Obrazowanie struktur wewnętrznych ciał w skali mikroskopowej

Określenie mikrostruktury
Określenie składu chemicznego
Określanie budowy związków chemicznych

Bolesław AUGUSTYNIAK

Określenie mikrostruktury

- Rentgenografia strukturalna
- Neutronografia
- Subtelna struktura absorpcji promieniowania X (EXFAS)

Rentgenografia strukturalna

Rentgenografia strukturalna

- Struktura? Czyli jak jest zbudowane ciało stałe?
- 3 rodzaje budowy ciała stałego:

bezpostaciowe monokryształy polikryształy

Ciała bezpostaciowe

ciała bezpostaciowe

 Szkła, żywice, tłuszcze, niektóre proszki. Nie wykazują żadnych regularnych płaszczyzn ograniczających, nie można w nich ustalić żadnego prawidłowego ułożenia cząstek. Każdy kierunek jest równoważny pod względem własności fizycznych (izotropowość). Jedyne uporządkowanie to blisko zasięgowe.

Monokryształy

- Kryształy (monokryształy)
 - Ciała, które są ograniczone płaszczyznami (płaszczyznami łupliwości) i których własności fizyczne (np. sprężystość, przewodnictwo cieplne, elektryczne) są zależne od kierunku (anizotropowość.).

Polikryształy

Monokryształy powstają z roztopionego ciała stałego lub podczas krystalizacji z roztworu tylko w specyficznych warunkach. Zazwyczaj w cieczy lub roztworze powstaje równocześnie duża liczba centrów krystalizacji, wokół których powstają oddzielne kryształki.

W miarę wzrostu zbliżają się do siebie i zrastają w jedną całość tworząc *polikryształ*. Rozkład i orientacja centrów krystalizacji jest zupełnie dowolna. Polikryształ jest ciałem izotropowym.

Kryształy - rys historii

Słownik języka polskiego definiuje jako kryształ 'ciało w stałym stanie skupienia o uporz**ą**dkowanej strukturze wewn**ę**trznej i charakterystycznej wielościennej postaci'. Choć zarówno Grecy [nie rozróżniający lodu i kwarcu] jak i inne starożytne cywilizacje interesowały się kryształami to systematyczne ich badania zaczynają się dopiero koło roku 1669, kiedy Steno wskazał na istnienie charakterystycznych kątów miedzy ścianami kryształów danej substancji

http://www.if.uj.edu.pl/ZFCS/aperiod/



Historia (2)

W 1782 Hauy, aby wytłumaczyć łupliwość kryształu zakłada ze kryształ składa się z równoległościennych cegiełek, jak przedstawiono na rysunku wziętym z jego dzieła [Idea taka była już poruszona przez Keplera (pamflet noworoczny z 1611 r. na temat śnieżynek śniegu) i Huygensa (dzieło z wskaźniki Miller'a (1830) 1690 r. o dwójłomności). Obraz ten prowadzi Hauy do pojęcia sieci przestrzennej L opisanej przez całkowitą liniową kombinację wektorów bazowych a opisujących rozmiary cegiełki.

Rvs.2

$$\underline{L} = n_1 \underline{a}_1 + n_2 \underline{a}_2 + n_3 \underline{a}_3$$

Historia (3)

Cegiełki traktowano jako niepodzielne aż do 1824 roku gdy Seeber 'wprowadził' doń atomy, aby wytłumaczyć rozszerzalność termiczną. Ukoronowaniem tego obrazu jest współczesna (z 1956 roku) ale nieaktualna definicja kryształu (podana przez Buerger'a), jako materii z atomami ułożonymi w formie sieci [czyli o gęstości elektronów spełniającej relacje $r(\underline{r}) = r(\underline{r}+\underline{L})$].



Historia (4)

Hauy dostrzega, że ściany kryształu są płaszczyznami sieciowymi przecinającymi osie układu współrzędnych <u>a</u> w całkowitych wielokrotnościach stałych sieci: p_1a_1, p_2a_2, p_3a_3

Dlatego orientacje ścian można opisać trzema całkowitymi wskaźnikami Millera hi , takimi że:

$$h_1: h_2: h_3 = 1/p_1: 1/p_2: 1/p_3$$





Badania morfologii kryształów prowadza do wniosku ze orientacje ścian kryształów są powiązane ze sobą [**Rys.4**] za pomocą **operatorów symetrii punktowej** takich jak inwersja (**i**), płaszczyzna odbicia (**m**) czy os obrotu (C_n). W 1848 **Bravais** powtarza stwierdzenie Keplera (z 1619 roku) że sieć zezwala tylko na 1-,2-, 3-,4- i 6- krotne osie obrotu C_n nazwane później **krystalograficznymi osiami obrotu**. Podobnie **Bravais** wyznacza (32) grupy punktowe dozwolone przez sieci przestrzenne rożnych (14) typów.



Bravis wprowadza także pojecie sieci odwrotnej L*, która można łatwo skonstruować [Rys.5] na podstawie sieci przestrzennej L. Wektory sieci odwrotnej opisują w elegancki sposób ściany kryształu: są one normalne do ścian kryształu. Inna zaleta sieci odwrotnej jest to ze opisuje ona maksima promieni X ulęgających dyfrakcji na krysztale [Rys.6]: ta własność została podana w 1913 przez Maxa von Laue

Badania strukturalne

- Struktura kryształów
 - Sieć Bravais'go

Z geometrycznego punktu widzenia uporządkowanie, okresowo powtarzające się rozmieszczenie cząstek krysztale można opisać za pomocą operacji równoległego przemieszczania czyli translacji.

Sieć Bravais'go (1)



Położenie dowolnej cząstki określone jest za pomocą wektora

$$\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$$

Sieć Bravais'go (2)

- $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ najmniejsze wektory translacji
- *a*, *b*, *c* okresy translacji
- *m*, *n*, *p* liczby całkowite

Sieć Bravais'go- sieć otrzymana w wyniku równoległego(sieć translacyjna)przemieszczania dowolnego węzła w
trzechkierunkach.

Sieć Bravais'go (3)



Komórka elementarna – najmniejszy równoległościan zbudowany na wektorach $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$

Sieć Bravais'go (4)

 Wszystkie komórki elementarne, które tworzą sieć mają jednakowy kształt i objętość.

 We wszystkich wierzchołkach komórek rozmieszczone są jednakowe atomy lub grupy atomów.

 Wszystkie wierzchołki są względem siebie wzajemnie równoważne i noszą nazwę węzłów sieci.

Sieć Bravais'go (5)

Sieć charakteryzują parametry komórki elementarnej:

- trzy krawędzie komórki a,b,c (okresy translacji)
- trzy kąty między nimi α, β, γ

Zadanie komórki elementarnej jednoznacznie określa sieć, ale nie odwrotnie.

Sieć Bravais'go (6)

Z danej sieci można wybrać dowolną liczbę różnych komórek elementarnych. Ich objętości są jednakowe, bo na każdą z nich przypada (w przypadku sieci regularnej) jeden atom.



Sieć Bravais'go (7)

Komórki proste (prymitywne)- komórki, w których cząstki rozmieszczone są tylko w wierzchołkach. (Na każdą komórkę prostą przypada jeden węzeł).

Komórki złożone - komórki zawierające cząstki nie tylko w wierzchołkach. Tworzy się je dla lepszego ukazania symetrii sieci.

Typy komórek złożonych

- centrowana przestrzennie
- centrowana płasko (ściennie)
- centrowana w podstawie

Sieć Bravais'go (8)

Siedem układów krystalograficznych, czternaście typów sieci Bravaj

Trójskośny – 1 (prosta)



Jednoskośny – Zprosta)



 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^{\circ} \beta \neq 90^{\circ}$

Centrowana w podstawie



Sieć Bravais'go (9)

Rombowy – 4



Centrowana w podstawie



 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = g \beta^{\circ}$

Centrowana przestrzennie



$$\begin{array}{c} a \neq b \neq c \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ} \end{array}$$

Centrowana płasko



 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$

Sieć Bravais'go (10)



a=b=c $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^{\circ}$

Sieć Bravais'go (11) Heksagonalny – prosta



 $a = b \neq c$ $\gamma = 120^{\circ}$ $\alpha = \beta = 90^{\circ}$

Regularny



Sieć z bazą

Nie każdą sieć można otrzymać w wyniku translacji jednego w

Sieć dwuwymiarowa typu ogólnego. Dwie sieci Bravais'go wstawione jedna w drugą. Do jej opisu oprócz wektorów translacji potrzebny jest dopełniający wektor wektor bazy.



Sieć z bazą (2)

Sieć diamentu - dwie sieci regularne centrowane płasko przes o 1/4 przekątnej przestrzennej.







Metody dyfrakcyjne

 $E = E_1 + E_2$

Natężenie fali świetlnej *I* w przybliżeniu jest równe $\langle E^2 \rangle$, gdzie $\langle \rangle$ oznacza wartość średnią w czasie. Zatem

$$I = \langle E^2 \rangle, \ I_1 = \langle E_1^2 \rangle \text{ i } I_2 = \langle E_2^2 \rangle$$

Ponieważ

$$< E^2 > = < E_1^2 > + < E_2^2 > + 2 < E_1 \cdot E_2^>$$

Metody dyfrakcyjne (2)

Z równań widać wyraźnie, że przy jednakowych natężeniach obu wiązek i zgodności ich faz ($\delta = 0, 2\pi, 4\pi$...) w punkcie **P** obserwuje się maksimum natężenia $I = 4I_1 = 4I_2$, a przy niezgodności ($\delta = \pi, 3\pi, 5\pi$...) występuje minimum natężenia światła I = 0. Oznacza to, że wiązki światła interferują ze sobą – mówimy wtedy, że wiązki są spójne. Na ekranie widzimy prążki jasne i ciemne .

Metody dyfrakcyjne (3)



Wypadkowe natężenie dwóch interferujących wiązek światła w zależności od różnicy faz między nimi. Kontrast obrazu interferencyjnego (widzialność prążków) dla wiązek: a) całkowicie spójnych, b) częściowo spójnych, c) niespójnych.

Metody dyfrakcyjne (4)

Jeżeli między fazami wiązek nie ma żadnego związku lub zmiana ich faz ma charakter przypadkowy, to $\langle \cos \delta \rangle = 0$ i wiązki światła są niespójne. Wówczas $I = I_1 + I_2$ i nie obserwuje się obrazu interferencyjnego; ekran jest oświetlony jednolicie

W przypadku, gdy wiązki światła są częściowo spójne, natężenie wypadkowe *I* zmienia się w granicach węższych niż od 0 do $4I_1$, a równanie interferencji (1) przybiera postać

$$I = I_1 + I_2 + 2\gamma \sqrt{I_1 I_2} \left\langle \cos \delta \right\rangle$$

gdzie wielkość y zmienia się w granicach

 $0 \le \gamma \le 1$

Metody dyfrakcyjne (5)

Wielkość γ jest współczynnikiem charakteryzującym stopień spójności interferujących wiązek światła i jednocześnie kontrast obrazu interferencyjnego. Dla I₁ = I₂ maksima i minima natężenia prążków interferencyjnych są równe odpowiednio:

$$I_{\max} = 2I_1(1+\gamma)$$
$$I_{\min} = 2I_1(1-\gamma)$$

Zatem

$$\gamma = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}}$$

Metody dyfrakcyjne (6)

Kiedy $\gamma = 1$ wiązki światła są całkowicie spójne i wtedy $I_{\text{max}} = 4I_1$, a $I_{\text{min}} = 0$. Dla niespójnych wiązek światła $(\gamma = 0) I_{\text{max}} = I_{\text{min}} = 2I_1$

Gdy źródłami wiązek światła są dwie nieskończenie wąskie szczeliny odległe od siebie o d i umieszczone w dużej odległości L od ekranu, wówczas w punkcie **P** różnica ich dróg optycznych wynosi

$$\Delta s = d\sin\theta$$

a natężenie fali wypadkowej wyraża się wzorem

$$I = I_1 + I_2 + 2\gamma \sqrt{I_1 I_2} \cos\left(2\pi \frac{d\sin\theta}{\lambda}\right)$$

Metody dyfrakcyjne (7)

Jeśli wąskie szczeliny są oświetlone jednakowo, to znaczy gdy $I_1 = I_2$ mamy

$$I = 2I_1 \left[1 + \gamma \cos\left(2\pi \frac{d\sin\theta}{\lambda}\right) \right] \tag{1}$$

Tylko w takim wypadku można zmierzyć parametr γ

W rzeczywistości nigdy nie mamy do czynienia z nieskończenie wąskimi szczelinami (nieskończenie wąska szczelina nie przepuszcza światła)

Metody dyfrakcyjne (8)

Jeśli pojedynczą szczelinę o szerokości *l* oświetlimy płaską falą monochromatyczną to na ekranie położonym daleko od szczeliny zaobserwujemy rozkład natężenia

$$I = I_0 \left(\frac{\sin\alpha}{\alpha}\right)^2 \tag{2}$$

gdzie

$$\alpha = \frac{\pi l \sin \theta}{\lambda}$$

Zjawisko to nazywamy dyfrakcją światła na szczelinie, a jasne i ciemne pasy prążkami dyfrakcyjnymi.

Metody dyfrakcyjne (9)



Rozkład natężenia światła ugiętego na szczelinie o szerokości l

Pierwsze zero natężenia pojawia się dla kąta θ spełniającego warunek lsin $\theta/\lambda=1$, co w przybliżeniu $\theta<<1$ można zapisać jako $\theta=\lambda/1$.
Metody dyfrakcyjne (10)

Rozkład natężenia światła, obserwowany na ekranie, dany jest wtedy wyrażeniem:

$$I = 2I_0 \left[1 + \gamma \cos 2\pi \left(d \sin \theta / \lambda \right) \right] \cdot \left[\frac{\sin(\pi l \sin \theta / \lambda)}{\pi l \sin \theta / \lambda} \right]^2$$

Iloczyn równań (1) i (2)

Metody dyfrakcyjne (11)

Ponieważ w przeprowadzanym doświadczeniu odległość między szczelinami *d* jest wielokrotnie większa od ich szerokości *l*, obserwowany na odległym ekranie obraz jest taki, jaki byłby w przypadku szczelin nieskończenie wąskich, lecz dodatkowo jest on zmodulowany rozkładem natężenia światła ugiętego na pojedynczej szczelinie.

Mierząc odległość *x* k-tego prążka od środka obrazu interferencyjnego ze wzorów

 $d\sin\theta = k\lambda$ _i $x = L\sin\theta$

można wyznaczyć odległość między szczelinami d.

Metody dyfrakcyjne (12)

Natomiast pomiar odległości *x*' od środka obrazu interferencyjnego do pierwszego minimum modulacji, spowodowanej dyfrakcją, pozwala wyznaczyć szerokość szczeliny *l*, ponieważ

 $x' = L \sin \theta$

oraz

 $\sin\theta = \lambda/l$



Rozkład natężenia światła przechodzącego przez dwie wąskie szczeliny umieszczone w odległości *d* od siebie, o o szerokości każdej z nich *l*, ustawione w dużej odległości *L* od ekranu.

Wskaźniki Millera

Wskaźniki Millera

stanowią ogólnie przyjęty system oznaczania węzłów, kierunków i płaszczyzn w sieci.

Węzły, kierunki i płaszczyzny oznacza się używając układu współrzędnych, którego osie pokrywają się z trzema krawędziami elementarnej komórki w krysztale, a początek układu znajduje się w jednym z węzłów sieci, w którym przecinają się te krawędzie. Za jednostki skali każdej osi przyjmuje się odpowiednie długości krawędzi komórki elementarnej.

Wskaźniki Millera (1)

Wskaźniki węzłów

Określają położenie dowolnego węzła w sieci względem obranego początku układu współrzędnych.



Wskaźniki Millera (2)

Wskaźniki kierunków

Dla opisania kierunku obiera się prostą przechodzącą przez początek układu współrzędnych. Kierunek tej prostej jest jednoznacznie określony przez wskaźniki **[[m n p]]** pierwszego węzła, przez który ta prosta przechodzi.

Wskaźniki kierunku: [mnp].

Wskaźniki Millera (4)



Wskaźniki głównych kierunków w sieci regularnej

Prawo Bragga





Prawo Bragga (2)





Różnica dróg promieni 1 i 2 wynosi: *s* = *CB* + *BD*:

 $CB = BD = d \sin\theta$

 d - odległość najbliższych płaszczyzn, w których są ułożone atomy,

równoległych do powierzchni kryształu, więc:

Otrzymujemy stąd wzor Bragga (maksima interferencyjne): $2d \sin\theta = n\lambda$



Z rysunku widać, że w krysztale istnieje nieskończenie wiele płaszczyzn, np. zaznaczonych liniami przerywanymi, dla których promienie padające na kryształ mogą ulec w wyniku interferencji wzmocnieniu. Na ogół jednak wiązka odbita od płaszczyzn zawierających najwięcej atomów będzie miała największe natężenie. Znając odległość d między płaszczyznami można na podstawie wzoru Bragga wyliczyć długość λ fali promieniowania Xi na odwrót — znając długość fali λ można obliczyć odległość d. Współcześnie dyfrakcja promieniXjest szeroko stosowana w badaniach struktury ciał stałych.





beam

Note: Very small separation between spots. This means the crystals must be small, the beam must be small, and the crystals must be wellordered.



monokryształy



monokryształy



Metoda Laue'go proszki



Sieć odwrotna (1)

 Każda dwuwymiarowa sieć krystaliczna (powierzchnia) może zostać określona przy użyciu dwóch wektorów a₁ i a₂. Wektory te wybieramy w taki sposób, aby **a**₁ **i a**, były uporządkowane w kierunku odwrotnym do ruchu wskazówek zegara oraz by parametr a, określał dłuższy wektor. W takim przypadku otrzymamy:

Sieć odwrotna (1)



Sieć odwrotna (2)

W ten sam sposób można by określić wektory sieci odwrotnej a_1 ' i a_2 '. Jednak w jakim kierunku będą skierowane te wektory i jaka będzie ich długość?

Wektory sieci odwrotnej konstruuje się przy użyciu następującej reguły:

$$\mathbf{a_1} \cdot \mathbf{a_2'} = 0$$
$$\mathbf{a_2} \cdot \mathbf{a_1'} = 0$$

oraz

$$a_1 \cdot a_1' = 1$$

 $a_2 \cdot a_2' = 1$

Sieć odwrotna (3)

Należy pamiętać, że iloczyn dwóch wektorów liczymy jako iloczyn ich długości pomnożony przez kosinus kąta pomiędzy nimi. W rezultacie, pierwsze równanie oznacza, że wektor $\mathbf{a_2}$ ' sieci odwrotnej jest prostopadły do wektora sieci rzeczywistej $\mathbf{a_1}$. Analogiczny związek istnieje pomiędzy wektorami $\mathbf{a_2}$ i $\mathbf{a_1}$ '. Drugi układ równań oznacza, że długość wektora \mathbf{a} jest odwrotnie proporcjonalna do długości wektora $\mathbf{a'}$.

Te zasady możemy teraz wykorzystać do znalezienia wektorów sieci odwrotnej o ile znamy wektory sieci rzeczywistej. Np. Jeżeli znamy długość wektora a_1 w angstremach to długość wektora a_1 ' będzie wyrażona w odwrotnościach angstremów.

Sieć odwrotna (4)



Sieć odwrotna (5)



W tym przypadku sieć odwrotna wygląda, tak jak sieć rzeczywista odwrócona o 90° !

Należy zauważyć, że w tym przypadku:

 \mathbf{a}_1 i \mathbf{a}_2 są prostopadłe, \mathbf{a}_1 i \mathbf{a}_2 są prostopadłe, \mathbf{a}_1 i \mathbf{a}_1 są równoległe oraz ponieważ alfa=0 więc cos(alfa)=1 i $\mathbf{a}_1 = 1/|\mathbf{a}_1|$.

Sieć odwrotna (6)

Przykłady

Sytuacja trochę bardziej się komplikuje, gdy sieć rzeczywista nie jest prostokątna.
Powierzchnia fcc(111)



Sieć odwrotna (7)

I znowu sieć rzeczywista i odwrotna mają tą samą symetrię. Jednak w tym przypadku wektory \mathbf{a}_1 i \mathbf{a}_2 nie są prostopadłe, \mathbf{a}_1 i \mathbf{a}'_2 są prostopadłe, \mathbf{a}_2 i \mathbf{a}'_1 są prostopadłe, ale \mathbf{a}_1 i \mathbf{a}'_1 nie są już równoległe. Ponieważ kąt alfa=30°, $\cos(\text{alfa}) = \frac{\sqrt{3}}{2}$ i $|\mathbf{a}_1| = \frac{2}{\sqrt{3}|\mathbf{a}_1|}$.

Z naszych rozważań wynika więc, że obraz dyfrakcyjny jest po prostu przeskalowaną siecią odwrotną !

Sieć odwrotna (8)

Do tej pory rozważaliśmy przypadek badania struktury krystalicznej czystej powierzchni. Często interesuje nas jednak przypadek, w którym na powierzchni kryształu osadzone są inne cząstki. Jednym z zadań jakie musimy wtedy rozwiązać jest określenie położenia tych cząstek. W tym przypadku mamy do czynienia z dwoma strukturami. Jedną tworzy sama powierzchnia a drugą tworzy zaadsorbowany gaz. W takim przypadku obraz dyfrakcyjny będzie złożeniem obrazów dyfrakcyjnych dla poszczególnych podstruktur.

Sieć odwrotna (9)



Sieć odwrotna (10)



Opisana do tej pory metoda pozwala na znalezienie punktu, w którym wystąpi maksimum dyfrakcyjne. Metoda ta nie pozwala jednak na wyliczenie natężenia poszczególnych maksimów. Do tego celu potrzebna jest znacznie bardziej złożona teoria oparta na zjawisku wielokrotnych rozproszeń.

Konstrukcja Ewalda



Jak to działa?

The Structure Factor Equation

Simplified approach

- how waves combine after diffraction
- complete cancellation
- partial cancellation
- constructive interference
- Depends on phase difference δ
- Also on **fractional coordinates**
 - hkl

how much the atom scatters x-rays :

Atomic Scattering Factor f_j

Depends on the number of electrons, since these act as secondary sources and re-emit X-rays

So sum over all electrons in atom = Z

 $f \propto atomic number, Z$

Hydrogen - low scattering (Z=1)

Uranium - high scattering (Z=92)

Atomic Scattering Factor f_j

Scattering strength of atom also depends on angle of scattering, $\boldsymbol{\theta}$

- θ =0 f=Z
- $\theta \uparrow f \downarrow$

"Polarisation factor", quoted as function of $\frac{\sin\theta}{\lambda}$

Also "Lorentz factor" - geometry of diffraction

Intensities depend on:

- Polarization factor
- Lorentz factor
- scattering power of atoms (\propto Z)
- absorption
- thermal vibrations of atoms "temperature" factor B
- preferred orientation (powders) non-random distribution of crystallites
- extinction (single crystals)
- multiplicities (i.e. 100=010=001 etc)
- structure factor (following sections)

The phase difference, δ

For a given direction [specified by hkl) d and λ so as to satisfy Bragg's Law] we sym the X-rays scattered by **all** atoms in the unit cell

Consider a set of lattice planes:



For the (100) planes, A and A' scatter in phase because their phase difference is one wavelength (2π radians)



An atom at D has fractional x coordinate of $\frac{1}{2}$

The phase difference between waves diffracted from A and D is $\frac{1}{2}$. $2\pi = \pi \Rightarrow$ atoms A and D are out of phase

Atom B has a general fractional coordinate x and thus a phase difference relative to A of $2\pi x$ for (100) planes
If we now take the (200) planes:



Atoms A and D now have a phase difference of 2π for the (200) reflection whereas phase difference = π for (100)

(In order to obey Bragg's Law, if d is halved then $\sin\theta$ must double)

Halving d [(100) \rightarrow (200)] doubles the relative phase difference

Atom B has a phase difference relative to A of $4\pi x$ for (200) planes c.f. $2\pi x$ for (100) planes

So for a general (h00) reflection, distance between (h00) planes is (**a**/h) {orthogonal systems}

Phase difference, δ , between A and B is thus:

$\delta = 2\pi hx$

For (h00), y and z coordinates don't affect δ values

The phase difference, δ

Generalise in 3-d:

$$\begin{split} \delta_j &= 2\pi \; (hx_j + ky_j + lz_j) \\ \text{where:} \quad \delta_j &= \text{phase difference for atom j} \\ hkl &= \text{Miller index of plane} \\ &(x_j \; y_j \; z_j) = \text{fractional coordinates of atom j} \end{split}$$

 δ_i is sometimes known as the Geometric structure factor

Example $\delta_j = 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)$

Phase differences for atoms in body centred lattice

Atoms at (0, 0, 0) (1/2,1/2,1/2)

$$\delta_1 = 2\pi(0 + 0 + 0) = 0$$

$$\delta_2 = 2\pi (\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l)$$

 $=\pi$ (h+k+l)



If h+k+l = odd number (2n+1) ⇒ out of phase ⇒ complete cancellation If h+k+l = even number (2n) ⇒ in phase ⇒ only observe reflections with h+k+l = 2n [c.f. systematic absences]

The Structure Factor

The Structure Factor or Structure Amplitude F_{hkl} is the resultant of N waves scattered in the direction of the reflection hkl by the N atoms in the unit cell.

In general, waves can be represented by such expressions as:

 $\mathbf{a} = \mathbf{a}_{o} \exp(2\pi i v t)$

where a_o is the *amplitude* of the wave

and $2\pi i vt$ represents the *phase difference*.

So for an atom j, with a diffracted wave of x-rays of amplitude f_i and phase difference δ_i then

 $\mathbf{F_j} = \mathbf{f_j} \exp(\mathbf{i}\delta_j)$

Intensity of the wave is proportional to **FF*** (where **F*** is the complex conjugate of **F**)

FF* = (
$$f_j e^{i\delta}$$
) ($f_j e^{-i\delta}$) = f_j^2

and so

 $I \alpha f_j^2$

Summing the diffracted waves over all atoms, j, in the unit cell gives

$$F_{hkl} = \sum_{j} f_{j} \exp(i\delta_{j})$$

SO

$$F_{hkl} = \sum_{j} f_{j} \exp 2\pi i (hx_{j} + ky_{j} + lz_{j})$$

Structure factor equation

This can also be written as:

$$\mathbf{F}_{hkl} = \sum_{j} f_{j} (\cos \delta_{j} + i \sin \delta_{j})$$

This can be simplified in structures with a centre of symmetry (see early lectures) = centrosymmetric structures - for every atom at $(x_j y_j z_j)$ there is an identical atom at $(-x_j - y_j - z_j)$

These atoms will have phases $+\delta_j$ and $-\delta_j$ respectively, and since sin(- δ) = -sin δ the sine terms cancel

SO

$$\mathbf{F}_{\mathbf{hkl}} = \sum_{j} f_{j} \cos 2\pi (hx_{j} + ky_{j} + lz_{j})$$

The <u>Centrosymmetric</u> structure factor equation

Example - α - Fe

Fe at (0, 0, 0) and $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ - centrosymmetric

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f_{Fe} \left[\cos 2\pi (0 + 0 + 0) + \cos 2\pi (h/2 + k/2 + l/2) \right] \\ &= f_{Fe} \left[\cos 0 + \cos \pi (h+k+l) \right] \\ &= f_{Fe} \left[1 + 1 \right] = 2 f_{Fe} & \text{if } h+k+l = 2n & l=4 f_{Fe}^2 \\ &= f_{Fe} \left[1 + (-1) \right] = 0 & \text{if } h+k+l = 2n+1 & l=0 \end{aligned}$$
Reflections with h+k+l = 2n+1 are systematically absent

For any bcc lattice, only reflections with

(h+k+l) = 2n are present

Example - F-centring

Atoms at (0, 0, 0) $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ -

centrosymmetric but use whole equation as example

$$\begin{split} F_{hkl} &= \sum_{j} f_{j} \exp 2\pi i (hx_{j} + ky_{j} + lz_{j}) \\ F_{hkl} &= f_{Fe} \left[\exp 2\pi i (0) + \exp 2\pi i (h/2 + k/2) + \\ & \exp 2\pi i (h/2 + l/2) + \exp 2\pi i (k/2 + l/2) \right] \\ &= f_{Fe} [1 + \exp \pi i (h+k) + \exp \pi i (h+l) + \exp \pi i (k+l)] \end{split}$$

Remember:

exp $\pi i(n) = 1$ if n even exp $\pi i(n) = -1$ if n odd

$$F_{hkl} = f_{Fe}[1 + exp \pi i (h+k) + exp \pi i (h+l) + exp \pi i (k+l)]$$
??

If h,k,I all even, then $F_{hkl} = 4f$ I=16f² If h,k,I all odd, then $F_{hkl} = 4f$ I=16f²

If mixture? (3 2 2): $F_{hkl} = [1 - 1 - 1 + 1] = 0$

 $(3 3 2): F_{hkl} = [1 + 1 - 1 + 1] = 0$

So reflections only present if h,k,l all odd or all even

Example - CsCl

Cs at (0, 0, 0) and CI at $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ - centrosymmetric

 $F_{hkl} = f_{Cl} [\cos 2\pi (0 + 0 + 0)] + f_{Cs} [\cos 2\pi (h/2 + k/2 + l/2)]$ $= f_{Cl} [\cos 0] + f_{Cs} [\cos \pi (h+k+l)]$

if h+k+l = 2n (even) $F_{hkl} = (f_{Cl} + f_{Cs})$ if h+k+l = 2n+1 (odd) $F_{hkl} = (f_{Cl} - f_{Cs})$ Reflections with h+k+l = 2n are strongReflections with h+k+l = 2n+1 are weak for CsCl structure

More Complex Cases

Ti metal is h.c.p. Atoms at (0, 0, 0) and at (1/3, 2/3, 1/2)

 $F_{hkl} = f_{Ti} \left[\exp 2\pi i(0) + \exp 2\pi i(h/3 + 2k/3 + l/2) \right]$ = $f_{Ti} \left[1 + \exp 2\pi i(h/3 + 2k/3 + l/2) \right]$

Can't simplify this - would have to substitute in hkl values e.g. (100) $F_{hkl} = f_{Ti} [1 + \exp(2/3)\pi i]$ $= f_{Ti} [1 + \cos(2/3)\pi + i\sin(2/3)\pi]$ $= f_{Ti} [0.5 + 0.866i]$

and similarly

(010)
$$F_{hkl} = f_{Ti} [0.5 - 0.855i]$$
 etc.

(100) $F_{hkl} = f_{Ti} [0.5 + 0.866i]$ so Intensity = f[0.5-0.866i].f[0.5+0.866i] = f²

(010) $F_{hkl} = f_{Ti} [0.5 - 0.855i]$ so Intensity = f[0.5+0.866i].f[0.5-0.866i] = f²

Equal intensities, but structure factor is different

BUT we measure the intensity of each line so the phase information from F_{hkl} is lost - THE PHASE PROBLEM

The phase problem

- We can calculate the diffraction pattern (i.e. all F_{hkl}) from the structure using the structure factor equation
- Each F_{hkl} depends on (hkl) and f_j
- f_j depends primarily on Z, the number of electrons (or <u>electron density</u>) of atom j
- The structure factor is thus related to the electron density, so if we can measure the structure factor, we can tell where the atoms are.



We measure intensity I = FF* so we know amplitude of F.....but phases lost. Several methods to help: • Direct methods

(Nobel Prize 1985 - Hauptmann and Karle)
 Statistical trial and error method. F_{hkl}'s are interdependent so by "guessing" a few we can extrapolate

Patterson Methods

Uses an adapted electron density map where peaks correspond to vectors between atoms - peak height $\propto Z_1Z_2$

Heavy Atom Methods

High Z atoms will dominate the electron density - "easy" to locate

Use Patterson vectors to find other atoms.

Solving Structures

- S Measure I (\propto FF*) for many hkl
- Extract F_{hkl}(using Direct Methods, Patterson, etc.)
- Transform to electron density
- Locate Atoms
- Deduce Crystal structure??

Need to maximise data:

Minimum d-spacing: from Bragg's law, $2d = \lambda$ (if sin $\theta=1$) so $d_{min} = \frac{1}{2} \lambda$

Thus use small λ (e.g. MoK_{α} 0.70A)

...example (computers help!)

How do you know it's correct?

Compare F^{calc} and F^{obs} values to test out the structural model

Common test is agreement factor, R

$$\mathbf{R} = \frac{\Sigma \left\| \mathbf{F}^{\text{obs}} \right\| - \left\| \mathbf{F}^{\text{calc}} \right\|}{\Sigma \left\| \mathbf{F}^{\text{obs}} \right\|}$$

If R < 0.1 (10%) the structure model is <u>probably</u> good High quality data + refinement - $R \sim 0.03$

Limitations of X-ray Structure determination

- gives average structure
- light atoms are difficult to detect (f \propto Z) e.g. Li, H
- difficult to distinguish atoms of similar Z (e.g. Al, Si)
- need to grow single crystals ~ 0.5mm
- long time for data collection and analysis (?)

new instruments mean smaller crystals, shorter collection times!