



**Лаборатория Неорганической Кристаллохимии  
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ**

---

Рентгеновское излучение (РИ).

Источники РИ.

Взаимодействие РИ с веществом.

Дифракция РИ.

Дифракция на 3D кристалле

# Содержание

---

## **1. Рентгеновское излучение (РИ)**

## **2. Источники РИ. Спектральный состав РИ.**

2.1 Характеристическое рентгеновское излучение. Закон Мозли.

2.2 Рентгеновские трубки. Спектр рентгеновской трубки.

2.3 Синхротронные источники. Изотопные источники.

## **3. Взаимодействие РИ с веществом**

3.1 Упругое рассеяние.

3.2 Комптоновское рассеяние.

3.3 Фотоэффект. Рентгеновская флуоресценция.

3.4 Линейный коэффициент поглощения. Уравнения Гамильтона – Дарвина.

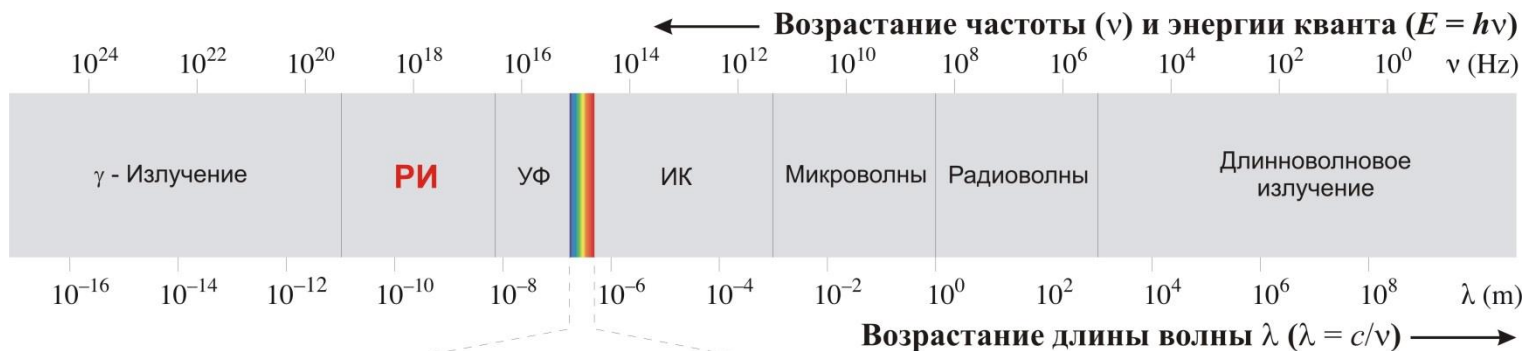
3.5 Дифракция рентгеновского излучения.

3.6 Дифракция на 3D кристалле. Закон Брэгга.

# 1. Рентгеновское излучение (РИ)

**РИ (X-Rays, Röntgenstrahlung) – электромагнитное излучение**

**с  $\lambda = 5 \times 10^{-2} \div 10^2 \text{ \AA}$ . ( $E = 250 \text{ кэВ} - 100 \text{ эВ}$ ).**



Кстати:

$$\lambda [A] = \frac{12.4}{E [кэВ]}$$



**В.К.Рентген**

**1-я  
Нобелевская  
премия по  
физике (1901)**

# 1. Рентгеновское излучение (РИ)

Как и всякое ЭМ излучение, РИ характеризуется:

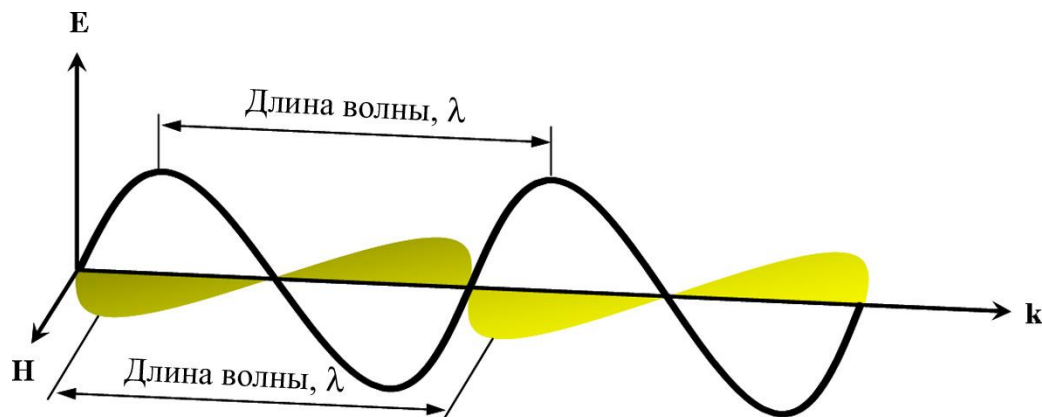
1. Волновым вектором  $\mathbf{k}$

$$|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda = \omega/c$$

2. Амплитудой  $A$

(а точнее, амплитудами  $E$  и  $H$ )

3. Поляризацией



В комплексном виде:

$$\hat{a}(t) = A \exp i(\omega t + \varphi) = \hat{A} \exp i\omega t$$

$$I \sim |\hat{A}|^2$$

Кстати:

В теории дифракции РИ часто считают  
 $|\mathbf{k}| = 1/\lambda$

*Это все для когерентного монохроматического излучения ☹.*

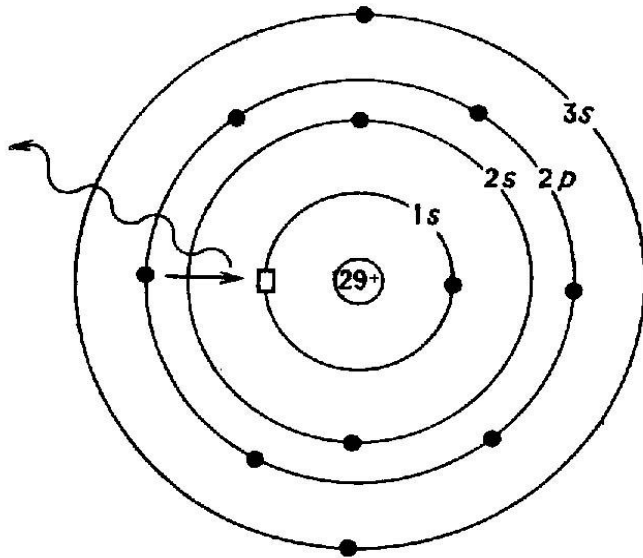
1. Когерентные источники РИ (рентгеновский лазер) ☺....
2. Обычно РИ имеет протяженный спектр, некогерентно.
3. Длина когерентности РИ  $\sim 1$  мкм.

## 2. Источники РИ. Спектральный состав РИ.

Энергия связи электронов на низшей (*K*) оболочке атомов:

H: 13.6 эВ (= Ry) → Be: 115.6 эВ → Cu: 8.983 кэВ → Pu: 121.768 кэВ

Характеристическое РИ:

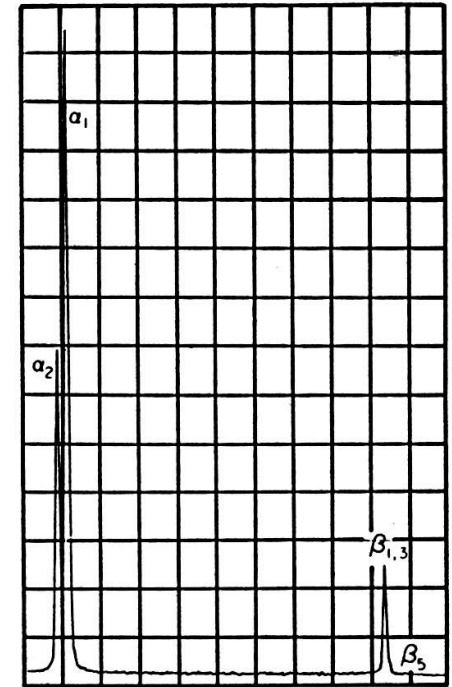
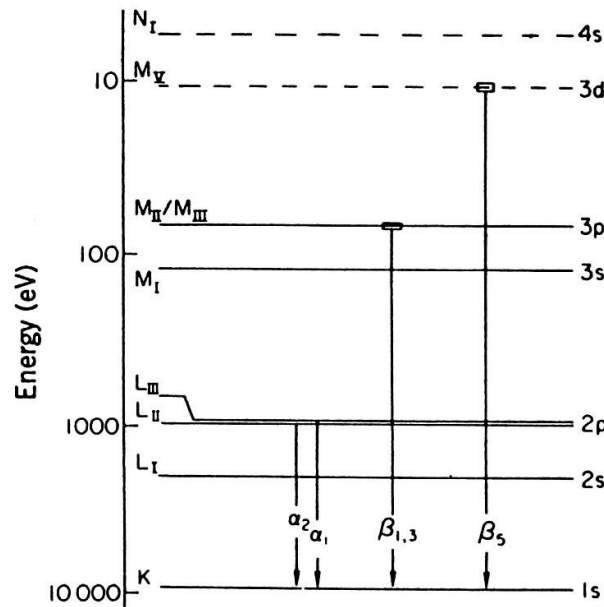


$$E(K\alpha) = E_{1s} - E_{2p}$$

$$K\alpha_1 = 2p_{3/2} \rightarrow 1s$$

$$K\beta_1 = 3p_{3/2} \rightarrow 1s$$

$$L\alpha_1 = 3d_{3/2} \rightarrow 2p_{1/2}$$



Закон Мозли (для *K* – серии)

$$E(Z) = Ry \times (Z - 1)^2 \times \left(1 - \frac{1}{n^2}\right), n = 2, 3, \dots$$

## 2. Источники РИ. Спектральный состав РИ.

### Обозначения линий характеристического РИ

K-серия		L-серия		M-серия	
Переход	Индекс линии	Переход	Индекс линии	Переход	Индекс линии
K-L <sub>II</sub>	$\alpha_2$	L <sub>I</sub> -M <sub>II</sub>	$\beta_4$	M <sub>III</sub> -N <sub>V</sub>	$\gamma$
K-L <sub>III</sub>	$\alpha_1$	L <sub>I</sub> -M <sub>III</sub>	$\beta_3$	M <sub>IV</sub> -N <sub>III</sub>	$\delta$
K-M <sub>II</sub>	$\beta_3$	L <sub>I</sub> -M <sub>IV</sub>	$\beta_{10}$	M <sub>IV</sub> -	$\beta$
K-M <sub>III</sub>	$\beta_1$	L <sub>I</sub> -M <sub>V</sub>	$\beta_9$	-N <sub>VI, V II</sub>	
K-M <sub>IV</sub>	$\beta_5^{II}$	L <sub>I</sub> -N <sub>II</sub>	$\gamma_2$	M <sub>IV</sub> -	$\eta$
K-M <sub>V</sub>	$\beta_5^I$	L <sub>I</sub> -N <sub>III</sub>	$\gamma_3$	-O <sub>II, III</sub>	
K-M <sub>IV, V</sub>	$\beta_5$	L <sub>I</sub> -O <sub>II</sub>	$\gamma_4$	M <sub>V</sub> -N <sub>II</sub>	$\epsilon_1$
K-N <sub>II</sub>	$\beta_2^{II}$	L <sub>I</sub> -O <sub>III</sub>	$\gamma_4$	M <sub>V</sub> -N <sub>III</sub>	$\epsilon_2$
K-N <sub>III</sub>	$\beta_2^I$	L <sub>I</sub> -P <sub>II, III</sub>	$\gamma_{13}$	M <sub>V</sub> -	$\epsilon$
K-N <sub>II, III</sub>	$\beta_2$	L <sub>II</sub> -M <sub>I</sub>	$\eta$	-N <sub>II, III</sub>	$\alpha_2$
K-N <sub>IV</sub>	$\beta_{4x}$	L <sub>II</sub> -M <sub>IV</sub>	$\beta_1$	M <sub>V</sub> -N <sub>VI</sub>	$\alpha_1$
K-N <sub>V</sub>	$\beta_1$	L <sub>II</sub> -N <sub>I</sub>	$\gamma_5$	M <sub>V</sub> -N <sub>VII</sub>	
		L <sub>II</sub> -N <sub>IV</sub>	$\gamma_1$		
		L <sub>II</sub> -O <sub>I</sub>	$\gamma_8$		
		L <sub>II</sub> -O <sub>IV</sub>	$\gamma_6$		
		L <sub>III</sub> -M <sub>I</sub>	$l$		
		L <sub>III</sub> -M <sub>II</sub>			
		L <sub>III</sub> -M <sub>III</sub>	$s$		
		L <sub>III</sub> -M <sub>IV</sub>	$\alpha_2$		
		L <sub>III</sub> -M <sub>V</sub>	$\alpha_1$		
		L <sub>III</sub> -N <sub>I</sub>	$\beta_6$		
		L <sub>III</sub> -N <sub>IV</sub>	$\beta_{15}$		
		L <sub>III</sub> -N <sub>V</sub>	$\beta_2$		
		L <sub>III</sub> -	$\beta_7$		
		-N <sub>VI, VII</sub>			
		L <sub>III</sub> -O <sub>I</sub>	$\beta_7$		
		L <sub>III</sub> -O <sub>IV, V</sub>	$\beta_5$		

Уровень электрона в атоме . . . . .	1s	2s	2p <sub>1/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	3s
Терм уровня . . . . .	K	L <sub>I</sub>	L <sub>II</sub>	L <sub>III</sub>	M <sub>I</sub>
Уровень электрона в атоме . . . . .	3p <sub>1/2</sub>	3p <sub>3/2</sub>	3d <sub>3/2</sub>	3d <sub>5/2</sub>	и т. д.
Терм уровня . . . . .	M <sub>II</sub>	M <sub>III</sub>	M <sub>IV</sub>	M <sub>V</sub>	и т. д.

Интенсивности линий внутри каждой серии связаны между собой определенным образом:

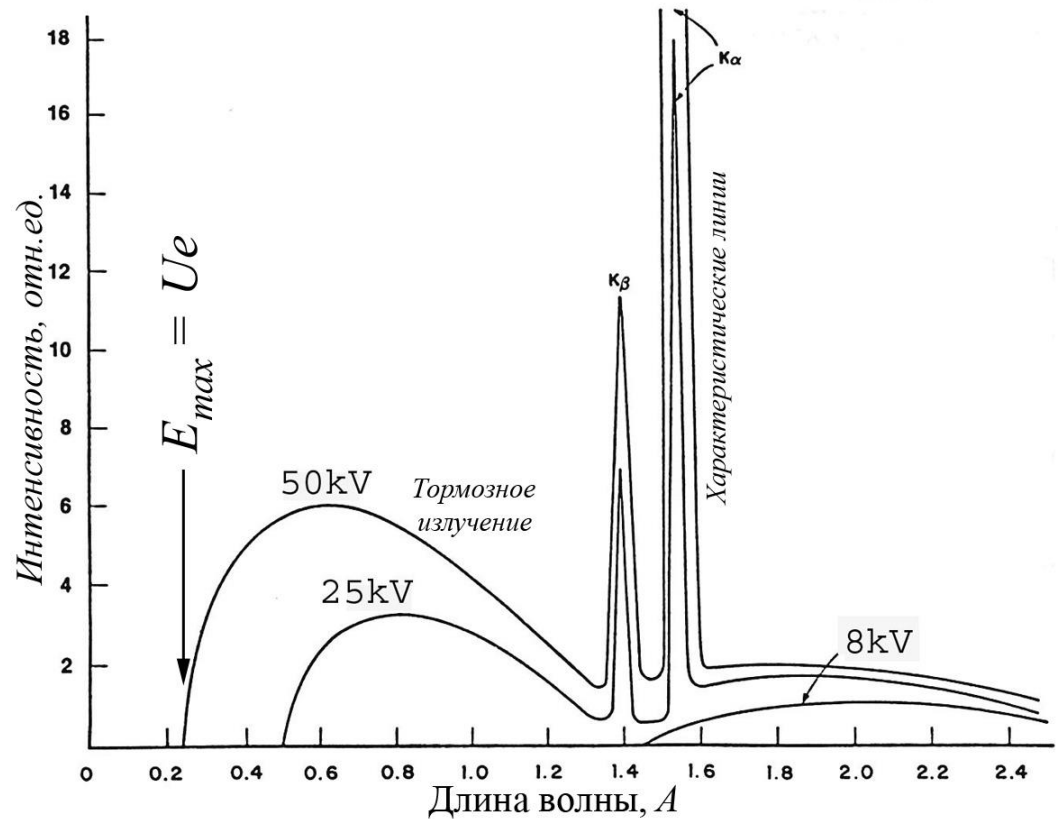
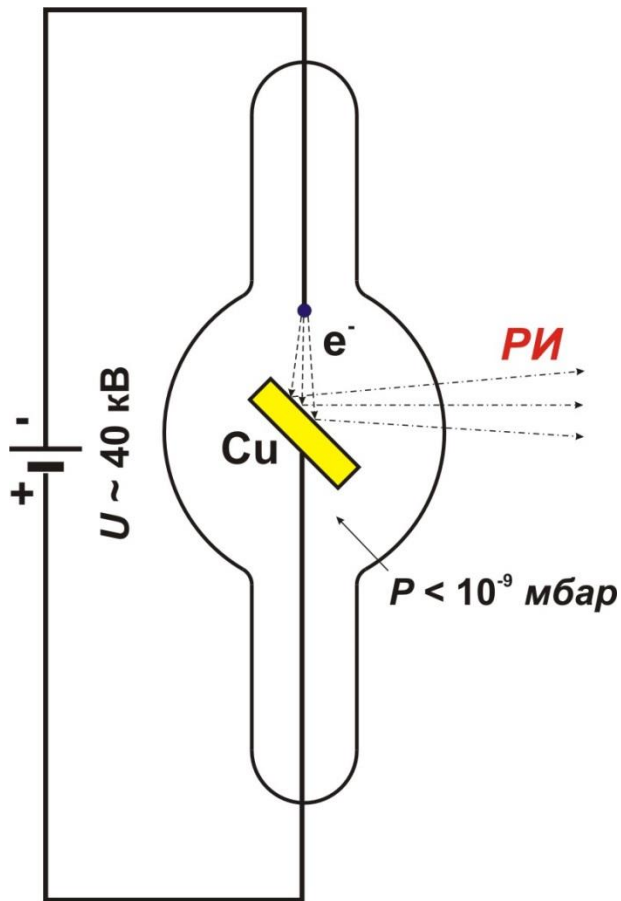
Например, для Cu K-серии:

$$I\alpha_1 : I\alpha_2 : I\beta_1 \approx 10 : 5 : 2$$

Cu K	$\lambda_{K\alpha_1}$ для
$\lambda_{\alpha_1} = 1.5406 \text{ \AA}$	Ag 0.5594 $\text{\AA}$
$\lambda_{\alpha_2} = 1.5444 \text{ \AA}$	Mo 0.7093 $\text{\AA}$
$\lambda_{\beta_1} = 1.3930 \text{ \AA}$	Co 1.7890 $\text{\AA}$
$\lambda_{\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$	Fe 1.9360 $\text{\AA}$
	Cr 2.2897 $\text{\AA}$

## 2. Источники РИ. Спектральный состав РИ.

Рентгеновская трубка  
(Cu - анод)



Характеристическое излучение:

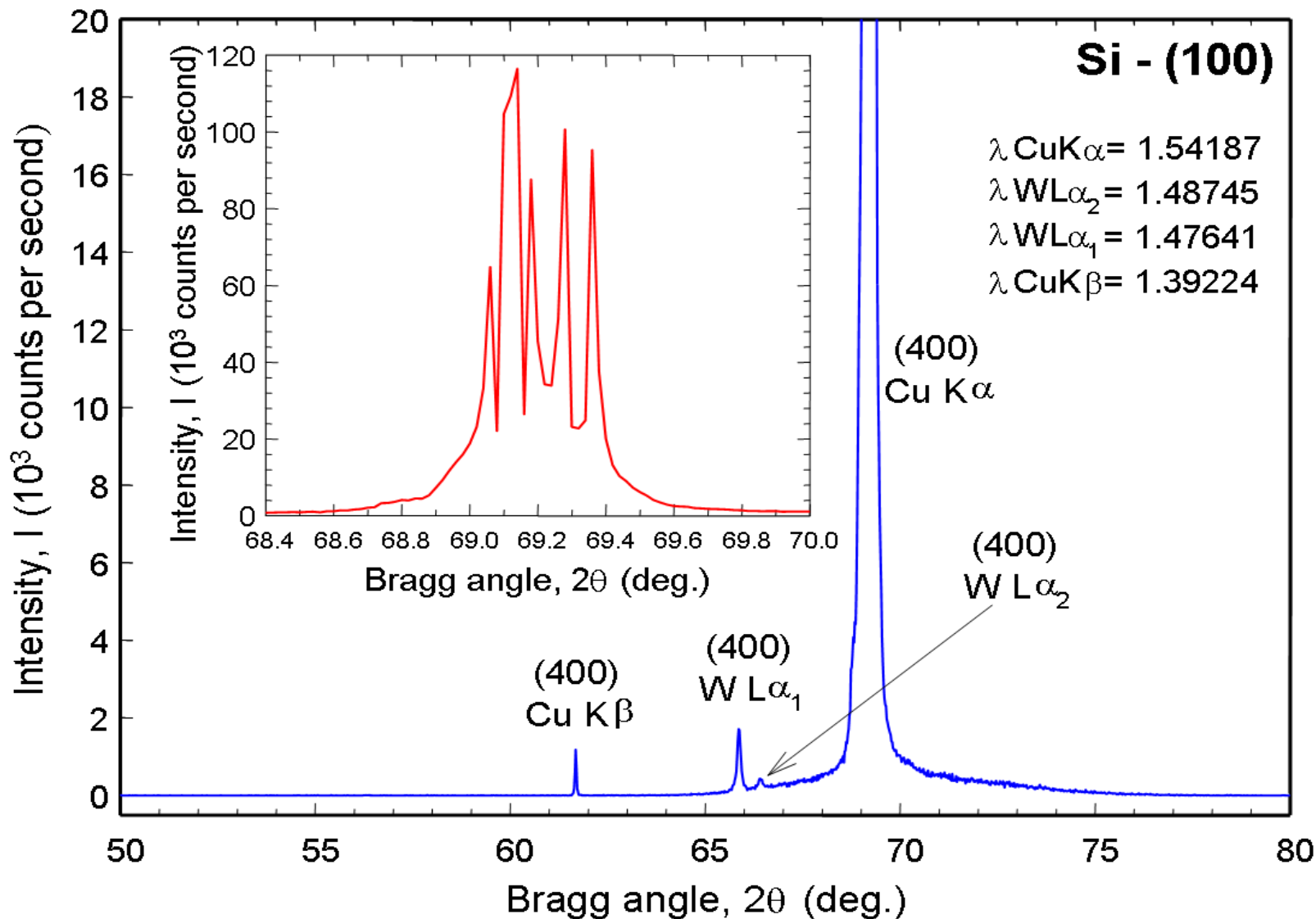
$$I \sim i \times (U - U_0)^n, 1.6 < n < 2 \quad U_0(\text{Cu}) \sim 9 \text{ кВ}$$

Тормозное излучение (белый спектр):

$$I \sim i \times U^2 Z, Z - \text{ атомный номер материала анода}$$

## 2. Источники РИ. Спектральный состав РИ.

Многокомпонентный анод (Cu с примесью W):

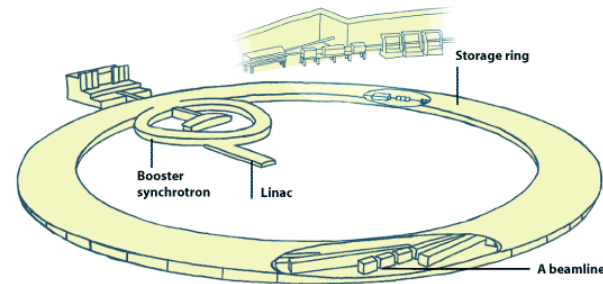




## 2. Источники РИ. Спектральный состав РИ.

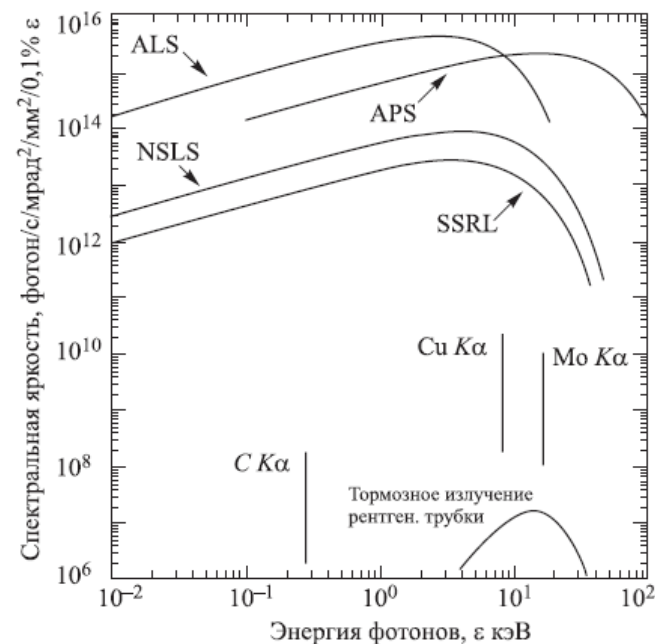
### Синхротронные источники:

- Синхротронное излучение – излучение релятивистских электронов, движущихся с ускорением.
- Интенсивность – в  $10^6 - 10^{20}$ (!) раз выше, чем у рентгеновской трубки.
- Протяженный гладкий спектр.
- Поляризованное излучение.



### Изотопные источники:

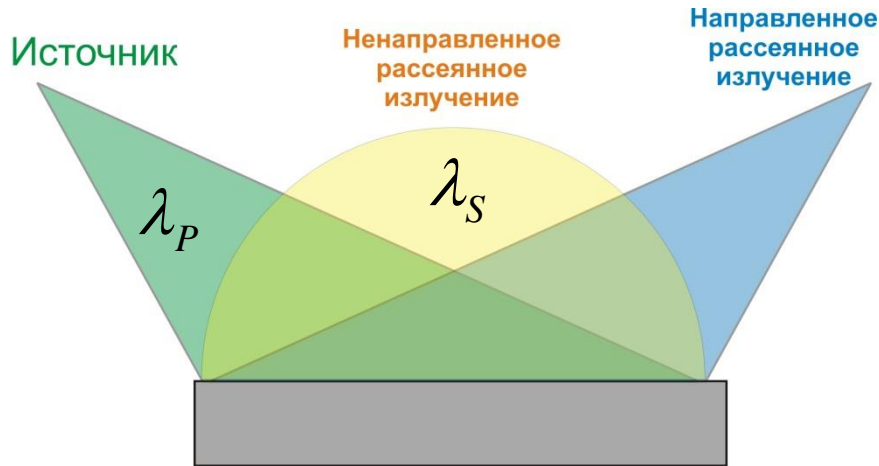
- Распад  $K$  – захватом:  
 $^{55}\text{Fe} + e^- \rightarrow ^{55}\text{Mn} + \nu_e$  ( $\tau_{1/2} = 2.6$  года)
- Практически чистая  $K$  – серия (без тормозного излучения).
- Таких изотопов сравнительно немного, например  $^{26}\text{Al}$  (Mg  $K$ ),  $^{59}\text{Ni}$  (Co  $K$ ) и т.п.



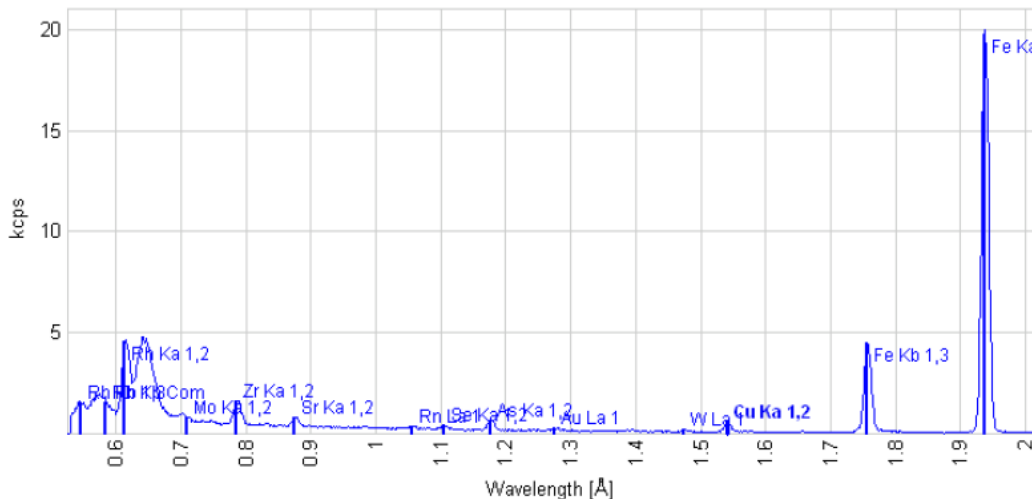
(по Г.В.Фетисов, 2007)

# 3. Взаимодействие РИ с веществом.

## Взаимодействие РИ с веществом



## Типичный спектр рассеянного излучения



## Упругое рассеяние

- Релеевское рассеяние

$$\lambda_P = \lambda_S$$

## Неупругое рассеяние

- Комptonовское рассеяние – взаимодействие со слабо связанным электроном

$$\lambda_S = \lambda_P + \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \alpha)$$

- Фотоэффект и последующая рентгеновская флуоресценция

$$\lambda_P > \lambda_S = \lambda_{K,L,M}^X$$

## Упругое когерентное рассеяние

- Дифракция

$$\lambda_P = \lambda_S$$

для когерентного рассеяния первичного пучка

## 3.1 Упругое (релеевское/томсоновское) рассеяние

Томсоновское рассеяние – упругое рассеяние на заряженных частицах.

**Рассеяние происходит упруго - с сохранение длины волны:**  $\lambda_p = \lambda_s$

**Полное сечение рассеяния:**  $\sigma = \frac{8\pi}{3} \left( \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2$

Очевидно, что  
 $\sigma_N \ll \sigma_p \ll \sigma_e$ -  
рассеяние происходит, в  
основном, на электронах

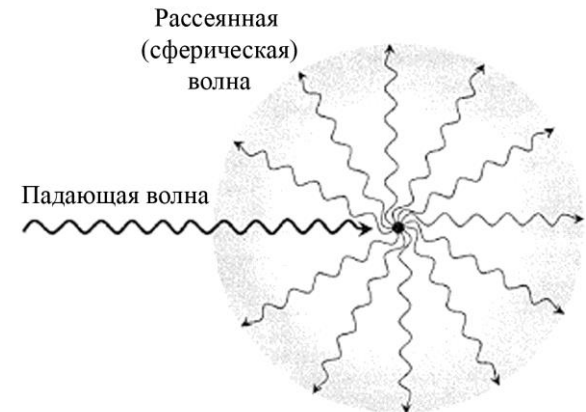
**Интенсивность рассеянного излучения (нет зависимости от  $\lambda$ !):**

$$\frac{d\varepsilon}{d\Omega} = I_0 n \left( \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

**Рассеянное излучение – сферическая волна.**

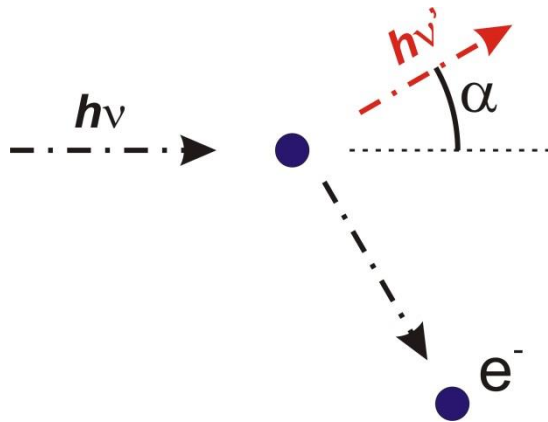
$$I \sim \frac{1}{r^2}$$

**Рассеянное излучение поляризовано (параллельно ускорению частицы).**



## 3.2 Комптоновское рассеяние

Соударение кванта РИ и слабо связанного (!) электрона

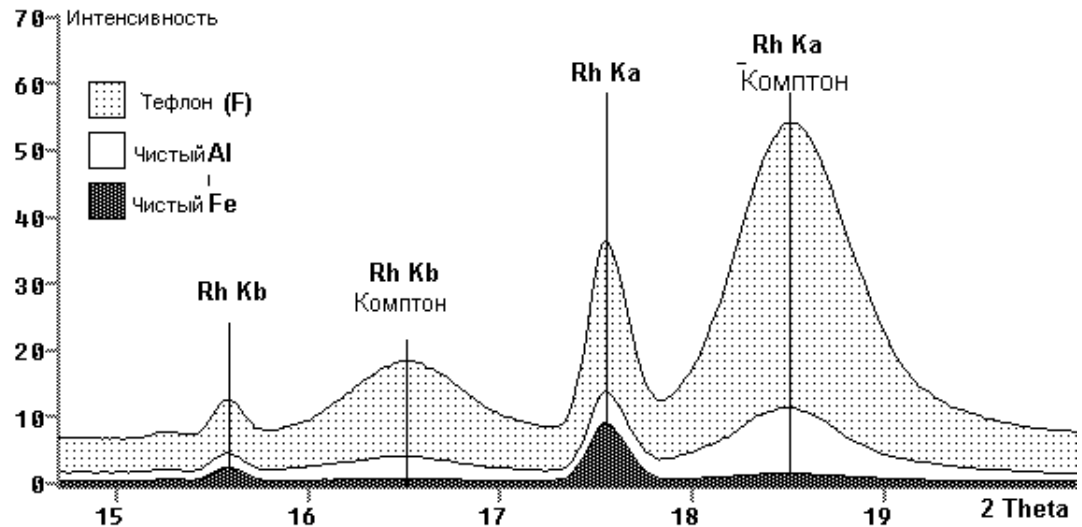


**Часть энергии кванта  $h\nu$  передается электрону:**

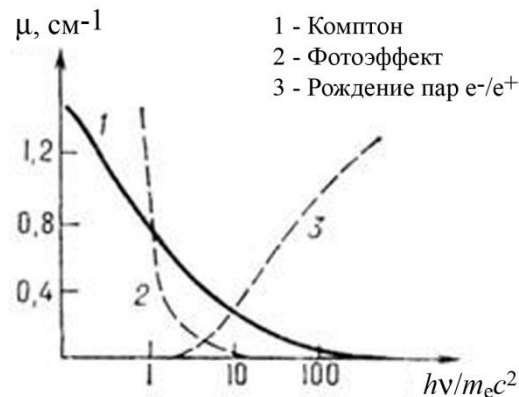
$$\lambda' = \lambda + \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \alpha)$$

для свободного покоящегося электрона

Соотношение  $I^{\text{Relay}}/I^{\text{Compton}}$  зависит от типа вещества



Широкий комptonовский пик ↔ распределение импульсов связанных электронов

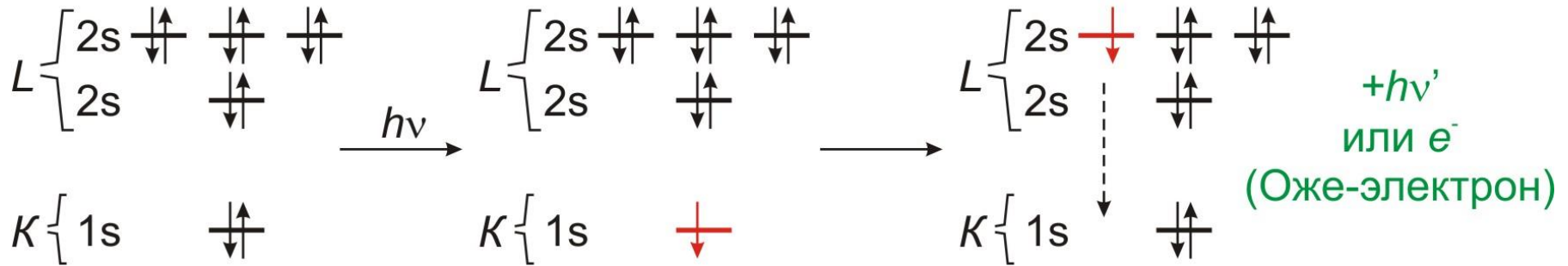


Сечение рассеяния комptonовского излучения имеет сложную зависимость от энергии кванта

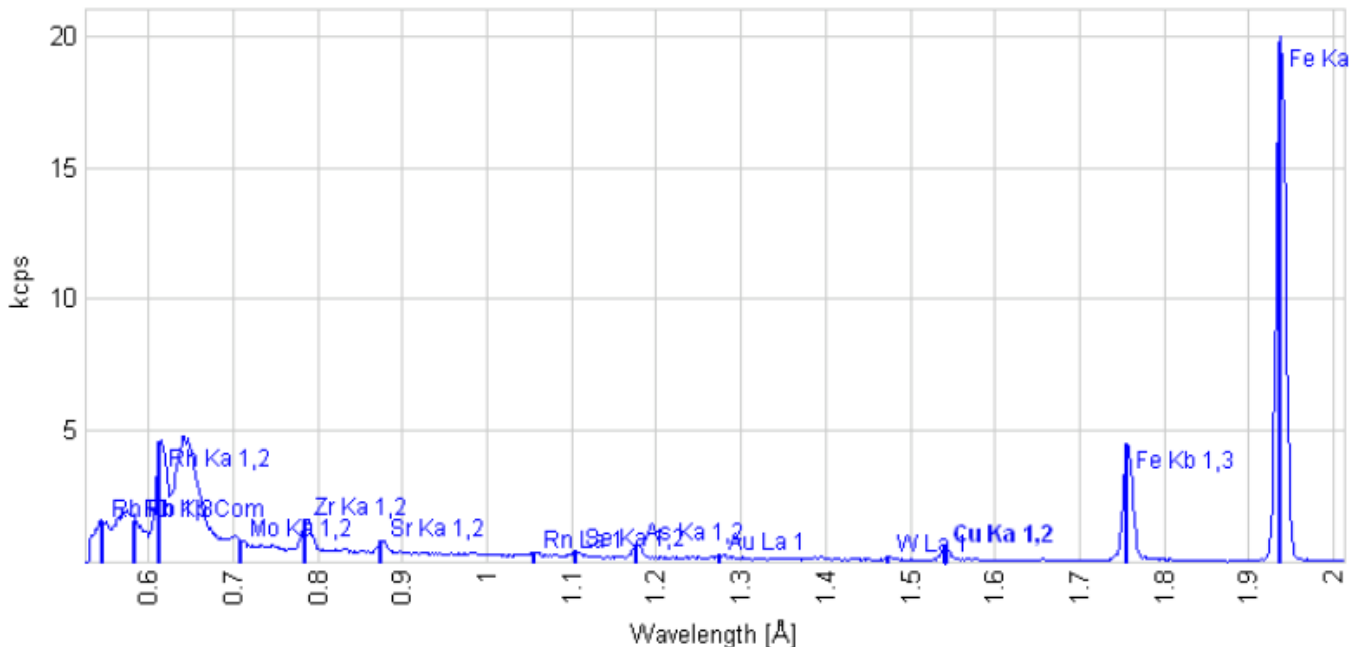
# 3.3 Фотоэффект. Рентгеновская флуоресценция.

Взаимодействие электрона с *K*-оболочки с квантом РИ.

$$+ e^- (E = h\nu - \varepsilon_{1s})$$



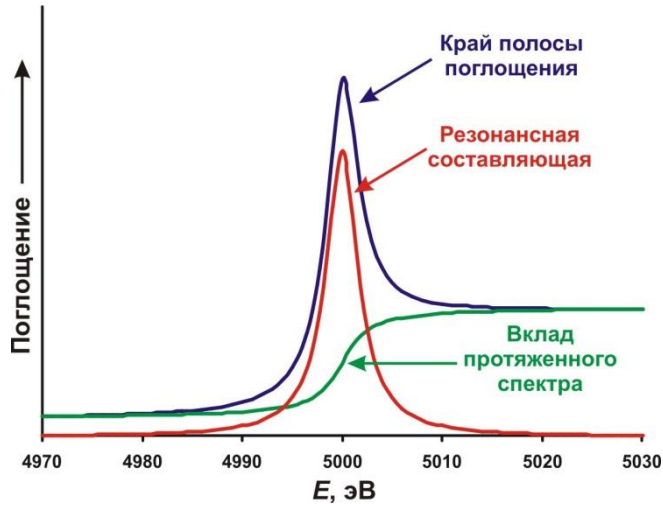
Спектр рассеянного излучения



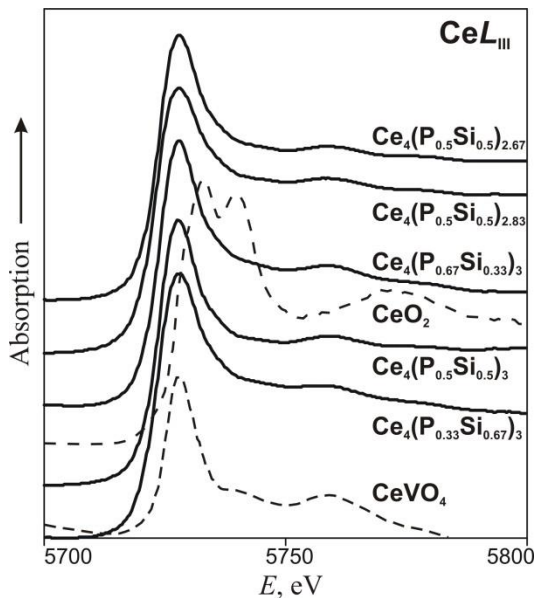
**Фотоэффект +  
рентгеновская  
флуоресценция  
– один из самых  
вероятных  
процессов**

# 3.3 Фотоэффект. Рентгеновская флуоресценция.

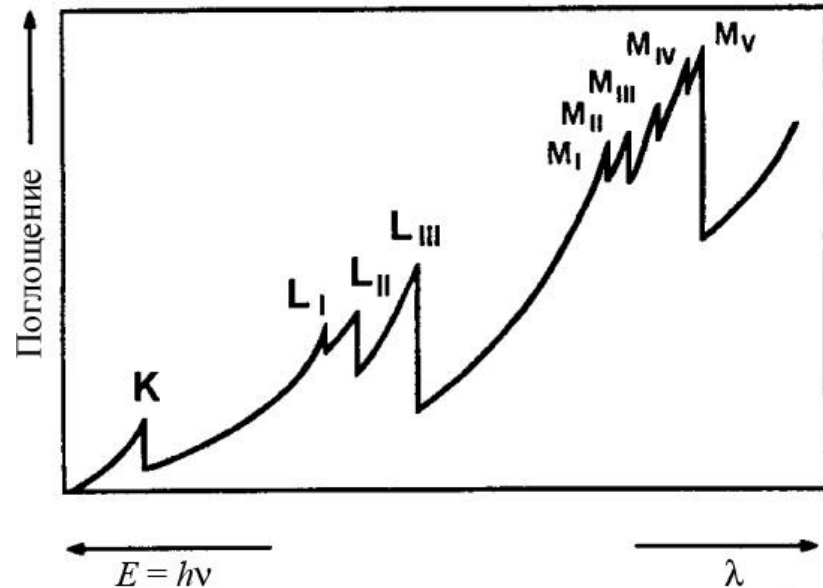
Какова зависимость вероятности фотоэффекта от энергии кванта?



XANES, EXAFS



Край полосы поглощения ( $h\nu = E_{K,L,M...}$ )



Вдали от края полосы поглощения:

$$\mu \sim \lambda^3 Z^3$$

Наибольшая вероятность поглощения кванта - у сильно связанных электронов (K-уровень).

### 3.4 Линейный коэффициент поглощения. Уравнения Гамильтона – Дарвина.

Закон Бугера-Ламберта-Бэра:

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x}$$

Линейный коэффициент поглощения  $\mu$   
– сумма всех видов взаимодействий

Очевидно, что  $\mu = \mu(\lambda, \text{материал})$ .  $[\mu] = \text{мм}^{-1} = 10 \text{ см}^{-1} = (1000 \text{ м}^{-1})$

Для более детального описания взаимодействия РИ с веществом применяют т.н. **уравнения Гамильтона – Дарвина:**

$$\frac{\partial I_P}{\partial \mathbf{t}_P} = \mu I_P + \sigma_2 I_S$$

$I_P$  – интенсивность первичного пучка с направлением распространения  $\mathbf{t}_P$ ,

$I_S$  – интенсивность вторичного пучка с направлением распространения  $\mathbf{t}_S$ ,  $\sigma$  – сечение рассеяния для векторов  $\mathbf{t}_P, \mathbf{t}_S$ .

$$\frac{\partial I_S}{\partial \mathbf{t}_S} = \mu I_S + \sigma_1 I_P$$

**Зачастую принимают:**

$$\frac{\partial I_P}{\partial \mathbf{t}_P} = \mu I_P$$

- пренебрежение т.н. «экстинкцией»

$$\frac{\partial I_S}{\partial \mathbf{t}_S} = \mu I_S + \sigma I_P$$

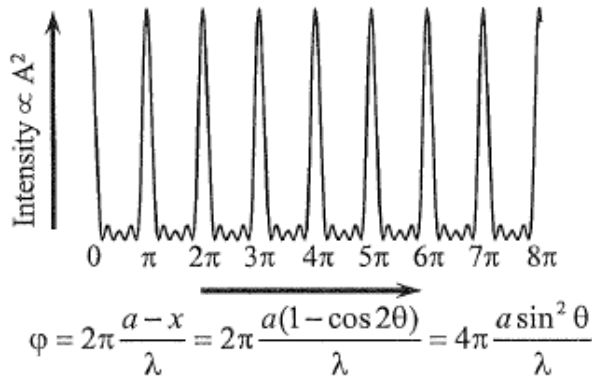
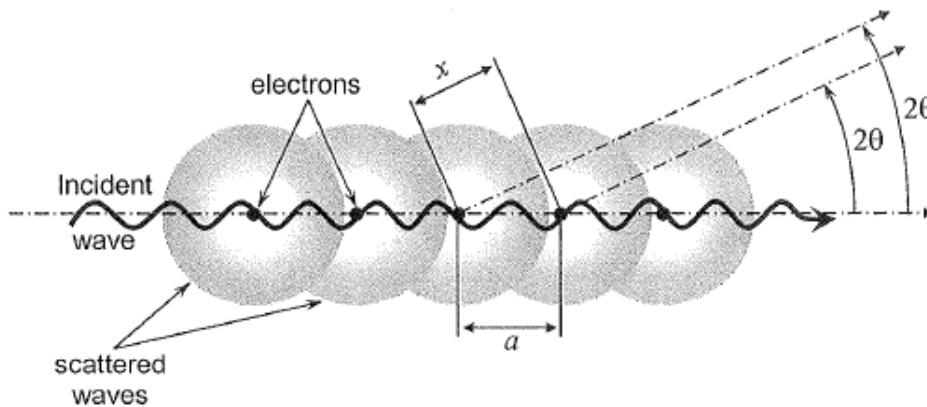
**Эти уравнения понадобятся нам при расчете коэффициентов абсорбции, количественном РФА, исследовании тонких пленок...**

## 3.5. Дифракция рентгеновского излучения

Дифракция рентгеновского излучения – когерентное упругое рассеяние рентгеновского излучения с интерференцией вторичных волн

При упругом рассеянии от точечного объекта – сферическая волна

В результате *когерентного* рассеяния от множественных объектов – интерференция сферических волн, и в результате, появление в пространственном распределении интенсивности (амплитуды) максимумов и минимумов



(по Pecharsky, Zavalij)

Кстати, электронная плотность:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_{\Omega} \Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\sigma_1 \dots d\sigma_N$$



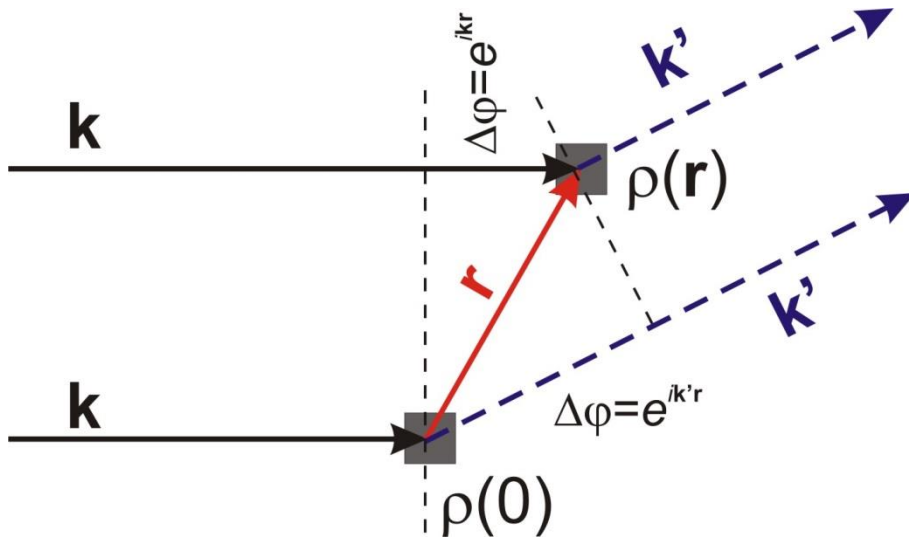
### 3.5. Дифракция рентгеновского излучения

Дифракция на протяженном объекте:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_{\Omega} \Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\sigma_1 \dots d\sigma_N$$

Пусть  $\rho(r) = \rho_0$ ,  $\mathbf{k}$  – волновой вектор первичного пучка,  $\mathbf{k}'$  – волновой вектор дифрагированного пучка

Считая волну плоской и принимая начальную фазу волны в точке  $\mathbf{r}_0 = 0$  равной  $\varphi_0$  получаем для точки  $\mathbf{r}$ :



Фаза первичной волны:

$$\Delta\varphi_1 = \mathbf{k}\mathbf{r} + \varphi_0$$

Фаза вторичной волны (точка  $\mathbf{r}$ ):

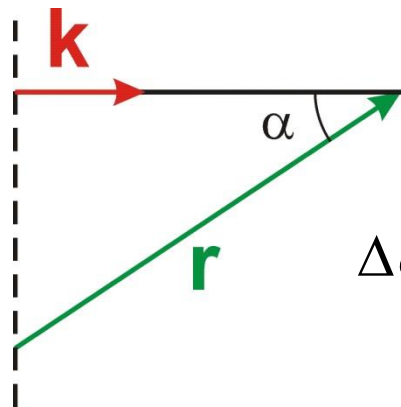
$$\Delta\varphi'_1 = \mathbf{k}\mathbf{r} + \varphi_0 + \pi$$

Фазовый сдвиг вторичной волны относительно референсной (рассеянной в точке  $\mathbf{r}_0=0$ )

$$\Delta\varphi_2 = -\mathbf{k}'\mathbf{r}$$

Фаза референсной волны ( $\mathbf{r} = 0$ ):

$$\varphi'_0 = \varphi_0 + \pi$$

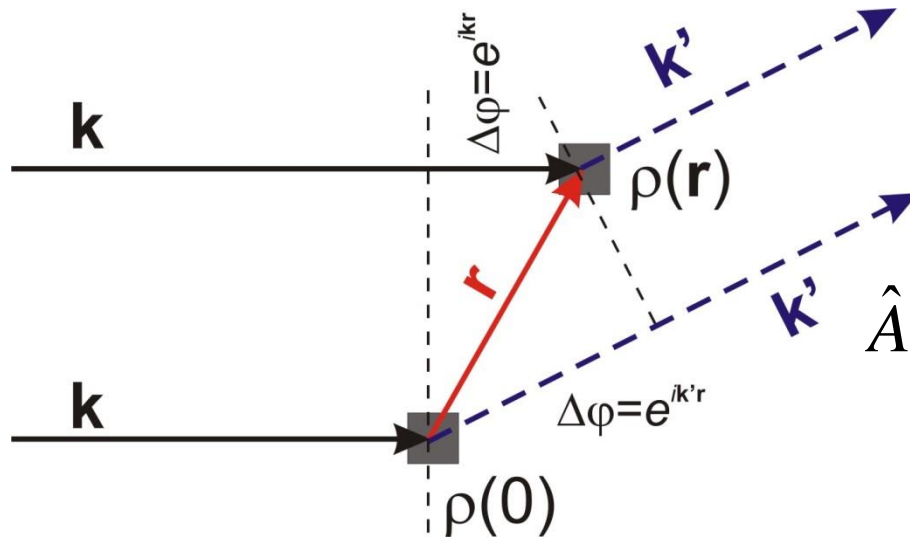


$$\Delta\varphi = |\mathbf{k}||\mathbf{r}|\cos\alpha = \mathbf{k}\mathbf{r}$$

**ВАЖНО:  $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$  - рассеяние упругое!**

### 3.5. Дифракция рентгеновского излучения

Дифракция на протяженном объекте:



Тогда комплексная амплитуда для дифрагированного пучка, рассеянного в точке  $\mathbf{r}$  в направлении  $\mathbf{k}'$

$$\hat{A}(\mathbf{r}, \mathbf{q}) = A_0(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) e^{ik\mathbf{r} - ik'\mathbf{r} + i\varphi_0 + i\pi} = A_0(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} e^{i\varphi_0 + i\pi}$$

Здесь  $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$

Интегрируем комплексную амплитуду по объему (точнее, по всему множеству радиус-векторов) и пренебрегая постоянным фазовым сдвигом (считаем его нулевым):

$$\hat{A}(\mathbf{q}) = \hat{A}_0 \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \longrightarrow \text{амплитуда рассеянного излучения пропорциональна соответствующей Фурье-компоненте электронной плотности}$$

## 3.5. Дифракция рентгеновского излучения

---

Хорошие новости:

1. Амплитуда рассеянного излучения зависит только от вектора рассеяния

$$\hat{A}(\hat{A}_0, \mathbf{k}, \mathbf{k}') \rightarrow \hat{A}(\mathbf{q} \equiv \mathbf{k} - \mathbf{k}') = \hat{A}_0 \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

2. Амплитуда рассеянного излучения пропорциональна амплитуде первичного пучка

$$\hat{A}(\mathbf{q}) = \hat{A}_0 \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \hat{A}_0 F(\mathbf{q})$$

3. Рассеивающий фактор взаимно однозначно связан с электронной плотностью

$$F(\mathbf{q}) \leftrightarrow \rho(\mathbf{r})$$

4. Все плюсы преобразования Фурье:

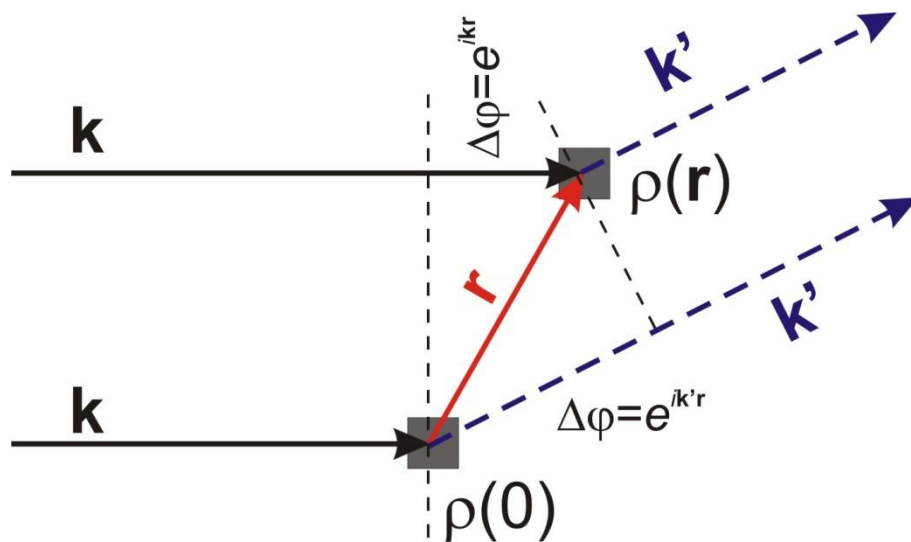
$$F(k_1\rho_1 + k_2\rho_2) = k_1F(\rho_1) + k_2F(\rho_2)$$

$$F(\rho_1 \times \rho_2) = F(\rho_1) * F(\rho_2), F(\rho_1 * \rho_2) = F(\rho_1) \times F(\rho_2)$$

## 3.5. Дифракция РИ на протяженных объектах

### Приближения кинематической теории дифракции РИ

- 1)  $A_0 = \text{Const}$
- 2) Взаимодействие с ЭМ излучением не вносит возмущений в  $\rho(\mathbf{r})$
- 3) Вторичное излучение не дифрагирует
- 4) Комптон и фотоэффект не вносят возмущений в упругое рассеяние



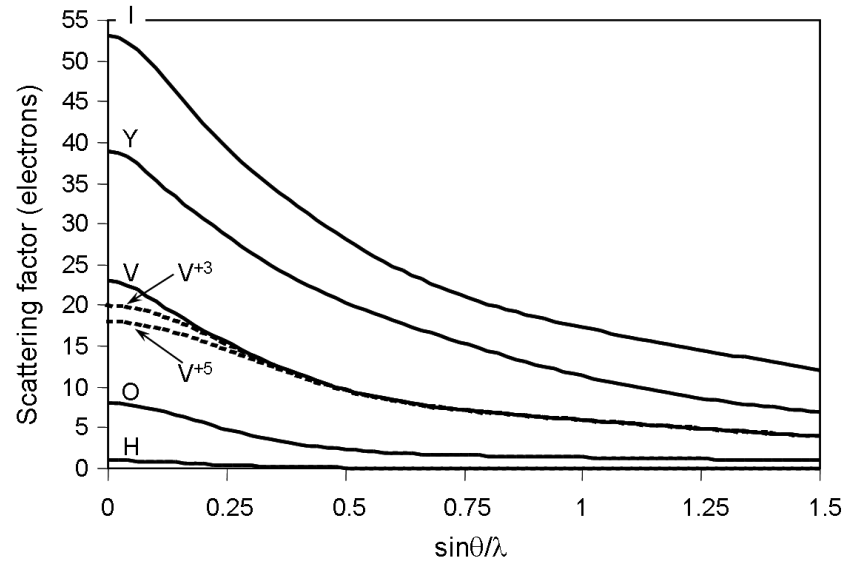
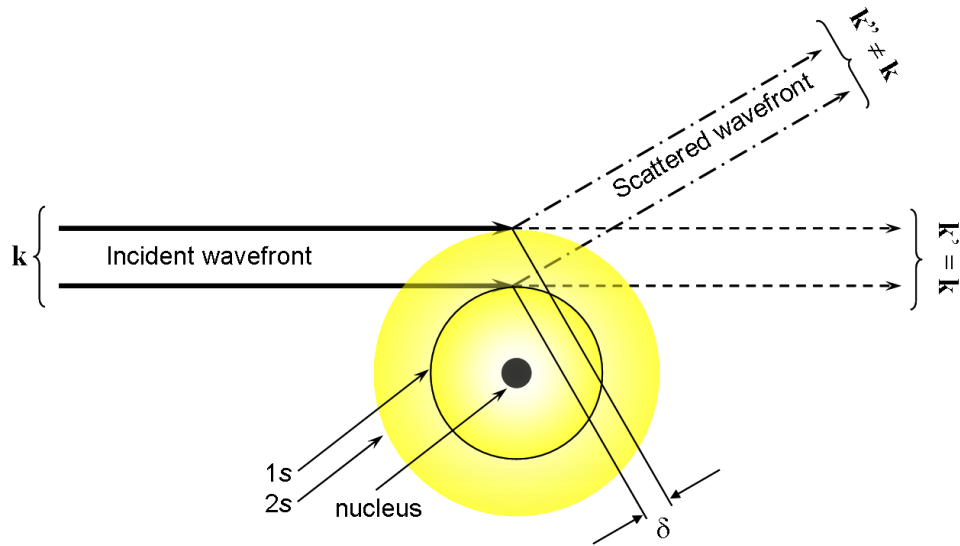
$$\hat{A} = \hat{A}_0 \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

$$(\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}')$$

амплитуда рассеянного излучения пропорциональна соответствующей Фурье-компоненте электронной плотности

### 3.5. Дифракция РИ на единичном атоме

Рассеяние протяженным объектом сферической симметрии (атомом).

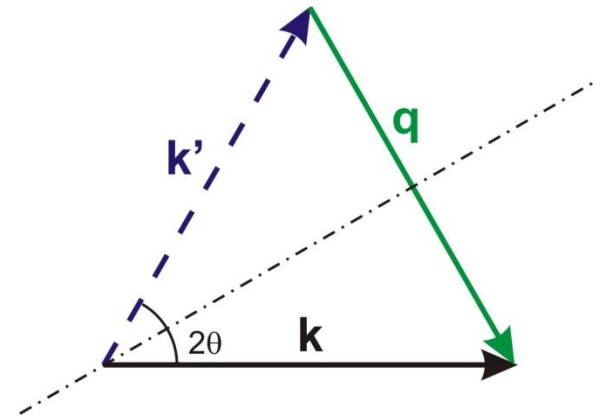


Рассеивающий фактор атома: 
$$F(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad F = Z \text{ при } \mathbf{q} = 0$$

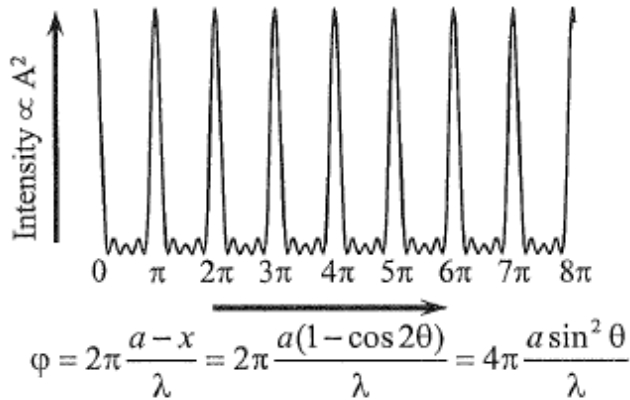
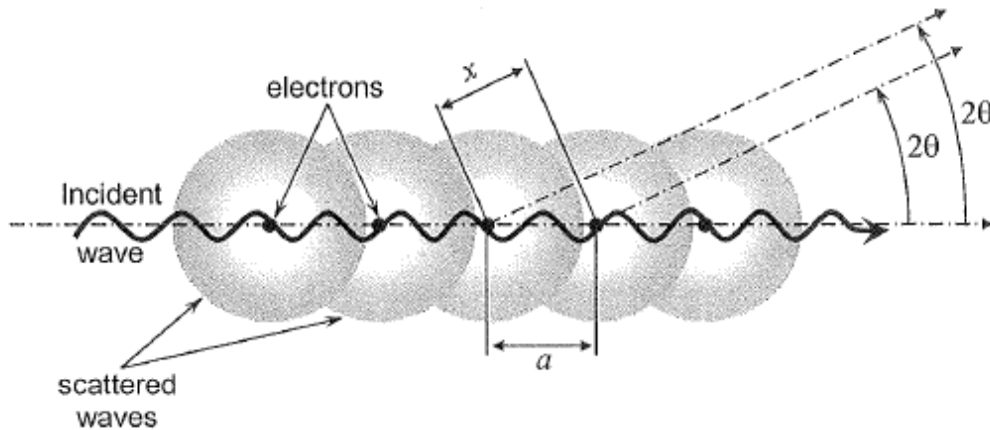
Кстати: удобно ввести координату  $\sin\theta/\lambda = |\mathbf{q}/2|$

Рассеивающий фактор атома

—  
монотонно уменьшающаяся с  $|\mathbf{q}|$  величина



### 3.5. Дифракция РИ на протяженной системе



(по Pecharsky, Zavalij)

$$\rho(r) = \sum_{m=0}^{m=N-1} \delta(x - ma, 0, 0)$$

Система точечных  
рассеивателей  
(электронов):

$$\frac{d\varepsilon}{d\Omega} = I_0 n \left( \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 m c^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

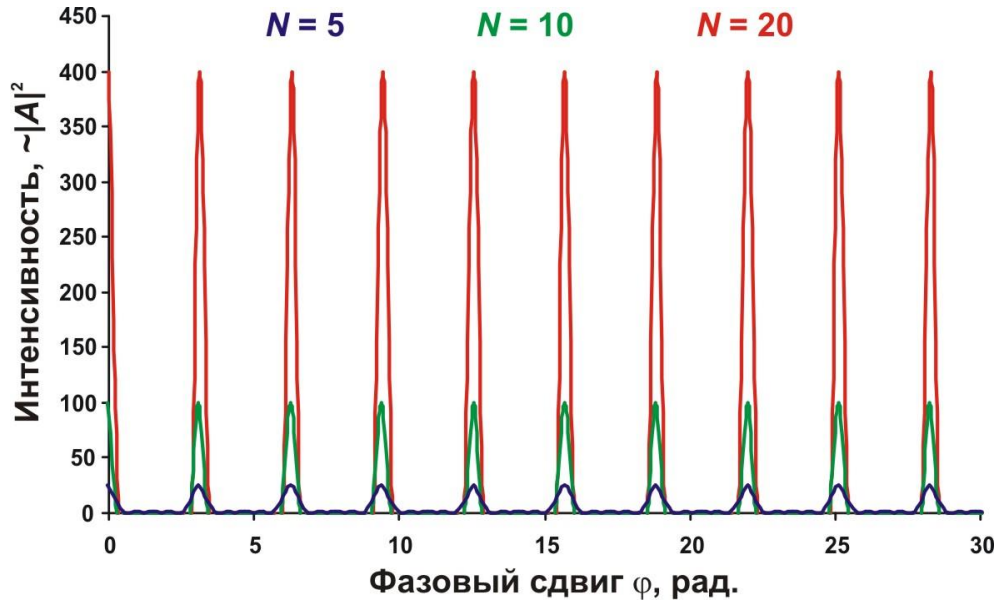
С учетом интерференции  
вторичных волн:

$$|A| \propto \frac{\sin N\phi}{\sin \phi}, \phi = 2\pi \frac{a(1 - \cos 2\theta)}{\lambda}$$

(Фактически, работаем с Фурье-образом суммы δ-функций)

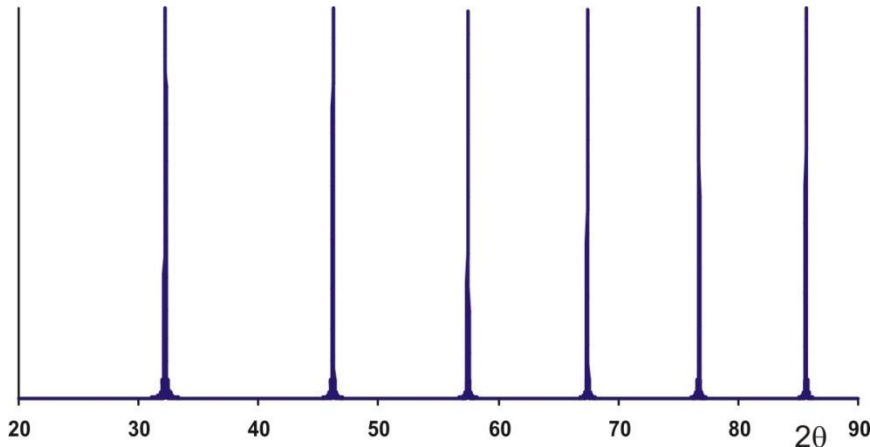
$$\hat{A}(\mathbf{q}) = \hat{A}_0 \int_V \rho(r) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

### 3.5. Дифракция РИ на протяженной системе



Чем больше размер системы – тем ближе форма максимума к  $\delta$ -функции  
(FWHM  $\sim 1/N$ )

Как будет выглядеть «дифрактограмма» от бесконечной системы электронов?



Рассеиватели точечные – без учета поляризационного фактора интенсивности максимумов не зависят от угла

## 3.5. Дифракция РИ на системе атомов

Как будет рассеиваться РИ на системе атомов?

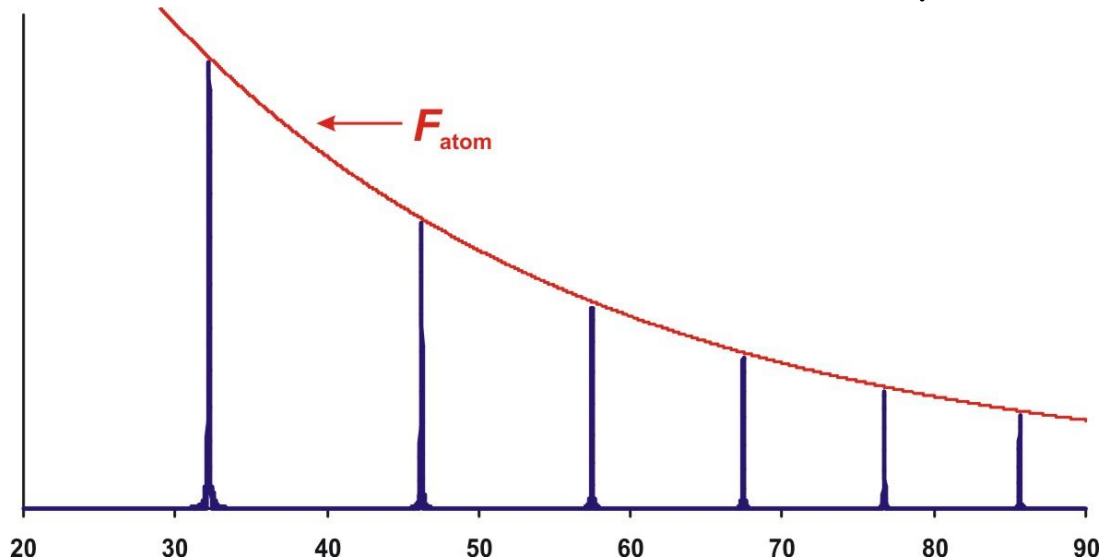
Предположим, что электронная плотность системы:  $\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \rho_{atom}^j(\mathbf{r}_{atom} + \mathbf{r}_j)$

Тогда Фурье-образ электронной плотности:

$$F(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \int_V \sum_j \rho_{atom}^j(\mathbf{r}_{atom} + \mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \sum_j e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} \int_V \rho_{atom}^j(\mathbf{r}_{atom}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_{atom}} d\mathbf{r} = \sum_j e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} F_{atom}^j(\mathbf{q})$$

Т.е. амплитуда рассеяния на системе из атомов:

$$\hat{A}(\mathbf{q}) = \hat{A}_0 \sum_j e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} F_{atom}^j(\mathbf{q})$$



Рассеиватели протяженные –  
интенсивность максимумов  
спадает как  $F_{atom}$



## 3.6 Дифракция РИ на 3D кристалле

Все функции физ. величин в кристалле обладают периодичностью:

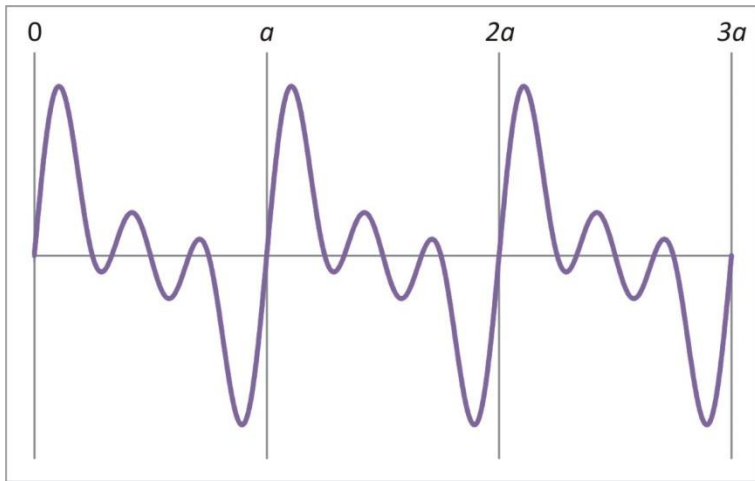
$$T_{nmp}(\rho(\mathbf{r})) = \rho(T_{nmp}(\mathbf{r})) = \rho(\mathbf{r}) \forall n, m, p \in \mathbb{Z}$$

Каково Фурье-представление трехмерной периодической функции?

Э-э-э... М.б. сначала – для одномерной?

$$T_n[g(x)] = g(T_n[x]) = g(x)$$

$$\mathbf{x}' = T_n(\mathbf{x}) = \mathbf{x} + n\mathbf{a}, \quad n \in \mathbb{Z}$$



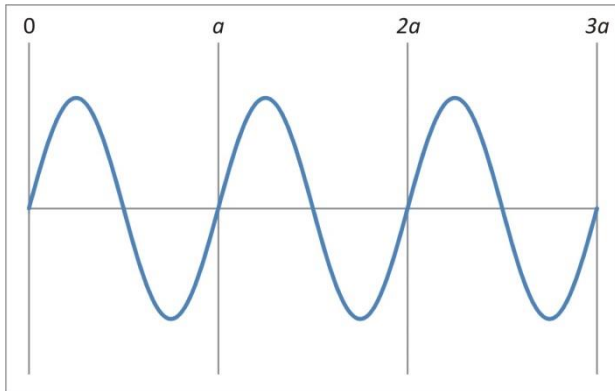
$$f_0 = 0, f_1 = 1, f_2 = 1, f_3 = 1, f_4 = 0 \dots$$

Периодические функции могут быть представлены рядом Фурье:

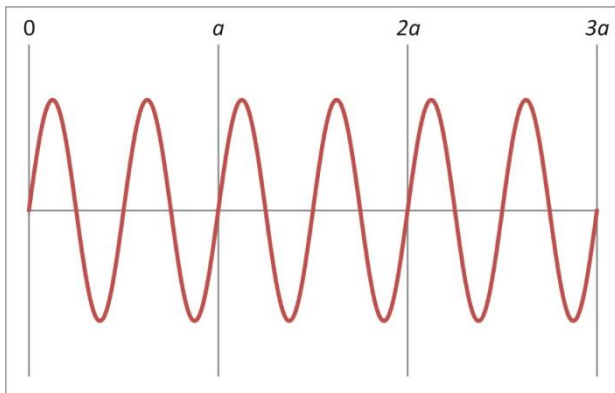
$$g(x) = \sum_h f_h e^{2\pi i \frac{h}{a} x}$$

$$f_h = \frac{1}{a} \int_0^a g(x) e^{-2\pi i \frac{h}{a} x} dx$$

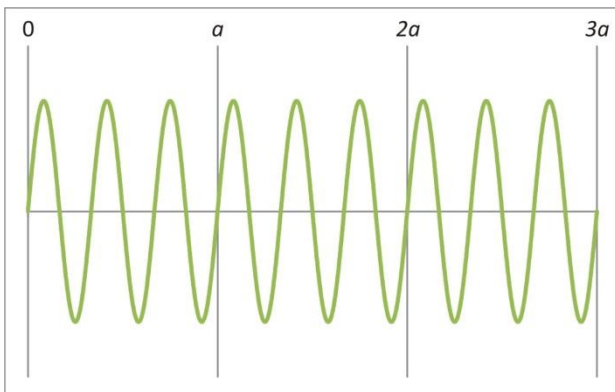
## 3.6 Дифракция РИ на 3D кристалле



$$e^{2\pi i \frac{1}{a}x} = e^{2\pi i k_1 x}, k_1 = 1 \times \frac{1}{a}$$



$$e^{2\pi i \frac{2}{a}x} = e^{2\pi i k_2 x}, k_2 = 2 \times \frac{1}{a}$$



$$e^{2\pi i \frac{3}{a}x} = e^{2\pi i k_3 x}, k_3 = 3 \times \frac{1}{a}$$

Плоские волны,  
периодические  
на  $a$

$$k_h = h \times \frac{1}{a}$$

$$h \in \mathbb{Z}$$

$$T_m \rightarrow ma$$

$$k_h \times ma = h \times m$$

$$h, m \in \mathbb{Z}$$

## 3.6 Дифракция РИ на 3D кристалле

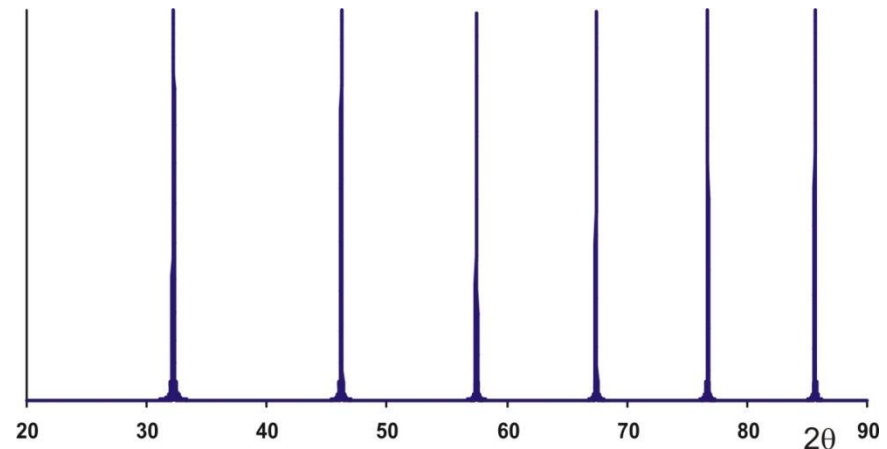
Так Фурье-представление-то каково?

$$g(x) = \sum_h f_h e^{-2\pi i k_h x}$$

$$F(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(x) e^{2\pi i q x} dx = \sum_h f_h \int_{-\infty}^{+\infty} e^{2\pi i q x} e^{-2\pi i k_h x} dx = \sum_h f_h \delta(q - k_h)$$

$$f_h = \frac{1}{a} \int_0^a g(x) e^{2\pi i k x} dx$$

Итак, Фурье-представление периодической функции есть сумма дельта-функций.  
Положение максимумов зависит от периода.



## 3.6 Дифракция РИ на 3D кристалле

---

А что меняется для трехмерной функции?

$$T_{nmp}(\rho(\mathbf{r})) = \rho(T_{nmp}(\mathbf{r})) = \rho(\mathbf{r}) \quad \forall n, m, p \in \mathbb{Z}$$

$$\mathbf{r}' = T_{nmp}(\mathbf{r}) = \mathbf{r} + n\mathbf{a} + m\mathbf{b} + p\mathbf{c}, \quad n, m, p \in \mathbb{Z}$$

И опять Фурье-ряд – только трехмерный.

$$g(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} e^{-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{nmp} = \mathbf{k}(n\mathbf{a} + m\mathbf{b} + p\mathbf{c}) \in \mathbb{Z}$$

Последнее условие – просто условие периодичности на решетке.

Как определить множество векторов  $\mathbf{k}$  в трехмерном случае?

## 3.6 Обратное пространство

Обратное пространство: пространство с базисом из обратных векторов  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$

$$\begin{aligned}\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} &= \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1 \\ \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} &= \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0\end{aligned}$$

Исходя из указанных условий, получаем:

$$\mathbf{a}^* = \frac{[\mathbf{b} \times \mathbf{c}]}{\mathbf{a} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]}, \mathbf{b}^* = \frac{[\mathbf{c} \times \mathbf{a}]}{\mathbf{b} \cdot [\mathbf{c} \times \mathbf{a}]}, \mathbf{c}^* = \frac{[\mathbf{a} \times \mathbf{b}]}{\mathbf{c} \cdot [\mathbf{a} \times \mathbf{b}]}$$

Тогда  $\mathbf{k}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$

$$\mathbf{k}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_{mnp} = (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot (m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}) = hm + kn + lp$$

Очевидно, что взаимная ориентация прямого и обратного пространства кристалла однозначна. Обратные вектора = обратная решетка.

$$\mathbf{a}^* = \frac{1}{a} \mathbf{e}_a, \mathbf{b}^* = \frac{1}{b} \mathbf{e}_b, \mathbf{c}^* = \frac{1}{c} \mathbf{e}_c \quad - \text{ для орторомбической сингонии}$$

## 3.6 Закон Брегга

Распределение амплитуд рассеянного излучения есть Фурье-образ электронной плотности

$$\hat{A} = \hat{A}_0 \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

Обратное пространство – также пространство дифракционных векторов  $\mathbf{q}$

Для периодической функции  $\rho(\mathbf{r})$  Фурье-образ:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{h,k,l} f_{hkl} e^{2\pi i \mathbf{k}_{hkl} \mathbf{x}}$$



Закон Брегга в векторной форме:

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{q} = \mathbf{q}_{hkl}$$

где  $\mathbf{q}_{hkl}$  – вектор обратной решетки кристалла


$$F\rho(\mathbf{r}) = \sum_{h,k,l} f_h \delta(\mathbf{q} - \mathbf{k}_{hkl})$$

Уравнения Лауэ

$$a(\cos \alpha_1 - \cos \alpha_2) = h\lambda$$

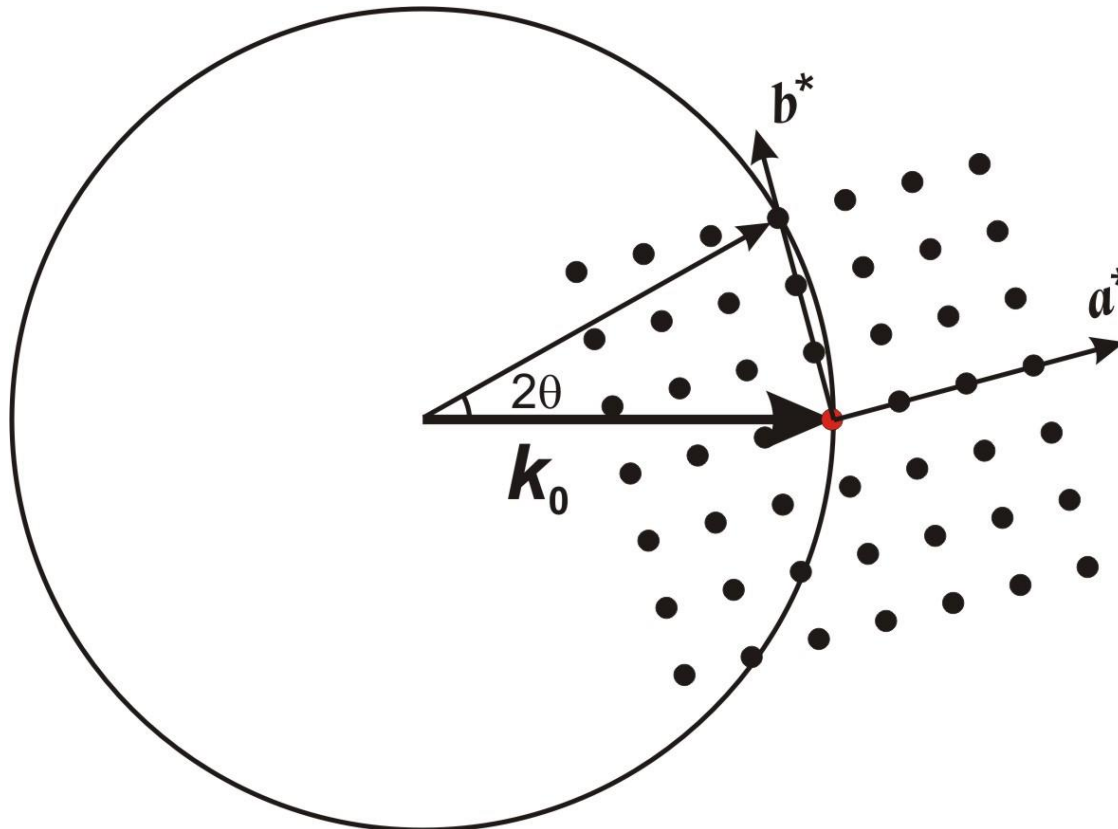
$$b(\cos \beta_1 - \cos \beta_2) = k\lambda$$

$$c(\cos \gamma_1 - \cos \gamma_2) = l\lambda$$

## 3.6 Сфера Эвальда

Сфера Эвальда – удобный геометрический образ для описания дифракции на монокристалле

1. Сфера волновых векторов – условие упругого рассеяния
2. Разность между волновыми векторами – вектор обратной решетки

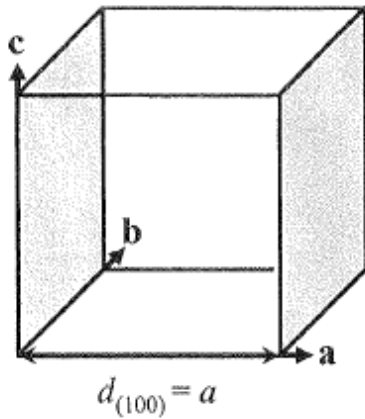


Каждый  
рефлекс  
характеризуется  
(hkl) –  
индексами  
Миллера

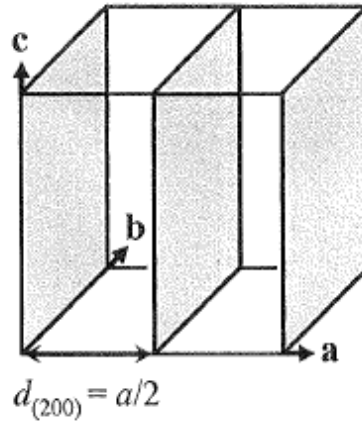
Рефлекс (030) – в  
отражающем  
положении

## 3.6 Обратное пространство – пространство плоскостей.

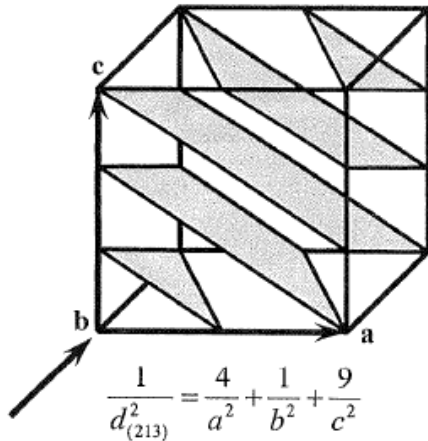
Кристаллографические плоскости – параллельные плоскости, пересекающие все(!) узлы кристаллической решетки



Плоскости (100)



Плоскости (200)



Индексы кристаллографической плоскости  $(hkl)$  – число долей, на которые делит плоскость оси  $a, b, c$

$$h, k, l \in Z$$

Индексы  $(hkl)$  – индексы Миллера

1. Реальных плоскостей в кристалле не существует!
2. Кристаллографические плоскости параллельны друг другу
3. Расстояние между кристаллографическими плоскостями – т.н. межплоскостное расстояние  $d_{hkl}$  – важный параметр в теории дифракции



## 3.6 Обратное пространство – пространство плоскостей.

---

Как рассчитать межплоскостное расстояние для набора плоскостей  $(hkl)$ ?

Можно показать, что  $d_{hkl} = 1/d_{hkl}^*$ , где

$$d_{hkl}^* = |ha^* + kb^* + lc^*|$$

Например, для кубической ячейки:

$$\begin{array}{l} a^* = (1/a, 0, 0) \\ b^* = (0, 1/a, 0) \\ c^* = (0, 0, 1/a) \end{array} \quad \begin{array}{l} d_{hkl}^* = (h^2/a^{*2} + k^2/b^{*2} + l^2/c^{*2})^{1/2} = \\ ([h^2 + k^2 + l^2]/a^2)^{1/2} = \\ (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}/a \end{array} \quad \longrightarrow \quad d_{hkl} = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

С другой стороны, вектора  $a^*, b^*, c^*$  - вектора обратной ячейки!

В обратном пространстве каждый узел  $(h, k, l)$  соответствует набору плоскостей  $(hkl)$  в прямом пространстве

$$\text{Очевидно, что } 1/d_{hkl} = |q_{hkl}|$$

## 3.6 Еще раз о Законе Брегга

Закон Брегга-Вульфа:

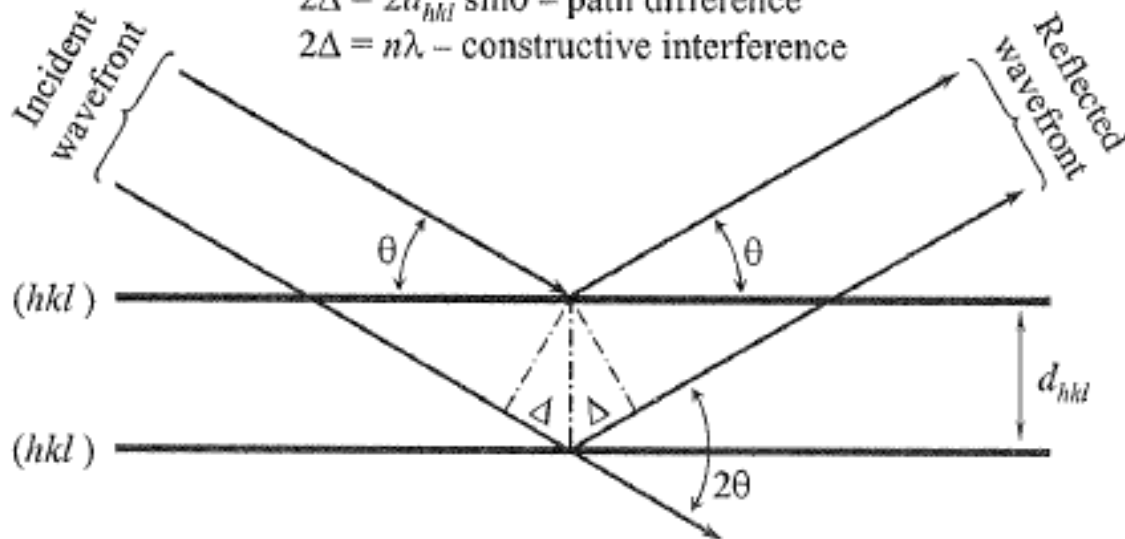
1. Дифракцию можно рассматривать как отражение от кристаллографических плоскостей
2. Положение максимумов (рефлексов) выражается следующим образом:

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda$$

$\theta, 2\theta$  – Bragg angles

$2\Delta = 2d_{hkl}\sin\theta$  – path difference

$2\Delta = n\lambda$  – constructive interference



# Summary

---

1. Рентгеновское излучение (РИ) – коротковолновое (0.05 – 100 Å) ЭМ излучение. РИ возникает при переходах во внутренних оболочках атомов (характеристическое РИ).
2. Источники РИ: рентгеновская трубка, синхротрон, изотопы...
3. Взаимодействие с веществом РИ комплексное: упругое и неупругое рассеяние, фотоэффект...
4. В кинематическом приближении протяженные системы рассеивают как

$$\hat{A} = F(\mathbf{q})\hat{A}_0, \quad F(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r})e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

5. Для системы, состоящей из атомов  $F(\mathbf{q}) = \sum_j e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} F_{atom}^j(\mathbf{q})$

6. Для 3D кристалла мы можем рассчитать положения максимумов:

$$\mathbf{a}^* = \frac{[\mathbf{b} \times \mathbf{c}]}{\mathbf{a} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]}, \quad \mathbf{b}^* = \frac{[\mathbf{c} \times \mathbf{a}]}{\mathbf{b} \cdot [\mathbf{c} \times \mathbf{a}]}, \quad \mathbf{c}^* = \frac{[\mathbf{a} \times \mathbf{b}]}{\mathbf{c} \cdot [\mathbf{a} \times \mathbf{b}]}$$

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{q}_{hkl}, \quad \mathbf{q}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

$$\frac{1}{d_{hkl}} = |\mathbf{q}_{hkl}|, \quad 2d \sin \theta = \lambda$$