

Модель точечного кристалла

Дифракция от кристалла берется как от одной точки в пространстве, обладающей всеми его общими свойствами при дифракции. Применимость модели зависит от длины когерентности излучения, размеров кристалла и его поглощения. Ее преимущество состоит в геометрической простоте, и позволяет учесть основные эффекты, вызванные геометрией установки. Например: центрировка кристалла, смещение и наклоны осей гониометра, расходимость пучка, изменение интенсивности от расстояния до его центра, поворот и смещение детектора.

Основа модели

Если на кристалл падает монохроматическое излучение с волновым вектором \mathbf{k} , интенсивностью I_0 и поляризацией \mathbf{e} , то интенсивность дифрагированного излучения с волновым вектором \mathbf{k}' в первом приближении будет пропорциональна $I_0(\frac{\mathbf{k}'}{k'}, \mathbf{e})^2 |f(\mathbf{k}' - \mathbf{k})|^2$, где $f(\mathbf{q})$ - фурье образ электронной плотности в кристалле, или, другими словами, структурная амплитуда. При этом величины волновых векторов должны совпадать $k' - k = 0$. Таким образом представив первичный пучок в виде суммы волн и задав $|f|^2$ можно легко получить общее выражение для интенсивности.

Интенсивность первичного пучка будет описываться функцией $I_0(\mathbf{k}, \mathbf{e})$, зависящей от волнового вектора \mathbf{k} и поляризации \mathbf{e} . Структурная амплитуда задана и равна $F(\mathbf{q})$, тогда интенсивность дифрагированного излучения:

$$I(\mathbf{k}', \mathbf{e}) = \int_{\mathbb{R}^3} I_0(\mathbf{k}, \mathbf{e}) F(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \left[\frac{\mathbf{k}'}{k'} \times \mathbf{e} \right]^2 \delta(k' - k) d^3\mathbf{k}$$

Далее представим $F(\mathbf{q})$ в более привычном виде. Из-за трансляционной симметрии в заметно отлична от нуля структурная амплитуда будет только в окрестностях узлов обратной решетки, целочисленные координаты которых являются индексами Миллера h, k, l . Обозначим такой трехмерный целочисленный вектор как \mathbf{h} . Координаты узлов $\mathbf{q}_{\mathbf{h}}$ в обратном пространстве тогда представляются в виде:

$$\mathbf{q} = 2\pi(\mathbf{a}^*h + \mathbf{b}^*k + \mathbf{c}^*l) = \hat{C}\mathbf{h}$$

Матрица C отличается от матрицы ориентации кристалла UB только множителем 2π . Теперь можно записать структурную амплитуду в виде:

$$F(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{h} \in \mathbb{Z}^3} F_{\mathbf{h}}(\mathbf{q} - \hat{C}\mathbf{h})$$

Где $F_{\mathbf{h}}(\mathbf{q})$ - функция, заметно отличная от нуля только в небольшой окрестности, размеры которой много меньше векторов трансляций обратной решетки.

Также будем рассматривать близкий к монохроматическому и узконаправленный первичный пучок. Тогда в свою очередь функция I_0 будет заметно отлична от нуля только в окрестности некоего волнового вектора \mathbf{k}_0 .

Таким образом, рассматривая в первом приближении $F_{\mathbf{h}}$ и I_0 как дельта-функции можно получить известные общие уравнения, описывающие дифракцию на кристалле:

$$\begin{cases} \mathbf{k}' = \mathbf{k}_0 + \hat{C}\mathbf{h} \\ k' = k_0 \end{cases}$$

Измерение интенсивности

Регистрация излучения происходит детекторами. При измерении они чаще всего остаются неподвижными, а кристалл равномерно вращается со временем. Первым этапом для описания детектора будет нахождение интенсивности излучения не просто обладающего определенным волновым вектором, а проходящим через определенную точку в пространстве. Другими словами, необходимо работать со спектрами излучения, зависящими от координат.

Так как свет распространяется прямолинейно, то разница векторов между конечной и начальной точками распространения луча должна быть сонаправлена его же волновому вектору. В целом, это все работает за счет приближения геометрической оптики, отлично описывающей работающей в нашем приближении.

Тогда, вводя зависимость спектра от координат мы вводим зависимость интенсивности первичного пучка $I_0(\mathbf{r}, \mathbf{k}, \mathbf{e})$ от точки в пространстве \mathbf{r} . Положение кристалла как точки будет описываться вектором \mathbf{c} , но надо не забывать, что он является твердым телом и его повороты

влияют на структурную амплитуду. При повороте, описываемым оператором \hat{R} таким, что $\mathbf{r} \rightarrow \hat{R}\mathbf{r}$, структурная амплитуда изменяется как $F(\mathbf{q}) \rightarrow F(\hat{R}^{-1}\mathbf{q})$. И, наконец, положение детектора будем задавать вектором \mathbf{d} .

В таком случае при дифракции будет учитываться спектр первичного пучка в точке $\mathbf{r} = \mathbf{c}$, где находится кристалл. Направление же регистрируемого дифрагированного луча будет полностью определяться положением кристалла и детектора, а именно $\mathbf{k}' \uparrow \mathbf{d} - \mathbf{c}$.

Также так как детектором регистрируется вообще говоря все длины волн и поляризации, то в общем случае надо ввести некоторую весовую функцию для каждой длины волны, поляризации и направления. Реально же, так как используется крайне узкий спектр, то зависимость от всех параметров практически отсутствует. Таким образом для получения суммарной регистрируемой интенсивности в точке с хорошей точностью можно просто просуммировать весь спектр, попадающий в определенную точку:

$$I(\mathbf{d}, \mathbf{c}, \hat{R}) = \sum_{\eta, \mathbf{h}} \int_{\mathbb{R}^3} I_0(\mathbf{c}, \mathbf{k}, \mathbf{e}_\eta) F_{\mathbf{h}} \left(\hat{R}^{-1}(\mathbf{n}\mathbf{k} - \mathbf{k}) - \hat{C}\mathbf{h} \right) [\mathbf{n} \times \mathbf{e}_\eta]^2 d^3\mathbf{k}$$

Где $\mathbf{n} = \frac{\mathbf{d} - \mathbf{c}}{|\mathbf{d} - \mathbf{c}|}$ - единичный вектор вдоль направления дифрагированного луча.

Приближение вблизи рефлекса

Теперь допустим, что мы нашли такие параметры \hat{R} , \mathbf{c} и \mathbf{d} , в окрестности которых интенсивность заметно отлична от нуля. В таком случае среди всех $F_{\mathbf{h}}$ заметно отличено от нуля только одно слагаемое. Соответствующий ему вектор \mathbf{h} будет рефлексом в отражающем положении. Теперь посмотрим на вид интенсивности на детекторе при небольшом отклонении параметров относительно этого положения.

Сразу оговорюсь, что не будет варьироваться вектор поляризации. Так как в реальных системах если интенсивность все таки и зависит от поляризации, то от длины волны и положения в пространстве эта зависимость крайне мала, так что интенсивность с хорошей точностью можно разбить на произведение двух функций: первая зависит только от координаты в пространстве и волнового вектора, а другая только от поляризации.

$$I_0(\mathbf{c}, \mathbf{k}, \mathbf{e}) \rightarrow I_P(\mathbf{e})I_0(\mathbf{c}, (k))$$

Если для векторов \mathbf{c} и \mathbf{d} приращения - это произвольные вектора $\delta\mathbf{c}$ и $\delta\mathbf{d}$, то для оператора \hat{R} есть особенности, так как он является оператором поворота. В частности важным является то, что так как любое его малое приращение соответствует малому повороту вокруг какой-либо оси, то этот оператор всегда превращает вектор в ортогональный ему. Таким образом, если $\mathbf{v} = \hat{R}\mathbf{v}_0$, то $\delta\mathbf{v} = \delta\hat{R}\mathbf{v}_0 = \delta\hat{R}\hat{R}^{-1}\mathbf{v}$, причем $(\delta\mathbf{v}, \mathbf{v}) = 0$.

В отражающем положении вектор, стоящий в $F_{\mathbf{h}} = \mathbf{0}$. При варьировании, соответственно, он превратиться в свое приращение при малом отклонении. Используя это, найдем выражение для интенсивности:

$$I \approx \sum_{\eta} I_P(\mathbf{e}_{\eta}) \int_{\mathbb{R}^3} I_0(\mathbf{c} + \delta\mathbf{c}, \mathbf{k} + \delta\mathbf{k}) \cdot \\ \cdot F_{\mathbf{h}} \left(\delta\hat{R}^{-1}(\mathbf{n}k - \mathbf{k}) + \hat{R}^{-1}(\delta\mathbf{n}k + \mathbf{n}\delta k - \delta\mathbf{k}) \right) [(\mathbf{n} + \delta\mathbf{n}) \times \mathbf{e}_{\eta}]^2 d^3\delta\mathbf{k} \\ \delta\mathbf{n} = \frac{1}{|\mathbf{d} - \mathbf{c}|} (\delta\mathbf{d} - \mathbf{n}(\mathbf{n}, \delta\mathbf{d})) - \frac{1}{|\mathbf{d} - \mathbf{c}|} (\delta\mathbf{c} - \mathbf{n}(\mathbf{n}, \delta\mathbf{c})) \\ \delta k = \frac{1}{k}(\mathbf{k}, \delta\mathbf{k})$$

Теперь чтобы уменьшить громозкость выражений введем операторы, получающиеся в процессе вычисления, и укажем их поведение и спектр. Первый естественно возникающий оператор - это оператор приращения выражения

$$(\mathbf{n}\delta k - \delta\mathbf{k}) = - \left(\delta\mathbf{k} - \frac{\mathbf{n}(\mathbf{k}, \delta\mathbf{k})}{k} \right) = -\hat{J}\delta\mathbf{k}$$

Собственные вектора оператора \hat{J} довольно легко видеть - это вектор \mathbf{n} , которому соответствует собственное число $1 - \left(\frac{\mathbf{k}}{k}, \mathbf{n}\right) = 1 - \cos 2\theta$. Другие собственные вектора находятся в плоскости, ортогональной \mathbf{k} и все их собственные числа равны 1. Видно, что этот оператор вырождается только если вектора $\mathbf{k} \parallel \mathbf{n}$. Также достаточно просто получить и обратный ему оператор:

$$\hat{J}^{-1}\mathbf{v} = \mathbf{v} + \frac{\mathbf{n}(\mathbf{k}, \mathbf{v})}{k - (\mathbf{k}, \mathbf{n})} = \mathbf{v} + \frac{\mathbf{n}(\mathbf{k}, \mathbf{v})}{k(1 - \cos 2\theta)}$$

Другой оператор, который мы введем - это оператор проекции на плоскость, ортогональную вектору \mathbf{n} :

$$\hat{N}\delta\mathbf{d} = \delta\mathbf{d} - \mathbf{n}(\mathbf{n}, \delta\mathbf{d})$$

Этот оператор является частным случаем оператора \hat{J} , если $\mathbf{k} \parallel \mathbf{n}$. И его спектр также состоит из вектора \mathbf{n} , для которого собственное число 0, а также плоскости, ортогональной \mathbf{n} , для которой собственные числа равны 1.

Далее сделаем важное замечание: интегрирование происходит по всем волновым векторам, и так как он меняется мало относительно самого себя, то раскладывать выражение внутри $F_{\mathbf{h}}$ по линейным составляющим приращений справедливо, но сама интенсивность, как и структурная амплитуда в зависимости от $\delta\mathbf{k}$ меняется значительно. Вообще говоря, это и будет первым порядком приближения интенсивности на детекторе. Нулевым порядком является по сути дельта-функция интенсивности, расположенная в точке, соответствующей условиям дифракции. Вторым порядком будет уже учет изменения интенсивности от изменения положения кристалла $\delta\mathbf{c}$, как и изменение поляризационного множителя из-за $\delta\mathbf{n}$. Таким образом, искомое выражение можно записать как:

$$I = \sum_{\eta} I_P(\mathbf{e}_{\eta}) [\mathbf{n} \times \mathbf{e}_{\eta}]^2 \int_{\mathbb{R}^3} I_0(\mathbf{c}, \mathbf{k} + \delta\mathbf{k}) \cdot \\ \cdot F_{\mathbf{h}} \left(\hat{R}^{-1} \left(\hat{R}\delta\hat{R}^{-1}\mathbf{q} + k\hat{N} \frac{\delta\mathbf{d} - \delta\mathbf{c}}{|\mathbf{d} - \mathbf{c}|} \right) - \hat{R}^{-1}\hat{J}\delta\mathbf{k} \right) d^3\delta\mathbf{k}$$

Это выражение позволяет в первом приближении получить форму пика, при известных функциях I_0 и $F_{\mathbf{h}}$, но иногда оно не слишком удобно, так как бывает, что характерный размер пика у структурной амплитуды гораздо меньше, чем у спектра первичного пучка. В таком случае удобнее перейти к другим координатам, а именно обозначить аргумент $F_{\mathbf{h}}$ как $\delta\mathbf{q}$, и выразить $\delta\mathbf{k}$ через него:

$$I = \sum_{\eta} I_P(\mathbf{e}_{\eta}) [\mathbf{n} \times \mathbf{e}_{\eta}]^2 \int_{\mathbb{R}^3} F_{\mathbf{h}}(\delta\mathbf{q}) \cdot \\ \cdot I_0 \left(\mathbf{c}, \mathbf{k} + k\hat{J}^{-1} \left(\hat{R}\delta\hat{R}^{-1}\frac{\mathbf{q}}{k} + \hat{N} \frac{\delta\mathbf{d} - \delta\mathbf{c}}{|\mathbf{d} - \mathbf{c}|} \right) - \hat{J}^{-1}\hat{R}\delta\mathbf{q} \right) \frac{d^3\delta\mathbf{q}}{1 - \cos 2\theta}$$

Координаты детектора

Пока мы считали детектор точечным и интенсивность измеряли в произвольной точке. По большей части это было сделано ради общности утверждений, но если переходить к реальным детекторам, то мы будем рассматривать матричные. На таком детекторе вводится двумерная система координат (X, Y) , соответствующая пикселям на нем. Координаты в пространстве, соответствующие координатам детектора можно в общем случае ввести как:

$$\mathbf{d} = \mathbf{d}_0 + \mathbf{d}_x X + \mathbf{d}_y Y$$

Проведение измерений

Зачастую интенсивность регистрируется не при неподвижном кристалле, а при его равномерном вращении. В этом случае регистрируется интегральная интенсивность, попадающая на каждый пиксель. Интенсивность, регистрируемая каждым пикселем пропорциональная реальной интенсивности излучения и времени, которое она действовала. Но вследствие равномерного вращения кристалла это время оказывается пропорционально изменению угла поворота.

В свою очередь параметры \hat{R} и \mathbf{c} оказываются в процессе измерения зависимыми только от угла поворота, а значит в первом порядке можно считать, что они пропорциональны малому отклонению угла поворота от идеального.

Таким образом логично определить этот угол из оператора поворота. И в таком случае можно выразить малые приращения через него:

$$\begin{aligned}\hat{R}(\omega) &= e^{\hat{R}_a \omega} \hat{R}_0 \\ \mathbf{c} &= \mathbf{c}_0 + \hat{R} \boldsymbol{\varepsilon} \\ \delta \hat{R} &= \hat{R}_a e^{\hat{R}_a \omega} \hat{R}_0 \delta \omega = \hat{R}_a \hat{R} \delta \omega \\ \delta \mathbf{c} &= \delta \hat{R} \boldsymbol{\varepsilon} = \hat{R}_a (\mathbf{c} - \mathbf{c}_0) \delta \omega = \mathbf{u} \delta \omega\end{aligned}$$

Подставляя это в последнюю формулу для интенсивности мы получим:

$$I = \sum_{\eta} \frac{I_P(\mathbf{e}_{\eta}) [\mathbf{n} \times \mathbf{e}_{\eta}]^2}{1 - \cos 2\theta} \int_{\mathbb{R}^3} F_{\mathbf{h}}(\delta \mathbf{q}).$$

$$\cdot I_0 \left(\mathbf{c}, \mathbf{k} + k \hat{J}^{-1} \left(\hat{R}_a^{-1} \frac{\mathbf{q}}{k} \delta\omega + \hat{N} \frac{\delta\mathbf{d} - \mathbf{u}\delta\omega}{|\mathbf{d} - \mathbf{c}|} \right) - \hat{J}^{-1} \hat{R} \delta\mathbf{q} \right) d^3 \delta\mathbf{q}$$

Распишем более подробное второе слагаемое во втором аргументе I_0 :

$$\begin{aligned} \hat{R}_a^{-1} \frac{\mathbf{q}}{k} \delta\omega + \hat{N} \frac{\delta\mathbf{d} - \mathbf{u}\delta\omega}{|\mathbf{d} - \mathbf{c}|} &= \left(\hat{R}_a^{-1} \frac{\mathbf{q}}{k} - \frac{\hat{N}\mathbf{u}}{|\mathbf{d} - \mathbf{c}|} \right) \delta\omega + \\ &+ \frac{\hat{N}\mathbf{d}_x}{|\mathbf{d} - \mathbf{c}|} \delta X + \frac{\hat{N}\mathbf{d}_y}{|\mathbf{d} - \mathbf{c}|} \delta Y = \mathbf{v}_\omega \delta\omega + \mathbf{v}_x \delta X + \mathbf{v}_y \delta Y = \delta\mathbf{v} \end{aligned}$$

Можно переписать выражение в более красивом виде, а затем свести его к свертке:

$$\begin{aligned} I(\delta\mathbf{v}) &= \sum_{\eta} \frac{I_P(\mathbf{e}_\eta) [\mathbf{n} \times \mathbf{e}_\eta]^2}{1 - \cos 2\theta} \int_{\mathbb{R}^3} F_{\mathbf{h}}(\delta\mathbf{q}) I_0 \left(\mathbf{c}, \mathbf{k} + k \hat{J}^{-1} \delta\mathbf{v} - \hat{J}^{-1} \hat{R} \delta\mathbf{q} \right) d^3 \delta\mathbf{q} = \\ &= \sum_{\eta} I_P(\mathbf{e}_\eta) [\mathbf{n} \times \mathbf{e}_\eta]^2 \int_{\mathbb{R}^3} \left(F_{\mathbf{h}} \circ k \hat{R}^{-1} \right) (\mathbf{s}) \left(\tilde{I}_0 \circ k \hat{J}^{-1} \right) (\delta\mathbf{v} - \mathbf{s}) d^3 \mathbf{s} = \\ &= P(\mathbf{n}) \left[\left(F_{\mathbf{h}} \circ k \hat{R}^{-1} \right) * \left(\tilde{I}_0 \circ k \hat{J}^{-1} \right) \right] (\delta\mathbf{v}) \end{aligned}$$

Здесь сделаны замены:

$$P(\mathbf{n}) = \sum_{\eta} \frac{I_P(\mathbf{e}_\eta) [\mathbf{n} \times \mathbf{e}_\eta]^2}{1 - \cos 2\theta}$$

$$\tilde{I}_0(\mathbf{v}) = I_0(\mathbf{c}, \mathbf{k} + \mathbf{v})$$

$$\mathbf{s} = \hat{R} \frac{\delta\mathbf{q}}{k}$$

Знак \circ обозначает композицию функций (операторов). Знак $*$ обозначает свертку, в данном случае - трехмерную.

Далее, как уже упоминалось, для получения полной интенсивности при измерении необходимо проинтегрировать эту интенсивность по углу $\delta\omega$. Интегрирование по углу для воспроизводимости берется так, чтобы полностью покрыть всю область, в которой происходит дифракция. Таким образом можно спокойно ставить бесконечные пределы при интегрировании:

$$I_{rot}(\delta X, \delta Y) = \int_{\mathbb{R}} I(\mathbf{v}_\omega \delta\omega + \mathbf{v}_x \delta X + \mathbf{v}_y \delta Y) d\delta\omega$$