

III. dio
Difrakcija.

IV. Difrakcija

1. X-zračenje

Nakon što smo stekli uvid u pojmove kao što su kristalna rešetka i ravnina, primitivna ćelija i primitivni vektori, itd., napokon možemo započeti proučavanje metoda koje služe za određivanje strukture realnih kristala. Iako postoji mnoštvo takvih metoda, mi ćemo se zadržati na difrakciji X-zračenjem. Na početku je bitno prisjetiti se na koji način X-zračenje interagira s materijalima. Energije X-zračenja kreću se u rasponu od 124 eV do 124 keV, što znači da je jedan od mogućih načina interakcije s materijalom fotoelektrični efekt gdje elektron potpuno apsorbira upadni foton. Ako je izbijeni elektron popunjavao orbitalu u unutrašnjosti atoma onda atomi u višim stanjima popunjavaju nastalu šupljinu u atomu i emitiraju zračenje dobro definirane valne duljine (fluorescencija). Još jedan način interakcije X-zračenja s materijalom je Comptonov efekt, tj. neelastično raspršenje upadnog fotona na elektronu (slobodnom ili slabo vezanom elektronu). Ovdje kažemo da se radi o neelastičnom raspršenju jer izlazni foton ima manju energiju od upadnog, no ukupna energija je i dalje očuvana (razlika energije upadnog i izlaznog fotona je predana elektronu). Treba naglasiti da su energije jednog fotona u X zrakama premale da bi došlo do stvaranja pozitron-elektron parova prilikom interakcije s materijalom (minimalna potrebna energija za stvaranje parova je $E = 2mc^2 \approx 1.02 \text{ MeV}$, gdje je m masa elektrona, odnosno pozitrona). I na kraju, još jedan način interakcije, koji je najbitniji (za proučavanje strukture materijala difrakcijom) je elastično raspršenje upadnog fotona na elektronu. U tom kontekstu fotone možemo shvatiti kao elektromagnetski val koji perturbira elektrone na način da oni emitiraju vlastiti sferni elektromagnetski val. Možemo pretpostaviti da je elastično raspršenje jednako vjerojatno za slobodne, slabo vezane i jako vezane elektrone, što znači da vjerojatnost elastičnog raspršenja na nekom malom volumenu kristala ovisi o elektronskoj gustoći u tom volumenu. Očito se upadna X-zraka neće kompletno elastično raspršiti već na samoj površini kristala. Zapravo, u elastičnom raspršenju sudjeluje tipično 1000 do 100000 kristalnih ravnina. Upravo je to razlog zašto možemo dobiti uvid u kristalnu strukturu, jer to osigurava da sferni valovi koje emitiraju pojedini elektroni konstruktivno interferiraju samo u nekim određenim smjerovima. Detektiranjem svih kuteva od upadne zrake na kojima se javlja difraktirana zraka se onda može rekonstruirati kristalna struktura. Sada je i jasno zašto je baš X-zračenje pogodno za istraživanje strukture kristala. Naime, valne duljine X-zračenja koje se koriste u difrakciji su reda 1 Å (kažemo "1 Angström", što odgovara 10^{-10} m), što je upravo red veličine udaljenosti između ravnina u kristalu, čime se postiže jasno vidljiv difrakcijski uzorak. Optičke zrake ne mogu postići razlučivost na tim skalama, dok γ -zrake imaju još veću razlučivost, no to znači da će se razni difrakcijski kutevi naći jako blizu jedni drugima što nije baš najpoželjnije jer onda i detektor mora imati veliku kutnu razlučivost. Osim toga X-zrake je mnogo lakše proizvesti i manje su opasne od γ -zračenja. Još od difrakcijskih metoda je bitno istaknuti elektronsku i neutronske difrakciju. Kod elektronske difrakcije upadna zraka je sačinjena od elektrona (kao što i samo ime kaže). S obzirom da su to nabijene čestice, one za razliku od X-zračenja jako interagiraju s materijalom i ne prodiru duboko ispod površine materijala. Takva metoda je pogodna za jako male uzorke (manje od 0.1 mm u svim smjerovima) gdje difrakcija X-zračenjem ne daje nužno dobre rezultate. Što se tiče neutronske difrakcije, s obzirom na neutralnost upadnih čestica, interakcija s materijalom je slabija nego kod elektronskih zraka i većinski je ograničena na interakcije s jezgrama atoma u kristalu. Jedna od velikih prednosti neutronske difrakcije je što se njom može promatrati i magnetska struktura materijala jer neutroni posjeduju magnetski moment i samim time osjećaju utjecaj magnetskog uređenja u kristalu (ako takvo postoji u danom uzorku). No, veliki nedostatak te metode je potreba za neutronske izvorima visokih intenziteta koji su dostupni tek u nekolicini postrojenja u Europi.

2. Recipročna rešetka

Nakon kratkog uvoda polako ćemo ući u problematiku rješavanja kristalne strukture XRD-om (X-ray diffraction). Prvi bitan pojam koji je potrebno definirati je recipročna rešetka. S obzirom da je kristalna rešetka skup čvorova u kojem svaki od njih ima jednako okruženje, vrijedi da su sva lokalna svojstva kristala (npr. elektronska gustoća, spinska gustoća, itd.) invarijantna na translacije za vektor koji ima početak i kraj u bilo koja dva različita čvora rešetke. Ti vektori se nazivaju vektorima translacije i njih smo već definirali u potpoglavlju III.1. Svaki vektor translacije se može zapisati kao $\vec{T} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3$, gdje je $u_1, u_2, u_3 \in \mathbb{Z}$ i $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ su primitivni vektori kristalne rešetke. Dakle, možemo napisati da za elektronsku gustoću $n(\vec{r})$ vrijedi:

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r}). \quad (\text{IV.2.1})$$

Uzmimo radi jednostavnosti prvo 1D slučaj gdje vrijedi $n(x + a) = n(x)$. Onda je očito da možemo napisati $n(x)$ u obliku:

$$n(x) = n_0 + \sum_{p>0} [C_p \cos(2\pi p x/a) + S_p \sin(2\pi p x/a)], \quad (\text{IV.2.2})$$

gdje su p pozitivni cijeli brojevi, a C_p i S_p realni koeficijenti. Vidimo da ovakav raspis automatski zadovoljava danu periodičnost elektronske gustoće. No, malo pogodniji zapis je dan sa:

$$n(x) = \sum_p n_p \exp(i2\pi p x/a), \quad (\text{IV.2.3})$$

gdje sad suma ide po svim cijelim brojevima, i n_p su kompleksni koeficijenti. Uspoređivanjem (IV.2.3) sa (IV.2.2) vidimo da vrijedi (uspoređivanjem koeficijenata uz pojedine članove):

$$n_p + n_{-p} = C_p, \quad i(n_p - n_{-p}) = S_p. \quad (\text{IV.2.4})$$

S obzirom da su C_p i S_p realni (IV.2.4) zahtijeva da je realni dio n_p i n_{-p} jednak, a da su im imaginarni dijelovi suprotni, tj. $n_p = n_{-p}^*$. To onda ujedno i osigurava da je elektronska gustoća realna funkcija. Ovakav razvoj nam je već otprije poznat, radi se o Fourierovom razvoju. Ekstenzijom na tri dimenzije slijedi da je:

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}), \quad (\text{IV.2.5})$$

gdje sada suma ide po vektorima $\vec{G}$. Kao i kod (IV.2.3) gdje suma ide samo po cijelim brojevima, tako i za $\vec{G}$ -ove iz (IV.2.5) postoji određena restrikcija zbog periodičnosti $n(\vec{r})$. Ubacivanjem u (IV.2.1) slijedi:

$$\sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \exp[i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{T})] = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}), \quad (\text{IV.2.6})$$

tj. rastavljanjem zbroja u eksponencijalnoj funkciji na umnožak dobivamo:

$$\sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \cdot \exp(i\vec{G} \cdot \vec{T}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}). \quad (\text{IV.2.7})$$

S obzirom da (IV.2.7) mora vrijediti za bilo koji $\vec{r}$ slijedi da je:

$$\exp(i\vec{G} \cdot \vec{T}) = 1, \quad \forall \vec{G}, \vec{T}. \quad (\text{IV.2.8})$$

Dakle, ovo je uvjet koji skup vektora $\vec{G}$ mora zadovoljavati da je ispunjen uvjet periodičnosti elektronske gustoće u rešetki. Vektori translacije $\vec{T}$ žive u realnom prostoru i imaju dimenziju $[\vec{T}] = m$, iz čega odmah vidimo da vrijedi $[\vec{G}] = m^{-1}$ jer argument eksponencijalne funkcije mora biti bezdimenzionalan. Kažemo da $\vec{G}$ žive u

recipročnom prostoru. Svaki vektor $\vec{G}$ u recipročnom prostoru se može zapisati kao $\vec{G} = v_1 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3$, gdje su $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ baza tog prostora. Dakle, imamo slobodu odabira skupa vektora $\{b_i\}$ sve dok su sva tri linearno nezavisna. Pogodan je odabir koji zadovoljava $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ čime se ujedno osigurava i linearna nezavisnost. Npr. ako pretpostavimo da $\{b_i\}$ nisu linearno nezavisni, tj. da postoje m, n takvi da je $\vec{b}_3 = m\vec{b}_1 + n\vec{b}_2$ onda skalrnim množenjem sa $\vec{a}_3$ slijedi $2\pi = 0$. Uglavnom, slijedi da vektore $\{\vec{b}_i\}$ možemo zapisati kao:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}. \quad (\text{IV.2.9})$$

Uvrštavanjem $\vec{G}$ i $\vec{T}$ u (IV.2.8) slijedi da mora vrijediti:

$$(v_1 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3) \cdot (u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3) = 2\pi n, \quad n \in \mathbb{Z}, \quad (\text{IV.2.10})$$

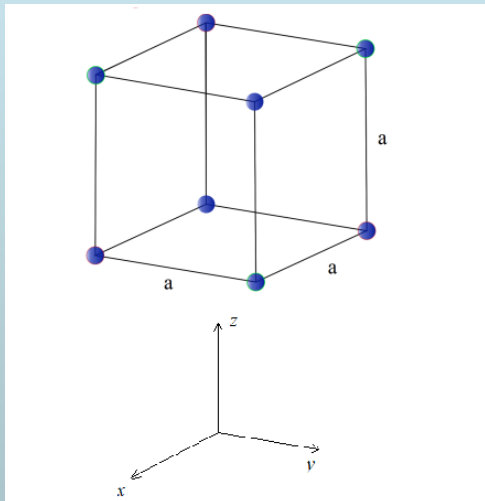
što se korištenjem $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ svodi na:

$$u_1 v_1 + u_2 v_2 + u_3 v_3 = n. \quad (\text{IV.2.11})$$

Očito je da v_1, v_2, v_3 moraju biti cjelobrojni. Pretpostavimo da jedan od njih nije cjelobrojan, npr. v_1 i neka je ispunjen uvjet (IV.2.11). S obzirom da (IV.2.8) vrijedi za bilo koji $\vec{T}$, onda vrijedi i za $T = (u_1 + 1)\vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3$. No, tada slijedi da $(u_1 + 1)v_1 + u_2 v_2 + u_3 v_3$ mora također biti cijeli broj, što znači da v_1 mora biti cijeli broj, a to je suprotno početnoj pretpostavci. Dakle, zaključak je da su svi dopušteni $\vec{G}$ takvi da je $\vec{G} = v_1 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3$, gdje su $v_1, v_2, v_3 \in \mathbb{Z}$. Očito je da vektori $\vec{G}$ imaju istu strukturu kao i vektori $\vec{T}$, no razlika je da žive u recipročnom prostoru, tj. kažemo da tvore recipročnu rešetku. Pogledajmo par primjera.

Primjer IV.2.1

Odredite recipročne vektore obične kubne rešetke.



Prvo trebamo pronaći primitivne vektore obične kubne rešetke: $\vec{a}_1 = a\hat{x}$, $\vec{a}_2 = a\hat{y}$, $\vec{a}_3 = a\hat{z}$. Koriisteći izraze za vektore $\{\vec{b}_i\}$ dobivamo:

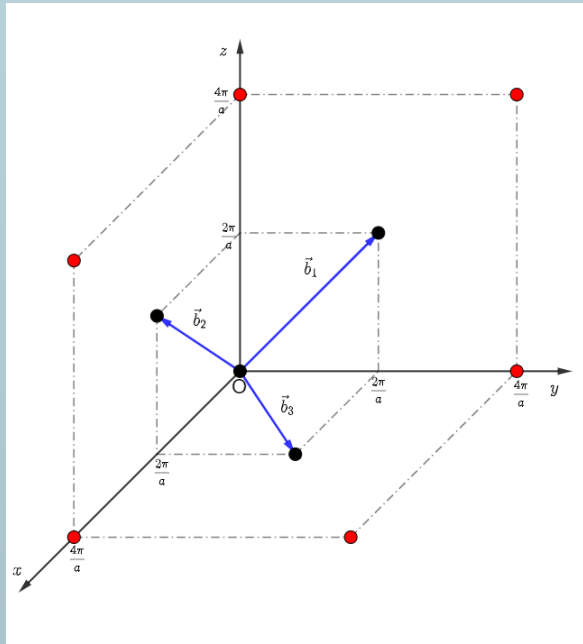
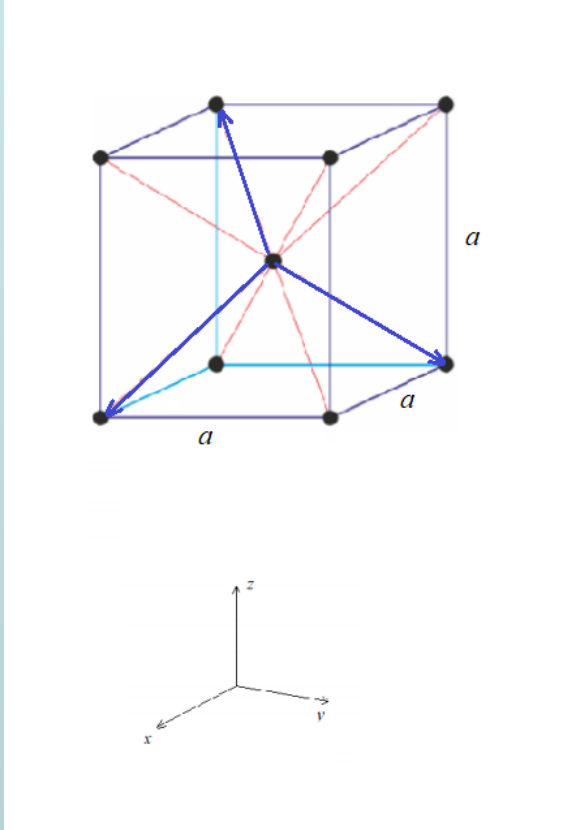
$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} = 2\pi \frac{a^2 \hat{x}}{a^3} = \frac{2\pi}{a} \hat{x}. \quad (\text{IV.2.12})$$

Analogno je $\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{y}$ i $\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \hat{z}$.

Zaključujemo da je recipročna rešetka obične kubne rešetke također obična kubna jer primitivni vektori recipročne rešetke $\{\vec{b}_i\}$ međusobno zatvaraju kuteve od 90° i svi su jednake duljine.

Primjer IV.2.2

Odredite recipročne vektore BCC rešetke.



Opet prvo tražimo PRIMITIVNE vektore BCC rešetke. To su oni prikazani plavo na gornjoj slici i dani su sa:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} - \hat{y} - \hat{z}), \quad (\text{IV.2.13})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(-\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}), \quad (\text{IV.2.14})$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(-\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}). \quad (\text{IV.2.15})$$

Sada možemo izračunati jedan od primitivnih vektora recipročne rešetke, npr $\vec{b}_1$:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad (\text{IV.2.16})$$

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\frac{a^2}{4}(2\hat{z} + 2\hat{y})}{\frac{a^3}{8}(\hat{x} - \hat{y} - \hat{z}) \cdot (2\hat{z} + 2\hat{y})}, \quad (\text{IV.2.17})$$

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{4(\hat{y} + \hat{z})}{-4a} = -\frac{2\pi}{a}(\hat{y} + \hat{z}). \quad (\text{IV.2.18})$$

Analogno se može pokazati da su preostala dva primitivna vektora recipročne rešetke:

$$\vec{b}_2 = -\frac{2\pi}{a}(\hat{z} + \hat{x}), \quad \vec{b}_3 = -\frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y}). \quad (\text{IV.2.19})$$

Naravno, ”-” predznake u izrazima za primitivne vektore recipročne rešetke možemo zanemariti. Grafički prikaz tih primitivnih vektora dan je na donjoj slici. Crvene točke na slici su one čiji je radijvektor moguće zapisati kao linearnu kombinaciju vektora $\{\vec{b}_i\}$ s cjelobrojnim koeficijentima. Naravno, njih ima beskonačno mnogo, no iz ovog prikaza je već odmah vidljivo da je recipročna rešetka FCC duljine brida $4\pi/a$.

Zadatak IV.2.1

Odredi recipročnu rešetku FCC rešetke. Nacrtaj primitivne vektore u koordinatnom sustavu i još neke od čvorova kao bi struktura recipročne rešetke bila jasnija. Isto to ponovi za heksagonsku rešetku i utvrdi kojeg tipa je recipročna rešetka heksagonske rešetke.

Postoji jednostavna veza između volumena primitivne ćelije recipročne rešetke i primitivne ćelije njezine pripadne "realne" rešetke. Volumen primitivne ćelije recipročne ćelije je dan sa:

$$V_{rc} = |\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)| = (2\pi)^3 \left| \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \cdot \left(\frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)} \times \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)} \right) \right|. \quad (\text{IV.2.20})$$

Vidimo da je svaki od nazivnika (do na predznak) jednak volumenu primitivne ćelije realne rešetke, pa slijedi:

$$V_{rc} = \frac{(2\pi)^3}{V_c^3} |(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot [(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \times (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)]|. \quad (\text{IV.2.21})$$

Korištenjem identiteta $(\vec{b} \times \vec{a}) \times (\vec{a} \times \vec{c}) = [\vec{c} \cdot (\vec{b} \times \vec{a})] \vec{a}$ slijedi:

$$V_{rc} = \frac{(2\pi)^3}{V_c^3} |(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot [\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)] \vec{a}_1|. \quad (\text{IV.2.22})$$

Jasno je vidljivo da je izraz u apsolutnoj vrijednosti do na predznak jednak V_c^2 pa konačno slijedi:

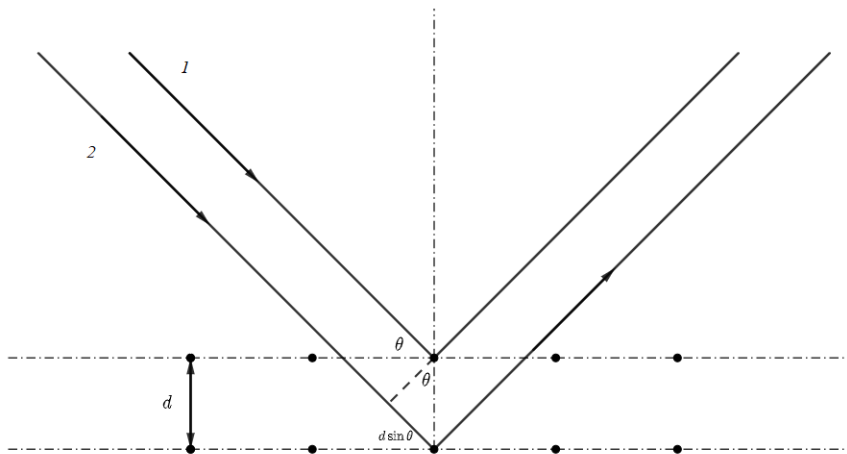
$$V_{rc} = \frac{(2\pi)^3}{V_c}. \quad (\text{IV.2.23})$$

3. Uvjet difrakcije

Sada kada napokon znamo što je recipročna rešetka možemo odrediti kada je uvjet difrakcije ispunjen. Već dugo vremena je poznato da obasjavanjem kristala X-zračenjem dolazi do pojave difraktiranih zraka samo pod određenim kutevima u odnosu na upadnu zraku. Prvi koji su dali izraz za uvjet difrakcije su Lawrence Bragg i njegov otac William Henry Bragg 1913. godine, koji glasi:

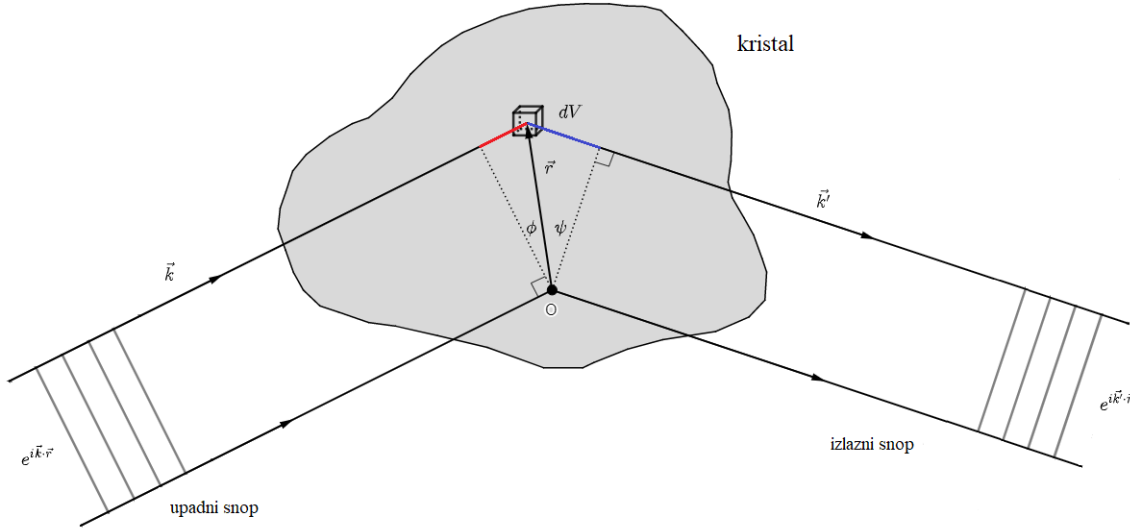
$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (\text{IV.3.24})$$

gdje je d udaljenost između ravnina kristala, θ kut pod kojim se kristal obasjava, a λ valna duljina upadnog zračenja. Izraz je jednostavno shvatiti ako pogledamo sliku IV.3.12.



Slika IV.3.14: Dvije bliske zrake koje se reflektiraju na susjednim ravninama. Zraka 2 prevali duži put za udaljenost $2d \sin \theta$. Difraktirana zraka se javlja kada je ta razlika jednaka $n\lambda$, tj. kada je interferencija konstruktivna.

No, ovaj izraz nije od pretjerane koristi u svrhu određivanja kristalne strukture. To zahtjeva malo sofisticiraniji teorijski model koji ćemo postupno razvijati u nastavku. U svrhu toga zamislimo neki konačni komad kristala kao onaj dan na slici IV.3.13.



Slika IV.3.15: Prikaz upadnog snopa koji interagira s kristalnim uzorkom. Amplituda difraktiranog snopa je suma doprinosa svih izlaznih zraka koje nastaju raspršenjem ulaznih zraka na kristalu, gdje moramo uzeti u obzir i faznu razliku između pojedinih zraka.

Kristal je obasjan zračenjem koje je prikazano na slici kao upadni snop koji je ravni val s pripadnim valnim vektorom $\vec{k}$, tj. električno polje koje se javlja na nekoj poziciji u nekom trenutku zbog ravnog vala je dano sa $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$. Analogno možemo napisati izraz i za magnetsko polje. Naravno, električno i magnetsko polje su realne veličine, pa bi striktno gledano trebali zadržati samo realni dio izraza s desne strane što bi dalo $\cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$ umjesto $e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$, no matematičke operacije je mnogo lakše provoditi s eksponencijalnim funkcijama nego sa trigonometrijskim, a krajnji rezultat je nepromijenjen pa ćemo se zato držati zapisa s eksponencijalnim funkcijama. Dakle, argument eksponencijalne funkcije zapravo prikazuje fazu ravnog vala na nekoj poziciji i u nekom trenutku. Stoga je izraz za električno polje u difraktiranom snopu dan sa:

$$E_D(\vec{r}, t) \propto E_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \int_{V_k} n(\vec{r}) e^{i\delta(\vec{r})} d^3r. \quad (\text{IV.3.25})$$

Svaki mali doprinos difraktiranom snopu koji dolazi od nekog malog volumena kristala je proporcionalan elektronskoj gustoći u tom malom volumnu, što odražava činjenicu da je vjerojatnost elastičnog raspršenja veća kada zraka upada na više elektrona kao što smo naveli i u potpoglavlju IV.1. Faktor $e^{i\delta(\vec{r})}$ sadrži informaciju o faznom pomaku difraktirane zrake na poziciji $\vec{r}$ u odnosu na neku referentnu poziciju (koja se može proizvoljno odabrati jer će se krajnji rezultat za različite izbore razlikovati samo za neku globalnu fazu koja nema fizikalne posljedice). Taj fazni pomak možemo odrediti sa slike IV.3.13. na kojoj su prikazane dvije upadne zrake, jedna koja se difraktira u točki O za koju uzimamo da je referentna točka, a druga se difraktira u točki sa pripadnim radijvektorom $\vec{r}$. Fazna razlika se javlja zato što druga zraka pređe duži put (dio koji je označen crveno i plavo). Nije teško uočiti da je duljina crvenog dijela jednaka:

$$\Delta x_1 = |\vec{r}| \sin \phi = |\vec{r}| \cos \angle(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{\vec{k} \cdot \vec{r}}{|\vec{k}|}. \quad (\text{IV.3.26})$$

Slično možemo dobiti i duljinu plave linije:

$$\Delta x_2 = -\frac{\vec{k}' \cdot \vec{r}}{|\vec{k}'|}. \quad (\text{IV.3.27})$$

Fazna razlika je tada dana sa:

$$\delta(\vec{r}) = 2\pi \left(\frac{\Delta x_1}{\lambda} + \frac{\Delta x_2}{\lambda'} \right) = |\vec{k}| \Delta x_1 + |\vec{k}'| \Delta x_2 = (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}. \quad (\text{IV.3.28})$$

Zadržimo se sada na veličini koja se naziva amplituda raspršenja i koja je definirana kao:

$$F = \int_{V_k} n(\vec{r}) e^{i\delta(\vec{r})} d^3r, \quad (\text{IV.3.29})$$

gdje integral ide po cijelom volumenu kristala. Vidimo iz (IV.3.25) da je ta veličina proporcionalna stvarnoj amplitudi električnog (a time i magnetskog) polja difraktiranog snopa. Uvrštavanjem (IV.3.28) slijedi:

$$F = \int_{V_k} n(\vec{r}) e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} d^3r. \quad (\text{IV.3.30})$$

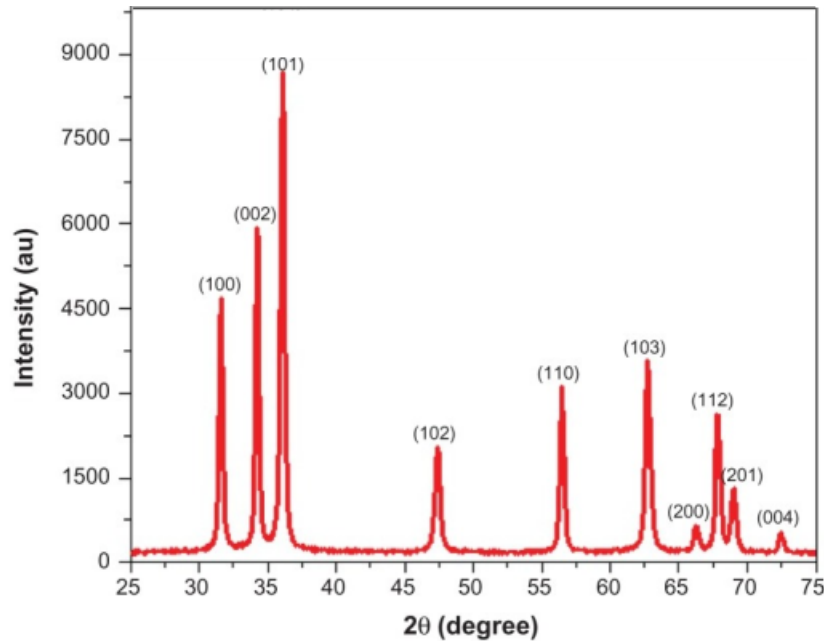
Nadalje možemo koristiti Fourierov razvoj elektronske gustoće preko vektora translacije recipročne rešetke $\vec{G}$ kao što je zapisano u (IV.2.5). Zamjenom integrala i sume dobivamo:

$$F = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} \int_{V_k} \exp[i(\vec{G} - \vec{k}' + \vec{k}) \cdot \vec{r}] d^3r. \quad (\text{IV.3.31})$$

Kada bi kristal bio beskonačan, integral u (IV.3.31) bio bi proporcionalan $\delta(\vec{G} - \vec{k}' + \vec{k})$, što znači da bi uvjet difrakcije bio dan sa $\vec{G} = \vec{k}' - \vec{k}$. No čak i za konačan kristal vrijedi da je uvjet difrakcije dan sa:

$$\vec{G} = \Delta\vec{k}, \quad \Delta\vec{k} \equiv \vec{k}' - \vec{k}. \quad (\text{IV.3.32})$$

Jedina razlika je ta što konačnost kristala "proširuje" uvjet difrakcije u smislu da amplituda difraktirane zrake ne iščezava kad se $\vec{G}$ razlikuje od $\Delta\vec{k}$ ako je ta razlika jako mala. Na slici (IV.3.14) je prikazan tipičan difrakcijski uzorak kristalnog praha.



Slika IV.3.16: Difrakcijski uzorak na prahu kristala. Vidimo prisutnost maksimuma na određenim vrijednostima 2θ (kutevima između upadne i difraktirane zrake). Šiljci imaju konačnu širinu zbog konačnog volumena kristala, ali i zbog termalnih fluktuacija u pozicijama atoma, te drugih vrsta nereda. Za te kuteve zadovoljen je Braggov uvjet difrakcije za različite kristalne ravnine (koje imaju različite međuravninske udaljenosti).

Već smo prije spomenuli da ćemo se ograničiti na procese elastičnog raspršenja što znači da difraktirana zraka ima isti iznos valnog vektora kao i upadna, tj. $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$. Preuređivanjem (IV.3.32) i kvadriranjem slijedi:

$$(\vec{G} + \vec{k})^2 = \vec{k}'^2 \rightarrow G^2 + 2\vec{k} \cdot \vec{G} + k^2 = k'^2. \quad (\text{IV.3.33})$$

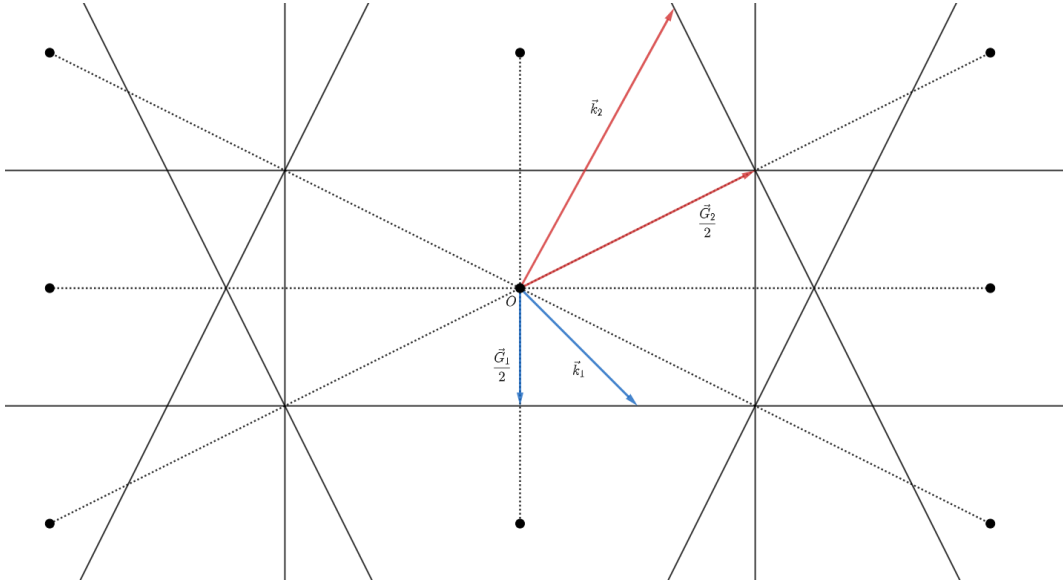
Sada se k^2 i k'^2 mogu pokratiti i možemo napraviti zamjenu $\vec{G} \rightarrow -\vec{G}$ što je opravdano jer ako je $\vec{G}$ vektor recipročne rešetke onda je to i $-\vec{G}$, iz čega slijedi da je uvjet difrakcije (za elastično raspršenje) dan sa:

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2 \rightarrow \vec{k} \cdot \left(\frac{\vec{G}}{2}\right) = \left(\frac{G}{2}\right)^2. \quad (\text{IV.3.34})$$

U izrazu gore, kao i na nekim drugim mjestima, modul vektora označavamo običnim slovom (bez strjelice i bez ravnih zagrada). Ako se još jednom vratimo na izraz (IV.3.32) i raspíšemo $\vec{G}$ u obliku $\vec{G} = v_1\vec{b}_1 + v_2\vec{b}_2 + v_3\vec{b}_3$, te pomnožimo i lijevu i desnu stranu redom sa $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ dobivamo tzv. Laueove jednačbe:

$$2\pi v_1 = \vec{a}_1 \cdot \Delta\vec{k}, \quad 2\pi v_2 = \vec{a}_2 \cdot \Delta\vec{k}, \quad 2\pi v_3 = \vec{a}_3 \cdot \Delta\vec{k}. \quad (\text{IV.3.35})$$

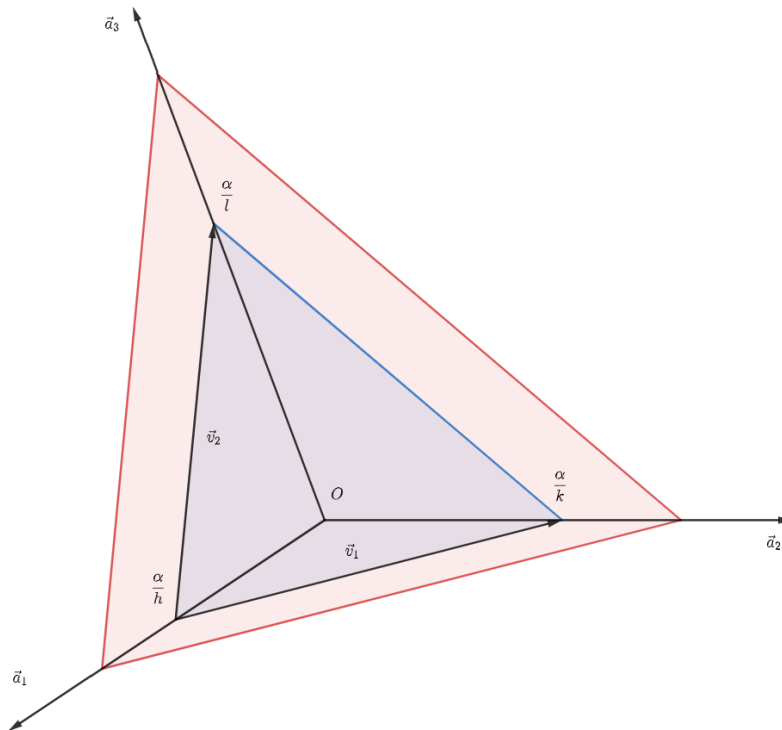
Prvi izraz u (IV.3.35) nam govori da $\Delta\vec{k}$ leži na konusu definiranom oko osi na kojoj leži vektor $\vec{a}_1$. Drugi i treći izraz nam govore da $\Delta\vec{k}$ leži i na konusima oko vektora $\vec{a}_2$ i $\vec{a}_3$. Dakle, $\Delta\vec{k}$ ispunjava uvjet difrakcije samo ako leži na sva tri navedena konusa istovremeno. Postoji još jedna geometrijska reprezentacija uvjeta difrakcije koju je lakše vizualizirati, i ona slijedi iz relacije (IV.3.34). Prikaz je dan na slici (IV.3.15).



Slika IV.3.17: Prikazani čvorovi tvore recipročnu rešetku. Vektori $\vec{k}_1$ i $\vec{k}_2$ su primjeri valnih vektora upadne zrake koji zadovoljavaju uvjet difrakcije uz pripadne vektore $\vec{G}_1$ i $\vec{G}_2$.

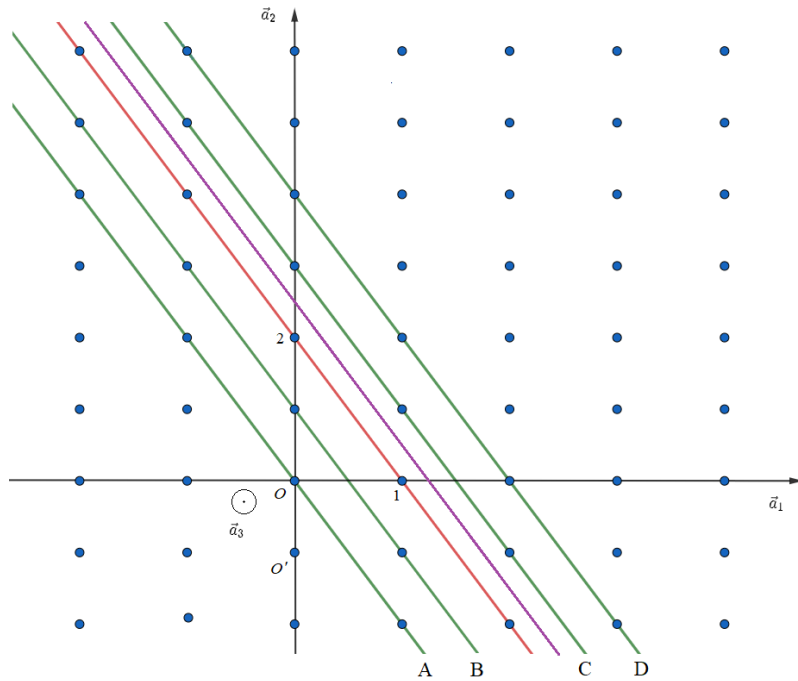
Procedura je takva da nacrtamo nekoliko čvorova recipročne rešetke, zatim odaberemo jedan od njih i povučemo linije do svih ostalih (na slici su te linije prikazane iscrtkano i idu iz čvora O). Nadalje konstruiramo simetrale tih linija (simetrale su na slici nacrtane punim linijama). Vektor koji počinje u središnjem čvoru, kreće se po iscrtanoj liniji i završava na simetrali te linije je jednak polovici vektora translacije recipročne rešetke, tj. može se napisati kao $\vec{G}/2$. Svaki vektor $\vec{k}$ koji također kreće iz središnjeg čvora i završava na bilo kojoj točki te iste simetrale onda ima projekciju na $\vec{G}/2$ duljine $G/2$, tj. ispunjava uvjet (IV.3.34).

Može se pokazati da je izvedeni uvjet difrakcije dan jednadžbom (IV.3.34) ekvivalentan Braggovom uvjetu. No da to pokažemo trebamo izraz za udaljenost općenite (hkl) ravnine u kristalu. Pogledajmo sliku (IV.3.16) na kojoj je nacrtana (hkl) ravnina neke općenite kristalne rešetke čiji su primitivni vektori $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$.



Slika IV.3.18: Na slici su nacrtane dvije susjedne (hkl) ravnine. Ravnina označena plavo sliječe kristalne osi redom u α/h , α/k , α/l . Prikazani su i vektori $\vec{v}_1$ i $\vec{v}_2$ koji leže u danoj ravnini.

Plavo označena (hkl) ravnina na slici siječe kristalne osi u α/h , α/k , α/l , gdje faktor α osigurava da su presjecišta cjelobrojna. To u principu znači da se na tim presjecištima nalaze čvorovi rešetke. Naime, pojam kristalne ravnine podrazumijeva ravninu koja obuhvaća točke na kojima se nalaze čvorovi kristalne rešetke, tj. nema smisla govoriti o ravninama koje ne obuhvaćaju nijedan čvor rešetke. U skladu s time susjedno nacrtana crvena ravnina na slici ima jednaku gustoću čvorova kao i plava (ima isti broj čvorova po jedinici površine), i te dvije ravnine su naravno paralelne, te se obje označavaju istim Millerovim indeksima (hkl) . Treba naglasiti da presjecišta crvene ravnine sa kristalnim osima ne moraju nužno sadržavati čvorove rešetke. Kako bi nam stvari bile jasnije pogledajmo sliku IV.3.17 koja prikazuje ortorompsku rešetku (iako zaključak vrijedi i za druge sustave). Ravnina označena crveno siječe osi na kojima leže $\vec{a}_1$ i $\vec{a}_2$ u koordinatama 1 i 2, i paralelna je s osi na kojoj leži $\vec{a}_3$. Stoga ju označavamo sa (210) . Naivno bismo rekli da su prve susjedne kristalne ravnine crvenoj ravnini one koje su na slici označene sa A i D jer one sijeku kristalne osi u čvorovima rešetke. No vidimo da su i ravnine B i C paralelne crvenoj i imaju jednaku gustoću čvorova, pa zapravo ne postoji neka bitna razlika između tih ravnina i crvene ravnine. Npr. nije teško vidjeti da bi pomicanjem ishodišta u točku O' ravnina B bila ta koja siječe kristalne osi u koordinatama 1 i 2. Također je bitno naglasiti da svaka ravnina koja se nalazi između crvene ravnine i njoj najbliže zelene (B ili C) ne sadrži nijedan čvor rešetke, i stoga se ne može smatrati kristalnom ravninom. Jedan primjer takve ravnine je ljubičasta ravnina koja se nalazi na slici.



Slika IV.3.19: Ortorompska rešetka (os na kojoj leži $\vec{a}_3$ ide iz papira prema nama). Crvena ravnina siječe osi u koordinatama 1 i 2, pa ima Millerove indekse (2 1 0). Zelene ravnine imaju ista svojstva kao i crvena pa se jednako označavaju, dok ljubičasta ravnina nije kristalna ravnina jer ne prolazi kroz čvorove rešetke.

Nakon što smo jasno ustanovili pojam prve susjedne ravnine možemo napokon početi s određivanjem udaljenosti susjednih ravnina. Vratimo se na sliku IV.3.16. Vektore $\vec{v}_1$ i $\vec{v}_2$ možemo eksplicitno zapisati:

$$\vec{v}_1 = -\frac{\alpha}{h}\vec{a}_1 + \frac{\alpha}{k}\vec{a}_2, \quad \vec{v}_2 = -\frac{\alpha}{h}\vec{a}_1 + \frac{\alpha}{l}\vec{a}_3. \quad (\text{IV.3.36})$$

Lako se da pokazati da je vektor recipročne rešetke $\vec{G}$ s koeficijentima h, k, l okomit i na $\vec{v}_1$ i na $\vec{v}_2$. Npr. vrijedi:

$$\vec{v}_1 \cdot \vec{G} = \left(-\frac{\alpha}{h}\vec{a}_1 + \frac{\alpha}{k}\vec{a}_2\right) \cdot (h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) = -2\pi\alpha + 2\pi\alpha = 0. \quad (\text{IV.3.37})$$

Iz toga slijedi da je vektor $\vec{G}(h, k, l)$ okomit na cijelu ravninu, tj. leži na normali ravnine $(h k l)$. Ako pogledamo vektor $\vec{x}$ sa slike IV.3.18 vidimo da on povezuje čvorove na dvjema susjednim ravninama. Također vidimo da je projekcija tog vektora na $\vec{G}(h, k, l)$ jednaka udaljenosti među ravninama, tj. vrijedi:

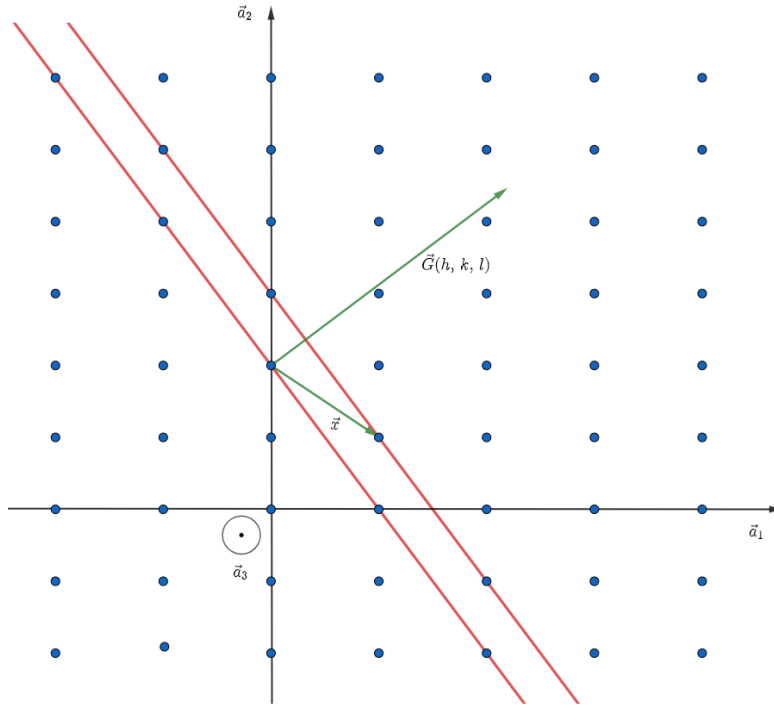
$$\vec{x} \cdot \vec{G} = d \cdot |\vec{G}| \rightarrow d = \frac{\vec{x} \cdot \vec{G}}{|\vec{G}|}. \quad (\text{IV.3.38})$$

S obzirom da $\vec{x}$ povezuje dva čvora rešetke može se zapisati kao:

$$\vec{x} = p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2 + r\vec{a}_3, \quad p, q, r \in \mathbb{Z}, \quad (\text{IV.3.39})$$

tj. $\vec{x}$ je vektor translacije rešetke. Uvrštavanjem u (IV.3.38) slijedi:

$$d = \frac{(p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2 + r\vec{a}_3) \cdot (h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3)}{|\vec{G}|} = \frac{2\pi}{|\vec{G}|} (ph + qk + rl). \quad (\text{IV.3.40})$$



Slika IV.3.20: Dvije susjedne (hkl) ravnine. Vektor $\vec{G}(h, k, l)$ je okomit na njih. Duljina projekcije vektora $\vec{x}$ koji povezuje čvorove tih ravnina na njihovu normalu odgovara udaljenosti između ravnina.

S obzirom da smo već prije pokazali da između dvije susjedne kristalne ravnine ne postoji nijedan čvor rešetke, onda je jasno da je udaljenost najbližeg čvora rešetke od ravnine jednaka udaljenosti između susjednih ravnina. To znači da u (IV.3.40) tražimo takve p, q, r da je d najmanji mogući. Znamo da je $ph + qk + rl$ cijeli broj i da ne postoji broj koji dijeli istovremeno h, k, l jer su to Millerovi indeksi. Naravno, ograničavamo se na pozitivne vrijednosti d . Sada se možemo pozvati na Bézoutov identitet koji tvrdi sljedeće:

Neka su $a_1, a_2, \dots, a_n \in \mathbb{Z}$. Ako je $\gcd(a_1, a_2, \dots, a_n) = m$ onda $\exists x_1, x_2, \dots, x_n \in \mathbb{Z}$ tako da je $m = a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_nx_n$, gdje još vrijedi sljedeće:

1. m je najmanji pozitivan cijeli broj koji se može tako napisati
2. svi drugi brojevi koji se mogu tako zapisati su djeljivi s m .

S obzirom da u našem slučaju vrijedi $\gcd(h, k, l) = 1$ ($\gcd$ je "greatest common denominator, tj. najveći zajednički djelitelj"), onda nam identitet kaže da postoje $p, q, r \in \mathbb{Z}$ takvi da je $ph + qk + rl = 1$. Dakle, čvor koji je najbliži (hkl) ravnini je udaljen od nje za:

$$d = \frac{2\pi}{|\vec{G}|}(ph + qk + rl) = \frac{2\pi}{|\vec{G}|}, \quad (\text{IV.3.41})$$

što je onda zapravo i udaljenost između dviju susjednih (hkl) ravnina.

Dokaz Bézoutovog identiteta nije pretjerano kompliciran, ali je dosta dugačak i za naše potrebe dovoljno je ograničiti se samo na njegove posljedice.

Sada napokon možemo povezati (IV.3.34) s Braggovim uvjetom difrakcije. S obzirom da je $k = 2\pi/\lambda$, slijedi:

$$2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot G \cdot \cos \angle(\vec{k}, \vec{G}) = G^2 \quad (\text{IV.3.42})$$

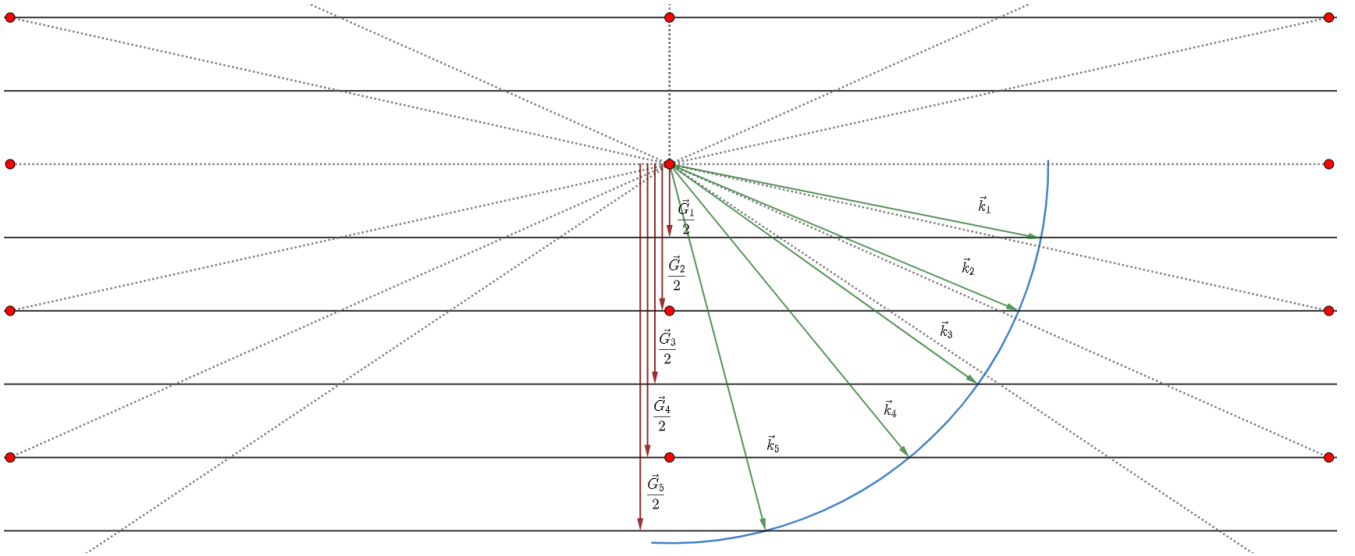
Nadalje, znamo da je $\vec{G}(h, k, l)$ okomit na kristalnu ravninu (hkl) , pa je kut upada zrake na kristalnu ravninu $\theta = 90^\circ - \angle(\vec{k}, \vec{G})$. Uzimanjem toga u obzir i ubacivanjem relacije (IV.3.41) u (IV.3.42) slijedi:

$$2d \sin \theta = \lambda. \quad (\text{IV.3.43})$$

Mogli bi se pitati zašto je izostavljen faktor n iz Braggove relacije u (IV.3.43). Razlog je tome što je $\vec{G}$ koji smo uvrstili u relaciju (IV.3.34) onaj koji ima koeficijente (h, k, l) , no za isti modul vektora $\vec{k}$ (tj. za istu valnu duljinu zračenja λ) u principu može postojati više različitih $\vec{G}$ koji ispunjavaju uvjet difrakcije, i konkretno su oni dani sa $\vec{G} = nh\vec{b}_1 + nk\vec{b}_2 + nl\vec{b}_3$. Tada slijedi da je udaljenost između susjednih ravnina dana sa $d = 2\pi n/|\vec{G}(nh, nk, nl)|$ i uvrštavanjem u (IV.3.34) napokon dobivamo Braggov uvjet:

$$2d \sin \theta_n = n\lambda. \quad (\text{IV.3.44})$$

Naravno, za različite $\vec{G}$ uz isti modul vektora $\vec{k}$ uvjet difrakcije se ispunjava pri različitim kutevima između $\vec{k}$ i $\vec{G}$ tj. kutevima između upadne zrake i kristalne ravnine, što smo istaknuli time da smo umjesto θ napisali θ_n u relaciji (IV.3.44).



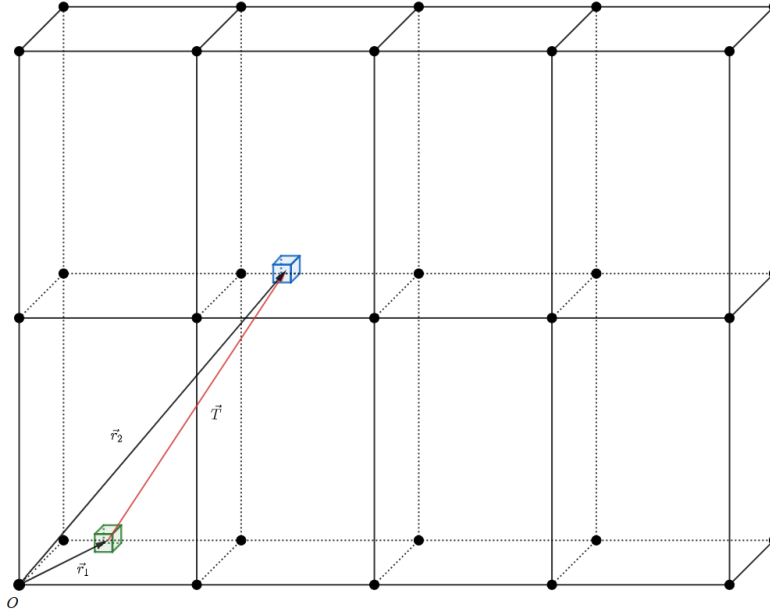
Slika IV.3.21: Vektori $\{\vec{k}_i\}$ na slici imaju jednake module jer završavaju na kružnom luku, i svaki od njih zadovoljava uvjet (IV.3.34) uz pripadne $\{\vec{G}_i\}$ (jer $\{\vec{k}_i\}$ imaju projekcije na $\{\vec{G}_i\}$ duljina $\{G_i/2\}$), tj. u skladu s Braggovim uvjetom za istu valnu duljinu postoji općenito n upadnih kuteva koji zadovoljavaju uvjet difrakcije, gdje mora vrijediti $n\lambda/(2d) < 1$ jer $\sin \theta_n < 1$, tj. postoji maksimalan n . I na slici vidimo da ima konačno mnogo $\{\vec{k}_i\}$ s istim modulom koji zadovoljavaju uvjet difrakcije. Radi preglednosti nismo nacrtali sve simetrale na linije između čvorova.

4. Utjecaj baze na difrakciju

Sa dosadašnjom analizom nismo napravili ogroman pomak u odnosu na Braggov uvjet difrakcije. Samo smo pokazali da formalizam proučavanja difrakcije u kontekstu vektora recipročnog prostora daje identičan rezultat. No ipak nam to daje dobru podlogu za istraživanje utjecaja baze kristalne rešetke na amplitudu difrakcije. Krećemo od izraza za amplitudu difrakcije (IV.3.29) i pretpostavljamo da je uvjet (IV.3.32) zadovoljen. Tada slijedi:

$$F = \int_{V_k} n(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) d^3r. \quad (\text{IV.4.45})$$

Razmotrimo sada doprinos dvaju malih dijelova kristala u jednadžbi (IV.4.45) kako je prikazano na slici IV.4.20.



Slika IV.4.22: Dva mala volumena u kristalu sa N ćelija. Središte zelenog djelića kristala je dano radijvektorom $\vec{r}_1$, a središte plavog djelića je dano radijvektorom $\vec{r}_2 = \vec{r}_1 + \vec{T}$, gdje je $\vec{T}$ vektor translacije kristala.

S obzirom da su ta dva dijela razmaknuta točno za vektor translacije, vrijedi:

$$n(\vec{r}_2) = n(\vec{r}_1 + \vec{T}) = n(\vec{r}_1), \quad \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_2) = \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_1) \cdot \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{T}) = \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_1). \quad (\text{IV.4.46})$$

Ovo zapravo znači da ta dva dijela kristala jednako doprinose amplitudi difraktirane zrake, tj. ako je kristal sačinjen od N jediničnih ćelija, svaka od njih će dati isti doprinos amplitudi difraktirane zrake, jer ako odaberemo jednu jediničnu ćeliju i podijelimo je na male volumene, za svaki takav mali volumen postoji još $N - 1$ malih volumena u ostalim jediničnim ćelijama koji daju isti doprinos. To znači da (IV.4.45) postaje:

$$F = N \int_{V_c} n(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) d^3r, \quad (\text{IV.4.47})$$

gdje integral ide po volumenu jedinične ćelije V_c . Nadalje definiramo tzv. strukturni faktor $S_{\vec{G}}$:

$$F = NS_{\vec{G}}, \quad S_{\vec{G}} = \int_{V_c} n(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) d^3r. \quad (\text{IV.4.48})$$

Elektronska gustoća koja se nalazi u podintegralnoj funkciji je suma elektronskih gustoća svih atoma u kristalu:

$$n(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^s n_j(\vec{r} - \vec{r}_j - \vec{T}_k), \quad (\text{IV.4.49})$$

gdje suma po k ide po svim ćelijama u kristalu, a suma po j ide po svim atomima u bazi. $\vec{T}_k$ je vektor translacije koji nas dovodi iz neke referentne ćelije (ona po kojoj ide integral u (IV.4.47)) do k -te ćelije (gdje nije bitno kako točno ide poredak ćelija). Dakle, $\vec{r} - \vec{r}_j - \vec{T}_k$ je vektor koji povezuje točku $\vec{r}$ sa j -tim atomom baze iz k -te kristalne ćelije. Izraz (IV.4.49) možemo ubaciti u (IV.4.48) i pogodnim odabirom rasporeda suma i integrala dolazimo do:

$$S_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^s \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) \sum_{k=1}^N \int_{V_c} n_j(\vec{r} - \vec{r}_j - \vec{T}_k) \exp[-i\vec{G} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_j - \vec{T}_k)] d^3r, \quad (\text{IV.4.50})$$

gdje smo također iz integrala izvadili faktor $\exp(-\vec{G} \cdot \vec{r}_j)$, te u podintegralnu funkciju dodali $\exp(i\vec{G} \cdot \vec{T}_k)$ što po definiciji vektora $\vec{G}$ iz (IV.2.8) iznosi 1 pa ne mijenja rezultat.

Sada promotrimo jedan član u unutarnjoj sumi, npr. $k = q$:

$$I_q = \int_{V_c} n_j(\vec{r} - \vec{r}_j - \vec{T}_q) \exp[-i\vec{G} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_j - \vec{T}_q)] d^3r. \quad (\text{IV.4.51})$$

Sada možemo napraviti zamjenu varijabli $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{T}_q$ i time dobivamo:

$$I_q = \int_{V_c, -q} n_j(\vec{r}' - \vec{r}_j) \exp[-i\vec{G} \cdot (\vec{r}' - \vec{r}_j)] d^3r', \quad (\text{IV.4.52})$$

gdje sada integral ne ide po referentnoj jediničnoj ćeliji nego po onoj pomaknutoj od nje za $-\vec{T}_q$. To smo naznačili time što smo napisali u indeksu $V_c, -q$ umjesto V_c . Ako zamislimo beskonačan kristal, onda suma po k u (IV.4.50) ide po svim ćelijama, tj. postoji član u sumi $k = q$ takav da je $\vec{T}_q = -\vec{T}_p$, tj. onda vrijedi:

$$I_q = \int_{V_c, p} n_j(\vec{r}' - \vec{r}_j) \exp[-i\vec{G} \cdot (\vec{r}' - \vec{r}_j)] d^3r', \quad I_p = \int_{V_c, q} n_j(\vec{r}' - \vec{r}_j) \exp[-i\vec{G} \cdot (\vec{r}' - \vec{r}_j)] d^3r'. \quad (\text{IV.4.53})$$

Takvim sumiranjem po parovima vidimo da je cijela unutarnja suma zapravo integral čija je podintegralna funkcija jednaka onoj u (IV.4.52) i integral ide po cijelom prostoru, tj. vrijedi:

$$S_{\vec{G}} = \sum_{j=1}^s \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) \int_{all\ space} n_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \exp[-i\vec{G} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_j)] d^3r. \quad (\text{IV.4.54})$$

Naravno, realni kristali nisu beskonačni pa (IV.4.54) ne vrijedi egzaktno, ali je unatoč tome jako dobra aproksimacija jer elektronske gustoće atoma ionako brzo opadaju s udaljenošću, i u slučaju da je kristal dovoljno velik da su rubni efekti zanemarivi možemo je bezbrižno koristiti u daljnjoj analizi.

Vidimo da integral u (IV.4.54) ovisi samo o elektronskoj gustoći j -tog atoma u bazi. Stoga definiramo atomski strukturni faktor f_j :

$$f_j = \int_{all\ space} n_j(\vec{\rho}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{\rho}) dV, \quad \vec{\rho} = \vec{r} - \vec{r}_j, \quad (\text{IV.4.55})$$

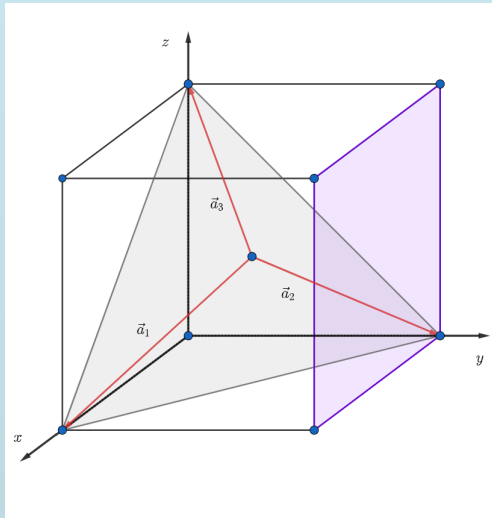
i uvrštavanjem $\vec{r}_j = x_j\vec{a}_1 + y_j\vec{a}_2 + z_j\vec{a}_3$ i $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ slijedi:

$$S(hkl) = \sum_{j=1}^s f_j \exp[-i2\pi(x_jh + y_jk + z_jl)], \quad (\text{IV.4.56})$$

gdje su x_j, y_j, z_j koordinate j -tog atoma u bazi. Ovime smo napokon dobili izraz koji opisuje kako baza kristalne rešetke utječe na amplitudu difraktirane zrake. Vidimo da ona zapravo određuje relativnu ovisnost intenziteta za različite kristalne ravnine. Prisjetimo li se definicije strukturnog faktora iz (IV.4.48) i toga da je amplituda raspršenja proporcionalna amplitudi električnog polja vidimo da je intenzitet difraktirane zrake proporcionalan $S \cdot S^*$ (jer je intenzitet proporcionalan sa E^2). Treba naglasiti da atomski form faktor f_j ovisi i o $\vec{G}$, tj. ovisi na kojoj kristalnoj ravni proučavamo difrakciju, no to je poteškoća na koju se nećemo previše obazirati jer se nećemo baviti eksplicitnim računanjem form faktora. Postoje tablice sa parametrima za mnoštvo različitih iona iz kojih se onda mogu dobiti vrijednosti atomskih form faktora za željeni $\vec{G}$. Uglavnom, nama je bitno zapamtiti samo da atomski form faktor nekog atoma ovisi o njegovoj raspodjeli elektronske gustoće u kristalu. U nastavku ćemo pogledati kako odrediti strukturni faktor za neke od najučestalijih kristalnih struktura.

Primjer IV.2.2

Odredite strukturni faktor za (hkl) ravninu BCC rešetke s jednoatomnom bazom.



BCC konvencionalna ćelija koja je prikazana na slici nije primitivna ćelija jer sadrži 2 čvora. Primitivna ćelija je ona koju sačinjavaju vektori $\{\vec{a}_i\}$ prikazani na slici. No kad govorimo o ravninama BCC rešetke podrazumijevamo da su to ravnine konvencionalne ćelije, koja ima isti oblik kao obična kubna. Npr. iako siva ravnina na slici presjeca kristalne osi BCC ćelije (osi na kojima leže primitivni vektori) u koordinatama 1, 1, 1 ne mislimo na nju kada govorimo o (111) ravnini, nego mislimo na ravninu koja presjeca x, y, z osi na slici u točkama 1, 1, 1. Npr. ako kažemo (010) ravnina BCC rešetke mislimo na onu koja je ljubičasta na slici.

To je samo stvar konvencije jer je puno lakše zamišljati ravnine konvencionalne (tj. obične kubne) rešetke. No da bi onda dobili točan strukturni faktor moramo se pretvarati da je BCC ćelija zapravo obična kubna s dvoatomnom bazom, tj. baza je jedan atom na poziciji $(0, 0, 0)$ i jedan atom na $(0.5, 0.5, 0.5)$, i ti atomi su istovrsni. Sada jednostavno samo koordinate atoma u bazi uvrstimo u formulu za strukturni faktor (IV.4.56):

$$S(hkl) = f \{ \exp[-i2\pi(0 \cdot h + 0 \cdot k + 0 \cdot l)] + \exp[-i2\pi(0.5 \cdot h + 0.5 \cdot k + 0.5 \cdot l)] \}, \quad (\text{IV.4.57})$$

gdje atomi imaju isti atomski form faktor f jer su jednaki. Pojednostavljanjem se ovo svodi na:

$$S(hkl) = f \{ 1 + \exp[-i\pi(h + k + l)] \}. \quad (\text{IV.4.58})$$

Korištenjem Eulerovog identiteta $e^{ix} = \cos x + i \sin x$ slijedi:

$$S(hkl) = f [1 + (-1)^{h+k+l}]. \quad (\text{IV.4.59})$$

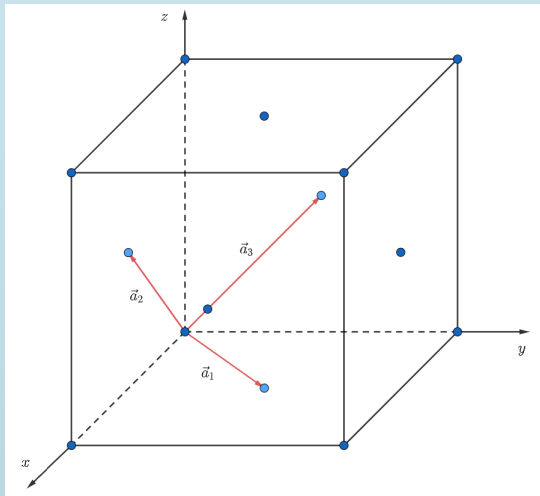
Očito imamo dva slučaja. Kada je zbroj indeksa ravnine paran, onda je rezultat $2f$, a kada je zbroj neparan onda strukturni faktor iščezava. Dakle, vrijedi:

$$S(hkl) = \begin{cases} 2f, & \text{ako je } h + k + l = 2n. \\ 0, & \text{ako je } h + k + l = 2n + 1. \end{cases} \quad (\text{IV.4.60})$$

Npr. kada je zadovoljen uvjet difrakcije na ravninu (110) onda je intenzitet difraktirane zrake proporcionalan $|2f|^2$ (prisjetimo se da je $I \propto SS^*$), a kada je ispunjen uvjet difrakcije za (010) ravninu difraktirana zraka ima intenzitet 0, tj. nema difraktirane zrake. Zapravo nije teško shvatiti zašto nema difrakcije za (010) ravninu. Ako opet pogledamo sliku na kojoj imamo ljubičastu (010) ravninu, njena susjedna ravnina je ona koja je paralelna njoj i prolazi kroz ishodište, tj. udaljena je za a , gdje je a brid konvencionalne ćelije. U slučaju kada je ispunjen uvjet difrakcije optička razlika između dviju zraka koje se odbijaju na tim dvjema susjednim ravninama je λ , no u BCC rešetki imamo još jednu ravninu identičnu po svojstvima između njih, sačinjenu od atoma u središtima ćelija, koja onda uzrokuje destruktivnu interferenciju.

Primjer IV.2.2

Odredite strukturni faktor za (hkl) ravninu FCC rešetke s jednoatomnom bazom.



Kao i u slučaju *BCC* ćelije, kada govorimo o ravninama u *FCC* ćeliji uvijek se podrazumijeva da govorimo o ravninama u kontekstu konvencionalne ćelije, tj. ravnina (100) je ona koja siječe x os u 1 i paralelna je s y i z osima, a ne ona koja je paralelna s kristalnim osima na kojima leže vektori $\vec{a}_2$ i $\vec{a}_3$. Dakle, ako želimo dobiti točan strukturni faktor za ravnine konvencionalne ćelije (koja je obična kubna) onda moramo *FCC* zamisliti kao običnu kubnu rešetku koja ima bazu od 4 istovrsna atoma. Pozicije atoma u bazi su: $(0, 0, 0)$, $(0.5, 0.5, 0)$, $(0.5, 0, 0.5)$ i $(0, 0.5, 0.5)$.

Uvrštavanjem koordinata atoma u bazi u formulu za strukturni faktor slijedi:

$$S(hkl) = f \{ 1 + \exp[-i\pi(h+k)] + \exp[-i\pi(h+l)] + \exp[-i\pi(k+l)] \}. \quad (\text{IV.4.61})$$

gdje opet atomi imaju isti atomski form faktor f jer su jednaki. Pojednostavljanjem dolazimo do:

$$S(hkl) = f [1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{h+l} + (-1)^{k+l}]. \quad (\text{IV.4.62})$$

Sada je situacija malo kompliciranija nego za *BCC* rešetku, no znamo da za tri indeksa h, k, l imamo maksimalno 4 mogućnosti što se tiče njihove parnosti: da su svi parni, točno jedan paran, točno dva parna, ili svi neparni. To je zato što je formula simetrična na njihovu zamjenu jer bi inače imali $2^3 = 8$ mogućnosti. U slučaju kada su svi parni jasno je da je strukturni faktor jednak $4f$. Kada je točno jedan paran, npr. h , onda su u (IV.4.62) drugi i treći član jednaki -1 , a četvrti član je 1 pa strukturni faktor iščezava. Slično se pokaže da strukturni faktor iščezava kada su točno dva indeksa parna, i kada su svi neparni opet je rezultat $4f$. To možemo zapisati kao:

$$S(hkl) = \begin{cases} 4f, & \text{ako su } h, k, l \text{ svi parni ili svi neparni.} \\ 0, & \text{inače.} \end{cases} \quad (\text{IV.4.63})$$

Primjerice, za ravnine (210) i (112) nema difrakcijskog maksimuma, a difrakcijski maksimum postoji i proporcionalan je $|4f|^2$ za (200) ravninu.

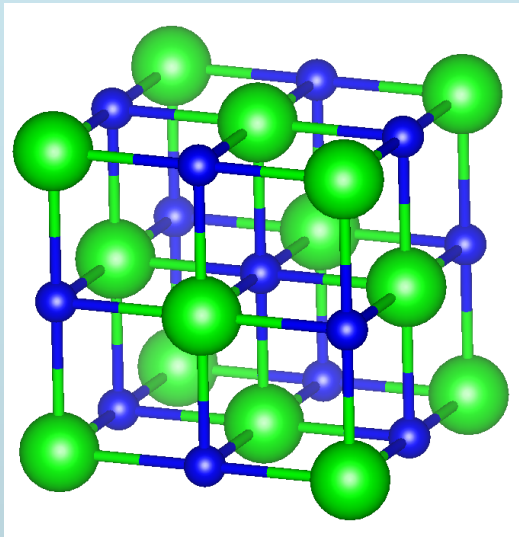
Dakle, razvili smo jednostavan model kojim za bilo koju kristalnu strukturu možemo odrediti pozicije maksimuma difrakcije i njihove relativne intenzitete (naravno, uz uvjet da imamo dostupno računalo za potrebe računanja atomskih form faktora, i općenito intenziteta difrakcijskih maksimuma). U stvarnosti nam je potrebno obrnuto, iz eksperimentalnih XRD podataka modelirati strukturu. Za to već postoji razvijena metoda, tzv. Rietveldovo utočnjavanje, o kojoj nećemo raspravljati. Možemo samo napomenuti da postoje gotovi softverski paketi koji to rade (npr. Profex koji je open source), i da metoda uspoređuje eksperimentalne rezultate s rezultatima modela na raznim strukturama uz to da je cilj minimizirati srednju kvadratnu pogrešku (funkcije

intenziteta o kutu upada) što se ostvaruje optimiziranjem slobodnih parametara (duljine primitivnih vektora ćelije i kutevi između njih, pozicije atoma u bazi, te još mnogo toga).

Korisno je još izračunati strukturni faktor za neki realni primjer kristala, pa ćemo proći kroz jedan takav problem u sljedećem primjeru.

Primjer IV.2.3

Odredite strukturni faktor za NaCl.



Možemo primjetiti da ioni Cl koji su označeni zeleno tvore FCC rešetku. Također za svaki ion Cl postoji i jedan ion Na koji je pomaknut u odnosu na Cl za polovicu duljine brida prikazane ćelije prema desno (u principu tu imamo slobodu izbora, tj. mogli bismo reći da je ion Na pomaknut ulijevo ili prema gore/dolje u odnosu na ion Cl , krajnji rezultat je ionako jednak za sve slučajeve). Opet nas zanima strukturni faktor u okviru konvencionalne obične kubne ćelije, pa je baza sačinjena od 4 iona Na i 4 iona Cl . Pozicije Cl iona su $(0, 0, 0)$, $(0.5, 0.5, 0)$, $(0.5, 0, 0.5)$ i $(0, 0.5, 0.5)$, a Na iona su one translahirane od navedenih za $(0.5, 0, 0)$.

Uvrštavanjem koordinata atoma u bazi u formulu za strukturni faktor slijedi:

$$S(hkl) = [f_{Cl} + \exp(-i\pi h) f_{Na}] \{ 1 + \exp[-i\pi(h+k)] + \exp[-i\pi(h+l)] + \exp[-i\pi(k+l)] \}. \quad (IV.4.64)$$

gdje su atomski form faktori Na i Cl generalno različiti. Pojednostavljanjem dolazimo do:

$$S(hkl) = [f_{Cl} + (-1)^h f_{Na}] [1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{h+l} + (-1)^{k+l}]. \quad (IV.4.65)$$

Kao i kod FCC ćelije s jednoatomnom bazom, difrakcijski maksimumi iščezavaju kada imamo točno jedan paran ili točno jedan neparan indeks, jer je druga zagrada tada 0. Ako su sva tri indeksa parna onda je vrijednost prve zagrade $f_{Cl} + f_{Na}$, a ako su svi indeksi neparni $f_{Cl} - f_{Na}$. Dakle, rješenje možemo zapisati kao:

$$S(hkl) = \begin{cases} 4(f_{Cl} + f_{Na}), & \text{ako su } h, k, l \text{ svi parni.} \\ 4(f_{Cl} - f_{Na}), & \text{ako su } h, k, l \text{ svi neparni.} \\ 0, & \text{inače.} \end{cases} \quad (IV.4.66)$$

Npr. za ravninu (222) postoji difrakcijski maksimum i njegov intenzitet je proporcionalan $|f_{Cl} + f_{Na}|^2$, dok za (120) nema difrakcijskog maksimuma.

Važno je primjetiti jednu bitnu stvar u prošlom primjeru (kao i u dva primjera prije toga), a to je da u rješenju za strukturni faktor imamo slučajeve kada su svi indeksi parni, tj. ovdje smo na neki način proširili definiciju kristalne ravnine jer znamo da su Millerovi indeksi tri cijela broja koja nemaju zajedničkog djelitelja. Očito, npr. ravnina (222) ima indekse takve da su sva tri djeljiva s 2. Što se onda podrazumijeva kada govorimo o

(222) ravnini? Da cijela analiza ima ikakvog smisla i dalje mora vrijediti izraz za udaljenost dviju susjednih ravnina (IV.3.41). To znači da je udaljenost između dvije susjedne (222) ravnine dvostruko manja od udaljenosti između dvije (111) ravnine (jer je $|\vec{G}(222)| = 2|\vec{G}(111)|$). To zapravo znači da je svaka (111) ravnina ujedno i (222) ravnina (te i (nnn) ravnina, $n \in \mathbb{Z}$), no obrnuto ne vrijedi. Kao posljedica toga dvije susjedne (222) ravnine nisu nužno identične po svojstvima (ne moraju imati istu gustoću iona, niti iste ione). Npr. u zadnjem primjeru jedna od (222) ravnina presijeca sve tri koordinatne osi u 0.5, tj. sadrži isključivo ione Na^+ . Njezina prva susjedna (222) ravnina (koja je ujedno i (111) ravnina) je ona koja siječe koordinatne osi u 1, tj. sadrži isključivo ione Cl^- . Sve (111) ravnine su jednake po svojstvima i sadrže samo Cl^- ione. Ovo se onda odražava i na izraze za strukturne faktore. Kada je zadovoljen uvjet difrakcije za (222) ravninu onda je razlika optičkih putova zraka koje se odbijaju od dvije susjedne ravnine jednaka λ , tj. zrake koje se odbijaju od Cl^- i Na^+ iona konstruktivno interferiraju, pa je strukturni faktor proporcionalan zbroju atomskih form faktora. No kada je ispunjen uvjet difrakcije za (111) ravninu onda je razlika u fazi između dviju Cl^- ravnina jednaka λ , tj. ravnina koja sadrži Na^+ ione i koja je između njih destruktivno interferira s njima, pa je izraz za strukturni faktor (111) ravnine proporcionalan razlici form faktora klora i natrija.

Zapravo bi ove komplikacije mogli jednostavno izbjeći kada bi se ograničili samo na ravnine dane Millerovim indeksima i gledali difrakciju na (222) ravnini kao difrakciju 2. reda na (111) ravnini, tj. kao slučaj kada je $n = 2$ u uvjetu (IV.3.44) ili jednako tome $\vec{G} = n(h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3)$ u formuli za strukturni faktor (IV.4.54), odnosno (IV.4.56). Usprkos tome u kristalografiji, i generalno u fizici materijala, takav pristup nije usvojen vjerojatno zbog jednostavnosti zapisa (samo 3 indeksa umjesto 3 indeksa + redni broj difrakcijskog maksimuma).

U ovom poglavlju smo naveli najosnovnije rezultate u modeliranju difrakcijskog uzorka za XRD. Naravno puna slika je još kompliciranija. Npr. nismo ništa rekli o utjecaju nereda u kristalima na difrakcijski uzorak. Konkretno o raznim tipovima nereda u realnim kristalima ćemo raspravljati u sljedećem poglavlju, no nećemo se doticati njihovog utjecaja na difrakcijski uzorak.

Zadatak IV.4.1

Odredi strukturni faktor dijamantne rešetke za (hkl) ravninu kubne rešetke. Pokaži da je različit od nule samo kada su svi indeksi parni i njihov zbroj je djeljiv s 4, ili kada su svi indeksi neparni. Navedi tri ravnine za koje imamo difrakciju, i tri za koje nemamo.