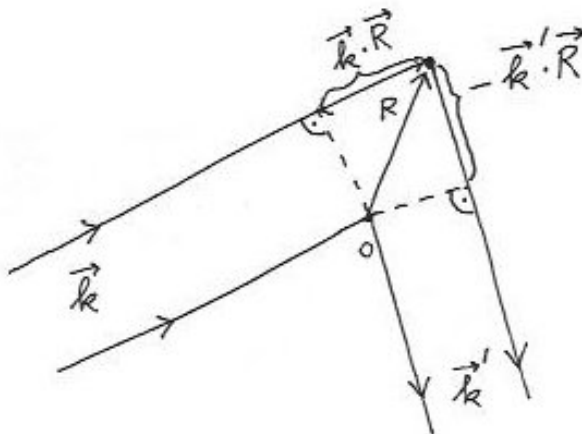


8. Rozptylové (difrakčné) experimenty 2

von Laueho formulácia

Táto formulácia chápe rozptylový proces ako interferenciu nie od myslených mriežkových rovín, ale od jednotlivých atómov. Uvidíme, že ide o všeobecnejší prístup, ktorý pre kryštály reprodukuje Braggovu podmienku, ale umožňuje analýzu rozptylu napr. aj na kvapalinách.



Zaoberajme sa otázkou, aká bude amplitúda pravdepodobnosti rozptylu do monochromatickej vlny s vlnovým vektorom $\mathbf{k}'$ pre prípad rozptylu monochromatickej vlny s vlnovým vektorom $\mathbf{k}$ na dvoch rozptylových centrách v bodoch 0 a $\mathbf{R}$. Nech amplitúda rozptylu na centre v bode 0 je f . Potom amplitúda rozptylu na centre v bode $\mathbf{R}$ bude okrem f obsahovať aj fázové faktory zodpovedajúce rozdielnym dráham, ktoré musia rovinné vlny absolvovať k bodom 0 a $\mathbf{R}$ a súčet oboch amplitúd bude $f + f e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}}$. Zovšeobecňme teraz tento výsledok na prípad rozptylu na mnohých rôznych časticiach v polohách $\mathbf{R}_n$ s individuálnymi rozptylovými amplitúdami f_n , $\sum_n f_n e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n}$, kde sme zaviedli tzv. prenesenú hybnosť $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$.¹ V experimentoch sa meria intenzita žiarenia na tienidle, ktorá je daná štvorcom amplitúdy pravdepodobnosti:

$$I(\mathbf{q}) = \left| \sum_n f_n e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n} \right|^2 \quad (1)$$

Vzťah (1) pre štruktúrnú funkciu $I(\mathbf{q})$ platí pre difrakciu na akomkoľvek materiáli (tuhá látka, kvapalina, sklo,...).²

Ekvivalencia Braggovej a von Laueho formulácie

Pre mriežku s bázou možno polohy atómov vyjadriť v tvare $\mathbf{R}_n = \mathbf{R} + \mathbf{r}_j$, kde $\mathbf{R}$ je polohový vektor v Bravaisovej mriežke a $\mathbf{r}_j$ je poloha atómu (s formfaktorom f_j) v báze. Potom môžeme písať

$$I(\mathbf{q}) = \left| \sum_{\mathbf{R}} \sum_j f_j e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{r}_j)} \right|^2 = \left| \sum_j f_j e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} \right|^2 \left| \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \right|^2$$

Teda intenzita žiarenia s prenesenou hybnosťou $\mathbf{q}$ je daná súčinom dvoch faktorov: faktora súvisiaceho s tvarom bázy a faktora súvisiaceho s typom Bravaisovej mriežky. Zo vzťahu pre mriežkové sumy je zrejmé, že suma cez body Bravaisovej mriežky je nenulová iba pre prenesené hybnosti rovné vektorom inverznej mriežky,

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{K}. \quad (2)$$

Faktor súvisiaci s tvarom bázy spôsobuje rôzne intenzity difrakcií povolených von Laueho difrakčnou podmienkou (2).

Teraz ukážeme, že rovnica (2) je ekvivalentná s Braggovou podmienkou. Najprv si uvedomme, že vektor $\mathbf{K}$ definuje systém mriežkových rovín k nemu kolmých so vzdialenosťami d , pričom $K = 2\pi n/d$ a

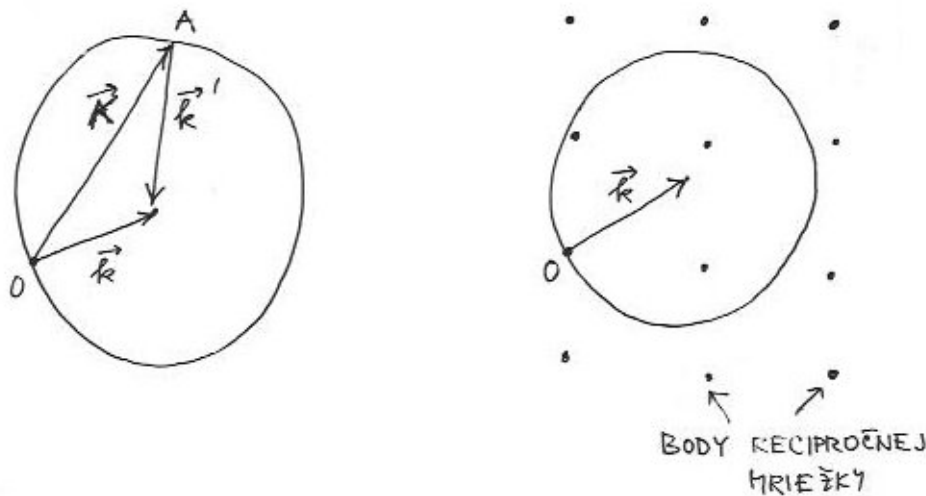
¹Podľa de Broglieho má častica s vlnovým vektorom $\mathbf{k}$ hybnosť $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Preto budeme (v súlade s bežnou praxou) vlnový vektor a hybnosť chápať ako synonymá.

²Po ustrednení cez všetky možné konfigurácie $\mathbf{R}_n$, viď diskusiu štruktúrneho faktora.

n je celé číslo. Braggovu rovnicu dostaneme ak uvažime, že $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = 2\pi/\lambda$ a ak napíšeme namiesto vektorovej rovnice (2) iba rovnicu pre komponentu rovnobežnú s $\mathbf{K}$.

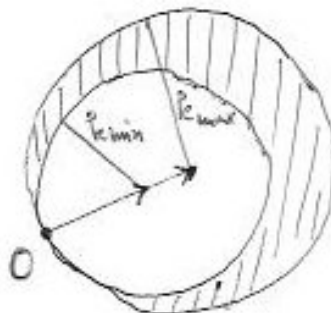
Experimentálna realizácia rozptylového experimentu

Ewaldova konštrukcia: uvažujme o recipročnej mriežke. Do počiatku mriežky 0 umiestnime začiatok vektora $\mathbf{k}$. Zostrojme guľu G so stredom v koncovom bode vektora $\mathbf{k}$ a s polomerom $|\mathbf{k}| = k$. Z podmienky zachovania hybnosti $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ a z elasticity rozptylu $|\mathbf{k}'| = k$ vyplýva, že počiatočný bod A vektora $\mathbf{k}'$ musí ležať na guľi G . Zároveň musí byť bod A koncovým bodom vektora $\mathbf{K}$, ktorého začiatok sme položili do bodu 0. Inými slovami, guľa G musí okrem bodu 0 obsahovať ešte aspoň jeden bod recipročnej mriežky, aby bol možný netriviálny rozptyl zo stavu $\mathbf{k}$ do stavu $\mathbf{k}'$. Obrázok však ukazuje, že to vo všeobecnosti nie je možné. Teda pre všeobecne natočený kryštál pri danej vlnovej dĺžke žiarenia rozptyl vo všeobecnosti nenastane. Tomuto problému sa dá vyhnúť nasledovnými spôsobmi.



von Laueho metóda

Namiesto monochromatického žiarenia sa použije žiarenie s vlnovými vektormi v intervale $(k_{\min}, k_{\max})$.³ Ewaldovu konštrukciu potom treba urobiť pre všetky dopadajúce vlnové dĺžky. Guľa G sa tak nahradí šráfovaným medzigulím na obrázku. Pre dostatočne široký interval $(k_{\min}, k_{\max})$ potom medzigulie zaručene obsahuje nenulové body recipročnej mriežky a nastáva Braggov rozptyl. Bohužiaľ, pokiaľ nevykonáme dodatočné merania, nevieme, ktorá z vlnových dĺžok bola rozptýlená. Preto metóda nie je kvantitatívna.

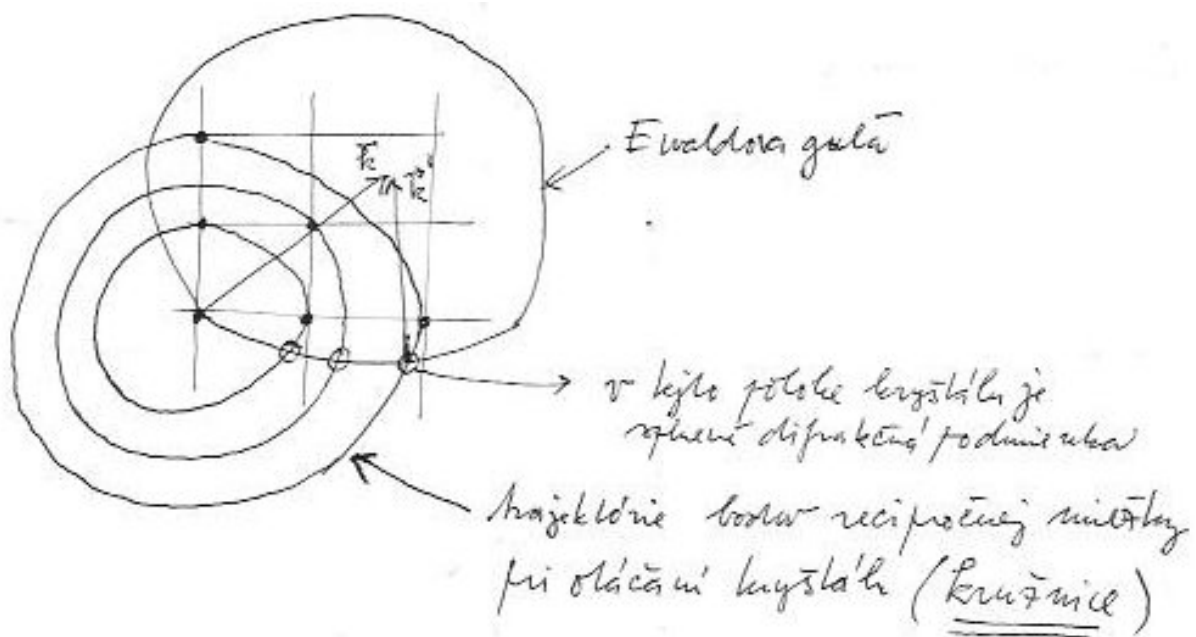


Metóda rotujúceho kryštálu

Používame monochromatické žiarenie, ale kryštál necháme rotovať okolo pevnej osi. Keďže recipročná mriežka otočeného kryštálu sa pritom tiež otáča, všetky netriviálne body recipročnej mriežky pritom krúžia po kruhových dráhach. Niektoré z týchto dráh však zaručene pretnú Ewaldovu guľu. V okamihu kedy sa tak stane je však splnená Braggova podmienka a nastáva difrakcia žiarenia. Na tienidle za

³Smer dopadajúceho žiarenia sa predpokladá pre všetky vlnové dĺžky rovnaký.

kryštálom pozorujeme sadu diskretných bodov, ktoré vznikajú dopadom žiarenia v smeroch $\mathbf{k}'$ od kryštálu.



Prášková metóda

Táto metóda je podobná metóde rotujúceho kryštálu. Ak rozomelieme kryštál na malé kryštáliky s náhodnými orientáciami kryštalickej osi, potom difrakčný obraz z takejto vzorky bude identický s difrakčným obrazom od nerozomletého kryštálu, ktorý však náhodne rotujeme o ľubovoľné uhly okolo ľubovoľných osí. Pritom zrejme každý netriviálny bod recipročnej mriežky opíše guľu. Ewaldova konštrukcia nám opäť zaručí, že budú existovať priesečníky gule G s guľovými trajektóriami bodov $\mathbf{K}$. Teda budú existovať netriviálne difrakcie (od vhodne zvolených zrníek). Navyše, keďže priesečnice dvoch guľí sú kružnice, na tienidlo za kryštálom budeme pozorovať sadu koncentrických kružníc.

Štruktúrny faktor a korelačná funkcia

V tejto záverečnej časti sa obmedzíme na látky pozostávajúce z rovnakého druhu častíc (atómov) s hustotou n . Budeme študovať tzv. štruktúrny faktor:⁴

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{|f|^2 N} \langle I(\mathbf{q}) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{l,l'} \langle e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'})} \rangle = \int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{y} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{y})} \frac{1}{N} \sum_{l,l'} \langle \delta(\mathbf{x} - \mathbf{R}_l) \delta(\mathbf{y} - \mathbf{R}_{l'}) \rangle$$

V tretej rovnici sme využili definíciu Diracovej delta funkcie. Na rozdiel od výrazu (1), do ktorého vstupuje momentálna konfigurácia atómov, štruktúrny faktor je úmerný časovo ustrednenému $I(\mathbf{q})$ a symbol $\langle X \rangle$ označuje časové ustrednenie veličiny X . V prípade dokonalých kryštálov nepovedie časové ustrednenie k zmene výsledkov, kým v prípade kvapalín je ustrednenie kľúčové. Fyzikálnym dôvodom nutnosti stredovať v čase je tá skutočnosť, že typický difrakčný experiment sa realizuje akumuláciou dát za čas dlhý v porovnaní s typickými flukтуаčnými časmi vo vzorke.

Ďalej si všimnime fyzikálny význam veličiny $\rho(\mathbf{x}) = \sum_l \delta(\mathbf{x} - \mathbf{R}_l)$. Je zrejmé, že $\rho(\mathbf{x}) = 0$ v bodoch $\mathbf{x}$ priestoru, v ktorých niet častíc, kým $\rho(\mathbf{x})$ integrované cez malý objem okolo jednej častice dá 1. Teda $\rho(\mathbf{x})$ má význam hustoty častíc. Pomocou $\rho(\mathbf{x})$ môžeme štruktúrny faktor písať v tvare

$$S(\mathbf{q}) = \int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{y} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{y})} \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{y}) \rangle = \int d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \frac{1}{N} \int d^3\mathbf{x} \langle \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x} + \mathbf{r}) \rangle$$

kde sme v poslednej rovnici položili $\mathbf{y} = \mathbf{x} + \mathbf{r}$ a namiesto integrácie cez $\mathbf{y}$ sme integrovali cez relatívnu vzdialenosť bodov $\mathbf{x}$, $\mathbf{y}$. Teda štruktúrny faktor je Fourierovou transformáciou:

$$S(\mathbf{q}) = \int d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} F(\mathbf{r}) \quad F(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \int d^3\mathbf{x} \langle \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x} + \mathbf{r}) \rangle$$

⁴Ide v podstate o štruktúrnu funkciu, avšak bez formfaktora $|f|^2$, inak normovanú a ustrednenú v čase.

kde tzv. Pattersonova funkcia $F(\mathbf{r})$ je korelačnou funkciou hustôt častíc v dvoch bodoch, ktorá však závisí iba od relatívnej vzdialenosti bodov $\mathbf{r}$. Ak sa vrátíme k definičným vzťahom pre hustoty, Pattersonovu funkciu môžeme písať v tvare

$$F(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{l,l'} \int d^3\mathbf{x} \langle \delta(\mathbf{x} - \mathbf{R}_l) \delta(\mathbf{x} + \mathbf{r} - \mathbf{R}_{l'}) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{l,l'} \langle \delta[\mathbf{r} - (\mathbf{R}_{l'} - \mathbf{R}_l)] \rangle = \delta(\mathbf{r}) + ng(\mathbf{r}),$$

kde sme v poslednej rovnici oddelili príspevky od toho istého a od rôznych atómov. Zaviedli sme pritom funkciu

$$g(\mathbf{r}) = \frac{V}{N^2} \sum_{l \neq l'} \langle \delta[\mathbf{r} - (\mathbf{R}_{l'} - \mathbf{R}_l)] \rangle,$$

ktorej fyzikálny význam je nasledovný. Fixujme vzdialenosť $\mathbf{r}$ a vypočítajme pre všetky dvojice atómov ich relatívnu vzdialenosť $\mathbf{R}_{l'} - \mathbf{R}_l$. Ak pre dané $\mathbf{r}$ existuje nejaká dvojica so vzdialenosťou $\mathbf{R}_{l'} - \mathbf{R}_l = \mathbf{r}$, potom integrál funkcie $g(\mathbf{r})$ cez malé okolie bodu $\mathbf{r}$ dá konečný príspevok. Teda $g(\mathbf{r})$ je úmerná hustote počtu párov s relatívnou vzdialenosťou $\mathbf{r}$ a je normovaná nasledovným spôsobom: $\int d^3\mathbf{r} g(\mathbf{r}) = V$.

Štruktúrny faktor súvisí s korelačnou funkciou $g(\mathbf{r})$ nasledovným spôsobom:

$$S(\mathbf{q}) = 1 + n \int d^3\mathbf{r} g(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$$

Teda zo známeho štruktúrneho faktora možno Fourierovou transformáciou určiť korelačnú funkciu $g(\mathbf{r})$.

Špeciálne prípady:

1. kryštál s Bravaisovou mriežkou:

$$g(\mathbf{r}) = \frac{V}{N^2} \sum_{l \neq l'} \langle \delta[\mathbf{r} - (\mathbf{R}_{l'} - \mathbf{R}_l)] \rangle = \frac{1}{n} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

(využili sme fakt, že v Bravaisovej mriežke možno sumu cez $\mathbf{R}_l$ nahradiť násobením počtom bodov).

2. ideálny plyn:

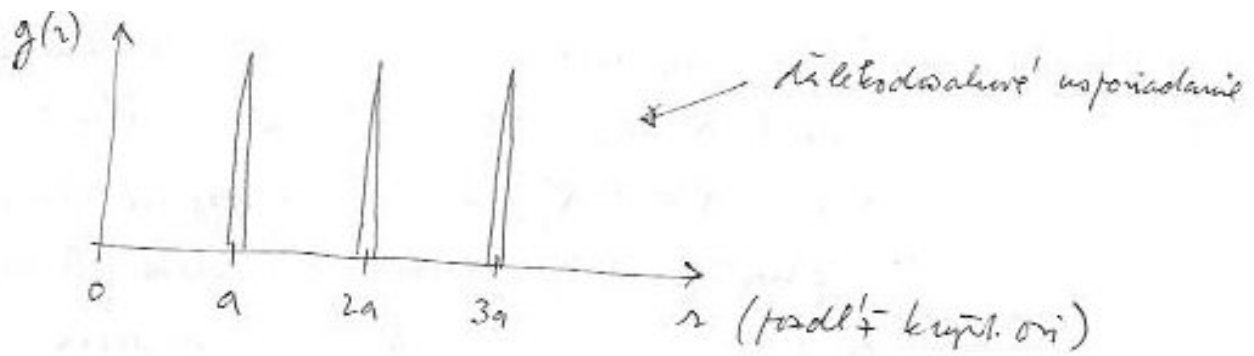
$$g(\mathbf{r}) = 1$$

(funkcia musí byť konštantná, lebo polohy atómov v ideálnom plyne sú nekorelované; veľkosť konštanty je daná normalizáciou funkcie $g(\mathbf{r})$).

3. kvapalina:

$$g(\mathbf{r}) = g(r)$$

je iba funkciou vzdialenosti častíc r (radiálna distribučná funkcia). Na veľkých vzdialenostiach $g(r) = 1$ ako v plyne. Na malých vzdialenostiach $g(r \rightarrow 0) \rightarrow 0$, pretože častice sa správajú ako tuhé (nepreniknuteľné) gule. Funkcia $g(r)$ má maximum > 1 pri $r \approx r_0$, kde r_0 je stredná vzdialenosť častíc v kvapaline.



Kristallina
(võrdelise tihedusega)
 $S(\vec{q})$

