

Sipanje na praškastem vzorcu

Blaž Šterbenc

19. oktober 2011

1 Naloga:

Kobalt kristalizira v dveh oblikah, α -Co s hcp strukturo (medmrežna razdalja $a = 2,51\text{\AA}$) in β -Co z fcc strukturo (medmrežna razdalja $a = 3,55\text{\AA}$). Predpostavimo da je razmerje $\frac{c}{a}$ v α -Co idealno. Izračunaj in primerjaj položaje prvih petih uklonov za sipanje rentgenskih žarkov valovne dolžine 1\AA .

Uklonske vrhove bom računal po enačbi $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$, kjer je d_{hkl} medmrežna razdalja za ravnine z millerjevimi indeksi hkl in je povezana z vektorjem recipročne mreže $|K_{hkl}| = \frac{2\pi}{d}$, torej bom za izračun prvih petih uklonskih vrhov potreboval prvih pet, najmanjših po velikosti, recipročnih vektorjev K_{hkl} . Ker obe obliki Co kristalizirata v različnih kristalnih strukturah, bomo za oba primera dobili drugačne recipročne vektorje in zato bodo tudi položaji vrhov različni, tako da bom najprej izračunal kote za vsak primer posebej in jih na koncu primerjal.

2 Uklonski koti za sipanje na α -Co:

α -Co kristalizira v hcp strukturi. V nalogi imamo podano medmrežno razdaljo $a = 2,51\text{\AA}$ in podatek, da je razmerje $\frac{c}{a}$ idealno, torej $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1,63$ in zato $c = 1,63a = 4,09\text{\AA}$. hcp strukturo lahko obravnavamo kot heksagonalno mrežo z bazo če upoštevamo, da za določene millerjeve indekse ne dobimo uklona, za to moramo najprej izračunati strukturni faktor za ta primer in na koncu upoštevati samo tiste vektorje \vec{K}_{hkl} za katere je strukturni faktor neničelen.

Vektorji bravaisove mreže so v tem primeru:

$$\vec{a}_1 = a/2(\sqrt{3}, -1, 0), \vec{a}_2 = a/2(\sqrt{3}, 1, 0) \text{ in } \vec{a}_3 = c(0, 0, 1)$$

za bazo bom vzel:

$$\vec{r}_1 = 0\vec{a}_1 + 0\vec{a}_2 + 0\vec{a}_3 \text{ in } \vec{r}_2 = \frac{1}{3}\vec{a}_1 + \frac{2}{3}\vec{a}_2 + \frac{1}{2}\vec{a}_3$$

Vektorji recipročne mreže:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}(1, -\sqrt{3}, 0), \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}(1, \sqrt{3}, 0) \text{ in } \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{c}(0, 0, 1)$$

Poljuben vektor K_{hkl} se s temi vektorji zapiše:

$$\vec{K}_{hkl} = h \cdot \vec{b}_1 + k \cdot \vec{b}_2 + l \cdot \vec{b}_3$$

Uklone bomo dobili samo za vektorje \vec{K}_{hkl} pri katerih dobimo neničeln strukturni faktor $S_K = f(e^{i\vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}_1} + e^{i\vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}_2})$

Za izračun strukturnega faktorja potrebujemo skalarna produkta :

$$\vec{r}_1 \cdot \vec{K}_{hkl} = 0 \text{ in } \vec{r}_2 \cdot \vec{K}_{hkl} = 2\pi\left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{l}{2}\right)$$

Tako dobim:

$$S_K = f(1 + e^{2\pi i(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{l}{2})}) = f \cdot e^{i\pi(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{l}{2})} (e^{i\pi(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{l}{2})} + e^{-i\pi(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{l}{2})}) = 2f \cdot e^{i\pi(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{l}{2})} \cos \pi\left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{l}{2}\right)$$

in

$$S_k^2 = 4f^2 \cos^2 \pi\left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{l}{2}\right)$$

Ojačanje dobimo v štirih primerih:

$l = 2n$ (l sod), dobimo:

$$S_k^2 = 4f^2 \cos^2 \pi\left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + n\right) = 4f^2 \cos^2 \pi\left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3}\right)$$

sedaj ločimo še primera ko je $h + 2k = 3m$ in $h + 2k = 3m \pm 1$, v prvem primeru dobimo $S_K^2 = 4f^2$ in v drugem: $S_K^2 = 4f^2 \cos^2 \frac{\pi}{3} = f^2$

če pa je $l = 2n + 1$, torej lih l , dobimo:

$$S_k^2 = 4f^2 \cos^2 \left(\pi\left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{2n+1}{2}\right)\right) = 4f^2 \cos^2 \left(\pi\left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} + \frac{\pi}{2} + n\pi\right)\right) = 4f^2 \sin^2 \left(\pi\left(\frac{h}{3} + \frac{2k}{3}\right)\right)$$

če bo $h + 2k = 3m$ dobimo $S_K^2 = 0$ in drug primer, ko je $h + 2k = 3m \pm 1$ takrat pa bo $S_K^2 = 3f^2$.

Torej velja:

$$S_K^2 = \begin{cases} 0 & h + 2k = 3n \text{ in } l \text{ lih} \\ f^2 & h + 2k = 3n \pm 1 \text{ in } l \text{ sod} \\ 3f^2 & h + 2k = 3n \pm 1 \text{ in } l \text{ lih} \\ 4f^2 & h + 2k = 3n \text{ in } l \text{ sod} \end{cases}$$

Ker je strukturni faktor $S_K = 0$ v primeru ko imamo $h + 2k = 3n$ in lih l , na ravninah, ki jih določajo ti indeksi, ne dobimo uklona in zato jih pri izračunu uklonskih kotov izpustimo. Medmrežno razdaljo d_{hkl} izračunam po enačbi $d_{hkl} = \frac{2\pi}{K_{hkl}} = \frac{2\pi}{\sqrt{(h \cdot \vec{b}_1 + k \cdot \vec{b}_2 + l \cdot \vec{b}_3)(h \cdot \vec{b}_1 + k \cdot \vec{b}_2 + l \cdot \vec{b}_3)}}$

hkl	$K_{hkl}(\text{\AA}^{-1})$	$d_{hkl}(\text{\AA})$	2θ
100	2,89	2,17	26,6
010	2,89	2,17	26,6
011	3,27	1,92	30,2
101	3,27	1,92	30,2
002	3,07	2,05	28,3
102	4,21	1,49	39,2
012	4,21	1,49	39,2
110	5,01	1,25	47

3 Uklonski koti za sipanje na β -Co:

β -Co kristalizira v fcc strukturi. Tako kot v prejšnjem primeru bom tudi v tem primeru vzel namesto fcc strukture primitivno kubično celico z bazo in potem upošteval samo tiste indekse pri katerih bo strukturni faktor za to celico z bazo neničelen.

V tem primeru so vektorji bravaisove mreže:

$$\vec{a}_1 = a(1, 0, 0), \vec{a}_2 = a(0, 1, 0) \text{ in } \vec{a}_3 = a(0, 0, 1)$$

baza:

$$\vec{r}_1 = (0, 0, 0), \vec{r}_2 = a/2(1, 1, 0), \vec{r}_3 = a/2(1, 0, 1) \text{ in } \vec{r}_4 = a/2(0, 1, 1)$$

recipročna mreža je določena z vektorji:

$$\vec{b}_1 = 2\pi/a(1, 0, 0), \vec{b}_2 = 2\pi/a(0, 1, 0), \vec{b}_3 = 2\pi/a(0, 0, 1)$$

poljuben vektor recipročne mreže zapišemo:

$$\vec{K}_{hkl} = h \cdot \vec{b}_1 + k \cdot \vec{b}_2 + l \cdot \vec{b}_3$$

Strukturni faktor bi lahko izračunal tako kot v prejšnjem primeru, ker pa smo ga za ta primer izračunali že na vajah bom samo prepisal rezultat:

$$S_K^2 = \begin{cases} 16 & hkl \text{ vsi sodi} \\ 16 & hkl \text{ vsi lihi} \\ 0 & \text{en lih ostala soda} \\ 0 & \text{en sod ostala liha} \end{cases}$$

tako imamo v tem primeru uklonske kote:

hkl	$K_{hkl}(\text{\AA}^{-1})$	$d_{hkl}(\text{\AA})$	2θ
111	3,07	2,05	28,3
200	3,54	1,77	32,7
020	3,54	1,77	32,7
002	3,54	1,77	32,7
220	5,01	1,25	47
202	5,01	1,25	47
022	5,01	1,25	47
311	5,87	1,07	55,7
131	5,87	1,07	55,7
113	5,87	1,07	55,7
222	6,13	1,02	58,4

4 Primerjava položaja uklonskih kotov

$d_{hkl}^{\alpha\text{-Co}}$	$d_{hkl}^{\beta\text{-Co}}$	2θ
2,17		26,6
2,05	2,05	28,3
1,92		30,2
	1,77	32,7
1,49		39,2
1,25	1,25	47

Iz tabele se vidi, da dobimo v primeru β -Co uklone kasneje in redkeje kot v primeru α -Co, kar je posledica destruktivne interference zaradi katere dobimo v primeru fcc strukture neničeln strukturni faktor samo za polovico indeksov hkl , torej dobimo uklone samo na polovici od možnih medmrežnih ravnin hkl , med tem ko nam jih v primeru hcp strukture, v kateri kristalizira α -Co, odpade samo 1/6.