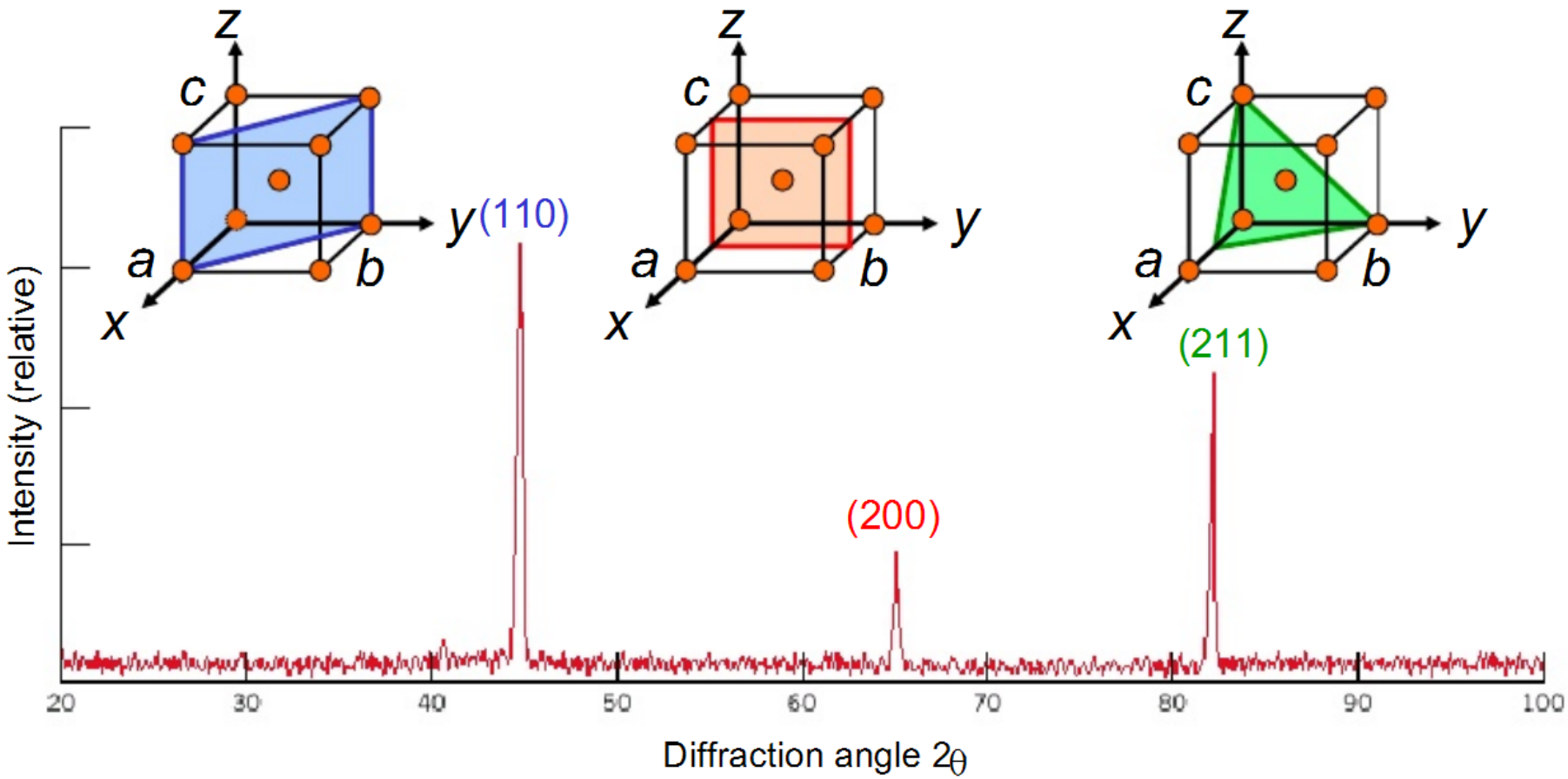
Difrakce záření

- Rentgenové záření
- Difrakce
- Rentgenová, neutronová a elektronová difrakce
- Rentgenová prášková difrakce
- Rietveldova metoda

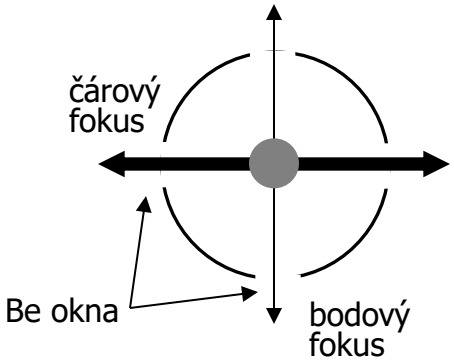
X-Ray Diffraction Pattern



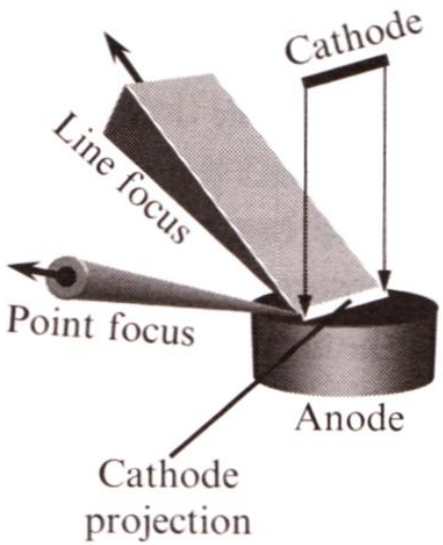
Diffraction pattern for polycrystalline α-iron (BCC)

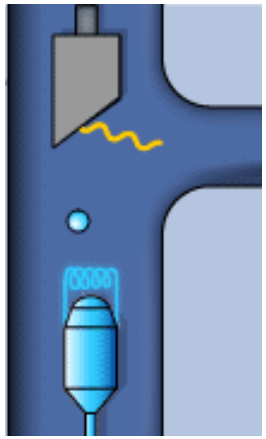
Rentgenová lampa – zdroj rtg. záření

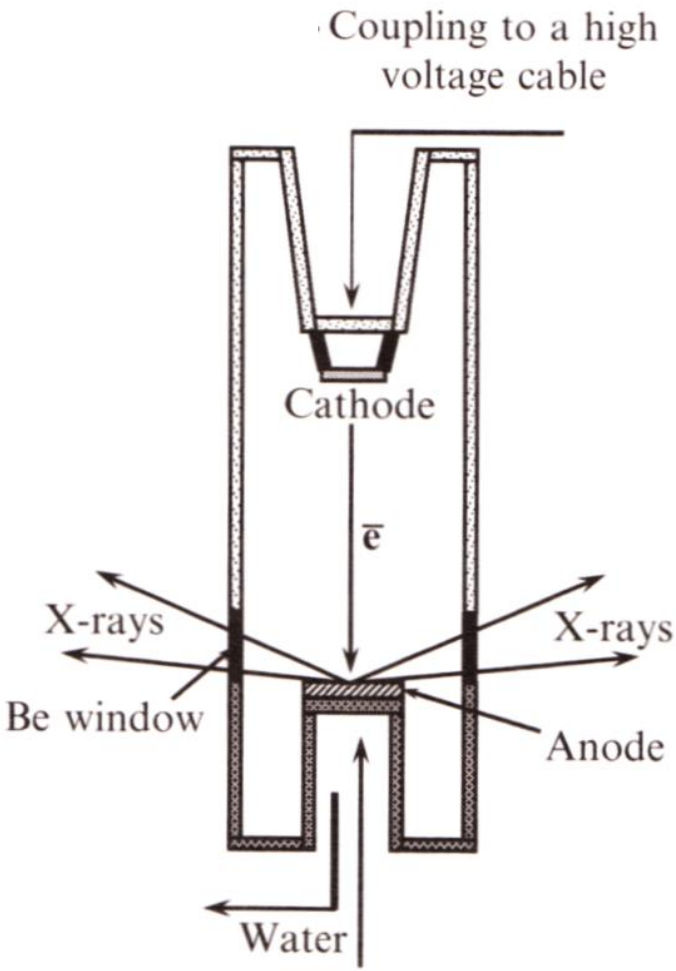
Materiál anody: Cu, Co, Fe, Mo, Cr, ...



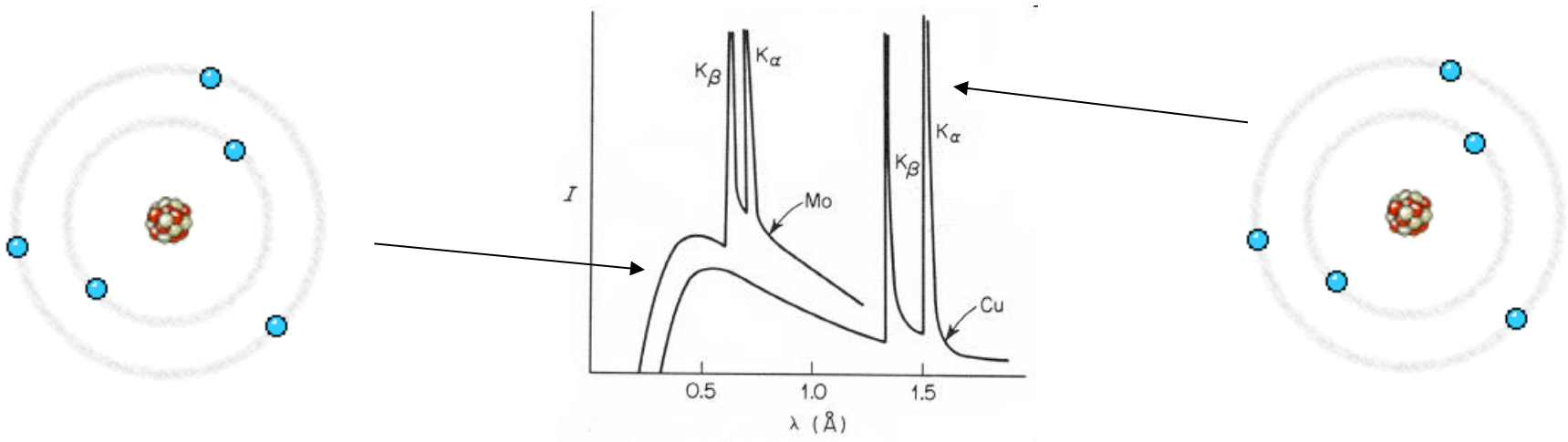
- čárový fokus: prášková difrakce
- bodový fokus: difrakce na monokrystalech







Vznik rentgenového záření



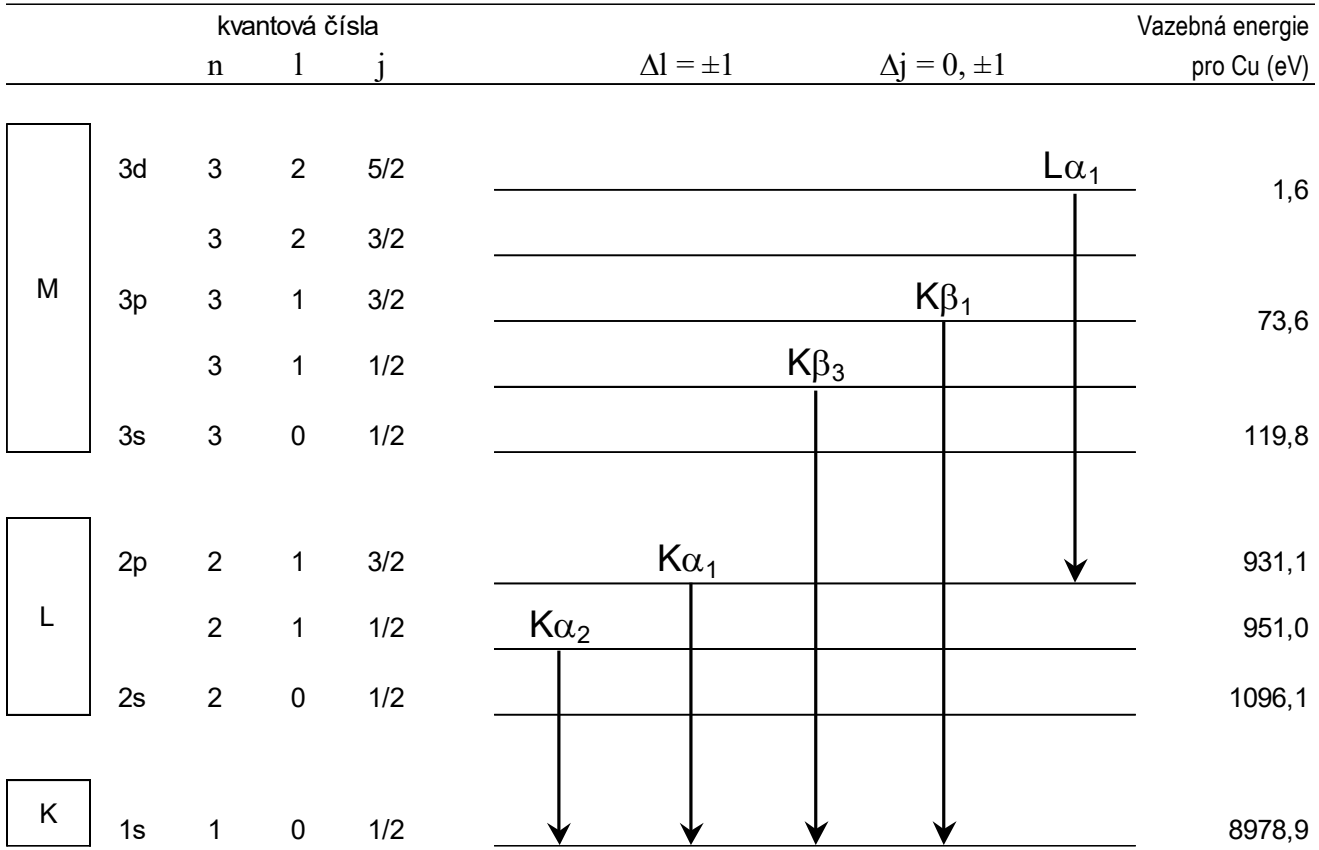
In an X-ray tube the electrons emitted from the cathode are accelerated towards the metal target anode by an accelerating voltage of typically 50 kV. The high energy electrons interact with the atoms in the metal target. Sometimes the electron comes very close to a nucleus in the target and is deviated by the electromagnetic interaction. In this process, which is called bremsstrahlung (braking radiation), the electron loses much energy and a photon (X-ray) is emitted. The energy of the emitted photon can take any value up to a maximum corresponding to the energy of the incident electron.

The high energy electron can also cause an electron close to the nucleus in a metal atom to be displaced. This vacancy is filled by an electron further out from the nucleus. The well defined difference in binding energy, characteristic of the material, is emitted as a monoenergetic photon. When detected this X-ray photon gives rise to a characteristic X-ray line in the energy spectrum.

Účinnost ~0,1%

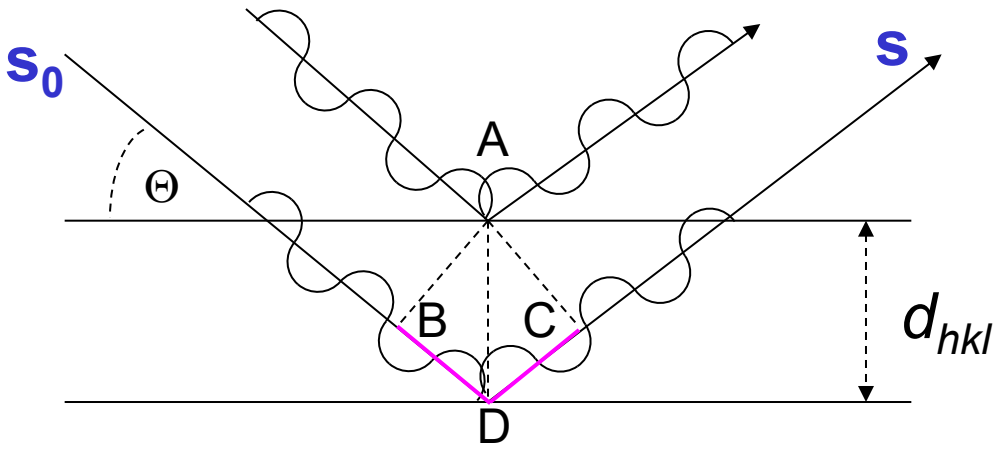
http://nobelprize.org/educational/physics/x-rays

Vznik rentgenového záření



Relativní intenzity jsou obvykle $I(K\alpha_1) : I(K\alpha_2) : I(K\beta) = 1 : 0{,}5 : 0{,}35$

Podmínky difrakce – Braggova rovnice



$\mathbf{s}_0$: jednotkový vektor primárního záření
$\mathbf{s}$: jednotkový vektor rozptýleného záření

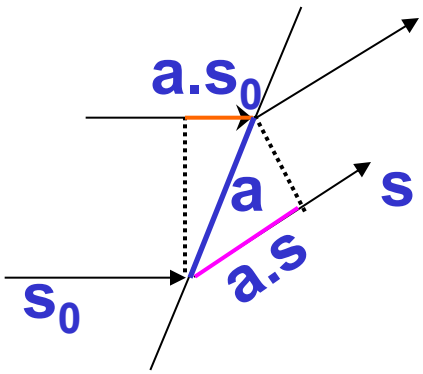
$BD = d \sin \Theta$

$DC = d \sin \Theta$

$BD + DC = n \lambda$

Braggova rovnice: $2d \sin \Theta = n \lambda$

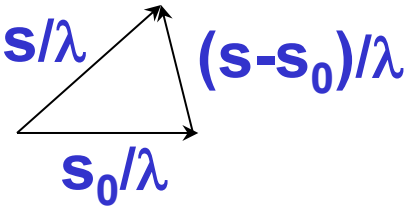
Laueho podmínky:

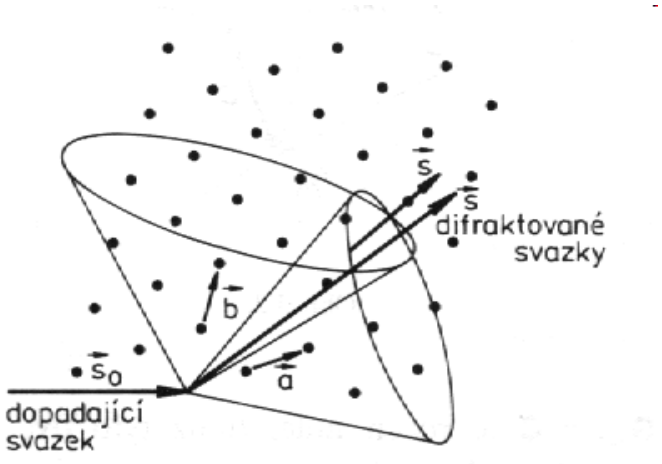


$$\mathbf{a}\,(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0) = h\lambda$$
$$\mathbf{b}\,(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0) = k\lambda$$
$$\mathbf{c}\,(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0) = l\lambda$$

Difrakční vektor (m^{-1}):

$$(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)/\lambda = h/\mathbf{a}$$
$$(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)/\lambda = k/\mathbf{b}$$
$$(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)/\lambda = l/\mathbf{c}$$





Difrakční vektor by mohl být totožný s mřížovým vektorem reciproké mříže:

$$(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)/\lambda = h/\mathbf{a} = k/\mathbf{b} = l/\mathbf{c} = p\mathbf{a}^*+q\mathbf{b}^*+r\mathbf{c}^*$$

$$h = p\mathbf{a}^*\mathbf{a}+q\mathbf{b}^*\mathbf{a}+r\mathbf{c}^*\mathbf{a} \Rightarrow h = p$$

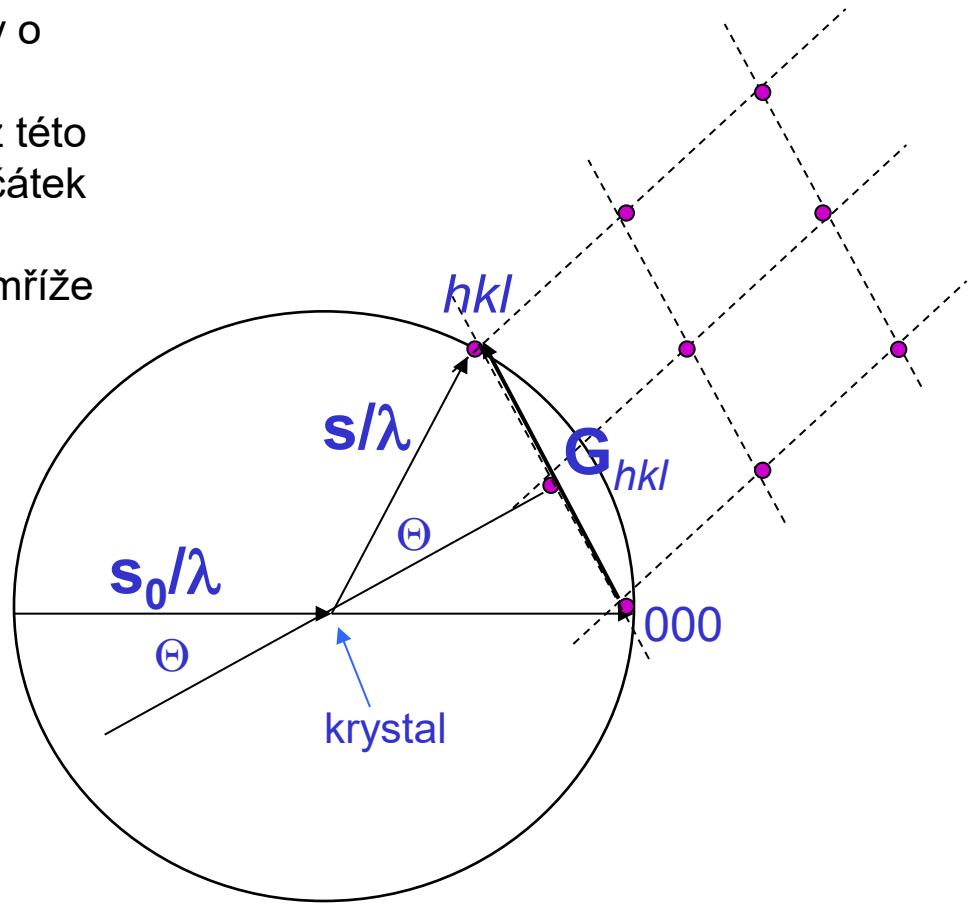
$$k = p\mathbf{a}^*\mathbf{b}+q\mathbf{b}^*\mathbf{b}+r\mathbf{c}^*\mathbf{b} \Rightarrow k = q$$

$$l = p\mathbf{a}^*\mathbf{c}+q\mathbf{b}^*\mathbf{c}+r\mathbf{c}^*\mathbf{c} \Rightarrow l = r$$

$$(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)/\lambda = h\mathbf{a}^*+k\mathbf{b}^*+l\mathbf{c}^* = G(hkl)$$

Podmínky difrakce – Ewaldova konstrukce

- Krystal umístíme do středu kulové plochy o poloměru $1/\lambda$.
- Do bodu, kde primární paprsek vychází z této tzv. Ewaldovy kulové plochy, umístíme počátek reciproké mříže krystalu *hkl*=000.
- Leží-li nějaký mřížový bod *hkl* reciproké mříže na Ewaldově kulové ploše, jsou splněny difrakční podmínky pro osnovu rovin *hkl*.



$\mathbf{s}_o$, $\mathbf{s}$: jednotkové vektory

$(\mathbf{s} - \mathbf{s}_o)/\lambda = \mathbf{G}_{hkl}$

$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$

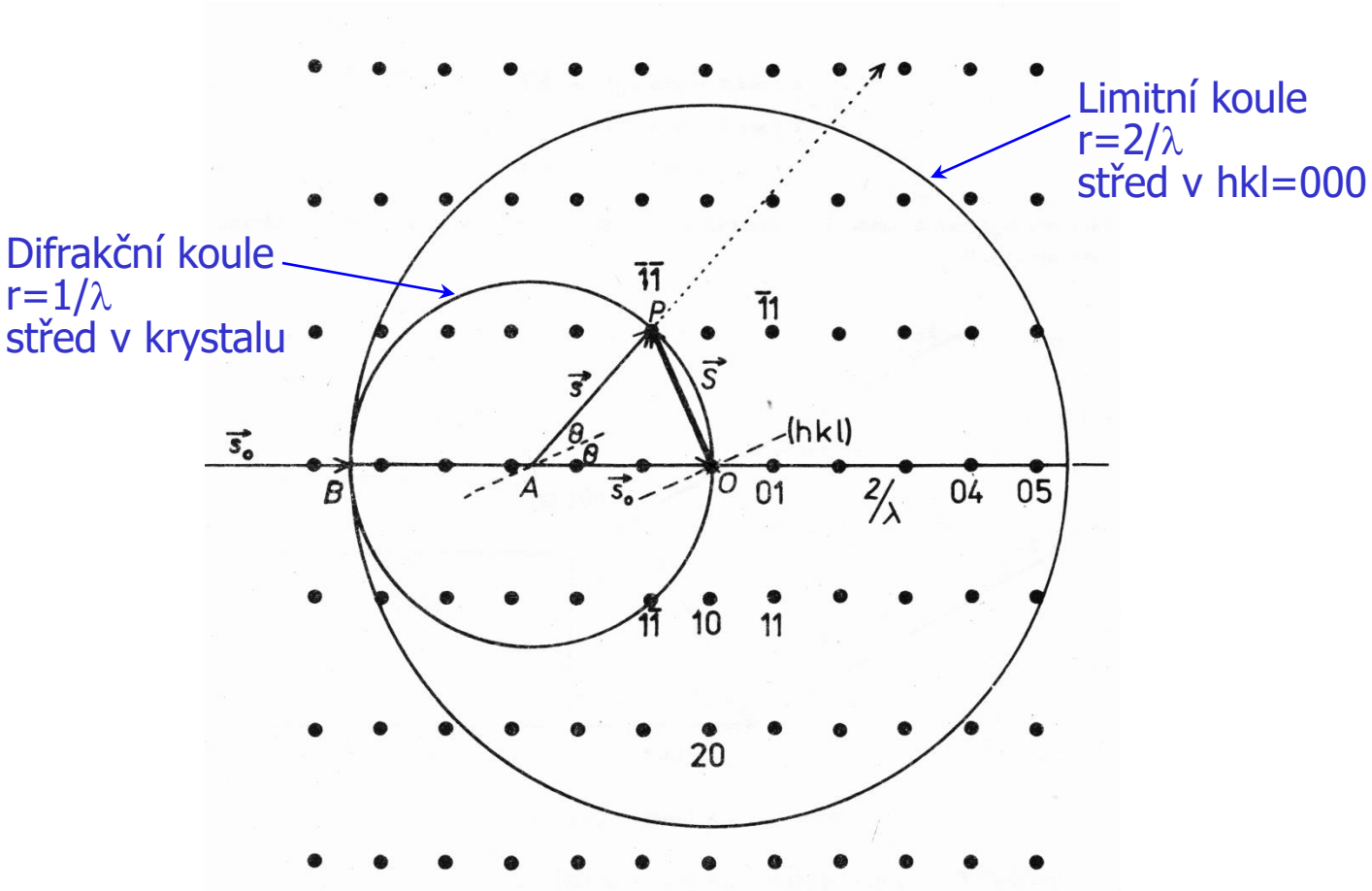
$|\mathbf{G}_{hkl}| = 1/d_{hkl}$

Braggova podmínka:

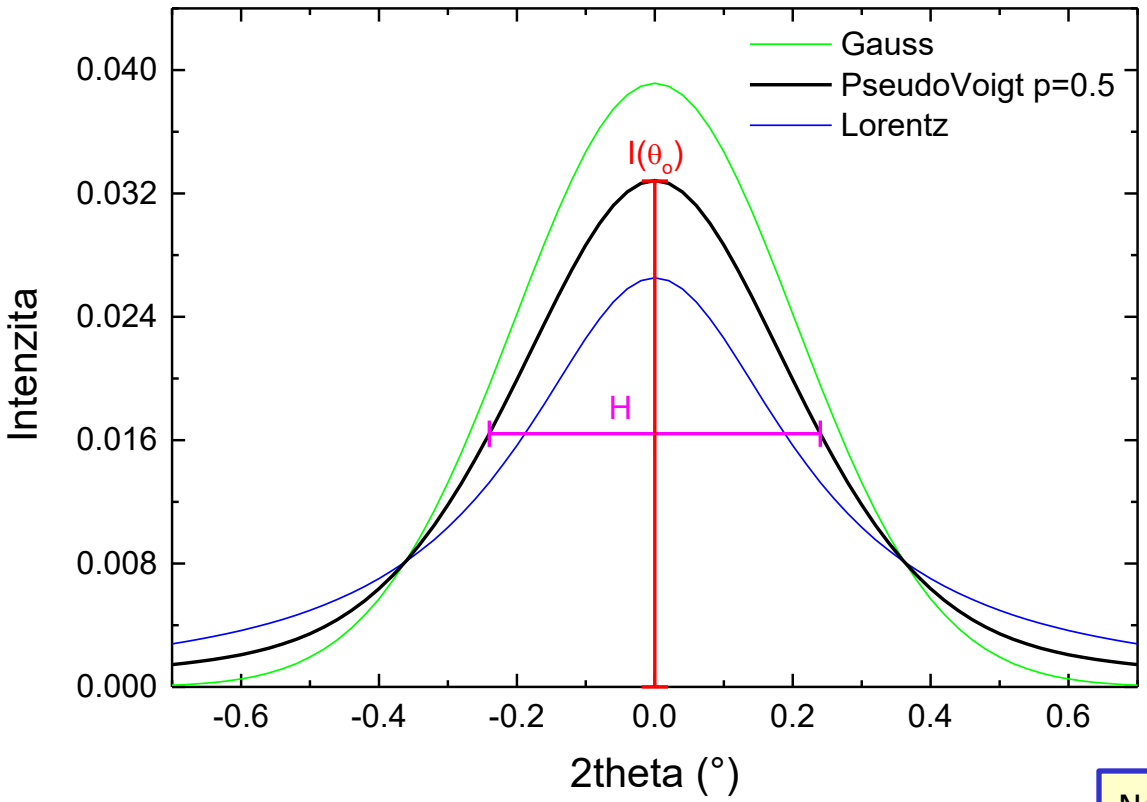
$$\sin\Theta = \frac{|\mathbf{G}_{hkl}|/2}{1/\lambda} = \frac{|\mathbf{G}_{hkl}|\lambda}{2} = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

Difrakční experimenty

1. Monokrystal a monochromatické záření:
   difrakce na monokrystalu, 4kruhový difraktometr.
2. Polykrystal a monochromatické záření:
   Prášková difrakce, 2kruhový difraktometr.
3. Monokrystal a spojité záření:
   Laueho metoda – 11 Laueho grup, orientace krystalů.



Profil píku



Gauss:

$G = A\, a_G \exp[\, -(b_G(\theta-\theta_o))^2 \,]$

$b_G = (2/H)\,(\ln(2))^{1/2}$

$a_G = (2/H)\,(\ln(2)/\pi)^{1/2} = b_G/\pi^{1/2}$

Lorentz:

$L = A\, a_L \,/\, [\, 1+ (b_L(\theta-\theta_o))^2 \,]$

$b_L = (2/H)$

$a_L = (2/H)/\pi = b_L/\pi$

➢ $P = A$, $I(\theta_o) = Aa$, $\beta = 1 / (Aa)$

PseudoVoigt (p=0-1):

$pV = (1-p)*G + p*L$

Neutronová difrakce: $p \rightarrow 0$, tj. Gauss

Rentgenová difrakce: $p \rightarrow 1$, tj. Lorentz

Poloha maxima θ_o : **mřížkové parametry**.

Výška maxima $I(\theta_o)$:

Intenzita = plocha píku P : **struktura** (polohy atomů, obsazení poloh, teplotní faktory).

Pološířka H : šířka píku v polovině maxima

Integrální šířka $\beta = P / I(\theta_o)$: instrumentální rozšíření + **velikost zrn** + **deformace**.

Asymetrie : $H(\theta-\theta_o<0) \neq H\,(\theta-\theta_o>0)$ (především instrumentální vliv)

Velikost krystalitů, deformace (napětí)

$\beta = \beta_i + \beta_D + \beta_e$: integrální šířky

β_i : instrumentální rozšíření - určí se měřením standardu

β_D : velikost – Lorentzova funkce

β_e : deformace – Gaussova funkce

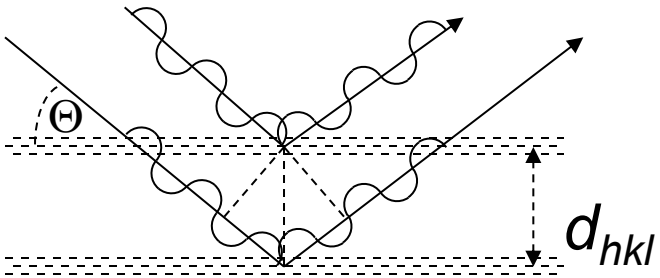
$\beta_S = \beta_D + \beta_e$: integrální šířka spojená pouze se vzorkem, tj. korigovaná na instrumentální rozšíření

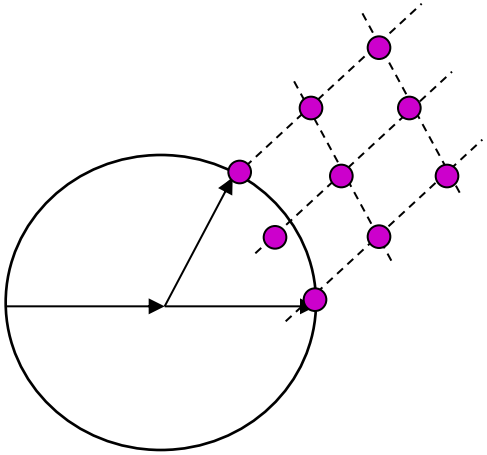
$D = \lambda / (\beta_D \cos\theta)$: velikost krystalitů

$e = \beta_e / (4 \tan\theta)$: deformace (napětí)

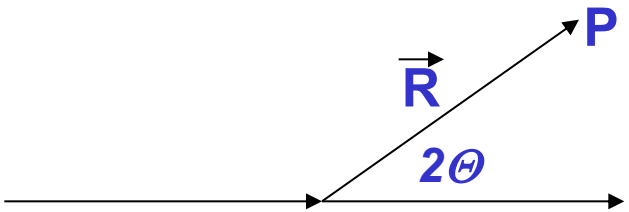
Velikost bodu reciproké mříže je nepřímo úměrná (průměrné) velikosti difraktujících krystalitů. Ideální nekonečně velký krystalit se zobrazí jako bezrozměrný bod v reciproké mříži, malému krystalitu odpovídá bod konečných rozměrů.

Přítomnost deformace nebo napětí v krystalitu se projeví různě velikými buňkami jedné struktury, což vede k „rozostření" průměrné mezirovinné vzdálenosti při difrakci.





Elastický rozptyl na elektronu:



Thomsonův vztah

$$I_e = I_0 \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m R c^2} \right)^2$$

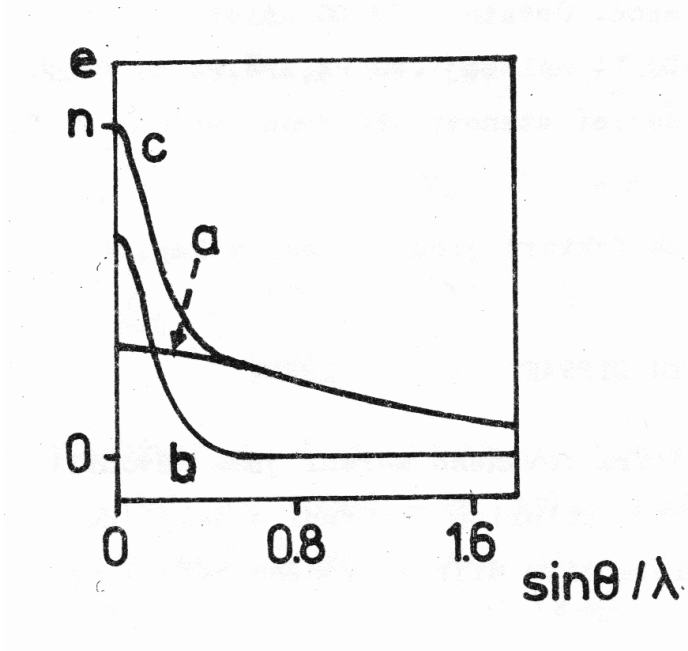
$$\mathrm{f} = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin kr}{kr} dr \qquad k = 4\pi \sin\theta / \lambda$$

Závislost atomového rozptylového faktoru pro rentgenové záření na úhlu θ

(a) Vnitřní elektrony

(b) Valenční elektrony - rozptylují jen při malých úhlech θ

(c) = (a) + (b)



Obecně: rozptyl od "většího" objektu (elektronový obal) je spojen s rychlejším poklesem rozptylového faktoru s úhlem θ, než při rozptylu od "menšího" objektu (jádro atomu).

Dynamická teorie difrakce: vícenásobný rozptyl (elektronová difrakce)

Rentgenová, neutronová a elektronová difrakce

Rentgenové záření

- Dostupné laboratorně, kvalitnější záření ve velkých zařízeních (synchrotron)
- Vlnová délka řádově srovnatelná s meziatomovou vzdáleností ~1Å
- Nábojově neutrální
- Interaguje s elektrony, citlivost klesá s atomovým číslem
- Strukturní faktor klesá s úhlem 2theta
- Přesnější mřížkové parametry (užší píky, lépe definovaná vlnová délka)

Neutronové záření

- Jen velká zařízení (neutronové reaktory)
- Vlnová délka řádově srovnatelná s meziatomovou vzdáleností ~1Å
- Nábojově neutrální
- Interaguje s jádrem, citlivé i na lehké prvky – některé prvky však nelze měřit (např. V: téměř nulový strukturní faktor; Sm,Eu,Gd: příliš velká absorbce)
- Strukturní faktor závisí na isotopu
- Strukturní faktor konstatní s úhlem 2theta
- Přesnější polohy atomů (větší intenzita reflexí vyšších řádů)
- Interaguje s magnetickým momentem elektronu (magnetické struktury)

Neutron	λ (Å)	E (meV)
Cold	3–30	0.1-10
Thermal	1–3	10–100
Hot	0.4–1	100–500
Epithermal	<0.4	>500

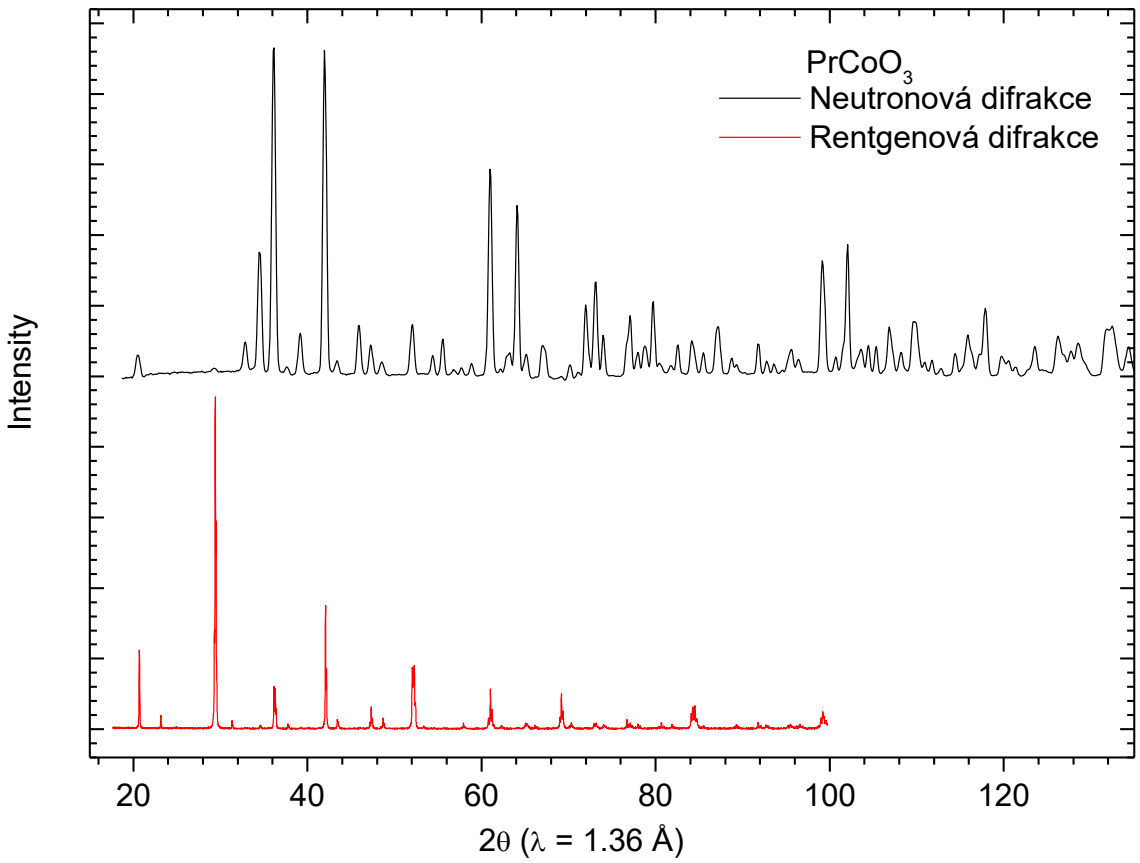
Elektronové záření

- Dostupné laboratorně, dražší než rtg. (TEM)
- Vlnová délka řádově menší než meziatomová vzdálenost ~0,02Å
- Záporný náboj
- Interaguje s elektrony i s jádrem
- Malá hloubka vniku
- Strukturní faktor klesá s úhlem 2theta
- Nevhodné pro přesné řešení struktury (vícenásobná difrakce)
- Možnost fokusace v nanometrovém měřítku (krystalit)
- Zvýrazňuje velmi slabé reflexe, (nepozorovatelné ostatními metodami), tzn. odhalí malé distorze struktury

Porovnání rentgenové a neutronové difrakce

- Neutronová difrakce: - Intenzivní reflexe i ve vysokých úhlech 2theta
  - Široké píky
- Rentgenová difrakce: - Intenzita reflexí rychle klesá s úhlem 2theta
  - Úzké píky

Kombinace XRD a ND

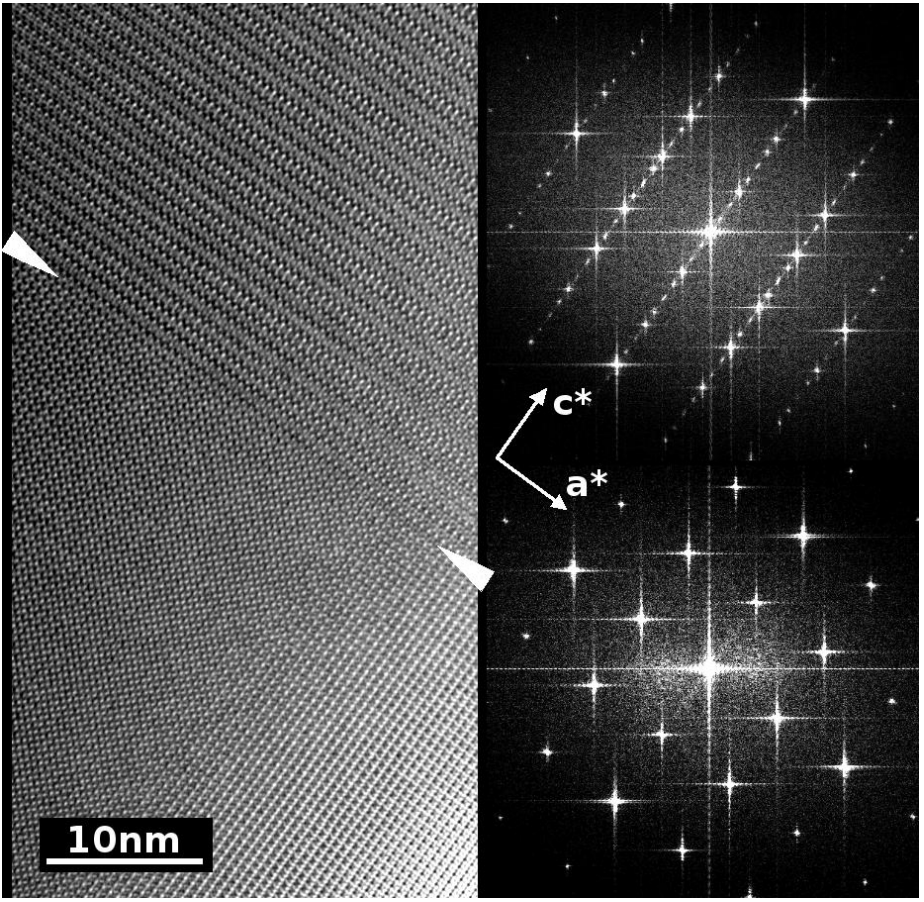


Elektronová difrakce

Transmisní elektronový mikroskop (TEM):

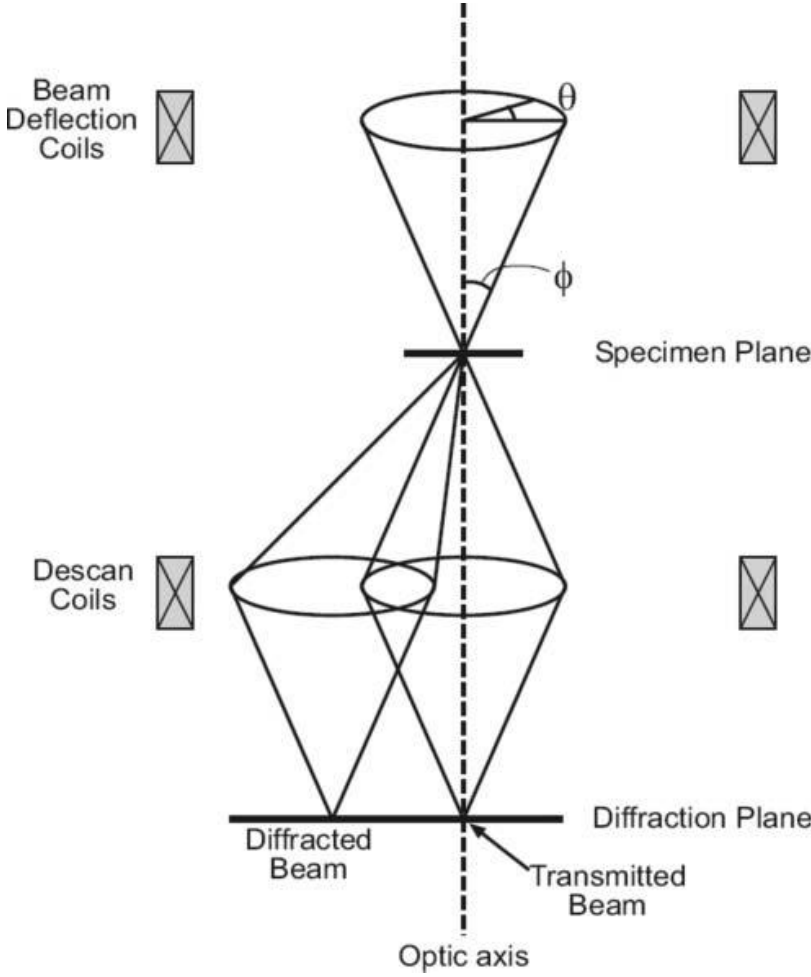
Elektronový mikroskop s vysokým rozlišením (HREM=high resolution ...)

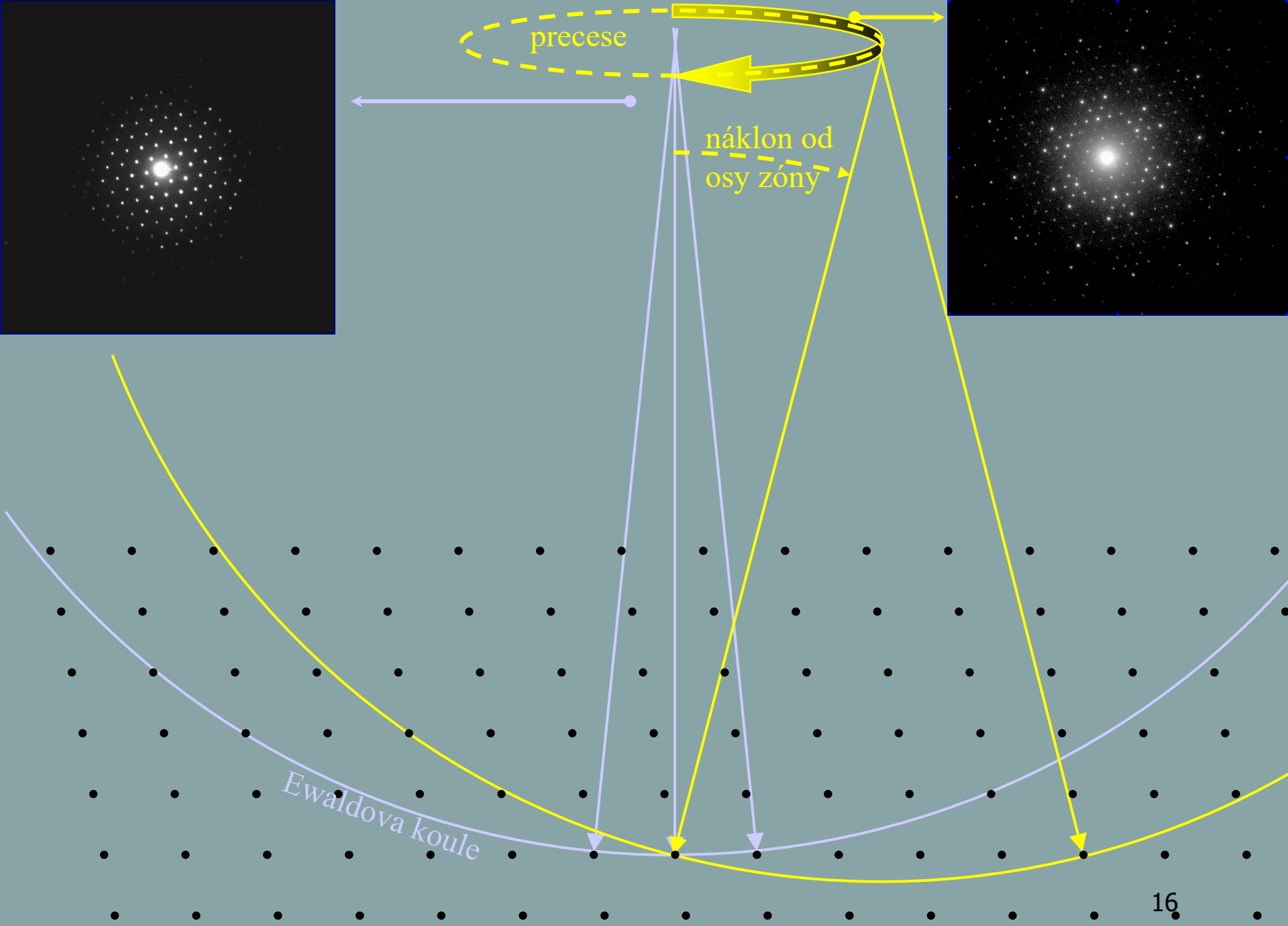
Elektronová difrakce (ED)



Elektronová precesní difrakční metoda:

- transmisní mikroskop
- precese dopadajícího záření




precese
náklon od
osy zóny
Ewaldova koule

Strukturní faktor

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^{N} \mathrm{f}_n(hkl) \exp\left[i2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) \right]$$

$$\exp ix = \cos x + i \sin x$$

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^{N} \mathrm{f}_n(hkl) \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + i \sum_{n=1}^{N} \mathrm{f}_n(hkl) \sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

f_n : atomový rozptylový faktor *n*.atomu, xyz_n: poloha *n*.atomu

N = celkový počet atomů v buňce

F(hkl) = A(hkl)+*i* B(hkl) = |F(hkl)| [cos Φ(hkl) + *i* sin Φ(hkl)]

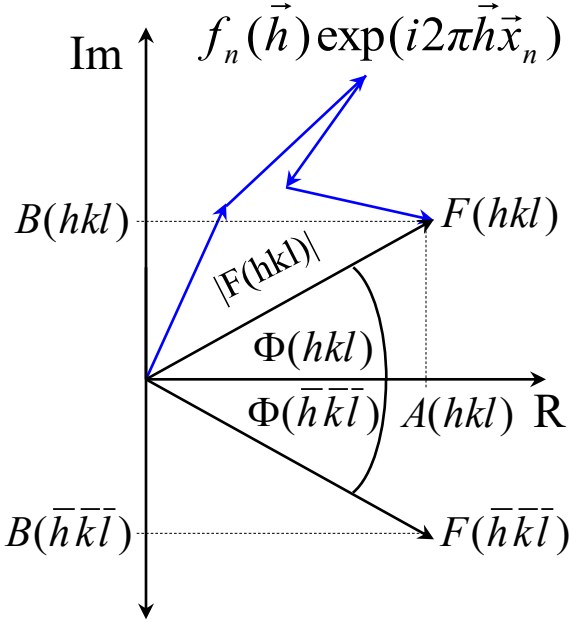
Φ(hkl) = fáze strukturního faktoru

$| F(hkl) |^2 = | A(hkl) |^2 + | B(hkl) |^2$

Friedelův zákon : $|F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$, $\Phi(hkl) = -\Phi(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$

$I(hkl) \propto | F(hkl) |^2$

řešení struktury = nalezení fází Φ(hkl)



Strukturní faktor – elektronová hustota

F(*hkl*): Strukturní faktor

f_n : atomový rozptylový faktor *n*.atomu, xyz_n: poloha *n*.atomu

N = celkový počet atomů v buňce

$$\boxed{F(hkl) = \sum_{n=1}^{N} \mathrm{f}_n(hkl)\cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + i\sum_{n=1}^{N} \mathrm{f}_n(hkl)\sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

$$F(hkl) = \left|F(hkl)\right|\left[\cos\Phi(hkl) + i\sin\Phi(hkl)\right]$$

ρ(*xyz*): Elektronová hustota v bodě *xyz*

$$\boxed{\rho(xyz) = \sum_{h=0}^{\infty}\sum_{k=\infty}^{-\infty}\sum_{l=\infty}^{-\infty}\left|F(hkl)\right|\cos\left(\Phi(hkl) - 2\pi(hx + ky + lz)\right)}$$

Střed symetrie

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^{N} \mathrm{f}_n(hkl)\cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + i\sum_{n=1}^{N} \mathrm{f}_n(hkl)\sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

Střed symetrie: $\mathrm{f}_A(hkl)$ v x,y,z = $\mathrm{f}_B(hkl)$ v $-x,-y,-z$

$\mathrm{f}_A(hkl)$ [$\cos\varphi_A(hkl) + \cos\varphi_B(hkl) + i\sin\varphi_A(hkl) + i\sin\varphi_B(hkl)$]

$\varphi_A(hkl) = 2\pi(hx+ky+lz)$,

$\varphi_B(hkl) = -2\pi(hx+ky+lz) = -\varphi_A(hkl)$

$F(hkl) = \Sigma\ 2\mathrm{f}_A(hkl)\cos\varphi_A(hkl)$ $\qquad$ $(\cos(\varphi) = \cos(-\varphi),\ \sin(\varphi) = -\sin(-\varphi))$

Pro struktury se středem symetrie jsou strukturní faktory F(hkl) reálná čísla, Φ(hkl) = 0º,180º

Systematické vyhasínání - I

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^{N} \mathrm{f}_n(hkl)\cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + i\sum_{n=1}^{N} \mathrm{f}_n(hkl)\sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

Centrace buňky I: $\mathrm{f}_A(hkl)$ v $x,y,z = \mathrm{f}_B(hkl)$ v $x+½,y+½,z+½$

$\mathrm{f}_A(hkl)$ [$\cos\varphi_A(hkl) + \cos\varphi_B(hkl) + i\sin\varphi_A(hkl) + i\sin\varphi_B(hkl)$]

$\varphi_A(hkl) = 2\pi(hx+ky+lz)$,

$\varphi_B(hkl) = 2\pi(hx+ky+lz)+\pi(h+k+l) = \varphi_A(hkl) + (h+k+l)\pi$

$F(hkl) \neq 0$ pro hkl s $(h+k+l) = 2n$ $\quad$ $(\cos(\varphi) = \cos(\varphi+2\pi),\ \sin(\varphi) = \sin(\varphi+2\pi))$

$F(hkl) = 0$ pro hkl s $(h+k+l) = 2n+1$ $\quad$ $(\cos(\varphi) = -\cos(\varphi+\pi),\ \sin(\varphi) = -\sin(\varphi+\pi))$

Systematické vyhasínání - C

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^{N} \mathrm{f}_n(hkl)\cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + i\sum_{n=1}^{N} \mathrm{f}_n(hkl)\sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

Centrace buňky C: $\mathrm{f}_A(hkl)$ v $x,y,z = \mathrm{f}_B(hkl)$ v $x+½,y+½,z$

$\mathrm{f}_A(hkl)$ [$\cos\varphi_A(hkl) + \cos\varphi_B(hkl) + i\sin\varphi_A(hkl) + i\sin\varphi_B(hkl)$]

$\varphi_A(hkl) = 2\pi(hx+ky+lz)$,

$\varphi_B(hkl) = 2\pi(hx+ky+lz)+\pi(h+k) = \varphi_A(hkl) + (h+k)\pi$

$F(hkl) \neq 0$ pro hkl s $(h+k) = 2n$ $\quad$ ($\cos(\varphi) = \cos(\varphi+2\pi)$, $\sin(\varphi) = \sin(\varphi+2\pi)$)

$F(hkl) = 0$ pro hkl s $(h+k) = 2n+1$ $\quad$ ($\cos(\varphi) = -\cos(\varphi+\pi)$, $\sin(\varphi) = -\sin(\varphi+\pi)$)

Systematické vyhasínání - 2_1

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^{N} \mathrm{f}_n(hkl)\cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + i\sum_{n=1}^{N} \mathrm{f}_n(hkl)\sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

Šroubová osa 2_1: $\mathrm{f}_A(hkl)$ v x,y,z = $\mathrm{f}_B(hkl)$ v $-x, -y, z+½$

$\mathrm{f}_A(hkl)$ [$\cos \varphi_A(hkl) + \cos \varphi_B(hkl) + i \sin \varphi_A(hkl) + i \sin \varphi_B(hkl)$]

$\varphi_A(hkl) = 2\pi(hx+ky+lz)$,

$\varphi_B(hkl) = 2\pi(-hx-ky+l(z+½)) = 2\pi(-hx-ky+lz) + l\pi = \varphi_A(hkl) + l\pi$

$F(hkl) \neq 0$ pro $00l$ s $l = 2n$ $\quad$ ($\cos(\varphi) = \cos(\varphi+2\pi)$, $\sin(\varphi) = \sin(\varphi+2\pi)$)

$F(hkl) = 0$ pro $00l$ s $l = 2n+1$ $\quad$ ($\cos(\varphi) = -\cos(\varphi+\pi)$, $\sin(\varphi) = -\sin(\varphi+\pi)$)

Systematické vyhasínání - 4_1

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^{N} \mathrm{f}_n(hkl)\cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + i\sum_{n=1}^{N} \mathrm{f}_n(hkl)\sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

Šroubová osa 4_1: $\mathrm{f}_A(hkl)$ v $x,y,z = \mathrm{f}_B(hkl)$ v $y, -x, z+1/4 =$

$= \mathrm{f}_C(hkl)$ v $-x, -y, z+1/2 = \mathrm{f}_D(hkl)$ v $-y, x, z+3/4$

$\mathrm{f}_A(hkl)\,[\cos\varphi_A(hkl) + \cos\varphi_B(hkl) + \cos\varphi_C(hkl) + \cos\varphi_D(hkl)$

$+ i\sin\varphi_A(hkl) + i\sin\varphi_B(hkl) + i\sin\varphi_C(hkl) + i\sin\varphi_D(hkl)\,]$

$\varphi_A(hkl) = 2\pi(hx+ky+lz)$,

$\varphi_B(hkl) = 2\pi(hy-kx+l(z+1/4)) = 2\pi(-hx-ky+lz)+(1/2)l\pi = \varphi_A(hkl) + (1/2)l\pi$

$\varphi_C(hkl) = 2\pi(-hx-ky+l(z+1/2)) = 2\pi(-hx-ky+lz)+ \quad l\pi = \varphi_A(hkl) + \quad l\pi$

$\varphi_D(hkl) = 2\pi(-hy+kx+l(z+3/4)) = 2\pi(-hx-ky+lz)+(3/2)l\pi = \varphi_A(hkl) + (3/2)l\pi$

l=1 $\cos(\varphi)+\cos(\varphi+1/2\pi)+\cos(\varphi+\pi)+\cos(\varphi+3/2\pi) = \cos(\varphi)+\cos(\varphi+1/2\pi)-\cos(\varphi)-\cos(\varphi+1/2\pi) = 0$

$\sin(\varphi)+\sin(\varphi+1/2\pi)+\sin(\varphi+\pi)+\sin(\varphi+3/2\pi) = \sin(\varphi)+\sin(\varphi+1/2\pi)-\sin(\varphi)-\sin(\varphi+1/2\pi) = 0$

l=2 $\cos(\varphi)+\cos(\varphi+\pi)+\cos(\varphi+2\pi)+\cos(\varphi+3\pi) = \cos(\varphi)-\cos(\varphi)+\cos(\varphi)-\cos(\varphi) = 0$

$\sin(\varphi)+\sin(\varphi+\pi)+\sin(\varphi+2\pi)+\sin(\varphi+3\pi) = \sin(\varphi)-\sin(\varphi)+\sin(\varphi)-\sin(\varphi) = 0$

l=3 $\cos(\varphi)+\cos(\varphi+3/2\pi)+\cos(\varphi+3\pi)+\cos(\varphi+9/2\pi) = \cos(\varphi)-\cos(\varphi+1/2\pi)-\cos(\varphi)+\cos(\varphi+1/2\pi) = 0$

$\sin(\varphi)+\sin(\varphi+3/2\pi)+\sin(\varphi+3\pi)+\sin(\varphi+9/2\pi) = \sin(\varphi)-\sin(\varphi+1/2\pi)-\sin(\varphi)+\sin(\varphi+1/2\pi) = 0$

l=4 $\cos(\varphi)+\cos(\varphi+2\pi)+\cos(\varphi+4\pi)+\cos(\varphi+6\pi) = \cos(\varphi)+\cos(\varphi)+\cos(\varphi)+\cos(\varphi) = 4\cos(\varphi)$

$\sin(\varphi)+\sin(\varphi+2\pi)+\sin(\varphi+4\pi)+\sin(\varphi+6\pi) = \sin(\varphi)+\sin(\varphi)+\sin(\varphi)+\sin(\varphi) = 4\sin(\varphi)$

$(\cos(\varphi) = \cos(\varphi+2\pi),\ \sin(\varphi) = \sin(\varphi+2\pi))$

$(\cos(\varphi) = -\cos(\varphi+\pi),\ \sin(\varphi) = -\sin(\varphi+\pi))$

Systematické vyhasínání

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^{N} \mathrm{f}_n(hkl)\cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + i\sum_{n=1}^{N} \mathrm{f}_n(hkl)\sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

Systematické vyhasínání (možné reflexe):

hkl : centrace buňky (např. $h+k=2n$ pro C, $h+k+l=2n$ pro I,
všechny *hkl* sudé nebo všechny *hkl* liché pro F)

0*kl* (*h*0*l*,*hk*0) : skluzná rovina (např. $k=2n$ pro b)

*h*00 (0*k*0,00*l*) : šroubová osa (např. $h=4n$ pro 4_1, 4_3 || *a*)

122 difrakčních grup

- 50 lze jednoznačně určit
- 72 zahrnuje několik prostorových grup

(např. difrakčních grupa $P2_1$ zahrnuje prostorové grupy $P2_1$ a $P2_1/m$)

Centrace buňky:	přímá	reciproká
	A,B,C	A,B,C
	I	F
	F	I

Systematické vyhasínání – centrace mřížky

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^{N} \mathrm{f}_n(hkl)\cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + i\sum_{n=1}^{N} \mathrm{f}_n(hkl)\sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

třída reflexí	podmínky pro povolené reflexe (n = celé číslo)	symbol	název
hkl	$h + k + l = 2n$	I	prostorově centrovaná mříž
	$h + k = 2n$	C	stěnově centrovaná mříž
	$h + l = 2n$	B	stěnově centrovaná mříž
	$k + l = 2n$	A	stěnově centrovaná mříž
	$(h+k=2n) \wedge (h+l=2n) \wedge (k+l=2n)$	F	plošně centrovaná mříž

Systematické vyhasínání – šroubová osa

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^{N} \mathrm{f}_n(hkl)\cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + i\sum_{n=1}^{N} \mathrm{f}_n(hkl)\sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

třída reflexí	podmínky pro povolené reflexe (n = celé číslo)	symbol	název
00l	$l = 2n$	2_1, 4_2, 6_3	šroubová osa || (001)
	$l = 3n$	3_1, 3_2, 6_2, 6_4	
	$l = 4n$	4_1, 4_3	
	$l = 6n$	6_1, 6_5	
h00	$h = 2n$	2_1, 4_2	šroubová osa || (100)
	$h = 4n$	4_1, 4_3	
0k0	$k = 2n$	2_1, 4_2	šroubová osa || (010)
	$k = 4n$	4_1, 4_3	
hh0	$h = 2n$	2_1	šroubová osa || (110)

Systematické vyhasínání – skluzná rovina

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^{N} \mathrm{f}_n(hkl)\cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + i\sum_{n=1}^{N} \mathrm{f}_n(hkl)\sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

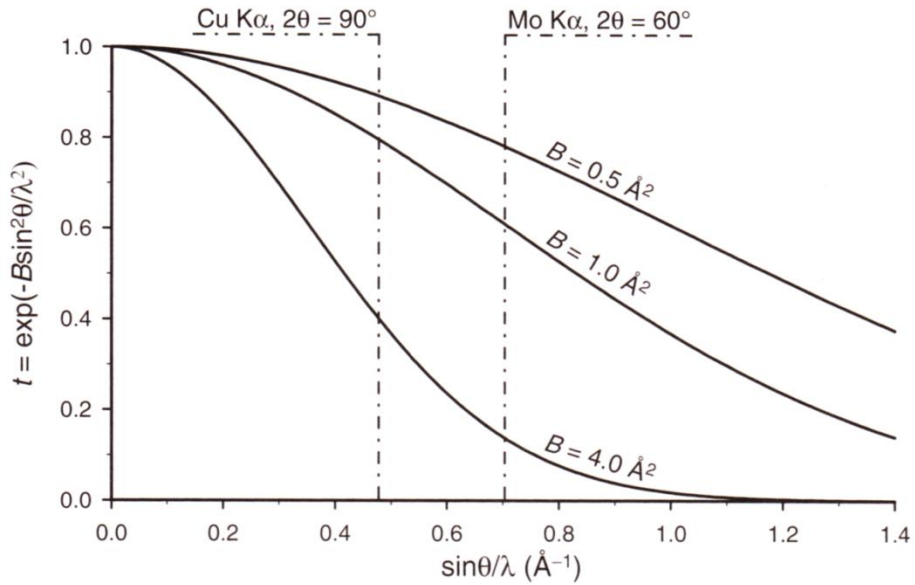
třída reflexí	podmínky pro povolené reflexe (n = celé číslo)	symbol	název
$hk0$	$h = 2n$	a	skluzná rovina ⊥ (001)
	$k = 2n$	b	
	$h + k = 2n$	n	
	$h + k = 4n$	d	
$0kl$	$k = 2n$	b	skluzná rovina ⊥ (100)
	$l = 2n$	c	
	$k + l = 2n$	n	
	$k + l = 4n$	d	
$h0l$	$h = 2n$	a	skluzná rovina ⊥ (010)
	$l = 2n$	c	
	$h + l = 2n$	n	
	$h + l = 4n$	d	
hhl	$l = 2n$	c	skluzná rovina ⊥ (110)
	$h = 2n$	b	
	$h + l = 2n$	n	
	$2h + l = 4n$	d	

Vliv teplotních kmitů

teplotní faktor: $$t_j = \exp\left(-B_j \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)$$

teplotní parametr: $$B = 8\pi^2 \overline{u^2}$$

- **kmity atomů (Debyeova teplota)**
- **náhodné statické vysunutí**



vliv anizotropie:

$$\exp\left\{-\left(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl\right)\right\}$$

anizotropní teplotní parametry:

$$\beta = \begin{Vmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{12} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{13} & \beta_{23} & \beta_{33} \end{Vmatrix}$$

Elipsoid: β_{11}, β_{22}, β_{33} : délka os, β_{12}, β_{13}, β_{23} : náklon

Podle bodové symetrie polohy: obecná – speciální

Korekční faktory intenzity

- Lorentzův faktor : zahrnuje různé geometrické vlivy
  - různá obvodová rychlost bodu reciproké mříže při průchodu Ewaldovou koulí
  - nedokonalost primárního záření

$$L = \frac{1}{\sin^2\theta\cos\theta}$$

- Polarizační faktor : difraktované záření je polarizované, zatímco primární záření je většinou nepolarizované (zdroj záření, monochromátor)
  - rentgen: (θ_M = úhel monochromátoru)

$$p = \frac{1+\cos^2 2\theta_M \cdot \cos^2 2\theta}{2}$$

  - neutrony:

$$p = \frac{1}{2}$$

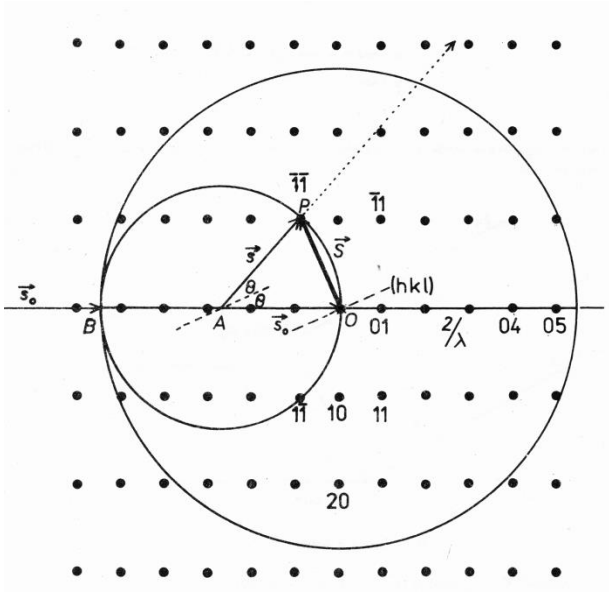
➢ **kombinovaný Lp faktor** :

- rentgen:

$$Lp = \frac{1+\cos^2 2\theta_M \cdot \cos^2 2\theta}{2\sin^2\theta\cos\theta}$$

- neutrony:

$$Lp = \frac{1}{2\sin^2\theta\cos\theta}$$



➢ Textura (preferenční orientace) :
krystality nejsou náhodně orientované

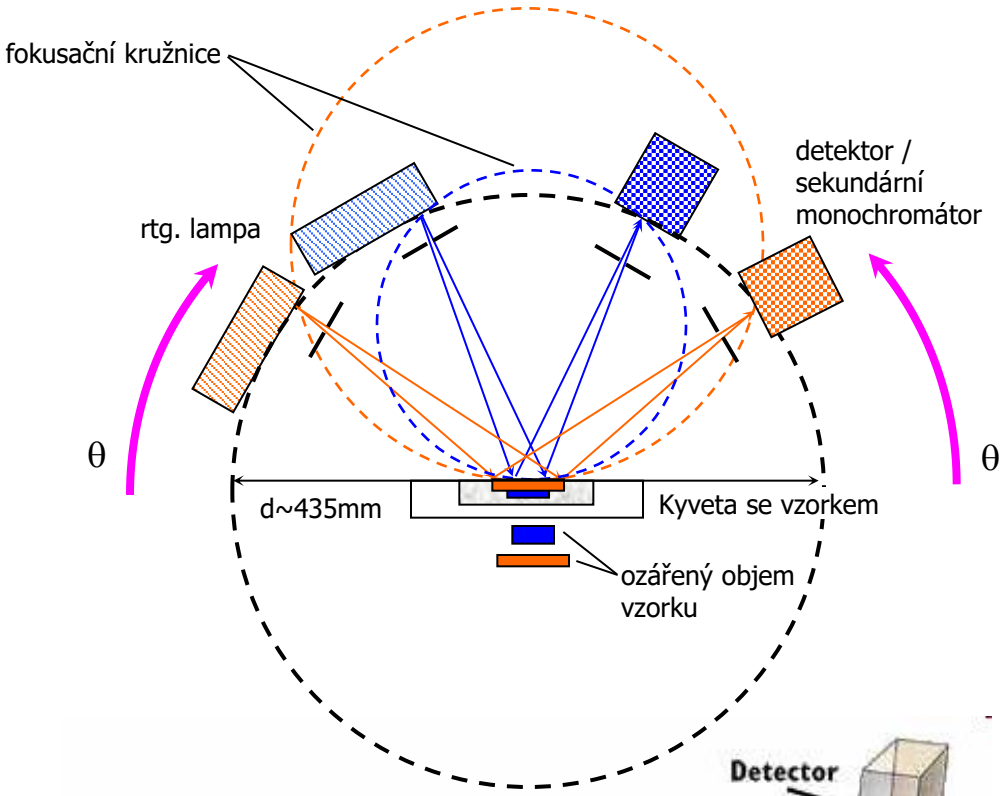
Uspořádání Bragg - Brentano

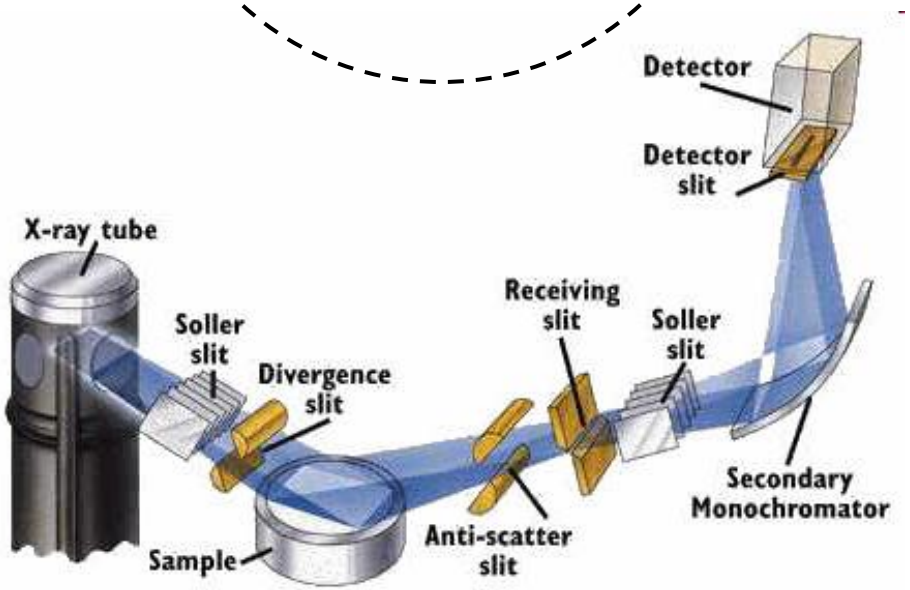
- Nejběžnější typ práškového difraktometru.
- Fokusační kružnice prochází ohniskem lampy, povrchem vzorku a detektorem.
- Rovinný vzorek je umístěn v hlavní ose, jeho vrchní strana je tečná k fokusační kružnici.
- Úhel dopadu primárního a difraktovaného záření je stejný.
- Ozářený objem vzorku je úhlově nezávislý (za předpokladu že stopa dopadajícího záření nepřesáhne plochu vzorku).
- Absorpce záření vzorkem je úhlově nezávislá.
- Instrumentální chyby:
  - poloha nulového úhlu (ZERO) ~ konst.
  - rozcentrování vzorku (DISP) ~ $\cos\theta$

  $2\theta_{cor} = 2\theta_{obs} + ZERO + DISP*\cos\theta$

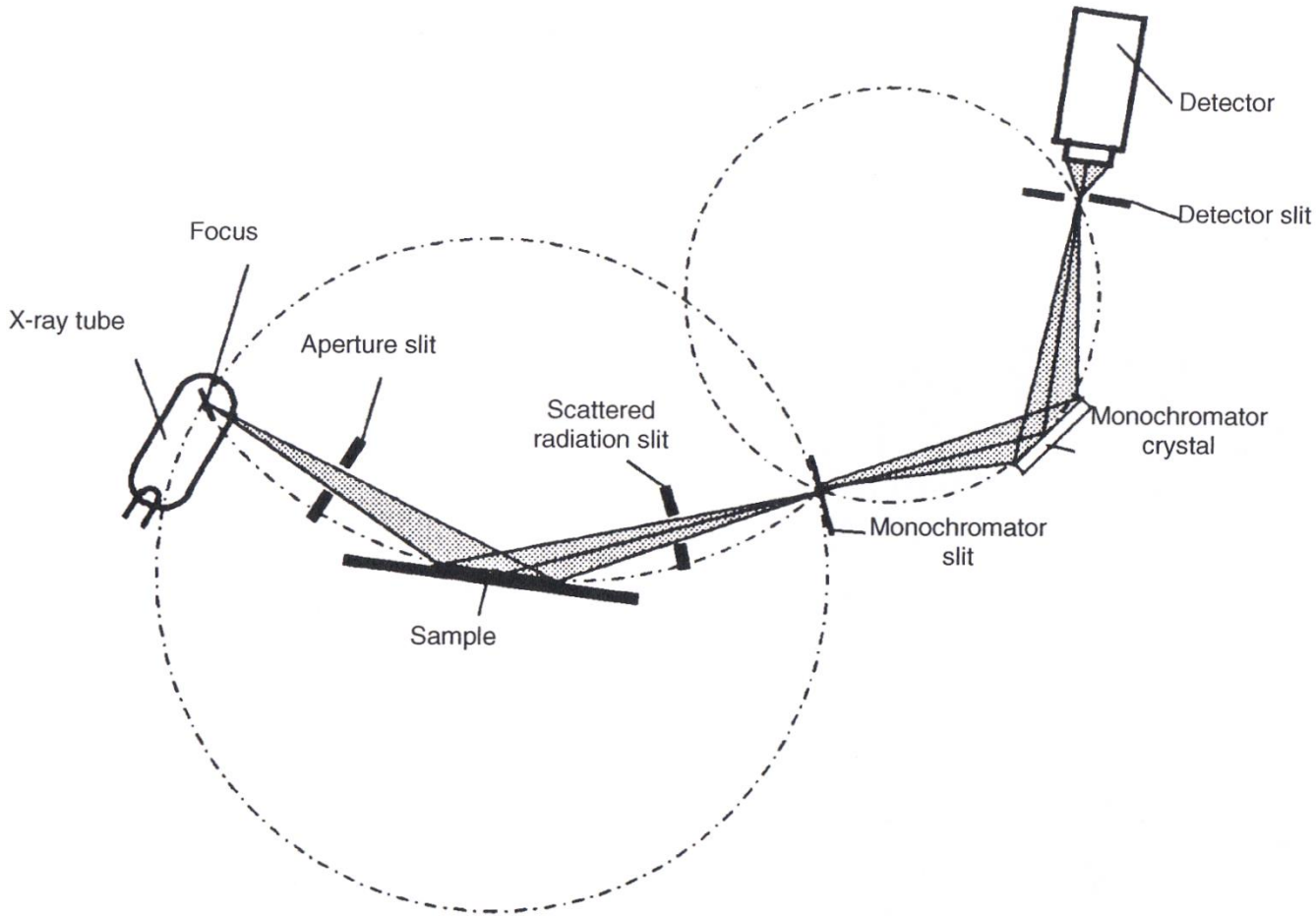
  $\rightarrow$ vnitřní standard

  $\rightarrow$ měření do vysokých úhlů 2θ
- Filtrace $K\alpha$:
  - β-filtr
  - monochromátor (primární, sekundární)
  - energeticky selektivní detektor

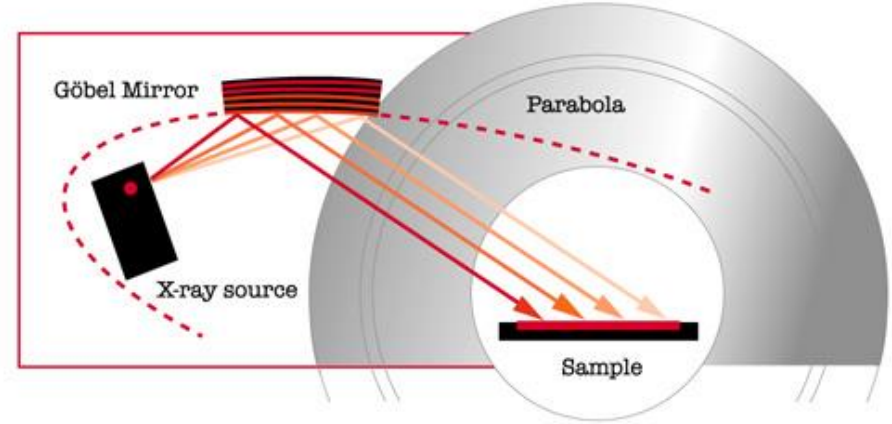


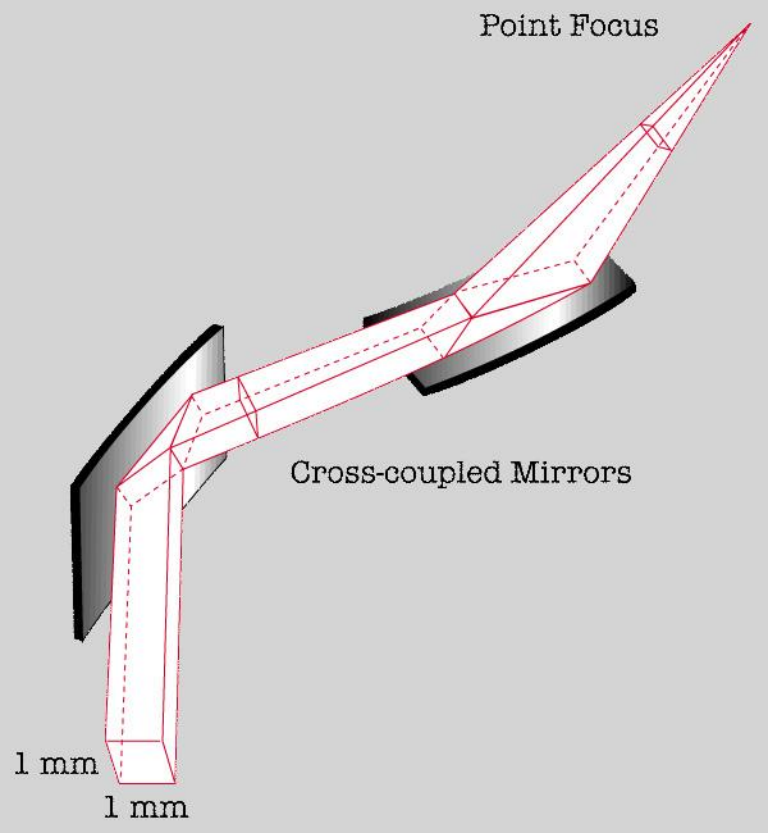


Uspořádání Bragg - Brentano



Goebelovo zrcadlo





Na rozdíl od viditelného světla, u rentgenového záření nelze měnit jeho směr pomocí zrcadel apod., resp. k odrazu rtg. záření dochází jenom pod velmi malými úhly ~0,1°. Směr rtg. záření lze běžně měnit jen pomocí difrakce.

Tzv. Göbelovo zrcadlo funguje rovněž na principu difrakce. Jedná se o vícevrstvný krystal vyrobený tak, že vzdálenost mezi vrstvami se řízeně mění. Göbelovo zrcadlo je ohnuto do parabolického tvaru a v difraktometru je umístěno tak, aby zdroj záření byl v ohnisku paraboly. Primární divergentní paprsek naráží na zrcadlo v různých místech a úhlech a ve výsledku se z divergentního záření stane paralelní o vyšší intenzitě.

Přesnost d(hkl) a intenzit

Braggova rovnice: 2d sinθ = λ

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

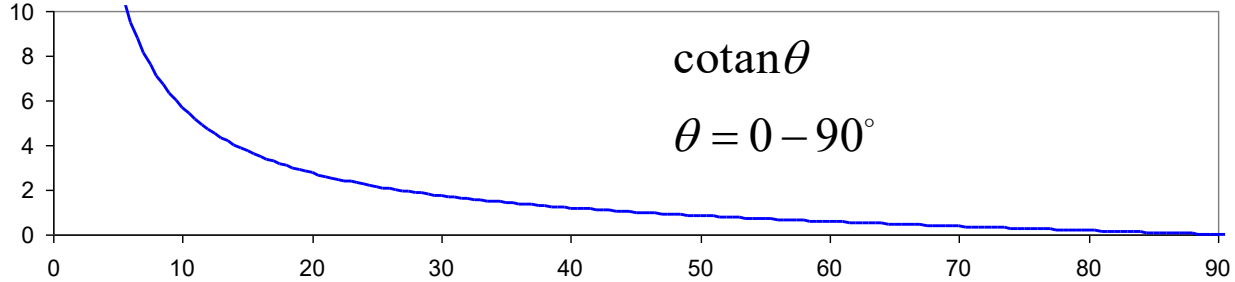
$$\partial d = \frac{\lambda}{2}\partial\frac{1}{\sin\theta} = \frac{\lambda}{2}\frac{1}{\sin^2\theta}\cos\theta\,\partial\theta = \frac{\lambda}{2\sin\theta}\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\partial\theta$$

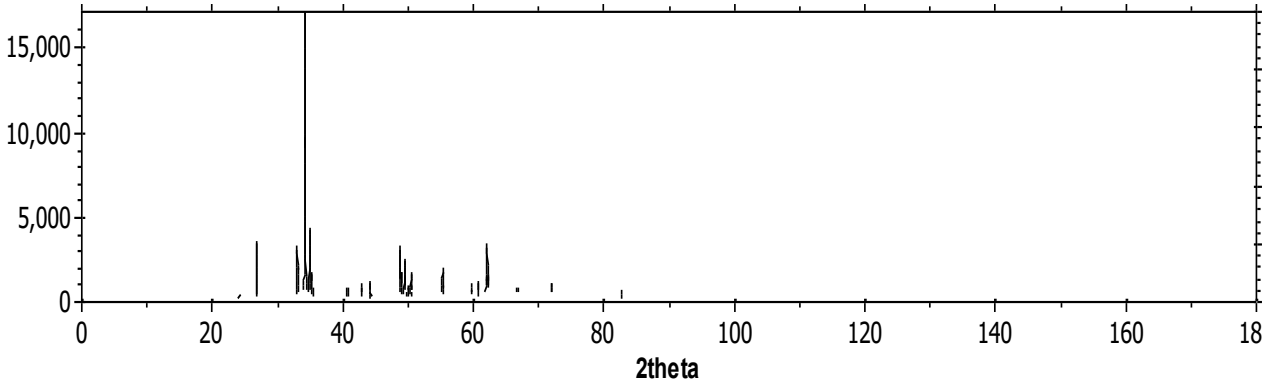
$$\partial d / d = \mathrm{cotan}\,\theta\,\partial\theta, \quad \theta = 0 - \tfrac{\pi}{2}$$

Chyba intenzity σ(I):

σ = √I

I = 100	σ = 10	σ/I=10%
I = 10000	σ = 100	σ/I=1%

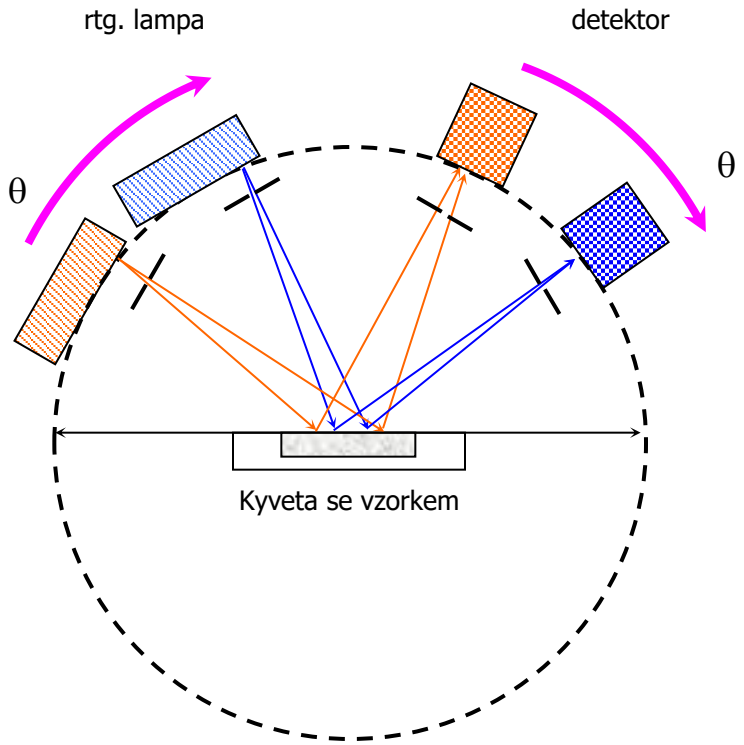


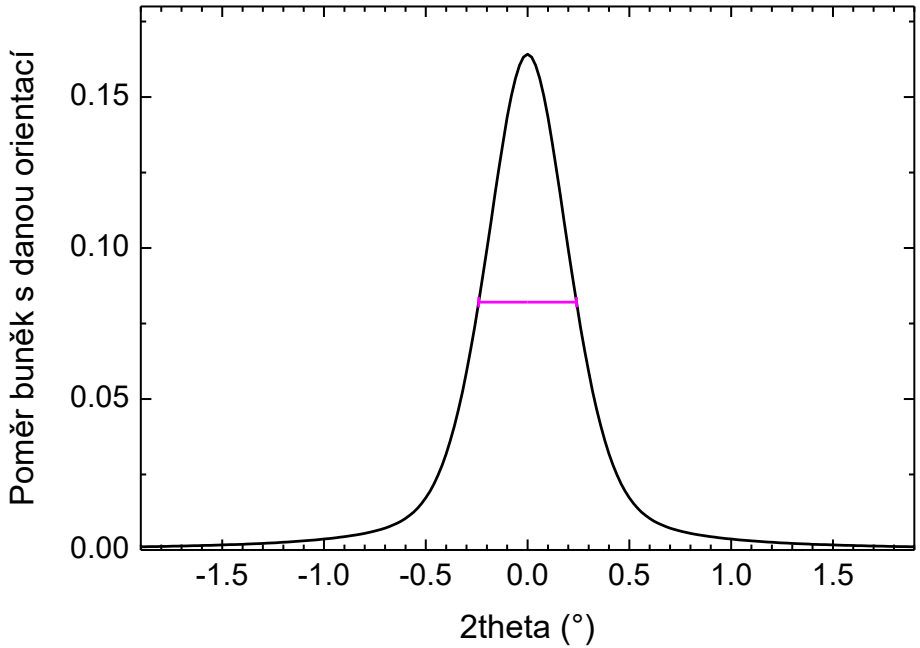


Metoda Rocking-curve

Metoda Rocking-curve:

- stupeň orientace rovin rovnoběžně s povrchem vzorku
- tenké vrstvy, monokrystaly





Rietveldova analýza

$$y_c(\theta) = Lp(\theta)\sum_{i=1}^{n} K_i \left(\sum_{hkl}^{\pm kH} \left|F_{hkl}\right|^2 m_{hkl} A P_{hkl}(\theta)\, T_{hkl} \right) + y_b(\theta)$$

polynom pozadí:

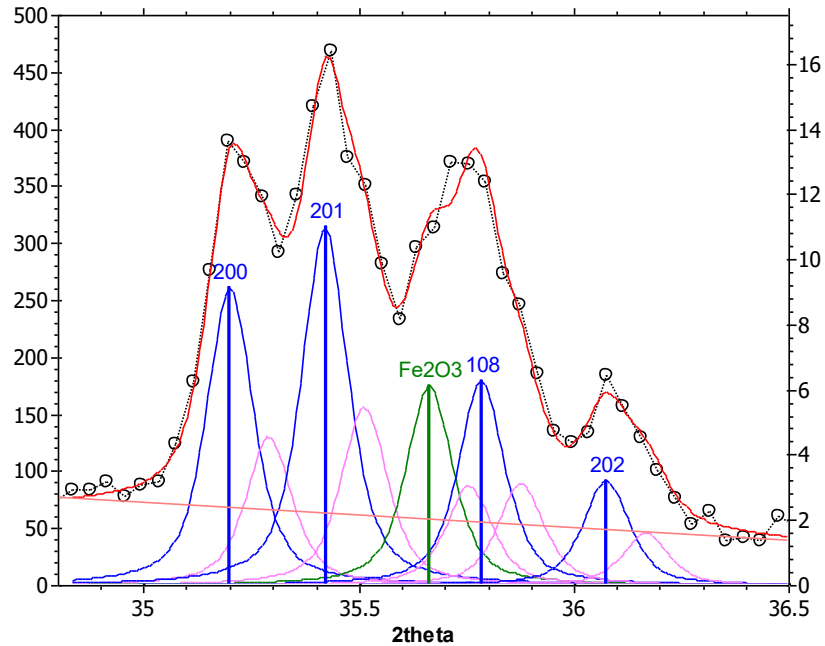
$$y_b(\theta) = \sum_n b_n (2\theta_i)^n$$

minimalizace sumy: $S = \sum w_j \left| y_{jo} - y_{jc} \right|^2$

y_o, y_c: naměřená a vypočtená intenzita

$$\frac{1}{w_j} = \sigma_j^2 = \sigma_r^2 + \sigma_b^2$$

σ: chyba intenzity



F_{hkl} – strukturní faktor

K_i – škálovací faktor – pro jednotlivé fáze i=1-n

Lp – Lp faktor (Lorentzův+polarizační)

$P_{hkl}(\theta)$ – profilová funkce (např. PseudoVoigtova)

$A(\theta)$ – korekce na asymetrii

m_{hkl} – faktor multiplicity reflexe podle symetrie

T_{hkl} – textura (preferenční orientace)

$\Sigma_{hkl}(\theta)$ – sečtou se reflexe, které významně přispívají k intenzitě pro úhel θ (± násobek pološířky kH)

Rietveldova analýza – přehled programů

FullProf Suite **(magnetické struktury)**
J. Rodriguez-Carvajal, T. Roisnel
https://www.ill.eu/sites/fullprof

GetControl
https://wildrams.github.io/getcontrol

Program *JANA* **(modulované struktury, magnetické struktury)**
V.Petříček, M.Dušek, L.Palatinus (FZÚ AVČR)
www-xray.fzu.cz/jana/jana.html

GSAS - *General Structure Analysis System* **(magnetické struktury)**
A.C. Larson and R.B. Von Dreele
subversion.xray.aps.anl.gov/trac/pyGSAS

Maud - Materials Analysis Using Diffraction
maud.radiographema.eu

Přehled programů pro Rietveldovu analýzu
http://ccp14.cryst.bbk.ac.uk/solution/rietveld_software/index.html

Komerční programy:
TOPAS (Bruker)
http://www.topas-academic.net/
HighScore Plus (PANalytical)
https://www.malvernpanalytical.com/en/products/category/software/x-ray-diffraction-software/highscore

Rietveldova analýza

1. Polykrystal
   - fázová analýza podle databáze PDF (d(θ), I(θ))
   - neznámá fáze - indexace reflexí, nalezení prostorové grupy, pokus o řešení struktury

2. Řešení struktury
   - práškové difrakce – jednodušší struktury
   - difrakce na monokrystalu: rentgen (menší krystaly, od ~100μm), neutrony (větší krystaly)
   - když monokrystal není dostupný: kombinace precesní elektronové difrakce a práškové rtg. nebo neutron. difrakce:
     1. ED: řešení struktury, přibližné polohy atomů
     2. Prášková ND,XRD: upřesnění poloh atomů a mřížkových parametrů.

Fázová analýza: Databáze

- PDF (Powder diffraction file) – databáze práškových difraktogramů
  - Experimentální difraktogramy – různá kvalita, nejlepší: indexované
  - Vypočtené difraktogramy ze známé struktury

- ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) – databáze struktur

- COD (Crystallography Open Database, www.crystallography.net/cod) – databáze struktur

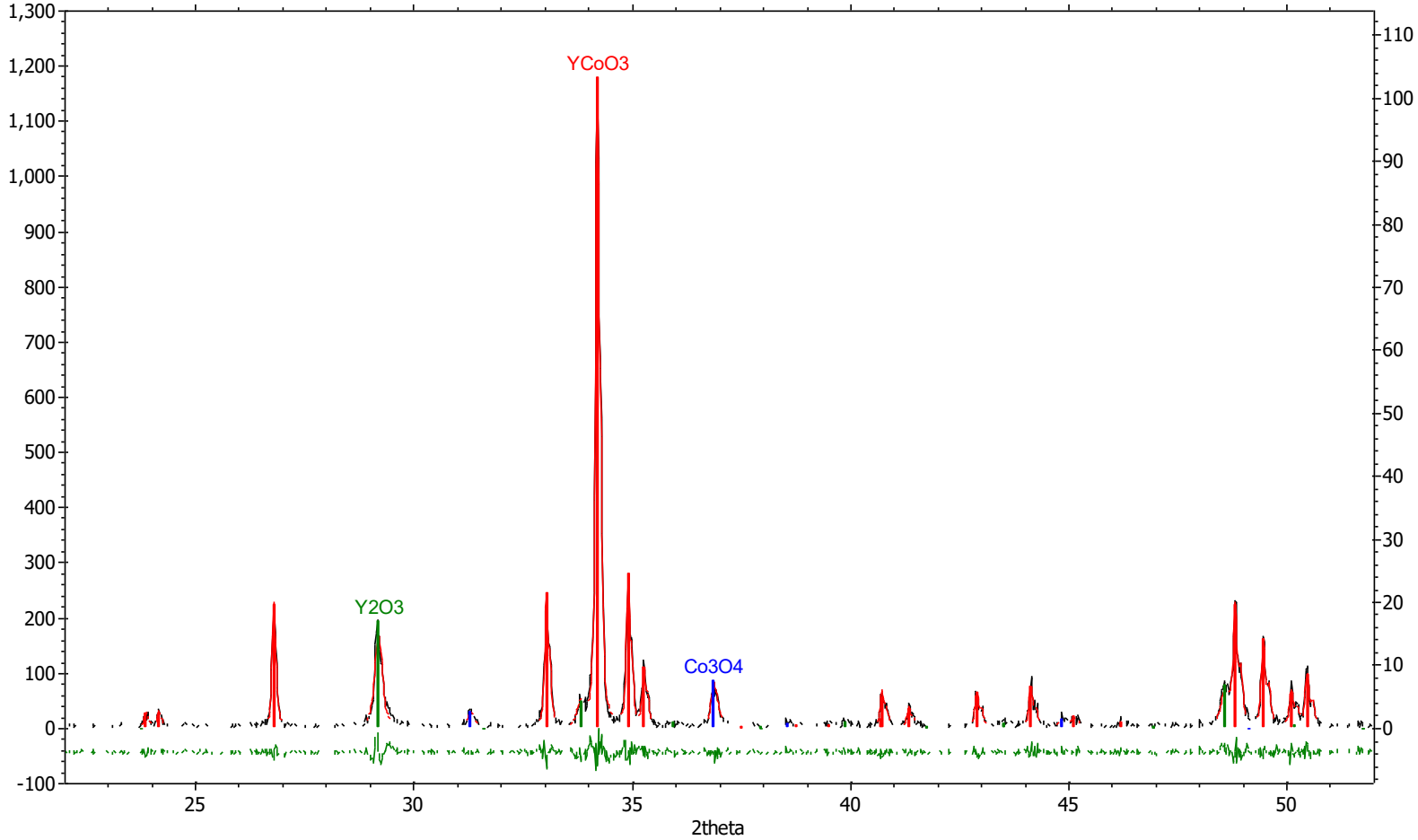
ICSD nebo COD + Rietveld → PDF

Hledání v databázi:
- výběr podle prvků – zahrnout příbuzné prvky (např. blízké vzácné zeminy pro vzorek obsahující La), vzít do úvahy posun reflexí podle mřížkových parametrů
- výběr podle experimentálních podmínek přípravy vzorku (teplota, tlak)

Fázová analýza

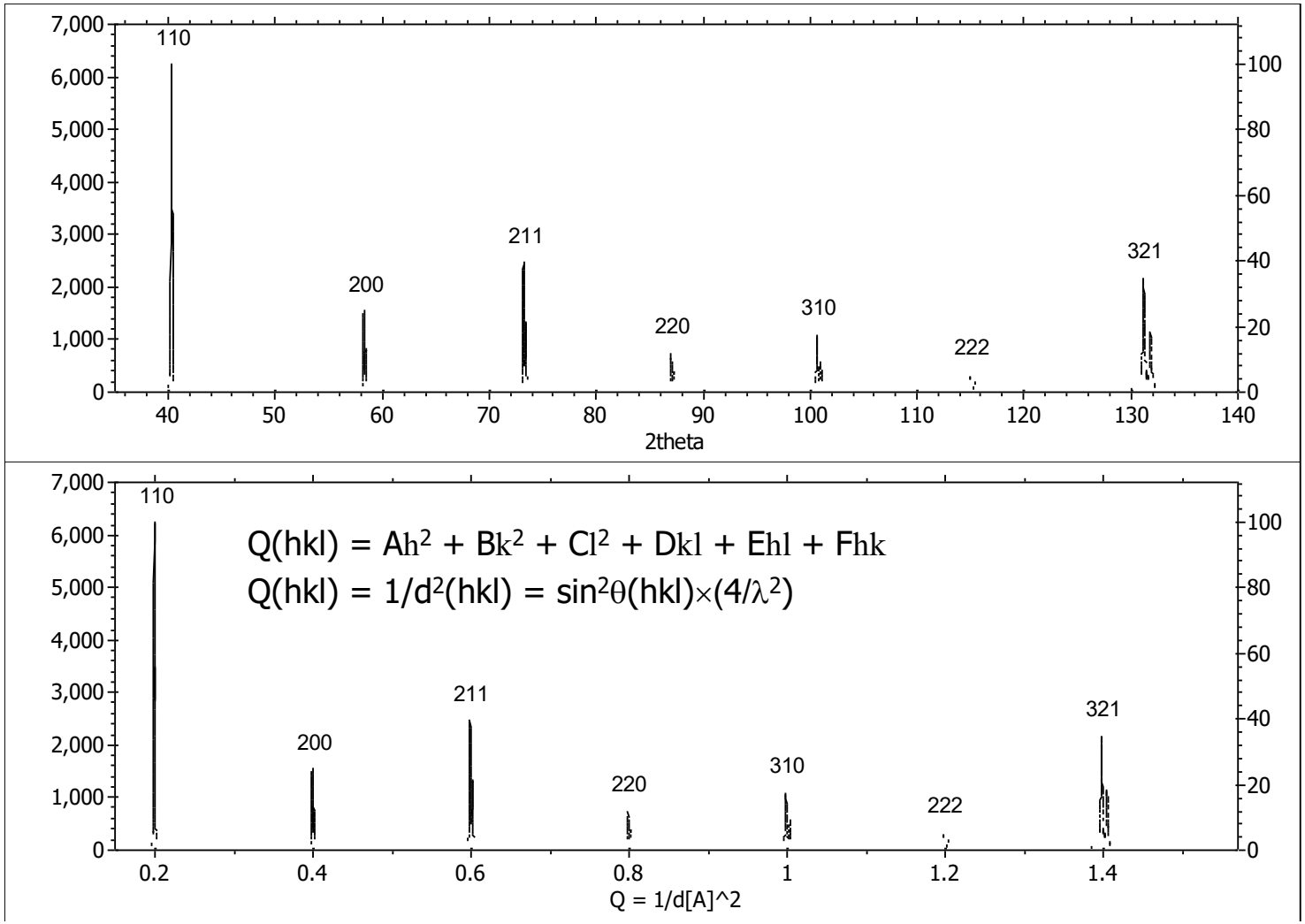
- Kritéria shody pro hlavní fázi: shoda pro všechny reflexe vzorku
- Kritéria shody pro vedlejší fáze: shoda pro všechny reflexe fáze

- Rietveldova analýza vícefázového vzorku → poměr fází



Indexace neznámé fáze

- Převedení 2θ na Q(hkl) – kubická soustava Q(hkl) = A ($h^2 + k^2 + l^2$)
- Programy DicVol, Treor, ITO – součást FullProf suite



Indexace neznámé fáze - DicVol

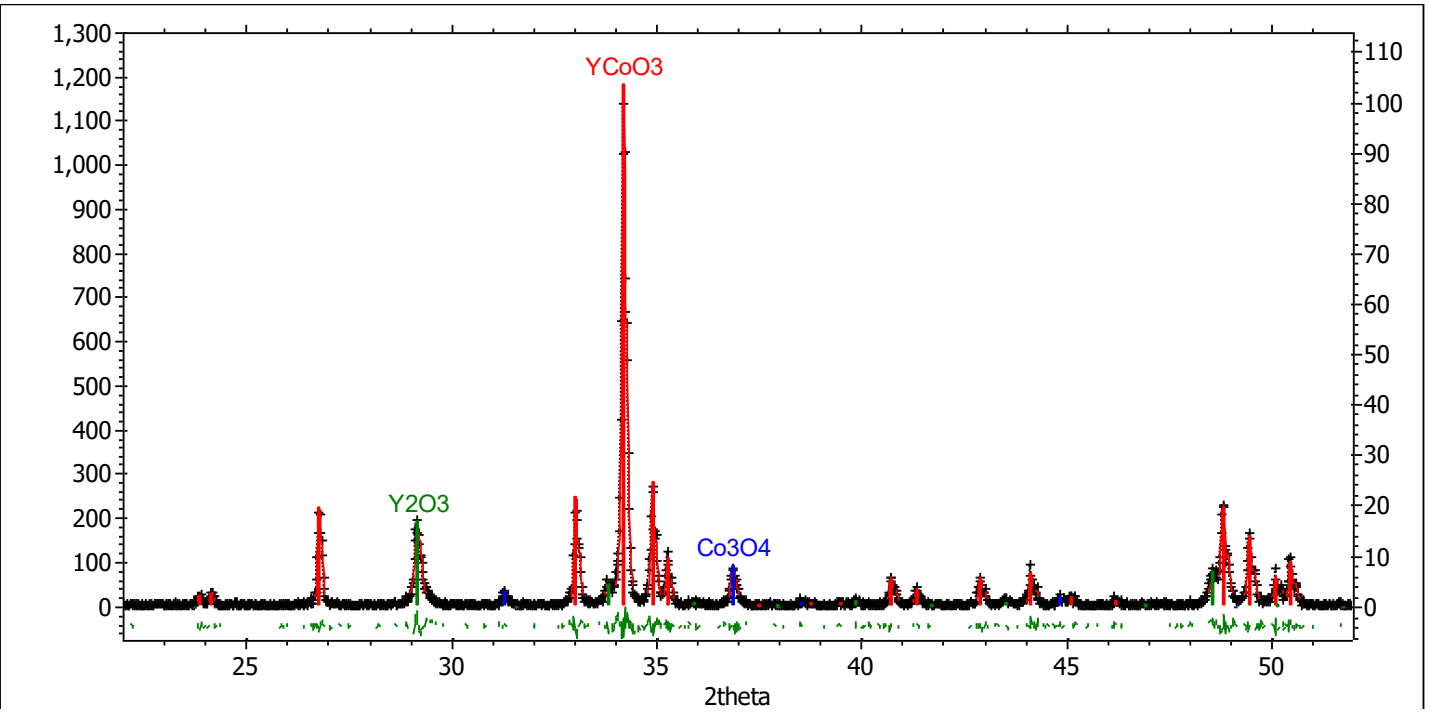
```
PbSO4
 20   2   1   1   1   1   1   0                    ! N,ITYPE,JC,JT,JH,JO,JM,JTR
 25.0  25.0  25.0      0.0   2500.0  90.0 125.0    ! AMAX,BMAX,CMAX,VOLMIN,VOLMAX,BEMIN,BEMAX
 1.54060    0.000    0.000    0.000                ! WAVE,POIMOL,DENS,DELDEN
   0.030   10.000   0   0   1   1      ! EPS,FOM, N_IMP, ZERO_search, ZERO_refinement, ISUP
     16.42653     436.23126      89.47725
     20.78623   12997.68260     129.59966
     23.28841    8363.00684     142.13274
     24.54221    3228.80005     157.09464
     25.55348    4613.99316     154.68394
     ....        ....           ....
```

N: Počet reflexí pro vlastní indexaci
ITYPE: Typ dat (2θ, d, Q)
JC,JT,JH,JO,JM,JTR: Test soustavy kubické, tetragonální, ..., triklinické:
AMAX,BMAX,CMAX,VOLMIN,VOLMAX,BEMIN,BEMAX: Omezení mřížkových parametrů a objemu buňky
N_IMP: Počet píků cizí fáze
ZERO_search, ZERO_refinement: upřesnění korekce 2θ

Rietveldova analýza: upřesňované parametry

Instrumentální: škálový faktor, pozadí, korekce 2θ, asymetrie
- Instrumentální+materiálové: pološířky píků
- Strukturní: mřížkové parametry, polohy atomů, obsazení poloh, teplotní faktory

1. Odhad mřížkových parametrů
2. Mřížkové parametry, škálový faktor, pozadí, korekce 2θ
3. Tvar píků – pološířky, asymetrie (korelace s mřížkovými parametry – korelační matice)
4. Teplotní faktory a polohy těžkých atomů
5. Teplotní faktory a polohy lehkých atomů
6. Obsazení poloh (korelace s teplotními faktory)
7. Minoritní fáze – instrumentální parametry většinou společné s hlavní fází



Faktor shody:
Profilový faktor

$$R_p = 100 \frac{\sum_{i=1,n} \left| y_i - y_{c,i} \right|}{\sum_{i=1,n} y_i}$$

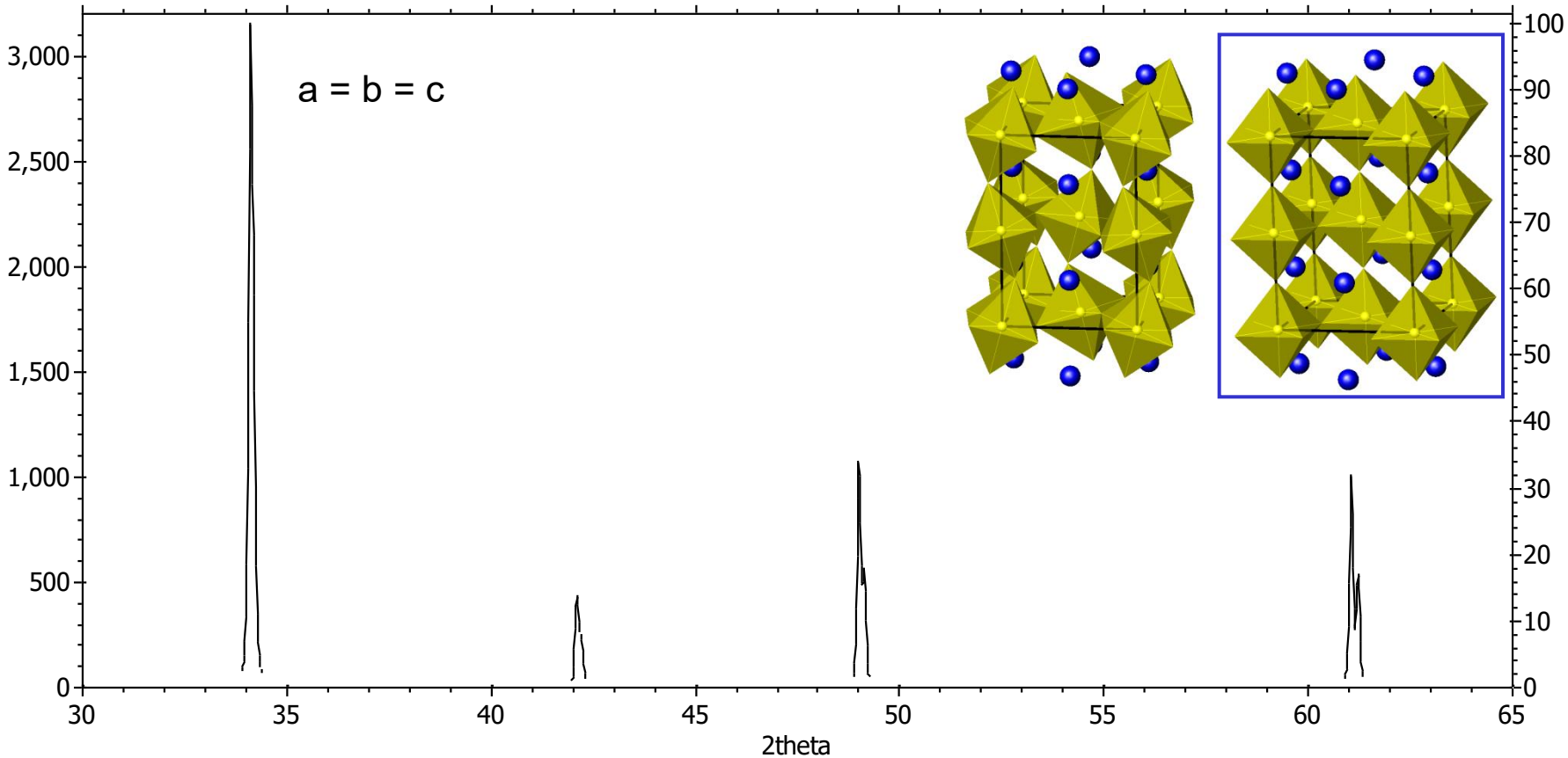
y_i – data naměřená
$y_{c,i}$ – data výpočtená

Braggův faktor – 1 fáze

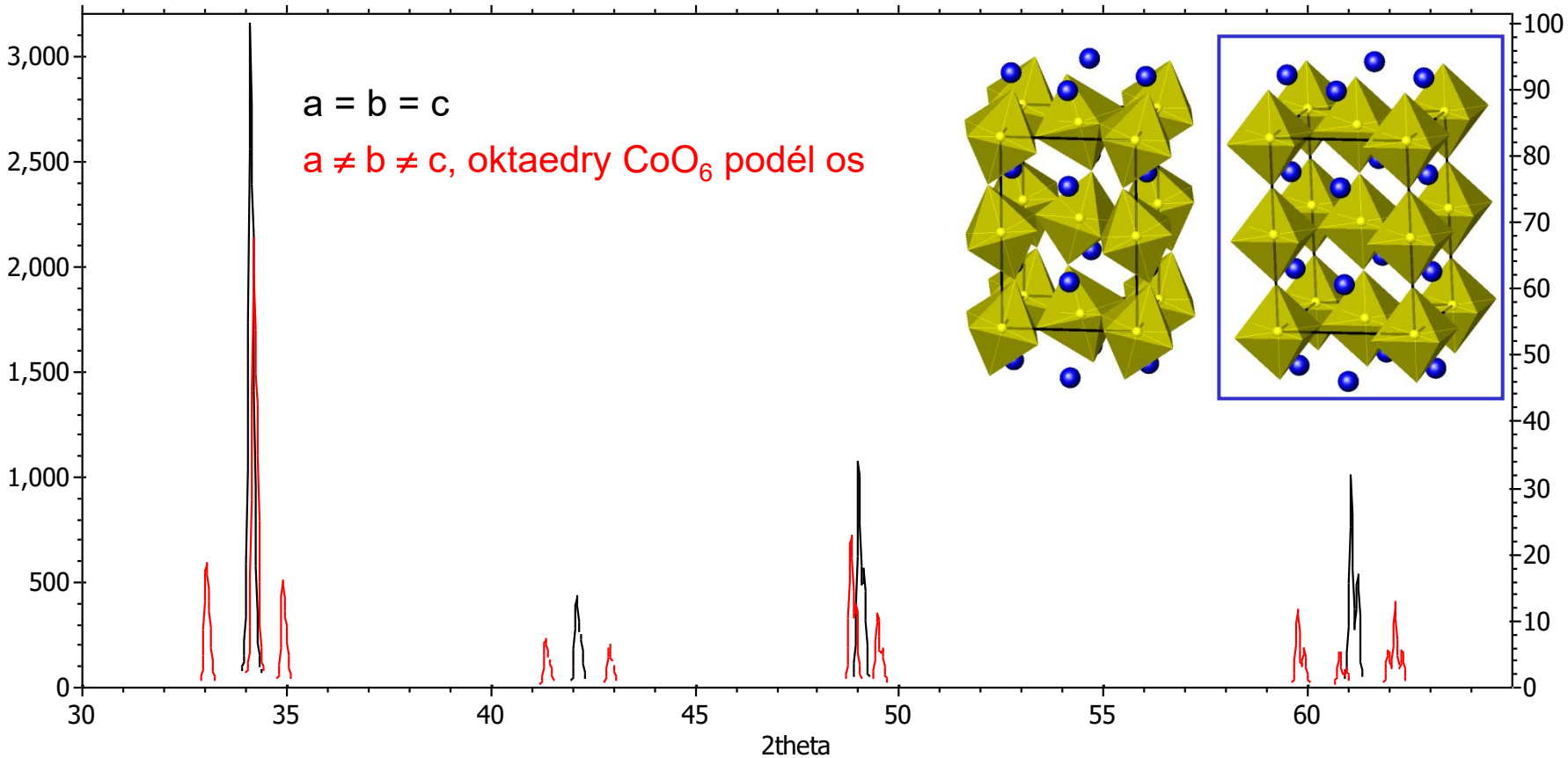
$$R_B = 100 \frac{\sum_{\mathbf{h}} \left| {}'I_{obs,\mathbf{h}}{}' - I_{calc,\mathbf{h}} \right|}{\sum_{\mathbf{h}} \left| {}'I_{obs,\mathbf{h}}{}' \right|}$$

I_{obs} – intensity naměřené
I_{calc} – intensity výpočtené

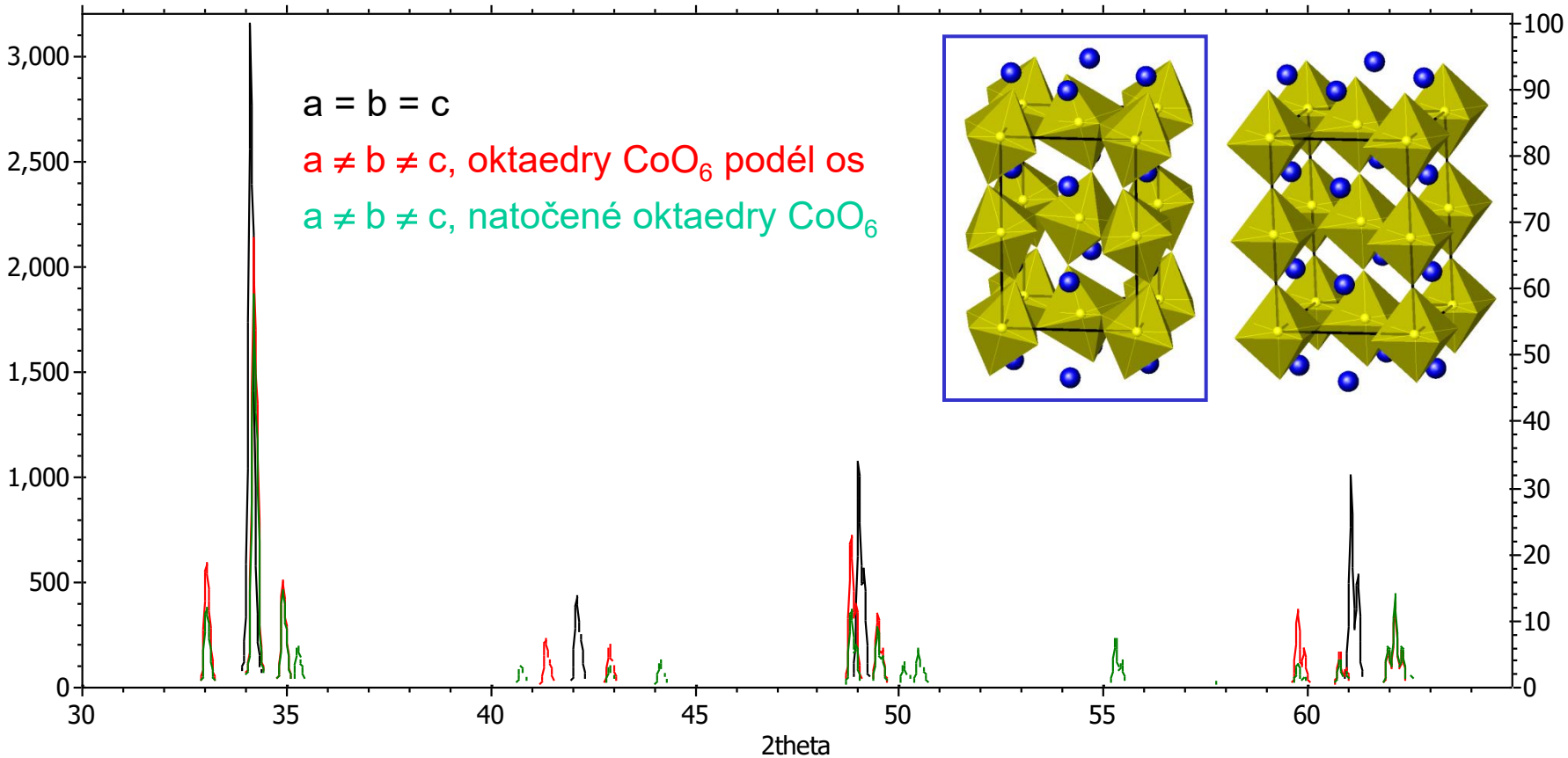
Perovskit $YCoO_3$ – kubická buňka, oktaedry podél os



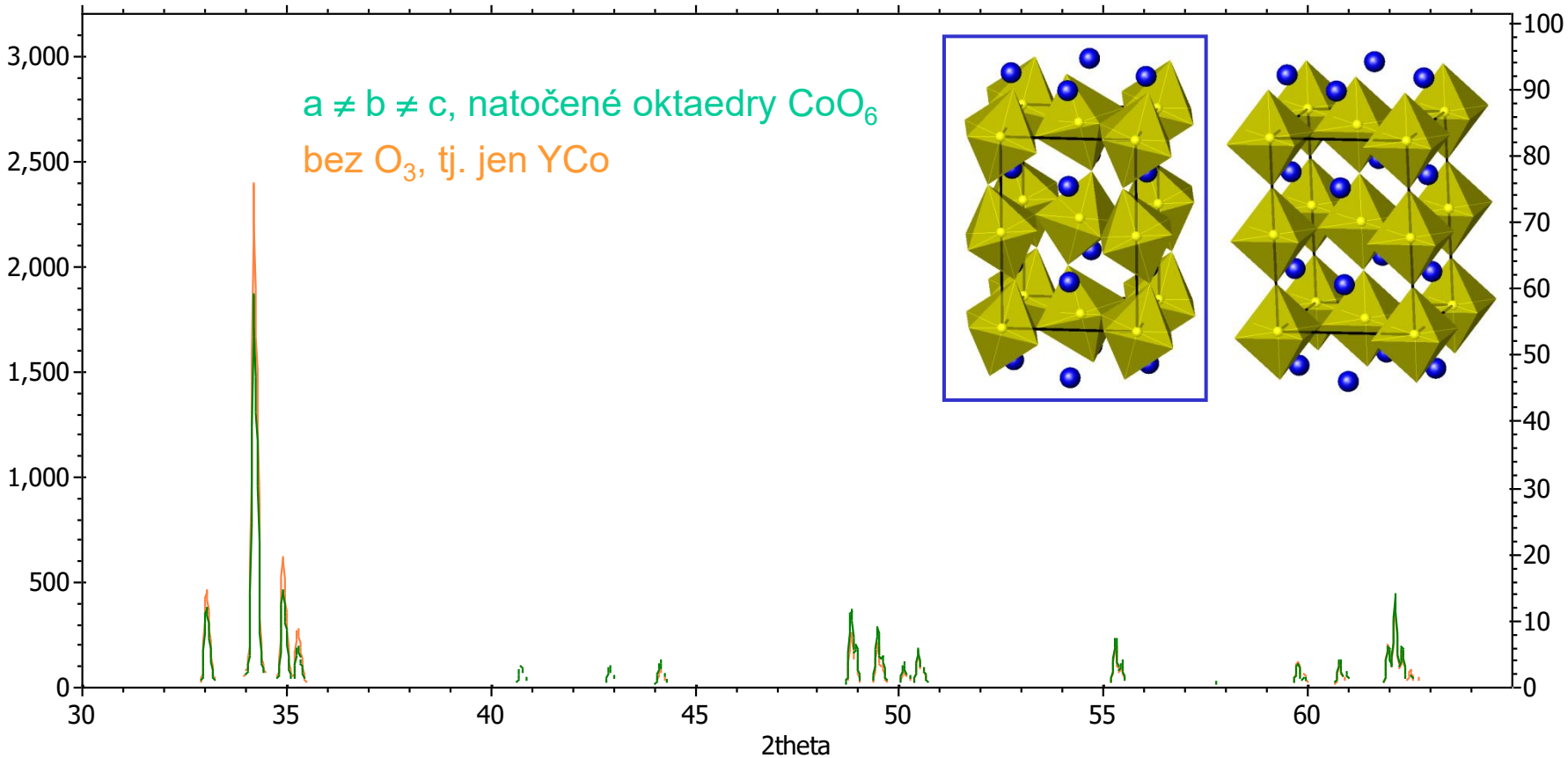
Perovskit $YCoO_3$ – ortorombická buňka, oktaedry podél os



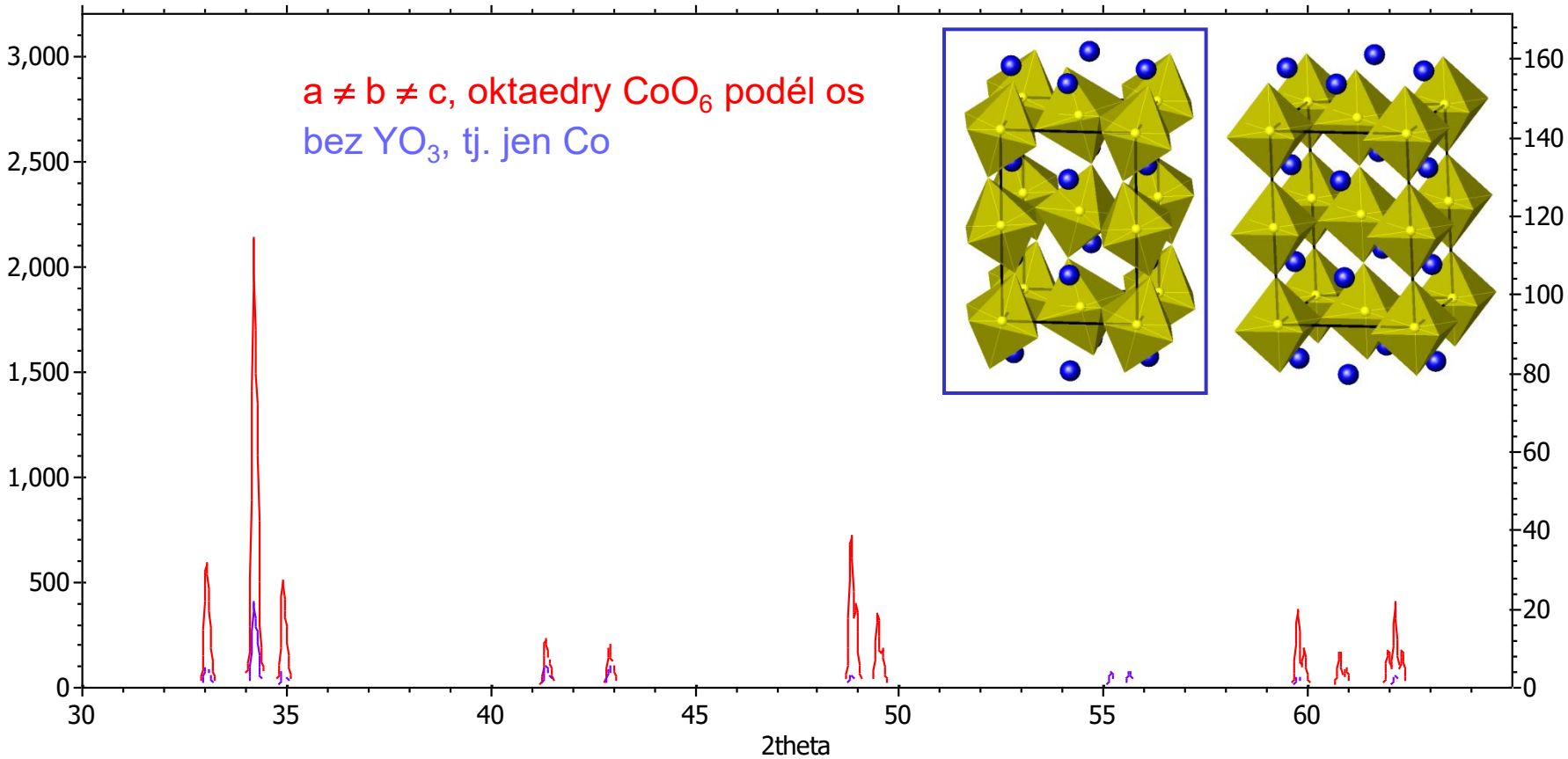
Perovskit $YCoO_3$ – ortorombická buňka, natočené oktaedry



Perovskit $YCoO_3$ – ortorombická buňka, natočené oktaedry



Perovskit $YCoO_3$ – ortorombická buňka, natočené oktaedry



CIF = Crystallographic Information File

CIF = Crystallographic Information File

standardní formát pro sdílení krystalografických souborů – struktury, data, ...

Klíčová slova pro jednu řádku začínají podtržítkem "_".

po "loop_" následuje hlavička tabulky a pak vlastní tabulka

```
data_YCoO3
_cell_length_a          5.137250
_cell_length_b          5.419150
_cell_length_c          7.365170
_cell_angle_alpha        90.0000
_cell_angle_beta         90.0000
_cell_angle_gamma        90.0000
_cell_formula_units_Z            4
_symmetry_space_group_name_H-M 'P b n m'
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_B_iso_or_equiv
Y      Y    -0.018410  -0.069240   0.250000  1.0000   0.465
Co     Co    0.500000   0.000000   0.000000  1.0000   0.338
O1     O     0.096990   0.526430   0.250000  1.0000   1.439
O2     O    -0.195300   0.198390   0.049180  1.0000   1.439
```

Stručná historie symetrie krystalů a difrakce

- Johannes Kepler 1619: Harmonice mundi (*Harmonie světů*): mj. zde podal důkaz, že mřížku nelze sestavit z pravidelných sedmiúhelníků.
- Johann F.C. Hessel 1830: odvození 32 krystalografických bodových grup.
- W.H. Miller 1839: indexy hkl.
- Auguste Bravais 1850: odvození 14 typů prostorových buněk.
- J.Š. Fjodorov 1885, A. Schoenflies 1891, W. Barlow 1894: důkaz existence 230 různých prostorových grup.
- Wilhelm Conrad Röntgen 1895: objev rentgenového záření.
- W. Friedrich, P. Knipping, M. von Laue **1912**: experimentální pozorování difrakce rentgenového záření.
- W.H. Bragg, W.L. Bragg 1912: základní rovnice rentgenové difrakce $\lambda = 2d \sin\theta$.
- P.P. Ewald 1916: teorie intenzity difraktovaného záření.
- 1927: využití difrakce elektronů ke zkoumání struktury.
- A.L. Patterson 1935: metoda "těžkého atomu" pro řešení struktur.
- 1936: využití difrakce neutronů ke zkoumání struktury.