

**5.1** *Polychromatický svazek neutronů prochází práškem krystalků z monoatomického kubického materiálu. Co se stane se svazkem, jaké bude rozdělení energií vystupujícího svazku?*

Vyjdeme z Braggovy podmínky pro pozorování reflexe

$$n\lambda = 2d \sin \theta ,$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka a  $d$  mezivrstevná vzdálenost. Vidíme, že všechny neutrony s vlnovou délkou menší než  $2d$  budou nahodně rozptýleny mimo původní dráhu a zůstanou neutrony s  $\lambda > 2d$ , tj. prášek funguje jako "energetický filtr".

**5.2** *Určete pravidla pro vyhasínání reflexí u plošně centrované a prosté kubické mříže.*

Strukturní faktor nám nese informaci o struktuře základní buňky

$$F(\vec{q}) = \sum_n f_n e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{r}_n)} ,$$

kde  $n$  je počet atomů v základní buňce,  $f_n$  jejich atomový rozptylový faktor a  $\vec{r}_n$  poloha. Dále si polohu atom v rámci buňky zapíšeme pomocí frakčních souřadnic  $\vec{r}_n = x_n \vec{a}_1 + y_n \vec{a}_2 + z_n \vec{a}_3$  a víme, že difrakční vektor musí být vektorem reciproké mříže (podmínka pro pozorování reflexe), tj.  $\vec{q} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ . Dosazením a využitím pravidel pro  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j$  dostaneme

$$F(\vec{q}) = \sum_n f_n e^{-2\pi i(x_n h + y_n k + z_n l)} .$$

Pro kubickou prostou mříž platí  $n = 1$  a  $x_1 = y_1 = z_1 = 0$ , tj.  $F = f$ .

Pro plošně centrovanou mříž platí  $n = 4$ ,  $f_1 = f_2 = f_3 = f_4 = f$  a  $r_1 = (0, 0, 0)$ ,  $r_2 = (1/2, 1/2, 0)$ ,  $r_3 = (1/2, 0, 1/2)$ ,  $r_4 = (0, 1/2, 1/2)$  a tedy máme strukturní faktor ve tvaru

$$\begin{aligned} F &= f \left( 1 + e^{-2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{k}{2})} + e^{-2\pi i(\frac{k}{2} + \frac{l}{2})} + e^{-2\pi i(\frac{h}{2} + \frac{l}{2})} \right) = \\ &= f \left( 1 + e^{-\pi i(h+k)} + e^{-\pi i(k+l)} + e^{-\pi i(h+l)} \right) , \end{aligned}$$

a mohou nastat dvě možnosti — všechny indexy buď sudé nebo liché a pak  $F = 4f$ , v ostatních případech  $F = 0$ .

Závěrem tedy můžeme říci, že v prosté kubické mříži pozorujeme v obecném případě všechny reflexe, zatímco v plošně centrované pozorujeme jen ty, co mají indexy buď všechny sudé nebo všechny liché.

**Poznámka k volbě  $\vec{r}_n$ :** (Proč nezvolit v prvním případě polohu atomu např. jako  $x_1 = y_1 = z_1 = 1/2$ .)

Na první pohled by se mohlo zdát, že výše uvedené "hezké" výsledky jsme dosáhli vhodnou volbou "nuly" v rámci základní buňky. Ukažme si, že toto je pravdou pouze částečnou a vhodná volba základní buňky nám pouze zjednoduší počítání.

Zapišme si ve tvaru

$$F(\vec{q}) = \sum_n f_n e^{-i(\vec{q} \cdot (\vec{r}_n + \vec{R}))},$$

kde  $\vec{R}$  je libovolný vektor, v našem případě  $(1/2, 1/2, 1/2)$  (rozumné jsou samozřejmě pouze takové vektory, které po provedení součtu vedou na vektor patřící do základní buňky, nicméně níže uvedené platí bez omezení).

Přímou úpravou získáme

$$F(\vec{q}) = e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{R})} \sum_n f_n e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{r}_n)},$$

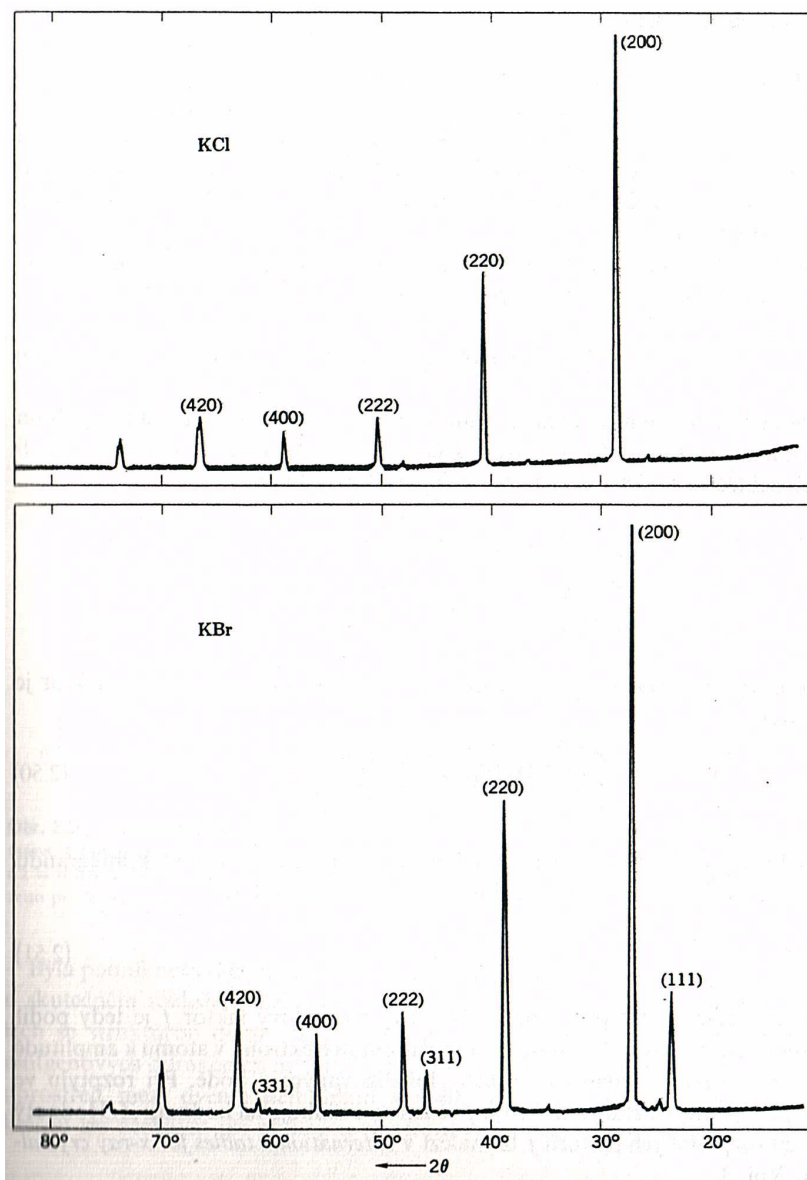
Pro pozorovanou intenzitu platí  $I \sim \|FF^*\|$ , tj. člen před sumou nám vypadne.

Výše uvedené lze i "náhlednout" následovně: při difrakci dochází k interferenci rozptýlených vln, tj. záleží pouze na relativních polohách atomů, nikoliv na jejich absolutní poloze (poloze nuly).

Ve výše řešenem příkladu by tedy bylo nutné provést o krok více (určení intenzity), neb nulový rozptylový faktor nám zajišťuje nulovost příslušné intenzity, ale opak již neplatí.

### 5.3 Vysvětlete rozdíly mezi difrakčními záznamy KCl a KBr (obě látky krystalizují v plošně centrované kubické mřížce s velmi podobným mřížovým parametrem)

Pozorování: U KCl pozorujeme reflexe indexované pouze sudými čísly, navzdory tomu, že jsme si právě ukázali, že mohou být pozorovány i reflexe se všemi lichými indexy (tak jako u KBr). Pouze sudočíselné reflexe by naznačovali chybnou indexaci a správný mřížový vektor o velikosti poloviny stavajícího. Tuto úvahu vylučuje explicitní informace v zadání o podobnosti mřížových parametrů a také fakt, že bychom po přeindexování získali reflexi (210), která ovšem není v plošně centrované mřížce pozorovatelná (opět rozpor s explicitní informací v zadání). Obrátíme proto své myšlenky od struktury k její bázi a nahlédneme do periodické tabulky. Uvědomíme-li si, že rtg záření je rozptylováno na elektronovém obalu a to tak že atomový rozptylový faktor je přímo uměrný počtu elektronů, vidíme, že  $f(K^+) = f(Cl^-)$ , tj. v hrubém přiblížení jsou tyto dva atomy v KCl pro rtg záření nerozlišitelné. Pak ovšem nejmenší jednotkou není plošně centrovaná mříž, ale mříž prostá s poloviční mřížovou konstantou.



5.4 Odhadněte vliv malých výchylek atomů z ideální pozice na intenzitu reflexe v jinak dokonalém krystalu.

Pro hrubý odhad vyjdeme opět ze vztahu pro rozptylový faktor, tentokrát modifikovaný o malou výchylku  $u_n$ , uvažujme všechny rozptylova centra stejná (tj. vynecháme  $f$ )

$$F \sim \sum_n e^{-i(\vec{q} \cdot (\vec{r}_n + \vec{u}_n))} = \sum_n e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{r}_n)} e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{u}_n)} .$$

První člen popisuje normální difrakci (pro  $\vec{q} = \vec{G}$  tj. reflexe je 1), věnujme se tedy pouze druhému členu. Vyjádříme skalární součin jako součin velikosti  $G = \|\vec{G}\|$  a průmětu  $\vec{u}_n$  do  $\vec{G}$ , označme jej  $u_n$ . Víme že  $u_n \ll a$ , pro malá  $G$  můžeme psát

$$e^{-i(Gu_n)} \approx 1 - iGu_n - \frac{G^2 u_n^2}{2}$$

Po sumaci dostáváme (využíváme faktu, že výchylky jsou náhodné, tj. jejich součet

je 0)

$$F \sim N - 0 - N \frac{G^2 \overline{u^2}}{2} ,$$

kde  $\overline{u^2}$  je průměrná druhá mocnina výchyvky ( $\overline{u^2} = \sum_n \frac{u_n^2}{N}$ ). Dosazením dostaneme

$$I = \|FF^*\| \sim N \left(1 - \frac{G^2 \overline{u^2}}{2}\right) N \left(1 - \frac{G^2 \overline{u^2}}{2}\right) = N^2 (1 - G^2 \overline{u^2}) .$$

Tedy intenzita pozorované reflexe v hrubém přiblížení klesá s druhou mocninou  $G$ . Přesný výpočet tohoto problému vede na tzv. Debye-Wallerův faktor  $-2M$ , korigující intenzitu reflexí vlivem teplotních kmitů  $I \sim N^2 e^{-2M}$ , kde  $M$  je uměrné druhé mocnině rozptylového vektoru, tj. rozvoj do první řádu odpovídá našemu výsledku.