

Stalno strokovno spopolnjevanje učiteljev fizike

Oddelek za fiziko, Fakulteta za matematiko in fiziko

KRISTALI – OD KEPLERJA DO LAUEJA

Janez Strnad

Pravilna oblika kristalov je od nekdanj zbuvala občudovanje. Že zgodaj se je pojavila zamisel, da te oblike odražajo urejeno razporeditev gradnikov po prostoru. Pred sto leti so zamisel podprli z rentgensko svetlobo. Raziskovanje z njo je pripeljalo do pomembnih spoznanj o zgradbi snovi. Nekaj spodbud je dalo tudi matematiki. Poskusimo pregledati glavne korake v tem raziskovanju. Nazadnje izpeljemo nekaj enačb.

V pogledu na kristale lahko razločimo tri obdobja:

- občudovanje kristalov,
- raziskovanje oblike kristalov,
- raziskovanje zgradbe kristalov z valovanji.

V prvem so ljudje zgolj občudovali lepe oblike kristalov, ki so jih našli v naravi, tudi poldrage in drage “kamne”. Obdobje se je končalo z začetkom naravoslovja v 17. stoletju. V drugem obdobju so kristalografi gradili na domnevi, da pravilne oblike kristalov odražajo urejeno razporeditev gradnikov po prostoru, in razvili podroben pregled nad vrstami urejenosti. To obdobje se je končalo pred sto leti, ko so z rentgenskimi interferencami preizkusili zamisel o urejenosti gradnikov v kristalih. Hkrati so ugotovili, da so rentgenski žarki elektromagnetno valovanje z zelo majhno valovno dolžino, manjšo od razmikov med gradniki v kristalu. Raziskovanje kristalov z rentgensko svetlobo je veliko prispevalo k znanju o zgradbi snovi. Pozneje so zgradbo snovi raziskovali tudi z drugimi valovanji, na primer z valovanjema, ki ju priredimo elektronom in nevtronom, in z jedrsko magnetno resonanco.

Kristali so značilni za trdnine. Nekatere trdnine pa ne kažejo urejene zgradbe, so *amorfnе*. Med te sodijo na primer stekla in smole, ki pa jih lahko imamo za podhlajene kapljevine, ker nimajo določenega tališča. Veliko trdnin, na primer večino kovin, sestavlja množica zelo majhnih kristalov, ki jih vidimo z mikroskopom. Te snovi so v povprečju *izotropne*, imajo v vseh smereh

enake lastnosti. Zanimali nas bodo predvsem veliki kristali, *monokristali*. Veliko teh kristalov je *anizotropnih* in kaže v različnih smereh različne lastnosti.

V drugem obdobju so kristalografi zgolj na podlagi geometrijske oblike sklepali na urejenost gradnikov v prostoru, ne da bi zamisel ostro preizkusili. Če bi čakali na preizkus, bi tudi znanje o zgradbi precej zaostalo.

Keplerjev “Šestkotni sneg”

O oblikah kristalov, tudi snežink, so razmišljali, od davnine. Eden od prvih je razmišljanje o urejenosti gradnikov v kristalih objavil Johannes Kepler (1571-1630), znan po zakonih za gibanje planetov. Pred štiristo leti, ko je živel kot cesarski astronom v Pragi, mu je na Karlovem mostu snežinka padla na zavihek plašča in zbudila njegovo radovednost. O tem je leta 1611 objavil knjižico *Novoletno darilo ali o šestkotnem snegu*. Cesar je večkrat zamudil s plačilom in s tem Keplerju povzročil težave. Na to je namignil z besedno igro. “Nix”, sneg v latinščini, v kateri je knjižica po tedanji navadi napisana, zveni enako kot “nič” v Keplerjevem nemškem narečju. Astronomi so revni in ne morejo dati za darilo ničesar drugega kot “nič”. Snežinke pa so popolno darilo, saj prihajajo z neba in so videti kot zvezde [1].

Knjižico z dobrimi dvaštetimi stranmi je zasnoval kot pismo starejšemu visokemu cesarskemu uradniku, ki se je zanimal za njegovo delo. Po mnenju Keplerjevega življenjepisca se je “pisanje izkazalo kot zelo prikupna študija, ki ni opozorila samo na piščevo ostroumnost, bogato domišljijo in duhovitost, ampak je osvetlila tudi njegovo stališče med aristotelovskim opisom narave in novim fizikalnim pogledom in razlago pojavov”. Knjižice ni štel h Keplerjevim znanstvenim dosežkom.

Kepler je menil, da obstaja razlog, zaradi katerega ima sneg obliko šestkotnih zvezdic. “Vzrok ne more ležati v snovi, saj para nima oblike [...]”. Domneval je, da je razlog mehaničen. Globule, kakor je imenoval gradnike, se po prostoru urejeno razporedijo, ko kapljevina zmrzne. Predstavljal si je, da so globule kot kroglice urejene v plasti tako, da njihova središča sestavljajo mrežo enakostraničnih trikotnikov. Vedel je, da je s šestkotniki ter trikotniki in kvadrati mogoče tlakovati ravnino. Za zgled je navedel čebelje satovje. Središča kroglic v višji plasti ležijo nad središči praznin v nižji in tako dalje. Domneval je, da taki razporeditvi kroglic ustreza najmanjša prostornina. Ni poskušal pojasniti, zakaj so snežinke ploske in ne rasejo v debelino. Omenil pa je mogočo vlogo toplote, ki se sprosti ob strjevanju. Zadevo so razrešili pred tridesetimi leti, ko so ugotovili, da ima pomembno vlogo nestabilnost pri rasti drobnih nastavkov, dendritov.

Kepler si je dopisoval s Thomasom Harriottom (1560-1621), ki je bil v službi pri dvorjanu in svetovnem potniku Walterju Raleighu. Zanj so menili, da “Oxford ni vzgojil boljšega matematika”. Leta 1609 je nekaj mesecev pred Galileijem daljnogled usmeril v nebo ter opazoval Luno in jo večkrat narisal. Že leta 1591 mu je Raleigh postavil vprašanje, kako naj na ladji razporedijo topovske kroglice, da bodo zavzele najmanjšo prostornino. Tedaj so uporabljali kroglice, večinoma iz kamna, ki so za dani top imele vse enak premer. Harriot je kroglice uredil v piramido v gostem skladu in si o tem v letih od 1606 do 1608 dopisoval s Keplerjem. Najbrž je to vplivalo na Keplerjevo razlago o zgradbi snežink. Že leta 1606 je Kepler Harriotta zaman prosil, naj mu razkrije lomni zakon, ki ga je odkril.

Keplerjeva domneva

Misel o najmanjši prostornini razporeditve krogel je postala znana kot *Keplerjeva domneva* [2]. Leta 1831 jo je Carl Friedrich Gauss dokazal za primer, da so krogle urejene v periodično mrežo. Ugodnejša razporeditev krogel bi lahko bila le neenakomerna. Znano je, da obstajajo neenakomerne porazdelitve, ki na določenem kraju presegajo mejno povprečno gostoto heksagonalnega ali kubičnega ploskovno centriranega sklada $\pi/\sqrt{18} = 0,74048$. David Hilbert je leta 1900 v seznamu 23 nerešenih matematičnih vprašanj na 18. mestu postavil vprašanje, katerega poseben primer je Keplerjeva domneva. Leta 1953 je matematik Laszlo Fejes Toth dokazal, da je mogoče nalogo rešiti, tako da izključijo veliko, a končno število posebnih porazdelitev. Za to je potreben zmogljiv računalnik. Leta 1989 je matematik Thomas Hales zagotovil, da je našel pot do dokaza. Treba je bilo najti minimum funkcije s stopetdesetimi spremenljivkami. Leta 1992 je s sodelavcem nalogo začel reševati z linearno optimizacijo. Preizkusiti je bilo treba pet tisoč porazdelitev in se za vsako od njih prepričati, da je povprečna gostota manjša od 0,74. Pri tem je bilo treba stotisočkrat uporabiti linearno optimizacijo. Leta 1996 je objavil, da utegne dokaz biti končan v nekaj letih. Leta 1998 je zapisal dokaz na 250 straneh in v številnih računalniških programih. Poročevalec Gabor Fejes Toth, sin Laszla Totha, je leta 2003 zagotovil, da je dokaz pravilen z 99% verjetnostjo. Leta 2005 so *Mathematical Annals* objavili teoretični del dokaza, *Discrete and Computational Geometry* pa računalniški del. Dokaz naj bi dokončali v "dvajsetih letih". Keplerjeva domneva je zgled za zgodnji vpliv raziskovanja kristalov na matematiko.

Začetki kristalografije

Keplerjeva razprava o snežinkah je vzpodbudila nadaljnje razmišljanje. Leta 1635 je snežinke raziskal René Descartes. Leta 1665 jih je z mikroskopom opazoval Robert Hooke, jih narisal in risbe objavil v *Mikrografiji*. Potem so mineralogi začeli kristale meriti. Nicolas Steno (1638-1686) je leta 1669 za kremen ugotovil, da imajo vsi kristali ob robovih enake kote. Leta 1704 je Giovanni Domenico Guglielmini (1655-1710) razširil trditev na druge kristale. Leta 1773 je Torbern Olaf Bergman (1735-1784) kristal kalcita razklal na romboedre, ki jih je bilo mogoče sestaviti v kristal. To je bila zasnova zamisli o *osnovni celici*. Leta 1783 je Jean-Baptiste Romé de l'Isle (1736-1790) izdelal goniometer in z njim premeril več kot štiristo kristalov, jih narisal in to objavil. Za mejne ploskve kristalov je dopuščal številne možnosti.

René Just Haüy (1743-1822) se je začel zanimati za botaniko, a ga je pritegnila kristalografija. Menda se je zanjo odločil, ko mu je prijatelj lep kristal kalcita po nesreči padel iz rok in se razbil. Opazil je, da so razklani deli vsi imeli obliko romboedra. Potem je ugotovil, da je tako tudi pri drugih kristalih kalcita. Raziskal je veliko kristalov drugih snovi, ki jih je razklal namenoma. Vpeljal je osnovno celico in postavil *zakon o racionalnih razmerjih odsekov*. Nekateri ga imajo za "očeta kristalografije".

August Bravais (1811-1863) je nadaljeval delo Moritza Ludwiga Frankenheima (1801-1869), ki je leta 1841 objavil knjigo *Sistem kristalov*. Leta 1848 je v *Razpravi o sistemih, ki jih oblikujejo točke, urejene razporejene po ravnini in prostoru* vpeljal *Bravaisove mreže*. Sodobniki dosežkov, ki jih je šestindvajsetletni Bravais objavil po štiriletnem delu, niso upoštevali. Ceniti so jih začeli šele v 20. stoletju.

V dveh razsežnostih obstaja pet, v treh pa sedem *Bravaisovih mrež*. Naštejmo jih za tri razsežnosti: kubični, tetragonalni, ortorombki, heksagonalni, romboedrski ali trigonalni,

monoklinski, triklinski. Vsi sistemi imajo *primitivno mrežo*, v kateri so gradniki v ogliščih paralelepipeda. Nekateri imajo ploskovno centrirano mrežo, pri kateri so dodatni gradniki še na sredi vseh mejnih ploskev, ploskovno centrirano, pri kateri sta dodatna gradnika na sredi osnovnih ploskev, ter prostorsko centrirano, pri kateri je dodatni gradnik na sredi paralelepipeda. Poleg primitivne mreže ima kubični sistem ploskovno in prostorsko centrirano mrežo, tetragonalni prostorsko centrirano mrežo, ortorombski ploskovno centrirano, ploskovno centrirano na osnovnih ploskvah in prostorsko centrirano mrežo ter monoklinski ploskovno centrirano mrežo.

V *kristalni mreži* so po prostoru *mrežne točke* razporejene periodično v treh smereh. Iz izhodišča vodi do poljubne mrežne točke krajevni vektor:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3. \quad (1)$$

n_1, n_2 in n_3 so cela števila, \vec{a}_1, \vec{a}_2 in \vec{a}_3 pa *osnovni vektorji*. Različne mreže imajo različna razmerja velikosti osnovnih vektorjev in različne kote med njimi. V mreži je mogoče opaziti *mrežne ravnine*, ki so na gosto zasedene z gradniki.

Že leta 1829 je William Whewell (1794-1866) vpeljal koeficiente, ki jih je William Hallows Miller (1801-1880) dalje razvil v *Razpravi o kristalih* leta 1839. Mrežna ravnina seka osi v točkah, do katerih iz izhodišča vodijo vektorji $N_1\vec{a}_1, N_2\vec{a}_2$ in $N_3\vec{a}_3$. Ravnino zaznamujejo Millerjevi indeksi hkl , ki so sorazmerni z obratno vrednostjo treh števil: $h \propto 1/N_1, k \propto 1/N_2$ in $l \propto 1/N_3$. Če želimo, da so indeksi cela števila in če N_1, N_2 in N_3 nimajo skupnega faktorja, indekse pomnožimo z $N_1N_2N_3$, da dobimo $h = N_2N_3, k = N_3N_1$ in $l = N_1N_2$.

Veliko snovi je *polimorfnih*, kar pomeni, da se pojavljajo z različnimi Bravaisovimi mrežami. Kalcijev karbonat, apnenec, na primer, ima kot kalcit romboedrsko mrežo, kot aragonit ortorombsko in vaterit v heksagonalno. Pri elementih govorimo pri tem o *alotropski obliki*, pa pri tem ne mislimo samo na kristalno mrežo, na primer kisik in ozon. Diamant je ogljik, ki ima ploskovno centrirano kubično mrežo, ali grafit s heksagonalno mrežo. V novejšem času poznamo še fuleren in grafen. Omenimo še kositer. Beli kositer ima enako mrežo kot diamant, a pod 13,2 °C preide v amorfni sivi kositer. Znan je dogodek, ko so se v ruskem vojaškem skladišču pozimi kovinski gumbi spremenili v prah ali kositrovo kugo. Beli fosfor α ima prostorsko centrirano kubično mrežo, beli fosfor β triklinsko, vijolični fosfor monoklinsko, črni ortorombsko, rdeči fosfor je amorfen. Železo ima prostorsko centrirano kubično mrežo, a nad 906 °C preide v avstenit s ploskovno centrirano kubično mrežo. α silicijev karbid ima dve mreži, heksagonalno ali romboedrsko, β silicijev karbid pa ploskovno centrirano kubično mrežo. V zadnjem času so odkrili *kvazikristale*.

Čeprav zamisli o urejeni razporeditvi gradnikov ni bilo mogoče podpreti s poskusi, je pritegnila tudi matematike. 14 Bravaisovih mrež so kombinirali z 32 točkovnimi grupami in dobili 230 *kristalografskih točkovnih grup*. Od tega se jih 11 razlikuje po ročnosti in sučejo polarizacijsko razvino svetlobe kot desni ali kot levi sveder. K tem ugotovitvam so pomembno prispevali Arthur Moritz Schöflies (1853-1928) in Evgraf Stepanovič Fjodorov (1853-1919) leta 1891 ter William Barlow (1845-1934) leta 1894. Drobne napake sta z dopisovanjem razčistila prva dva. Obstaja osem različnih načinov za označevanje točkovnih grup. Za poenotenje se zavzemajo *Mednarodne kristalografske tablice*.

Rentgenska svetloba

Preizkus zamisli, da oblika kristalov odraža urejeno razporeditev gradnikov, je uspel z rentgensko svetlobo. Leta 1895 je Conrad Wilhelm Röntgen odkril neznane žarke. Pet let zatem je prišel na univerzo v Münchnu kot vodja eksperimentalnega inštituta. Njegov asistent je postal Paul Knipping. Teoretični inštitut je vodil Arnold Sommerfeld, katerega asistent je bil Walter Friedrich. Leta 1909 je prišel v München še Max Laue. V razpravah o naravi žarkov so nekateri stavili na elektromagnetno valovanje z valovno dolžino, veliko manjšo od valovne dolžine vidne svetlobe. Wilhelm Wien je napovedal milijardino milimetra ali manj. Nekateri pa so vztrajali, da gre za curke delcev, češ da valovanje ne bi moglo ionizirati zraka. Valovanje bi se pri prehodu skozi majhno odprtino ali skozi režo uklonilo. Uklon so poskušali zaslediti. Med drugimi sta Bernhard Walter in Robert Wichard Pohl leta 1909 po uklonu žarkov na reži ocenila valovno dolžino. Ti poskusi pa fizikov niso prepričali.

Laue se je od dijaških časov zanimal za optiko in je dotle objavil članke o širjenju svetlobe po snovi in o energijskih razmerah pri interferenci. Sommerfeld mu je poveril pisanje poglavja o optiki v zbirki knjig. Pri tem naj bi zajel tudi interferenco na ravninskih mrežah, kakršne nastanejo iz dveh prekrizanih uklonskih mrežic. Laue je misel na take mreže tedaj opustil, češ da "navsezadnje v optiki nimajo nobene prave vloge". Na koncu 19. stoletja so o lastnostih trdnih snovi zbrali obsežne podatke. "Nihče pa si ni jasno predstavljal, kaj povroča te lastnosti." Laue je zamisel o urejeni razporeditvi gradnikov v kristalih sprejel, "ker ni poznal nobenega načelnega nasprotnega razloga". Po prihodu v München se je začel posebej zanimati za Röntgenove žarke.

Za nasvet ga je vprašal Peter Paul Ewald, ki je v okviru doktorske naloge raziskoval optične lastnosti prostorske razporeditve resonatorjev. Droben resonator sprejme valovanje, ki ga zadene, in ga izseva v vseh smereh. Pojav je znan kot *sipanje*. Šlo je za razširitev ravninske mreže od dveh na tri razsežnosti v prostorsko mrežo. Tedaj je bila neomejena prostorska mreža resonatorjev nova zamisel, zato si je Ewald želel Lauejevega nasveta. Na srečanju okoli novega leta 1912 je Ewald pripovedoval o prostorski mreži, ki Laueju ni bila domača. Zanimal pa ga je razmik med resonatorji. Ewald je omenil desettisočino do tisočino valovne dolžine vidne svetlobe in pripomnil, da je to za njegovo nalogo nepomembno. Laueja zadeva ni pritegnila, le še enkrat je povprašal po razmiku in zanimalo ga je: "Kaj bi se primerilo v kristalu z zelo kratkimi valovi?" Ewald je pripomnil, da njegove enačbe veljajo za vse valovne dolžine, da pa njega to ne zanima, ker mora končati doktorsko delo. Potem ko je zvedel za Lauejev uspeh, je premislil o valovanju s kratko valovno dolžino in ugotovil, da bi lahko po svojih enačbah napovedal interferenco.

Laue je pozneje poročal o srečanju: "Tedad mu nisem znal pomagati. Toda med pogovorom se mi je nenadoma porodilo očitno vprašanje o valovanju, ki ima majhno valovno dolžino v primerjavi z razdaljami v prostorski mreži. Pri tem mi je moja optična intuicija nemudoma odgovorila: sledijo mrežni spektri [interferenčne slike ...] O tem je v kratkem slišal Friedrich, ki je bil pripravljen narediti poskus. Toda priznani mojstri naše znanosti, ki sem jim imel priliko posredovati zamisel, so imeli določene dvome. Bilo je potrebno nekaj diplomacije, preden sta Friedrich in Knipping končno smela po mojem načrtu narediti poskus z zelo preprostimi napravami."

Kaže, da je na smučanju med počitnicami Laue razpravljajl o svoji zamisli s Sommerfeldom in z Wienom. Ta dva in nekateri drugi fiziki so menili, da ne bo mogoče opazovati interferenc, ker ima amplituda nihanja atomov v kristalu velikostno stopnjo predvidene valovne dolžine. Menda

je Sommerfed spočetka Friedrichu celo prepovedal, da bi sodeloval pri poskusu. Razprave so se nadajevale in nazadnje je prevladalo mnenje, da pove “poskus več kot katera koli teorija in ga je zato treba narediti”.

Medtem je Knipping končal doktorsko delo in je bil pripravljen pomagati. Skupaj s Friedrichom sta začela delati poskuse z monokristalom modre galice. V njem imajo atomi bakra dovolj elektronov, da močno sipajo. Prvi poskusi niso uspeli, ker sta fotografsko ploščo, s katero sta zaznavala žarke, ob kristal postavila vzporedno s curkom. Da bi videla na plošči vsaj prepuščeni curek, sta jo prestavila za kristal. Tedaj so se pokazale dokaj zabrisane interferenčne pege. Friedrich je o tem naslednji dan poročal Laueju. Temu se je posvetilo, da mora pogojema za ojačitev valovanja na prekržanih ravninskih mrežicah pri prostorski mreži dodati tretji pogoj. Spomladi 1912 so Laue, Friedrich in Knipping bavarski akademiji znanosti poslali kratko poročilo o poskusih. Pozneje sta Friedrich in Knipping, ki sta imela zdaj več podpore, ponovila poskuse s kristalom cinkove svetlice. Položila sta ga v različne lege in opazovala interferenčne slike. Interference pa ni bilo, če sta kristal zdrobila v prah. Izidi poskusov so podprli dve pomembni domnevi: v kristalih so atomi razporejeni v prostorsko mrežo in Röntgenovi žarki so elektromagnetno valovanje. Tako odtlej govorimo o rentgenski svetlobi.

Poleti 1912 je v poročilih bavarske akademije izšel daljši članek *Inteferenčni pojavi pri rentgenskih žarkih*, ki so ga podpisali vsi trije, teoretični del Laue, eksperimentalnega pa Friedrich in Knipping. Sledil je Laueju nekoliko pozneje napisani prispevek *Kvantitativni preizkus teorije za intereferenčne poskuse pri rentgenskih žarkih*. Zavorno sevanje rentgenske cevi, ki sta jo uporabila, je imelo zvezen spekter. Po interferenčni sliki je bilo mogoče ugotoviti, kako je nastala kaka pega. V optični prisposodbi pa so se pege razlikovale po barvi. Določiti je bilo mogoče le razmerja valovnih dolžin. Laue se je zavedal te pomanjkljivosti.

Uspešnejši merilni način sta razvila William Lawrence Bragg (1890-1971) in njegov oče William Henry Bragg (1862-1942). Lawrence je leta 1911 končal študij fizike na univerzi v Cambridgeu in dobil mesto v Cavendishevem laboratoriju, ki ga je vodil Joseph John Thomson. V laboratoriju je tedaj delalo veliko mladih raziskovalcev in Lawrence Bragg se je pritožil, da so bili preveč prepuščeni sami sebi. Počitnice je preživel skupaj z očetom, ki je bil profesor na univerzi v Leedsu. Oče je postal pozoren na članke iz Münchna, a ni zaupal misli, da gre za interferenco valovanja. Rentgenske žarke je imel za svežnje energije, ki kot delci potujejo s hitrostjo svetlobe, in pomislil na možnost, da pege na fotografski plošči nastanejo, ker delce kristalna mreža vodi po kanalih.

Lawrence je po vrnitvi v Cambridge opazoval interferenco rentgenske svetlobe na sljudi. Izid poskusa je pojasnil z interferenco pri odboju valovanja na vzporednih mrežnih ravninah. Potem sta se oče in sin zavzeto lotila poskusov z rentgensko svetlobo in objavila članke: William Henry Bragg, *Žarki X in kristali* ter William Henry Bragg in William Lawrence Bragg, *Uklon kratkih elektromagnetnih valov na kristalih* leta 1912 in *Odboj žarkov X na kristalih* leta 1913, William Lawrence Bragg, *Zgradba nekaterih kristalov, kot jo kaže uklon žarkov X*, William Henry Bragg, *Odboj žarkov X*, William Henry Bragg in William Lawrence Bragg, *Zgradba diamanta* in William Lawrence Bragg, *Raziskovanje kristalov s spektrometrom* leta 1913.

Uporabila sta enobarvno karakteristično rentgensko sevanje in si predstavljala, da se valovanje odbija na mrežnih ravninah. S tem sta upoštevala fazno povezavo med valovanjema, ki se sipata na sosednjih mrežnih ravninah. Za ojačenje velja podobna enačba kot pri odboju na

tankih plasteh, le da ni loma in je vpadni kot α enak lomnemu kotu β . Delni valovanji se ojačita, če je razlika poti enaka celemu številu valovnih dolžin λ :

$$\Delta r = 2a' \cos \alpha = N\lambda \quad \text{in} \quad 2a' \sin \frac{1}{2}\theta = N\lambda. \quad (2)$$

a' je razmik med sosednjima mrežnima ravninama, θ pa *sipalni kot*, za katerega se ojačeno valovanje odkloni proti vpadnemu in za katerega velja $\theta + 2\alpha = \pi$. Sestavila sta spektrometer, pri katerem se je monokristal vrtel okoli osi, pravokotne na smer vpadnega curka. Sipano valovanje sta zaznavala z ionizacijsko celico, ki je okoli iste osi krožila dvakrat hitreje, kot se je vrtel kristal. Pojasnila sta zgradbo kamene soli, cinkove svetlice in diamanta ter izmerila razmike med atomi. Laue je menil, da bi tak korak “komaj lahko naredil, ker so me zanimala velika, splošna načela [...] In tako sta mogla samo onadva izpeljati končno merjenje valovnih dolžin.”

Nadaljnje raziskovanje

Ob zaviranju hitrih elektronov v električnem polju jeder v anodi rentgenske cevi nastane *zavorno sevanje*. To sevanje z zveznim spektrom so uporabili pri Laujevem poskusu. Poleg tega nastane tudi *karakteristično rentgensko sevanje* z določeno valovno dolžino. Hitri elektroni iz atomov izbijajo elektrone in nastale vrzeli zasedejo drugi elektroni iz atoma. Karakteristično rentgensko sevanje je odkril in raziskal Charles Glover Barkla leta 1909. Merjenje valovnih dolžin karakterističnega rentgenskega sevanja elementov je postalo eno od glavnih orodij razvijajoče se atomske fizike. Henry Moseley je leta 1914 po valovni dolžini karakterističnih rentgenskih spektralnih črt ugotovil vrstno število elementov. Na drugi strani so z rentgenskimi interferencami ugotavljali kristalno in kemijsko zgradbo snovi. Braggov način merjenja so lahko uporabili le za velike kristale, ki jih je bilo mogoče vpeti in vrteti okoli določene osi. Peter Debye je v letih od 1915 do 1917 skupaj s Paulom Scherrerjem razvil način za merjenje s kristalnim prahom. Tako je bilo mogoče raziskovati kristalno zgradbo snovi, ki jih ni bilo mogoče vzgojiti v velikih kristalih.

Laue je dobil Nobelovo nagrado za fiziko leta 1914 za “odkritje uklona rentgenskih žarkov na kristalih”. Leta 1941 je izšlo obsežno Lauejevo temeljno delo *Interference rentgenske svetlobe*. Bragg sta dobila Nobelovo nagrado leta 1915 “za zasluge pri raziskovanju kristalne zgradbe z rentgenskimi žarki”. Barkla je dobil nagrado “za odkritje karakterističnega Röntgenovega sevanja elementov” leta 1917. Do danes so podelili še deset Nobelovih nagrad, povezanih z Röntgenovimi žarki. Leta 1962 sta John Kendrew in Max Perutz dobila Nobelovo nagrado za kemije za odkritje kristalne zgradbe mioglobina in hemoglobina in Francis Crick, James Watson in Maurice Wilkins Nobelovo nagrado za fiziologijo za odkritje zgradbe deoksiribonukleinske kisline v obliki dvojne vijačnice, ki nosi dedni zapis. Ustanovo, na kateri so razkrili zgradbo dvojne vijačnice, je vodil William Lawrence Bragg. Nobelovo nagrado za kemijo so dobili leta 1964 Dorothy Hodgkin za “določitev zgradbe pomembnih biokemijskih snovi s tehniko rentgenske svetlobe” ter leta 1985 Herbert Hauptmann in Jerome Karle “za izredne dosežke v razvoju neposrednih načinov za določanje kristalne zgradbe”.

Z rentgenskimi interferencami je mogoče neposredno ugotoviti verjetnostno gostoto elektronov v osnovni celici. Tako je merjenje z rentgensko svetlobo postalo uporabno orodje v kemiji. V zadnjem času so s sinhrotronskim sevanjem dobili izvir zelo enobarvnega valovanja v ozkem

curku zbranega valovanja, ki je omogočilo natančna merjenja v fiziki trdnin. Pri tem prečno magnetno polje odklanja gruče zelo hitrih elektronov ali pozitronov v sinhrotronu. Pogosto povečajo sevanje tako, da vodijo elektrone skozi polja izmenično usmerjenih magnetnih dipolov v tako imenovanem wigglerju.

* * *

Lauejeve enačbe in Bragova enačba

Zapisali smo Bragovo enačbo (2), do katere vodi preprosta predstava, ne pa Laujevega računa. Zdaj raziščimo rentgensko svetlobo, ki se sipa na gradnikih v kristalu, to je na atomih, ionih, molekulah. Sipa se tem bolj, čim več elektronov je v gradniku, in to sorazmerno s kvadratom števila elektronov. Mislimo si, da sipalni centri ležijo v mrežnih točkah. To v splošnem ne velja in pripelje le do *mrežnega faktorja*, ki je povezan s periodičnostjo in ki določa lego glavnih interferenčnih vrhov. K nastanku interferenčne slike prispeva še *strukturni faktor*, ki je odvisen od razporeditve gradnikov po osnovni celici in od vrste gradnikov in ki določa relativno izrazitost vrhov.

Najprej vzemimo, da ležijo sipalni centri na premici v enakih razmikih a_1 . Nanje pod vpadnim kotom α pada ravno valovanje z valovno dolžino λ . Opazujmo valovanje, ki se sipa pod kotom β . Pogoj za ojačenje valovanja se glasi $a_1 \sin \beta - a_1 \sin \alpha = N_1 \lambda$, enako kot za mrežico pri poševnem vpadu. Vpeljimo enotski vektor v smeri vpadnega valovanja \vec{e}' in enotski vektor v smeri sipanega valovanja \vec{e} . Z njima pogoj prevedemo v $\vec{a}_1(\vec{e} - \vec{e}') = N_1 \lambda$. Velja namreč $\vec{a}_1 \cdot \vec{e}' = a_1 \cos(\frac{1}{2}\pi - \alpha) = a_1 \sin \alpha$ in $\vec{a}_1 \cdot \vec{e} = a_1 \cos(\frac{1}{2}\pi - \beta) = a_1 \sin \beta$. Ojačeno je valovanje na plaščih družine stožcev z osjo v nizu sipalnih centrov.

Drugi niz sipalnih centrov v razmiku a_2 leži na premici v drugi smeri. Zanj velja podobna enačba, le indeks 1 zamenjamo z indeksom 2. Ojačeno valovanje potuje po plaščih druge družine stožcev z osjo v drugem nizu. Valovanje je najbolj ojačeno, če sta hkrati izpolnjena prvi in drugi pogoj. To se primeri na premici, v kateri plašč iz prve družine seka plašč iz druge. Ravnino, ki je vzporedna z ravnino obeh nizov, stožci sekajo v hiperbolah. Pri prostorski mreži sipalnih centrov je treba pogojema dodati tretjega, kot se je domislil Laue. Valovanje je najmočnejše ojačeno v smeri, za katero so izpolnjeni trije pogoji:

$$\vec{a}_1(\vec{e} - \vec{e}') = N_1 \lambda, \quad \vec{a}_2(\vec{e} - \vec{e}') = N_2 \lambda, \quad \vec{a}_3(\vec{e} - \vec{e}') = N_3 \lambda. \quad (3)$$

To so *Lauejeve enačbe*. V splošnem stožci iz vseh treh družin nimajo skupnega presečišča. Tako presečišče obstaja samo pri izbranih valovnih dolžinah. Pomnožimo prvo enačbo z n_1 , drugo z n_2 in tretjo z n_3 ter enačbe seštejemo:

$$\vec{R}(\vec{e} - \vec{e}') = (n_1 N_1 + n_2 N_2 + n_3 N_3) \lambda = N \lambda. \quad (4)$$

Obratna mreža

Vrinimo odstavek o *obratni mreži* ali *recipročni mreži*, ki jo imajo nekateri za “ogelni kamen sodobne kristalografije”. Leta 1881 jo je odkril Josiah Willard Gibbs. V letih od 1911 do 1914 sta jo neodvisno drug od drugega ponovno odkrila M. Laue in P. P. Ewald. Bravais je v

manj uporabni obliki o njej razpravljaj že leta 1850. *Osnovne vektorje obratne mreže* izrazimo z osnovnimi vektorji prvotne mreže:

$$\vec{a}_1^o = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{a}_2^o = \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}, \quad \vec{a}_3^o = \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}. \quad (5)$$

Izraz za osnovni vektor dobimo iz prejšnjega s ciklično permutacijo indeksov. $\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) = \vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) = V$ je prostornina paralelepipeda z robovi \vec{a}_1 , \vec{a}_2 in \vec{a}_3 . Pogosto je to osnovna celica. Obratna mreža je tudi Bravaisova mreža. Tako je obratna mreža preproste kubične mreže preprosta kubična mreža. Obratna mreža ploskovno centrirane kubične mreže je prostorsko centrirana kubična mreža in obratna mreža prostorsko centrirane kubične mreže je ploskovno centrirana kubična mreža. Obratna mreža obratne mreže je prvotna mreža.

Vsak od osnovnih vektorjev obratne mreže (5) je pravokoten na dva osnovna vektorja prvotne mreže. Tako velja $\vec{a}_i^o \cdot \vec{a}_i = 1$ in $\vec{a}_i^o \cdot \vec{a}_j = 0$, $i \neq j$. Z osnovnimi vektorji (5) sestavimo vektor obratne mreže:

$$\vec{R}^o = N_1 \vec{a}_1^o + N_2 \vec{a}_2^o + N_3 \vec{a}_3^o. \quad (6)$$

Skalarno ga pomnožimo z vektorjem prvotne mreže:

$$\vec{R}^o \cdot \vec{R} = n_1 N_1 + n_2 N_2 + n_3 N_3 = N. \quad (7)$$

Za celoštevilске koeficiente osnovnih vektorjev obratne mreže smo izbrali koeficiente v Laujevih enačbah. V enačbi (4) upoštevamo enačbo (7):

$$\vec{e} - \vec{e}' = \lambda \vec{R}_{hkl}^o. \quad (8)$$

Mrežna ravnina hkl seka osi v črtah, ki jim ustrezajo razlike vektorjev $N_2 \vec{a}_2 - N_1 \vec{a}_1$, $N_3 \vec{a}_3 - N_2 \vec{a}_2$ in $N_1 \vec{a}_1 - N_3 \vec{a}_3$. Skalarno pomnožimo razlike vektorjev po vrsti z vektorjem obratne mreže. Za prvi produkt dobimo $(N_2 \vec{a}_2 - N_1 \vec{a}_1) \cdot \vec{R}_{hkl}^o = N_2 N_1 N_3 - N_1 N_2 N_3 = 0$. Enak izid dobimo pri preostalih dveh produktih. To kaže, da je vektor obratne mreže $\vec{R}_{hkl}^o = h \vec{a}_1^o + k \vec{a}_2^o + l \vec{a}_3^o$ pravokoten na mrežno ravnino, ki jo določajo Millerjevi indeksi hkl . Vsaka točka obratne mreže (hkl) ustreza skupini vzporednih mrežnih ravnin v prvotni mreži. Pravokotnico določa smer vektorja obratne mreže, njegova velikost je enaka obratni vrednosti razdalje med mrežnimi ravninami.

Odseke na oseh $N_1 \vec{a}_1$, $N_2 \vec{a}_2$ in $N_3 \vec{a}_3$ po vrsti skalarno pomnožimo z vektorjem obratne mreže \vec{R}_{hkl}^o . Dobimo $N_1 \vec{a}_1 \cdot \vec{R}_{hkl}^o = N_2 \vec{a}_2 \cdot \vec{R}_{hkl}^o = N_3 \vec{a}_3 \cdot \vec{R}_{hkl}^o = N_1 N_2 N_3$. Velja na primer $N_1 \vec{a}_1 \cdot \vec{R}_{hkl}^o = N_1 a_1 R_{hkl}^o \cos \gamma_1 = a' R_{hkl}^o$. Pri tem je γ_1 kot med smerjo \vec{a}_1 in vektorjem obratne mreže \vec{R}_{hkl}^o in a' razdalja med mrežnima ravninama družine, ki jo določajo Millerjevi indeksi hkl . To kaže, da je velikost vektorja $|\vec{R}_{hkl}^o| = R_{hkl}^o = N_1 N_2 N_3 / a' = N' / a'$. Razlika enotskih vektorjev sipanega in vpadnega valovanja $\vec{e} - \vec{e}'$ je pravokotna na družino mrežnih ravnin. Velikost razlike vektorjev na levi je $|\vec{e} - \vec{e}'| = 2 \sin \frac{1}{2} \theta$ s sipalnim kotom θ . Tako smo dobili *Braggovo enačbo* (2). Za kubično mrežo velja $a' = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$. Računanje je pokazalo, da obratna mreža koristi, ko pri sipanju na prvotni mreži iščemo smeri ojačenega valovanja.

Enačbo $|\vec{e} - \vec{e}'| = N / a'$ pomnožimo z velikostjo valovnega vektorja $2\pi / \lambda$, pa dobimo $|\vec{k} - \vec{k}'| = 2\pi N / a'$. Na levi strani je absolutna vrednost razlike valovnega vektorja v sipanem in vpadnem valovanju. Desno stran lahko še poenostavimo, če osnovne vektorje obratne mreže (5) vpeljemo z

dodatnim faktorjem 2π na desni strani. Vpadno ravno valovanje zapišemo kot $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ in zahtevamo, da ima valovanje enako periodičnost kot Bravaisova mreža. Tedaj velja $e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, torej $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} = 1$. Skalarni produkt $\vec{k}\cdot\vec{R}$ je enak celemu večkratniku 2π . Po tem je smiselno vpeljati osnovne vektorje obratne mreže (5) z dodatnim faktorjem 2π . Tako pogosto vpeljejo obratno mrežo v fiziki. Tu smo vpeljali osnovne vektorje, kot je navada v kristalografiji. V tem primeru se enačba glasi $e^{2i\pi\vec{k}\cdot\vec{R}} = 1$. Obratna mreža torej v prostoru valovnega vektorja ali v prostoru gibalne količine poda smeri, v katerih je sipano valovanje ojačeno. Obratno mrežo lahko dobimo naravnost s Fourierovo transformacijo prvotne mreže [3].

Mrežni in strukturni faktor

Opazujemo sipano valovanje v veliki razdalji od kristala, na katerega pada vzporeden curek enobarvne rentgenske svetlobe. Jakost električnega polja v vpadnem valovanju v točki kristala, do katere vodi krajevni vektor \vec{r} , je enaka $E_0 e^{i(\vec{k}'\cdot\vec{r}-\omega t)}$. Pri tem je valovni vektor v vpadnem valovanju $\vec{k}' = (2\pi/\lambda)\vec{e}'$. Ne oziramo se na polarizacijo vpadnega in sipanega valovanja in na kotno odvisnost sipanega valovanja. Vzamemo tudi, da je amplituda po vsem kristalu enaka, češ da posamezni deli sipajo zelo šibko. Iz sipalnega centra dospe do točke, do katere vodi krajevni vektor \vec{r}_0 , krogelno valovanje. Amplituda v njem je sorazmerna z $e^{i(\vec{k}'\cdot\vec{r}-\omega t)} e^{i(k|\vec{r}_0-\vec{r}|)}/|\vec{r}_0-\vec{r}|$ in z gostoto elektronov $n(\vec{r})$, na katerih se sipa valovanje. Krogelna valovanja iz delov kristala so koherentna in k jakosti električnega polja v sipanem valovanju prispevajo valovanja iz vseh delov kristala [4]:

$$E \propto E_0 e^{-i\omega t} \iiint n(\vec{r}) \frac{e^{i(\vec{k}'\cdot\vec{r}+k|\vec{r}_0-\vec{r}|)}}{|\vec{r}_0-\vec{r}|} d^3r.$$

Integrirati je treba po vsej prostornini kristala. Razdalja r_0 točke v polju od izhodišča je veliko večja kot razdalja točke v kristalu r . Zato razvijemo $|\vec{r}_0-\vec{r}| = r_0 - \vec{r}_0\cdot\vec{r}/r_0 = r_0 - \vec{e}\cdot\vec{r}$. V imenovalcu člen $\vec{e}\cdot\vec{r}$ zanemarimo v primerjavi z r_0 in preostane:

$$E \propto \frac{E_0 e^{-i\omega t}}{r_0} \iiint n(\vec{r}) e^{ik(\vec{e}'\cdot\vec{r}+r_0-\vec{e}\cdot\vec{r})} d^3r \propto \iiint n(r) e^{-ik(\vec{e}-\vec{e}')\cdot\vec{r}} d^3r. \quad (9)$$

V enačbi smo upoštevali samo faktorje, ki jih prizadene integracija.

Najprej ugotovimo mrežni faktor. Vzemimo, da so sipalni centri mrežne točke, do katerih vodi krajevni vektor \vec{R} (1). Trojni integral po kristalu preide v trojno vsoto:

$$E \propto \sum_{n_1 n_2 n_3} e^{-ik(\vec{e}-\vec{e}')\cdot(n_1\vec{a}_1+n_2\vec{a}_2+n_3\vec{a}_3)}$$

in ta v produkt treh vsot. Zapišimo le prvo. Seštevamo po mrežnih točkah n_1 od 0 do \mathcal{N}_1 in dobimo vsoto geometrijske vrste:

$$\sum_{n_1=0}^{\mathcal{N}_1} e^{-in_1 k(\vec{e}-\vec{e}')\cdot\vec{a}_1} = \frac{e^{-i\mathcal{N}_1 k(\vec{e}-\vec{e}')\cdot\vec{a}_1} - 1}{e^{-ik(\vec{e}-\vec{e}')\cdot\vec{a}_1} - 1}.$$

Po računu, podobnem kot pri uklonski mreži s končnimi režami, dobimo nazadnje za gostoto energijskega toka produkt treh faktorjev:

$$j \propto E^* E \propto \left(\frac{\sin \frac{1}{2} \mathcal{N}_1 k(\vec{e}-\vec{e}')\cdot\vec{a}_1}{\sin \frac{1}{2} k(\vec{e}-\vec{e}')\cdot\vec{a}_1} \right)^2 \dots$$

Izraz s tremi faktorji ima maksimum $\mathcal{N}_1^2 \mathcal{N}_2^2 \mathcal{N}_3^2$, ko so vsi trije imenovalci enaki 0. Iz zahteve, da je prvi imenovalec enak nič $\frac{1}{2}k(\vec{e} - \vec{e}') \cdot \vec{a}_1 = N_1\pi$ sledi $(\vec{e} - \vec{e}') \cdot \vec{a}_1 = N_1 \cdot 2\pi/k = N_1\lambda$. Gostota toka rentgenske svetlobe je največja, ko veljajo Lauejeve enačbe (3).

Nato obdelajmo sipanje rentgenske svetlobe na elektronih v osnovni celici. Vzemimo, da ima vpadno enobaravno ravno valovanje smer osi z . S tem izberemo enotski vektor vpadnega valovanja $\vec{e}' = (0, 0, 1)$. Vpeljimo azimut φ' in polarni kot ϑ' , pod katerima iz oddaljenosti opazujemo točko sipanja v osnovni celici. V tem primeru vpeljemo enotski vektor sipanega valovanja $\vec{e} = (\cos \varphi' \sin \vartheta', \sin \varphi' \sin \vartheta', \cos \vartheta')$. Razliko enotskih vektorjev $\vec{e} - \vec{e}'$ skalarno pomnožimo s krajevnim vektorjem točke sipanja v osnovni celici $\vec{r} = (x, y, z)$:

$$(\vec{e} - \vec{e}') \cdot \vec{r} = x \cos \varphi' \sin \vartheta' + y \sin \varphi' \sin \vartheta' + z(\cos \vartheta' - 1).$$

Tako dobimo strukturni faktor:

$$j \propto \vec{E}^* \cdot \vec{E} \propto F(k, \vartheta', \varphi') \propto \int \int \int \rho e^{-ik(x \sin \vartheta' \cos \varphi' + y \sin \vartheta' \sin \varphi' - z(1 - \cos \vartheta'))} dx dy dz.$$

Integrirati je treba po notranjosti osnovne celice. Izraz je zelo zapleten, tako da smo vezani na približke. Eden od njih je približek, v katerem opazujemo valovanje, ki ga sipa atom v koordinatnem sistemu (ξ, η, ζ) , če je os ζ pravokotna na mrežne ravnine:

$$F_a(k \sin \Theta) \propto \int \int \int \rho e^{2\pi i k \zeta \sin \Theta} d\xi d\eta d\zeta.$$

Integrirati moramo po prostornini atoma in pri tem upoštevati, da je $\rho = -e_0 \psi^* \psi$, če je ψ valovna funkcija in $\psi^* \psi$ verjetnostna gostota v elektronskem oblaku. Θ je kot proti pravokotnici na mrežne ravnine.

LITERATURA

- [1] P. Ball, *On the six-cornered snowflake*, Nature **480** (2011) 455;
<http://www.keplersdiscovery.com/SixCornered.html>
- [2] *Keplersche Vermutung*, http://de.wikipedia.org/wiki/Keplersche_Vermutung
- [3] D. Thompson, *The reciprocal lattice as the Fourier transform of the direct lattice*, Am. J. Phys. **64** (1996) 333-334.
- [4] R. B. Leighton, *Principles of Modern Physics*, McGraw-Hill, New York 1959.