

# Różnica w intensywności refleksów będących parami Friedla

Jarosław Chojnacki

Chemical Department, Gdansk University of Technology, PL-80233 Gdansk, Poland, tel.: +48 58 3472776, fax: +48 58 3472694

Streszczenie:

Rozpraszanie anomalne wiąże się z występowaniem, obok dyfrakcji, absorpcji promieniowania X, co z kolei pociąga za sobą istnienie zespolonych atomowych czynników rozpraszania. Artykuł opisuje powód występowania różnicy w intensywności refleksów hkl i –h-k-l poprzez wyprowadzenie zależności od strony matematycznej na przykładzie modelu struktur dwuatomowych.

Intensywność refleksu dyfrakcyjnego hkl jest proporcjonalna do kwadratu czynnika struktury,  $I \propto F_{hkl}^* F_{hkl}$ . Czynniki struktury (są to na ogół liczby zespolone) można obliczyć na podstawie znajomości atomowych czynników rozpraszania  $f_n$  oraz współrzędnych ułamkowych wszystkich  $n$  atomów obecnych w komórce elementarnej według wzoru:

$$F_{hkl} = \sum_n f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

Jeżeli wszystkie atomowe czynniki rozpraszania są liczbami rzeczywistymi (czyli wszystkie  $f_n^* = f_n$ ) wówczas obowiązuje **prawo Friedla**  $I_{hkl} = I_{-h-k-l}$ . Wówczas, pamiętając że  $(ab)^* = a^*b^*$ , otrzymujemy

$$F_{hkl}^* = \left( \sum_n f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \right)^* = \sum_n f_n e^{-2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} = F_{-h-k-l},$$

czyli  $I_{hkl} = F_{hkl}^* F_{hkl} = F_{-h-k-l} F_{hkl}$  oraz  $I_{-h-k-l} = F_{-h-k-l}^* F_{-h-k-l} = F_{hkl} F_{-h-k-l}$ , co wobec przemienności mnożenia liczb zespolonych daje prawo Friedla.

Należy dodać, że gdyby struktura zawierała tylko jeden rodzaj atomów mających zespolone czynniki struktury, to również prawo Friedla byłoby spełnione. Dla zaistnienia odstępstwa od prawa Friedla konieczne jest występowanie co najmniej dwóch rodzajów atomów z których jeden lub oba mają zespolone atomowe czynniki rozpraszania. Dokładniejsze uzasadnienie tego faktu podamy poniżej. Osoby mniej cierpliwe mogą od razu przejść do ilustracji geometrycznej na końcu artykułu. W celu uproszczenia zapisu wzorów zastosujemy wektorowy zapis współrzędnych atomowych  $\mathbf{r} = [x, y, z]$  i indeksów refleksu  $\mathbf{b} = [h, k, l]$ , co pozwala zastąpić wyrażenie w nawiasie w powyższym wzorze za pomocą iloczynu skalarnego  $(hx + ky + lz) = (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r})$ . Mamy więc:

$$F_{hkl} = \sum_n f_n e^{2\pi i(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_n)}$$

1. **Przypadek pierwszy:** brak absorpcji promieniowania, wszystkie atomowe czynniki struktury są liczbami rzeczywistymi. Z definicji sprzężenia  $(a + bi)^* = (a - bi)$  wiemy, że  $f^* = f$ , ponieważ część urojona równa się zero. Wyprowadzenie prawa Friedla, podane powyżej ogólnie, odniesiemy do modelu dwuatomowego.

Weźmy strukturę z dwoma różnymi atomami A i B o atomowych czynnikach rozpraszania  $f_A$  i  $f_B$  umieszczonymi w położeniach  $\mathbf{r}_A$  i  $\mathbf{r}_B$  i obliczmy teoretyczną intensywność refleksów  $\mathbf{b} = hkl$  i odpowiedniego  $-\mathbf{b} = -h-k-l$ .

$$I_{\mathbf{b}} = F_{\mathbf{b}} F_{\mathbf{b}}^* = (f_A e^{2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A} + f_B e^{2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B})(f_A e^{-2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A} + f_B e^{-2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B})$$

$$I_{-\mathbf{b}} = F_{-\mathbf{b}} F_{-\mathbf{b}}^* = (f_A e^{-2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A} + f_B e^{-2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B})(f_A e^{2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A} + f_B e^{2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B})$$

Podane wzory różnią się tylko kolejnością występowania czynników. Widać, że intensywności refleksu  $I_{hkl} = I_{\mathbf{b}}$  oraz jego odbicia  $I_{-h-k-l} = I_{-\mathbf{b}}$  są identyczne.

2. **Przypadek drugi:** struktura zawiera dwa **identyczne** atomy o **zespolonych** czynnikach atomowych rozpraszania (tzn.  $f_A$  nie jest równy  $f_A^*$ ) w dwóch pozycjach  $\mathbf{r}_A$  i  $\mathbf{r}_B$ .

$$I_{\mathbf{b}} = F_{\mathbf{b}} F_{\mathbf{b}}^* = (f_A e^{2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A} + f_A e^{2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B})(f_A^* e^{-2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A} + f_A^* e^{-2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B}) = f_A f_A^* + f_A f_A^* e^{2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A - \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B)} + f_A f_A^* e^{2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B - \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A)} + f_A f_A^*$$

$$I_{-\mathbf{b}} = F_{-\mathbf{b}} F_{-\mathbf{b}}^* = (f_A e^{-2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A} + f_A e^{-2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B})(f_A^* e^{2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A} + f_A^* e^{2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B}) = f_A f_A^* + f_A f_A^* e^{2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B - \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A)} + f_A f_A^* e^{2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A - \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B)} + f_A f_A^*$$

Ponownie prawo Friedla jest spełnione,  $I_{\mathbf{b}} = I_{-\mathbf{b}}$ , mimo absorpcji promieniowania przez atomy. W sumach powyżej różnica jest tylko w kolejności składników.

3. **Przypadek trzeci:** struktura zawiera dwa różne atomy o zespolonych atomowych czynnikach rozpraszania w różnych pozycjach.

$$I_{\mathbf{b}} = F_{\mathbf{b}} F_{\mathbf{b}}^* = (f_A e^{2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A} + f_B e^{2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B})(f_A^* e^{-2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A} + f_B^* e^{-2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B}) = f_A f_A^* + f_A f_B^* e^{2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A - \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B)} + f_B f_A^* e^{2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B - \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A)} + f_B f_B^*$$

$$I_{-\mathbf{b}} = F_{-\mathbf{b}} F_{-\mathbf{b}}^* = (f_A e^{-2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A} + f_B e^{-2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B})(f_A^* e^{2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A} + f_B^* e^{2\pi i \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B}) = f_A f_A^* + f_A f_B^* e^{2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B - \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A)} + f_B f_A^* e^{2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A - \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B)} + f_B f_B^*$$

Wyznamy różnicę intensywności  $\Delta = I_{\mathbf{b}} - I_{-\mathbf{b}}$

$$\Delta = f_A f_B^* e^{2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A - \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B)} + f_B f_A^* e^{2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B - \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A)} - f_A f_B^* e^{2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B - \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A)} - f_B f_A^* e^{2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A - \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B)}$$

$$\Delta = f_A f_B^* (e^{2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A - \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B)} - e^{2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B - \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A)}) - f_B f_A^* (-e^{2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B - \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A)} + e^{2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A - \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B)}) =$$

$$\Delta = (e^{2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A - \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B)} - e^{-2\pi i (\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A - \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B)}) (f_A f_B^* - f_B f_A^*)$$

wobec  $e^x - e^{-x} = \cos x + i \sin x - \cos(-x) - i \sin(-x) = 2i \sin x$ , można wzór na deltę zapisać jako

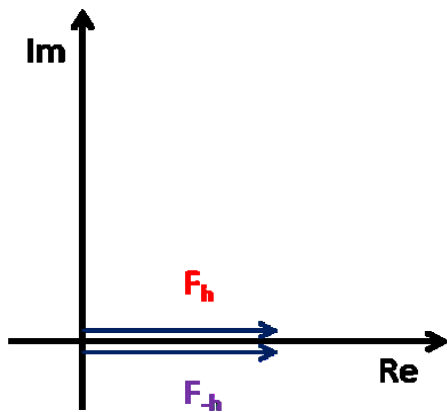
$$\Delta = 2i \sin(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_A - \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_B) (f_A f_B^* - f_B f_A^*)$$

Wynik ten jest najbardziej ogólny i obejmuje wszystkie omawiane już przypadki. Zwróćmy uwagę, że pierwszy składnik nie powinien być zerem, gdyż mamy dwa różne atomy  $r_A \neq r_B$ . Jeżeli oba atomy mają rzeczywiste czynniki rozpraszania wówczas czynnik  $(f_A f_B^* - f_B f_A^*)$  wynosi zero, zatem również  $\Delta = 0$  i prawo Friedla jest spełnione. Jeżeli tylko atom A będzie miał rzeczywisty czynnik rozpraszania, wówczas czynnik  $(f_A f_B^* - f_B f_A^*)$  przyjmuje postać  $(f_A f_B^* - f_B f_A) = f_A(f_B^* - f_B)$  i różnica intensywności par refleksów  $\Delta = I_b - I_{-b}$  pozostaje niezerowa. W końcu, jeżeli oba atomowe czynniki rozpraszania będą zespolone i  $(f_A f_B^* - f_B f_A^*)$  jest niezerowy to również będziemy mieli do czynienia ze złamaniem prawa Friedla.

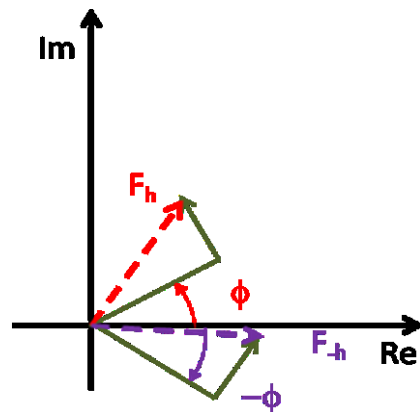
W przypadku, gdy prawo Friedla nie jest spełnione,  $I_b \neq I_{-b}$ , wartości  $\Delta_b$  mogą być wykorzystane do wyznaczania konfiguracji absolutnej.

### Ilustracja geometryczna (przykład)

Tylko atom A(0,0,0),  $f_A$  rzeczywiste, kąt fazowy  $\phi = 0$



Tylko atom B,  $f_B$  zespolone, kąt fazowy  $\phi$  dla  $F_h$  i  $-\phi$  dla  $F_{-h}$ . Zauważ, że  $|F_h| = |F_{-h}|$



Czynniki struktury  $F_h$  i  $F_{-h}$  dla struktury dwuatomowej A+B. Widać różnicę długości modułów  $F_h$  i  $F_{-h}$ . Dodajmy, że przy dyfrakcji anomalnej faza czynnika  $F_{-h}$  nie jest zanegowaną fazą  $F_h$ .

