

1.6.1 Структурная амплитуда

Рассеяние рентгеновских лучей кристаллом следует начать рассматривать с рассеяния одной его элементарной ячейкой, в которой может находиться несколько атомов разных химических элементов. Каждый атом будет создавать рассеянную волну, амплитуда которой равна атомному фактору рассеяния f_j , в свою очередь зависящему от числа электронов или от порядкового номера данного атома. Очевидно, что сумма волн, рассеиваемых каждым атомом, создаст результирующую волну. Посмотрим, чему будут равны ее амплитуда и фаза.

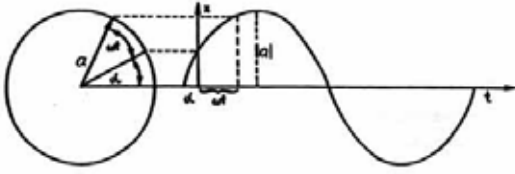


Рис. 10. Графическое представление уравнения волны $x = a * \text{Cos}(\omega t + \alpha)$.

В общем виде уравнение волны имеет вид

$$x = a * \text{Cos}(\omega t + \alpha), \quad (17)$$

что можно интерпретировать как длину отрезка OX в момент времени t , при повороте радиуса-вектора a , имевшего начальную фазу α , с угловой скоростью ω (**Рис.10**).

В этом выражении круговая частота ω может быть записана через частоту колебаний ν , как

$$\omega = 2\pi\nu, \quad (18)$$

а частота ν через скорость c и длину λ электромагнитной волны рентгеновского излучения $\nu = \lambda/c$, где c - скорость света.

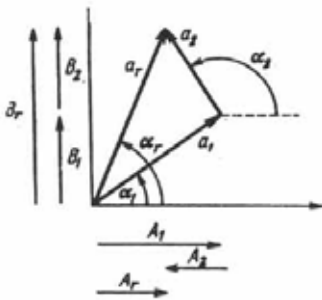


Рис. 11. Представление амплитуды результирующей волны a_r как векторной суммы отдельных волн с амплитудами $a_1, a_2 \dots$ в ортогональной системе координат с осями A и B

Поскольку в рентгеноструктурном анализе используется монохроматическое характеристическое излучение, то круговая частота ω является одинаковой для всех рассеиваемых волн. В силу малости расстояния от кристалла до детектора рентгеновских лучей и большой величины скорости c можно считать, что волны от любой

точки кристалла до детектора доходят за одно и тоже время t . В таком случае профили волн ($x_1, x_2 \dots$), приходящих от разных точек кристалла, не будут смещаться относительно друг друга, а результат их сложения в точке регистрации детектором даст суммарные значения x , зависящие лишь от начальных фаз ($\alpha_1, \alpha_2 \dots$). От начальных фаз, следовательно, будет зависеть и амплитуда результирующей волны a_r (**Рис.11**).

Из графического представления процедуры сложения волн (**Рис.11**) видно, что абсолютную величину (модуль) результирующей амплитуды a_r можно определить как

$$|a_r| = \sqrt{A^2 + B^2} \quad (19)$$

где A и B - компоненты результирующей волны. Из **Рис.11** также следует, что компоненты A и B можно выразить через компоненты амплитуд отдельных волн, как

$$A = \sum A_j = \sum a_j \text{Cos}\alpha_j \quad (20a);$$

$$B = \sum B_j = \sum a_j \text{Sin}\alpha_j, \quad (20б)$$

и очевидно, что начальная фаза результирующей волны выражается через эти компоненты соотношением $\alpha_r = \text{arc tg}(B/A)$.

Итак, мы установили, что результирующая амплитуда и фаза результирующей волны при рассеянии элементарной ячейкой кристалла, как и в случае рассеяния атомом, главным образом зависит от начальных фаз складывающихся волн и от расстояния между рассеивающими точками, то есть от распределения рассеивающих центров по объему. Можно продолжить аналогию в описании рассеяния рентгеновских лучей атомом и элементарной ячейкой кристалла. Так, амплитуда волны, рассеиваемой атомом, в электронных единицах выражается атомным фактором рассеяния f_j , являющимся характеристикой рассеивающей способности мельчайшей частицы химического элемента. По аналогии можно выразить амплитуду волны, рассеиваемой элементарной ячейкой через структурную амплитуду F , являющуюся характеристикой рассеивающей способности мельчайшей частицы кристалла. Поскольку амплитуда рассеянной волны зависит от распределения по объему элементарной ячейки рассеивающих центров, то структурная амплитуда F характеризует распределение вещества в элементарной ячейке, а следовательно атомную структуру кристалла. В этом смысле F содержит всю информацию об элементарной ячейке и является фундаментальной характеристикой кристаллической структуры. Найдем удобное математическое выражение структурной амплитуды для использования в кристаллографических расчетах.

Графическое представление амплитуды результирующей волны на **Рис.11** полностью аналогично представлению комплексных чисел на комплексной плоскости. Так, для комплексного числа $c = x + iy$ модуль $|c| = \sqrt{c \cdot c^*} = \sqrt{x^2 + y^2}$, что полностью совпадает с Ур.10. Следовательно результирующую амплитуду a_r серии волн можно выразить в комплексном виде, как $a_r = A + iB$, или, с учетом представлений (11), ее эквивалент на уровне элементарной ячейки кристалла – структурную амплитуду волны, отраженной от системы плоскостей hkl , - можно записать в виде

$$F_{hkl} = \sum a_j \cos \alpha_j + i \sum a_j \sin \alpha_j.$$

Поскольку a_j представляет модуль амплитуды волны, рассеянной j -атомом, то эта величина фактически является соответствующим атомным фактором f_j . Принимая во внимание, что отражение от кристалла существует лишь при выполнении условия Вульфа-Брэгга для соответствующей плоскости (hkl), то амплитуда рассеяния или структурная амплитуда будет отлична от нуля лишь в области соответствующего рефлекса с индексами hkl . Следовательно. выражение для структурной амплитуды можно записать в тригонометрической форме, как

$$F_{hkl} = \sum f_j \cos \alpha_j + i \sum f_j \sin \alpha_j. \quad (21)$$

или, используя формулу Эйлера, в экспоненциальной форме как

$$F_{hkl} = \sum f_j e^{i\alpha_j}.$$

Теперь зададимся вопросом, что представляет собой начальная фаза α_j каждой составляющей результирующей волны. Рассмотрим это на примере плоской проекции модельной кристаллической структуры, изображенной на **Рис.12**. На **Рис. 12** показаны две плоскости (100) кристалла с ромбической элементарной ячейкой.

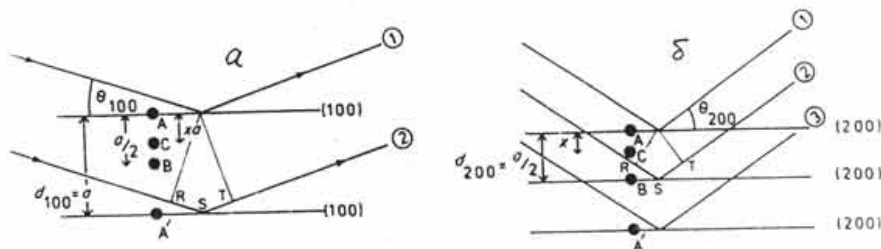


Рис. 12. Плоскость (100) в структуре с ромбической элементарной ячейкой (а). Атомы А, В, С и А' расположены вдоль ребра а. Плоскость (200) в той же ячейке (б).

перпендикулярной к плоскостям (100). Расстояние между А и А' точно соответствует а-трансляции. Появление рефлекса 100 означает, что рассеянные этими атомами рентгеновские волны совпадают по фазе, т.е. разность хода между ними точно равна одной длине волны или 2π . Тогда атом В, имеющий относительную координату $x = 0.5$, должен рассеивать в противофазе. Соответственно разность фаз волн, рассеянных этим атомом и атомами А или А' составит $1/2 \cdot 2\pi = \pi$. В общем случае атом С, имеющий относительную координату x , создаст волну, фаза которой будет отличаться от фазы волны, рассеиваемой атомом А на $2\pi x$.

Теперь проанализируем условия существования рефлекса с дифракционным индексом 200 (**Рис. 12б**). Появление такого рефлекса должно означать, что атомы А и В расположены на соседних трансляционных плоскостях, и что разность хода между рассеянными от них лучами составляет 2π . Анализ подобных примеров позволил У.Г.Брэггу заключить, что разность фаз δ между волнами, рассеиваемыми атомами расположенными в общем положении и в начале координат, связана с их относительными координатами x и индексами плоскостей h соотношением

$$\delta = 2\pi hx,$$

или в трехмерном случае

$$\delta = 2\pi (hx + ky + lz).$$

Если фаза волны, рассеиваемой атомом, расположенным в начале координат, равна нулю, то δ можно считать фазой для волн, рассеиваемых другими атомами. Таким образом для рассматриваемого случая структурную амплитуду можно записать, как

$$F_{hkl} = \{ \sum f_i \cos[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \} + i \{ \sum f_i \sin[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \} \quad (22)$$

Интенсивность рассеянной волны (на практике измеряется именно интенсивность волны, а не амплитуда), равна квадрату модуля структурной амплитуды, которая является комплексной величиной. Квадрат комплексного числа получается его умножением на комплексно сопряженное число, что для структурной амплитуды вида $F(hkl) = A + iB$ означает $F^2(hkl) = A^2 + B^2$, или с учетом выражения (22)

$$F^2_{hkl} = \{ \sum f_i \cos[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \}^2 + \{ \sum f_i \sin[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \}^2 \quad (23)$$

Величина $F^2(hkl) = F^2(H)$ показывает во сколько раз интенсивность луча, рассеянного элементарной ячейкой кристалла в направлении узла обратной решетки hkl , т.е. вдоль нормали к системе плоскостей (hkl), больше интенсивности рассеяния электроном в этом же направлении

(другими словами, эта величина выражает интенсивность рефлекса в электронных единицах) и называется структурным фактором.

Значение структурного фактора позволяет записать наблюдаемую интенсивность рассеяния элементарной ячейкой. Взяв выражение интенсивности (19) рассеяния электроном неполяризованного рентгеновского излучения и умножив его на $F^2(H)$, получим абсолютное значение интенсивности рассеяния элементарной ячейкой кристалла

$$I_{\text{я}}(H) = I_0 * (r_e^2/r^2) * (1 + \text{Cos}^2 2\Theta)/2 * F^2(H) \quad (24)$$

Поскольку рассматривается упругое когерентное рассеяние рентгеновских лучей, то считая рассеяние всеми N ячейками кристалла одинаковым, по аналогии с рассмотрением системы частиц, обсуждавшимся выше, для расчёта интенсивности рассеяния всем кристаллом надо $I_{\text{я}}(H)$ умножить на N^2 . Таким образом интенсивность рассеяния кристаллом, с учетом обозначения поляризационного фактора P , можно записать как

$$I_{\text{кр}}(H) = I_0 * (r_e^2/r^2) * P * N^2 * F^2(H) \quad (25)$$