

7. Rozptyľové (difrakčné) experimenty 1

Metódy štúdia štruktúry látok

Klasické mikroskopické metódy založené na použití viditeľného svetla neumožňujú štúdium atomárnej štruktúry látok, pretože rozlišovacia schopnosť takýchto mikroskopov je daná vlnovou dĺžkou viditeľného svetla, ktorá je omnoho väčšia ako rozmer atómu. Aby sme získali potrebnú rozlišovaciu schopnosť, musíme preto použiť namiesto fotónov viditeľného svetla iné častice, ktorých vlnová dĺžka je porovnateľná s rozmermi atómu:

častice	disperzný zákon	energia pri $\lambda = 1\text{\AA}$	interakcia s:	hĺbka vniku
fotóny	$\varepsilon = \hbar ck$	12 keV	hustota elektrónov	1 mm
neutróny	$\varepsilon = (\hbar k)^2 / (2m_n)$	0.1 eV	jadrá; spiny elektrónov	5 cm
elektróny	$\varepsilon = (\hbar k)^2 / (2m)$	100 eV	elektrostatický potenciál	1 μm

Fotóny sa získavajú z tzv. anódového žiarenia (vysokoenergetický elektrón naráža na anódu, excituje atómy anódy, ktoré potom relaxujú do zákl. stavu - typická je napr. $K\alpha$ čiara medi pri 8.98 keV; až 99% energie sa spotrebuje na teplo!, kvôli chladeniu sa používa rotujúca anóda) alebo zo synchrotrónového žiarenia.

Zdrojom neutrónov je typicky jadrový reaktor. Neutróny treba spomaliť na energiu porovnateľnú s tepelnou energiou - tzv. termálne neutróny.

Tretí stĺpec ukazuje, že energiu porovnateľnú s energiou kmitov mriežky ~ 0.1 eV majú neutróny a energiu porovnateľnú s chemickou energiou ~ 1 eV majú elektróny. Pomocou nepružného rozptyľu neutrónov možno preto merať excitačné energie kmitov mriežky a z nepružného rozptyľu elektrónov možno určiť energiu kolektívnych kmitov elektrónov - tzv. plazmónov.

Posledný stĺpec tabuľky je v zhode s predstavou, že najsilnejšie s látkou interagujú elektricky nabité elektróny, ktoré preto prenikajú len cez malú hrúbku materiálu. Interpretácia elektrónovej mikroskopie je komplikovaná a nebudeme sa jej venovať.

Kvôli krátkosti vlnovej dĺžky obraz látky nemožno interpretovať pomocou geometrickej optiky. Ako uvidíme neskôr, interakcia krátkovlnného žiarenia nám dáva iba nepriamu informáciu o štruktúre hmoty. Dostávame však priamu informáciu v tzv. recipročnom priestore.

Recipročná mriežka

Uvažujme o Bravaisovej mriežke bodov $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ s primitívnymi vektormi $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ a objemom primitívnej bunky

$$v_0 = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$$

Recipročnou mriežkou k danej Bravaisovej mriežke nazývame množinu všetkých bodov $\mathbf{K}$ v priestore vlnových vektorov, pre ktoré platí

$$e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} = 1 \quad \text{pre všetky } \mathbf{R}$$

Tvrdenie: primitívnymi vektormi recipročnej mriežky sú vlnové vektory

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

Dôkaz. Priamym výpočtom ľahko overíme platnosť vzťahu

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij},$$

kde δ_{ij} je Kroneckerova delta. Preto pre každý celočíselný násobok $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ platí

$$e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} = e^{2\pi i(m_1n_1+m_2n_2+m_3n_3)} = 1 \quad \text{pre } \mathbf{K} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3$$

Teda všetky celočíselné násobky $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ patria do recipročnej mriežky. Na druhej strane, ľahko vidno, že ak aspoň jedno z čísel m_1, m_2, m_3 nie je celé, možno vybrať $\mathbf{R}$ tak, aby $e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} \neq 1$. Takto sme ukázali, že recipročná mriežka neobsahuje iné ako celočíselné násobky $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$.

Tvrdenia bez dôkazu (viď cvičenia).

1. Objem primitívnej bunky recipročnej mriežky je $\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = (2\pi)^3/v_0$.

2. K recipročnej mriežke, keďže je Bravaisovou mriežkou, možno definovať jej recipročnú mriežku. Recipročná mriežka recipročnej mriežky je pôvodná Bravaisova mriežka.
3. Recipročná mriežka sc mriežky s $\mathbf{a}_1 = (a, 0, 0)$, $\mathbf{a}_2 = (0, a, 0)$, $\mathbf{a}_3 = (0, 0, a)$ je sc mriežka:

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a}, 0, 0\right) \quad \mathbf{b}_2 = \left(0, \frac{2\pi}{a}, 0\right) \quad \mathbf{b}_3 = \left(0, 0, \frac{2\pi}{a}\right)$$

4. Recipročná mriežka bcc mriežky s $\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(1, 1, -1)$, $\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(-1, 1, 1)$, $\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(1, -1, 1)$ je fcc mriežka:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(1, 1, 0) \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(0, 1, 1) \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 1)$$

5. Recipročná mriežka fcc mriežky s $\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(1, 1, 0)$, $\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(0, 1, 1)$, $\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(1, 0, 1)$ je bcc mriežka:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(1, 1, -1) \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(-1, 1, 1) \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(1, -1, 1)$$

1. *Brillouinova zóna*: je to Wignerova-Seitzova bunka recipročnej mriežky.

Millerove indexy mriežkových rovín. Uvažujme o bode recipročnej mriežky $\mathbf{K} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$. Predpokladajme, že h, k, l nemajú netriviálneho spoločného deliteľa.¹ Potom $\mathbf{K}$ definuje systém mriežkových rovín v pôvodnej Bravaisovej mriežke s nasledovnými vlastnosťami:

1. Každý mriežkový bod patrí do práve jednej mriežkovej roviny.
2. Mriežkové roviny sú kolmé na vektor $\mathbf{K}$.
3. Vzdialenosť mriežkových rovín je $d = 2\pi/K$.

Indexy h, k, l sa nazývajú Millerovými indexami zodpovedajúceho systému mriežkových rovín. Systém takýchto rovín sa označuje (h, k, l) .²

Dôkaz. Uvažujme rovinnú vlnu $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ v reálnom (nie recipročnom) priestore. Rovnica $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = 1$ definuje v reálnom priestore sadu rovín (vlnoploch), ktoré sú kolmé na $\mathbf{K}$ a ktorých vzdialenosť je $d = 2\pi/K$. Keďže všetky mriežkové body $\mathbf{R}$ Bravaisovej mriežky spĺňajú rovnicu $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1$, musia sa všetky z nich nachádzať v niektorej z vydelených rovín. Ostáva ukázať, že všetky vydelené roviny sú rovnako obsadené. Keďže ide o Bravaisovu mriežku, ak je nejaká rovina obsadená mriežkovými bodmi, musí byť obsadená rovnako ako každá iná rovina. Stále však existuje možnosť, že len každá n -tá vydelená rovina je obsadená. Potom však spolu s vektorom $\mathbf{K}$ musí recipročná mriežka obsahovať aj vektor $\mathbf{K}/n$, čo je v spore s predpokladom, že $\mathbf{K}$ je najkratší vektor recipročnej mriežky v danom smere. Tým je dôkaz ukončený.

Výpočet Bravaisovej sumy $\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}$

Uvažujme pre jednoduchosť kryštál s $N = N_1 N_2 N_3$ elementárnymi bunkami. Hrany kryštálu teda sú $N_1\mathbf{a}_1$, $N_2\mathbf{a}_2$, $N_3\mathbf{a}_3$. Predpokladáme $N_1, N_2, N_3 \gg 1$.

Predpokladajme najprv, že povolené hodnoty vlnového vektora sú

$$\mathbf{q} = \frac{m_1}{N_1}\mathbf{b}_1 + \frac{m_2}{N_2}\mathbf{b}_2 + \frac{m_3}{N_3}\mathbf{b}_3,$$

kde m_i sú celé čísla. Keďže $N_1, N_2, N_3 \gg 1$, povolené hodnoty $\mathbf{q}$ sú potom takmer spojito rozložené. Máme teda, keďže $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$,

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} = \sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{in_1\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{in_2\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_2} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{in_3\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_3} = \frac{1 - e^{2\pi im_1}}{1 - e^{2\pi im_1/N_1}} \frac{1 - e^{2\pi im_2}}{1 - e^{2\pi im_2/N_2}} \frac{1 - e^{2\pi im_3}}{1 - e^{2\pi im_3/N_3}},$$

kde sme v druhej rovnici využili vzorec pre sumu geometrického radu N_i členov. Ľahko vidno, že ak m_i nie sú násobkami N_i , potom suma je rovná nule. Ak však m_i sú násobkami N_i , potom $\mathbf{q}$ je totožné s nejakým vektorom recipročnej mriežky a preto všetky členy sumy sú rovné 1. Sumárne teda možno písať

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} = N \sum_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{q}\mathbf{K}},$$

¹Inými slovami, nech $\mathbf{K}$ je najkratší z vektorov inverznej mriežky v danom smere.

²V kubických kryštáloch (aj centrovaných) sa Millerove indexy volia vzhľadom na zodpovedajúcu jednoduchú kubickú mriežku.

kde $\delta_{\mathbf{q}\mathbf{K}}$ je Kroneckerova delta.

Prepíšme teraz tento výsledok pre spojito rozložené $\mathbf{q}$. Je zrejmé, že Kroneckerovu deltu musí v tomto prípade nahradiť Diracova delta funkcia. Ukážeme, že platí

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} = N \sum_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{q}\mathbf{K}} = \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\mathbf{K}} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{K}). \quad (1)$$

Stačí ukázať, že multiplikatívny faktor pred Diracovou delta funkciou je zvolený správne. Naozaj, počítajme integrál $\int_S d^3\mathbf{q}$ z posledného výrazu, kde S je oblasť v hybnostnom priestore obsahujúca práve jeden bod recipročnej mriežky: $\int_S d^3\mathbf{q} \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\mathbf{K}} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{K}) = \frac{(2\pi)^3}{v_0}$. Na druhej strane, počítajme ten istý integrál z druhého výrazu v (1). Najprv si uvedomme, že integrál môžeme nahradiť Riemannovou sumou

$$\int d^3\mathbf{q} = \frac{(2\pi)^3}{Nv_0} \sum_{\mathbf{q}}.$$

Preto $\int_S d^3\mathbf{q} N \sum_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{q}\mathbf{K}} = \frac{(2\pi)^3}{v_0}$. Normy oboch výrazov sú rovnaké. Dôkaz je hotový.

Rozptyľové experimenty

Uvažujme o rozptyle vln na dokonalom kryštáli. Nech na vzorku dopadá monochromatická rovinná vlna s vlnovým vektorom $\mathbf{k}$. Skúmame intenzitu elasticky rozptýleného žiarenia vo vzdialenom detektore, ku ktorému sa žiarenie musí šíriť s vlnovým vektorom $\mathbf{k}'$. Z elasticity rozptylu pritom plynie $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = 2\pi/\lambda$, kde λ je vlnová dĺžka žiarenia. Ukážeme, že zmena vlnového vektora žiarenia $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ nesie informáciu o geometrii kryštálu.

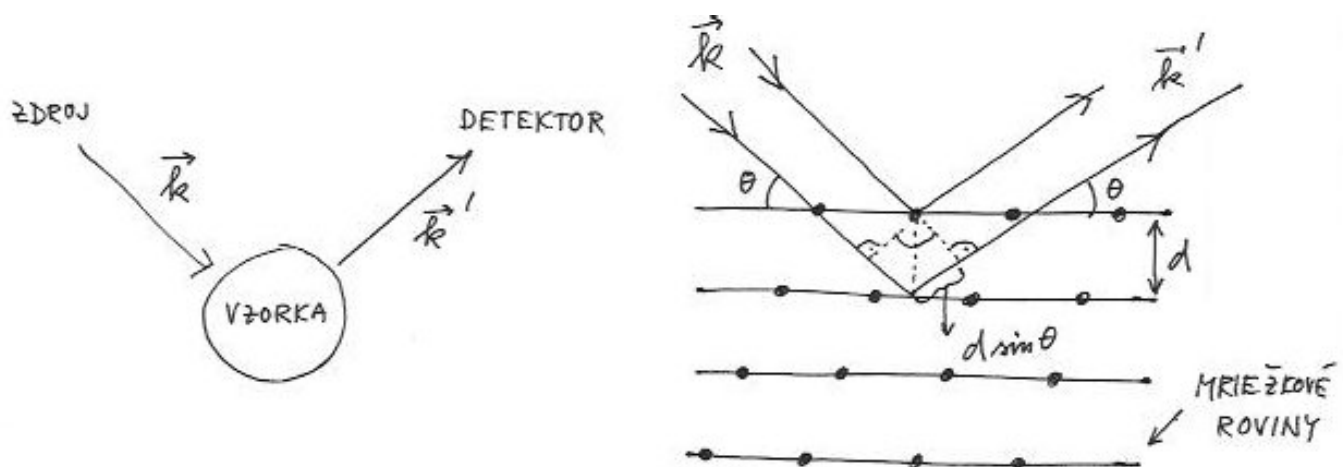
Braggova formulácia

Predstavme si kryštál ako sadu mriežkových rovín so vzdialenosťou d medzi susednými rovinami. Nech dopadajúce žiarenie sa odráža od jednotlivých rovín z danej sady podľa zákona dopadu a odrazu z optiky. Ak označíme uhol, ktorý zvierajú dopadajúci lúč s mriežkovou rovinou ako θ ,³ potom dráhový rozdiel lúčov, ktoré sa odrážajú od susedných mriežkových rovín, je $2d \sin \theta$. Konštruktívna interferencia preto nastane, ak

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad \text{Braggova podmienka}$$

kde n je celé číslo.

Pre danú orientáciu kryštálu a pre daný smer a vlnovú dĺžku dopadajúceho žiarenia treba preskúmať všetky mysliteľné sady mriežkových rovín (t.j. všetky mysliteľné hodnoty θ) a zistiť, či pre niektorú z nich nie je splnená Braggova podmienka. Zakaždým keď je táto podmienka splnená, dochádza k rozptylu dopadajúceho žiarenia o uhol 2θ .



³Na rozdiel od optiky, uhol dopadu nemerame od kolmice.