

1. Czynniki wpływające na natężenie refleksu

Natężenie refleksu pochodzącego od kryształu rzeczywistego:

$$I(hkl) = t \cdot A \cdot L \cdot p \cdot |F(hkl)|^2$$

gdzie:

$I$  – natężenie refleksu

$hkl$  – wskaźniki refleksu

$t$  – czynnik skali

$A$  – czynnik absorpcji

$L$  – czynnik Lorentza

$p$  – czynnik polaryzacji

$F(hkl)$  – czynnik struktury (structure factor)

1.

2.  $Lp \sim \theta$  (zależy od kąta Bragga)

3.  $A = \exp(\mu x)$  (zależy od współczynnika absorpcji i drogi promieniowania przez kryształ)

4.  $t$  zależy np. od natężenia wiązki padającej

2. Czynnik struktury

Czynnik struktury:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

gdzie:

$f_j$  – atomowy czynnik rozpraszania dla  $j$ -tego atomu/ionu (atomic scattering factor)

$e$  – podstawa logarytmu naturalnego,  $i$  – jednostka urojona

$x_j, y_j, z_j$  – współrzędne  $j$ -tego atomu/ionu w komórce elementarnej, **wyrażone w ułamkach periodów identyczności** (wielkość bezwymiarowa)

$2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$  - kąt przesunięcia fazowego (faza): różnica pomiędzy fazą promienia odbitego od płaszczyzny  $(hkl)$  przechodzącej przez  $x_j, y_j, z_j$  a fazą promienia odbitego od równoległej do niej płaszczyzny  $(hkl)$  przechodzącej przez punkt 000.

1.

Sumowanie jest dokonywane po wszystkich atomach i jonach w całej komórce elementarnej,  $N$ .

Atomowy czynnik rozpraszania opisuje zdolność atomu/ionu do rozpraszania promieniowania rentgenowskiego.

Wartości atomowych czynników rozpraszania zostały obliczone metodami chemii kwantowej. W obliczeniach założono, że atomy/iony są nieruchome oraz sferyczne.

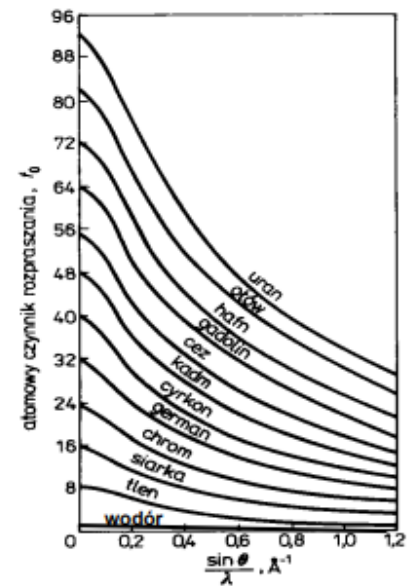
Istnieją również asferyczne atomowe czynniki rozpraszania (rzadko stosowane ze względu na trudność procesu wyznaczania struktury na poziomie atomowym).

Atomowe czynniki rozpraszania zależą od  $(\sin\theta)/\lambda$ :

- Im większa liczba elektronów w atomie (im cięższy jest atom), tym większe są wartości atomowych czynników rozpraszania. Krzywe na wykresie nie przecinają się.

Pojedynczy elektron atomu wodoru rozprasza nieznacznie w porównaniu z atomami innych pierwiastków zwłaszcza dla dużych wartości kąta  $\theta$  (niski wkład w natężenia refleksów).

- Wartość atomowego czynnika rozpraszania jest równa liczbie elektronów w atomie gdy  $(\sin\theta)/\lambda = 0$ .
- Wartości atomowych czynników rozpraszania maleją wraz ze wzrostem wartości  $(\sin\theta)/\lambda$ . Dla H, C, N, O (atomów lekkich) wartości atomowych czynników rozpraszania dla  $(\sin\theta)/\lambda > 1.1$  są niewielkie.



Dlaczego refleksy wysokokątowe, tzn. powstające pod dużym kątem Bragga  $\theta$ , mają niskie natężenia (są słabe)?

$$\theta \uparrow \rightarrow (\sin\theta)/\lambda \uparrow \rightarrow f_j \downarrow \rightarrow F \downarrow \rightarrow I \downarrow$$

Czynnik rozpraszania dla atomu drgającego:

$$f^T = f \cdot \exp(-B \cdot s^2)$$

gdzie:

$f^T$  – atomowy czynnik rozpraszania dla atomu/ionu drgającego

$f$  – atomowy czynnik rozpraszania dla atomu/ionu nieruchomego

$B$  – atomowy parametr przemieszczenia (atomic displacement parameter, dawniej: czynnik temperaturowy)

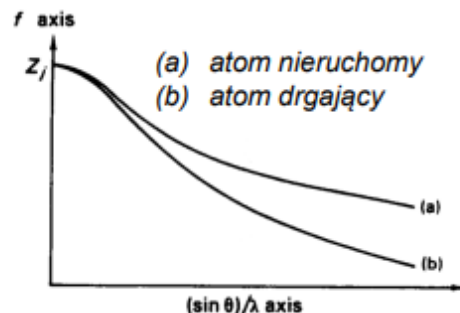
$s = (\sin\theta)/\lambda$      $\theta$  – kąt Bragga     $\lambda$  – długość fali promieniowania rentgenowskiego.

$$B = 8\pi^2 U = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$$

gdzie:

$\langle u^2 \rangle$  - tzw. średnia kwadratowa obliczona dla wychyleń atomu z położenia równowagowego.

Współczynniki w krystalografii nie są stosowane wartości  $B$ , lecz  $U$ .



**Natężenia refleksów są większe w niskiej temperaturze :**

$$T \downarrow \rightarrow \langle u \rangle \downarrow \rightarrow B \downarrow \rightarrow f^T \uparrow \rightarrow F \uparrow \rightarrow I \uparrow$$

### 3. Korekcja natężeń

- Przekształcanie zmierzonych wartości natężeń refleksów do postaci użytecznej do obliczeń (wyznaczania struktury) - uwzględnienie zjawisk polaryzacji i absorpcji.
- Wyznaczenie  $F$  względnego:  $F_{rel}(h) = \sqrt{\frac{I(h)}{LpA}}$
- Jeżeli dobrze rozumiemy wyznaczamy również niepewność wyznaczenia  $F$  względnego zależnie od niepewności wyznaczenia natężenia refleksu  $\Delta F_{rel} = \frac{\Delta I}{2LpAF_{rel}}$
- Określenie układu krystalograficznego na podstawie symetrii rozkładu natężeń refleksów.

Wstawienie do wzoru na czynnik struktury,  $F$ , współrzędnych punktów symetrycznie równoważnych względem elementów symetrii charakterystycznych dla danego układu krystalograficznego prowadzi do następujących zależności:

➤ w układzie rombowym:

$$I(hkl) = I(\bar{h}kl) = I(h\bar{k}l) = I(hk\bar{l}) = I(\bar{h}\bar{k}l) = I(h\bar{k}\bar{l}) = I(\bar{h}k\bar{l}) = I(\bar{h}k\bar{l})$$

➤ w układzie jednoskośnym:

$$I(hkl) = I(\bar{h}kl) = I(h\bar{k}l) = I(hk\bar{l})$$

➤ w układzie trójskośnym:

$$I(hkl) = I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$$

1.

2. (w układzie rombowym  $I(hkl) = I(\bar{h}kl) = I(h\bar{k}l) = I(hk\bar{l}) = I(\bar{h}\bar{k}l) = I(h\bar{k}\bar{l}) = I(\bar{h}k\bar{l}) = I(\bar{h}k\bar{l})$ )

3. (w układzie jednoskośnym  $I(hkl) = I(\bar{h}kl) = I(h\bar{k}l) = I(hk\bar{l})$ )

4. (w układzie 3-skośnym  $I(hkl) = I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ )

5. Wygaszenia ogólne (integralne), pasowe oraz seryjne. Warunki wygaszeń.

**Wygaszenia ogólne – dotyczą refleksów o wskaźnikach  $hkl$**

Typ komórki elementarnej	Warunek wygaszenia
P	brak <u>wygaszeń</u> systematycznych
A	<u><math>k+l=2n+1</math></u>
B	<u><math>h+l=2n+1</math></u>
C	<u><math>h+k=2n+1</math></u>
I	<u><math>h+k+l=2n+1</math></u>
F	Refleks jest obserwowany gdy wszystkie wskaźniki ( $h, k$ i $l$ ) są parzyste lub wszystkie wskaźniki są nieparzyste $I$

1.

## Wygaszenia pasowe

$I^*$

Kierunek prostopadły do płaszczyzny poślizgu	dla refleksów	płaszczyzna poślizgu	Warunek wygaszenia
Oś X, [100]	0kl	b	$k=2n+1$
		c	$l=2n+1$
		n	$\underline{k+l}=2n+1$
Oś Y, [010]	h0l	a	$h=2n+1$
		c	$l=2n+1$
		n	$\underline{h+l}=2n+1$
Oś Z, [001]	hk0	a	$h=2n+1$
		b	$k=2n+1$
		n	$\underline{h+k}=2n+1$

2.

## Wygaszenia seryjne

⊕

Kierunek równoległy do osi śrubowej	Dla refleksów	Warunki wygaszeń dla osi 2 <sub>1</sub> , 4 <sub>2</sub> , 6 <sub>3</sub>	Warunki dla osi 3 <sub>1</sub> , 3 <sub>2</sub> , 6 <sub>2</sub> i 6 <sub>4</sub>	Warunki dla osi 4 <sub>1</sub> i 4 <sub>3</sub>	Warunki dla osi 6 <sub>1</sub> i 6 <sub>5</sub>
Oś X, [100]	h00	$h=2n+1$	Obserwowany tylko wtedy gdy $h=3n$	Obserwowany tylko wtedy gdy $h=4n$	Obserwowany tylko wtedy gdy $h=6n$
Oś Y [010]	0k0	$k=2n+1$	Obserwowany tylko wtedy gdy $k=3n$	Obserwowany tylko wtedy gdy $k=4n$	Obserwowany tylko wtedy gdy $k=6n$
Oś Z [001]	00l	$l=2n+1$	Obserwowany tylko wtedy gdy $l=3n$	Obserwowany tylko wtedy gdy $l=4n$	Obserwowany tylko wtedy gdy $l=6n$

3.

## 6. Zasady wyznaczania grupy dyfrakcyjnej

1. Najpierw sprawdzamy wygaszenia związane z typem komórki (wszystkie wskaźniki niezerowe)
2. Następnie związane z płaszczyznami poślizgu (jeden wskaźnik równy zerowo) - sprawdzamy takie węzły, których nie wygasza wyznaczony już warunek wygaszanie ogólnego
3. Na koniec związane z osiami śrubowymi (dla wskaźniki równe zero) - sprawdzamy takie węzły, których nie wygaszają wyznaczone warunki wygaszania ogólnego i pasmowego