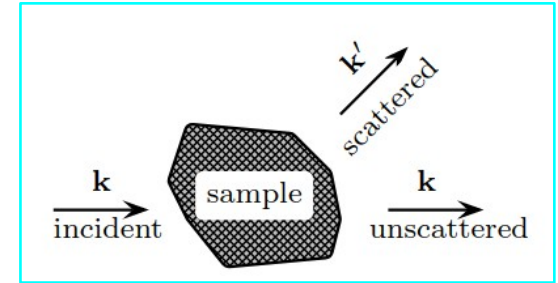


Sironta kiteisestä aineesta: von Laue'n ehto

Kiteisen aineen rakennetta voi tutkia lähinnä ampumalla siihen jotakin, jolla on sopiva aallonpituus, kuten röntgensäteitä tai neutroneita → aalto siroaa kiteestä ja tästä voidaan päätellä kiteen rakenne.

Koska kiteellä on rakenne, aalto ei siroa samalla tavalla joka suuntaan



Fermin kultainen sääntö:

$$\Gamma(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}})$$

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \int d\mathbf{r} \frac{e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{L^3}} V(\mathbf{r}) \frac{e^{+i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{L^3}} = \frac{1}{L^3} \int d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r})$$

$$= \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{R}} \int_{\text{yksikkökoppi}} d\mathbf{x} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{x} + \mathbf{R})} V(\mathbf{x} + \mathbf{R})$$

$$= \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}} \int_{\text{yksikkökoppi}} d\mathbf{x} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}} V(\mathbf{x})$$

Sironnassa:

- Energia säilyy
- Kideliikemäärä säilyy

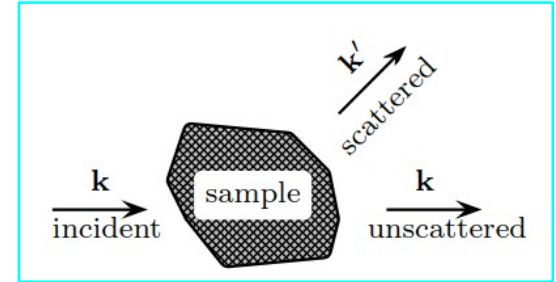
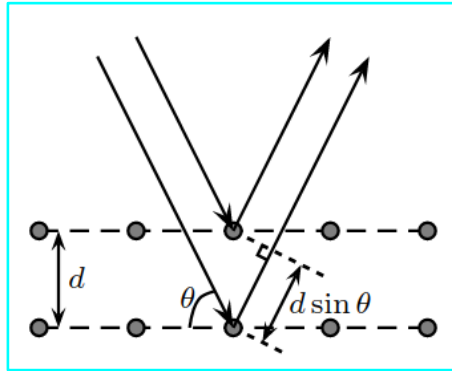
= 0 paitsi, jos $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$

Sironta kiteisestä aineesta: Braggin laki

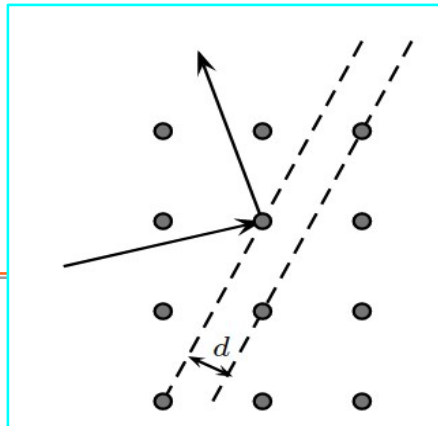
Braggin laki ilmaisee saman asian kuin von Laue'n ehto

Vahvistava interferenssi, kun

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



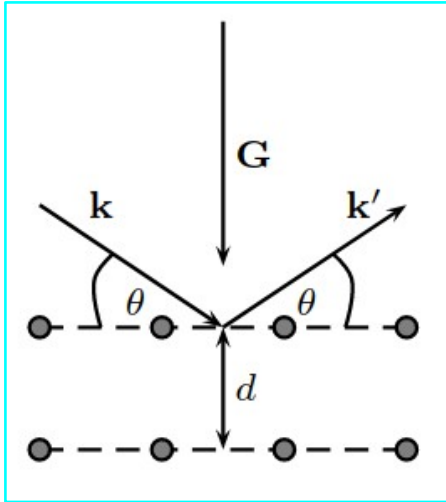
Toisesta kulmasta katsottuna mitataan eri hilatasojen etäisyyttä



Braggin lailla määritetty hilatasojen etäisyys siis riippuu siitä, mistä kulmasta kiteeseen osutaan

Sirona kiteisestä aineesta: Braggin laki

Eri hilatasot koodataan käänteishilan vektoreiksi



Ilmiö on sama:

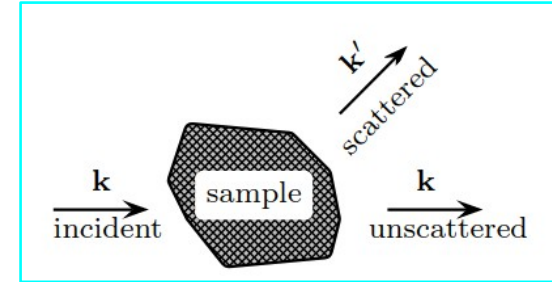
$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}$$

$$\frac{2\pi}{\lambda} (\hat{\mathbf{k}} - \hat{\mathbf{k}}') = \mathbf{G}$$

$$\hat{\mathbf{G}} \cdot \frac{2\pi}{\lambda} (\hat{\mathbf{k}} - \hat{\mathbf{k}}') = \hat{\mathbf{G}} \cdot \mathbf{G}$$

$$\frac{2\pi}{|\mathbf{G}|} (2 \sin \theta) = \lambda$$

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



Yhteenvetona siis:

Diffraktiokulma

- aaltovektorin muutos
- käänteishilan vektori
- hilataso

Sironta kiteisestä aineesta: sironta-amplitudi

Kiderakenteen lisäksi sirontaan vaikuttaa, mikä siroaa ja mikä sirottaa

$$\langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k}' \rangle = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}} \int_{\text{yksikkökoppi}} d\mathbf{x} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}} V(\mathbf{x})$$

Tästä termistä tuli ehto
 $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}$

$$= S(\mathbf{G}) = \int_{\text{yksikkökoppi}} d\mathbf{x} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}} V(\mathbf{x})$$

rakennetekijä, määrää sironnan intensiteetin
 \mathbf{G} :n määräämään suuntaan $I(\mathbf{G}) \propto |S(\mathbf{G})|^2$

... ja itse asiassa rakennetekijähän on sirottavan potentiaalin Fourier-muunnos...

Yleensä myös oletetaan, että sirottava potentiaali on summa atomien

potentiaaleista: $V(\mathbf{x}) = \sum_{\text{atomit}} V_j(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j)$

Sironta kiteisestä aineesta: sironta-amplitudi

$$S(\mathbf{G}) = \int_{\text{yksikkökoppi}} d\mathbf{x} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{x}} V(\mathbf{x}) \qquad V(\mathbf{x}) = \sum_{\text{atomit}} V_j(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j)$$

1. Neutronit siroavat atomiytimistä $\rightarrow V(\mathbf{x}) \sim \sum_{\text{atomit}} b_j \delta_j(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) \rightarrow S(\mathbf{G}) \sim \sum_{\text{atomit}} b_j e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{x}_j}$

2. Röntgensäteet siroavat elektroniverhosta $\rightarrow V_j(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) = Z_j g_j(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j)$

↓

$$S(\mathbf{G}) = \sum_{\text{atomit}} f_j(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{x}_j}$$

↑
(atomin) muototekijä

Ominaisuuksia:

- Röntgensäteet siroavat hyvin raskaista atomeista, kevyistä tuskin lainkaan, sillä $f_j \sim Z_j$
- Neutronit siroavat (sattumalta) myös kevyistä ytimistä (kunhan *sirontapituus* b_j on suuri)
- Neutroneilla rakennetekijä riippuu käänteishilasta vain eksponenttitermin kautta

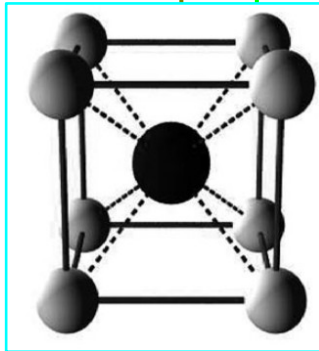
Sironta kiteisestä aineesta: esimerkkejä

$$I_{(hkl)} \propto |S_{(hkl)}|^2 \quad \text{kohtisuorat hilavektorit} \rightarrow S_{(hkl)} = \sum_{\text{atomit}} f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Tapaus 1: Cesiumkloridi – sc,
kanta Cs [0,0,0] Cl [1/2,1/2,1/2]

$$S_{(hkl)} = f_{Cs} + f_{Cl} e^{2\pi i(h,k,l) \cdot [1/2,1/2,1/2]}$$
$$= f_{Cs} + f_{Cl} (-1)^{h+k+l}$$

Intensiteetti riippuu siitä,
onko $h+k+l$ pariton vai
parillinen



Tapaus 2: Cesium – bcc = sc, jossa
kanta Cs [0,0,0] Cs [1/2,1/2,1/2]

$$S_{(hkl)} = f_{Cs} + f_{Cs} e^{2\pi i(h,k,l) \cdot [1/2,1/2,1/2]}$$
$$= f_{Cs} [1 + (-1)^{h+k+l}]$$

Jos $h+k+l$ on pariton, ei
piikkiä ole lainkaan →
systemaattinen puute eli
valintasääntö

Valintasäännöt:

sc – kaikki piikit näkyvät

bcc – $h+k+l$ pitää olla parillinen

fcc – h, k, l : kaikkien pitää olla parillisia tai parittomia

Sironta kiteisestä aineesta: vielä yksi esimerkki

$I_{(hkl)} \propto |S_{(hkl)}|^2$ kohtisuorat hilavektorit

$$\rightarrow S_{(hkl)} = \sum_{\text{atomit}} f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Valintasäännöt:

sc – kaikki piikit näkyvät

bcc – $h+k+l$ pitää olla parillinen

fcc – h, k, l : kaikkien pitää olla parillisia tai parittomia

Tapaus 3: Sinkkisulfidi – sinkkivälke eli fcc, jossa kanta

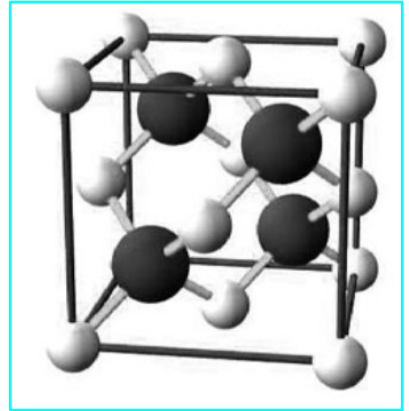
● Zn: $[0,0,0]$

● S: $[\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}]$

= sc, jossa kanta

● Zn: $[0,0,0], [\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0], [\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}], [0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$

● S: $[\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}], [\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}], [\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}], [\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}]$



$$S_{(hkl)} = f_{Zn} \left[1 + e^{2\pi i(h,k,l) \cdot [1/2, 1/2, 0]} + \dots \right] + f_S \left[e^{2\pi i(h,k,l) \cdot [1/4, 1/4, 1/4]} + e^{2\pi i(h,k,l) \cdot [3/4, 3/4, 1/4]} + \dots \right]$$

$$= \left[1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)} \right] \times \left[f_{Zn} + f_S e^{2\pi i(h,k,l) \cdot [1/4, 1/4, 1/4]} \right]$$

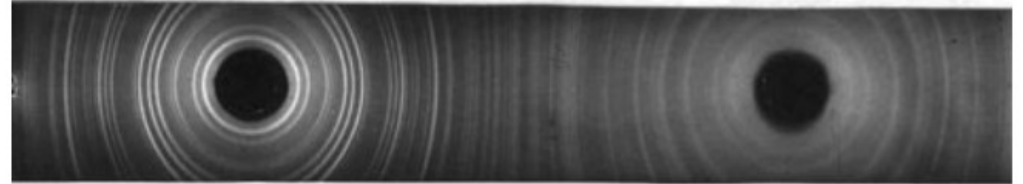
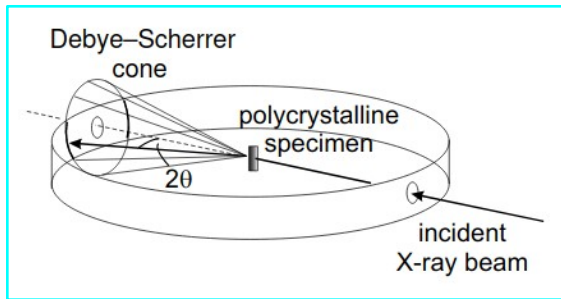


$$S_{(hkl)} = S_{(hkl)}^{\text{hila}} \times S_{(hkl)}^{\text{kanta}}$$

Sironta kiteisestä aineesta: käytännön menetelmät

Käytännössä diffraktiomittaus ei ole aivan niin yksinkertainen kuin oppikirjassa. Vaihtoehtoja on

1. **Sironta yksittäisestä kiteestä.** Kidettä tai sädettä kääntelemällä löydetään sirontakulmat. Ongelma on siinä, että riittävän suurta kidettä ei useimmista aineista saa aikaiseksi. Tämän kokeen voi tehdä oppilaslaboratoriossa.
2. **Pulverisironta** (Debye-Scherrer-menetelmä). Tässä menetelmässä kide jauhetaan pulveriksi, jolloin aalto siroaa yhtä aikaa kaikista hilatasoista mutta samalla joka suuntaan.



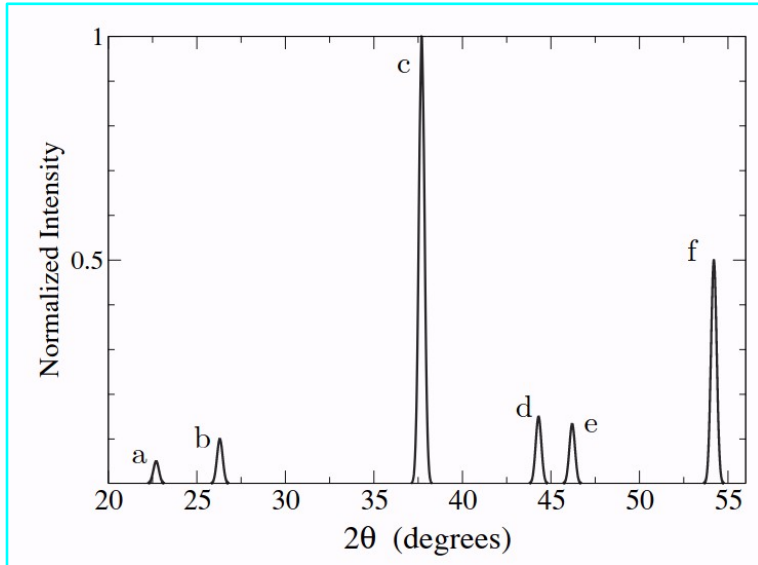
↑
 $2\theta = 0$

↑
 $2\theta = 90^\circ$

↑
 $2\theta = 180^\circ$

Sironta kiteisestä aineesta: esimerkki PrO_2

Pulveridiffraktio neutroneilla, $\lambda = 0,123 \text{ nm}$



$$d_{(hkl)} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}|} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

➡ eri piikeille d^2 :t suhteet kokonaislukujen suhteita

	2θ (°)	d (nm)	$3 d_a^2 / d^2$	$h^2+k^2+l^2$	{hkl}	a (nm)
a	22,7	0,313	3	3	111	0,542
b	26,3	0,270	3,99	4	200	0,540
c	37,7	0,190	8,07	8	220	0,537
d	44,3	0,163	11,01	11	311	0,541
e	46,2	0,157	11,91	12	222	0,544
f	54,2	0,135	16,05	16	400	0,540

Diffraktiokulmat →
hilatasojen etäisyydet (Braggin laki) →
käänteishilan vektorit → hila

sc – kaikki piikit näkyvät
bcc – $h+k+l$ pitää olla parillinen
fcc – h, k, l : kaikkien pitää olla parillisia tai parittomia

fcc, hilavakio $\approx 0,540 \text{ nm}$

Sironta yleisemmin

- Edellä esitetty on ehdottomasti yleisin menetelmä aineen rakenteen määrittämisessä
- Röntgensäteitä tai neutroneita tai muuta voi kuitenkin kohdistaa muuhunkin kuin kiteiseen aineeseen ja kyllä ne siroavat
- Epäelastisen sironnan avulla kiteeseen voidaan synnyttää fononeita (tämä on tosin vaikeaa röntgensäteillä)

