Κρυσταλλογραφία

Μέρος 4ο

Ο παράγοντας δομής.

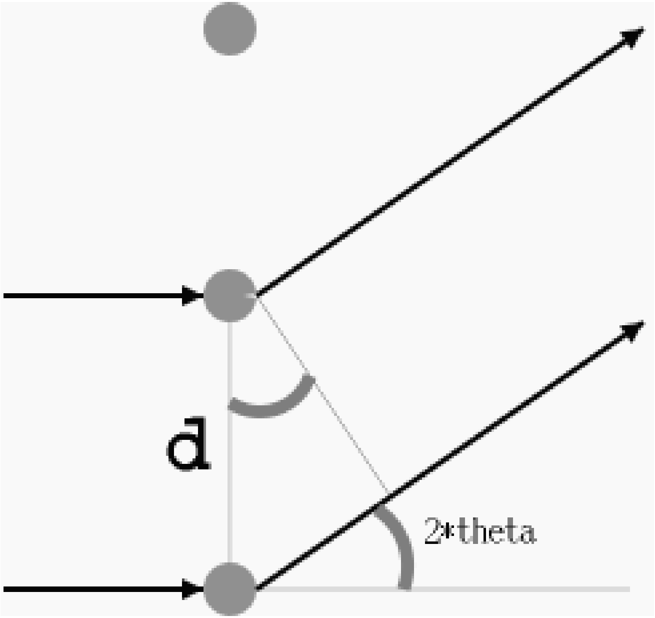
Παράγοντας δομής

Το νόημα των δεικτών h,k,l.

Οι ακέραιοι αριθμοί (h,k,l) είναι δείκτες οι οποίοι προσδιορίζουν τη θέση ενός σημείου στο αντίστροφο πλέγμα. Επειδή κάθε σημείο του αντίστροφου πλέγματος αντιστοιχεί σε ένα περιθλώμενο (από τον κρύσταλλο κύμα), τα (hkl) προσδιορίζουν το σε ποιο από τα περιθλώμενα κύματα αναφερόμαστε.

Το ότι αυτοί οι ακέραιοι είναι δείκτες του αντίστροφου πλέγματος αποδεικνύεται εύκολα για το μονοδιάστατο παράδειγμα της προηγούμενης διάλεξης στο οποίο ο ακέραιος (n) προέκυψε από την εφαρμογή της εξίσωσης $d \cdot \sin(2\theta) = n \cdot \lambda$

Το νόημα των (h,k,l).



$$d\sin(2\theta) = n\lambda$$

Το νόημα των (h,k,l).

Άρα, αυτό το (n) "μετράει" τη διαφορά (σε μήκη κύματος) μεταξύ κυμάτων που έχουν σκεδαστεί από διαδοχικές κυψελίδες. Εάν n=0, τότε δεν υπάρχει διαφορά δρόμου (και άρα πρόκειται για το κύμα που σκεδάζεται παράλληλα με την προσπίπτουσα ακτινοβολία). Καθώς το n αυξάνει (ή μειώνεται αρνητικά), αυξάνει σε διαδοχικά βήματα και και η γωνία περίθλασης :

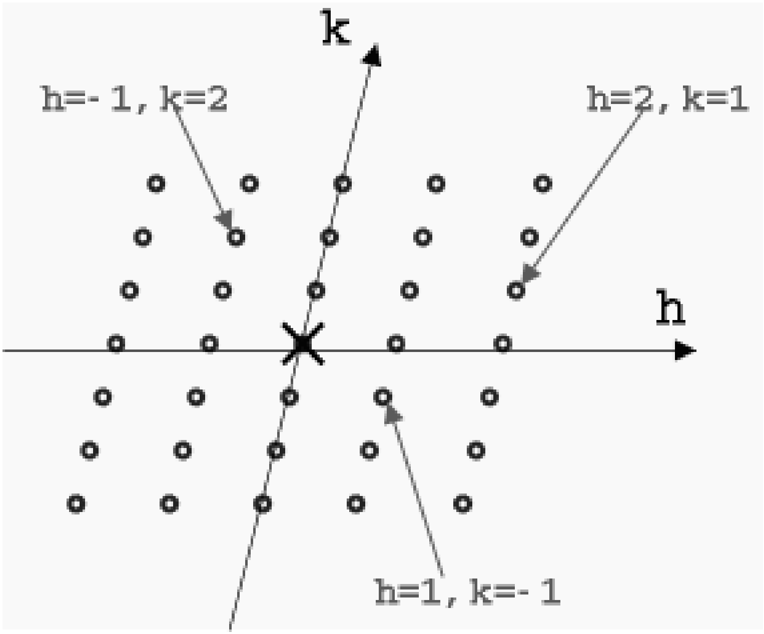
Για $n= 1 \rightarrow \sin(2\cdot\theta 1) = 1 \cdot (\lambda/d)$

Για $n= 2 \rightarrow \sin(2\cdot\theta 2) = 2 \cdot (\lambda/d)$

Για $n= 3 \rightarrow \sin(2\cdot\theta 3) = 3 \cdot (\lambda/d)$

Για $n=-3 \rightarrow \sin(2\cdot\theta 3') = -3 \cdot (\lambda/d) = \sin(2\cdot(-\theta 3))$

Το νόημα των (h,k,l).



Παράγοντας δομής (1D)

$$\vec{\mathbf{F}}_h = \int_x \rho(x) e^{2\pi i h x} dV$$

$$\vec{\mathbf{F}}_h = \sum_{j=1}^{N_{at}} f_{\theta,j} e^{2\pi i h x_j}$$

$$\rho(x) = \sum_h \vec{\mathbf{F}}_h e^{-2\pi i h x}$$

Παράγοντας δομής (2D)

$$\vec{\mathbf{F}}_{hk} = \int_x \int_y \rho(xy) e^{2\pi i(hx+ky)} dV$$

$$\vec{\mathbf{F}}_{hk} = \sum_{j=1}^{N_{at}} f_{\theta,j} e^{2\pi i(hx_j+ky_j)}$$

$$\rho(xy) = \sum_{hk} \vec{\mathbf{F}}_{hk} e^{-2\pi i(hx+ky)}$$

Παράγοντας δομής (3D)

$$\vec{\mathbf{F}}_{hkl} = \int_x \int_y \int_z \rho(xyz) e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dV$$

$$\vec{\mathbf{F}}_{hkl} = \sum_{j=1}^{N_{at}} f_{\theta,j} e^{2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)}$$

$$\rho(xyz) = \sum_{hkl} \vec{\mathbf{F}}_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

Παράγοντας δομής

Νόμος του Friendel.

Οι παράγοντες δομής που αντιστοιχούν στα ζεύγη δεικτών (h,k,l) και (-h,-k,-l) έχουν το ίδιο πλάτος και φάσεις τέτοιες ώστε φ(h,k,l) = -φ(-h,-k,-l). Η απόδειξη αυτού του νόμου γίνεται εύκολα μέσω της εξίσωσης του παράγοντα δομής. Αποτέλεσμα του νόμου του Friendel είναι ότι ο αριθμός των μετρήσεων που πρέπει να γίνουν περιορίζεται στο μισό (ή και πολύ λιγότερο του μισού εάν υπάρχει υψηλή συμμετρία).

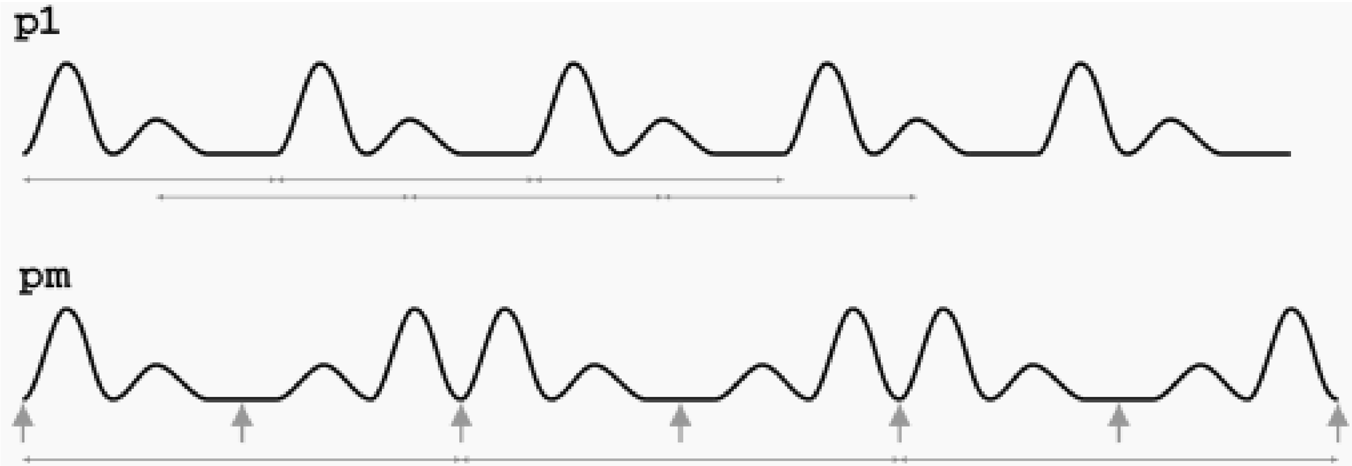
Παραδείγματα : 1D

Παρένθεση : συμμετρία.

Στην περίπτωση των μονοδιάστατων 'κρυστάλλων' υπάρχουν μόνο δυο εφικτές συμμετρίες, οι οποίες συμβολίζονται με p1 και pm. Στην περίπτωση της p1, δεν υπάρχει συμμετρία άλλη από την απλή μετάθεση (που, κυριολεκτώντας, δεν είναι συμμετρία). Στην περίπτωση της pm, υπάρχει ένα κέντρο συμμετρίας (σε κλασματικές συντεταγμένες 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, ...). Παραδείγματα των p1 και pm είναι :

Παραδείγματα : 1D

Παρένθεση : συμμετρία.



Παραδείγματα : 1D

Παρένθεση : συμμετρία.

Στην περίπτωση του p1, οι παράγοντες δομής είναι γενικοί δηλ. οι φάσεις τους μπορούν να έχουν οποιαδήποτε τιμή. Στην περίπτωση όμως του pm (και όπως έχουμε ήδη δείξει) οι εξισώσεις απλοποιούνται λόγω της ύπαρξης του κέντρου συμμετρίας, και οι παράγοντες δομής είναι απλοί πραγματικοί αριθμοί (με φάσεις 0 ή 180 μοίρες).

Παραδείγματα : 1D

Παρένθεση : συμμετρία, pm.

$$
\begin{aligned}
\vec{\mathbf{F}}_h &= \textstyle\sum_{j=1}^{N_{at}} f_{\theta,j} e^{2\pi i h x_j} \\
&= \textstyle\sum_{j=1}^{N_{at}/2} f_{\theta,j} e^{2\pi i h x_j} + f_{\theta,j} e^{-2\pi i h x_j} \\
&= \textstyle\sum_{j=1}^{N_{at}/2} f_{\theta,j} [e^{2\pi i h x_j} + e^{-2\pi i h x_j}] \\
&= \textstyle\sum_{j=1}^{N_{at}/2} f_{\theta,j} [2\cos(2\pi h x_j)] \\
&= 2\textstyle\sum_{j=1}^{N_{at}/2} f_{\theta,j} \cos(2\pi h x_j)
\end{aligned}
$$

δηλ. ένας πραγματικός αριθμός.

Παραδείγματα : 1D

Παρένθεση : συμμετρία, pm.

$$
\begin{aligned}
\rho(x) &= \sum_h \vec{\mathbf{F}}_h e^{-2\pi i h x} \\
&= \sum_h F_h e^{-2\pi i h x} \\
&= \sum_{h \geq 0} F_h [e^{-2\pi i h x} + e^{-2\pi i (-h) x}] \\
&= \sum_{h \geq 0} F_h [e^{-2\pi i h x} + e^{2\pi i h x}] \\
&= 2 \sum_{h \geq 0} F_h cos(2\pi h x)
\end{aligned}
$$

Παραδείγματα : 1D

Ένας μονοδιάστατος κρύσταλλος έδωσε τα εξής δεδομένα περίθλασης :

h	F
1	150
2	-50
3	120
4	100

Ποιά είναι η συνάρτηση ηλεκτρονικής πυκνότητας της στοιχειώδους κυψελίδας ;

Παραδείγματα : 1D

Όπως προκύπτει από τα δεδομένα, οι παράγοντες δομής είναι πραγματικοί αριθμοί. Άρα, η συμμετρία είναι pm και η συνάρτηση ηλεκτρονικής πυκνότητας (αγνοώντας τις σταθερές) δίδεται από :

$$\rho(x) = \sum_{h \geq 0} F_h cos(2\pi hx)$$

Παραδείγματα : 1D

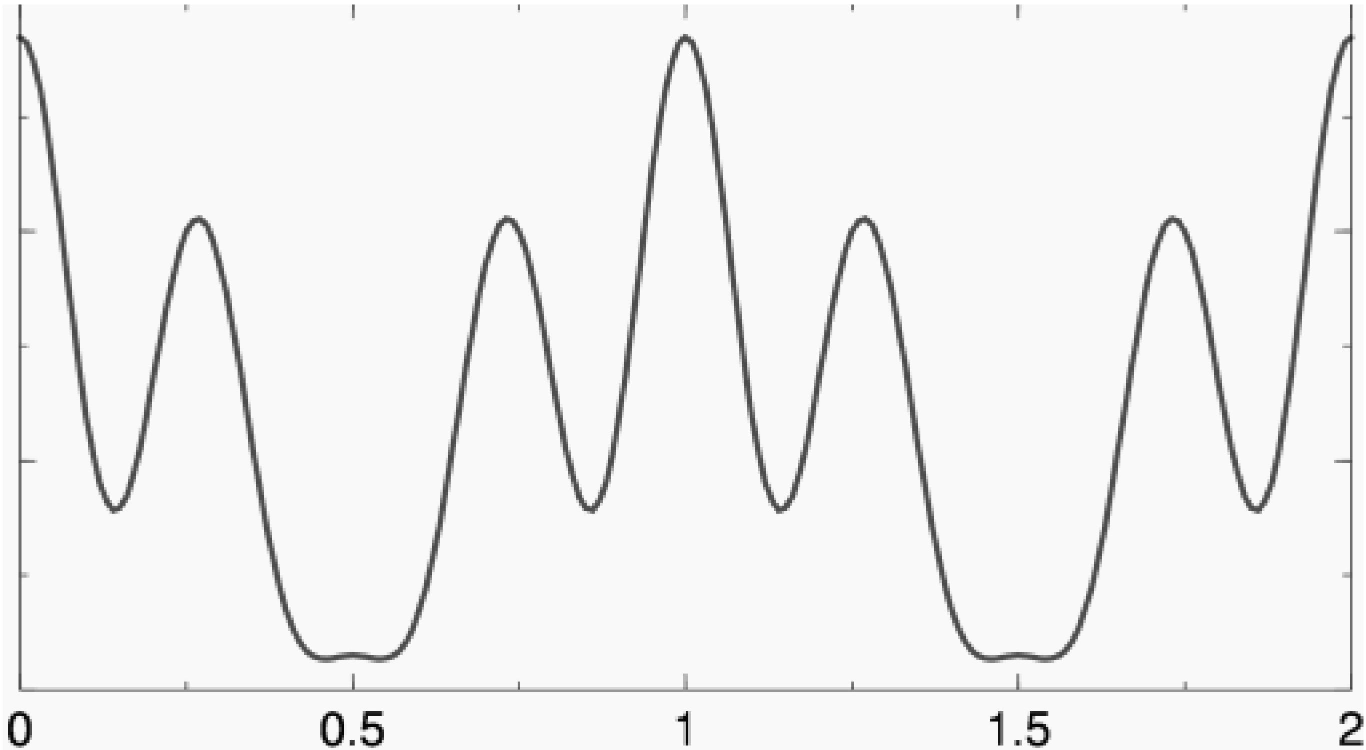
$$\rho(0.1) = 150 * \cos(2\pi \cdot 1 \cdot 0.1) + $$
$$-50 * \cos(2\pi \cdot 2 \cdot 0.1) + $$
$$120 * \cos(2\pi \cdot 3 \cdot 0.1) + $$
$$100 * \cos(2\pi \cdot 4 \cdot 0.1)$$

....

$$\rho(0.3) = 150 * \cos(2\pi \cdot 1 \cdot 0.3) + $$
$$-50 * \cos(2\pi \cdot 2 \cdot 0.3) + $$
$$120 * \cos(2\pi \cdot 3 \cdot 0.3) + $$
$$100 * \cos(2\pi \cdot 4 \cdot 0.3)$$

....

Παραδείγματα : 1D



Το νόημα των (h,k,l).