_{hkl}|$ зависит от строения кристалла и выражается отношением амплитуды рассеяния всеми электронами ячейки к амплитуде рассеяния одним электроном

Рассеяние рентгеновских лучей идеальным кристаллом

$$F_{(hkl)} = |F_{hkl}| (\cos\alpha + i \sin\alpha)$$

По формуле Эйлера:
$e^{i\alpha} = \cos\alpha + i \sin\alpha$



$$F_{hkl} = \Sigma [f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) + i f_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)]$$

$$F_{(hkl)} = \Sigma f_j e^{i2\pi(H, Rj)}$$

Рассеяние рентгеновских лучей идеальным кристаллом

$$F_{(hkl)} = \Sigma\, f_j\, e^{i2\pi(H,\, Rj)}$$

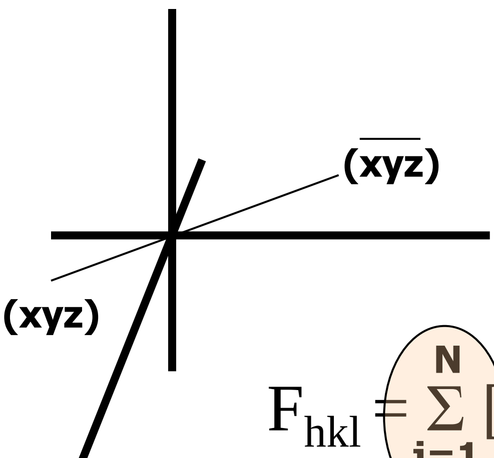
Но физически более правильно рассматривать элетронную плотность в каждой точке

$$F_{(hkl)} = \iiint\limits_{0\;xyz}^{1} \rho(x,y,z)\, e^{i2\pi(H,\, Rj)}\, dx\, dy\, dz$$

$$F_{(hkl)} = \int\limits_{V} \rho(x,y,z)\, e^{i2\pi(H,\, Rj)}\, dV$$

Рассеяние рентгеновских лучей идеальным кристаллом

В случае центросимметричного кристалла (с началом координат в центре инверсии)



$$F_{(hkl)} = \int_V \rho(x,y,z)\, e^{i2\pi(H,\,Rj)}\, dV$$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} [f_j \cos 2\pi\,(hx_j + ky_j + lz_j) + i\, f_j \sin 2\pi\,(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

Вся эл. ячейка

Эта часть равна 0

$$F_{hkl} = 2\sum_{j=1}^{N/2} [f_j \cos 2\pi\,(hx_j + ky_j + lz_j)$$

Рассеяние рентгеновских лучей реальным кристаллом

Структурная функция:

$$F_{hkl} = \Sigma\, [f_j \cos 2\pi\, (hx_j + ky_j + lz_j) + i\, f_j \sin 2\pi\, (hx_j + ky_j + lz_j)]$$

Но на практике измеряется интенсивность:

$$I_{кр} = |F^2_{hkl}|$$

структурная функция комплексная величина → квадрат функции – умножение на комплексно сопряженную

$$F_{hkl} = A + iB \;\rightarrow\; |F^2_{hkl}| = A^2 + B^2$$

$$I_{кр} = I_0\, (r_e^{\,2}/r^2)\, P\, N^2\, F^2_{hkl}$$

Интенсивность расс. эл.:

$$I_{эл} = I_0\, (r^2_e \,/\, r^2)\, (1 + \cos^2 2\theta) \,/\, 2$$

Рассеяние рентгеновских лучей реальным кристаллом

Уравнение интенсивности относится к идеальным условиям: параллельному плоскому пучку и бездефектному кристаллу

В реальности первичный пучок состоит из расходящихся лучей, а в кристалле существуют точечные, линейные, плоские дефекты. Т.е. кристалл можно рассматривать как совокупность идеальных блоков и сильно искаженных областей

В результате отражение от атомных плоскостей hkl может проходить не при определенном угле θ, а при диапазоне углов $\Delta\theta$, зависящем от разориентации блоков $\rightarrow$ необходимо измерять интенсивность в этом диапазоне углов, т.е. проинтегрировать интенсивность отражений по диапазону $\Delta\theta$

Рассеяние рентгеновских лучей реальным кристаллом

Измеряемая таким образом интенсивность, называется **интегральной интенсивностью**

$I_{hkl} = I_0 \, Q_{hkl} \, V$, где Q_{hkl} – удельная отражающая способность плоской сетки (hkl)

$Q_{hkl} = C \, F^2_{hkl} \, \tau^2 \, P \ldots$

$I_{инт} = I_0 \, Q_{hkl} \, V \; 1/V \int_V e^{-M(l' + l'')} \, dV$

l' и *l*'' – путь первичного и дефрагированного пучка

A – фактор пропускания (поглощения)

При l = 0: A = V 1/V = 1 → вещества нет, или оно не поглощает

При l = ∞: A = 1/∞ = 0 → ничего не пройдет сквозь вещество

Рассеяние рентгеновских лучей реальным кристаллом

Процесс становится более понятным при рассмотрении обратного пространства: при сканировании интервала регистрируются отражения от одной и той же системы плоскостей (hkl) → величина соответствующего вектора H обратной решетки остается одной и той же

Если рассматривать сферу Эвальда с единичным радиусом, то узел обратной решетки будет занимать объем λ^3/V → для полного сканирования необходимо, чтобы все точки объема узла побывали на поверхности сферы → угол сканирования $\Delta\theta$ будет зависеть от длины вектора H и от места его пересечения со сферой

Рассеяние рентгеновских лучей реальным кристаллом

Таким образом $I_{инт}$ зависит не только от отражающей способности сетки и величины структурного фактора, но и от места пересечения узла со сферой Эвальда

Величина, учитывающая этот факт называется **фактор Лоренца**

$L = 1 / \sin 2\theta$

Геометрические величины связанные лишь с углом θ обычно объединяют в одну формулу:

$L \cdot P = (1 + \cos^2 2\theta) / 2 \sin 2\theta$

Поляризационный фактор и фактор Лоренца

$Q_{hkl} = C\, F^2_{hkl}\, \tau^2\, P\, L \ldots$