

Osnova přednášky na 31. kolokviu Krystalografické společnosti

„Výpočetní metody v rtg a neutronové strukturní analýze“

Nové Hradky, 16. – 20. 6. 2003

Fourierovské metody v teorii difrakce a ve strukturní analýze

Jiří Komrská

Ústav fyzikálního inženýrství, FSI VUT v Brně,

Technická 2, 616 69 Brno

A. Význam Fourierovy transformace v teorii difrakce

1. Definice. Fundamentální věta
2. Význam Fourierovy transformace v teorii difrakce
3. Fourierova transformace ve sférických souřadnicích a atomový faktor
4. Linearita Fourierovy transformace a Babinetův „princip“
5. Konvoluce a Fourierova transformace konvoluce. Korelace, autokorelace
6. Věta o Fourierově transformaci funkcí, které lze na sebe transformovat lineární regulární transformací souřadnic
7. Středová symetrie čtverce modulu Fourierovy transformace a Friedelův zákon
8. Fourierova transformace součtu $f(\vec{x}) = \sum_{j=1}^n f_0(\vec{x} - \vec{x}^j)$ a fraunhoferovská difrakce na soustavě identických stejně orientovaných objektů

B. Mřížka tvořená body, mřížková funkce a její Fourierova transformace, reciproká mřížka

9. Mřížková funkce
10. Algebraická definice reciproké mřížky
11. Reciproká mřížka a Fourierova transformace mřížkové funkce

C. Kinematická teorie difrakce

12. Nekonečná krystalová mřížka a její Fourierova transformace. Strukturní faktor
13. Konečná krystalová mřížka a její Fourierova transformace. Mřížková a tvarová amplituda
14. Podmínky pro směry hlavních difrakčních maxim při difrakci na mřížkách. Laueovy rovnice, Braggova rovnice.

1 Definice. Fundamentální věta

Pro $\vec{x}, \vec{X} \in E_N$ a reálné nenulové konstanty A, B, k vázané podmínkou

$$AB = \frac{|k|}{2\pi} \quad (1)$$

definujeme:

$$\begin{aligned} \text{FT}\{f(\vec{x})\} &= A^N \int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{x}) \exp(-ik\vec{X} \cdot \vec{x}) d^N \vec{x}, \\ \text{FT}^{-1}\{F(\vec{X})\} &= B^N \int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} F(\vec{X}) \exp(ik\vec{X} \cdot \vec{x}) d^N \vec{X}. \end{aligned}$$

Podmínka (1) vyplývá z fundamentální věty

$$\text{FT}^{-1}\{\text{FT}\{f(\vec{x})\}\} = \text{FT}\{\text{FT}^{-1}\{f(\vec{x})\}\} = f(\vec{x})$$

a dovoluje nazývat funkce $f(\vec{x})$ a $F(\vec{X})$ dvojicí funkcí souvisejících spolu Fourierovou transformací ve smyslu

$$F(\vec{X}) = \text{FT}\{f(\vec{x})\}, \quad f(\vec{x}) = \text{FT}^{-1}\{F(\vec{X})\}.$$

2 Význam Fourierovy transformace v teorii difrakce

Fourierova transformace v jistém smyslu charakterizuje směrovou závislost rozptylu kolimovaného svazku záření na zkoumaném objektu. Proměnná $\vec{X}$ mívá význam rozdílu $\vec{X} = \vec{n} - \vec{n}_0$ jednotkových vektorů ve směru rozptýleného ($\vec{n}$) a dopadajícího ($\vec{n}_0$) záření (nebo je tomuto rozdílu úměrná), takže platí $|\vec{X}| = 2 \sin \vartheta$, kde 2ϑ je úhel mezi vektory $\vec{n}$ a $\vec{n}_0$.

3 Fourierova transformace ve sférických souřadnicích a atomový faktor

Fourierovu transformaci sféricky symetrických funkcí $f_0(r)$ a $F_0(R)$ v E_3 lze transformací do sférických souřadnic a integrací podle úhlových proměnných vyjádřit ve tvaru

$$\begin{aligned} F_0(R) &= A^3 4\pi \int_0^\infty r^2 f_0(r) \frac{\sin(krR)}{krR} dr, \\ f_0(r) &= B^3 4\pi \int_0^\infty R^2 F_0(R) \frac{\sin(krR)}{krR} dR, \end{aligned}$$

kde $r = |\vec{x}|$, $R = |\vec{X}|$.

Atomový faktor pro rentgenové záření

$$f_X \left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda} \right) = 4\pi \int_0^\infty r^2 p(r) \frac{\sin(4\pi \frac{\sin \vartheta}{\lambda} r)}{4\pi \frac{\sin \vartheta}{\lambda} r} dr,$$

kde $p(r)$ je časová střední hodnota hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronu, má v tomto smyslu tvar Fourierovy transformace při volbě $A = B = 1$, $|k| = 2\pi$ a z toho vyplývající interpretaci $|\vec{X}| = R = \frac{|\vec{n} - \vec{n}_0|}{\lambda} = \frac{2 \sin \vartheta}{\lambda}$.

4 Linearita Fourierovy transformace a Babinetův „princip“

Linearita:

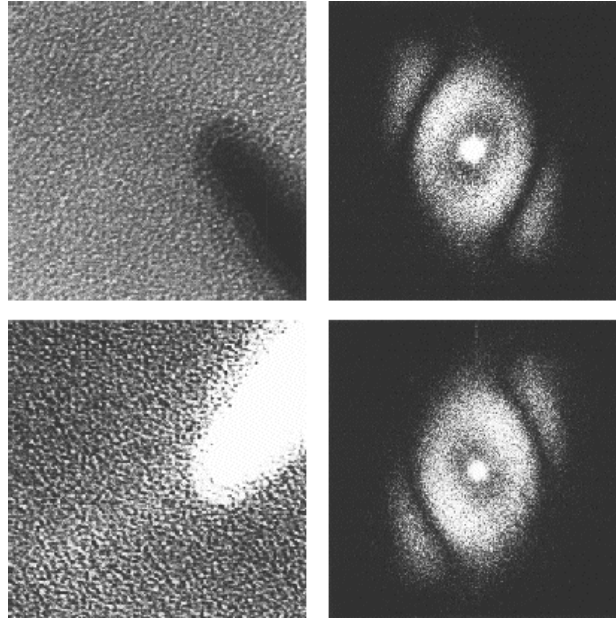
$$\text{FT} \left\{ \sum_j \alpha_j f_j(\vec{x}) \right\} = \sum_j \alpha_j \text{FT} \{ f_j(\vec{x}) \}.$$

Komplementární objekty $f_1(\vec{x})$, $f_2(\vec{x})$:

$$\begin{aligned}\alpha_1 f_1(\vec{x}) + \alpha_2 f_2(\vec{x}) &= \text{const.} \\ \alpha_1 F_1(\vec{X}) + \alpha_2 F_2(\vec{X}) &= \frac{\text{const.}}{B^N} \delta(\vec{X}).\end{aligned}$$

Pro $\vec{X} \neq \vec{0}$ je

$$\begin{aligned}F_1(\vec{X}) &= -\frac{\alpha_2}{\alpha_1} F_2(\vec{X}), \\ |F_1(\vec{X})|^2 &= \left| \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right|^2 |F_2(\vec{X})|^2 \quad - \text{Babinetův princip (obr. 1).}\end{aligned}$$



Obrázek 1: Ilustrace Babinetova principu: Fraunhoferova difrakce na pozitivu a negativu rozostřeného astigmatického elektronově mikroskopického snímku uhlíkové blány.

5 Konvoluce a Fourierova transformace konvoluce. Korelace, autokorelace

Konvoluce:

$$f(\vec{x}) = f_1(\vec{x}) * f_2(\vec{x}) = \int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} f_1(\vec{y}) f_2(\vec{x} - \vec{y}) d^N \vec{y}.$$

Fourierova transformace konvoluce a Fourierova transformace součinu:

(i)

$$\text{FT}\{f_1(\vec{x}) * f_2(\vec{x})\} = \frac{1}{A^N} F_1(\vec{X}) F_2(\vec{X})$$

a tedy

$$\text{FT}^{-1}\{F_1(\vec{X}) F_2(\vec{X})\} = A^N f_1(\vec{x}) * f_2(\vec{x}).$$

(ii)

$$\text{FT}\{f_1(\vec{x}) f_2(\vec{x})\} = B^N F_1(\vec{X}) * F_2(\vec{X})$$

a tedy

$$\text{FT}^{-1}\{F_1(\vec{X}) * F_2(\vec{X})\} = \frac{1}{B^N} f_1(\vec{x}) f_2(\vec{x}).$$

Korelace:

$$\begin{aligned} f(\vec{x}) &= f_1(\vec{x}) \star f_2(\vec{x}) = \int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} f_1^*(\vec{y}) f_2(\vec{y} + \vec{x}) d^N \vec{y} = \\ &= f_1^*(-\vec{x}) * f_2(\vec{x}). \end{aligned}$$

6 Věta o Fourierově transformaci funkcí, které lze na sebe transformovat lineární regulární transformací souřadnic

$\vec{x}$, $\vec{x}_0$ – sloupcové matice, $\mathbf{M}$ – regulární matice, $\vec{X}$ – řádková matice

Je-li

$$f(\vec{x}) = f_0(\mathbf{M}(\vec{x} - \vec{x}_0)),$$

je

$$F(\vec{X}) = |\det \mathbf{M}^{-1}| \exp(-ik \vec{X} \cdot \vec{x}_0) F_0(\vec{X} \mathbf{M}^{-1}).$$

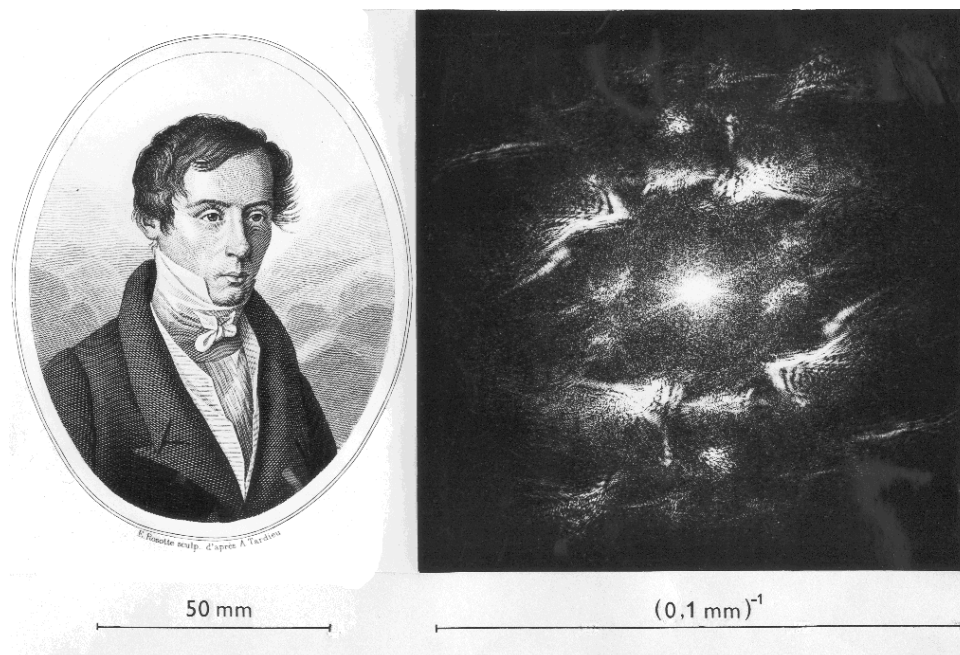
Zvláštní případy:

$\mathbf{M} = \mathbf{I}$, $\vec{x}_0 \neq \vec{0}$ – translace,

$\mathbf{M} = (\mathbf{M}^{-1})^T$ (ortogonální matice), $\vec{x} = \vec{0}$ – rotace resp. zrcadlení.

7 Středová symetrie čtverce modulu Fourierovy transformace a Friedelův zákon

$$\begin{aligned} f(\vec{x}) = f^*(\vec{x}) &\iff F(\vec{X}) = F^*(-\vec{X}) \\ f(\vec{x}) = f^*(\vec{x}) &\implies F(\vec{X})F^*(\vec{X}) = F^*(-\vec{X})F(-\vec{X}) \quad - \text{ Friedelův zákon (obr. 2)} \end{aligned}$$



Obrázek 2: Ilustrace Friedelova zákona: Fresnelův portrét zdobící titulní stránku jeho sebraných spisů (*Œuvres complètes d'Augustin Fresnel, tome 1*. Imprimerie impériale, Paris 1866) a Fraunhoferova difrakce z negativu portrétní perokresby. Portrét nemá středovou symetrii, má však reálnou funkci propustnosti. V důsledku toho má difrakční obrazec středovou symetrii.

8 Fourierova transformace součtu $f(\vec{x}) = \sum_{j=1}^n f_0(\vec{x} - \vec{x}^j)$ a fraunhoferovská difrakce na soustavě identických stejně orientovaných objektů

Fourierova transformace translace:

$$\text{FT}\{f(\vec{x} - \vec{x}^0)\} = \exp(-ik\vec{X} \cdot \vec{x}^0) \text{FT}\{f(\vec{x})\}.$$

Identické objekty:

$$\begin{aligned} f(\vec{x}) = \sum_{j=1}^n f_0(\vec{x} - \vec{x}^j) &= f_0(\vec{x}) * \sum_{j=1}^n \delta(\vec{x} - \vec{x}^j). \\ \text{FT} \left\{ \sum_{j=1}^n f_0(\vec{x} - \vec{x}^j) \right\} &= \text{FT}\{f_0(\vec{x})\} \sum_{j=1}^n \exp(-ik\vec{X} \cdot \vec{x}^j). \end{aligned}$$

Obecné vlastnosti součtu $S(\vec{X}; n) = \sum_{j=1}^n \exp(-ik\vec{X} \cdot \vec{x}^j)$:

(i)

$$\max |S(\vec{X}; n)| = S(\vec{0}; n) = n.$$

(ii)

$$\nabla_{\vec{X}} |S(\vec{X} = \vec{0}, n)| = \vec{0}.$$

(iii)

$$\begin{aligned} \langle S(\vec{X}; n) \rangle &= 0, & \text{když } \vec{x}^j \neq \vec{0}, j = 1, \dots, n, \\ &= 1, & \text{když pro některé } j \text{ je } \vec{x}^j = \vec{0}. \end{aligned}$$

(iv)

$$\langle |S(\vec{X}; n)|^2 \rangle = n.$$

9 Mřížková funkce

$$f(\vec{x}) = \sum_{\vec{n} \in \text{inf}} \delta(\vec{x} - \vec{x}_{\vec{n}}) = \sum_{\vec{n} \in \text{inf}} \delta(\vec{x} - n_1 \vec{a}_1 - \dots - n_N \vec{a}_N) \quad - \text{ mřížková funkce.}$$

Význam symbolů: $\vec{a}_r$, $r = 1, 2, \dots, N$, jsou bazální vektory mřížky, $\vec{n}(n_1, n_2, \dots, n_N)$ je multiindex, $\vec{x}_{\vec{n}} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + \dots + n_N \vec{a}_N$ je mřížkový vektor. Symbol $\vec{n} \in \text{inf}$ vyjadřuje, že čísla n_r nabývají všech celočíselných hodnot a že jde o N -násobnou nekonečnou řadu.

$$\det \mathbf{G} = \begin{vmatrix} \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1 & \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 & \cdots & \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_N \\ \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_1 & \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2 & \cdots & \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_N \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vec{a}_N \cdot \vec{a}_1 & \vec{a}_N \cdot \vec{a}_2 & \cdots & \vec{a}_N \cdot \vec{a}_N \end{vmatrix} \quad - \text{ Gramův determinant,}$$

$$V_U = [\det \mathbf{G}]^{1/2} \quad - \text{ objem elementární buňky.}$$

10 Algebraická definice reciproké mřížky

Definice bazálních vektorů $\vec{a}_s^+$ reciproké mřížky:

$$\vec{a}_r \cdot \vec{a}_s^+ = \delta_{rs}, \quad r, s = 1, 2, \dots, N.$$

Explicitní vyjádření bazálních vektorů $\vec{a}_s^+$ reciproké mřížky prostřednictvím bazálních vektorů $\vec{a}_r$ mřížky:

$$\vec{a}_s^+ = \frac{\det \vec{\mathbf{G}}_s}{\det \mathbf{G}}, \quad s = 1, 2, \dots, N,$$

kde $\det \vec{\mathbf{G}}_s$ je determinant vzniklý nahrazením prvků s -tého řádku Gramova determinantu bazálními vektory $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \dots, \vec{a}_N$ mřížky.

11 Reciproká mřížka a Fourierova transformace mřížkové funkce

$$\vec{X}_{\vec{h}} = h_1 \vec{a}_1^+ + h_2 \vec{a}_2^+ + \dots + h_N \vec{a}_N^+ \quad - \quad \text{mřížkový vektor reciproké mřížky.}$$

$$\text{FT} \left\{ \sum_{\vec{n} \in \text{inf}} \delta(\vec{x} - n_1 \vec{a}_1 - \dots - n_N \vec{a}_N) \right\} = \frac{1}{B^N} \frac{1}{V_U} \sum_{\vec{h} \in \text{inf}} \delta \left(\vec{X} - \frac{2\pi}{k} (h_1 \vec{a}_1^+ + \dots + h_N \vec{a}_N^+) \right),$$

tj.

$$\text{FT} \left\{ \sum_{\vec{n} \in \text{inf}} \delta(\vec{x} - \vec{x}_{\vec{n}}) \right\} = \frac{1}{B^N} \frac{1}{V_U} \sum_{\vec{h} \in \text{inf}} \delta \left(\vec{X} - \frac{2\pi}{k} \vec{X}_{\vec{h}} \right).$$

Důkaz není jednoduchý!

12 Nekonečná krystalová mřížka a její Fourierova transformace. Strukturní faktor

$f_U(\vec{x})$ – charakterizuje elementární buňku, $F_U(\vec{X}) = \text{FT}\{f_U(\vec{x})\}$.

Nekonečná krystalová mřížka:

$$f(\vec{x}) = f_U(\vec{x}) * \sum_{\vec{n} \in \text{inf}} \delta(\vec{x} - \vec{x}_{\vec{n}}).$$

Její Fourierova transformace:

$$\begin{aligned} F(\vec{X}) &= \left(\frac{2\pi}{|k|} \right)^N \frac{1}{V_U} F_U(\vec{X}) \sum_{\vec{h} \in \text{inf}} \delta \left(\vec{X} - \frac{2\pi}{k} \vec{X}_{\vec{h}} \right) = \\ &= \left(\frac{2\pi}{|k|} \right)^N \frac{1}{V_U} \sum_{\vec{h} \in \text{inf}} F_U \left(\frac{2\pi}{k} \vec{X}_{\vec{h}} \right) \delta \left(\vec{X} - \frac{2\pi}{k} \vec{X}_{\vec{h}} \right). \end{aligned}$$

$$F_U \left(\frac{2\pi}{k} \vec{X}_{\vec{h}} \right) \quad - \quad \text{strukturní amplituda,}$$

$$\left| F_U \left(\frac{2\pi}{k} \vec{X}_{\vec{h}} \right) \right|^2 \quad - \quad \text{strukturní faktor.}$$

Fourierova řada krystalové mřížky:

$$f(\vec{x}) = \frac{1}{A^N V_U} \sum_{\vec{h} \in \text{inf}} F_U \left(\frac{2\pi}{k} \vec{X}_{\vec{h}} \right) \exp \left(2\pi i \vec{X}_{\vec{h}} \cdot \vec{x} \right).$$

13 Konečná krystalová mřížka a její Fourierova transformace. Mřížková a tvarová amplituda

Laue:

$$f(\vec{x}) = f_U(\vec{x}) * \sum_{\vec{n} \in V} \delta(\vec{x} - \vec{x}_{\vec{n}}).$$

Symbol $\vec{n} \in V$ vyjadřuje, že součet tvoří konečný počet sčítanců, v nichž koncový bod mřížkového vektoru $\vec{x}_{\vec{n}}$ patří do oblasti V (objem krystalu).

$$F(\vec{X}) = F_U(\vec{X}) G(\vec{X}),$$

kde

$$G(\vec{X}) = \sum_{\vec{n} \in V} \exp(-ik\vec{X} \cdot \vec{x}_{\vec{n}}) \quad - \quad \text{mřížková amplituda (periodická funkce, speciální případ součtu } S(\vec{X}; n) \text{ z kap. 8)}$$

$$\max |G(\vec{X})| = G \left(\frac{2\pi}{k} \vec{X}_{\vec{h}} \right) = \frac{V}{V_U}. \quad (2)$$

Ewald:

$$f(\vec{x}) = f_U(\vec{x}) * \sum_{\vec{n} \in \text{inf}} \delta(\vec{x} - \vec{x}_{\vec{n}}) s(\vec{x}), \quad (3)$$

$$F(\vec{X}) = F_U(\vec{X}) \sum_{\vec{h} \in \text{inf}} \delta\left(\vec{X} - \frac{2\pi}{k} \vec{X}_{\vec{h}}\right) * G_1(\vec{X}) \quad (4)$$

(viz obr. 3 a 4), kde

$$\begin{aligned} s(\vec{x}) &= 1, \quad \text{kdýž } \vec{x} \in V \\ s(\vec{x}) &= 0, \quad \text{kdýž } \vec{x} \notin V \end{aligned} \quad - \quad \text{tvarová funkce,}$$

$$G_1(\vec{X}) = \frac{1}{A^N V_U} \text{FT}\{s(\vec{x})\} \quad - \quad \text{tvarová amplituda,}$$

$$G_1(\vec{0}) = \frac{V}{V_U}.$$

14 Podmínky pro směry hlavních difrakčních maxim při difrakci na mřížkách. Laueovy rovnice, Braggova rovnice.

Difrakční maxima jsou ve směrech $\vec{n}_{\vec{h}}$, pro něž je maximální velikost mřížkové amplitudy $|G(\vec{X})|$ (viz (2)):

$$\vec{n}_{\vec{h}} - \vec{n}_0 = \frac{2\pi}{k} \vec{X}_{\vec{h}}.$$

Při $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ tomu odpovídá

$$\frac{\vec{n}_{\vec{h}} - \vec{n}_0}{\lambda} = \vec{X}_{\vec{h}}. \quad (5)$$

Skalárním násobením (5) vektory $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ se získávají Laueovy rovnice:

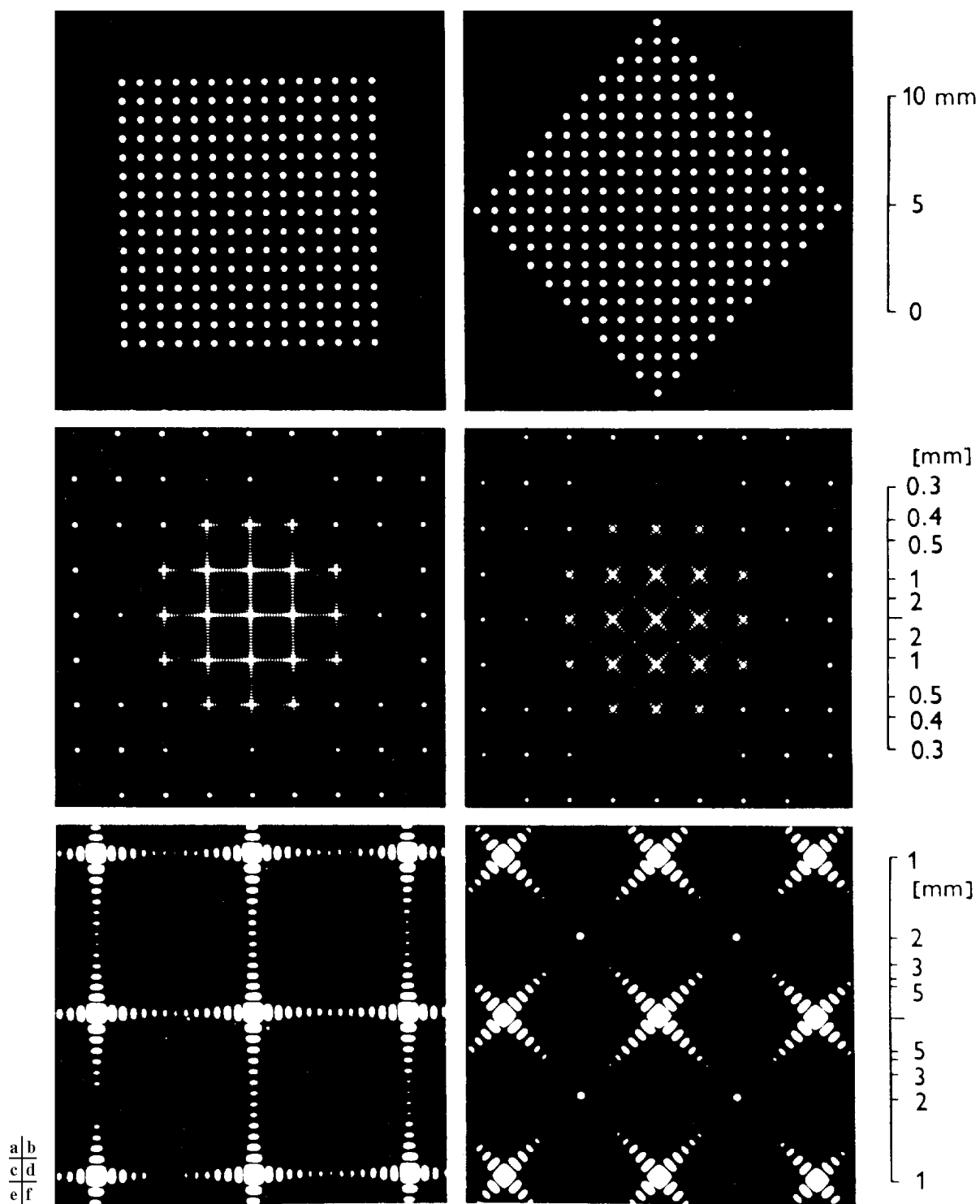
$$\begin{aligned} (\vec{n}_{\vec{h}} - \vec{n}_0) \cdot \vec{a}_1 &= h_1 \lambda, & \cos \alpha_1 - \cos \alpha_{01} &= \frac{h_1 \lambda}{a_1}, \\ (\vec{n}_{\vec{h}} - \vec{n}_0) \cdot \vec{a}_2 &= h_2 \lambda, & \text{tj. } \cos \alpha_2 - \cos \alpha_{02} &= \frac{h_2 \lambda}{a_2}, \\ (\vec{n}_{\vec{h}} - \vec{n}_0) \cdot \vec{a}_3 &= h_3 \lambda, & \cos \alpha_3 - \cos \alpha_{03} &= \frac{h_3 \lambda}{a_3}. \end{aligned}$$

Porovnáním velikostí vektorů na obou stranách (5) se získá Braggova rovnice:

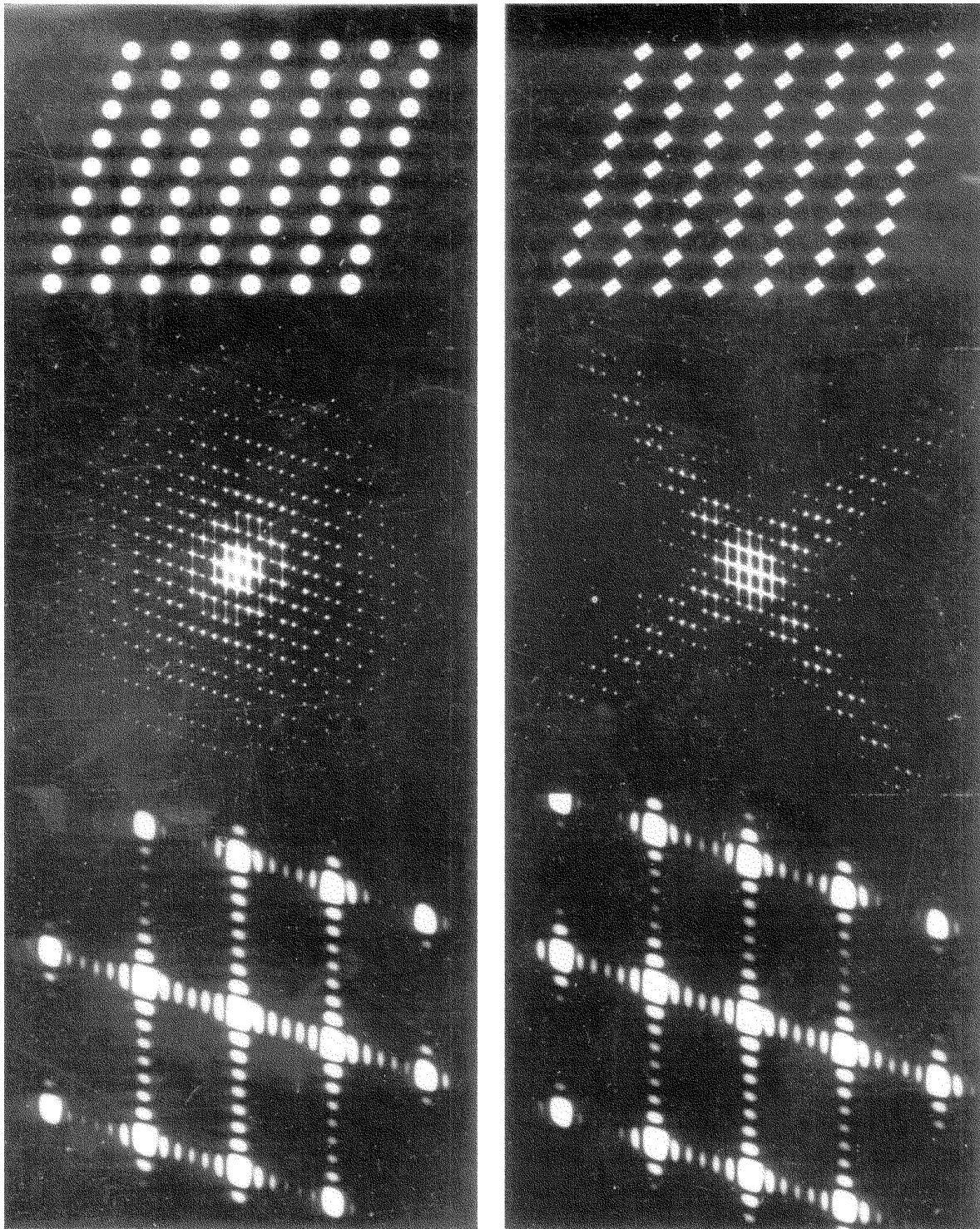
$$\lambda = 2d_{h_1 h_2 h_3} \sin \vartheta,$$

neboť

$$|\vec{n}_{\vec{h}} - \vec{n}_0| = 2 \sin \vartheta, \quad d_{\vec{h}} = \frac{1}{X_{\vec{h}}}.$$



Obrázek 3: Ilustrace vztahů (3) a (4): Vliv vnějšího tvaru konečné mřížky na tvar difrakčních stop. (a),(b) — dvojrozměrné mřížky s touž strukturou (čtverečnou), avšak s různými vnějšími okraji. Obě mřížky se tedy liší pouze tvarovou funkcí $s(\vec{x})$. (c), (e) a (d), (f) — Fraunhoferova difrakce z (a) a (b): (c),(d) — celá střední část difrakčního obrazce, (e), (f) — detail ukazující tvar difrakčních stop. Difrakční obrazce v pravém a levém sloupci se liší pouze tvarovou amplitudou $G_1(\vec{X})$.



Obrázek 4: Ilustrace vztahů (3) a (4): Fraunhoferova difrakce na dvojrozměrné mřížce. V horní části obrázku je táž dvojrozměrná mřížka tvořená jednou kruhovými jednou obdélníkovými otvory. Obě mřížky se tedy liší pouze motivem $f_U(\vec{x})$. Ve střední části obrázku jsou celé Fraunhoferovy difrakční obrazce těchto mřížek. Difrakční obrazce se liší pouze funkcí $F_U(\vec{X})$ a ukazují, že difrakční obrazec jako celek je vymezen tvarem odpovídajícím difrakci na motivu vytvářejícím mřížku (rotačně symetrický Airyho difrakční obrazec představuje difrakci na kruhovém otvoru, kříž s rameny kolnými na strany obdélníků představuje difrakci na obdélníkovém otvoru). V dolní části obrázku je zvětšená centrální část difrakčního obrazce. Různost funkcí $F_U(\vec{X})$ se neprojevuje. Hlavní maxima tvoří reciprokou mřížku k původní mřížce.