



Гуржий В.В., Кривовичев С.В.

**Введение в
КРИСТАЛЛОХИМИЮ и
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ
АНАЛИЗ**

Лекция 5

Поглощение рентгеновских лучей

В бесконечно тонком слое поглощение будет выражаться dI , если возьмем значимый по толщине слой, то $dI = -\mu I dx$, где dx – это толщина слоя, а μ – линейный коэф. поглощения [cm^{-1}]

В бесконечно тонком слое поглощение будет выражаться dI , если возьмем значимый по толщине слой, то $dI = -\mu I dx$, где dx – это толщина слоя, а μ – линейный коэф. поглощения [cm^{-1}]
химического соединения (вводится по аддитивности – суммируем общий эффект)

$$\mu = (mZ / V) \sum n_i \mu_m^i A_i$$

m – масса атома водорода (протона H_2); n_i – число i атомов в химической формуле; μ_m^i – массовый коэф. поглощения i атома; A_i – атомный вес i атома; Z – число формульных единиц; V – объем ячейки

Поглощение рентгеновских лучей

С одной стороны, чем больше кристалл, тем сильнее интенсивности, и тем ярче пятно, но с другой стороны – луч вообще может не выйти из кристалла

Раньше для исследований выбирали кристаллы с соотношением $\mu r = 1$

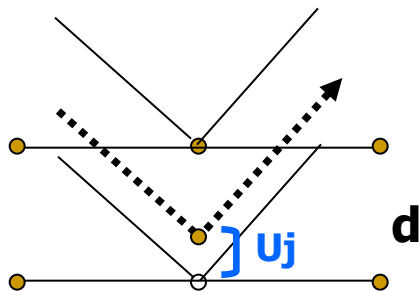
Но сейчас в приборах используют очень чувствительные детекторы, которые позволяют собирать набор интенсивностей с кристаллов размером 0,01 мм, а поглощением можно пренебречь

Рассеяние рентгеновских лучей реальным кристаллом

Частота колебания атомов $\sim 10^{13}$ Гц

Частота колебания X-лучей $\sim 10^{18}$ Гц

Для рентгеновских лучей атомы кажутся спокойными, но смещенными из состояния равновесия



$$\text{Фаза } 2\pi n (U_j/d) = 4\pi \cancel{n} U_j \sin\theta / \cancel{n} \lambda$$

Начальная фаза j -го атома

Рассеяние рентгеновских лучей реальным кристаллом

$$E_{\text{кр.}} = E_{\text{эл}} M f$$

$$E_{\text{кр.}} = E_{\text{эл}} f_j e^{i4\pi U_j(\sin\theta/\lambda)}$$

$$= E_{\text{эл}} M \frac{1}{M} f_j e^{i4\pi U_j(\sin\theta/\lambda)} = \tau - \text{температурный коэф.}$$

Но это среднее по совокупности, а нас интересует среднее по времени

$$\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} W(u) e^{i4\pi U_j(\sin\theta/\lambda)}$$

вероятность

Рассеяние рентгеновских лучей реальным кристаллом

$$W(u) = (1/\sqrt{2\pi\bar{U}^2}) e^{-(U^2/2\bar{U}^2)}$$

\bar{U}^2 – дисперсия

\bar{U} – мат. ожидание (средняя величина)

$$\tau = (1/\sqrt{2\pi\bar{U}^2}) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(U^2/2\bar{U}^2)} e^{i4\pi Uj(\sin\theta/\lambda)} dU$$

При изотропных колебаниях, т.е. атом сидит в точке и амплитуда колебания во всех направлениях одинакова (если взять производную по времени – атом останется в той же точке) $\alpha = 0 \rightarrow$ синусная часть ур-ния Эйлера = 0

Рассеяние рентгеновских лучей реальным кристаллом

$$\tau = (1/\sqrt{2\pi\bar{U}^2}) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(U^2/2\bar{U}^2)} \cos 4\pi U_j (\sin\theta/\lambda) dU$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a^2x^2} \cos 2px \, dx = \sqrt{\pi/a} \cdot e^{-(p^2/a^2)}$$

Табличный интеграл

$$\tau = e^{-8\pi^2\bar{U}^2(\sin\theta/\lambda)^2}$$

Здесь $V = 8\pi^2\bar{U}^2$ – тепловой множитель

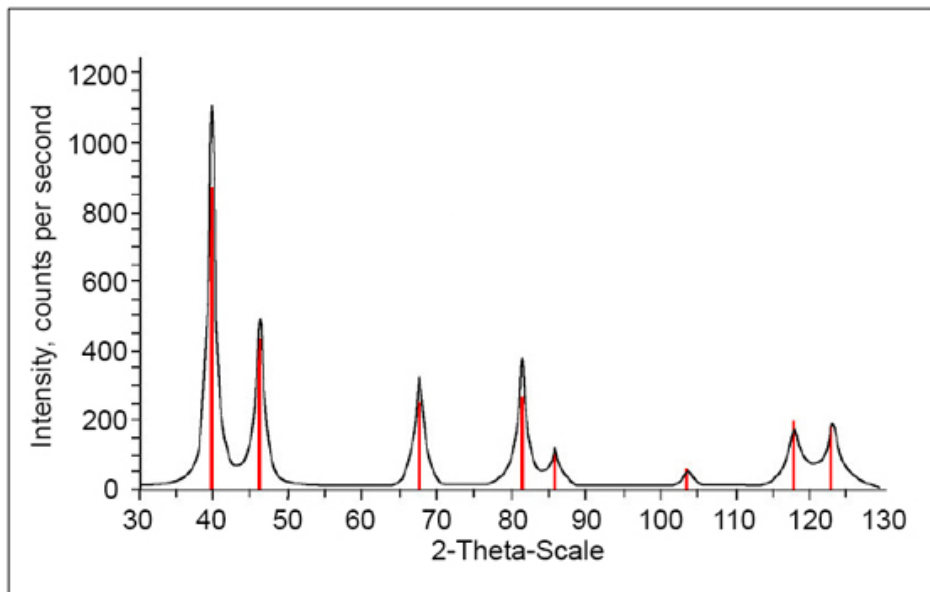
При $U=0 \rightarrow \tau = 1$; тепловые колебания возрастают $\tau = 1 \rightarrow 0$

Рассеяние рентгеновских лучей реальным кристаллом

Алмаз – $\overline{U^2} = 0.0n \text{ \AA}$

Силикаты – $\overline{U^2} = 0.1-0.2 \text{ \AA}$

Органика – $\overline{U^2} = 0.n-1 \text{ \AA}$



**Тепловые колебания
приводят к исчезновению
пиков, соответствующих
малым d**

Рассеяние рентгеновских лучей реальным кристаллом

Изотропный тепловой коеф.: $\tau = e^{-8\pi^2\bar{U}^2(\sin\theta/\lambda)^2}$

Для расчета ангармонических колебаний прибегают к терминам обратной решетки: температурная поправка τ является функцией угла отражения

$$2\sin\theta/\lambda = |H_{hkl}| = |ha^* + kb^* + lc^*|$$

Изотропные колебания зависят от длины вектора H , анизотропные зависят еще и от его направления

Рассеяние рентгеновских лучей реальным кристаллом

Анизотропный тепловой коеф.: обратная система координат с осями U_1 , U_2 и U_3 . И выразим вектор \mathbf{H} через H_1 , H_2 и H_3 – компоненты по осям U

$$\tau = e^{-1/4} B (H_1^2 + H_2^2 + H_3^2) \rightarrow \tau = e^{-1/4} (B_1 \cos^2 \alpha_1 + B_2 \cos^2 \alpha_2 + B_3 \cos^2 \alpha_3) H^2$$

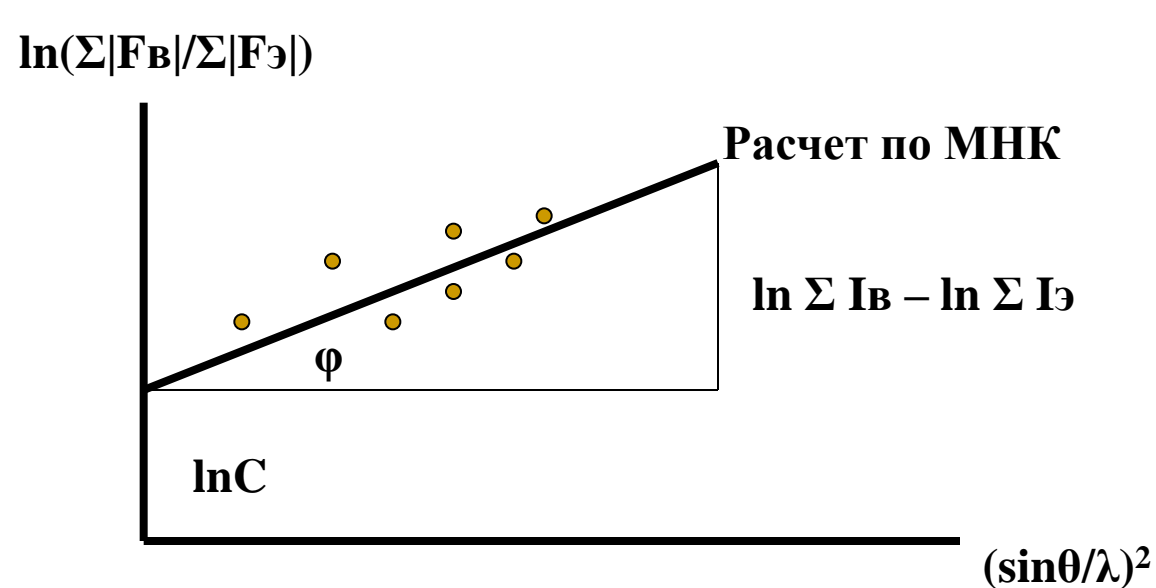
6 неизвестных : три константы тепловых колебаний, определяющих параметры (полуоси) эллипсоида B_1 , B_2 , B_3 и три направляющих угла α_1 , α_2 , α_3 (углы между направлением вектора \mathbf{H} , т.е. нормали к отражающей плоскости, и осями эллипсоида)

Рассеяние рентгеновских лучей реальным кристаллом

I_B – интенсивность рефлексов hkl вычисленная

$I_э$ – интенсивность рефлексов hkl экспериментальная

$$I_B = C I_э / \tau^2 \quad C - \text{фактор шкалы}$$



$$\text{tg}2\theta = \frac{\ln \Sigma I_B - \ln \Sigma I_э}{(\sin\theta/\lambda)^2} = 2B$$

Вильсон предложил
взять за I_B средние
значение через шкалу
 C , постепенно уточняя
 C и τ

Электронная плотность

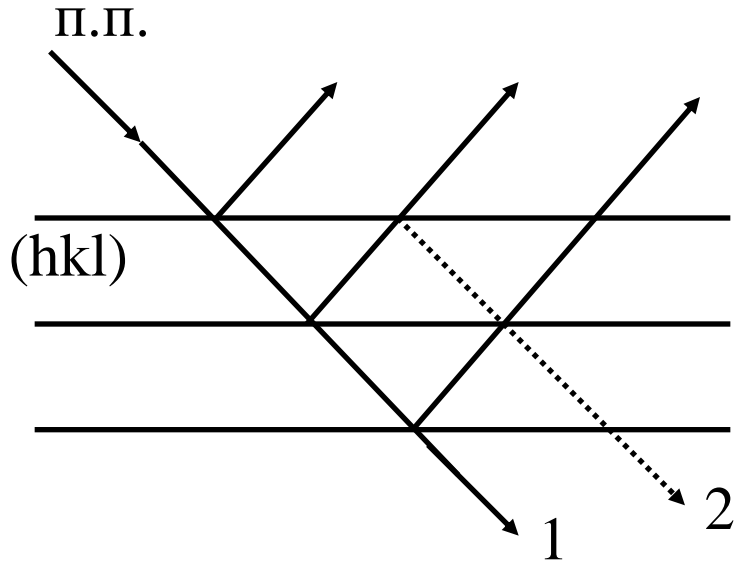
Электронная плотность – плотность вероятности наличия электрона в данной единице объема $dV = dx dy dz$ ячейки решетки (обычно считается в $e/\text{Å}^3$)

Формула структурного фактора отражает дискретную структуру кристалла, представленную совокупностью атомов с разной рассеивающей способностью. При более общем подходе атомы заменяют на непрерывно распределенную в кристаллическом пространстве электронную плотность $\rho(xyz)$

$\rho(xyz)$ – разлагается в трехмерный ряд Фурье со структурными факторами в качестве коэф.

$$\begin{aligned}\rho(xyz) &= 1/V_0 \sum_{\mathbf{hkl}} \sum_{\mathbf{hkl}} \sum_{\mathbf{hkl}} F_{\mathbf{hkl}} e^{-i2\pi (hx+ky+lz)} = \\ &= 1/V_0 \sum_{\mathbf{hkl}} \sum_{\mathbf{hkl}} \sum_{\mathbf{hkl}} |F_{\mathbf{hkl}}| e^{-i2\pi (hx+ky+lz)+i\alpha_{\mathbf{hkl}}}\end{aligned}$$

Экстинкция (экранирование)



Каждое отражение меняет фазу на $\pi/2$

Луч 2 будет гасить луч 1, но он во много раз слабее (разность фаз π)

Кристаллы блочны (каждый из них – десятки, сотни плоскостей (hkl), поэтому лучи не успевают гаситься полностью

Экстинкция (экранирование)

Экстинкция внутри блоков – первичная; между соседними блоками – вторичная

Зависимость от I : слабый рефлекс не выйдет с глубины блока, но в то же время наиболее сильные рефлексы наиболее подвержены экстинкции

Чем меньше частица, тем меньше влияние экстинкции

В порошке – маленькие блоки \rightarrow уменьшается первичная экстинкция, кроме того блоки разориентированы (не параллельные сетки) \rightarrow уменьшается вторичная экстинкция

$Y = Y(r, g)$ - экстинкция, где r – радиус блоков, g – параметр разориентирования

В монокристалльных методах для уменьшения первичной экстинкции, т.е. для увеличения мозаичности используют наждак, азот и т.п.

Проблема начальных фаз в РСА

Если структурные амплитуды можно непосредственно вычислить из интегральных интенсивностей, то начальные фазы $\alpha_{(hkl)}$ из обычного эксперимента определить нельзя, так как $F_{(hkl)} = |F_{(hkl)}| \cdot e^{i\alpha}$

Фазовая проблема занимает центральное место в структурном анализе. По сути, целью анализа является отыскание способов решения или обхода этой проблемы (способы расшифровки кристаллических структур)

Ранее фазовую проблему часто решали, «угадывая» или находя расположение атомов в структуре по косвенным данным (метод проб и ошибок), позднее появились математические методы расшифровки

Проблема начальных фаз в РСА

Сейчас наиболее часто используют **прямые методы** определения фаз, основанные на статистических, тригонометрических или иных математических соотношениях между фазами структурных факторов, вытекающих из постулатов неотрицательности электронной плотности, наличия дискретных атомов и т. д.

Этапы РСА

Начальный этап анализа – решение структуры – состоит в определении модели, т.е. выяснении где конкретно в структуре расположены атомы того или иного химического элемента

Второй этап – уточнение структуры – сводится к отшлифовке имеющихся данных путем рассмотрения целого ряда эффектов

Расшифровка и уточнение – это циклический процесс – берется модель (допускается неполная), для нее рассчитываются теоретические интенсивности, которые сравниваются с экспериментальными – первая модель дополняется и процесс повторяется

Уточнение структуры

Обычно методы расшифровки структуры позволяют определить только часть структуры, содержащую наиболее тяжелые атомы, которые дают наибольший вклад в структурные факторы. По фазам, вычисляемым по координатам атомов известной части структуры, далее строят карты разностной электронной плотности

$$\Delta\rho_{(xyz)} = \rho_{(\text{эксп})} - \rho_{(\text{выч})},$$

где для вычисления $\rho_{(\text{эксп})}$ берут измеренные $|F_{(hkl)}|$, а для $\rho_{(\text{выч})}$ – структурные амплитуды, вычисленные по координатам. Далее по максимумам $\Delta\rho_{(xyz)}$ находят недостающие атомы. Эту процедуру повторяют несколько раз до выявления всех атомов структуры

Уточнение структуры

Математически суть анализа сводится к следующему: уточнение числовых параметров проводят с помощью МНК, минимизируя функционал

$$\Phi_w = w_F \cdot (|F_{(\text{изм})}| - |F_{(\text{выч})}|)^2,$$

где w_F – весовой множитель, обычно связанный с точностью измерения $|F(\text{изм})|$. Систему линейных уравнений решают в несколько итераций, пока сдвиги параметров не станут меньше их стандартных отклонений.

Уточняемые параметры

Фактор шкалы; координаты атомов (для каждого атома 3); тепловые факторы (не более 6 для одного атома); заселенность (1 для каждого атома); весовая схема; дополнительные поправки (на экстинкцию, двойникование ...)

Суммарное число уточняемых структурных параметров пропорционально числу независимых атомов и может достигать сотен и даже тысяч, но оно всегда (обычно в 5-10 раз) меньше количества измеренных структурных амплитуд.

Фактор сходимости

В качестве интегральной характеристики процессов определения и уточнения структуры используют фактор сходимости, который уменьшается по мере уточнения структуры. Для хорошо определенных структур $R = 0,02-0,05$.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{(\text{ИЗМ})}| - |F_{(\text{ВЫЧ})}| \right|}{\sum_{hkl} |F_{(\text{ИЗМ})}|}$$

Расшифровку структуры можно считать оконченной, если:

отсутствуют аномалии в тепловых параметрах ($U \gg 0$ или $U < 0$);
нет значимых пиков остаточной электронной плотности; нет серьезных расхождений между отдельными $|F_{(\text{ИЗМ})}|$ и $|F_{(\text{ВЫЧ})}|$;
параметры весовой схемы и R -фактор не меняются

При условии соблюдения кристаллохимических параметров