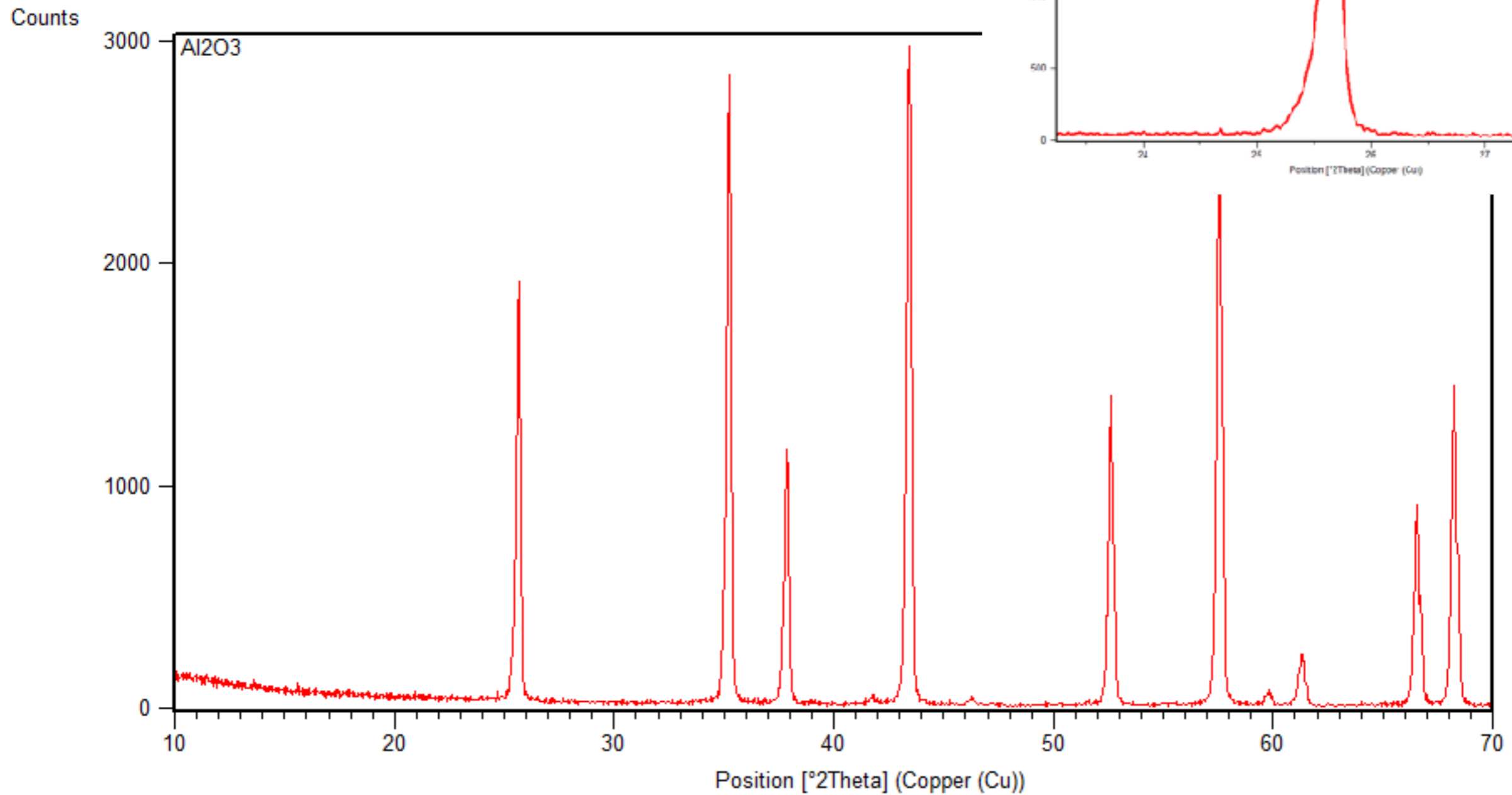


Integrirani intenzitet



Položaj

Intenzitet = ???

Braggov zakon: $2d \sin \theta = n\lambda$



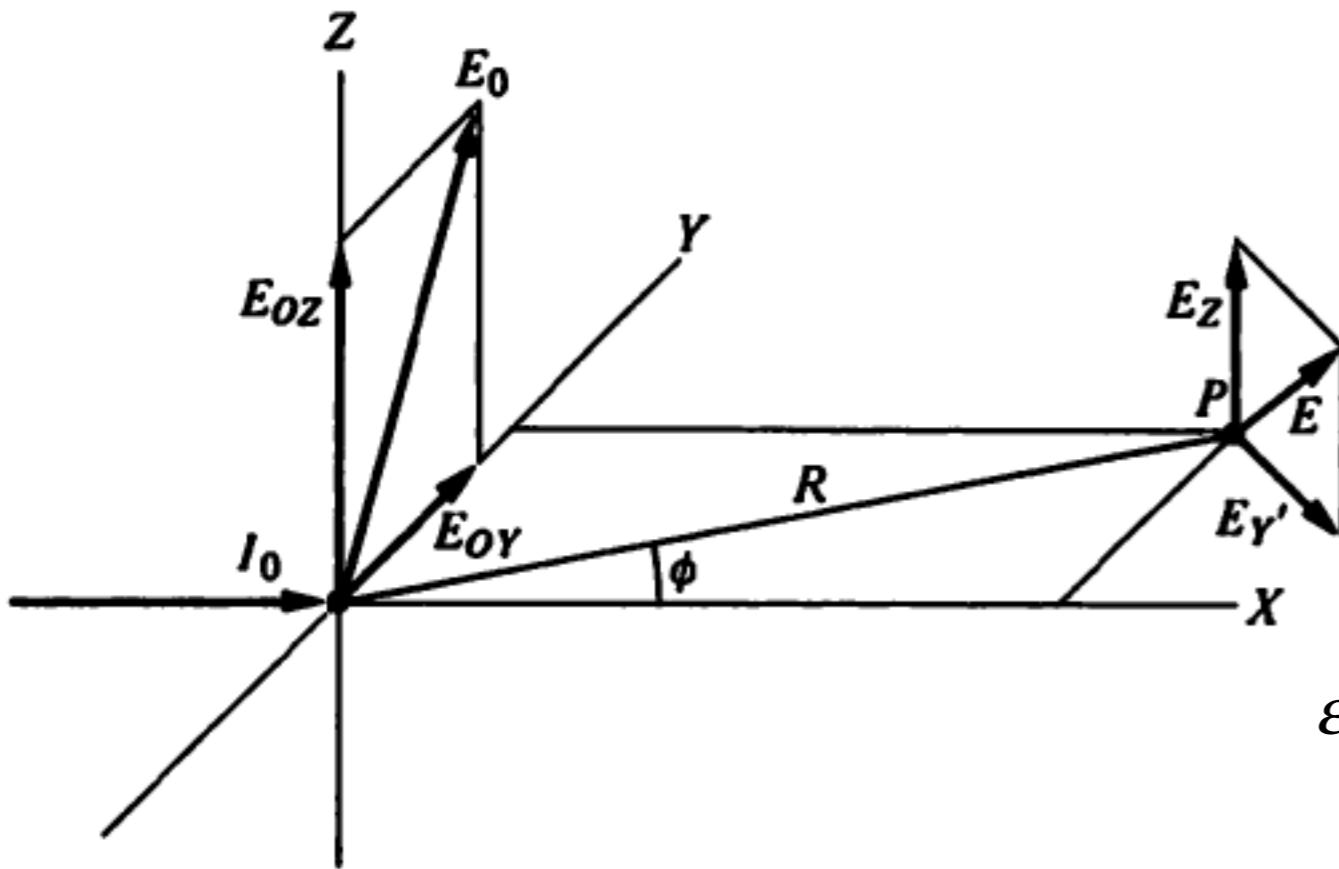
Raspršenje na elektronu

Kada rendgenska zraka padne na atom može se desiti:

1. apsorpcija zrake uz emisiju elektrona
2. raspršenje rendgenske zrake

Razmatramo klasičnu teoriju raspršenja:

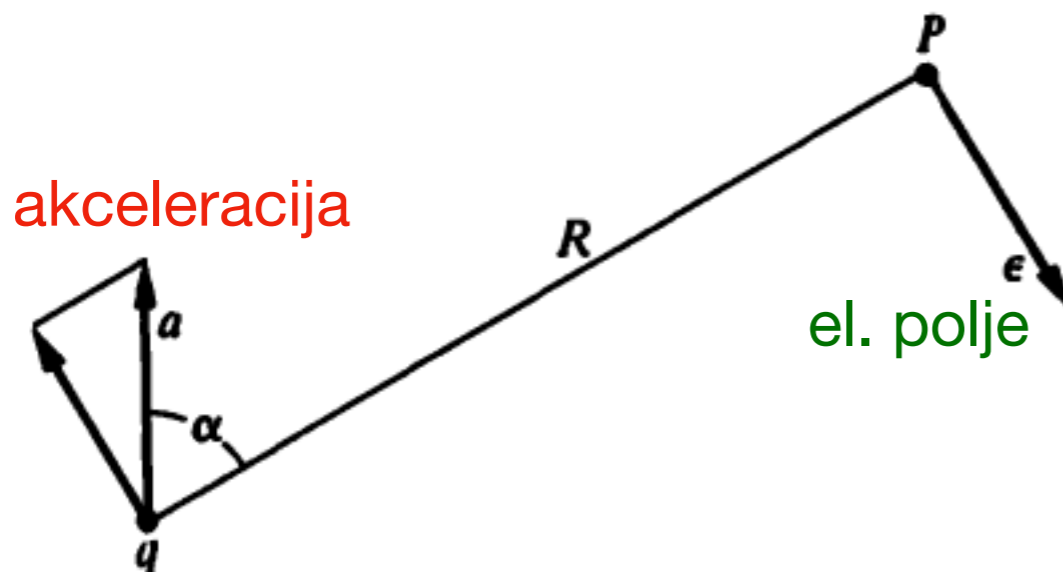
- zraka je elektromagnetski val, s električnim vektorom koji se mijenja sinusoidalno u vremenu i okomit je na smjer propagacije
- električno polje djeluje na elektrone u atomu i izaziva njihovo ubrzanje
- ubrzani naboj **emitira zračenje**
- ovo zračenje se širi u svim smjerovima i ima istu frekvenciju kao i upadno zračenje i naziva se **raspršeno zračenje**
- u realnom eksperimentu, raspršeno zračenje sastoji se od zračenja koje ima istu frekvenciju kao i upadno, ali i zračenja koje ima različitu frekvenciju (Comptonovo raspršenje).



- elektron se nalazi u ishodištu
- nepolarizirana zraka se širi u smjeru x
- zanima nas intenzitet raspršenog zračenja u točki P
- gledamo električni vektor E_0 i zatim usrednjimo po svim smjerovima

$$\varepsilon_{0Y} = E_{0Y} \sin(2\pi\nu t) \quad \varepsilon_{0Z} = E_{0Z} \sin(2\pi\nu t)$$

Sila koja djeluje na elektron: $a_Y = \frac{f_Y}{m} = \frac{eE_{0Y}}{m} \sin(2\pi\nu t)$



$$\vec{\varepsilon} = \frac{\mu_0 q (\vec{a} \times \vec{R}) \times \vec{R}}{4\pi R^3} \quad \rightarrow \quad \varepsilon = \frac{\mu_0 q a \sin \alpha}{4\pi R}$$

$$\varepsilon_{XY} \propto \frac{e^2 E_{0Y}}{mR} \sin(2\pi\nu t) \cos \varphi$$

trenutni iznos električnog polja

Odnosno:

$$\varepsilon_{XY} = E_{XY} \sin(2\pi\nu t)$$

amplituda: $E_{XY} \propto \frac{e^2 E_{0Y}}{mR} \cos \varphi$

u z-smjeru $E_Z \propto \frac{e^2 E_{0Z}}{mR}$

$$E^2 = E_Z^2 + E_{XY}^2 \propto \frac{e^4}{m^2 R^2} (E_{0Z}^2 + E_{0Y}^2 \cos^2 \varphi)$$



rezultantna amplituda

Gledamo usrednjene vrijednosti: $\langle E_{0Y}^2 \rangle + \langle E_{0Z}^2 \rangle = \langle E_0^2 \rangle$

Osi y i z su ekvivalentne: $\langle E_{0Y}^2 \rangle = \langle E_{0Z}^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle E_0^2 \rangle$

$$\langle E^2 \rangle \propto \langle E_0^2 \rangle \frac{e^4}{m^2 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 \varphi}{2} \right)$$

U eksperimentu se mjeri **intenzitet**

(energija koja prolazi kroz jedinicu površine u jedinici vremena):

$$I \propto \langle E^2 \rangle$$

Thomsonova jednadžba za intenzitet raspršenja na jednom slobodnom elektronu:

$$I \propto I_0 \frac{e^4}{m^2 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 \varphi}{2} \right)$$

polarizacijski faktor

relativni intenzitet:
$$\frac{I}{I_0} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^4}{m^2 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 \varphi}{2} \right)$$

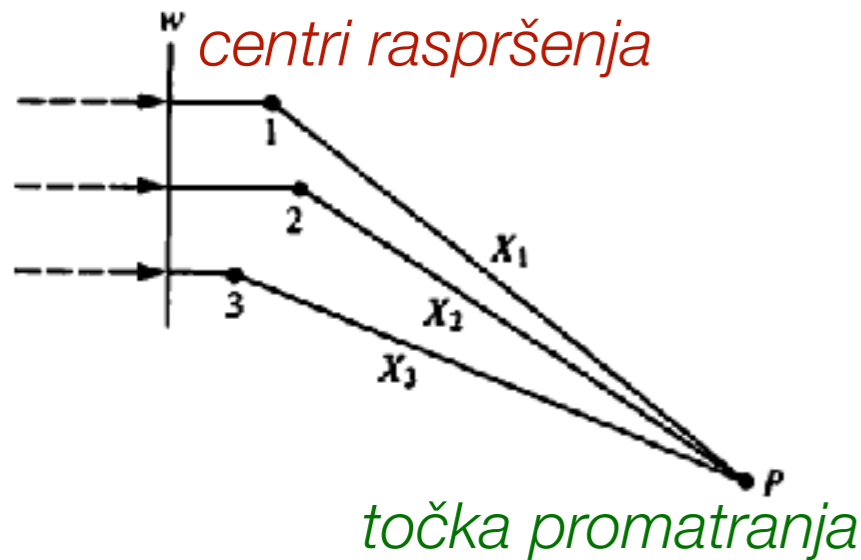
$$\left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^4}{m^2 R^2} = \left(10^{-7} \frac{\text{Vs}}{\text{Am}} \right)^2 \frac{(1.6 \times 10^{-19} \text{As})^4}{(9.1 \times 10^{-31} \text{kg})^2 R^2} = \frac{7.9 \times 10^{-30}}{R^2} \text{m}^2$$

na udaljenosti 10 cm od uzorka $I/I_0 \approx 10^{-27}$

1 mg uzorka sadrži 10^{20} elektrona $\Rightarrow I/I_0 \approx 10^{-7}$



Raspršenje na nekoliko centara



$$\varepsilon_n = E_n \cos\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi X_n}{\lambda}\right)$$

električno polje za svaki od raspršenih valova

$$\varepsilon_n = E_n \cos(2\pi\nu t) \cos(2\pi X_n/\lambda) + E_n \sin(2\pi\nu t) \sin(2\pi X_n/\lambda)$$

Električno polje u točki P:

$$\sum E_n \cos \frac{2\pi X_n}{\lambda} = E \cos \varphi$$

$$\rightarrow \varepsilon = E \left[\cos(2\pi\nu t) \cos \varphi + \sin(2\pi\nu t) \sin \varphi \right] = E \cos(2\pi\nu t - \varphi)$$

$$\sum E_n \sin \frac{2\pi X_n}{\lambda} = E \sin \varphi$$

U eksperimentu se mjeri intenzitet: $I \propto E^2$

$$E^2 = \left(\sum E_n \cos \frac{2\pi X_n}{\lambda} \right)^2 + \left(\sum E_n \sin \frac{2\pi X_n}{\lambda} \right)^2$$



moramo izračunati!

Prelazimo na kompleksan zapis: $\varepsilon_n = E_n e^{i[2\pi vt - (2\pi X_n/\lambda)]}$

$$(e^{-x} = \cos x - i \sin x)$$



$$\varepsilon_n = e^{i2\pi vt} \left(E_n \cos \frac{2\pi X_n}{\lambda} - i E_n \sin \frac{2\pi X_n}{\lambda} \right)$$

zbroj po svim centrima raspršenja:

$$\varepsilon = \sum \varepsilon_n = e^{i2\pi vt} \left(\sum E_n \cos \frac{2\pi X_n}{\lambda} - i \sum E_n \sin \frac{2\pi X_n}{\lambda} \right)$$



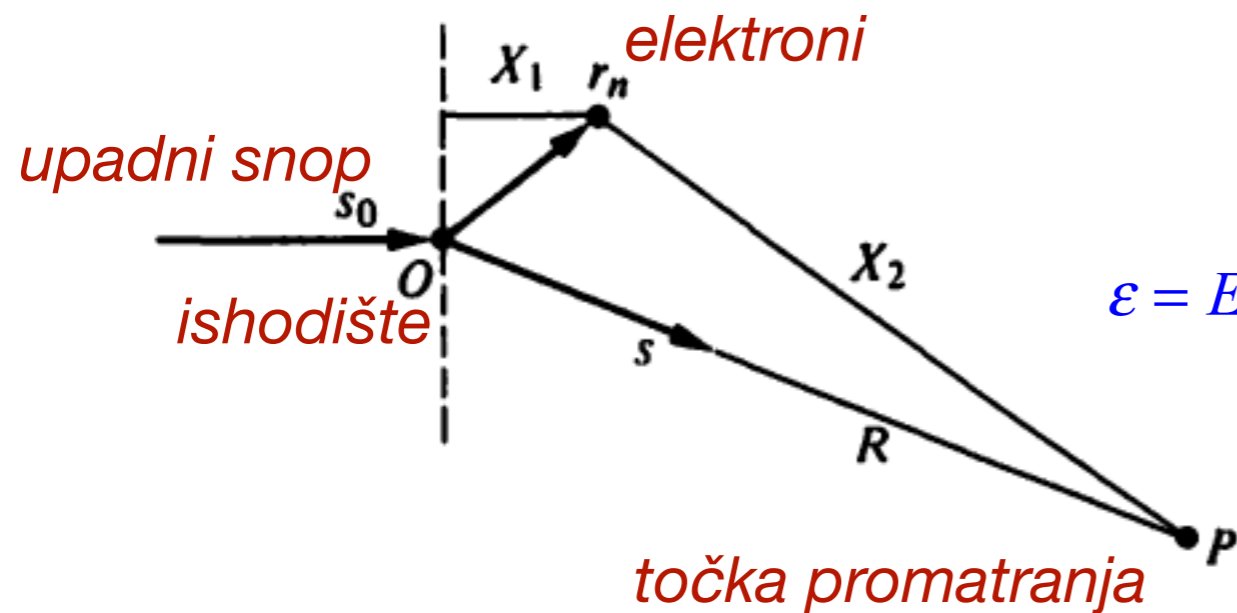
$$\begin{pmatrix} z = x + iy \\ z^* = x - iy \end{pmatrix}$$

množimo s kompleksno-konjugiranom vrijednošću:

$$\varepsilon \varepsilon^* = \left(\sum E_n \cos \frac{2\pi X_n}{\lambda} \right)^2 + \left(\sum E_n \sin \frac{2\pi X_n}{\lambda} \right)^2 = E^2$$



Raspršenje na atomu



$$\varepsilon = E_0 \cos \left(2\pi\nu t - \frac{2\pi X_1}{\lambda} \right)$$

trenutna vrijednost el. polja u upadnom snopu koje djeluje na elektron n

- trenutna vrijednost polja i faza raspršene zrake u P, nastale raspršenjem na elektronu n , dobiva se množenjem gornje jednadžbe s klasičnim faktorom za elektron i za cijeli put $X_1 + X_2$:

$$\varepsilon_n \propto \frac{E_0 e^2}{m X_2} \cos \left[2\pi\nu t - \frac{2\pi}{\lambda} (X_1 + X_2) \right]$$

- aproksimacije: $X_2 \rightarrow R$, $X_1 + X_2 \rightarrow \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{s}_0 + R - \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{s} = R - (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{r}_n$

$$\varepsilon \propto \frac{E_0 e^2}{m R} e^{2\pi i [\nu t - (R/\lambda)]} \sum_n e^{(2\pi i / \lambda) (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{r}_n}$$



zbroj trenutnih vrijednosti električnog polja u točki P

- elektron razmazan u obliku difuznog oblaka negativnog naboja
- ρ = gustoća naboja izražena u elektronskim jedinicama
- ρdV = omjer naboja u volumenu dV i jediničnog naboja elektrona
- za svaki elektron vrijedi: $\int \rho dV = 1$ ($r_n \rightarrow \rho dV$, na položajima r)

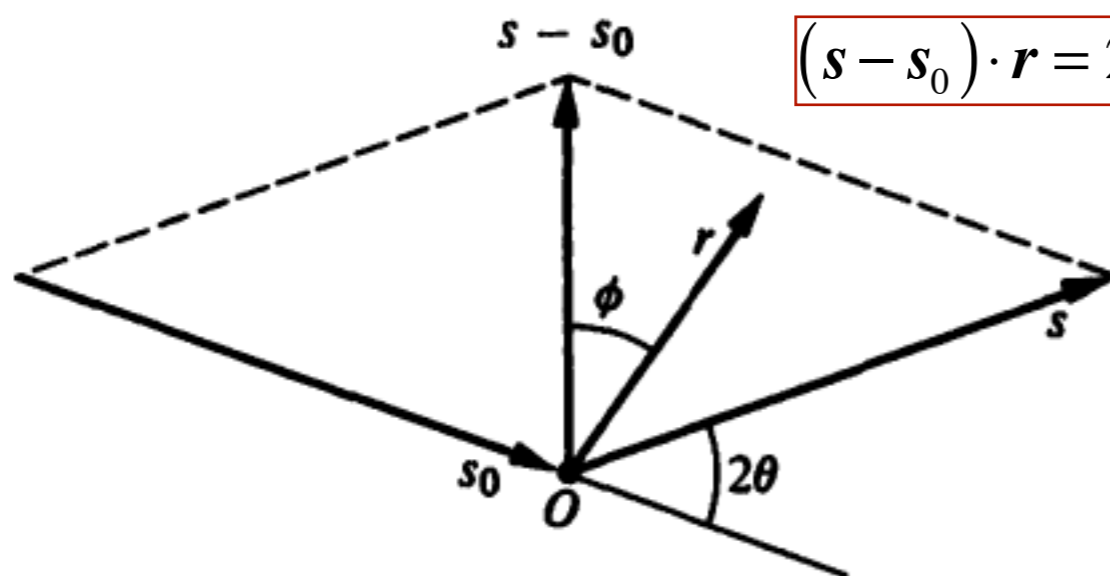
$$\epsilon_e \propto \frac{E_0 e^2}{mR} e^{2\pi i [vt - (R/\lambda)]} \int e^{(2\pi i/\lambda)(s-s_0) \cdot r} \rho dV$$



vrijednost električnog polja za nemodificirano raspršenje na položaju R zbog električnog polja elektrona u atomu

$$f_e = \int e^{(2\pi i/\lambda)(s-s_0) \cdot r} \rho dV \longrightarrow \text{faktor raspršenja po elektronu}$$

- f_e - amplituda nemodificiranog raspršenja po elektronu, izražena u elektronskim jedinicama



$$(s - s_0) \cdot r = 2 \sin \theta \cdot r \cos \varphi$$

$$k = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

$$f_e = \int_{r=0}^{\infty} \int_{\varphi=0}^{\pi} e^{ikr \cos \varphi} \rho(r) 2\pi r^2 \sin \varphi d\varphi dr$$



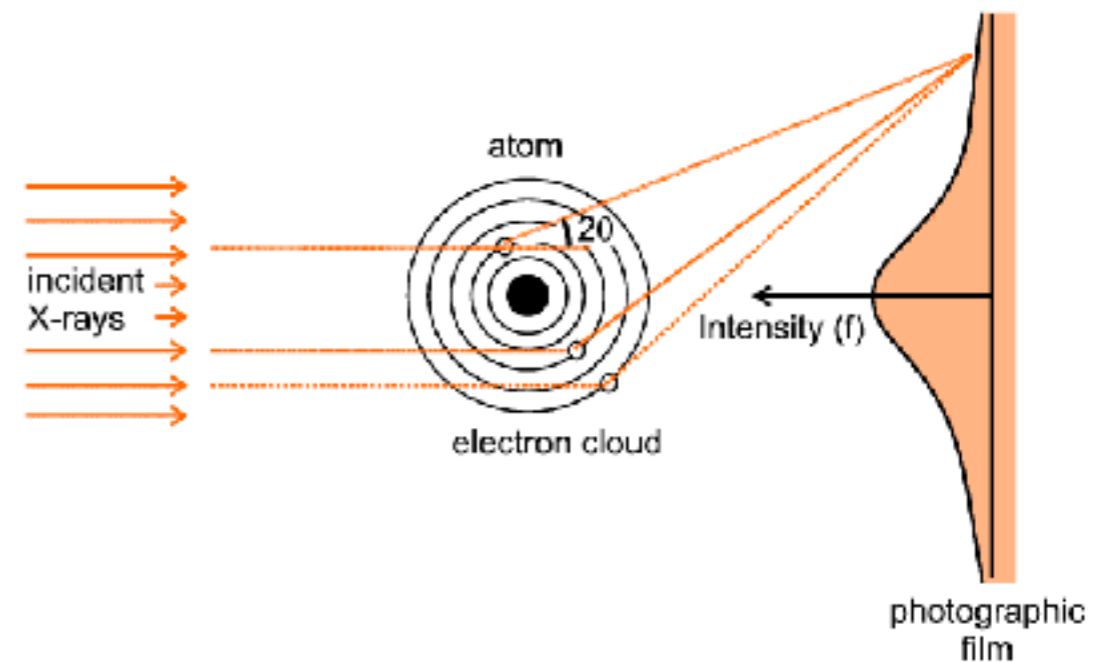
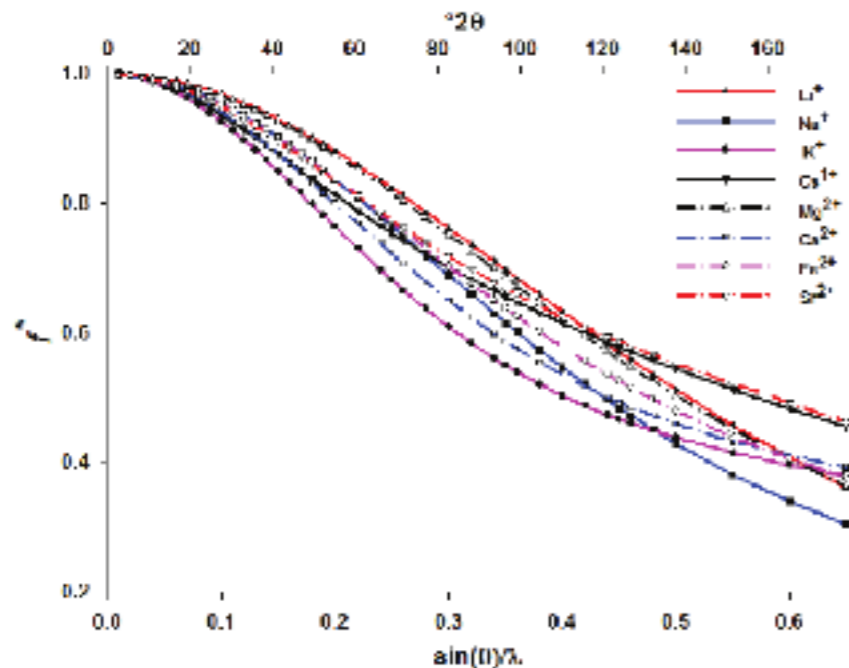
$$f_e = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr$$

Za atom koji sadrži nekoliko elektrona, amplituda nemodificiranog raspršenja na atomu je jednostavno zbroj amplituda po elektronu:

$$f = \sum_n f_{en} = \sum_n \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_n(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr$$

f = atomski faktor raspršenja

f = amplituda nemodificiranog raspršenja po atomu izražena u elektronskim jedinicama



- za računanje f dovoljno je poznavanje radijalne gustoće elektrona u atomu, $\sum_n \rho_n(r)$

- $Z = \text{broj elektrona} \rightarrow \sum_n \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_n(r) dr = Z$

$$\sin \theta / \lambda \ll \Rightarrow f \rightarrow Z$$

Atomski faktori raspršenja

Appendix IV
Atomic Scattering Factors*

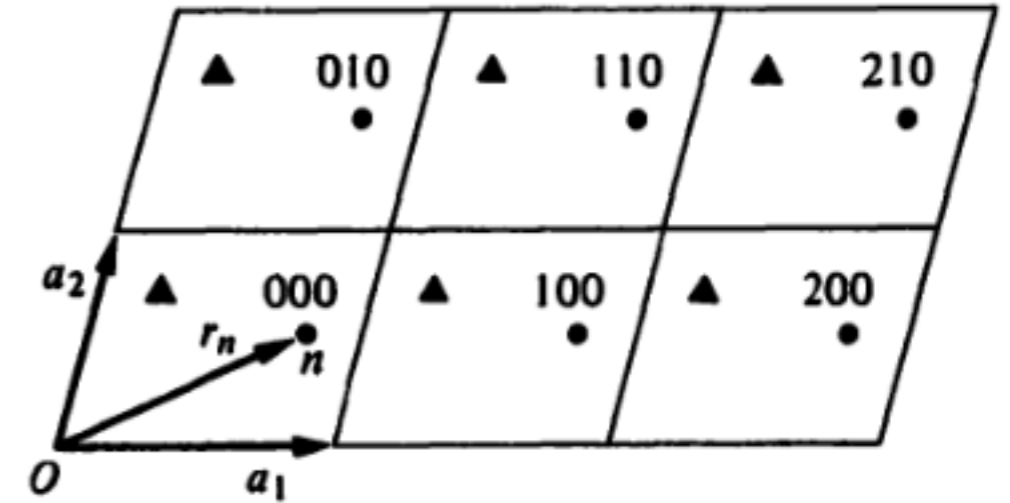
$(\sin \theta)/\lambda(\text{Å}^{-1})$		0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
H	1	1.0	0.81	0.48	0.25	0.13	0.07	0.04	0.02	0.02	0.01	0.01					
He	2	2.0	1.83	1.45	1.06	0.74	0.52	0.36	0.25	0.18	0.13	0.10	0.07	0.05	0.04	0.03	0.03
Li	3	3.0	2.22	1.74	1.51	1.27	1.03	0.82	0.65	0.51	0.40	0.32	0.26	0.21	0.16		
Be	4	4.0	3.07	2.07	1.71	1.53	1.37	1.20	1.03	0.88	0.74	0.62	0.52	0.43	0.37		
B	5	5.0	4.07	2.71	1.99	1.69	1.53	1.41	1.28	1.15	1.02	0.90	0.78	0.68	0.60		
C	6	6.0	5.13	3.58	2.50	1.95	1.69	1.54	1.43	1.32	1.22	1.11	1.01	0.91	0.82	0.74	0.66
N	7	7.0	6.20	4.60	3.24	2.40	1.94	1.70	1.55	1.44	1.35	1.26	1.18	1.08	1.01		
O	8	8.0	7.25	5.63	4.09	3.01	2.34	1.94	1.71	1.57	1.46	1.37	1.30	1.22	1.14		
F	9	9.0	8.29	6.69	5.04	3.76	2.88	2.31	1.96	1.74	1.59	1.48	1.40	1.32	1.25		
Ne	10	10.0	9.36	7.82	6.09	4.62	3.54	2.79	2.30	1.98	1.76	1.61	1.50	1.42	1.35	1.28	1.22
Na	11	11.0	9.76	8.34	6.89	5.47	4.29	3.40	2.76	2.31	2.00	1.78	1.63	1.52	1.44	1.37	1.31
Na ⁺	11	10.0	9.55	8.39	6.93	5.51	4.33	3.42	2.77	2.31	2.00	1.79	1.63	1.52	1.44	1.37	1.30
Mg	12	12.0	10.50	8.75	7.46	6.20	5.01	4.06	3.30	2.72	2.30	2.01	1.81	1.65	1.54		
Al	13	13.0	11.23	9.16	7.88	6.77	5.69	4.71	3.88	3.21	2.71	2.32	2.05	1.83	1.69	1.57	1.48
Si	14	14.0	12.16	9.67	8.22	7.20	6.24	5.31	4.47	3.75	3.16	2.69	2.35	2.07	1.87	1.71	1.60
P	15	15.0	13.17	10.34	8.59	7.54	6.67	5.83	5.02	4.28	3.64	3.11	2.69	2.35	2.10	1.89	1.75
S	16	16.0	14.33	11.21	8.99	7.83	7.05	6.31	5.56	4.82	4.15	3.56	3.07	2.66	2.34		
Cl	17	17.0	15.33	12.00	9.44	8.07	7.29	6.64	5.96	5.27	4.60	4.00	3.47	3.02	2.65		
Cl ⁻	17	18.0	16.02	12.20	9.40	8.03	7.28	6.64	5.97	5.27	4.61	4.00	3.47	3.03	2.65	2.35	2.11
A	18	18.0	16.30	12.93	10.20	8.54	7.56	6.86	6.23	5.61	5.01	4.43	3.90	3.43	3.03		
K	19	19.0	16.73	13.73	10.97	9.05	7.87	7.11	6.51	5.95	5.39	4.84	4.32	3.83	3.40	3.01	2.71
Ca	20	20.0	17.33	14.32	11.71	9.64	8.26	7.38	6.75	6.21	5.70	5.19	4.69	4.21	3.77	3.37	3.03

(cont.)

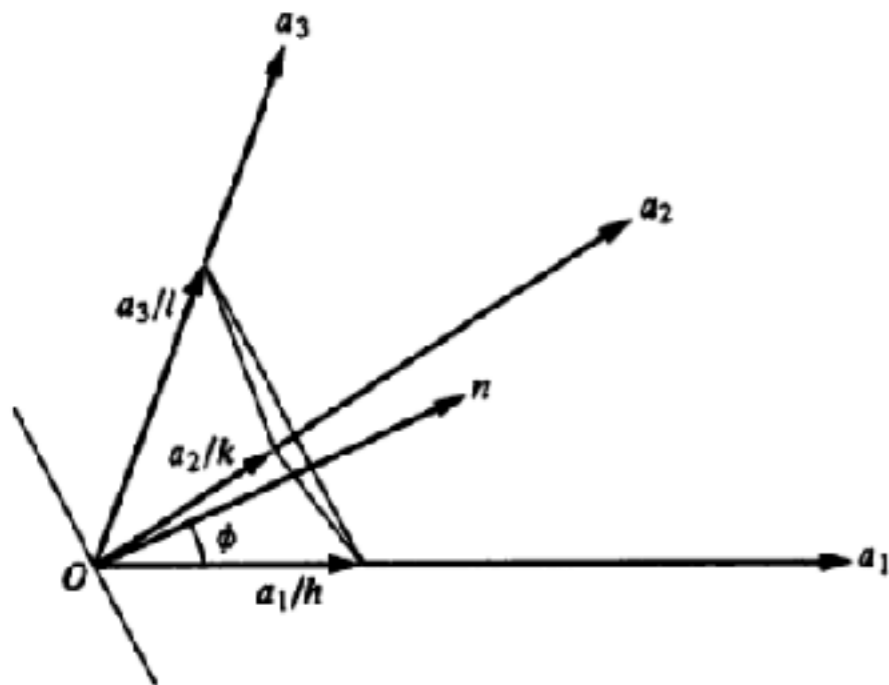
* Reprinted from *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. III, with the permission of the Editorial Commission of the International Tables. The values for elements 1–36 are computed from self-consistent or variational wave functions, while those for elements 37–92 are obtained from the Thomas-Fermi-Dirac statistical model. For values corresponding to ionized states, reference should be made to the International Tables.

Kristalne osi i recipročna rešetka

- Kristal je 3D ponavljanje nekog strukturnog motiva
- periodičnost je definirana s vektorima \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 - vektori jedinične ćelije
- volumen definiran s tim vektorima je najmanji volumen koji svojim ponavljanjem daje kristal
- volumen jedinične ćelije $V_a = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$

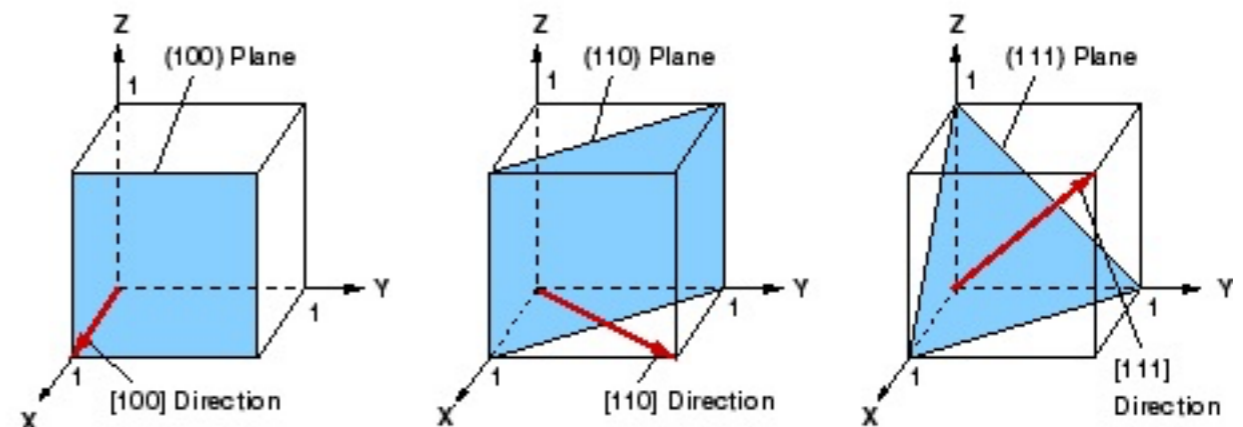


Millerovi indeksi



- skup paralelnih ravnina, jedna prolazi kroz ishodište
- sljedeće odsjecaju odsječke $\frac{a_1}{h}$, $\frac{a_2}{k}$, $\frac{a_3}{l}$

hkl - Millerovi indeksi

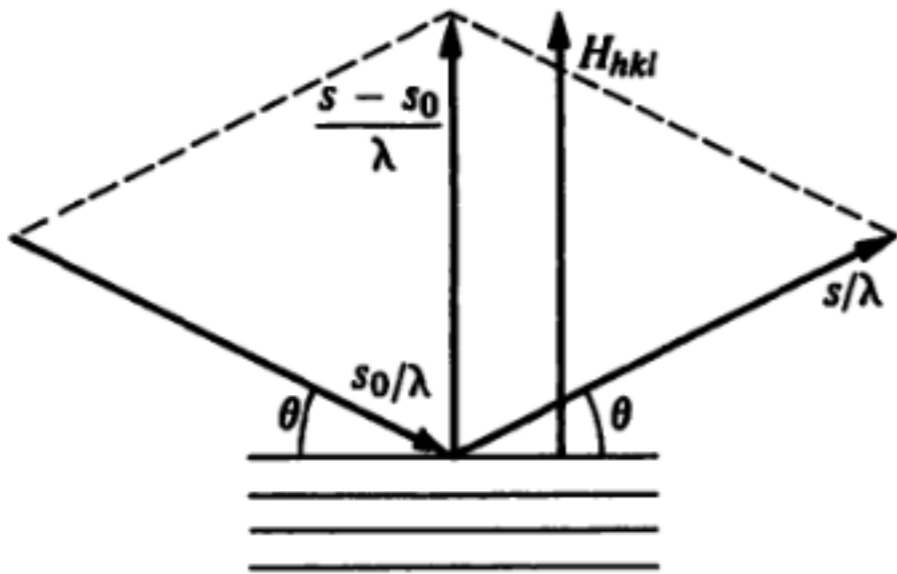


Recipročni vektori

$$\mathbf{b}_1 = \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$$

- vektor \mathbf{b}_i je okomit na vektore \mathbf{b}_j i \mathbf{b}_k
- $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_i = 1$, $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 0$
- definiramo vektor $\mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$
- okomit je na ravnine (hkl)
- vrijedi $d_{hkl} = \frac{1}{|\mathbf{H}_{hkl}|}$

Kada bismo nacrtali sve vektore \mathbf{H}_{hkl} dobili bismo recipročnu rešetku!



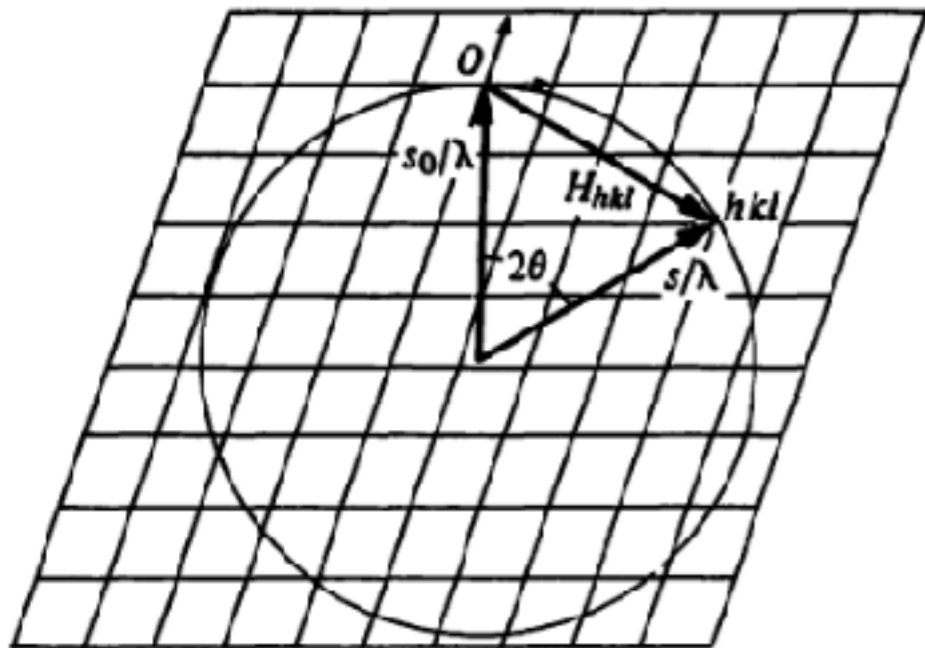
Braggov zakon u vektorskom obliku:

$$\frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda} = \mathbf{H}_{hkl}$$

jer je očito: $\left| \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda} \right| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = |\mathbf{H}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$

- recipročna rešetka nam daje jednostavan grafički prikaz ispunjavanja Braggovog zakona.
- za skup ravnina (hkl) moramo nacrtati vektor \mathbf{H}_{hkl} do točke hkl u recipročnoj rešetki.
- za određenu valnu dužinu tada se konstruira niz mogućih smjerova za primarne i difraktirane zrake koje zadovoljavaju jednadžbu

Ewaldova sfera refleksije



- konstruira se recipročna rešetka
- nacrtava se vektor duljine $1/\lambda$ s krajem u ishodištu
- nacrtava se sfera radijusa $1/\lambda$ čije središte se podudara s početkom vektora
- bilo koja točka recipročne rešetke hkl koja se nalazi na površini sfere predstavlja skup ravnina hkl koje zadovoljavaju Braggov zakon

Formule za međumrežni razmak

$$\rightarrow d_{hkl} = f(a_1, a_2, a_3, \alpha_{12}, \alpha_{23}, \alpha_{31}, h, k, l)$$

Treba raspisati izraz $\frac{1}{d_{hkl}^2} = |\mathbf{H}_{hkl}|^2 = (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) \cdot (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3)$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V_a^2} \left\{ h^2 |\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3|^2 + k^2 |\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1|^2 + l^2 |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|^2 \right\} + 2hk (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) + 2kl (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) + 2lh (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3).$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\left(1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma \right)} \times \left\{ \frac{h^2 \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2 \gamma}{c^2} + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ac} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \right\}.$$

Formule za međumrežni razmak

Rhombohedral, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma$:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + lh)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 + 2 \cos^3 \alpha - 3 \cos^2 \alpha)}$$

Hexagonal, $a = b$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

Monoclinic, $\alpha = \gamma = 90^\circ$:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$$

Orthorhombic, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

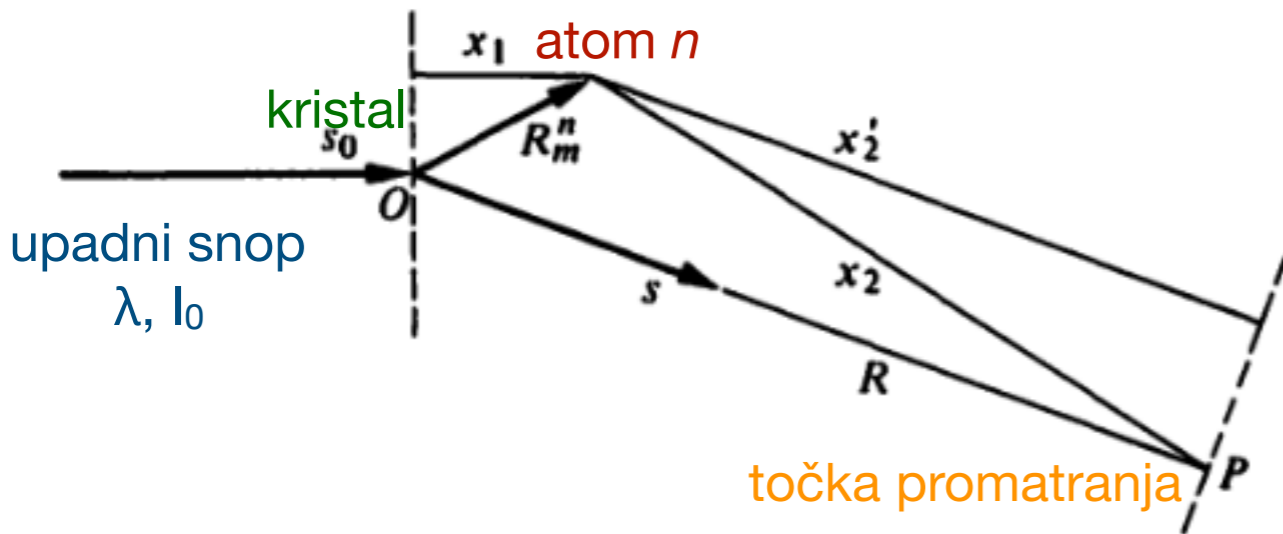
Tetragonal, $a = b$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Cubic, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Difrakcija u malom kristalu



Trenutna vrijednost električnog polja u P

$$\varepsilon_p \propto \frac{E_0 e^2}{mR} f_n \cos \left[2\pi\nu t - \frac{2\pi}{\lambda} (x_1 + x_2) \right]$$

$$\varepsilon_p \propto \frac{E_0 e^2}{mR} f_n e^{i\{2\pi\nu t - (2\pi/\lambda)[R - (s-s_0) \cdot (m_1 a_1 + m_2 a_2 + m_3 a_3 + r_n)]\}}$$

Rezultatno polje u P , zbog svih atoma, dobivamo sumacijom po n (svi atomi u jediničnoj ćeliji) a zatim preko svih $m_1 m_2 m_3$ da bismo obuhvatili sve ćelije.

Pretpostavka: kristal ima oblik paralelopipeda sa stranicama $N_1 a_1, N_2 a_2, N_3 a_3$

$$\varepsilon_p \propto \frac{E_0 e^2}{mR} e^{2\pi i [\nu t - (R/\lambda)]} \sum_n f_n e^{(2\pi i/\lambda)(s-s_0) \cdot r_n} \sum_{m_1=0}^{N_1-1} e^{(2\pi i/\lambda)(s-s_0) \cdot m_1 a_1} \sum_{m_2=0}^{N_2-1} e^{(2\pi i/\lambda)(s-s_0) \cdot m_2 a_2} \sum_{m_3=0}^{N_3-1} e^{(2\pi i/\lambda)(s-s_0) \cdot m_3 a_3}$$

$$F = \sum_n f_n e^{(2\pi i/\lambda)(s-s_0) \cdot r_n}$$

Strukturni faktor

Atomski položaji pojavljuju se jedino u strukturnom faktoru!

Trenutna vrijednost polja u točki P je:

$$\varepsilon_p \propto \frac{E_0 e^2}{mR} e^{2\pi i [vt - (R/\lambda)]} F \left(\frac{e^{(2\pi i/\lambda)(s-s_0)N_1 a_1} - 1}{e^{(2\pi i/\lambda)(s-s_0)a_1} - 1} \right) \left(\frac{e^{(2\pi i/\lambda)(s-s_0)N_2 a_2} - 1}{e^{(2\pi i/\lambda)(s-s_0)a_2} - 1} \right) \left(\frac{e^{(2\pi i/\lambda)(s-s_0)N_3 a_3} - 1}{e^{(2\pi i/\lambda)(s-s_0)a_3} - 1} \right)$$

Kompleksno-konjugirana vrijednost je:

$$\varepsilon_p^* \propto \frac{E_0 e^2}{mR} e^{-2\pi i [vt - (R/\lambda)]} F^* \left(\frac{e^{-(2\pi i/\lambda)(s-s_0)N_1 a_1} - 1}{e^{-(2\pi i/\lambda)(s-s_0)a_1} - 1} \right) \left(\frac{e^{-(2\pi i/\lambda)(s-s_0)N_2 a_2} - 1}{e^{-(2\pi i/\lambda)(s-s_0)a_2} - 1} \right) \left(\frac{e^{-(2\pi i/\lambda)(s-s_0)N_3 a_3} - 1}{e^{-(2\pi i/\lambda)(s-s_0)a_3} - 1} \right).$$

I umnožak:

$$\varepsilon_p \varepsilon_p^* \propto \frac{E_0^2 e^4}{m^2 R^2} F F^* \frac{\sin^2(\pi/\lambda)(s-s_0) \cdot N_1 a_1}{\sin^2(\pi/\lambda)(s-s_0) \cdot a_1} \frac{\sin^2(\pi/\lambda)(s-s_0) \cdot N_2 a_2}{\sin^2(\pi/\lambda)(s-s_0) \cdot a_2} \frac{\sin^2(\pi/\lambda)(s-s_0) \cdot N_3 a_3}{\sin^2(\pi/\lambda)(s-s_0) \cdot a_3}.$$

Taj umnožak je jednak kvadratu amplitude polja, koja je proporcionalna intenzitetu

Napomena: ovaj izvod vrijedi za polariziranu zraku. Kod nepolarizirane dolazi do pojave faktora $\cos^2 2\theta$. Zatim se izraz mora usrednjiti po svim smjerovima čime se pojavljuje

polarizacijski faktor $\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$

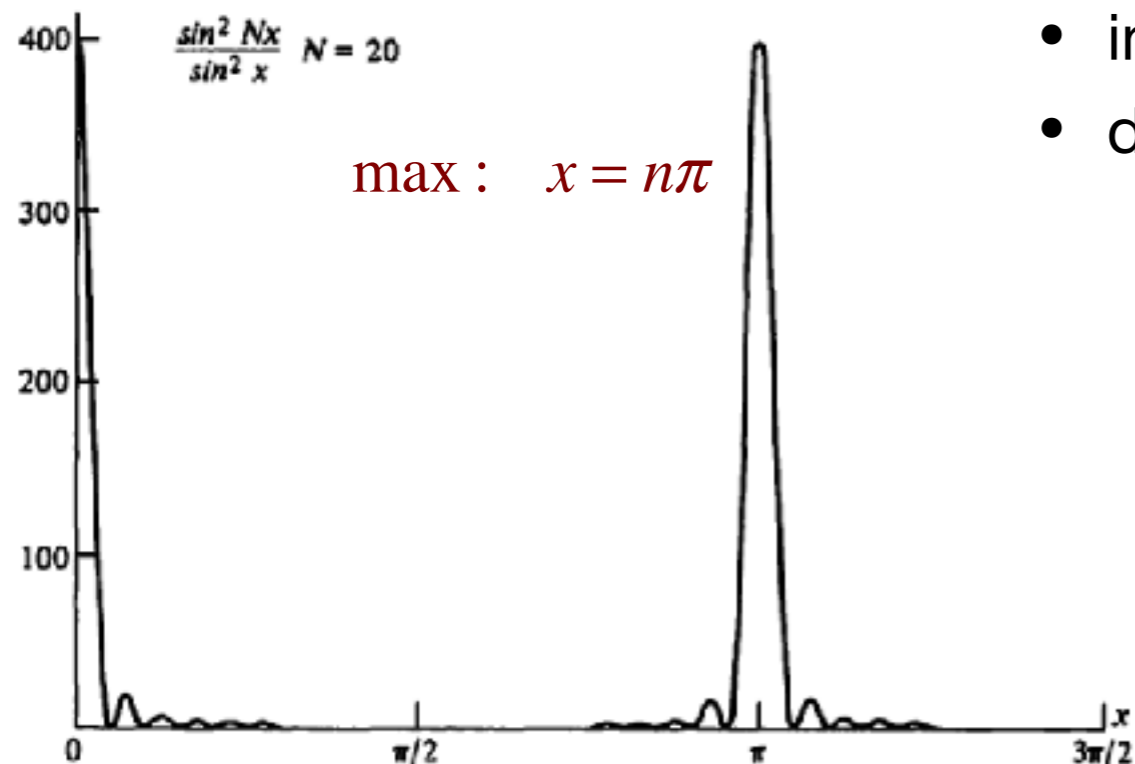
Konačni izraz za intenzitet difraktirane zrake:

$$I_p = I_e F^2 \frac{\sin^2(\pi/\lambda)(s-s_0) \cdot N_1 \mathbf{a}_1}{\sin^2(\pi/\lambda)(s-s_0) \cdot \mathbf{a}_1} \frac{\sin^2(\pi/\lambda)(s-s_0) \cdot N_2 \mathbf{a}_2}{\sin^2(\pi/\lambda)(s-s_0) \cdot \mathbf{a}_2} \frac{\sin^2(\pi/\lambda)(s-s_0) \cdot N_3 \mathbf{a}_3}{\sin^2(\pi/\lambda)(s-s_0) \cdot \mathbf{a}_3},$$

$$I_e \propto I_0 \frac{e^4}{m^2 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$$

Laueove jednadžbe

- vrijednost intenziteta uvelike ovisi o razlomcima oblika $y = \frac{\sin^2(Nx)}{\sin^2 x}$
- $x_i = (\pi/\lambda)(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{a}_i$



- intenzitet je svugdje skoro 0 osim gdje je $x=n\pi$
- da bi to bilo ispunjeno:

$$(\pi/\lambda)(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{a}_1 = h\pi$$

$$(\pi/\lambda)(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{a}_2 = k\pi$$

$$(\pi/\lambda)(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{a}_3 = l\pi$$



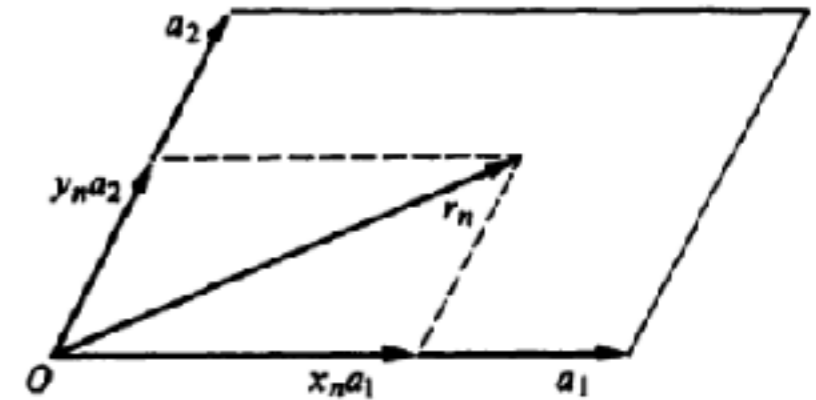
$$(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{a}_1 = h\lambda$$

$$(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{a}_2 = k\lambda$$

$$(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{a}_3 = l\lambda$$

Strukturni faktor za Braggov maksimum

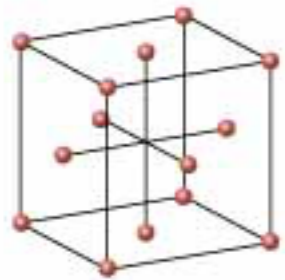
- strukturni faktor ovisi o položaju atoma u jediničnoj ćeliji
- zanima nas vrijednost strukturnog faktora za Braggov maksimum hkl
- x_n, y_n, z_n su **frakcijske koordinate**
- $\mathbf{r}_n = x_n \mathbf{a}_1 + y_n \mathbf{a}_2 + z_n \mathbf{a}_3$



$$F_{hkl} = \sum_n f_n e^{2\pi i(h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) \cdot (x_n \mathbf{a}_1 + y_n \mathbf{a}_2 + z_n \mathbf{a}_3)} = \sum_n f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

- ukoliko je $F_{hkl} = 0$ za neki hkl maksimum, intenzitet će biti jednak nuli
- na taj način saznajemo da li je rešetka bazno centrirana, plošno centrirana ili prostorno centrirana

Primjer: fcc rešetka



Face-centered cubic

- za svaki atom $x_n y_n z_n$ postoje tri identična atoma s koordinatama

$$x_n + \frac{1}{2}, y_n + \frac{1}{2}, z_n; \quad x_n + \frac{1}{2}, y_n, z_n + \frac{1}{2}; \quad x_n, y_n + \frac{1}{2}, z_n + \frac{1}{2}$$

- **strukturni faktor je tada**

$$F_{hkl} = \sum_{n/4} f_n \left\{ e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} + e^{2\pi i(h[x_n + 1/2] + k[y_n + 1/2] + lz_n)} \right. \\ \left. + e^{2\pi i(h[x_n + 1/2] + ky_n + l[z_n + 1/2])} + e^{2\pi i(hx_n + k[y_n + 1/2] + l[z_n + 1/2])} \right\}$$

Odnosno:

$$F_{hkl} = \left(1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}\right) \sum_{n/4} f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

- za svaki cijeli broj m vrijedi $e^{im} = (-1)^m$, odnosno

$$hkl \text{ nemješovito } F_{hkl} = 4 \sum_{n/4} f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

$$hkl \text{ mješovito } F_{hkl} = 0$$

Za bcc rešetke vrijedi:

$$h+k+l = \text{paran broj } F_{hkl} = 2 \sum_{n/2} f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

$$h+k+l = \text{neparan broj } F_{hkl} = 0$$

Za hcp rešetke vrijedi:

$$h+2k = 3n, l = \text{paran} \quad F_{hkl}^2 = 4f^2$$

$$h+2k = 3n - 1, l = \text{neparan} \quad F_{hkl}^2 = 3f^2$$

$$h+2k = 3n - 1, l = \text{paran} \quad F_{hkl}^2 = f^2$$

$$h+2k = 3n, l = \text{neparan} \quad F_{hkl}^2 = 0$$

Utjecaj temperaturnog titranja

- formule su bile izvedene uz fiksne položaje atoma
- pri povišenoj temperaturi atomi titraju oko svojih ravnotežnih položaja
- položaj atoma l sada opisujemo vektorom položaja $\mathbf{R}'_l = \mathbf{R}_l + \delta_l$
- δ_l je trenutni pomak izazvan temperaturnim titranjem
- novi izraz za intenzitet je:

$$I = I_e \sum_l f_l e^{(2\pi i/\lambda)(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\cdot(\mathbf{R}_l+\delta_l)} \sum_{l'} f_{l'}^* e^{-(2\pi i/\lambda)(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\cdot(\mathbf{R}_{l'}+\delta_{l'})}$$

U eksperimentu se opaža vremenski usrednjena vrijednost:

$$I = I_e \sum_l \sum_{l'} f_l f_{l'}^* e^{(2\pi i/\lambda)(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\cdot(\mathbf{R}_l-\mathbf{R}_{l'})} \left\langle e^{(2\pi i/\lambda)(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\cdot(\delta_l-\delta_{l'})} \right\rangle$$

$$(2\pi i/\lambda)(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\cdot\delta_l = iku_{sl}, \quad k = 4\pi \sin\theta/\lambda$$

u_{sl} je komponenta od δ_l u smjeru $\mathbf{s}-\mathbf{s}_0$ (u smjeru okomitom na skup difrakcijskih ravnina)

prosječna vrijednost je: $\left\langle e^{(2\pi i/\lambda)(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\cdot(\delta_l-\delta_{l'})} \right\rangle = \left\langle e^{ik(u_{sl}-u_{sl'})} \right\rangle$

za mali x ili x koji slijedu Gaussovu raspodjelu vrijedi: $\left\langle e^{ix} \right\rangle = e^{-(1/2)\langle x^2 \rangle}$

$$\left\langle e^{ik(u_{sl}-u_{sl'})} \right\rangle = e^{-(1/2)k^2\langle (u_{sl}-u_{sl'})^2 \rangle} = e^{-(1/2)k^2\langle u_{sl}^2 \rangle} e^{-(1/2)k^2\langle u_{sl'}^2 \rangle} e^{k^2\langle u_{sl}u_{sl'} \rangle}$$

Time izraz za intenzitet postaje:

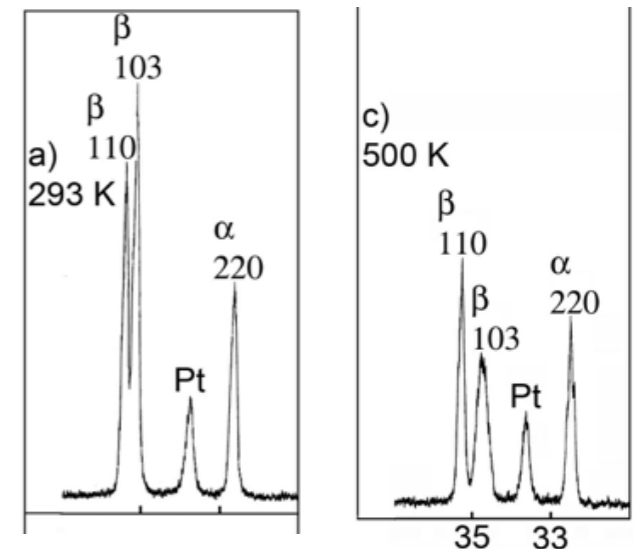
$$I = I_e \sum_l \sum_{l'} f_l e^{-M_l} f_{l'}^* e^{-M_{l'}} e^{(2\pi i/\lambda)(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\cdot(\mathbf{R}_l-\mathbf{R}_{l'})} + I_e \sum_l \sum_{l'} f_l e^{-M_l} f_{l'}^* e^{-M_{l'}} e^{(2\pi i/\lambda)(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\cdot(\mathbf{R}_l-\mathbf{R}_{l'})} \left\{ e^{k^2 \langle u_{sl} u_{sl'} \rangle} - 1 \right\}.$$

- drugi član predstavlja difuzno raspršenje
- uveli smo skraćenice $e^{-(1/2)k^2 \langle u_{sl}^2 \rangle} = e^{-M_l}$, $e^{-(1/2)k^2 \langle u_{sl'}^2 \rangle} = e^{-M_{l'}}$
- time dobivamo:

$$I = I_e F_T^2 \frac{\sin^2(\pi/\lambda)(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\cdot N_1 \mathbf{a}_1}{\sin^2(\pi/\lambda)(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\cdot \mathbf{a}_1} \frac{\sin^2(\pi/\lambda)(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\cdot N_2 \mathbf{a}_2}{\sin^2(\pi/\lambda)(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\cdot \mathbf{a}_2} \frac{\sin^2(\pi/\lambda)(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\cdot N_3 \mathbf{a}_3}{\sin^2(\pi/\lambda)(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\cdot \mathbf{a}_3},$$

$$F_T = \sum_n f_n e^{-M_n} e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

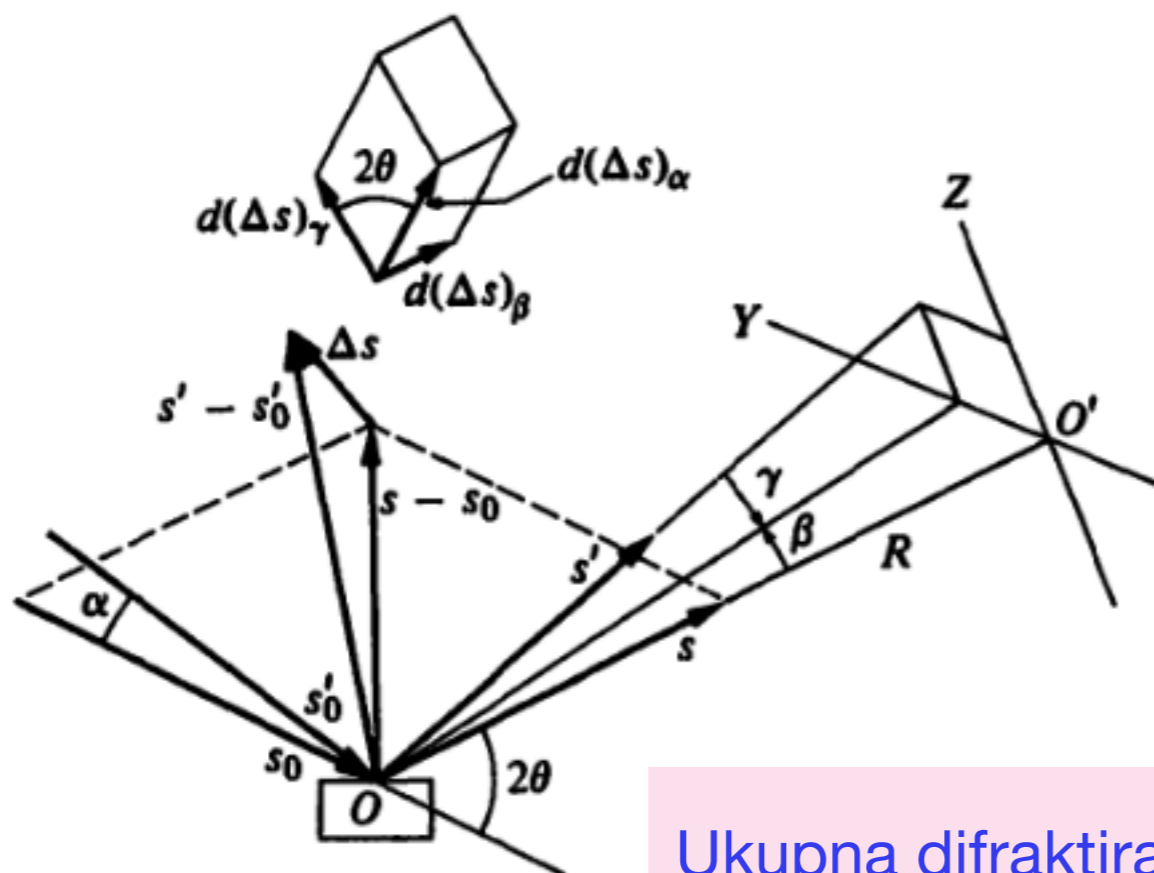
- često pišemo $M = B \sin^2 \theta / \lambda^2$
- vrijedi $2M = 16\pi^2 \langle u_s^2 \rangle (\sin^2 \theta) / \lambda^2$
- smanjenje intenziteta postaje sve izraženije za visoke temperature (veliki u_s) i za maksimume s velikim $(\sin \theta) / \lambda$



Integrirani intenzitet

Jedinični kristal

- u realnim situacijama intenzitet nije izravno mjerljiva veličina
- difrakcijski maksimum uvijek ima određenu širinu pa je intenzitet “raspršen”
- stoga razmatramo *integrirani intenzitet* koji je mjerljiva veličina

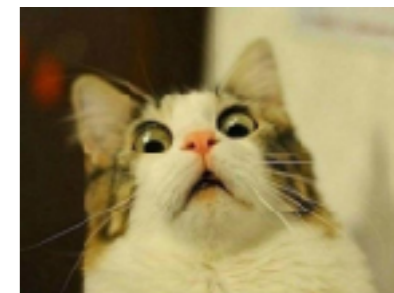


- zraka zatvara Braggov kut za ravnine hkl
- jedinični kristal se rotira kutnom brzinom ω
- rotacija ide od $1-2^\circ$ s jedne strane Braggovog kuta do $1-2^\circ$ s druge strane
- na taj način se detektira ukupno difraktirano zračenje
- zanima nas ukupna difraktirana energija

Ukupna difraktirana energija: $E = \iint I_p dt dA = \iiint I_p dt R^2 d\beta d\gamma$

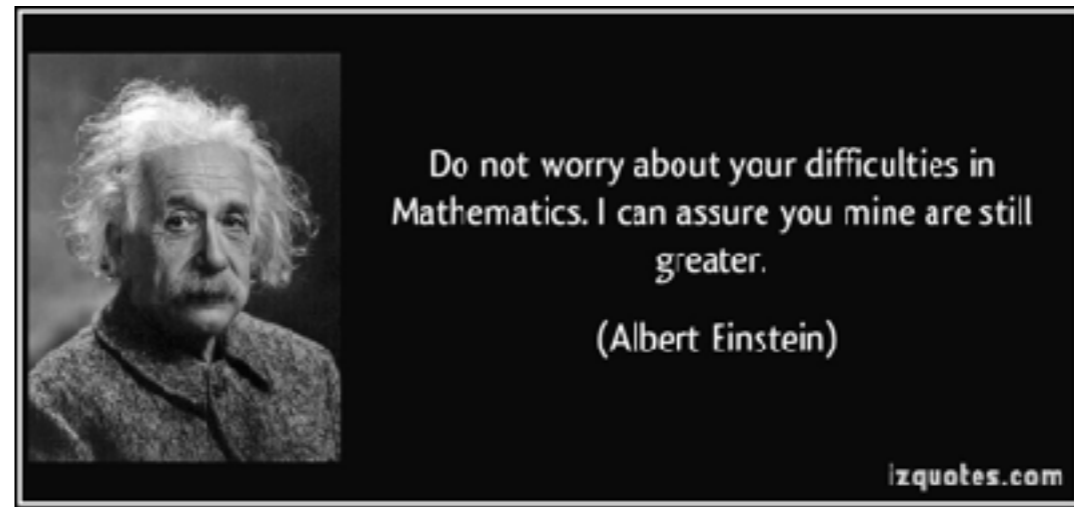
Kristal (ili snop) rotira brzinom ω , u vremenu dt će prijeći kut $d\alpha$: $dt = \frac{d\alpha}{d\omega}$

$$E = \frac{R^2}{\omega} \iiint I_p d\alpha d\beta d\gamma$$



nakon nešto malo matematike...

$$E \propto \frac{I_0}{\omega} \left(\frac{e^4}{m^2} \right) \frac{\lambda^3 \delta V F_T^2}{V_a^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \right)$$

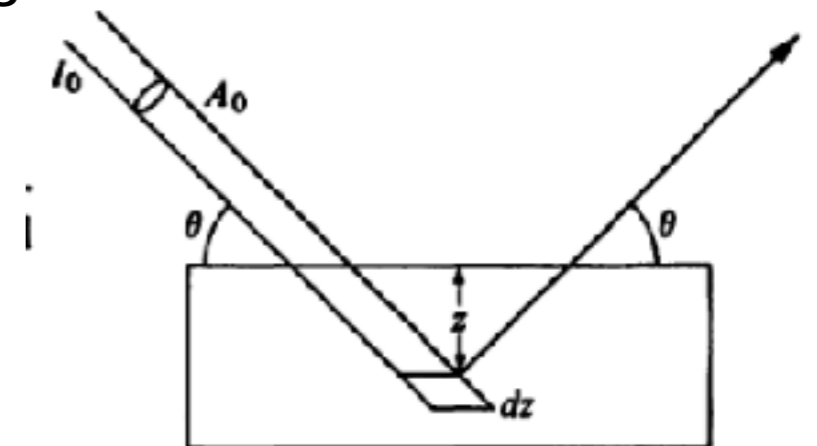


δV = volumen kristala, V_a = volumen jedinične ćelije

$\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \right)$  Lorentzov polarizacijski faktor za jedinični kristal

Idealno nepravilan kristal

- kristali nikad nisu idealni
- gledamo na kristal kao skup mozaičnih blokova
- blokovi nastaju zbog npr. dislokacija ili granica među njima
- svaki blok daje difrakciju nekoherentnu u odnosu na druge
- gledamo volumen između z i $z+dz$
- broj blokova je $A_0 dz / \delta V \sin \theta$
- apsorpcijski faktor $\exp[-2\mu z / \sin \theta]$
- μ = linearni koeficijent apsorpcije



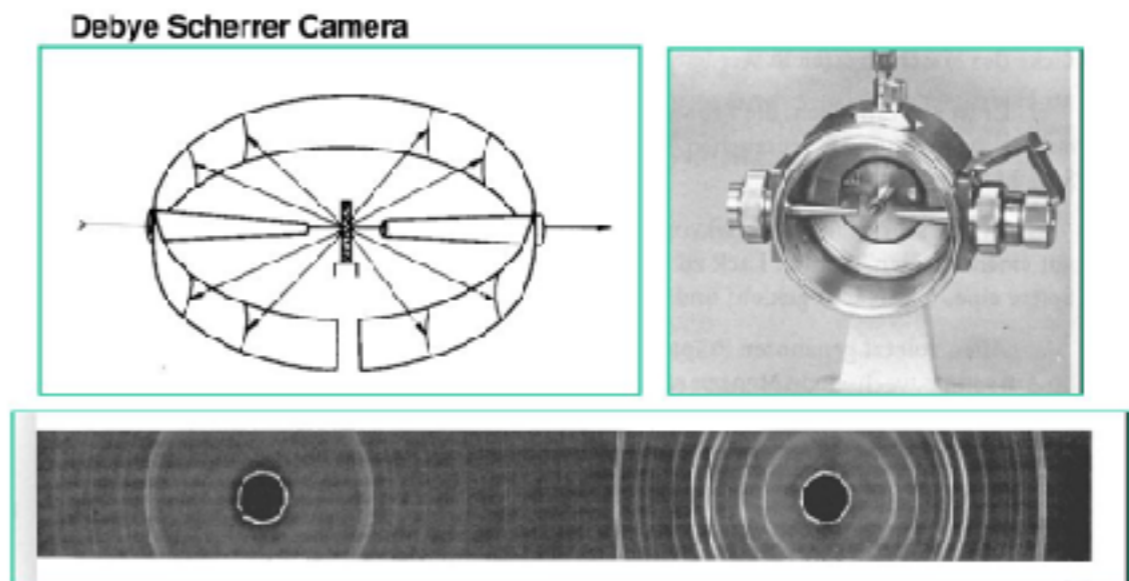
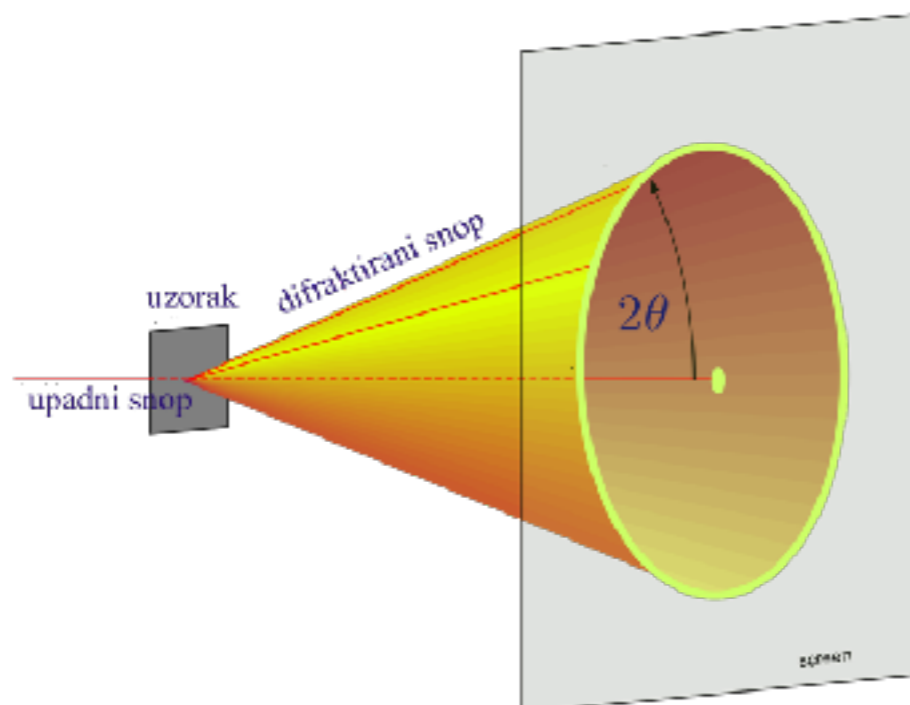
Ukupna difraktirana energija:
$$E \propto \frac{I_0}{\omega} \left(\frac{e^4}{m^2} \right) \frac{\lambda^3 \delta V F_T^2}{V_a^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \right) \int_{z=0}^{\infty} e^{-2\mu z / \sin \theta} \frac{A_0 dz}{\delta V \sin \theta}$$

- snaga upadnog snopa $P_0 = I_0 A_0$

$$E \propto \frac{P_0}{\omega} \left(\frac{e^4}{m^2} \right) \frac{\lambda^3 F_T^2}{2\mu V_a^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \right)$$

Polikristalni uzorak

- snop pada na uzorak koji sadrži veliki broj malih kristalita nasumičnih orijentacija
- za bilo koji skup ravnina (hkl) koje zatvaraju Braggov kut s upadnim snopom postoji nekoliko kristala koji ispunjavaju taj uvjet
- difraktirani snop zatvara kut 2θ s upadnim snopom ali budući da može biti usmjeren u bilo koji položaj oko upadnog snopa, on opisuje plašt stošca čiji kut je 4θ



Bragg animacija

- M = broj kristala u uzorku, δV = prosječan volumen kristala, Θ_B = Braggov kut za ravnine hkl
- zanima nas broj kristala čije hkl ravnine zatvaraju kut između $\Theta + \alpha$ i $\Theta + \alpha + d\alpha$ s upadnim snopom
- faktor multiplikacije m_{hkl} pokazuje koliko postoji skupova ravnina (hkl) koje imaju isti d i F^2 i zato su ekvivalentne
- multiplikacijski faktor dobiva se variranjem redoslijeda i predznaka indeksa hkl , a jednak je broju skupova ravnina s jednakim d i F^2
- vrijednost ovisi o hkl i simetriji kristala.
- npr. za kubni kristal

$$\begin{array}{ll}
 (100), (\bar{1}00), (010), (0\bar{1}0), (001), (00\bar{1}) & m_{100} = 6, \\
 (110), (\bar{1}10), (1\bar{1}0), (\bar{1}\bar{1}0), (101), (\bar{1}01), (10\bar{1}), (\bar{1}0\bar{1}), (011), & \\
 (0\bar{1}1), (01\bar{1}), (0\bar{1}\bar{1}) & m_{110} = 12, \\
 (111), (11\bar{1}), (1\bar{1}1), (\bar{1}11), (1\bar{1}\bar{1}), (\bar{1}1\bar{1}), (\bar{1}\bar{1}1), (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) & m_{111} = 8.
 \end{array}$$

Traženi broj kristala je:
$$dM = \frac{Mm_H}{4\pi H^2} 2\pi H^2 \cos(\theta + \alpha) d\alpha = \frac{Mm_H}{2} \cos\theta d\alpha$$

Ukupna difraktirana snaga za maksimum hkl , s elementa površine dA :

$$P = \iiint I_p \frac{Mm_H}{2} \cos\theta d\alpha R^2 d\beta d\gamma$$

Za snagu po jedinici dužine difrakcijske kružnice na udaljenosti R od ravnog uzorka, koji je simetričan u odnosu na upadni i difraktirani snop, vrijedi:

$$P' \propto \frac{P_0}{16\pi R} \left(\frac{e^4}{m^2} \right) \frac{\lambda^3 m_H F_T^2}{2\mu V_a^2} \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin\theta \sin(2\theta)} \right)$$

- površine difrakcijskih maksimuma razmjerne su P'

