

Poglavje 12

Kristali

12.1 Plini, tekočine, trdne snovi

12.1.1 Plini

V plinih se atomi ali molekule prosto gibljejo, trki so razmeroma redki, razdalja med delci je znatno večja od premera atomov (pri normalnem tlaku je gostota plina 1000 krat manjša od gostote tekočine, zato je povprečna razdalja med atomi okoli 10 krat večja). Interakcijska energija med delci je skoraj zanemarljiva, zato je skupna notranja energija le kinetična energija delcev. Plin zapolni ves prostor, ki je na razpolago. Ravnovesno stanje plina pri dani temperaturi je določeno še s tlakom. V idealnem plinu so tlak, gostota in temperatura povezani s plinsko enačbo - enačbo stanja. Značilne mehanske lastnosti so velika stisljivost in majhna viskoznost.

Pomembna značilna količina v plinu je še povprečna prosta pot \bar{l} , to je povprečna razdalja med dvema trkoma:

$$\bar{l} = \frac{1}{n\sigma}$$

kjer je n številčna gostota atomov ali molekul, σ pa presek atoma. Za plin pri normalnih pogojih je $n = 2 \cdot 10^{25} / \text{m}^3$, $\sigma \simeq 3 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$, tako da je $\bar{l} \simeq 10^{-7} \text{ m}$, kar je seveda mnogo več, kot je razdalja med delci. Iz

povprečne proste poti lahko izračunamo še povprečni čas med trki

$$\tau = \frac{\bar{l}}{\bar{v}}$$

Ker je pri sobni temperaturi povprečna hitrost \bar{v} reda velikosti 1000 m/s, je pri normalnih pogojih $\tau \simeq 10^{-10}$ s.

12.1.2 Tekočine

V tekočinah so molekule tesno skupaj, vendar neurejene. Med molekulami je dovolj vrzeli, da lahko posamezna molekula preskoči z enega mesta na drugega in se s tem na slučajen način premika po tekočini. Tako gibanje je primer difuzije. Karakteristični časi za preskakovanje molekul so okoli 10^{-12} s. Potencialna (interakcijska) energija med molekulami je primerljiva s kinetično. Tekočine imajo majhno stisljivost in ne prenašajo statične strižne napetosti, zato ne ohranjajo oblike. Strižna napetost je sorazmerna s strižno hitrostjo:

$$\frac{F_x}{S_y} = \eta \frac{dv_x}{dy}$$

kjer je η viskoznost. Energija proste površine da površinsko napetost, zaradi katere tekočine tvorijo kaplje.

Običajne tekočine so izotropne, to je njihove lastnosti so v vseh smereh enake. Poznamo tudi anizotropne tekočine - tekoče kristale. Ti imajo nekatere lastnosti podobne kristalom. So na primer dvolomni, zaradi česar jih uporabljajo za izdelavo optičnih prikazovalnikov.

12.1.3 Trdne snovi

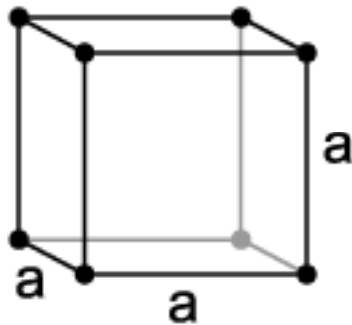
Gostota trdnih snovi je podobna gostoti tekočin - tudi tu so atomi bolj ali manj tesno zloženi. Trdne snovi ohranjajo obliko, ker lahko prenašajo statično strižno napetost - strižne deformacije so elastične. Lastnosti trdnih snovi so pogosto odvisne od smeri, so torej lahko anizotropne.

Osnovna značilnost atomske strukture trdnih snovi je, da atomi (skoraj) vedno ostajajo na istih mestih. Zato v energiji prevladuje potencialna energija med atomi.

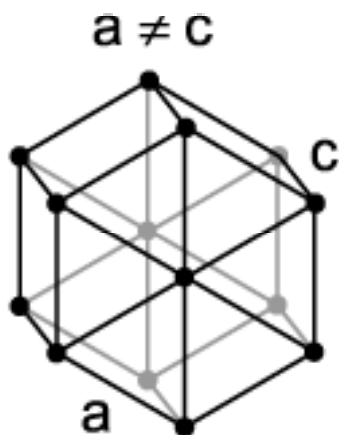
Atomska struktura trdne snovi je lahko urejena, tedaj je v obliki kristalov, lahko pa je tudi neurejena, v obliki stekla. Velik del snovi v vsakdanjem svetu je kristalnih, le da so pogosto kristali tako majhni, da jih ni lahko opaziti. Struktura stekla je lokalno podobna kot struktura tekočine v izbranem trenutku, le da atomi ali molekule ne morejo preskakovati iz ene okolice v drugo.

12.2 Kristalna struktura

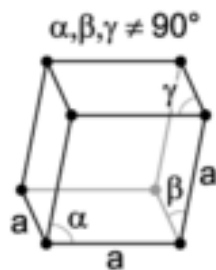
Osnovna značilnost kristalov je periodična razporeditev atomov. Če se od danega atoma premaknemo v eni od treh smeri (ne nujno med seboj pravokotnih) za določeno razdaljo, spet naletimo na enak atom v enaki okolici, osnovni motiv razporeditve atomov v kristalu se torej v treh smereh ponavlja. Množici vseh periodično razporejenih točk, na katerih se nahajajo enake skupine atomov, tvori *kristalno mrežo*. Trije med seboj neodvisni vektorji od ene do sosednjih točk mrežo povsem določajo in tvorijo bazo. Na njo napet paralelepiped je *osnovna celica* mreže. Osnovna celica je lahko bolj ali manj pravilna. Če so vsi trije osnovni mrežni vektorji različne dolžine in med seboj niso pravokotni, je mreža najmanj simetrična - *triklinska*. Najbolj simetrična je *kubična mreža*, kjer so vsi trije mrežni vektorji enake velikosti in med seboj pravokotni. Vmes imamo *monoklinsko*, *ortorombsko*, *tetragonalno*, *romboedrično* in *heksagonalno mreže*. Kažejo jih spodnje slike.



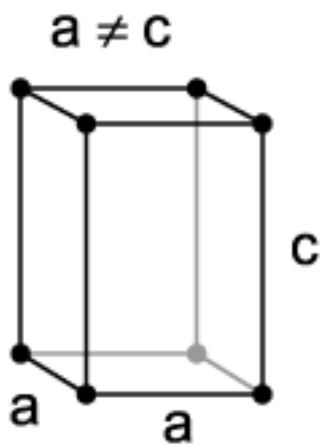
Kubična mreža



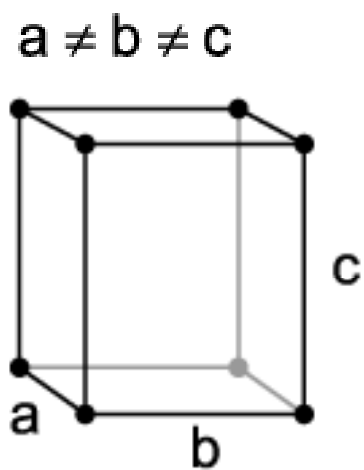
Heksagonalna mreža



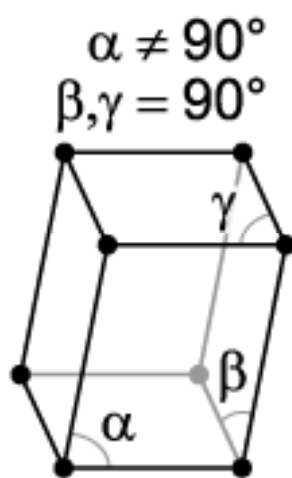
Trigonalna mreža



Tetragonalna mreža

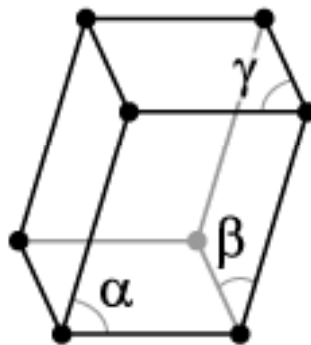


Ortorombska mreža



Monoklinska mreža

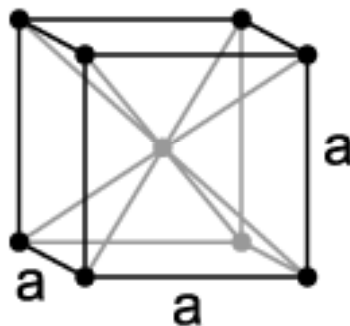
$$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$$



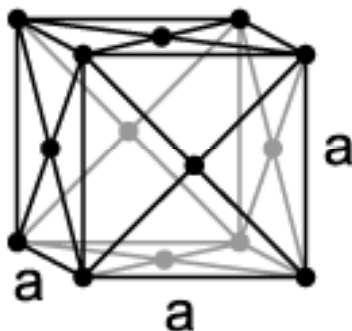
Triklinska mreža

http://en.wikipedia.org/wiki/Crystal_structure

V osnovni celici je v enostavnih mrežah, ki so predstavljene zgoraj, po en ekvivalenten gradnik (atom ali atomska skupina). Obstojajo še druge možnosti, pri katerih je v osnovni celici še po en gradnik ali v središču celice ali v središčih stranskih ploskev celice. V prvem primeru imamo telesno centrirano mrežo, v drugem pa ploskovno centrirano mrežo. Kubični prostorsko in ploskovno centrirani mreži kažeta spodnji sliki.



Telesno centrirana kubična mreža

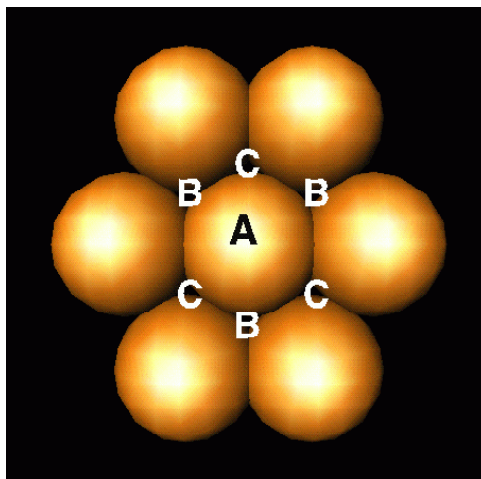


Ploskovno centrirana kubična

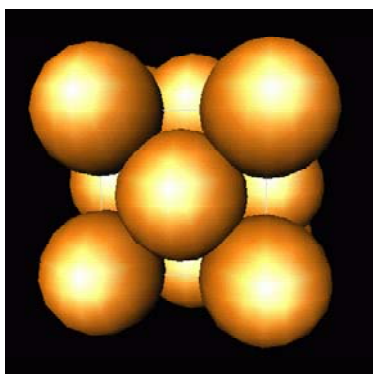
Periodičnost kristalne strukture lahko opišemo tudi tako, da rečemo, da je kristalna mreža neobčutljiva za premik za mnogokratnik vektorja mreže. Kristalna mreža ima *translacijsko simetrijo*. Očitno je, da je na primer kubična mreža neobčutljiva tudi za vrtenje za četr obrata okoli osi skozi središča ploskev. Pravimo, da ima tri štirištevne simetrijske osi. Poleg teh ima še trištevne osi - telesne diagonale in dvoštevne osi, ki gredo skozi sredine nasprotnih robov. Te rotacijske simetrije povsem določajo kubično mrežo. Očitno je tudi, da je tudi glede vrtenja kubična mreža najbolj simetrična. Trikliška mreža nima na primer nobene simetrijske osi.

Rotacijska simetrija kristala je pomembna za lastnosti kristalov. V kubičnih kristalih so na primer dielektrična konstanta, magnetna susceptibilnost, toplotna in električna prevodnost in podobne lastnosti, v vseh smereh enake, za te lastnosti je kubična faza izotropna. V heksagonalni in tetragonalni fazi je dielektrična konstanta v ravnini, pravokotni na šest- ali štirištevno os, v vseh smereh enaka, v smeri osi pa različna. Taki kristali so optično enosni in simetrijska os je tudi optična os. Kubični kristali niso izotropni za vse lastnosti. Na primer elastična konstanta za stiskanje v smeri telesne diagonale je različna od elastične konstante vzdolž kristalnih osi.

Kristalna struktura neke snovi je odvisna od relativne velikosti atomov ali ionov v strukturi in od usmerjenosti vezi med njimi. V nekaterih primerih, na primer v ionsko vezanih kristalih, je najugodnejša struktura tista, kje so atomi najbolj tesno zloženi. Tesno zložene enake atome v ravnini kaže naslednja slika. V ravnini je mreža heksagonalna.



Naslednjo ravnino atomov moramo za tesno zlaganje položiti nad točke *B*, v tretji ravnini pa imamo dve moz”nsti. Če postavimo atome nad točke *C*, dobimo tesno zloženo ploskovno centrirano kubično mrežo (PCK), če pa jih postavimo nad mesta *A*, dobimo heksagonalno strukturo. PCK struktura je pogosta pri enostavnih kovinah, na primer zlatu.(slika)



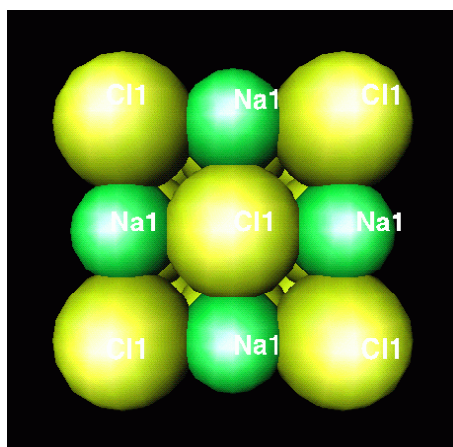
Kristalna struktura zlata

12.3 Vezi v kristalih

12.3.1 Ionska vez

Najpreprostejša vez v kristalih je, podobno kot pri molekulah, ionska vez. Tudi v kristalih nastopa ta vrsta vezi v čisti obliki predvsem v kristalih alkalnih halogenidov, na primer pri kuhinjski soli. Nastane enako kot pri ionskih molekulah. Ionizacijska energija alkalnih elementov je nizka, okoli 5 eV, elektronska afiniteta halogenih elementov pa velika, okoli 3 eV. Zato je za tvorbo para ionov, na primer Na^+ in Cl^- , potrebno relativno malo energije, ioni pa se privlačijo in je negativna elektrostatska energija večja od energije, potrebne za tvorbo ionskega para.

Elektrostatska sila med ioni je izotropna. Ker so elektronske lupine pozitivnih alkalnih ionov in negativnih halogenih ionov krogelno simetrične, je od smeri neodvisna tudi odbojna sila med ioni, ki je posledica Paulijevega izključitvenega načela in ki začne delovati, kadar se elektronske lupine ionov začnejo prekrivati. Ioni skušajo biti čim tesneje skupaj ne glede na smeri zveznic med njimi. Zato pri ionih približno enake velikosti, na primer Na^+ in Cl^- , pričakujemo tesno zloženo strukturo, to je ploskovno centrirano kubično mrežo (fcc).



NaCl

Če sta velikosti obeh ionov znatno različni, še vedno pričakujemo kubično mrežo, ki pa je enostavna. Primer je CsCl, kjer je klorov atom v sredini enostavne celice cezijevih atomov.

Elektrostatično energijo je v kristalu težje izračunati kot v molekuli. Upoštevati moramo namreč, da čuti vsak ion električno polje vseh ostalih ionov. Elektrostatično energijo posameznega iona dobimo torej s seštevanjem po vseh ostalih ionih. Vzemimo za primer ploskovno centrirano kubično mrežo, kakršno ima na primer kuhinjska sol. V njej tvorijo ioni Cl^- eno ploskovno centrirano mrežo, ioni Na^+ pa drugo, premaknjeno za polovico roba kocke, kot kaže slika zgoraj. Tako ima Na^+ 6 najbližjih sosedov Cl^- , ki so oddaljeni za $a/2$, nato 12 sosedov Na^+ , oddaljenih za $a/\sqrt{2}$, pa spet 8 Cl^- na razdalji $\sqrt{3}/2 a$ in tako naprej. Elektrostatična energija iona Na^+ je torej

$$W_e = \frac{e^2 2}{4\pi\epsilon_0 a} \left(-6 + \frac{12}{\sqrt{2}} - \frac{8}{\sqrt{3}} \dots \right)$$

Ta vrsta zelo slabo konvergira, njena vrednost pa je znana kot Madelungova konstanta $\alpha_M = 1,75$. Skupna elektrostatična energija je $N/2 W_e$, kjer moramo deliti z 2, da ne štejemo medsebojne energije dvakrat. W_e je tako ravno elektrostatična vezavna energija na ionski par.

V NaCl je razdalja med ionoma $a/2 = 0,28 \text{ nm}$, kar da W_e okoli 10 eV. Ker je za tvorbo para potrebna energija 1,5 eV, je vezavna energija na par 8,5 eV. Izmerjena vezavna energija na par je okoli 8 eV.

Odbojni del potencialne energije lahko približno opišemo s členom oblike $V_{odb} = C/r^n$. Eksperimentalno določeni n je med 6 in 9.

Lastnosti ionskih kristalov:

- so stabilni
- so izolatorji - ni prostih elektronov
- zaradi dokaj velike vezavne energije imajo veliko sublimacijsko energijo in visoko tališče
- topni so v polarnih topilih - vodi
- so prozorni - vzbujena elektronska stanja so v ultravijoličnem področju
- nihanja ionov absorbirajo elektromagnetno valovanje v infrardečem področju

- pod frekvenco nihanja ionov imajo veliko dielektrično konstanto.

Zadnji dve lastnosti si oglejmo nekoliko podrobneje. Skupno potencialno energijo posameznega iona lahko zapišemo v obliki

$$V = -\frac{\alpha_M e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r} - \frac{R_0^{n-1}}{nr^n} \right)$$

V ravnovesju mora biti odvod potencialne energije 0:

$$\frac{dV}{dr} = 0 = -\frac{\alpha_M e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r^2} + \frac{R_0}{r^{n+1}} \right)$$

od koder vidimo, da je R_0 ravnovesna razdalja med ioni. Potentialno energijo lahko razvijemo okoli ravnovesne razdalje do kvadratnega člena:

$$\begin{aligned} V &= V(R_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2V}{dr^2}(R_0) (r - R_0)^2 = \\ &= V(R_0) + \frac{1}{2} \frac{\alpha_M(n-1)e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0^3} (r - R_0)^2 = \\ &= V(R_0) + \frac{1}{2} \frac{n}{R_0^2} V(R_0) (r - R_0)^2 = \\ &= V(R_0) + \frac{1}{2} K (r - R_0)^2 \end{aligned}$$

Koeficient pri kvadratnem členu je konstanta vzmeti za vez, ki ion drži v ravnovesnem položaju. Frekvenca nihanja iona je tedaj

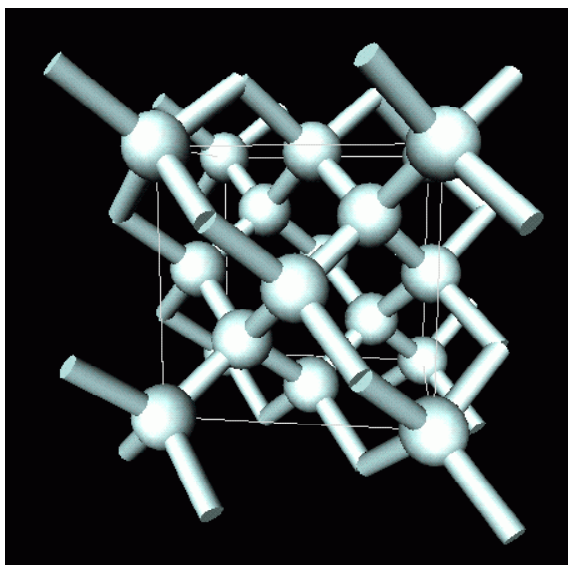
$$\omega_{ion} = \sqrt{\frac{K}{M}} = \frac{c}{R_0} \sqrt{\frac{nV(R_0)}{Mc^2}}$$

Za NaCl dobimo, da je $\omega_{ion} = 5 \cdot 10^{-13} \text{s}^{-1}$, kar ustreza svetlobi z valovno dolžino $36 \mu\text{m}$. Svetloba s tako frekvenco je v resonanci z nihanjem ionov, zato se močno absorbira. Pod resonančno frekvenco ioni lahko sledijo zunanjemu izmeničnemu električnemu polju, zato dobimo v kristalu razmeroma veliko inducirano polarizacijo in s tem veliko dielektrično konstanto. Nad resonanco ioni ne morejo več slediti zunanjemu polju, zato dielektrična konstanta pade in k njej prispevajo le še elektroni.

12.3.2 Kovalentna vez

Kovalentne vezi med atomi v molekulah tvorijo elektroni v stanjih, ki so superpozicija stanj valenčnih elektronov obeh atomov. Zaradi geometrije atomskih orbital so kovalentne vezi običajno usmerjene. Kovalentne vezi so zelo pogoste tudi v kristalih. Struktura takih kristalov je določena predvsem z usmerjenostjo vezi, za razliko od ionskih kristalov, kjer je sila med atomi neodvisna od smeri in se atomi skušajo zložiti v čim manjši volumen.

Kot primer pogledimo diamantno strukturo. Ogljik tvori štiri vezi iz hibridiziranih $2s$ in $2p$ orbital, ki so usmerjene v oglišča tetraedra. To da strukturo, ki jo kaže slika.



Osnovni motiv je tetraeder z atomi C v ogliščih in atomom v centru. Osem takih tetraedrov da ploskovno centrirano kubično mrežo, v kateri pa sta na vsakem mrežnem mestu po dva atoma, eden na primer v oglišču kocke, drug pa premaknjen za $1/4$ telesne diagonale. Kovalentne vezi med atomi C imajo veliko vezavno energijo in tvorijo črsto prostorsko mrežo, zato je kristal diamanta zelo trd. Ker so energije elektronskih vzbujenih stanj vsaj okoli 5 eV nad osnovnim, je kristal diamanta prozoren in ne prevaja električnega toka.

Diamantno strukturo imajo tudi kristali SiC, Si, Ge,...Ker so energije kovalentnih vezi med težjimi atomi nekaj nižje, so ti kristali manj trdni.

12.4. DOLOČANJE STRUKTURE KRISTALOV Z UKLONOM RENTGENSKE SVETLOBE13

Si in Ge tudi nista dobra izolatorja, temveč sta polprevodnika, o čemer bo govor kasneje.

12.3.3 Van der Waalsova vez

Atomi žlahtnih plinov in mnoge organske molekule, v katerih so atomi vezani s kovalentnimi vezmi, tako da ni več elektronov v delno zasedenih orbitalah, ki bi lahko tvorili kristalno vez, so v kristalih povezani z Van der Waalsovo vezjo, to je s silo, ki je posledica vzajemno induciranih električnih dipolnih momentov med sosednjimi atomi ali molekulami. Van der Waalsova sila je relativno šibka, zato so taki kristali navadno precej mehki in imajo nizko tališče. Ker ni prostih elektronov, so tudi izolatorji.

Atomi žlahtnih plinov so sferno simetrični, zato je tudi Van der Waalsova sila centralna in kristali žlahtnih plinov imajo tesno zloženo strukturo, to je navadno ploskovno centrirano kubično mrežo. V molekularnih kristalih je struktura določena predvsem z obliko molekul.

12.3.4 Kovinska vez

V kristalih kovin se elektroni prosto gibljejo po vsem kristalu, kot bomo pokazali v nadaljevanju. Vez v kovinskem kristalu je tako elektrostatična privlačna sila med pozitivnimi ioni in skoraj enakomerno porazdeljenim negativnim nabojem elektronov.

12.4 Določanje strukture kristalov z uklonom rentgenske svetlobe

Strukturo kristalov določamo s sipanjem valovanja, ki ima valovno dolžino reda velikosti razmika med atomi v kristalu. Daleč največ se uporablja rentgensko svetlobo, poleg tega pa tudi nevtrone z energijo nekaj stotink eV (termični nevtroni).

Rentgenska svetloba, ki pada na kristal, se na vsakem atomu siplje v vse smeri. Ker so atomi periodično razporejeni, pričakujemo, da bomo vdoločenih smereh dobili interferenčne ojačitve sipanega valovanja. Pogoj za ojačitve je, da je razlika poti delnih valov, ki izhajajo

z različnih atomov, mnogokratnik valovne dolžine. Ta pogoj mora biti izpolnjen za vse atome z istim položajem v osnovni celici kristala.

Vzemimo najprej, da imamo vrsto atomov, med katerimi je razmik a . Na vrsto naj pod kotom α vpada rentgensko valovanje z valovno dolžino λ . V ravnini, ki jo tvori vrsta in smer vpadnega valovanja, dobimo odboj pod vsemi koti β , ki zadoščajo enačbi

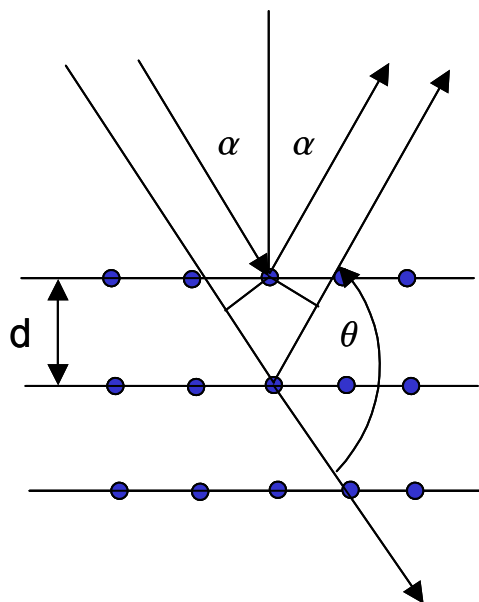
$$a (\sin \alpha - \sin \beta) = n\lambda$$

Ojačitve dobimo tudi v smereh na stožcih izven ravnine. Pri uklonu na eni vrsti atomov dobimo torej ojačitve pri poljubni valovni dolžini kot družine stožcev okoli vpadne smeri, ki je tudi poljubna. Gornja enačba pove še, da je fazna razlika med sipanim valovanjem za vse atome 0 ($n = 0$), če je $\alpha = \beta$, torej pri zrcalnem odboju.

Dodajmo periodično razporejene vrste, tako da dobimo dvodimenzionalen kristal. Na vsaki vrsti so po gorjnem razmisleku smeri ojačitev na družini stožcev. Dodati moramo pogoj, da je tudi razlika poti med sosednjimi vrstami mnogokratnik valovne dolžine. Ta dodatni pogoj izbere iz vse množice smeri na stožcih le še diskretne smeri, v katerih se stožci, ki pripadajo vrstam in stolpcem, sekajo.

Ko dodamo še periodične ravnine v tretji smeri, moramo izpolniti še tretji pogoj, to je, da so tudi razlike poti med atomi v sosdenjih ravninah mnogokratnik valovne dolžine. Ker že pri uklonu na posameznih ravninah dobimo le izbrane smeri, v treh dimenzijah v splošnem ne dobimo več ojačitev. Pokaže se, da lahko zadovoljimo pogoj za konstruktivno interferenco med atomi na različnih ravninah le tako, da je fazna razlika pri sipanju na posamezni ravnini 0, to je, odboj na posamezni ravnini mora biti zrcalen.

12.4. DOLOČANJE STRUKTURE KRISTALOV Z UKLONOM RENTGENSKE SVETLOBE 15



Da bomo dobili pri odbojih s sosednjih ravnin maksimum, mora biti razlika poti mnogokratnik valovne dolžine. Iz slike razberemo, da je

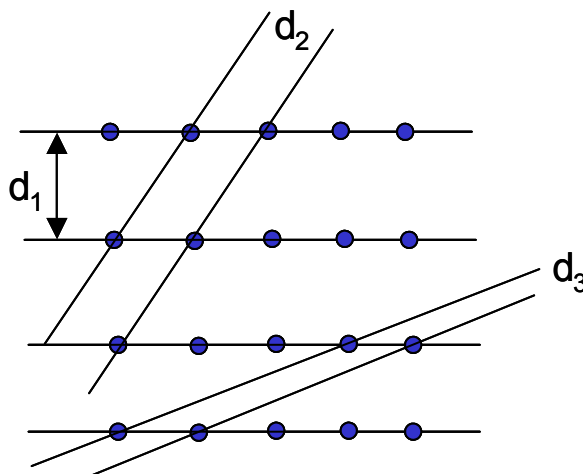
$$\Delta s = 2d \cos \alpha = n\lambda$$

Namesto vpadnega kota α pri sipanju rentgenske svetlobe navadno navedemo *sipalni kot*, to je kot odklona od vpadne smeri θ . Očitno je $\theta = \pi - 2\alpha$, tako dobimo za ojačitve *Braggov pogoj*

$$2d \sin \frac{\theta}{2} = n\lambda \quad (12.1)$$

Pri tem je d razdalja med tistimi ravninami, za katere je izpolnjen pogoj zrcalnega odboja.

Družin kristalnih ravnin je mnogo, kot lahko vidimo na naslednji sliki. Razdalje med večino mrežnih ravnin niso razdalje med atomi v kristalu.



Lahko pa iz znanih smeri normal na ravnine in iz razdalj med njimi določimo kristalno strukturo. Iz slike tudi vidimo, da atomi v različnih ravninah niso enako gosto razporejeni. Od gostote atomov v ravnini (bolj točno od gostote elektronov) je odvisna tudi intenziteta ustreznega uklonskega vrha. Tako lahko s tem, da izmerimo dovolj veliko število uklonskih vrhov, v celoti določimo položaj vseh atomov v kristalu.

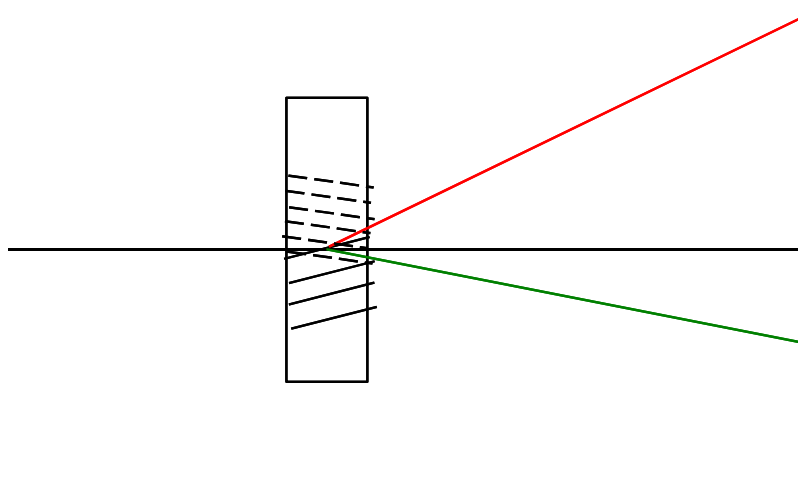
Sipanje rentgenske svetlobe, pogosto ga imenujemo tudi Braggovo sipanje, je za določanje kristalne strukture danes daleč najpomembnejša tehnika. V biologiji na primer lahko tako določijo obliko proteinov, če le uspejo pridobiti kristal izbranega proteina. Ker je število atomov v proteinih tipično nekaj deset tisoč, morajo za to, da določijo strukturo proteina, izmeriti preko sto tisoč Braggovih vrhov.

12.4.1 Načini merjenja

1. **Laujeva metoda.** Da lahko po Braggovi enačbi določimo razdalje med mrežnimi ravninami, moramo vedeti, kako so v kristalu mrežne ravnine orientirane. Če nepoznan kristal damo v curek monokromatske rentgenske svetlobe, v splošnem ne bomo dobili nobenega uklonskega vrha. Iskanje z vrtenjem kristala in spreminjanjem smeri detekcije je zamudno, zato raje uporabimo Lauejevo metodo. Namesto monokromatske uporabimo rentgensko svetlobo s širokim spektrom. Na različne družine kristalnih ravnin vpada svetloba pod nekim kotom. Ker vsebuje

12.4. DOLOČANJE STRUKTURE KRISTALOV Z UKLONOM RENTGENSKE SVETLOBE17

široko porazdelitev valovnih dolžin, je za eno od njih lahko izpolnjen Braggov pogoj in pod enakim kotom glede na normalo na izbrane ravnine, kot je vpadni kot, dobimo ojačen odboj. Na merilnem zaslonu tako dobimo ojačitve, od katerih vsaka ustreza eni družini kristalnih ravnin. Iz položaja ojačitve lahko določimo orientacijo ravnin glede na vpadni snop. Še več, če smer vpadnega snopa sovpada s katero od simetrijskih osi kristala, ima slika na zaslonu enako simetrijo. Tako z analizo Lauejevega sipanja lahko določimo tudi simetrijo kristala.



2. Braggova metoda. Ko poznamo orientacijo kristalnih ravnin, lahko uporabimo monokromatsko svetlobo z znano valovno dolžino in izmerimo Braggove vrhove, ki pripadajo vsaki družini kristalnih ravnin. Pri tem moramo najprej zavrteti kristal tako, da je za izbrane ravnine izpolnjen pogoj zrcalnega odboja, nato pa toliko časa spreminjamo smer detekcije (kot θ), da dobimo vrh. Ker mora ves čas ostati izpolnjen pogoj zrcalnega odboja (veljati mora $2\alpha + \theta = \pi$), moramo obenem vrteti kristal s polovično hitrostjo spreminjanja θ . V kristalih z večjim številom atomov v osnovni celici moramo za vsako družino ravnin izmeriti intenzitete čim večjega števila uklonskih redov (n), če želimo določiti položaj vseh atomov v osnovni celici. Za kristale velikih molekul, na primer proteinov, je taka meritev zelo zamudna.

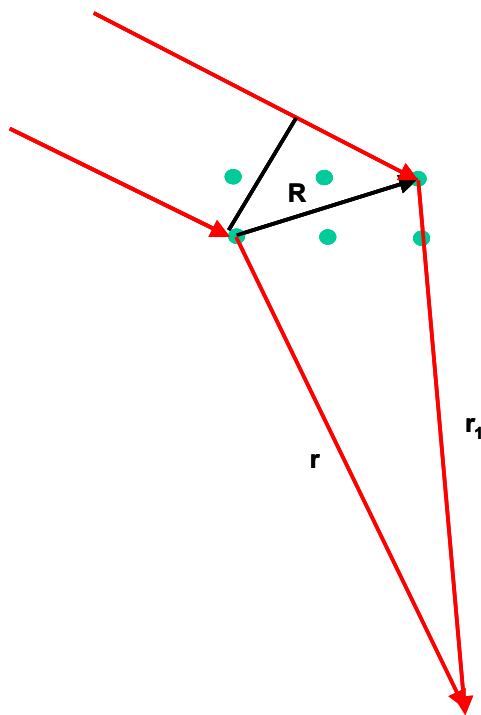
3. Debye-Scherrerjeva metoda. Pogosto zadošča izmeriti razdalje med mrežnimi ravninami. Tedaj lahko namesto monokristala uporabimo praškast vzorec, v katerem je veliko število drobnih kristalov,

ki so porazdeljeni po vseh možnih smereh. Uporabimo monokromatsko rentgensko svetlobo. V vzorcu je določen delež kristalčkov orientiran tako, da je za vpadno valovno dolžino in neke kristalne ravnine izpolnjen Braggov pogoj in pogoj zrcalnega odboja. Na zaslonu dobimo kolobarje ojačitev pri sipalnih kotih, ki ustrezajo razdaljam med mrežnimi ravninami.

Braggovo sipanje na poznanem kristalu izkoriščamo tudi za to, da iz polikromatske rentgenske svetlobe izberemo svetlobo z dano valovno dolžino.

12.4.2 *Uklon na kristalu in recipročna mreža

Lotimo se Braggovega sipanja še malo drugače.



Vpadno valovanje naj ima valovni vektor \mathbf{k}_v . Vzenimo enega od atomov (spodnjega levega) v kristalu za izhodišče. Sipano valovanje z valovnim vektorjem \mathbf{k}_s opazujemo v veliki oddaljenosti od kristala, tako da so smeri sipanih valov od vseh atomov v kristalu do točke

12.4. DOLOČANJE STRUKTURE KRISTALOV Z UKLONOM RENTGENSKE SVETLOBE 19

opazovanja zanemarljivo različne. Pogoji za konstruktivno interferenco je, da je fazna razlika med valovanjem, sipanim na izhodiščnem atomu, in na kateremkoli drugem atomu v kristalu, mnogokratnik 2π . Iz slike vidimo, da dobimo del fazne razlike že v vpadnem valovanju. Vpadni val zapišemo v obliki $E_v = E_0 e^{i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}}$. Fazna razlika za vpadno valovanje med izhodiščnim atomom in atomom s položajem \mathbf{R} je torej

$$\Delta\Phi_0 = \mathbf{k}_v \cdot \mathbf{R}$$

\mathbf{R} je vektor kristalne mreže, zato ga zapišemo v obliki

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

kjer so \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 in \mathbf{a}_3 bazni vektorji kristalne mreže, n_i pa cela števila.

Ker se pri sipanju frekvenca svetlobe ne spremeni, je tudi velikost $k_s = k_v = k$. Fazna razlika za sipano valovanje je sorazmerna z razliko poti $r_1 - r$:

$$\Delta\Phi_1 = k(r_1 - r)$$

Iz slike vidimo, da je

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{r} - \mathbf{R}$$

zato je

$$r_1 = \sqrt{r^2 + R^2 - 2\mathbf{r} \cdot \mathbf{R}}$$

Privzeli smo, da je $r \gg R$, zato lahko koren razvijemo do linearnega člena v R :

$$r_1 = r - \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{R}}{r}$$

Tako je fazna razlika

$$\Delta\Phi_1 = -k \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{R}}{r} = -\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}$$

Upoštevali smo, da je velikost k , pomnožena z enotnim vektorjem v sipani smeri \mathbf{r}/r ravno \mathbf{k}_s . Skupna fazna razlika za izhodiščni atom in atom pri \mathbf{R} je

$$\begin{aligned} \Delta\Phi &= \Delta\Phi_0 + \Delta\Phi_1 = \\ &= (\mathbf{k}_v - \mathbf{k}_s) \cdot \mathbf{R} = \\ &= \mathbf{q} \cdot \mathbf{R} \end{aligned}$$

Vpeljali smo *sipalni vektor* $\mathbf{q} = \mathbf{k}_v - \mathbf{k}_s$. Da bomo dobili interferenčni maksimum, mora biti $\Delta\Phi = n 2\pi$ za vse \mathbf{R} , kjer je n celo število (za različne \mathbf{R} lahko različno).

Definirajmo novo vektorsko bazo

$$\begin{aligned}\mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)}\end{aligned}$$

Ti bazni vektorji spet definirajo neko kristalno mrežo, ki ji pravimo recipročna mreža. Njena simetrija je enaka kot simetrija osnovne mreže. Ker so vektorji \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , in \mathbf{a}_3 med seboj neodvisni, so med seboj neodvisni tudi bazni vektorji recipročne mreže \mathbf{b}_i . Očitno velja tudi

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_i &= 2\pi \\ \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j &= 0\end{aligned}$$

Sipalni vektor lahko razvijemo po recipročni bazi:

$$\mathbf{q} = \alpha_1 \mathbf{b}_1 + \alpha_2 \mathbf{b}_2 + \alpha_3 \mathbf{b}_3$$

Potem je

$$\begin{aligned}\mathbf{q} \cdot \mathbf{R} &= (\alpha_1 \mathbf{b}_1 + \alpha_2 \mathbf{b}_2 + \alpha_3 \mathbf{b}_3) \cdot (n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3) = \\ &= 2\pi (\alpha_1 n_1 + \alpha_2 n_2 + \alpha_3 n_3) = n 2\pi\end{aligned}$$

Ta zveza mora veljati za vse atome v kristalu, torej za vse nabore (n_1, n_2, n_3) . To je mogoče le tedaj, kadar so tudi α_i cela števila. Tedaj pa \mathbf{q} pripada recipročni mreži. Pogoji za uklonski vrh lahko torej izrazimo z zahtevo, da mora biti sipalni vektor (tega v poskusu izberemo z izbiro vpadne in sipane smeri) enak nekemu vektorju recipročne mreže $\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3$, kjer so m_i cela števila:

$$\mathbf{q} = \mathbf{G} \tag{12.2}$$

Brez težav se prepričamo, da predstavlja vsak vektor recipročne mreže normalo na neko mrežno ravnino. Zamislimo si poljubno mrežno

12.4. DOLOČANJE STRUKTURE KRISTALOV Z UKLONOM RENTGENSKE SVETLOBE21

ravnino, ki vsebuje izhodiščni atom. Mrežna vektorja v do dveh sosednjih atomov v ravnini lahko zapišemo

$$\begin{aligned}\mathbf{s}_1 &= n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \\ \mathbf{s}_2 &= m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3\end{aligned}$$

Normala na ravnino ima smer vektorskega produkta

$$\begin{aligned}\mathbf{s}_1 \times \mathbf{s}_2 &= (n_1m_2 - n_2m_1)(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) + \\ &+ (n_2m_3 - n_3m_2)(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) + \\ &+ (n_3m_1 - n_1m_3)(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)\end{aligned}$$

ali

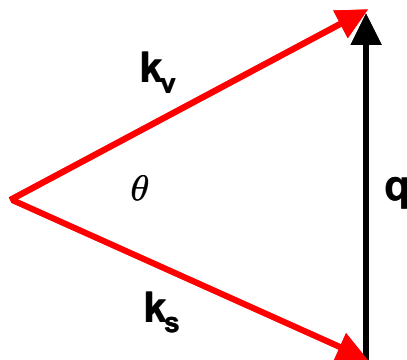
$$\mathbf{s}_1 \times \mathbf{s}_2 = \frac{(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)}{2\pi} (l_1\mathbf{b}_1 + l_2\mathbf{b}_2 + l_3\mathbf{b}_3) = \frac{(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)}{2\pi} \mathbf{G}$$

kjer so l_i cela števila. Normala na ravnino ima torej zares smer vektorja recipročne mreže. Še več, ni težko pokazati, da je razdalja med ravninami, ki imajo normalo \mathbf{G} ,

$$d_{l_1l_2l_3} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}|}$$

če smo le poskrbeli, da so l_i med seboj tuja števila, da smo torej delili z največjim skupnim deliteljem l_i , pri čemer se smer \mathbf{G} seveda ne spremeni.

Pokažimo še, da iz enačbe 12.2 dobimo tudi Braggov pogoj 12.1.



Če je izpolnjen pogoj za zrcalni odboj na danih ravninah, leži simetrala med \mathbf{k}_v in \mathbf{k}_s v kristalni ravnini, tako da je \mathbf{q} pravokoten nanjo. Iz slike razberemo, da je velikost \mathbf{q}

$$q = 2k \sin \frac{\theta}{2}$$

Iz enačbe 12.2 dobimo

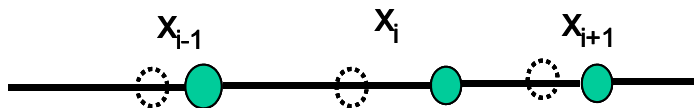
$$2k \sin \frac{\theta}{2} = |\mathbf{G}| = \frac{2\pi}{d_{l_1 l_2 l_3}}$$

Ker je $k = 2\pi/\lambda$, dobimo pričakovano zvezo $2d \sin \frac{\theta}{2} = \lambda$.

12.5 Nihanje kristalne mreže

Če atomn v kristalni mreži izmaknemo iz ravnovesne lege, zaniha. Atom je povezan preko vezi, ki jih za majhne odmike od ravnovesja lahko obravnavamo kot vzmeti, z ostalimi atomi, zato ne niha neodvisno. Želimo poiskati vse nihajne frekvence kristalne mreže.

Zaradi enostavnosti vzemimo kot model kristala linearno verigo atomov z maso M in razdaljo med atomi a , ki so med seboj povezani z vzmetmi s koeficientom K . Veriga naj ima N atomov. Opazujmo vzdolžna nihanja, ki jih mora biti toliko kot atomov, N (pravih nihanj je le $N - 1$, eno nihanje pa je homogen premik vseh atomov s frekvenco 0). Atomi so za x_i izmaknjeni iz ravnovesne lege.



Zapišimo gibalno enačbo za i -ti atom. Sila, s katero deluje leva vzmet na atom, je sorazmerna z raztežkom vzmeti, $x_i - x_{i-1}$, in vrača atom v ravnovesno lego, desna vzmet pa deluje s silo $-K(x_i - x_{i+1})$, tako da je

$$\begin{aligned} M \ddot{x}_i &= -K(x_i - x_{i-1}) - K(x_i - x_{i+1}) = \\ &= -K(2x_i - x_{i-1} - x_{i+1}) \end{aligned} \quad (12.3)$$

Če so konci verige prosti ali pritrjeni na negibno podporo, moramo enačbe za končne atome zapisati posebej. Bolj enostavno je predpostaviti, da sta konca verige sklenjena. S tem izenačimo

$$x_0 = x_N \quad (12.4)$$

in gornji sistem enačb velja za vse atome. Ker je atomov v verigi zelo veliko število, končna pa sta le dva, na rezultate izbira končnih pogojev ne vpliva.

Pričakujemo, da se bo motnja po verigi širila v obliki valov. Zato pokusimo najti rešitve gibalnih enačb v obliki

$$x_j = Ae^{i(kaj - \omega t)} \quad (12.5)$$

Parameter k ima vlogo valovnega števila. Postavimo ta nastavek v gibalno enačbo. Dobimo

$$\begin{aligned} -M\omega^2 Ae^{i(kaj - \omega t)} &= -KAe^{i(kaj - \omega t)} (2 - e^{-ika} - e^{ika}) \\ \omega^2 &= \omega_0^2 (2 - 2 \cos ka) \end{aligned}$$

Vpeljali smo $\omega_0 = \sqrt{K/M}$. Z uporabo $2 \sin^2 \frac{ka}{2} = 1 - \cos ka$ dobimo

$$\omega = \pm 2\omega_0 \sin \frac{ka}{2} \quad (12.6)$$

Frekvenca mora biti pozitivna, valovno število pa je lahko pozitivno ali negativno - val se lahko širi v pozitivno ali negativno smer. Zato za $k > 0$ izberemo pozitivni predznak, za $k < 0$ pa negativnega. Nastavek je torej dober in smo dobili disperzijsko zvezo za valove na verigi. Za $k \ll 1/a$ jo lahko razvijemo:

$$\omega = \pm \omega_0 a k$$

Za majhne k je disperzijska zveza linearna. Longitudinalni valovi z linearno disperzijo so seveda zvočni valovi, zato lahko preberemo, da je hitrost zvoka

$$v_z = \omega_0 a = \sqrt{\frac{Ka^2}{M}}$$

Iz mehanike vemo, da je hitrost zvočnega valovanja v palici $\sqrt{E/\rho}$. Ker je $M/a^3 = \rho$, je Youngov modul $E = K/a$, v kar se lahko prepričamo tudi s preprostim razmislekom.

Nismo še uporabili robnega pogoja 12.4. Iz nastavka 12.5 dobimo

$$1 = e^{ikaN}$$

ali

$$kaN = n 2\pi$$

Valovno število torej ne more zavzeti poljubne vrednosti, temveč le diskretne:

$$k_n = \frac{2\pi}{aN}n = \frac{2\pi}{L}n$$

kjer je L dolžina verige. Vseh nihanj je N , zato lahko n teče od $-N/2$ do $N/2$. (Bolj točno od $-N/2 + 1$ do $N/2$. Večji ali manjši n dajo zaradi diskretnosti verige ista nihanja)

Atomi v verigi lahko nihajo tudi v dveh prečnih smereh. Tudi prečna nihanja imajo obliko (transverzalnih) valov, katerih fazna hitrost je manjša od hitrosti longitudinalnih valov.

V tridimenzionalni kristalni mreži je položaj podoben. Vsako mrežno valovanje je določeno s tremi komponentami valovnega vektorja, ki lahko zavzamejo vrednosti

$$\mathbf{k}_{n_1 n_2 n_3} = \frac{2\pi}{L} (n_1, n_2, n_3)$$

Pri vsaki vrednosti valovnega vektorja $\mathbf{k}_{n_1 n_2 n_3}$ imamo tri polarizacije valovanja, eno longitudinalno in dve transverzalni. Vseh nihanj je $3N$, kjer je N število vseh atomov v kristalu, ker lahko vsak atom niha v treh smereh. (Točneje je nihanj $3N - 6$, ker imamo tri translacije in tri rotacije kristala, a ker je N zelo veliko število, je to vseeno.) Hitrost transverzalnih valov je manjša od hitrosti longitudinalnih, vendar bomo v nadaljevanju to zanemarili.

12.6 Notranja energija in specifična toplota kristala

Notranja energija kristala je skoraj v celoti posledica termično vzbujenih mrežnih nihanj. Pri kovinah, v katerih se elektroni obnašajo kot Fermijev plin, majhen delež prinesejo elektroni, kar smo že obravnavali.

Vsako mrežno nihanje se obnaša kot harmonski oscilator. Zato so možne energije

$$W_k = \hbar\omega_k \left(n_k + \frac{1}{2} \right)$$

kjer pomeni indeks k enega od možnih valovnih vektorjev. Vsa nihanja so med seboj neodvisna, zato je verjetnost, da ima izbrano nihanje energij W_k podana s kanonično porazdelitvijo

$$P(n_k) = \frac{1}{Z} e^{-\hbar\omega_k\beta}$$

Nihalo v termičnem ravnovesju pri dani temperaturi smo obravnavali že pri nihanju molekul. Dobili smo, da je povprečna energija nihanja

$$\overline{W}_k = \frac{\hbar\omega_k}{e^{\hbar\omega_k\beta} - 1} = \hbar\omega_k \overline{n}_k$$

Povprečno število kvantov \overline{n}_k je dano z enako formulo kot Bose-Einsteinova porazdelitev za število fotonov v izbranem stanju k . V resnici lahko kvante mrežnih nihanj obravnavamo podobno kot fotone, to je nekakšne brezmasne delce, katerih hitrost je v_z . Imenujemo jih *fononi*.

Notranjo energijo kristala dobimo s seštevanjem \overline{W}_k po vseh nihanjih:

$$W_{not} = \sum_k \overline{W}_k = \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{e^{\hbar\omega_k\beta} - 1}$$

Podobno kot pri fotonih in elektronih vsoto izračunamo tako, da jo pretvorimo v integral:

$$\begin{aligned} W_{not} &= \int W(\omega) \rho(\omega) d\omega = \\ &= \int \frac{\hbar\omega \rho(\omega)}{e^{\hbar\omega\beta} - 1} d\omega \end{aligned}$$

Tu je $\rho(\omega)$ gostota stanj na interval frekvence, ki smo jo pravzaprav že izračunali pri obravnavi sevanja črnega telesa. Število valovanj med k in $k + dk$ je

$$dg = \frac{3V}{2\pi^2} k^2 dk$$

Faktor 3 upošteva vse tri polarizacije valovanj. V prejšnjem razdelku smo videli, da disperzijska zveza 12.6 za mrežna nihanja ni linearna. Vendar jo lahko razvijemo, tako da je približno

$$\omega = v_z k$$

Privzamemo tudi, da sta longitudinalna in transverzalna fazna hitrost enaki. Tedaj je

$$dg = \rho(\omega) d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 v_z^3} \omega^2 d\omega$$

Pri fotonih smo morali integrirati po vseh frekvencah, ker za fotone ni nobene omejitve. Pri mrežnih nihanjih ni tako, videli smo, da jih je le $3N$. Zato vpeljemo kot gornjo mejo integracije *Debyevo frekvenco* ω_D , ki je določena s pogojem

$$3N = \frac{3V}{2\pi^2 v_z^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega \quad (12.7)$$

od koder imamo

$$\omega_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3} v_z \simeq \frac{4}{a} v_z$$

Za medmrežno razdaljo $a = 0.25$ nm in hitrost zvoka 5000 m/s dobimo $\omega_D = 8 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Pri tej frekvenci je energija fonona $\hbar\omega_D = 0.05$ eV, to je okoli $2k_B T$ pri $T = 300$ K. Običajno vpeljemo še Debyevo temperaturo $T_D = \hbar\omega_D/k_B$. Za nekatere kristale je navedena v spodnji tabeli:

Al	diam.	Au	Pb	K	Na	Si	Zn
428K	2230	165	105	91	158	640	327

Kristali z veliko gostoto in manjšim prožnostnim modulom imajo $T_D < 300$ K, drugi pa več.

Notranja energija je tako

$$W_{not} = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_z^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega\beta} - 1} d\omega$$

12.6. NOTRANJA ENERGIJA IN SPECIFIČNA TOPLOTA KRISTALA 27

Ta integral moramo računati numerično, zato si pogledjmo le dve limiti. Pri dovolj nizkih temperaturah ($T \ll T_D$) je $\hbar\omega_D\beta \gg 1$, zato je pri ω_D integrand zelo majhen in lahko integracijo potegnemo do neskončnosti:

$$\begin{aligned} W_{not} &= \frac{3V\hbar}{2\pi^2v_z^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega\beta} - 1} d\omega = \\ &= \frac{3V}{2\pi^2v_z^3\hbar^3} (k_B T)^4 \int_0^\infty \frac{u^3 du}{e^u - 1} \end{aligned}$$

Pri nizkih temperaturah se energija fononov obnaša prav enako kot fotoni, to je, elektromagnetno sevanje v votlini. Zadnji integral je enak $\pi^4/15$ in je

$$W_{not} = \frac{\pi^2 V}{10 v_z^3 \hbar^3} (k_B T)^4$$

Ta izraz lahko z zvezo 12.7 za ω_D preoblikujemo v

$$\begin{aligned} W_{not} &= \frac{3\pi^4}{5} N \frac{(k_B T)^4}{(\hbar\omega_D)^3} = \frac{3\pi^4}{5} N \frac{k_B T^4}{T_D^3} = \\ &= \frac{3\pi^4}{5} \frac{m}{M} R \frac{T^4}{T_D^3} \end{aligned}$$

kjer je m masa kristala, M masa kilomola in R plinska konstanta. Od tod je specifična toplota na kilomol

$$c_V = \frac{M}{m} \frac{\partial W_{not}}{\partial T} = \frac{12\pi^4}{5} R \frac{T^3}{T_D^3}$$

Specifična toplota kristalov pri $T \ll T_D$ je torej sorazmerna s T^3 .

Pri $T \gg T_D$ je $\hbar\omega\beta \gg 1$ za vse frekvence do ω_D . Zato lahko eksponentno funkcijo v imenovalcu integranda razvijemo do linearnega člena in dobimo

$$\begin{aligned} W_{not} &= \frac{3V\hbar}{2\pi^2v_z^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^2}{\hbar\beta} d\omega = \\ &= \frac{3V}{2\pi^2v_z^3} k_B T \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega \end{aligned}$$

Z upoštevanjem zveze 12.7 dobimo

$$W_{not} = 3Nk_B T = 3 \frac{m}{M} RT$$

kar ni nič drugega kot klasični ekviparticijski izrek. Imamo $3N$ nihanj, katerih energija ima po dva kvadratna člena, kinetičnega in elastičnega, tako da je povprečna energija na oscilator $k_B T$. Specifična toplota na kilomol je

$$c_V = \frac{M}{m} \frac{\partial W_{not}}{\partial T} = 3R$$

Ta rezultat je poznan kot Dulong-Petitovo pravilo. Pred kvantno statistiko je bila velika uganka, zakaj za nekatere snovi (tiste z majhno T_D) to pravilo da pravi rezultat, za druge pa ne.

Celotno odvisnost specifične toplote kaže spodnja slika.

