

# Chemie a fyzika pevných látek – p2

difrakce rtg. záření na pevných látkách, reciproká mřížka

Doc. Michal Hušák dr. Ing.

Doporučená literatura:

B. Kratochvíl , L. Jenšovský - Úvod do krystalochemie

Kratochvíl B.: Chemie a fyzika pevných látek I. skriptum. VŠCHT Praha 1994. (<http://tresen.vscht.cz/min/eso>)

Kratochvíl B. a spol.: Základy fyziky a chemie pevných látek II. skriptum. VŠCHT Praha 1990. (<http://tresen.vscht.cz/min/eso>)

Kratochvíl B. a kol.: Příklady z fyziky pevných látek. skriptum. VŠCHT Praha 1991.

# Obsah přednášky

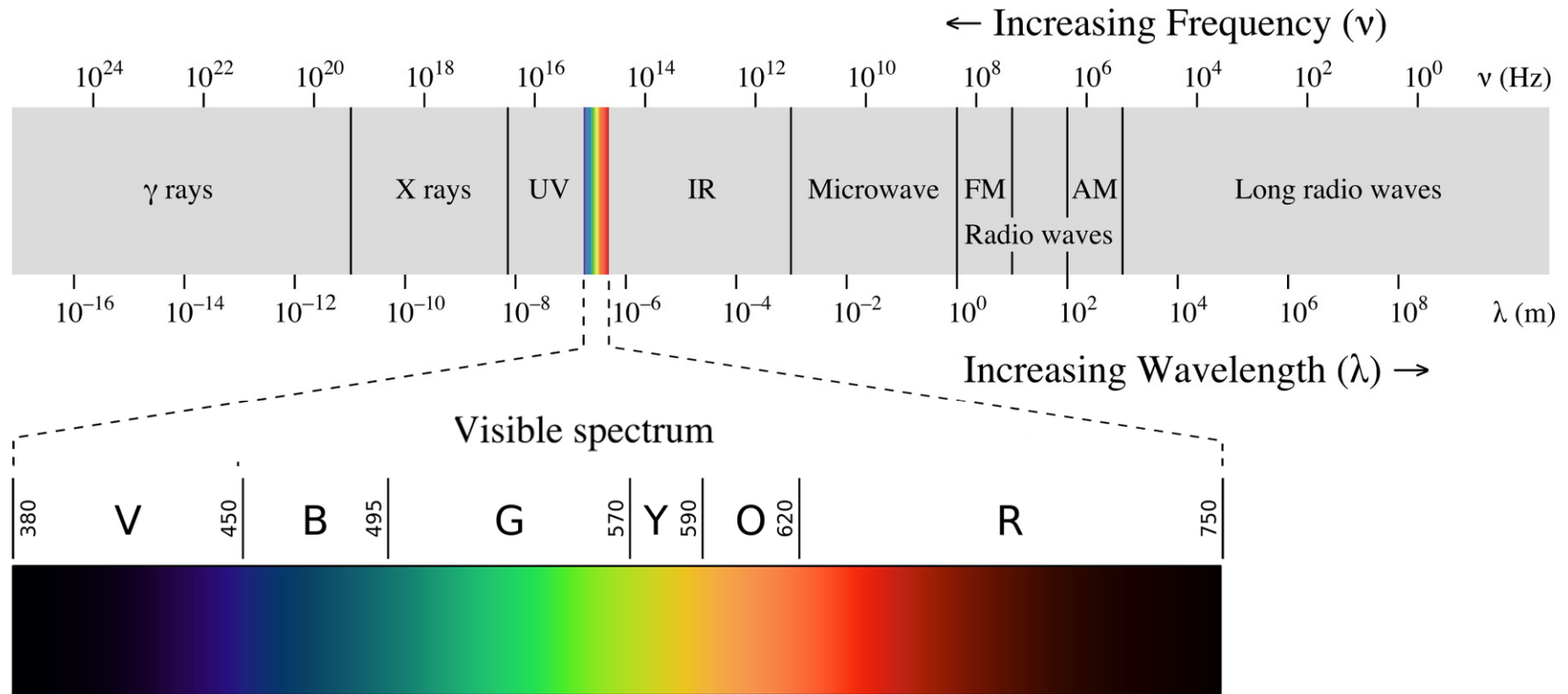
- Interakce rtg záření s pevnou látkou
- Difrakce rtg záření
- Braggova rovnice
- Roviny (hkl)
- Ewaldova konstrukce

# Vlastnosti záření pro výzkum krystalů

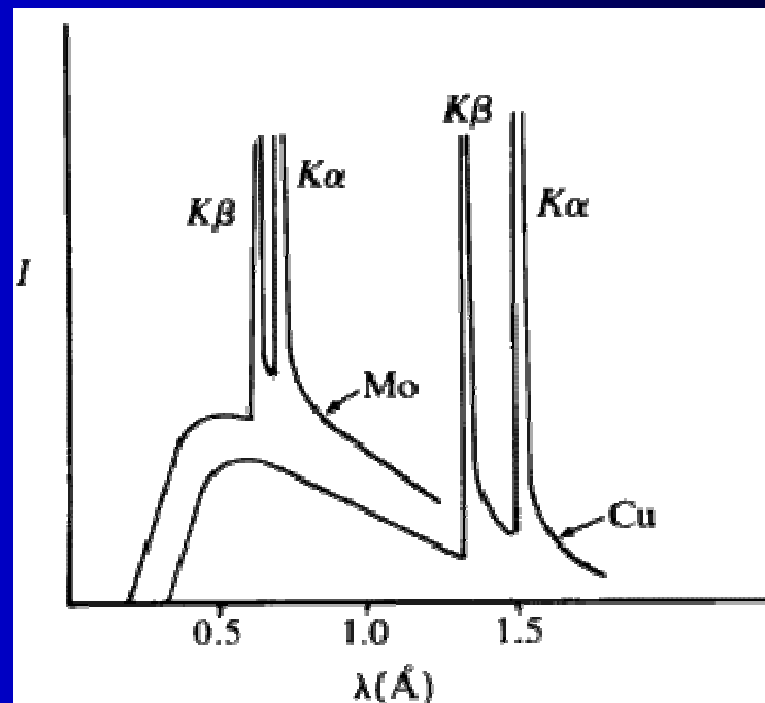
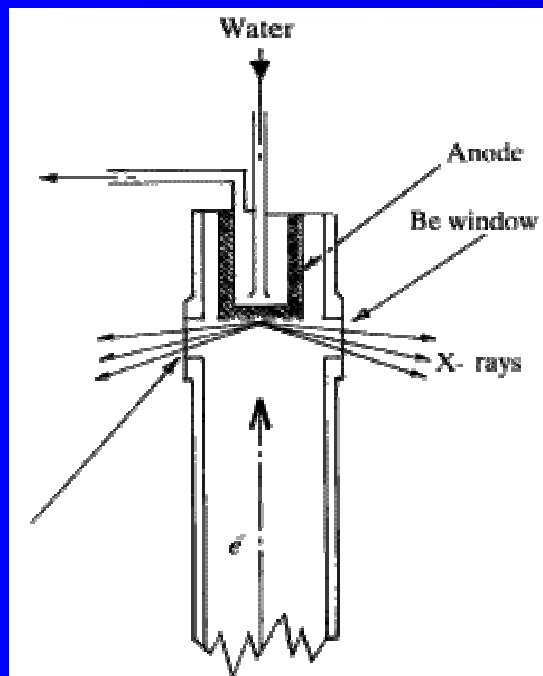
- $\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$  (Plankova konstanta  $h$ ) / (hmotnost  $m$  \* rychlost  $v$ )
- $\lambda \cong$  typická vzdálenost mezi zkoumanými objekty

Typ záření	zdroj	Charakter interakce s objektem
X-ray, Rentgenové záření	RTG lampa, synchrotron	Odraz na elektronech
pomalé neutrony	Jaderný reaktor, synchrotron	Interakce s jádrem atomů
elektrony	Elektronový mikroskop	Odraz na elektrostatických potenciálech

# Elektromagnetické záření

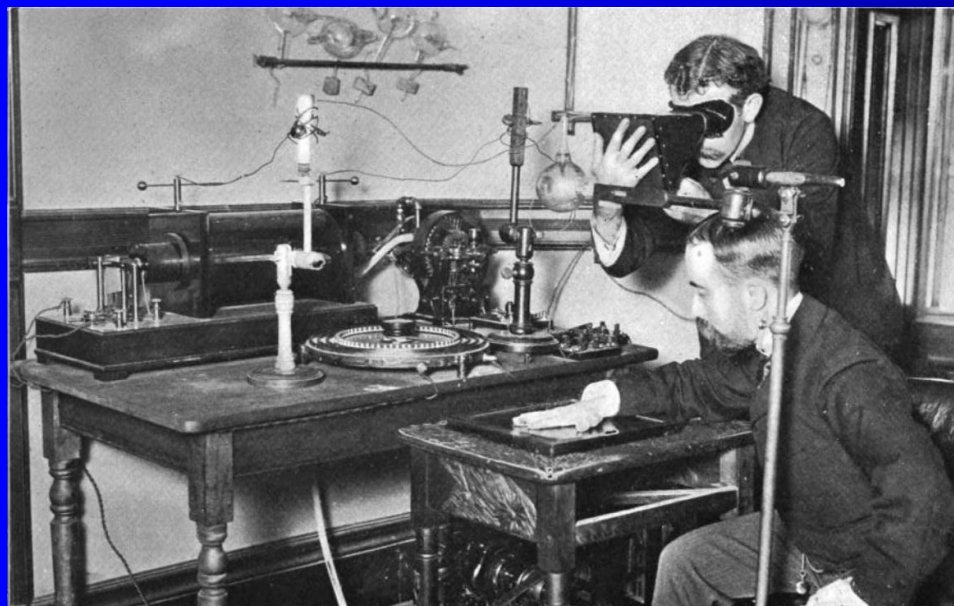


# Zdroje rentgenového záření – RTG lampa

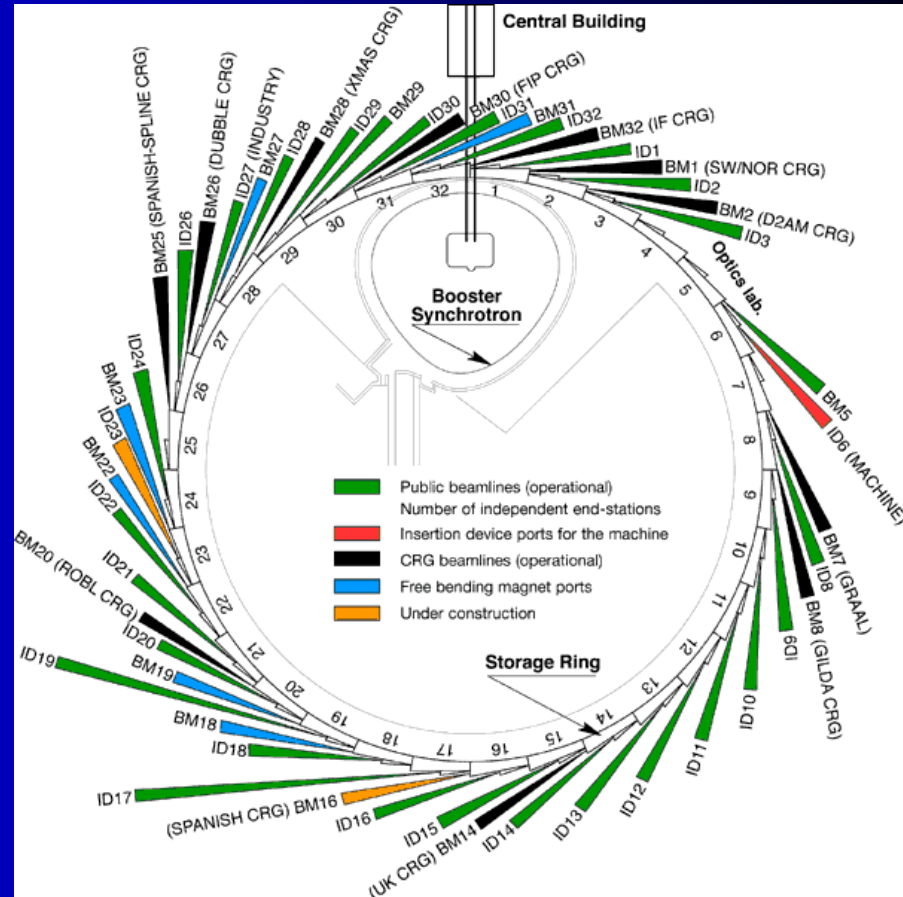


Materiál lampy	$\lambda(K\alpha)$ Å ( $\text{Å}=10^{-10}\text{m}$ )
Mo	0.71073
Cu	1.54184
Co	1.79026
Fe	1.93736

# Zdroje rentgenového záření – RTG lampa



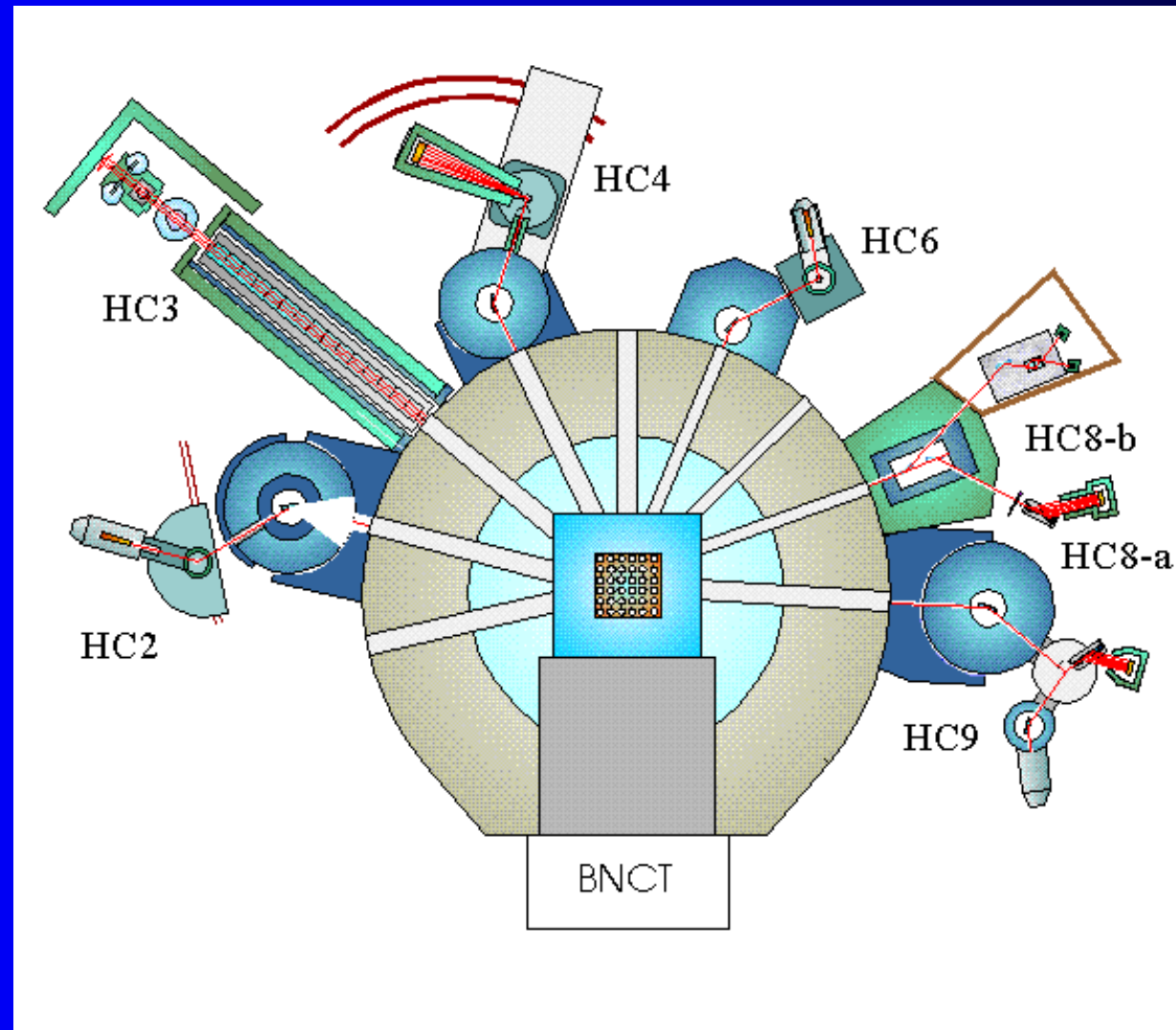
# Zdroje rentgenového záření – synchrotron



Výhody ve srovnání s RTG-lampou:

vysoká intenzita, nastavitelná vlnová délka, zaostřený svazek

# Zdroj neutronového záření jaderný reaktor





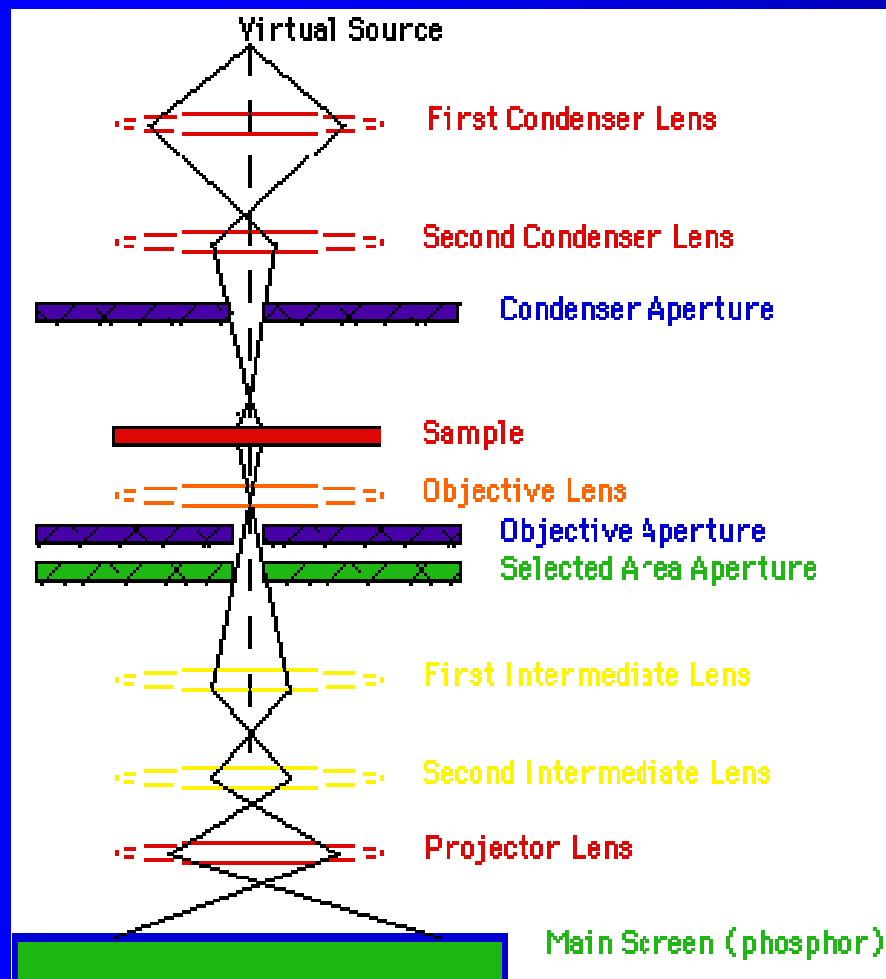
# Zdroj neutronového záření - štěpný zdroj



Princip:

- Urychlené vodíkové H-atomy jsou zbavny elektornů (Linac)
- Zíkané protony jsou uchovávané v akumulátoru
- Dopadem protonů na kapalnou rtuť vznikají neutrony

# Zdroje elektronů transmisní elektronový mikroskop



# Interakce krystalu a záření

- Absorbce

$I = I_0 * e^{-\mu x}$  Lambertův-Beerův zákon

$\mu$  - absorpční koeficient ,  $x$  - tloušťka vrstvy

- Fluorescence

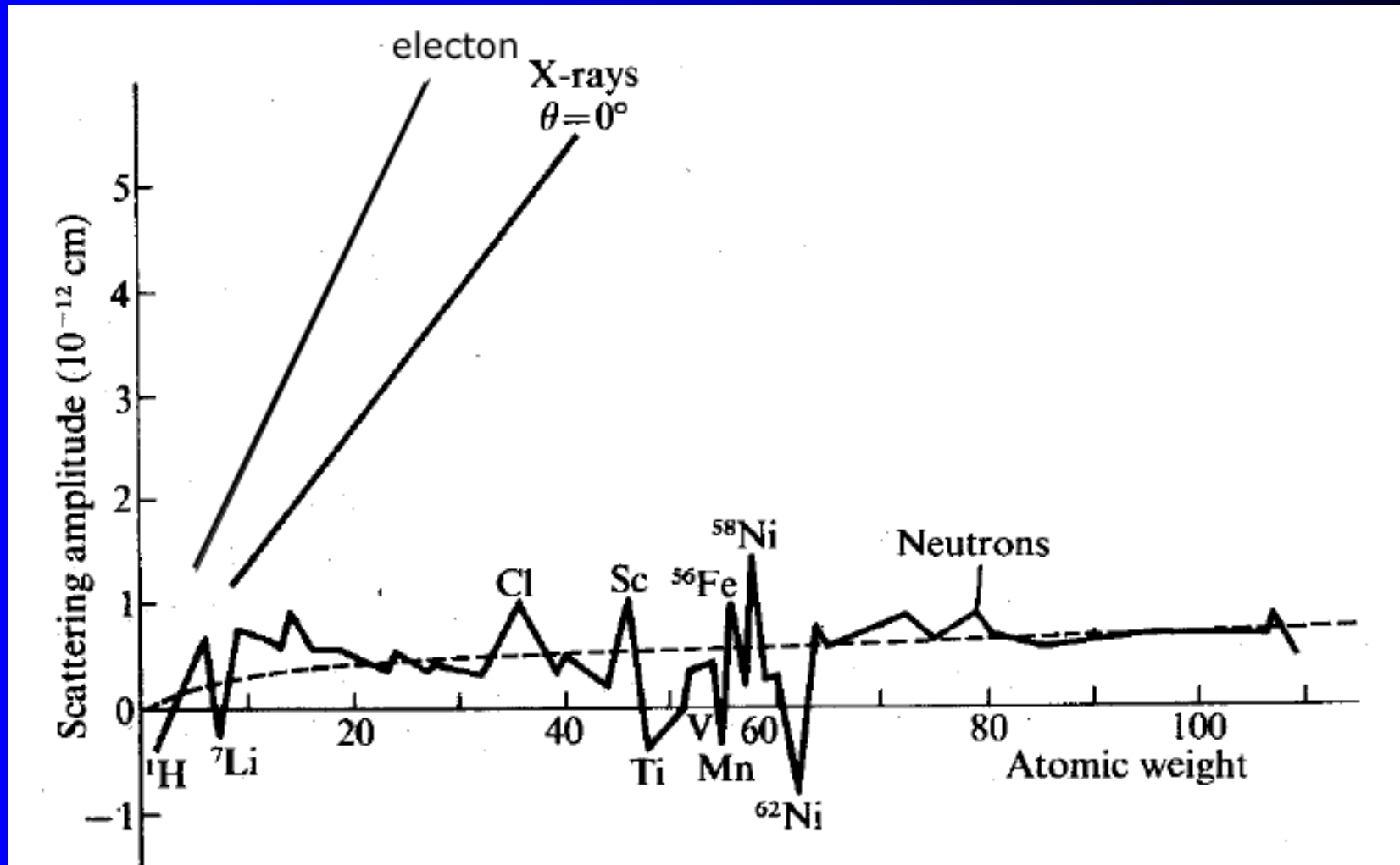
$$\lambda_{\text{prim}} < \lambda_{\text{fluro}} \quad E_{\text{prim}} > E_{\text{fluor}}$$

Efektu využívá Rentgenová fluorescenční analýza  
(analýza obsahu prvků ve vzorku)

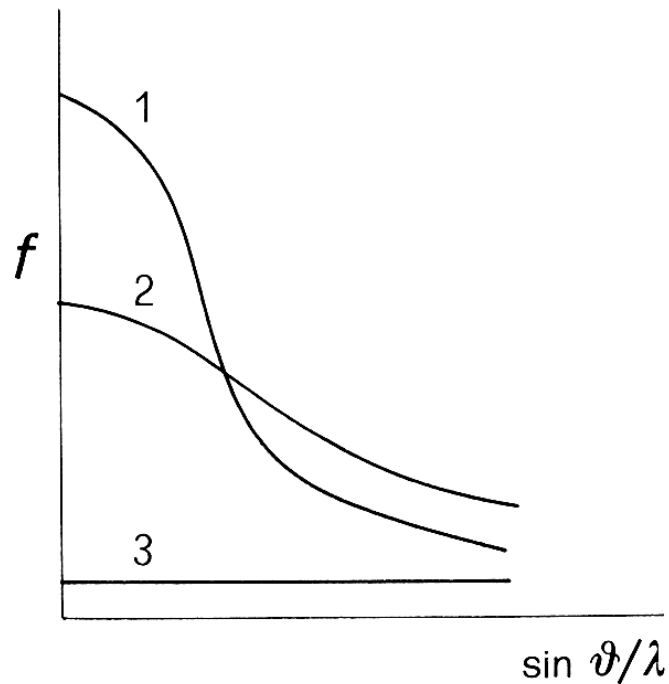
- Rozptyl – difrakce

$\lambda$  je konstantní, rozkmitané elektrony dále emitují

# Srovnání záření atomový rozptylový faktor / typ atomu



# Srovnání záření atomový rozptylového faktoru / úhel difrakce

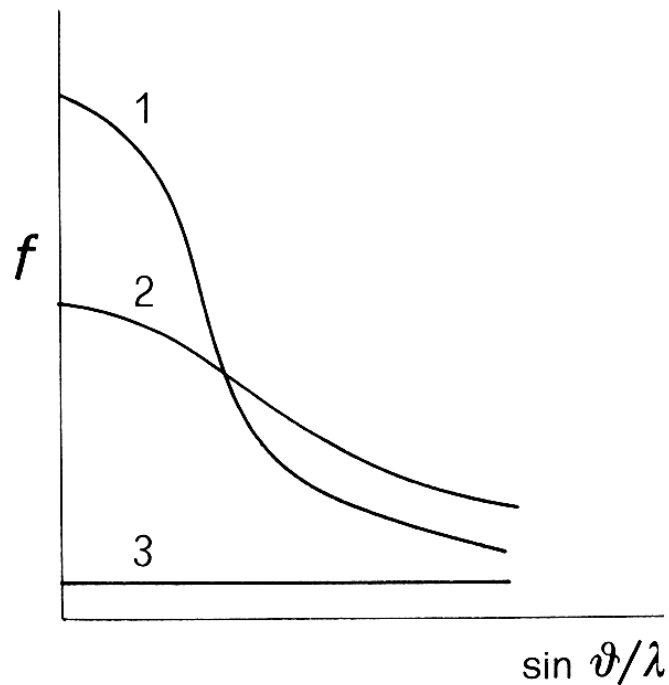


**Fig. 3.B.7.** Typical scattering curves for: (1) electrons; (2) X-rays; (3) neutrons.

- pro neutrony  
rozptylový faktor  
nezávisí na uhlu  
rozptylu

- pro elektrony  
schopnost rozptylu s  
úhlem rychle klesá

# Srovnání záření atomový rozptylového faktoru / vlnová délka záření



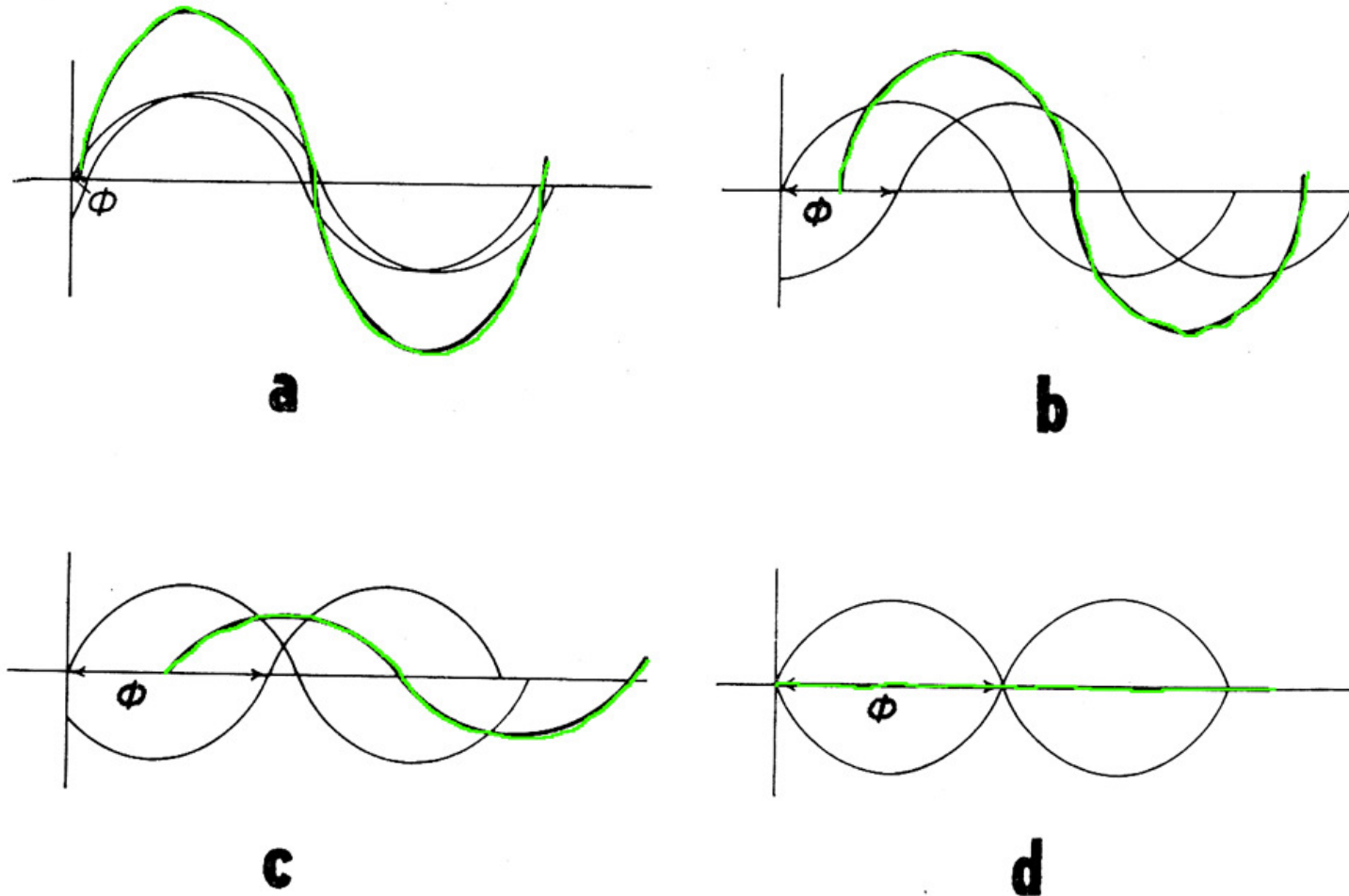
**Fig. 3.B.7.** Typical scattering curves for: (1) electrons; (2) X-rays; (3) neutrons.

- čím kratší vlnová  
délka tím menší  
intenzita difrakce při  
stejném difrakčním  
úhlu

# Výhody a nevýhody různých typů záření

Záření	Malé krystaly- mikrokrystaly	Přesné pozice atomů	Viditelnost lehkých atomů	Doba experimentu	Cena experimentu
X-ray lampa	nevhodné	ano	špatná	střední	nízká
X-ray synchrotron	ano	ano	střední	krátká	vysoká
neutrony	ne	ano	výborná	velmi dlouhá	vysoká
elektrony	velmi vhodné	ne	střední	velice krátká	nízká

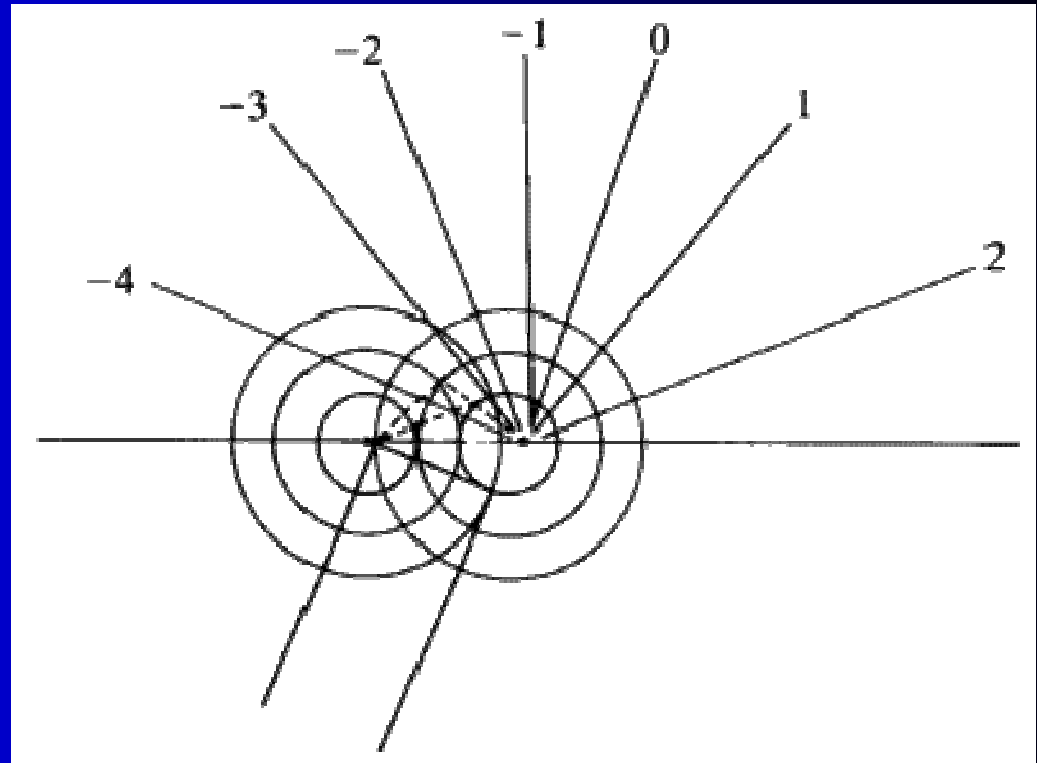
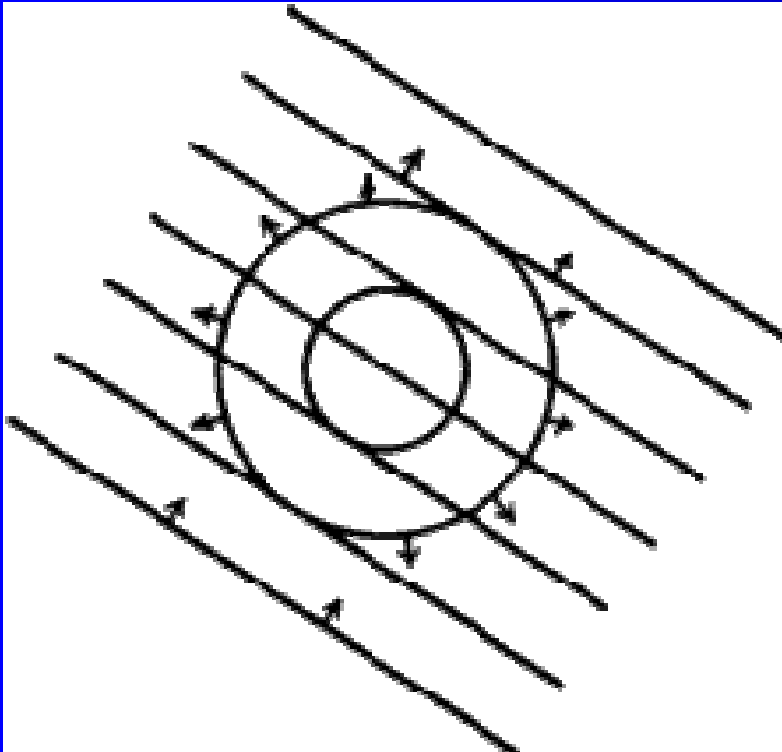
# Skládání vln



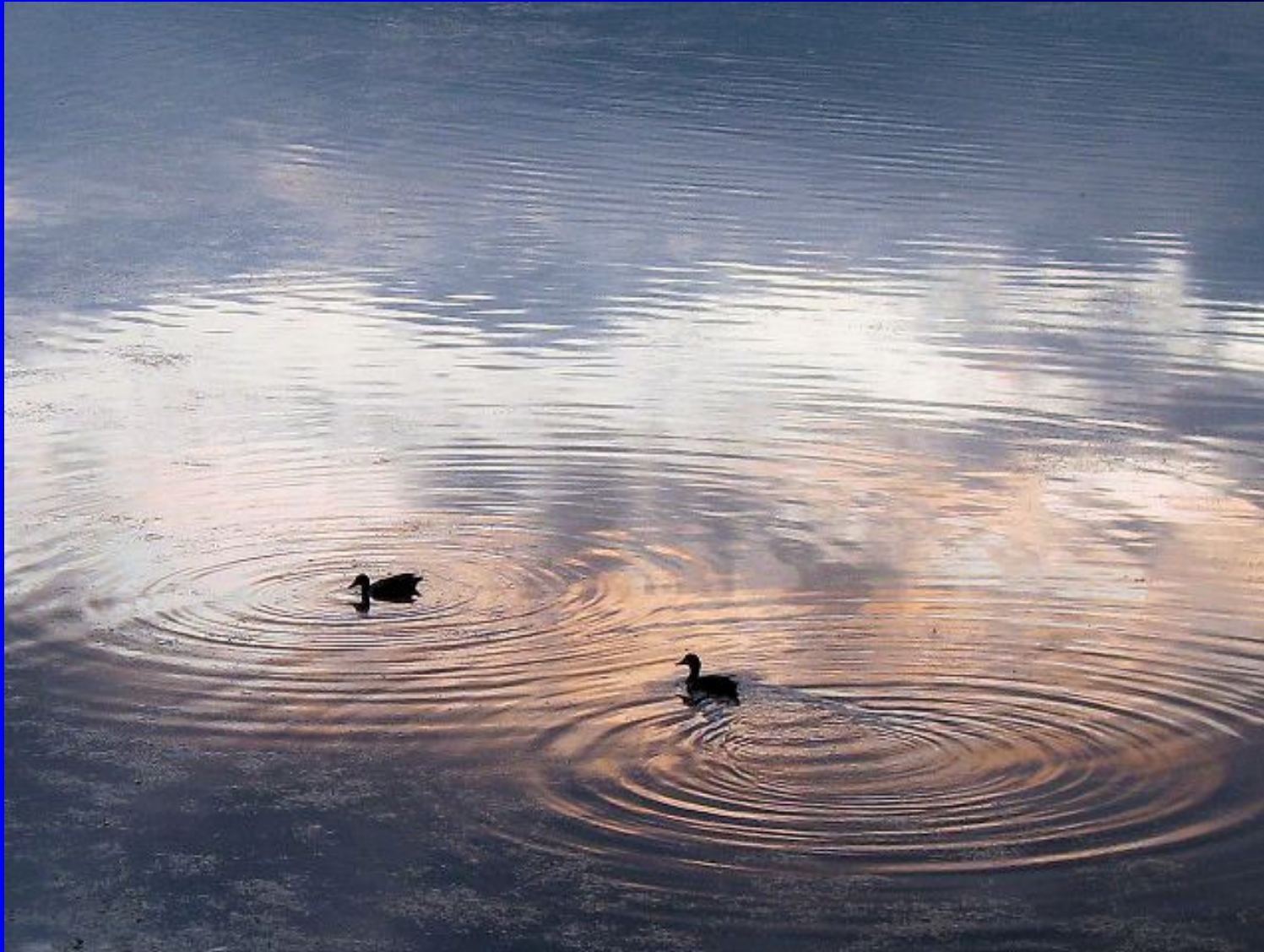
Obr. 51. Vliv velikosti fázového posunu (úhlu)  $\phi$  na zesílení (a, b), zeslabení (c) nebo zániku (d) vlnění při interferenci dvou vln



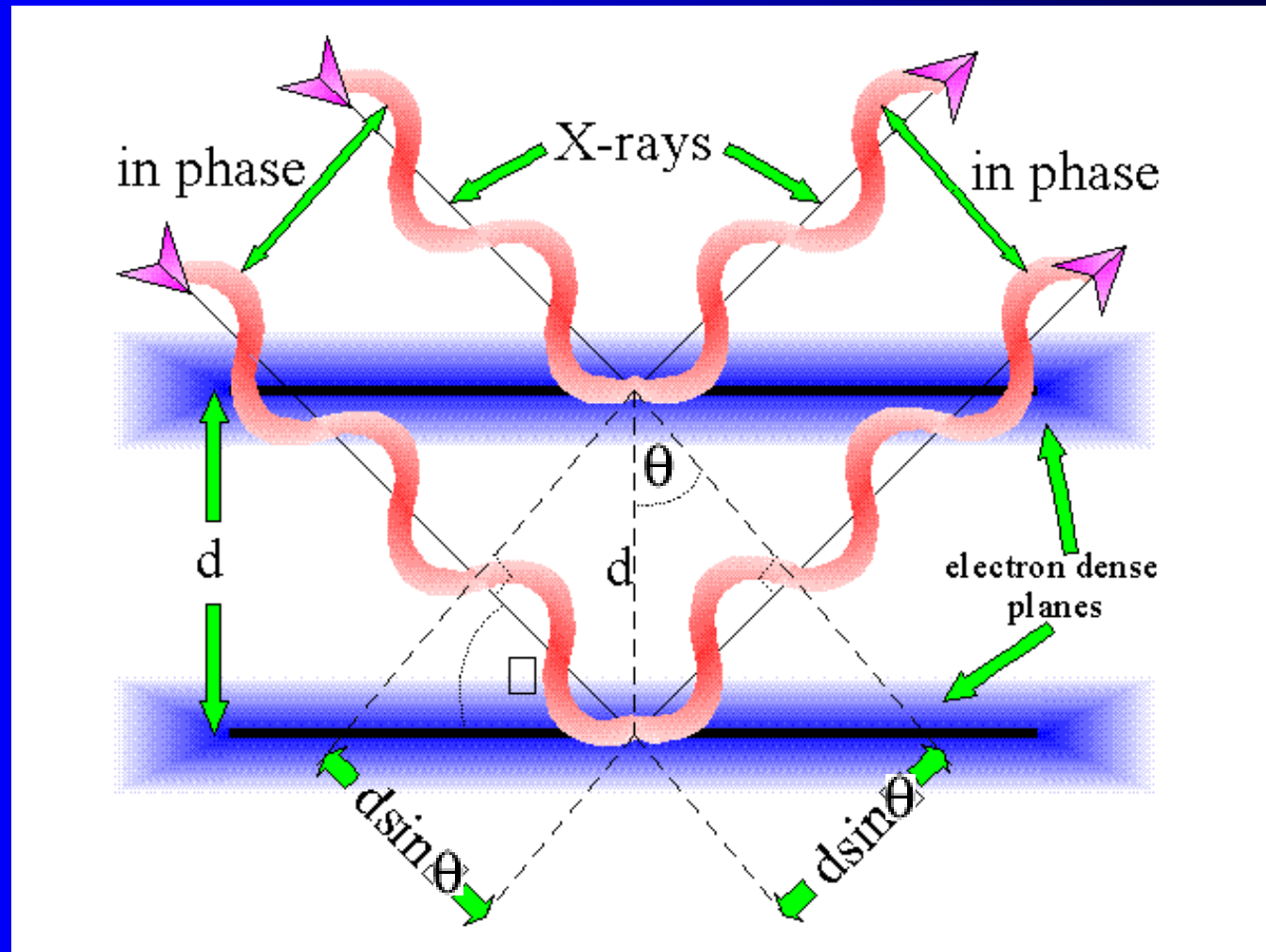
# Interakce se zářením



# Interakce se zářením - analogie

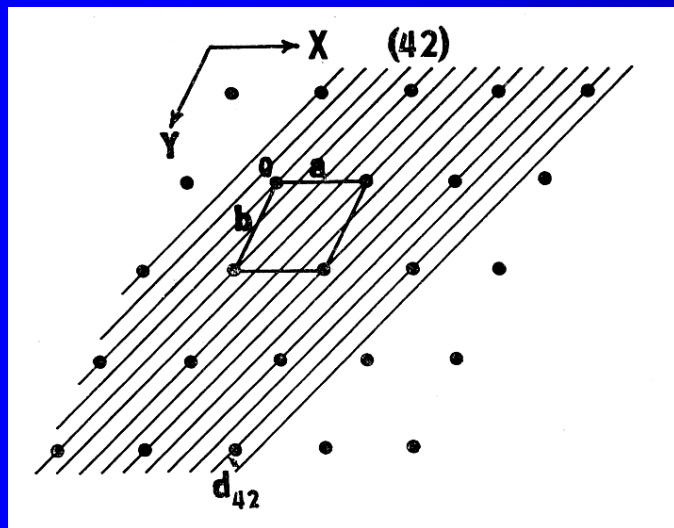
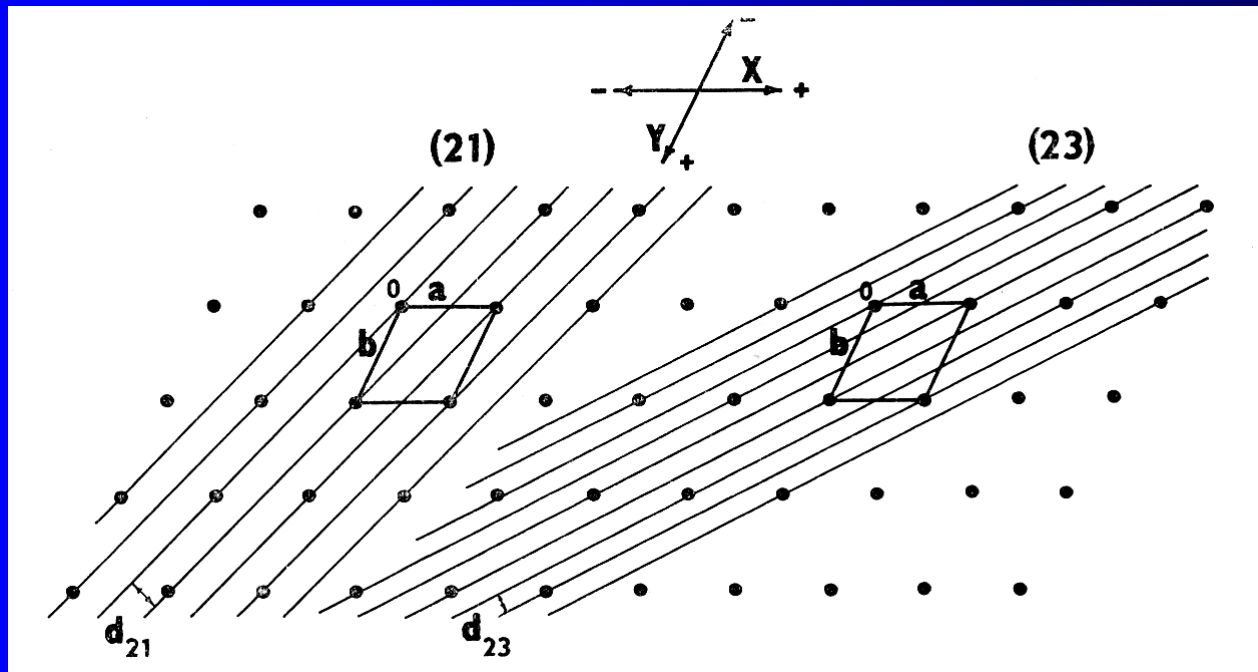


# Braggova rovnice



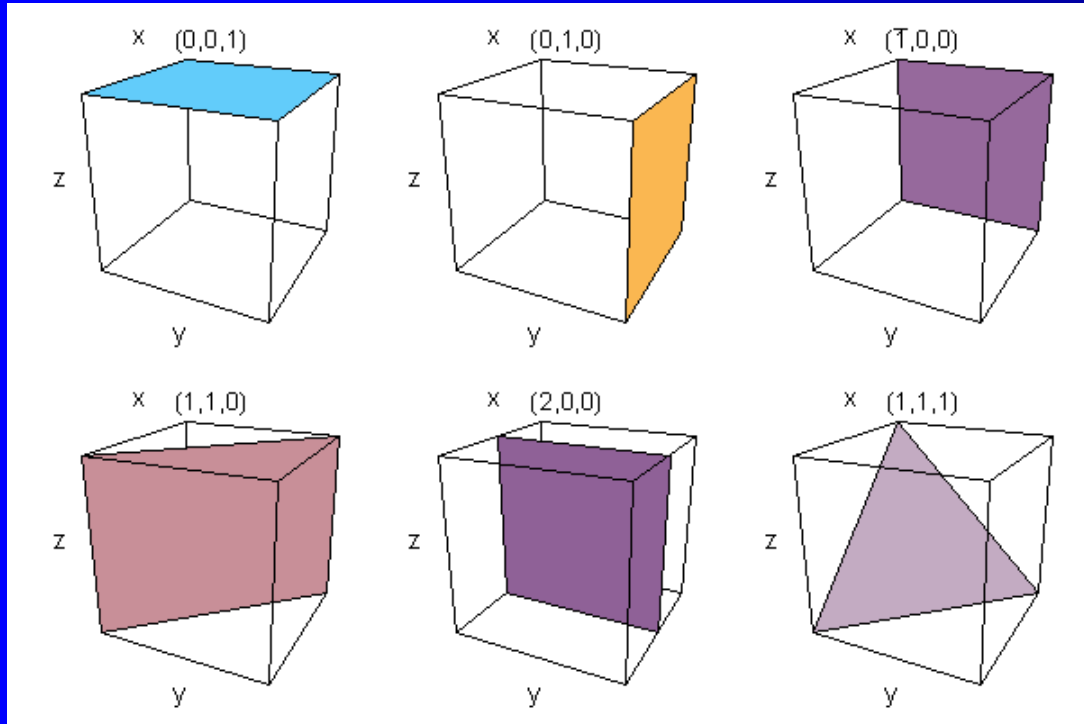
$$2d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

# Millerovy indexy

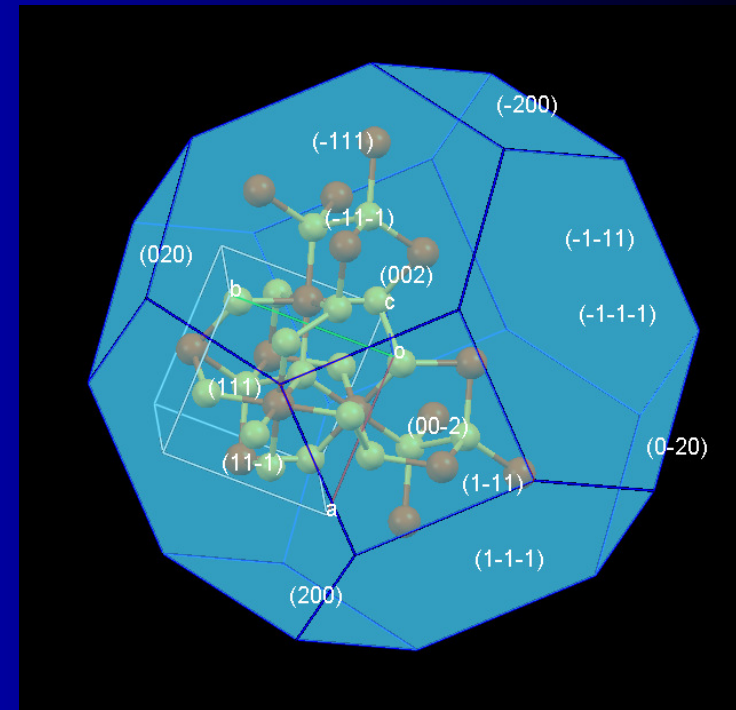


$$d_{42} = 1/2 * d_{21}$$

# Millerovy indexy



Millerovy indexy v prostoru



Millerovy indexy použité pro popis vnějšího tvaru krystalu pyritu

# Vztah d-hkl, mřížkové parametry

## Trojklonná soustava

$$\frac{1}{d^2} = \left[ \frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \right] / (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)$$

## Jednoklonná soustava (první orientace os)

$$\frac{1}{d^2} = \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) / \sin^2 \beta + \frac{k^2}{b^2}$$

## Kosočtverečná soustava

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

## Klencová soustava

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl) (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2 (1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$$

## Čtverečná soustava

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

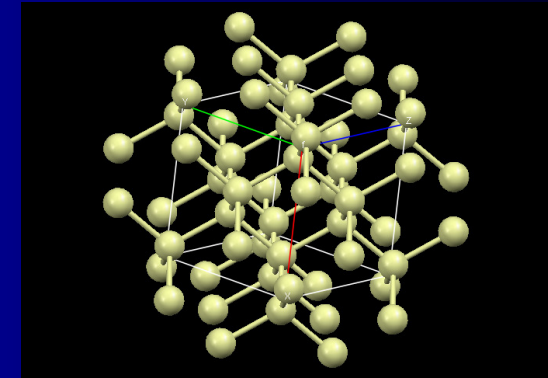
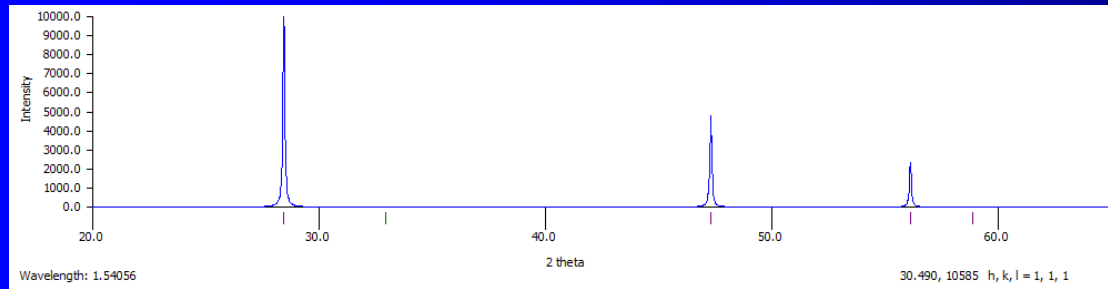
## Šesterečná soustava

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

## Krychlová soustava

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

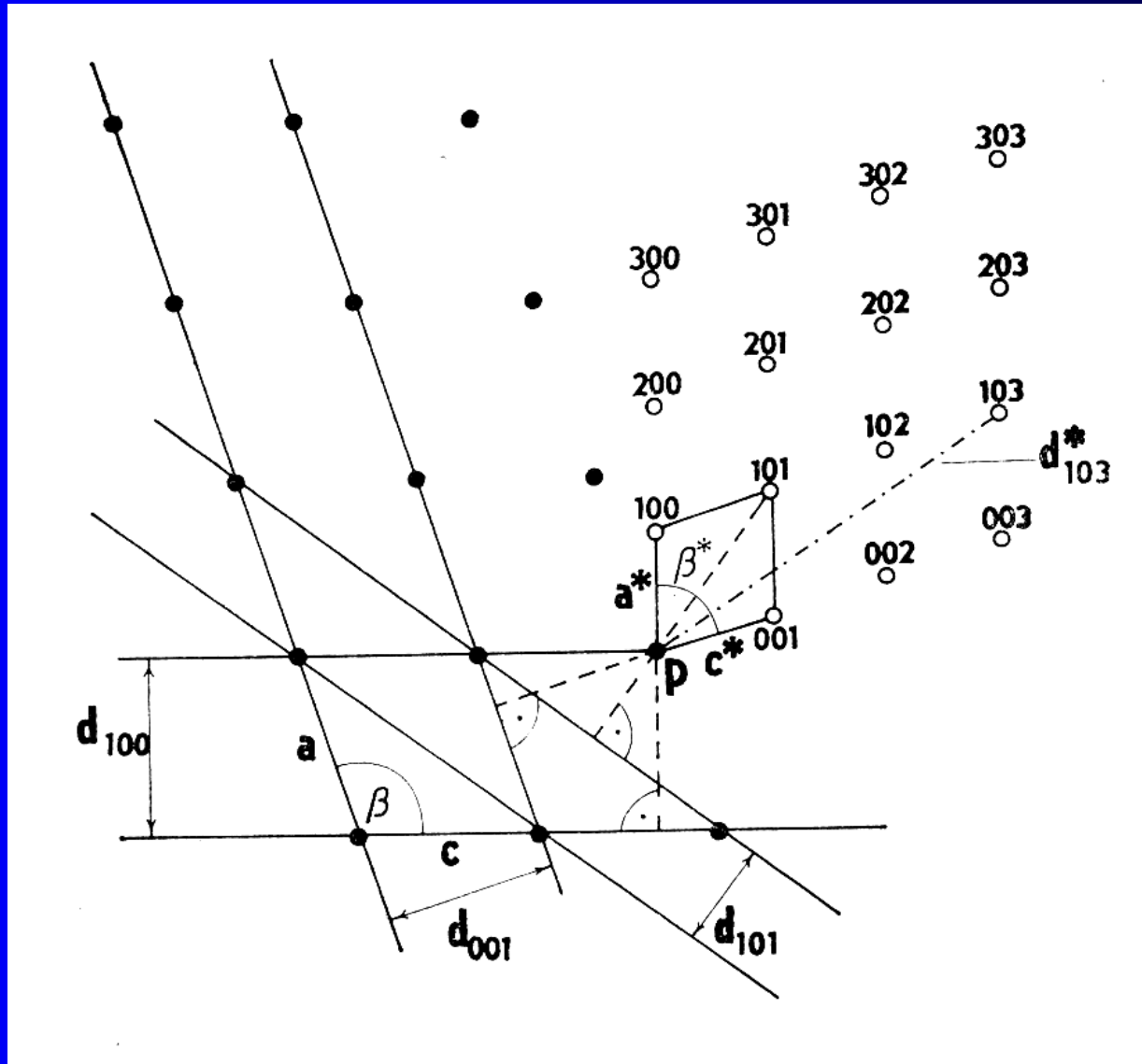
# Určení mřížkových parametrů – kubická soustava Si



$$1/(d*d) = (h*h+k*k+l*l)/(a*a) = Q / (a*a), \quad \lambda=1.54056$$

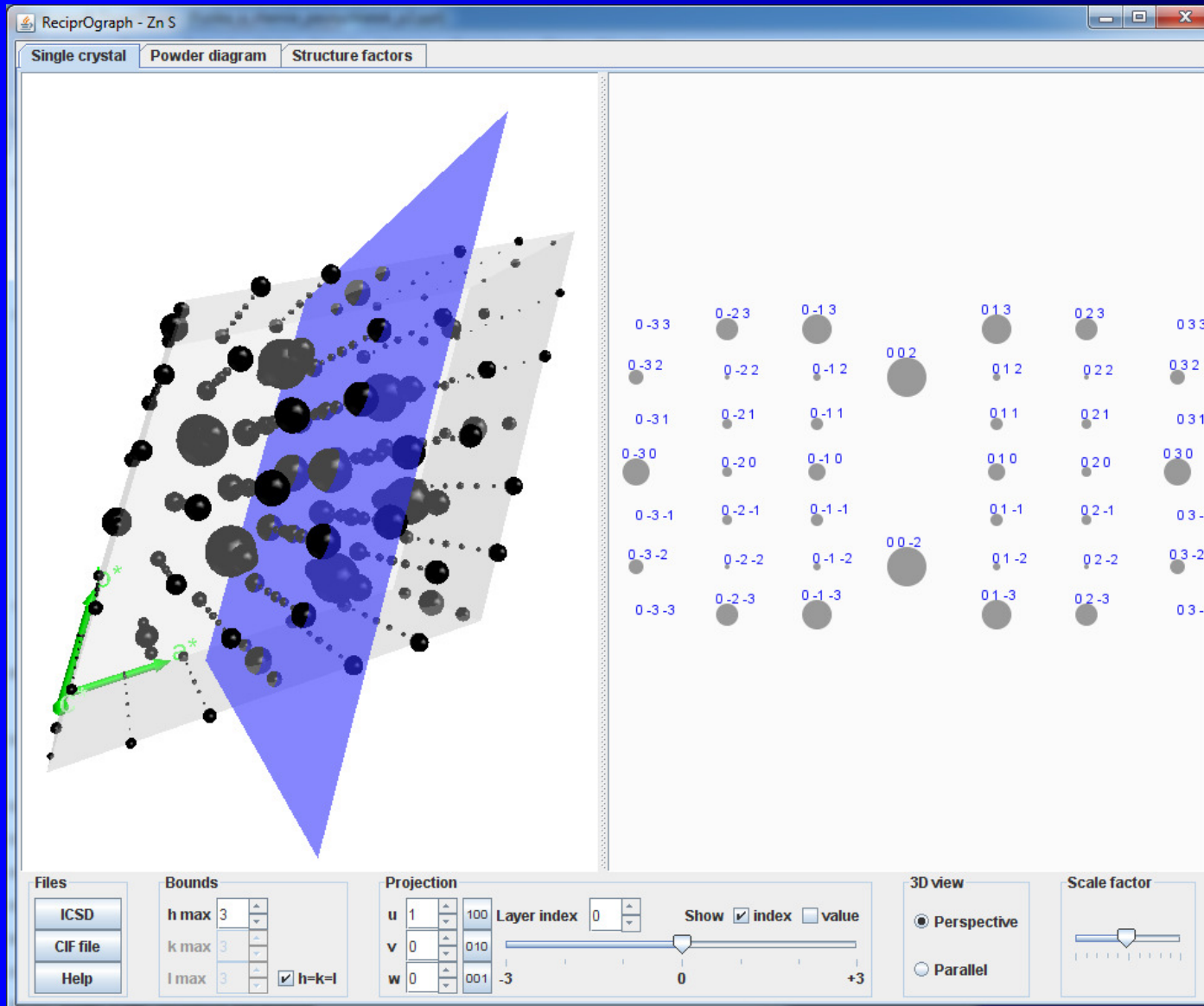
2θ	d=0.5*λ/sin(θ)	h,k,l	Q=h*h+k*k+l*l	a=sqr(Q*d*d)
			<b>Špatná indexace</b>	
28.453	3.1343	001	1	3.134331675
47.301	1.9201	011	2	2.715499522
56.124	1.6374	111	3	2.836072047
			<b>Správná indexace</b>	
28.453	3.1343	111	3	5.428821708
47.301	1.9201	220	8	5.430999045
56.124	1.6374	311	11	5.430664514

# Reciproká mřížka



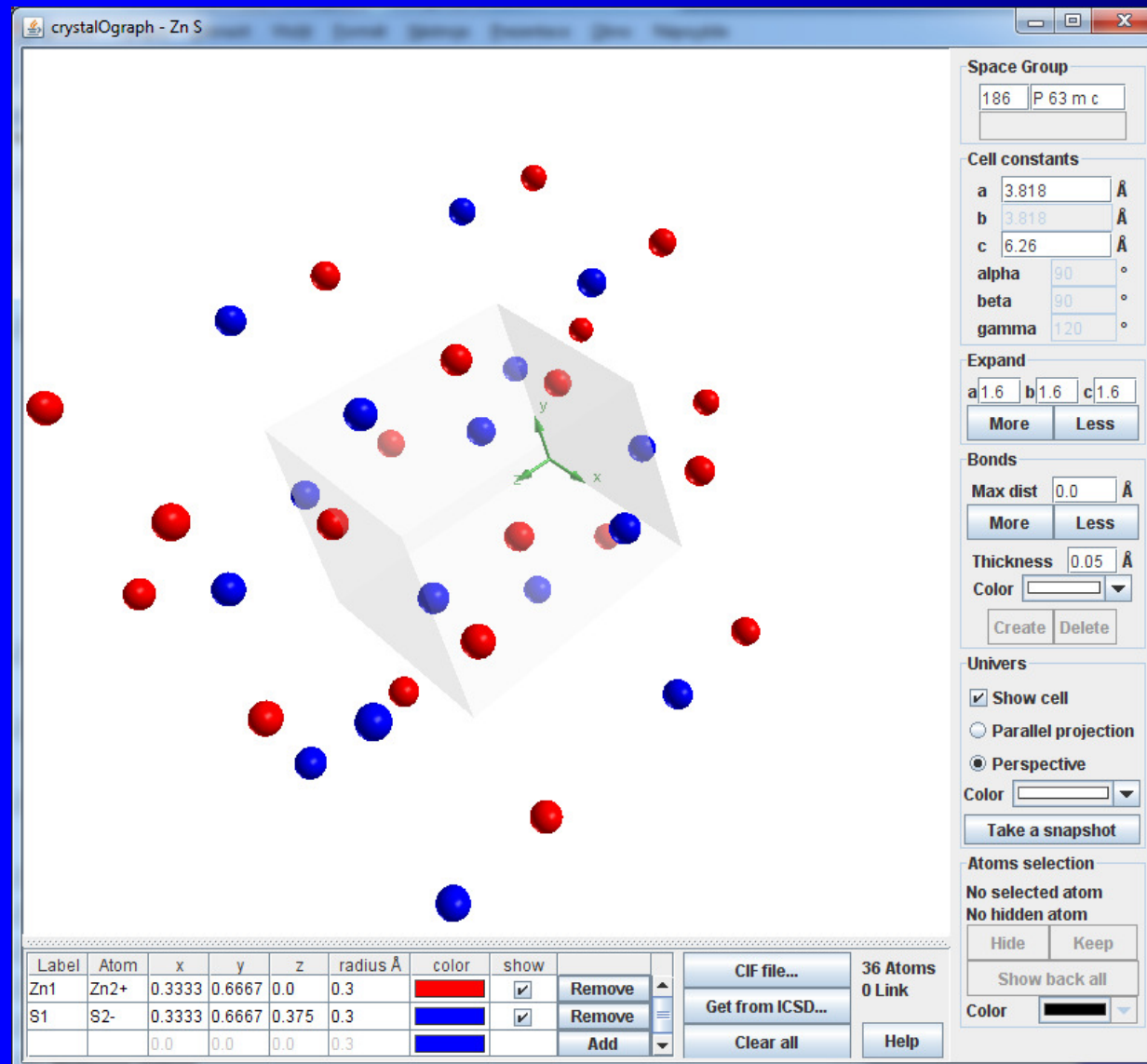


# Reciproká mřížka



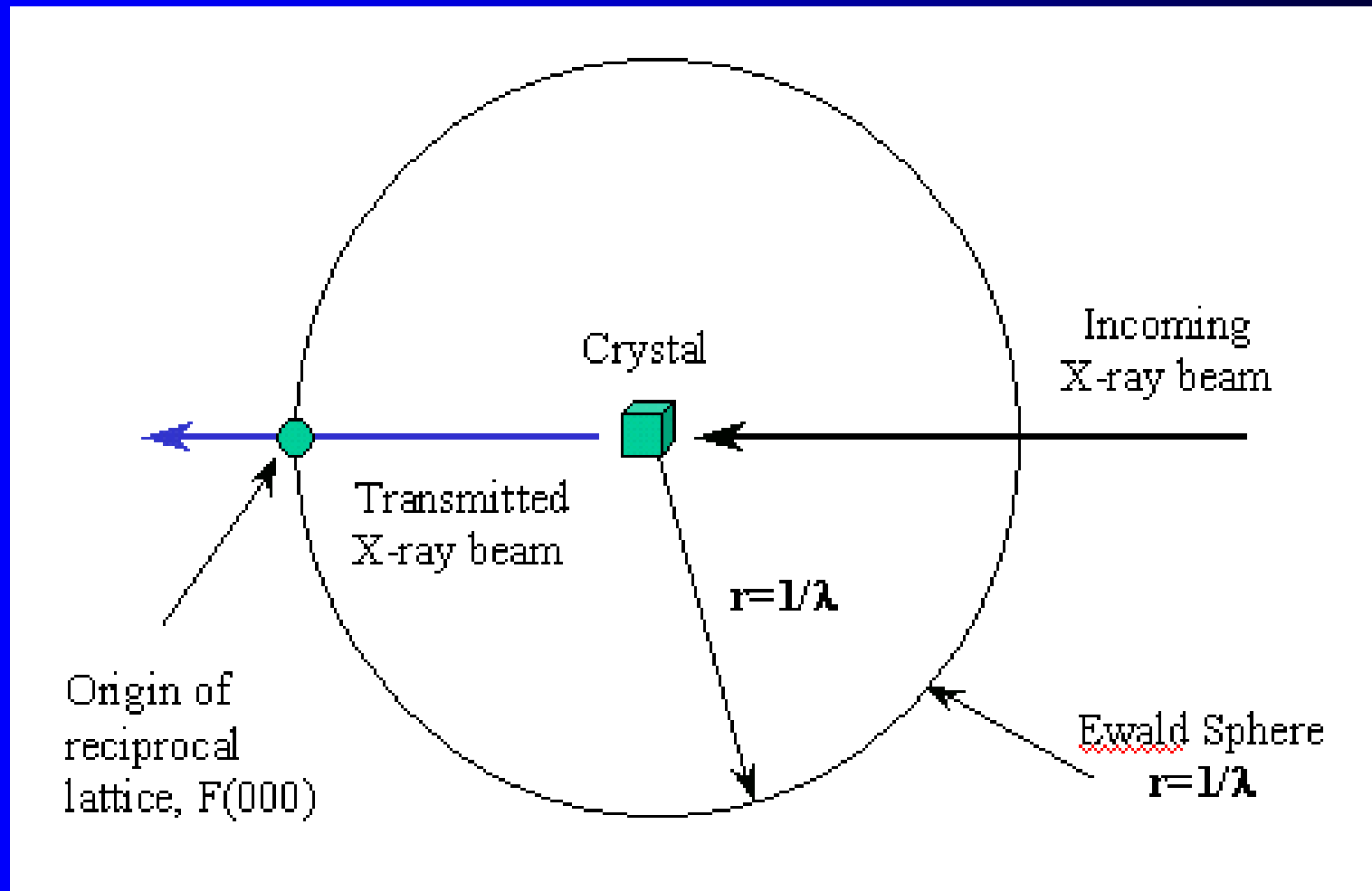
Simulace  
vážené  
reciproké  
mřížky  
hexagonální  
ZnS

# Reálná mřížka

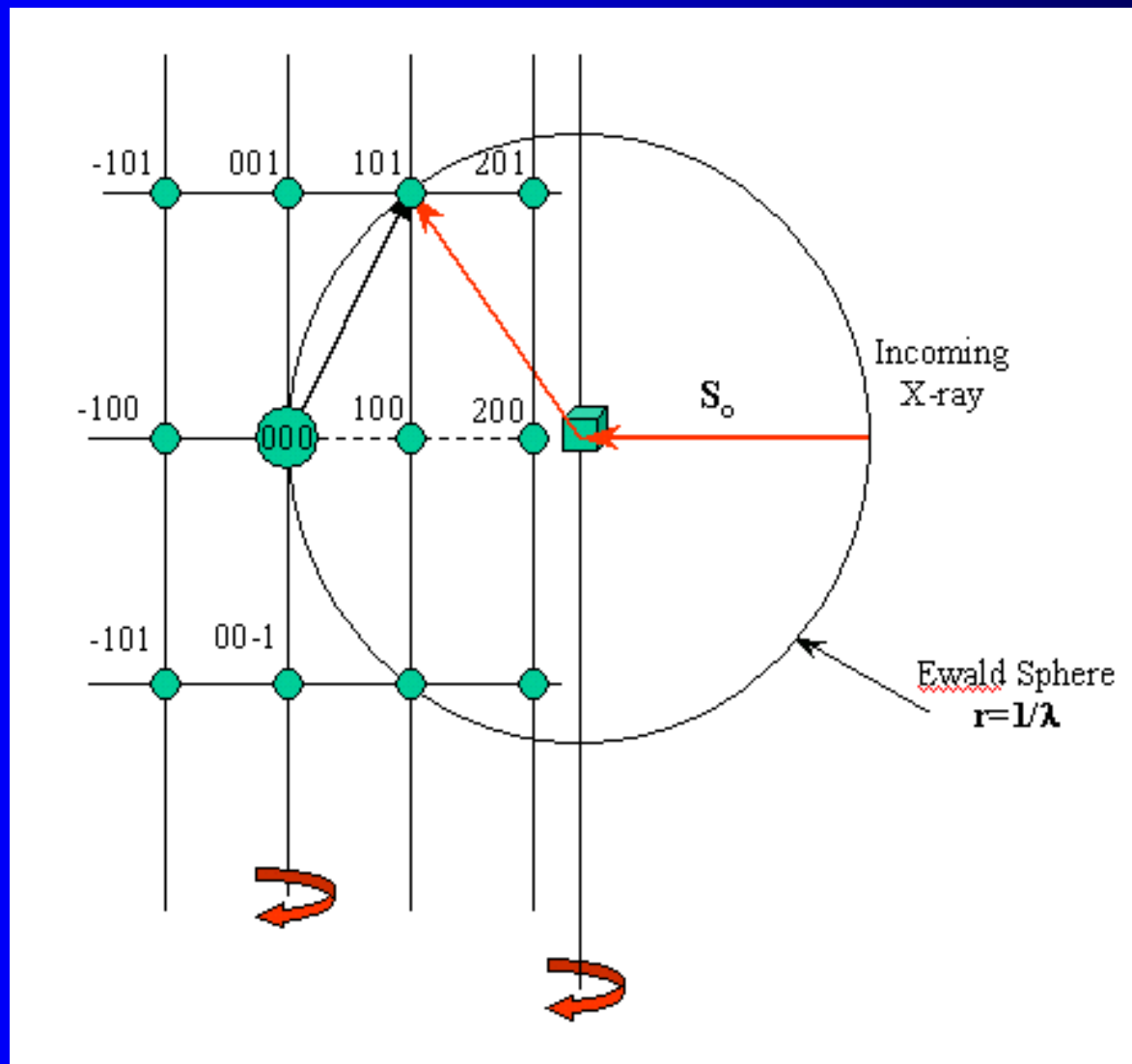


Simulace  
reálné  
mřížky  
hexagonální  
ZnS

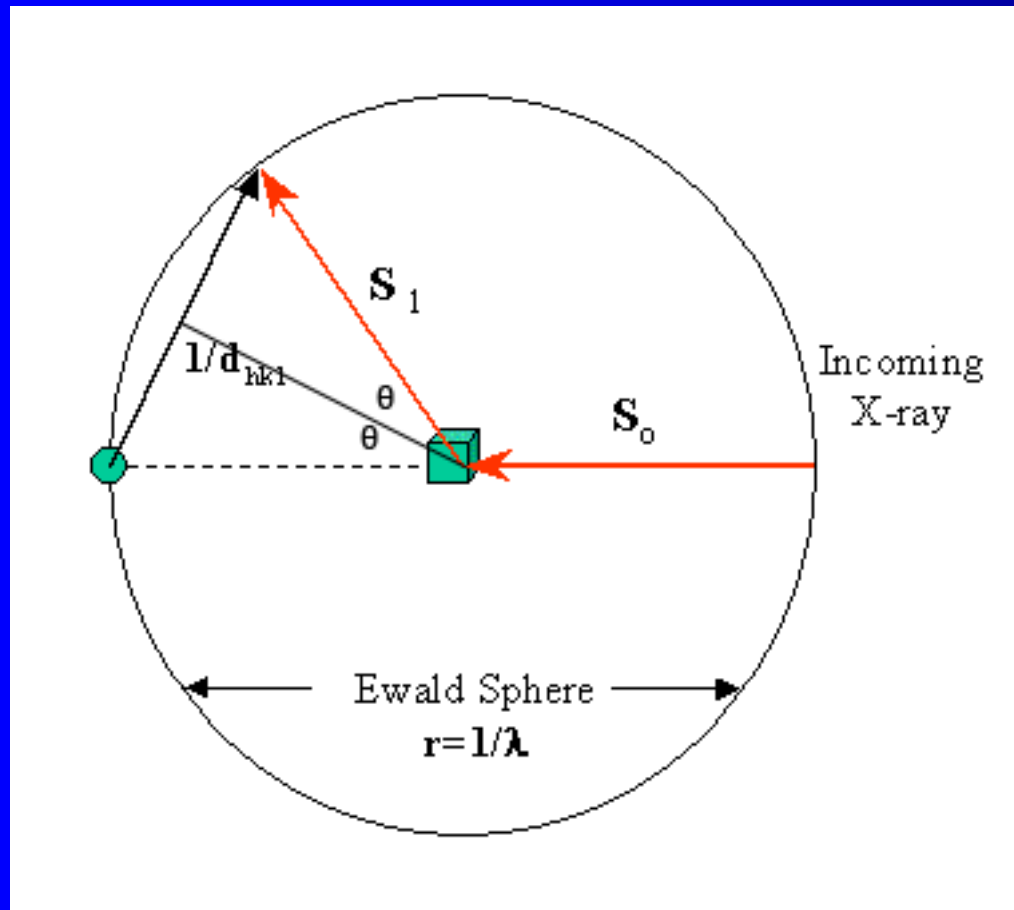
# Evaldova konstrukce - sféra



# Ewaldova konstrukce – reciproká mřížka



# Ewaldova konstrukce – Braggova rovnice

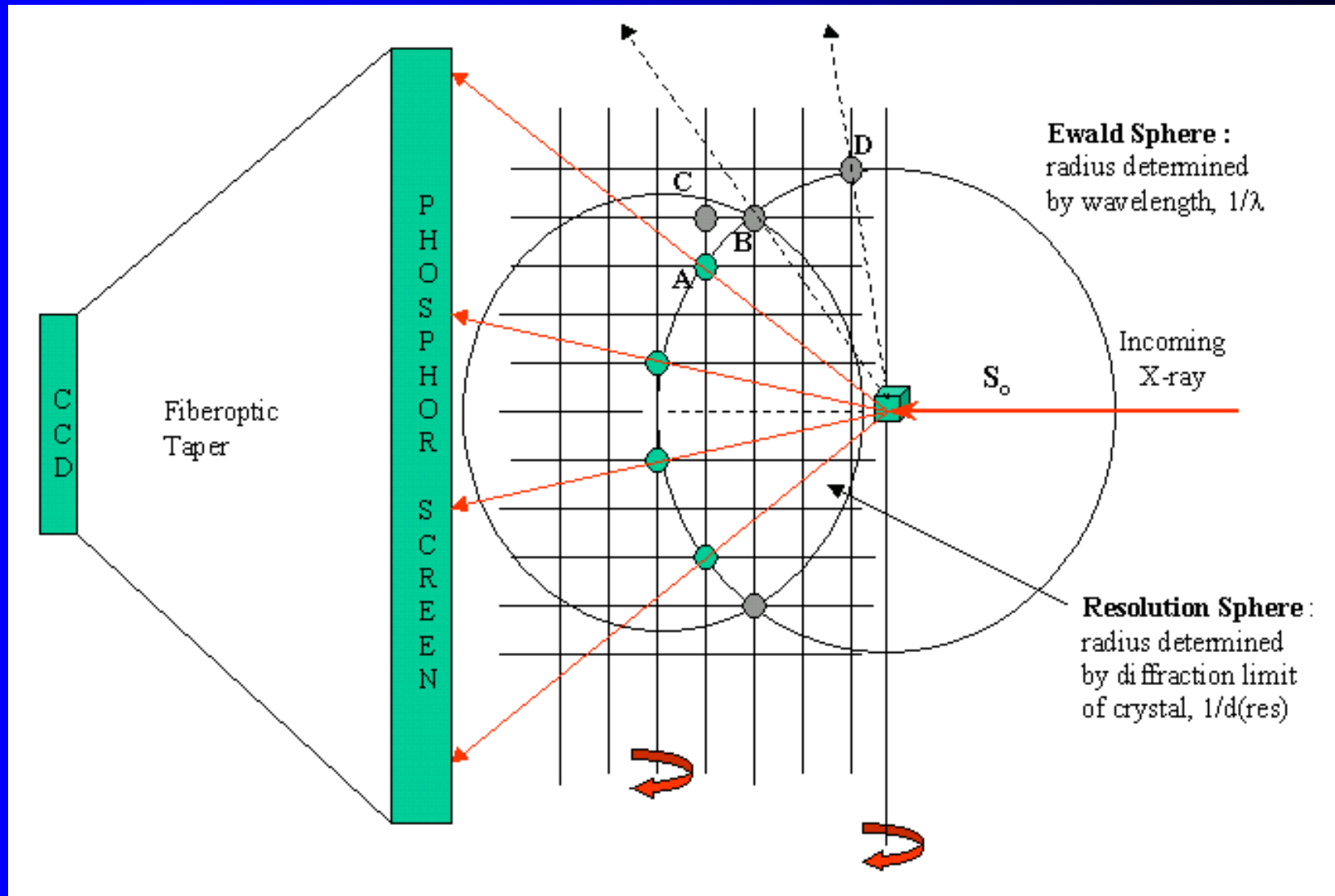


$$\sin(\theta) = (1/2d)/(1/\lambda)$$

$$\sin(\theta) = \lambda/2d$$

$$2d * \sin(\theta) = \lambda$$

# Ewaldova konstrukce - experiment



# Ukázka programu diffractOgram

The screenshot displays the diffractOgram software interface. The main window is titled "DiffractOgram" and features a 3D visualization of a crystal lattice and its reciprocal lattice. The crystal lattice is shown as a grid of blue spheres, and the reciprocal lattice is shown as a grid of blue dots. A red sphere represents the Ewald sphere, and a yellow circle represents the Debye-Scherrer camera. The diffraction pattern is shown as a grid of black dots on a white background.

The interface includes several control panels:

- Unit cell:** a (3.00 Å), b (4.00 Å), c (5.00 Å), alpha (90°), beta (90°), gamma (90°).
- Reciprocal lattice:** a\* (0.33 Å), b\* (0.25 Å), c\* (0.20 Å), alpha\* (90°), beta\* (90°), gamma\* (90°).
- Lattice:** h max (3), k max (3), l max (3). Buttons: More, Less.
- Parameters:** Omega (42°), Chi (0°), Phi (0°), Lambda (0.60 Å), Precession (0°). Buttons: Reset angles, u v w (0 1 0).
- Animation:** Omega, Chi, Phi, Sequential, Debye-Scherrer, Lambda, Laue, Precession, Angle (0°), Mask.
- Screen:** Size (10 x 10 cm), Distance (4 cm), Flat (selected), Cylindric, Persistent (checked). Buttons: Clear, Help.

# diffractOgram - Laueogram

**DiffractOgram** [min] [max] [close]

**Unit cell**

a	3.00 Å
b	4.00 Å
c	5.00 Å
alpha	90 °
beta	90 °
gamma	90 °

**Reciprocal lattice**

a*	0.33 Å
b*	0.25 Å
c*	0.20 Å
alpha*	90 °
beta*	90 °
gamma*	90 °

**Lattice**

h max	3
k max	3
l max	3

**Parameters**

Omega	42 °
Chi	0 °
Phi	0 °
Lambda	0.72 Å
Precession	0 °

**Animation**

Omega	Chi	Phi
Sequential	Debye-Scherrer	
0 ° - 360 °	Speed	
Lambda	Laue	
Precession	Angle 0 °	Mask

**Screen**

Size	10 x 10 cm
Distance	4 cm
<input checked="" type="radio"/> Flat	<input type="radio"/> Cylindric
<input checked="" type="checkbox"/> Persistent	

**Unit cell**

a	3.00 Å
b	4.00 Å
c	5.00 Å
alpha	90 °
beta	90 °
gamma	90 °

**Reciprocal lattice**

a*	0.33 Å
b*	0.25 Å
c*	0.20 Å
alpha*	90 °
beta*	90 °
gamma*	90 °

**Lattice**

h max	3
k max	3
l max	3

**Parameters**

Omega	42 °
Chi	0 °
Phi	0 °
Lambda	0.72 Å
Precession	0 °

**Animation**

Omega	Chi	Phi
Sequential	Debye-Scherrer	
0 ° - 360 °	Speed	
Lambda	Laue	
Precession	Angle 0 °	Mask

**Screen**

Size	10 x 10 cm
Distance	4 cm
<input checked="" type="radio"/> Flat	<input type="radio"/> Cylindric
<input checked="" type="checkbox"/> Persistent	

uvw 0 1 0



# diffractOgram - prášek

DiffractOgram

Unit cell

a	3.00 Å
b	4.00 Å
c	5.00 Å
alpha	90 °
beta	90 °
gamma	90 °

Reciprocal lattice

a*	0.33 Å
b*	0.25 Å
c*	0.20 Å
alpha*	90 °
beta*	90 °
gamma*	90 °

Lattice

h max	3
k max	3
l max	3

Parameters

Omega	77 °
Chi	52 °
Phi	-109 °
Lambda	0.72 Å
Precession	0 °

Animation

Omega	Chi	Phi
Sequential	Debye-Scherrer	
0 ° - 360 °	Speed	
Lambda	Laue	
Precession	Angle 0 °	Mask

Screen

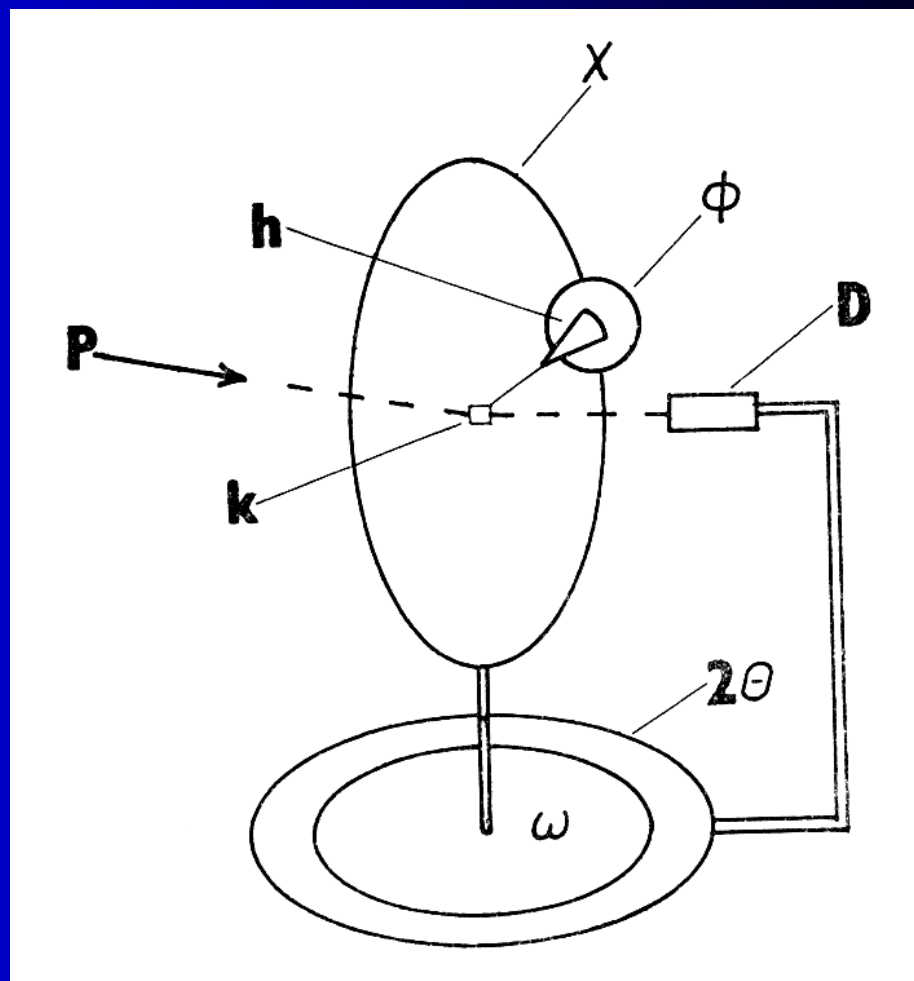
Size	10 x 10 cm
Distance	4 cm
<input checked="" type="radio"/> Flat	<input type="radio"/> Cylindric
<input checked="" type="checkbox"/> Persistent	
Clear	Help

uvw 0 1 0

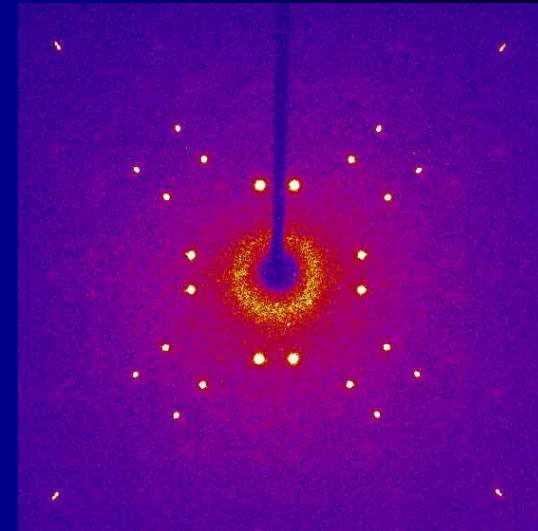
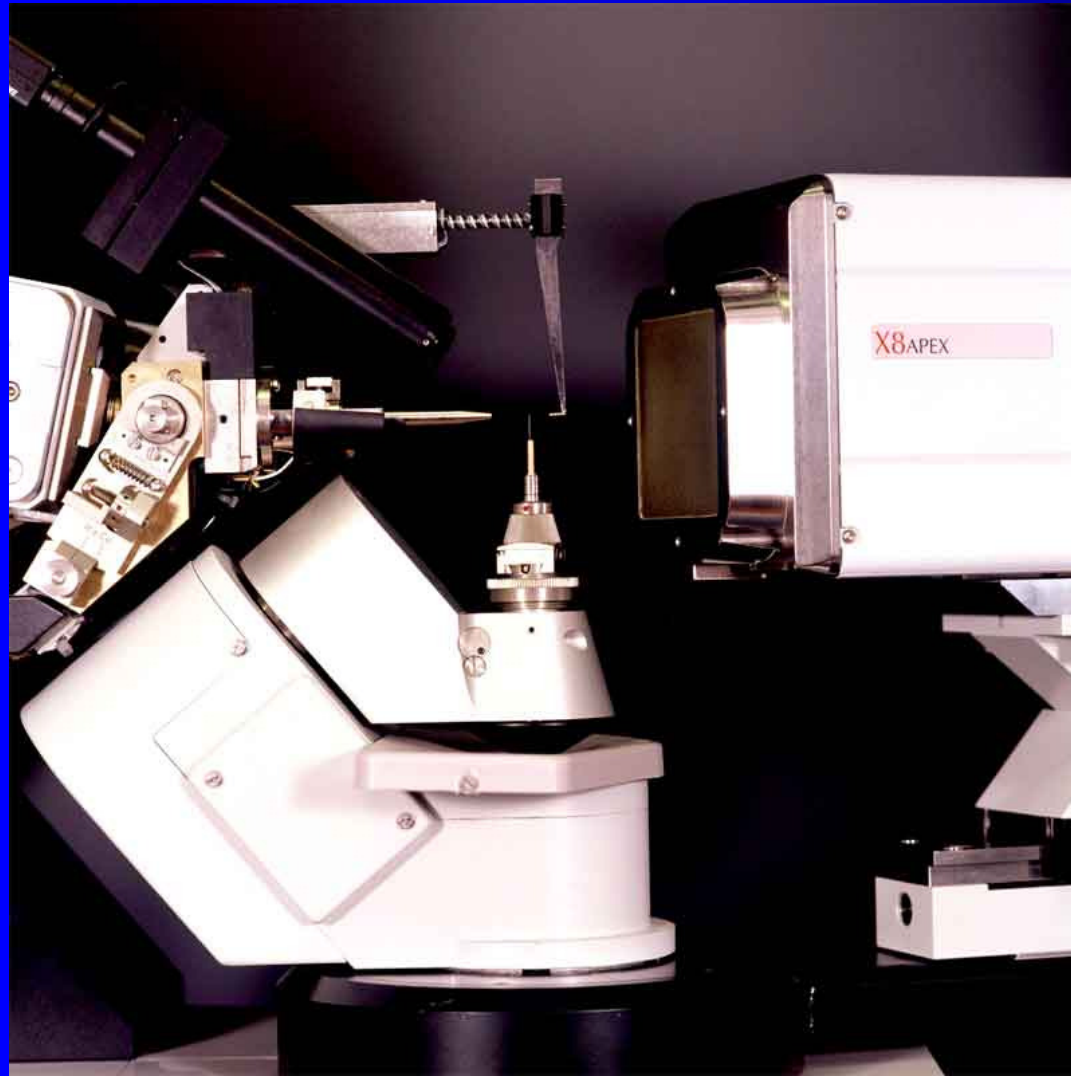
# Typy difrakčních experimentů

Název experimentu	Záření	Poznámky
Difrakce na monokrystalu	monochromatické	nutný monokrystal
Monokrystal – Laueho metoda	polychromatické	rychle více reflexí, těžká interpretace
Prášková difrakce	monochromatické	práškové vzorky, ztráta informace o pozici difrakce

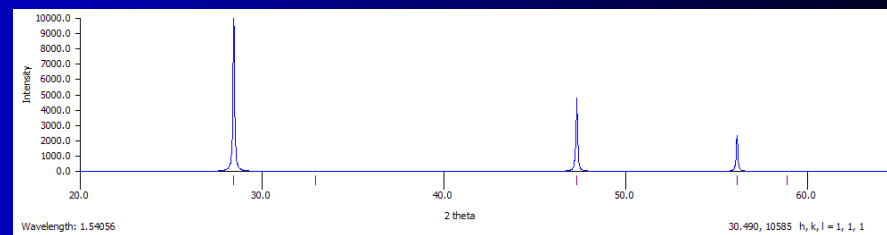
# Čtyřkruhový difraktometr



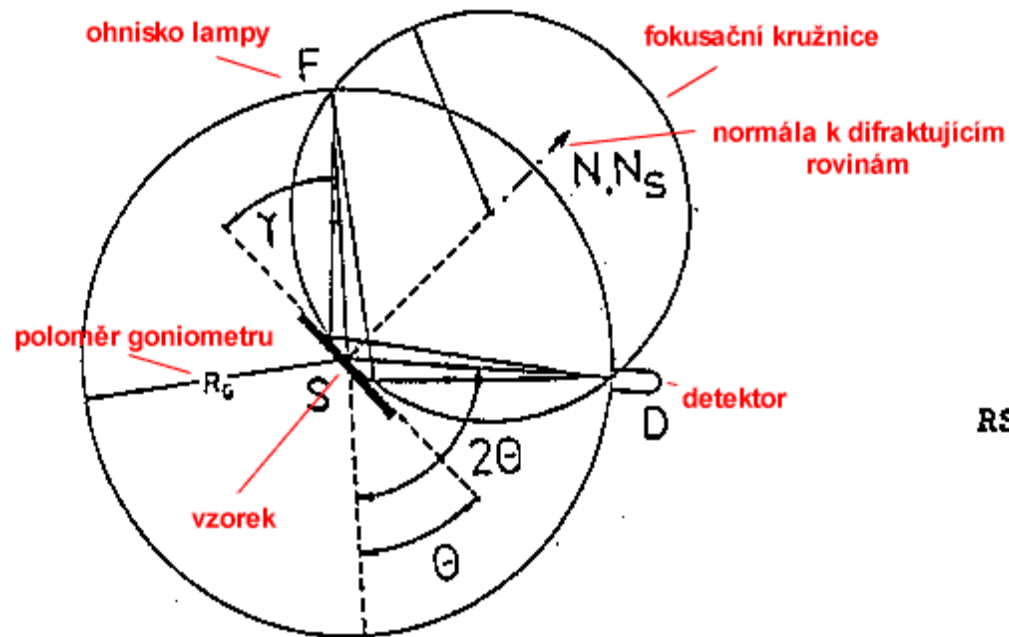
# Difraktometr s plošným detektorem



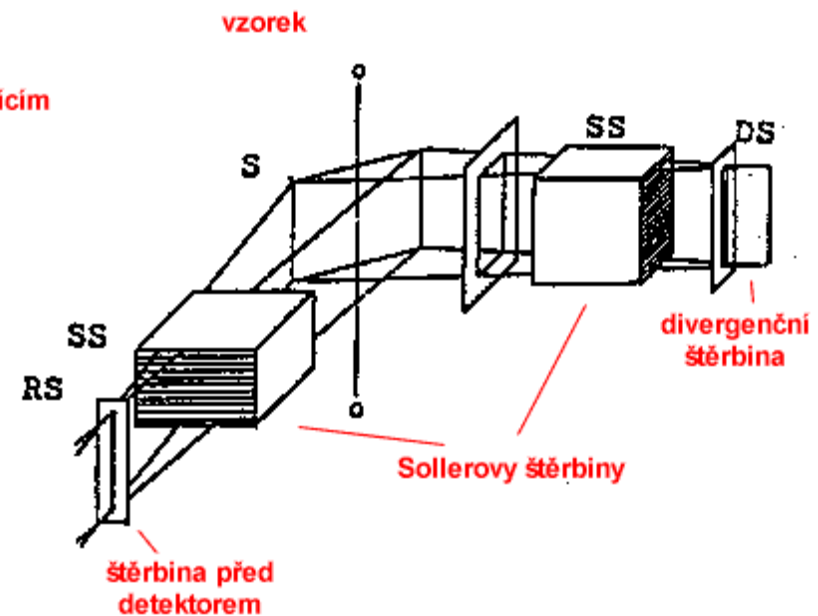
# Práškový difraktometr



# Práškový difraktometr Bragg-Brentano semifokusační geometrie



Schema Braggovy-Brentanovy geometrie



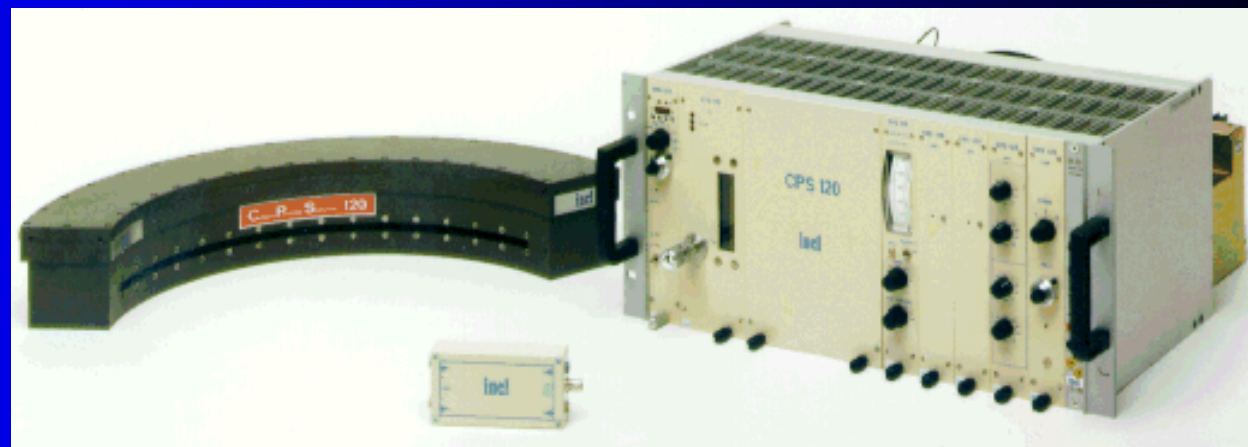
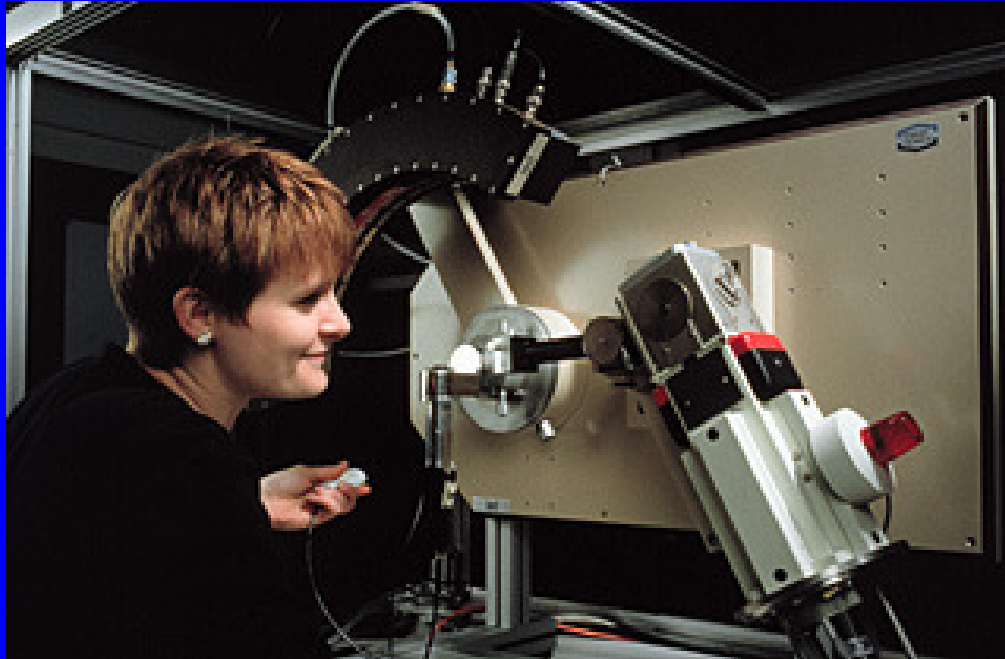
System štěrbin v BB geometrii

Výhody: Intenzita difrakce

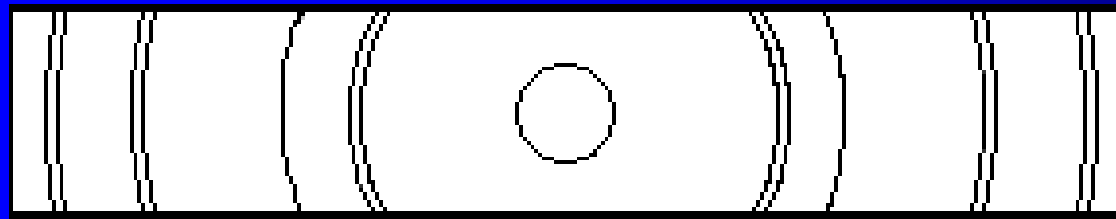
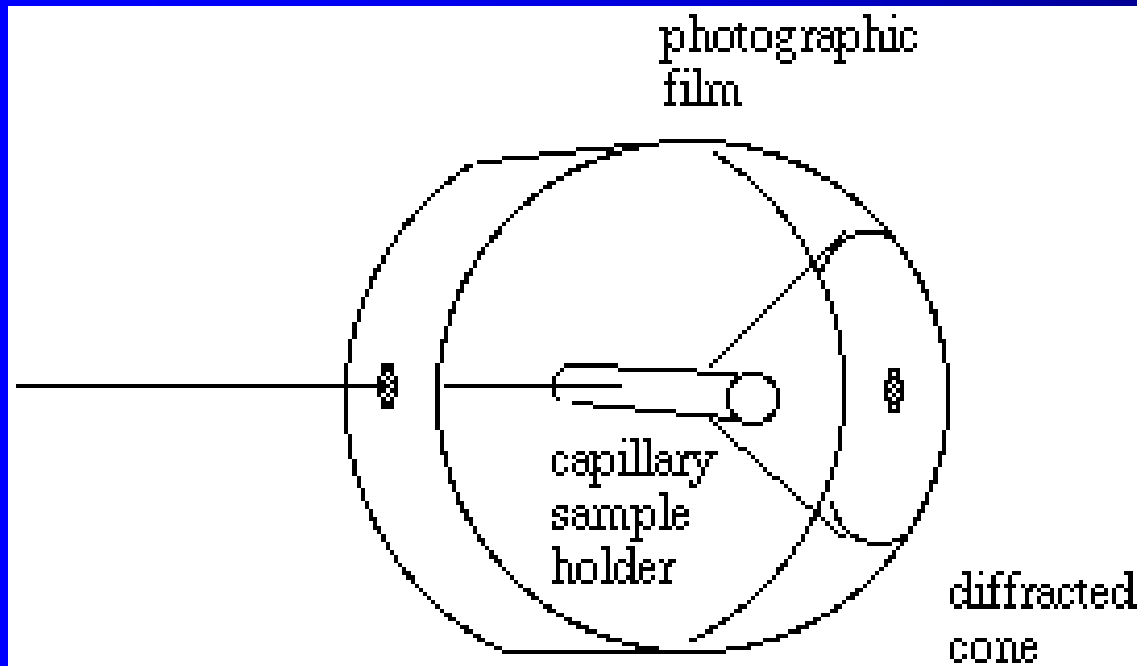
Nevýhody: Preferenční orientace

Vhodné pro rutinní laboratorní měření a identifikaci fází

# Práškový difraktometr s pozičně citlivým detektorem



# Debye-Scherrer geometrie



Vzorek je v kapiláře

Výhody:

-snížená preferenční orientace

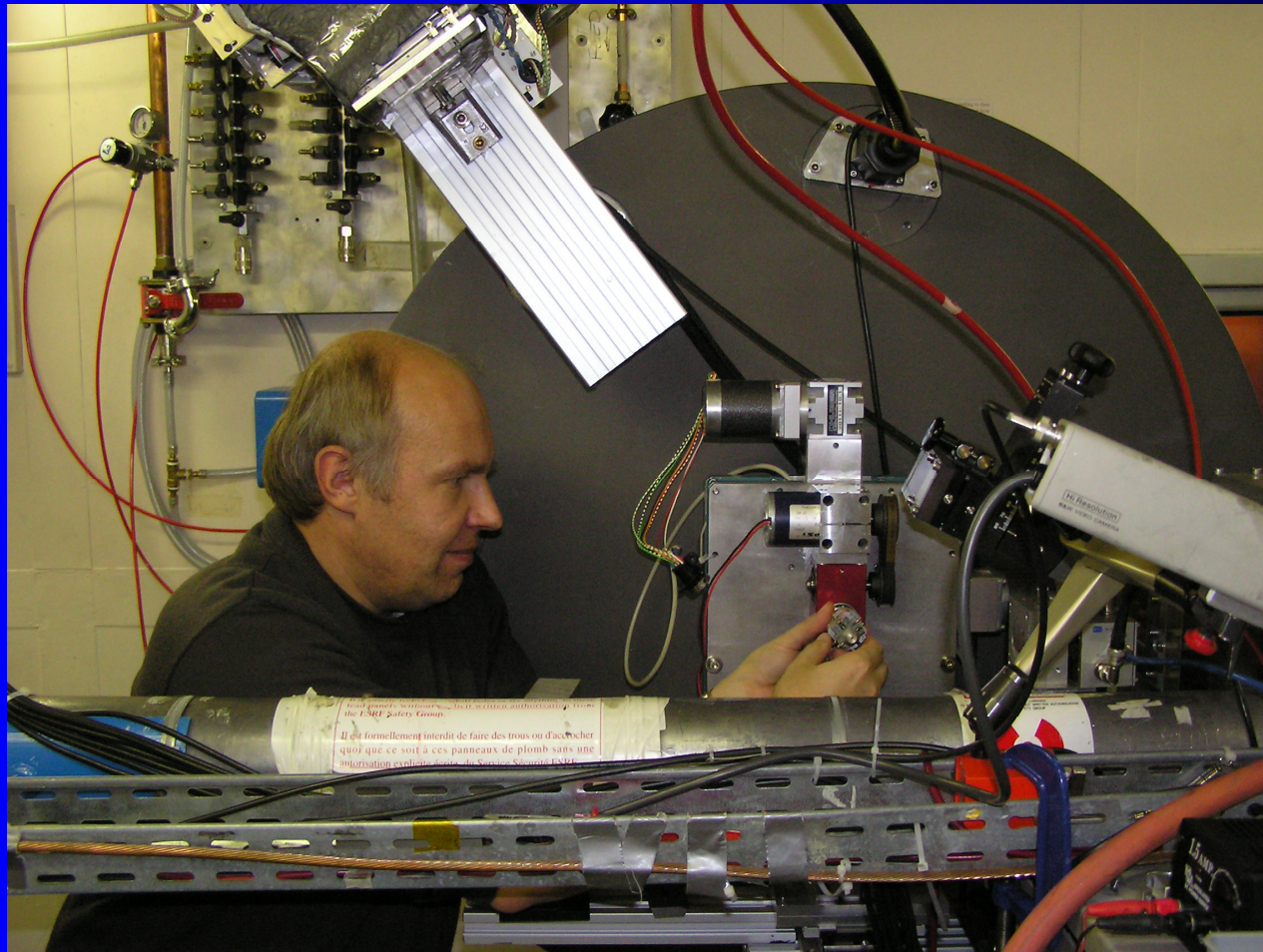
Nevýhody:

-nízká intenzita

Vhodné pro  
synchrotron a řešení  
struktury



# Debye-Scherer difraktometr



Difraktometr s Debye-Scherer geometrií na zdroji ESRF Grenobl