

## Procenjivanje odstupanja kristala od idealne strukture pomoću difrakcije

---

*Uz pomoć numeričke simulacije procenjivani su defekti kristalne rešetke na osnovu difrakcione slike. Pronađen je parametar difrakcione slike, koji opisuje neuređenost kristala. Za veličinu koja karakteriše deformacije na nivou kristala uzeta je suma kvadrata odstupanja položaja atoma od čvorova Bravaisove rešetke. Dobijeni rezultati su pokazali da parametar vezan za raspodelu intenziteta rasejanih talasa na zaklonu prati porast ovako definisane neuređenosti rešetke. Ova metoda se može iskoristiti za eksperimentalnu procenu narušenja kristalne strukture na osnovu analize difrakcione slike.*

---

Za ispitivanje kristalnih struktura najviše se koriste difrakcione metode pri kojima se posmatra difrakcija talasa čija je talasna dužina približno jednaka međuatomskom rastojanju u rešetki (Zhdanov *et al.* 1980).

Difrakciju smo simulirali u Laueovom modelu (Ashkroft i Mermin 1979). Pretpostavili smo da se upadni talasi elastično rasejavaju na svakom atomu rešetke, pri čemu se emituju sferni talasi nepromenjene faze i frekvencije. Interferencijom ovako rasejanih talasa na udaljenom zaklonu se dobija difrakciono-interferenciona slika.

Da bi izračunavanje intenziteta difraktovanih talasa na zaklonu bilo jednostavnije, on se postavlja na udaljenost mnogo veću od dimenzija kristala. U realnim eksperimentima ova aproksimacija je uvek zadovoljena.

Maksimumi intenziteta javljaju se u onim pravcima, u kojima se dobija konstruktivna interferencija talasa rasejanih na čvorovima rešetke.

Intenzitet u bilo kojoj tački detektora je

$$I(\mathbf{R}) = |A(\mathbf{R})|^2,$$

gde je:

$\mathbf{R}$  – radijus-vektor posmatrane tačke na zaklonu, a

$A(\mathbf{R})$  – rezultujuća amplituda.

Zamenom rezultujuće amplitude dobijamo:

---

Ana Kozomara  
(1979), Beograd,  
Cvijičeva 62, učenica  
3. razreda  
Matematičke  
gimnazije u Beogradu

Ivan Stanić (1979),  
Beograd, Dušana  
Vukasovića 78,  
učenik 3. razreda  
Matematičke  
gimnazije u Beogradu

MENTOR:

Dimitrije Stepanenko,  
student Fizičkog  
fakulteta u Beogradu

$$I(\mathbf{R}) = \left| \sum_{a,b,c} A(\mathbf{r}_{a,b,c}) \right|^2,$$

gde su  $a, b, c$  koordinate čvora Braveove rešetke.

U realnom slučaju amplitudu talasa difraktovanog na atomu kristalne rešetke sa koordinatama  $a, b, c$  u tački sa radijus vektorom opisuje jednačina oblika (Zhdanov *et al.* 1980):

$$A(\mathbf{R}_{a,b,c}) = \frac{A_0 \cdot b_s}{R_{a,b,c}} \cdot \rho(r_{a,b,c}) \cdot e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{a,b,c} + k |\mathbf{R} - \mathbf{r}_{a,b,c}|)}$$

$\mathbf{R}_{a,b,c} = \mathbf{R} - \mathbf{r}_{a,b,c}$ ,  $\mathbf{r}_{a,b,c}$  – radijus-vektor čvora rešetke,  $b_s = b_s(\vartheta)$  – karakteriše rasejanje talasa u prostorni ugao određen uglom  $\vartheta$ ,  $\rho(r)$  – predstavlja gustinu čvorova u jedinici zapremine, dok su vektori  $\mathbf{r}_{a,b,c}$  i  $\mathbf{R}$  sa početkom u čvoru rešetke do koje najpre stiže talasni front.

Uzevši  $A_s \cdot b_s \cdot \rho(\mathbf{r}_{a,b,c}) = C$  kao konstantan član, tj. kao veličinu koja je ista u svim čvorovima dobijamo:

$$A(\mathbf{R}_{a,b,c}) = \frac{C}{R_{a,b,c}} \cdot e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{a,b,c} + k |\mathbf{R} - \mathbf{r}_{a,b,c}|)}$$

$$I(\mathbf{R}) = \left( \frac{C}{R_{a,b,c}} \right)^2 \cdot \left| \sum_{a,b,c} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{a,b,c} + k |\mathbf{R} - \mathbf{r}_{a,b,c}|)} \right|^2 \quad (1)$$

Pošto su talasi koherentno rasejani uređenim rasporedom atoma dobija se difrakciona slika sa jasno definisanim svetlim tačkama, Bregovim pikovima. Raspodela intenziteta u Bregovim pikovima u idealnom slučaju je Dirakova delta funkcija.

Difrakciona slika pokazuje podgrupu simetrija Braveove rešetke kristala, rotacionih simetrija, kao i refleksiju. Pri rotaciji kristala za izvesne uglove određene njegovom grupom simetrija i pravcem prostiranja talasa, difrakciona slika se ne menja. Ona ima istu grupu rotacionih simetrija u odnosu na pravac zrakâ kao i kristal.

**Cilj** ovog rada je uvođenje parametra funkcije raspodele intenziteta na difrakcionoj slici (dalje FRI), koji bi bio u dobroj korelaciji sa uređenošću kristala. Veza se može uspostaviti ispitivanjem očuvanosti simetrija difrakcione slike dobijene na kristalu sa pomerenim atomima.

Parametar vezan za deformaciju rešetke koji smo posmatrali bila je standarna devijacija (SD) kristalne rešetke, definisana kao suma kvadrata odstupanja koordinata čvorova od početnog položaja.

## Metod

U radu je korišćen personalni računar, kao i programi napisani u Turbo Pascal-u i softverski paket Origin. U toku simulacije difrakcije generišu se koordinate čvorova kubne rešetke pomoću vektora primitivne ćelije (Kittel 1978; Ashkort i Mermin 1979):

$$\mathbf{R} = \left\{ \sum_{a,b,c \in Z} a \cdot \mathbf{e}_x + b \cdot \mathbf{e}_y + c \cdot \mathbf{e}_z \right\} \quad (2)$$

gde je  $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$  bazis. Konkretno, intenziteti bazisnih vektora su 1 dok su dimenzije rešetke promenljive.

Jedan čvor rešetke je postavljen u koordinatni početak dok su ostali generisani njegovom translacijom za vektor jednak celobrojnoj linearnoj kombinaciji bazisnih vektora. X-osa koordinatnog sistema je usmerena duž pravca prostiranja talasa, dok je zaklon (detektor) na kome se posmatra interferenciona slika postavljen na rastojanju 36000 od koordinatnog početka normalno na x-osu (slika 1).

Na zaklonu je definisan Dekartov koordinatni sistem sa koordinatnim početkom u preseku x-ose i ravni zaklona. U tačkama ravnomerno raspoređenim po krugu sa centrom u koordinatnom početku računat je intenzitet na osnovu formule (1):

$$I(\mathbf{R}) = \left( \frac{C}{R_{a,b,c}} \right)^2 \cdot \left| \sum_{a,b,c} e^{-i(k \cdot \mathbf{r}_{a,b,c} + k |\mathbf{R}_{a,b,c}|)} \right|^2$$

gde su  $a, b$  i  $c$  celobrojne koordinate čvorova u bazisu vektora koji generišu rešetku (2).

Taladni front zračenja se poklapa sa ravni rešetke koja je normalna na x-osu i paralelna zaklonu, pa je  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{a,b,c} = k(m-1) \cdot |\mathbf{e}_x|$ , gde je  $m$  – redni broj ravni kristalne rešetke i uzima vrednosti od 1 do  $d$ , gde je  $d$  dimenzija rešetke kojoj pripada čvor radijus vektora  $\mathbf{r}_{a,b,c}$ :

$$I(\mathbf{R}) = \left( \frac{C}{R_{a,b,c}} \right)^2 \sum_{m=1}^d \left| \sum_{a,b,c} e^{-i(k(m-1) \cdot |\mathbf{e}_x| + |\mathbf{R}_{a,b,c}|)} \right|^2$$

Razdvajanje realnog i imaginarnog dela daje:

$$I(\mathbf{R}) = \left( \frac{C}{R_{a,b,c}} \right)^2 \sum_{m=1}^d \left| \sum_{a,b,c} \cos(k(m-1) \cdot |\mathbf{e}_x| + |\mathbf{R}_{a,b,c}|) + i \sum_{a,b,c} \sin(k(m-1) \cdot |\mathbf{e}_x| + |\mathbf{R}_{a,b,c}|) \right|^2.$$

Pošto je zaklon postavljen na mnogo većem rastojanju od dimenzije kristala, sferni talasi se mogu aproksimirati ravnim:

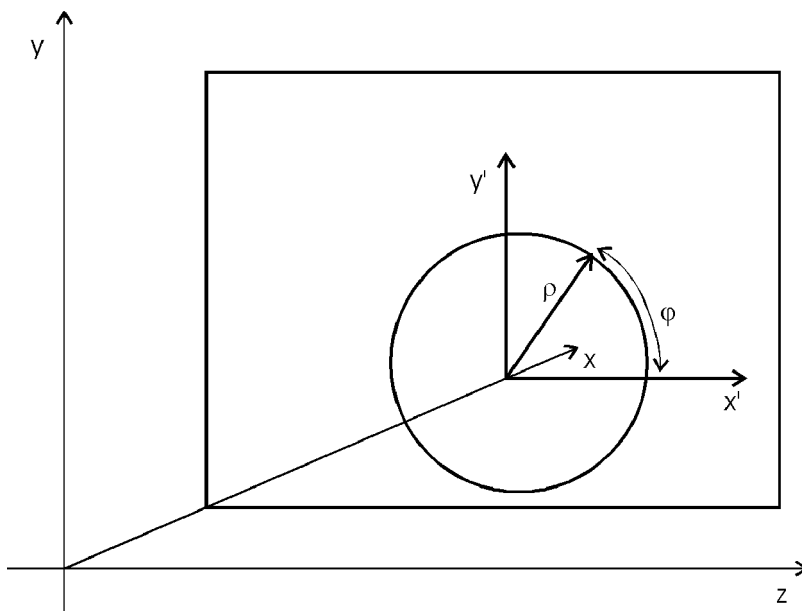
$$\left(\frac{C}{R_{a,b,c}}\right)^2 = \text{const.}$$

U ovom slučaju, jednostavnosti radi, uzimamo da je amplituda talasa 1.

$$I(\mathbf{R}) = \left(\frac{C}{R_{a,b,c}}\right)^2 \sum_{m=1}^d \left( \left( \sum_{a,b,c} \cos(k(m-1) \cdot |\mathbf{e}_x| + |\mathbf{R}_{a,b,c}|) \right)^2 + \left( \sum_{a,b,c} \sin(k(m-1) \cdot |\mathbf{e}_x| + |\mathbf{R}_{a,b,c}|) \right)^2 \right) \quad (3)$$

U programu se u petlji računa rezultujući intenzitet za tačke na zaklonu po formuli (3). Uređenost kristala ispitivana je stepenom očuvanosti rotacione simetrije difrakcione slike tokom deformacije rešetke. Ta osobina difrakcione slike je ispitivana računanjem intenziteta u tačkama na zaklonu raspoređenim po krugu sa centrom u koordinatnom početku (slika 1). Koordinate tačaka na krugu su izražene u polarnom koordinatnom sistemu.

U simulaciji sa kruga poluprečnika  $\rho = 50$  očitavano  $m = 10000$  vrednosti za uglove u intervalu  $[0, (m-1)2\pi/m]$ , gde je  $\varphi_{i+1} = \varphi_i + 2\pi/m$ . S obzirom da smo ispitivali deformisane rešetke, defekte smo proizvodili pomeranjem slučajno izabranih čvorova, i to tako što su slučajno izabrana dva ugla:



Slika 1.  
Način definisanja parametara  $\rho$  i  $\varphi$  u sistemu koordinata  $XY$  vezanom za zaklon.

Figure 1.  
Definitions of parameters  $\rho$  and  $\varphi$  in the laboratory frame  $XY$ .

$$\alpha = \text{random}(2\pi), \beta = \text{random}(\pi),$$

dok je intenzitet vektora pomeranja od početne koordinate izabran slučajno u zadatom intervalu  $[0, \rho]$ .

Standarna devijacija je formirana tokom simulacije defekata rešetke kao suma

$$SD = \sum_1^n \rho_i^2$$

gde je  $n$  broj čvorova rešetke, a  $\rho_i$  pomeraj  $i$ -tog čvora u odnosu na početni položaj. U simulaciji je korišćena procedura koja za zadatu vrednost SD raspodeljuje vrednosti pomeraja čvorova tako da njihova suma kvadrata bude jednaka zadatoj vrednosti.

Za analizu raspodele intenziteta na difrakcionoj slici dobijenoj za deformisanu rešetku koristili smo parametar  $S$  koji je određen količnikom sume odstupanja vrednosti intenziteta za  $\varphi = \varphi_0 + k\pi/2$ , gde  $\varphi_0 \in (0, \pi)$  i  $k = 0, 1, 2, 3$  od srednje vrednosti i same srednje vrednosti (sumu relativnih odstupanja intenziteta za navedene uglove od srednje vrednosti):

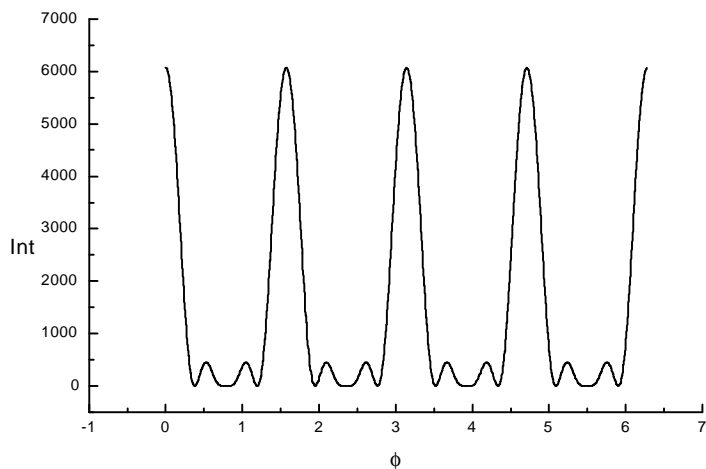
$$S = \sum_{\varphi \in [0, \pi]} \sum_{K=1}^3 \left[ \frac{\text{Int}\left(\varphi_0 + \frac{k\pi}{2}\right) - \frac{\sum_{k=0}^3 \text{Int}\left(\varphi_0 + \frac{k\pi}{2}\right)}{4}}{\frac{\sum_{k=0}^3 \text{Int}\left(\varphi_0 + \frac{k\pi}{2}\right)}{4}} \right] \quad (4)$$

Kao parametar deformacije difrakcione slike mogao je da posluži samo brojilac navedene sume. Međutim, deljenjem sa srednjom vrednošću postiže se jednako tretiranje svih vrednosti intenziteta. Na parametar će jednako uticati suma relativnih odstupanja na mestu Bregovih pikova i u međutačkama.

## Rezultati

Analiziran je slučaj kristalne rešetke formata  $9 \times 9 \times 9$ .

Grafik na slici 2 predstavlja zavisnost intenziteta rasejanih X-zraka od ugla (FRI). Uočavaju se četiri ravnomerno raspoređena intervala u kojima FRI dostiže maksimalne vrednosti, što predstavlja jednu od karakteristika difrakcione slike kristala (Bregovi pikovi).

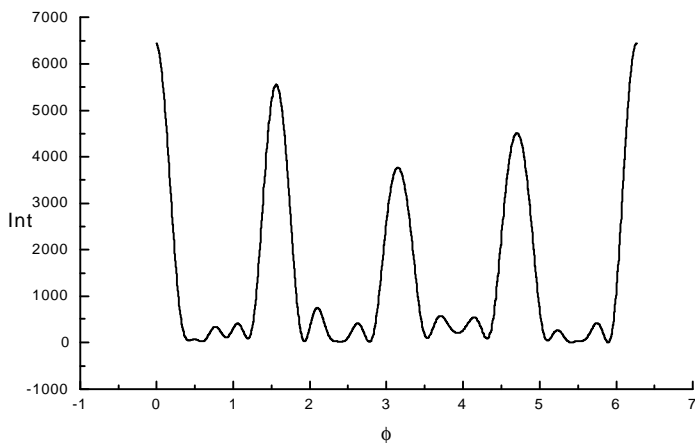


Slika 2.  
Zavisnost raspodele  
intenziteta od ugla.

Figure 2.  
Intensity versus the  
angle  $\phi$

Pri generisanju defekata svaki od 729 (= 9·9·9) čvorova pomeran je za slučajno odabrane vrednosti od 0.1% do 12% talasne dužine.

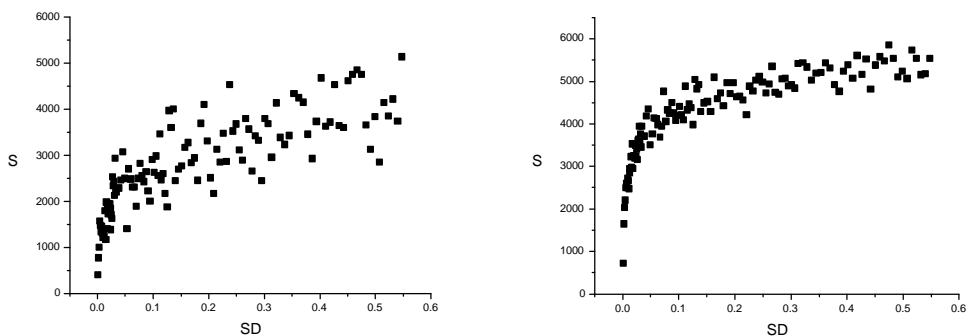
Deformacijom kristalne rešetke opada intenzitet glavnih pikova, što odgovara narušavanju pravilne strukture kristala – rotacione simetrije reda četiri. U tačkama između Bregovih pikova intenzitet raste, što predstavlja drugi vid narušavanja urednosti difrakcione slike (slika 3).



Slika 3.  
FRI dobijen  
deformisanom  
rešetkom gde SD  
iznosi 12% talasne  
dužine.

Figure 3.  
Intensity distribution  
(ID) for distorted  
lattice in the case  
when standard  
deviation of atomic  
position is 12% of  
the waveleght.

Izračunavanjem parametra  $S$  za različite vrednosti SD (0.1-12% talasne dužine) dobijena je zavisnost prikazana na slici 4. Primetna je osobina ovog parametra da raste sa porastom vrednosti SD. To je bilo i očekivano, pošto ovako definisan parametar  $S$  dostiže vrednost nula u slučaju nedeformisane rešetke, dok u slučaju daljih deformacija dolazi do sve većeg odstupanja intenziteta od srednje vrednosti i povećavanja vrednosti parametra. Primetno je i veliko rasturanje navedenih vrednosti. Kada je para-



metar  $S$  usrednjen po vrednostima  $SD$  na više krugova, rasturanje je manje. To se vidi na slici 4, gde levi grafik prikazuje zavisnost  $S$  od  $SD$  po krugu poluprečnika  $\rho = 50$ , a desni daje tu zavisnost usrednjenu po krugovima poluprečnika 50, 75, 100 i 125. Za ovu pojavu je odgovoran proces pomeranja čvorova kristalne rešetke koji je pseudoslučajan, pa svaka vrednost  $S = S(SD)$  odstupa od vrednosti koja bi bila dobijena da je usrednjavanje vršeno po celom zaklonu. Ukoliko je usrednjavanje vršeno po većem broju krugova, to se više smanjuje rasturanje vrednosti  $S(SD)$ .

Zbog ograničene memorije i dužine rada simulacija, morali smo se ograničiti na rešetku  $9 \times 9 \times 9$ , usled čega dolazi do izraženih efekata krajeva kao što su: različita FRI za različito izabrane  $\rho$  (slika 5) i različita FRI za različite dimenzije rešetke (slika 6).

Iz istih razloga FRI je zadat relativno malim brojem tačaka (10 000). Zanimarena je međusobna veza pomeraja atoma iz čvorova Bravaisove rešetke. Veličine pomeraja pri deformaciji kristala su slučajno odabrane i kreću se od 0.1% do 12% talasne dužine upadnih talasa (pri čemu je moguć slučaj da jedan čvor bude pomeren za maksimalnu dozvoljenu vrednost, a njegov susedni čvor za minimalnu). Simulacija deformacije bi više odgovarala realnom slučaju ukoliko bi raspodela pomeraja po broju čvorova bila normalna (Gausova), čime se uzimaju u obzir međusobni položaji pomerenih atoma.

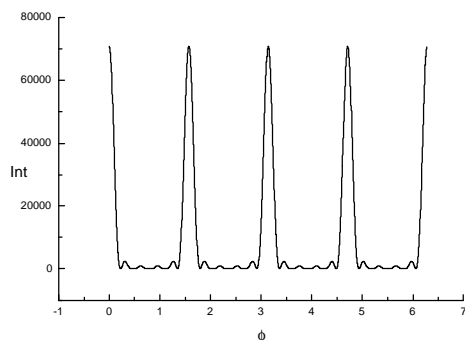
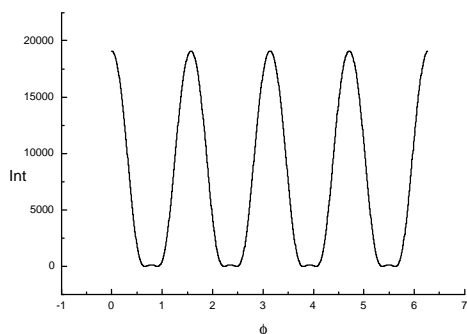
Nedostaci rezultatata su i u tome što je funkcija  $S(SD)$  usrednjena samo na četiri kruga na zaklonu, što je mali broj za strogo statističko tretiranje procesa.

## Zaključak

Simulirana je difrakcija ravnih talasa na deformisanom kristalu i posmatrana je difrakciona slika. Utvrđeno je da parametar  $S$  difrakcione slike, definisan kao:

*Slika 4. Zavisnost parametra  $S$  od deformacije rešetke  $SD$  za  $\rho = 50$  (levo) i usrednjene vrednosti parametra  $S$  od  $SD$  po krugovima poluprečnika  $\rho = 50, 75, 100$  i  $125$  (desno).*

*Figure 4. Dependence of the disorderliness parameter  $S$  on the standard deviation of the atomic position for the circle with radius  $\rho = 50$  (left) and parameter  $S$  averaged on the circles which radii are 50, 75, 100 and 125 (right).*



$$S = \sum_{\varphi \in [0, \pi]} \sum_{K=1}^3 \left[ \frac{\text{Int}\left(\varphi_0 + \frac{k\pi}{2}\right) - \frac{\sum_{k=0}^3 \text{Int}\left(\varphi_0 + \frac{k\pi}{2}\right)}{4}}{\frac{\sum_{k=0}^3 \text{Int}\left(\varphi_0 + \frac{k\pi}{2}\right)}{4}} \right] \quad (4)$$

Slika 5.  
Raspodele intenziteta  
za krug radijusa 30  
(levo) i 100 (desno).

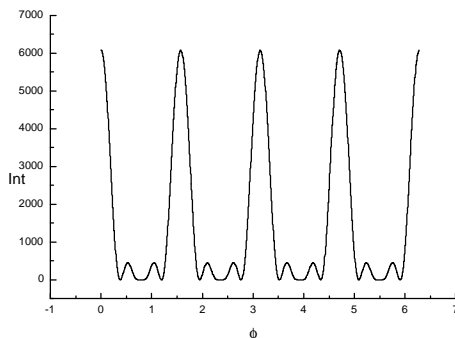
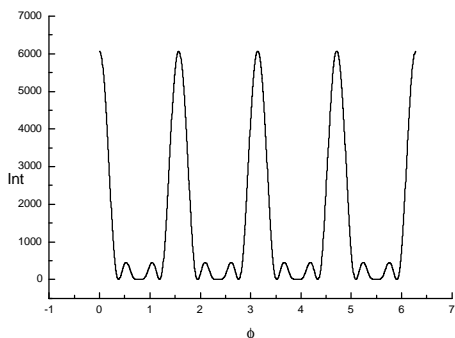
Figure 5.  
Distribution of the  
intensity for circles  
radii 30 (left) and  
100 (right).\*\*\*

dobro karakteriše neuređenost kristala. Ovaj parametar zavisi od standardne devijacije položaja atoma u rešetki (globalno prati rast standardne devijacije) i opisuje stepen neuređenosti rešetke. Vrednost tog parametra ne zavisi od detalja pomeranja atoma.

Difrakcija na rešetkama sa slučajno pomeranim atomima koje imaju istu standardnu devijaciju daju vrednosti parametra  $S$  koje se grupišu u ponovljenim izračunavanjima. Povećavanjem broja krugova na zaklonu po kojima se usrednjava parametar  $S$  smanjuje se stepen rasturanja  $S(SD)$ . Nalaženjem eksplicitne zavisnosti  $S = S(SD)$  na osnovu difrakcione slike moguće je izmeriti stepen neuređenosti kristala.

Slika 6.  
Raspodele intenziteta  
za kristalnu rešetku  
9×9×9 (levo) i  
15×15×15 (desno).

Figure 6.  
Distribution of the  
intensity for lattices  
9×9×9 (left) and  
15×15×15 (right).





Ista metoda analize defekata kristala može se primeniti i za određivanje parametra kristaliničnosti u fizici polimera. Ovakav postupak može biti koristan i za kvantitativnu procenu urednosti struktura koje nisu kristali, ali su visoko simetrične, kao što su kvazikristali.

---

## Literatura

Ashcroft, N., Mermin, N. 1979. *Fizika tvrdog tela*. Moskva: Mir.

Kittel, Ch. 1978. *Vvedenie v fiziku tvrdog tela*. Moskva: Nauka.

Zhdanov, G. S., Ilyushin A. S., Nikitina S. V. 1980. *Difrakcionnyj i rezonansnyj strukturnyj analiz*. Moskva: Nauka.

---

*Ana Kozomara and Ivan Stanić*

## Estimation of Crystal Deviation Based on Diffraction Pattern

Defects of crystal lattice have been estimated using numerical simulation on the basis of diffraction picture. We have simulated the diffraction in Laue's model (Ashcroft and Mermin 1979). We have supposed that incident waves scatter on each atom of lattice, emitting sphere waves with the same phase and frequency. Interference of waves scattered in this manner makes diffraction-interference picture on a distant screen.

Analyzed crystal lattice contained  $9 \cdot 9 \cdot 9$ , i.e. 729 cells. Graph on Figure 2 shows dependence of X-rays intensity on angle. There are observed four intervals where intensity reaches maximal values, representing significant characteristics of crystals diffraction picture (Bragg's peaks).

Each of 729 knots was displaced randomly for chosen values varying from 0.1% to 12% of the wavelength. Intensity of main peaks weakens with deformation of crystal grating that corresponds to the disorderliness of regular crystal structure – fourfold rotational symmetry. Between Bragg's peaks intensity grows and that represents another way of orderliness disturbance of diffraction picture (Figure 3).

In order to determine the parameter that well represents function of intensity in diffraction picture and that would be in good correlation with orderliness of crystal, we have represented deformation of lattice by its standard deviation (SD), the sum of squares of knots displacements from equilibrium position. It was determined that the parameter  $S$  of diffraction picture, defined by equation (4) in serbian version of the text, well characterizes crystal disorderliness. This parameter depends on standard deviation of atom displacements (Figure 4) and describes degree of lattice disorderli-

ness. The parameter value is not influenced by local characteristics of lattice, that is individual atom displacement.

Diffraction on lattices with randomly displaced atoms with the same SD gives similar values of S. For increasing number of averaging circles on the screen; relative dispersion of S is decreasing. It is possible to measure crystal disorderliness if we find explicit dependency of S on SD.

The same method could be applied for crystallinity parameter estimation in polymer physics. Procedure like this could be also used for estimation of structure orderliness for highly symmetrical non-crystals – quasicrystals

