

# RTG difrakce X-Ray diffraction

Přednáška z  
Mineralogické krystalografie

# Charakter RTG záření

Rentgenové záření (RTG, X-ray) je krátkovlnný, vysoce energetický svazek elektromagnetického záření. RTG svazek si lze představit jako proud energetických částic – fotonů s energií  $E$ , nebo jako elektromagnetické pole popsatelné vlnovou délkou  $\lambda$ , frekvencí  $\nu$ .

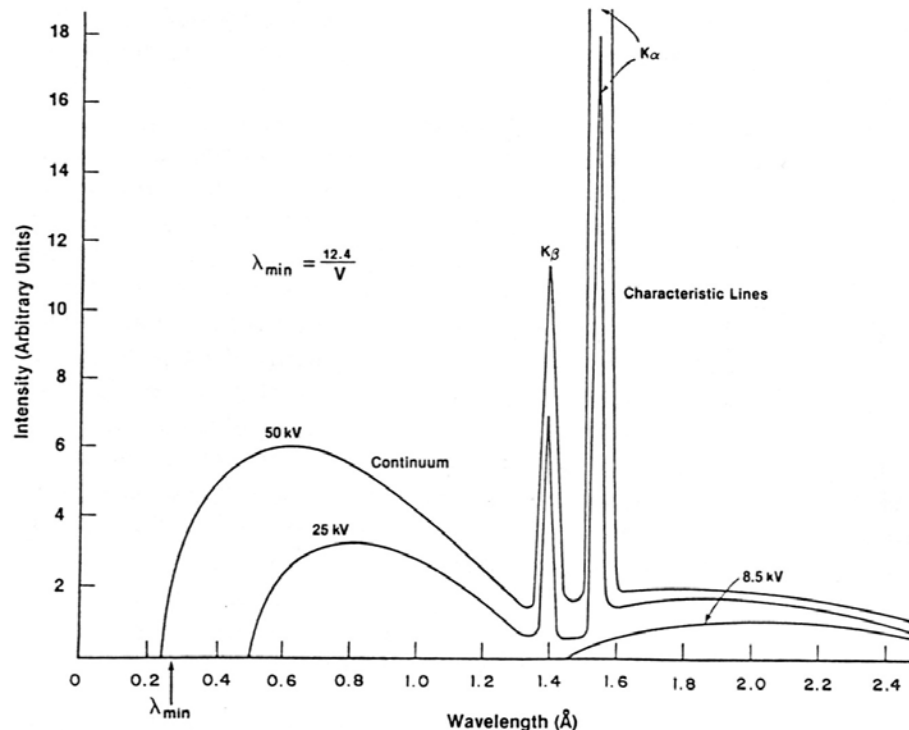
Vztah mezi energií a vlnovou délkou rtg záření je definován:  $E = hc/\lambda$

Po vložení odpovídajících hodnot dostaneme:  $E = 12,398/\lambda$ ,  
kdy energie  $E$  je v keV a vlnová délka  $\lambda$  v Å.

Za RTG oblast v elektromagnetickém spektru se považuje ta část, která leží mezi vlnovými délkami 0,1 a 100 Å ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ ). V krátkých vlnových délkách sousedí s oblastí  $\gamma$  záření a v dlouhých vlnových délkách s oblastí ultrafialového záření. Z energetického hlediska se jedná o oblast mezi 0,1 až 100 keV.

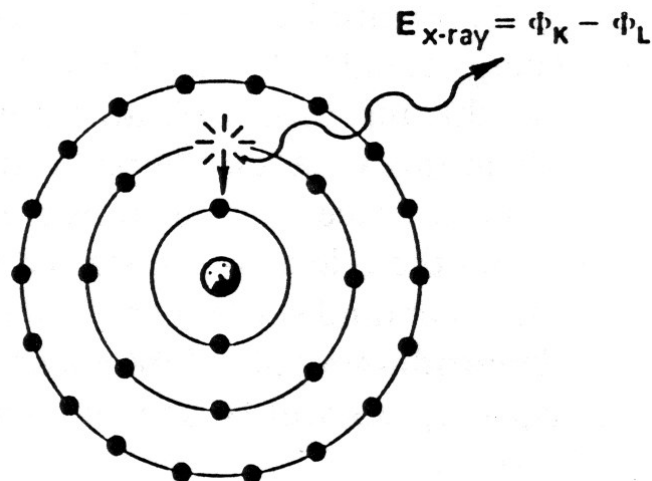
# Složky RTG záření

RTG spektrum je představováno širokým pásem nejrůznějších vlnových délek o různých intenzitách. Tento pás se označuje jako spojité (bílé, brzdné) RTG záření a je výsledkem brždění dopadajících elektronů elektrony cílového atomu. Charakteristické záření se skládá se z několika spektrálních linií s přesně definovanými vlnovými délkami, které odpovídají materiálu, z něhož je zhotovena anoda RTG lampy.



# Vznik RTG záření

RTG záření vzniká při dopadu elektronu s vysokou rychlostí na atomy určitého prvku. Na vnitřních energetických hladinách (zpravidla K a L) dojde k vyražení elektronu a k okamžitému zaplnění této vakance elektronem z vyšší energetické hladiny, což je nutně provázeno vyzářením energetického kvanta (RTG). Vzniklé elektromagnetické spektrum lze rozdělit na spojité a charakteristické. Nejintenzivnější v charakteristickém spektru jsou  $\alpha$  čáry (vznikají při přeskočení elektronu z hladiny L do K), méně intenzivní jsou pak  $\beta$  čáry (zpravidla komplikují difrakční experimenty). K "výrobě" RTG záření se na přístrojích používá RTG lampa s antikatodami zhotovenými nejčastěji z Cu, Co, Fe a W.

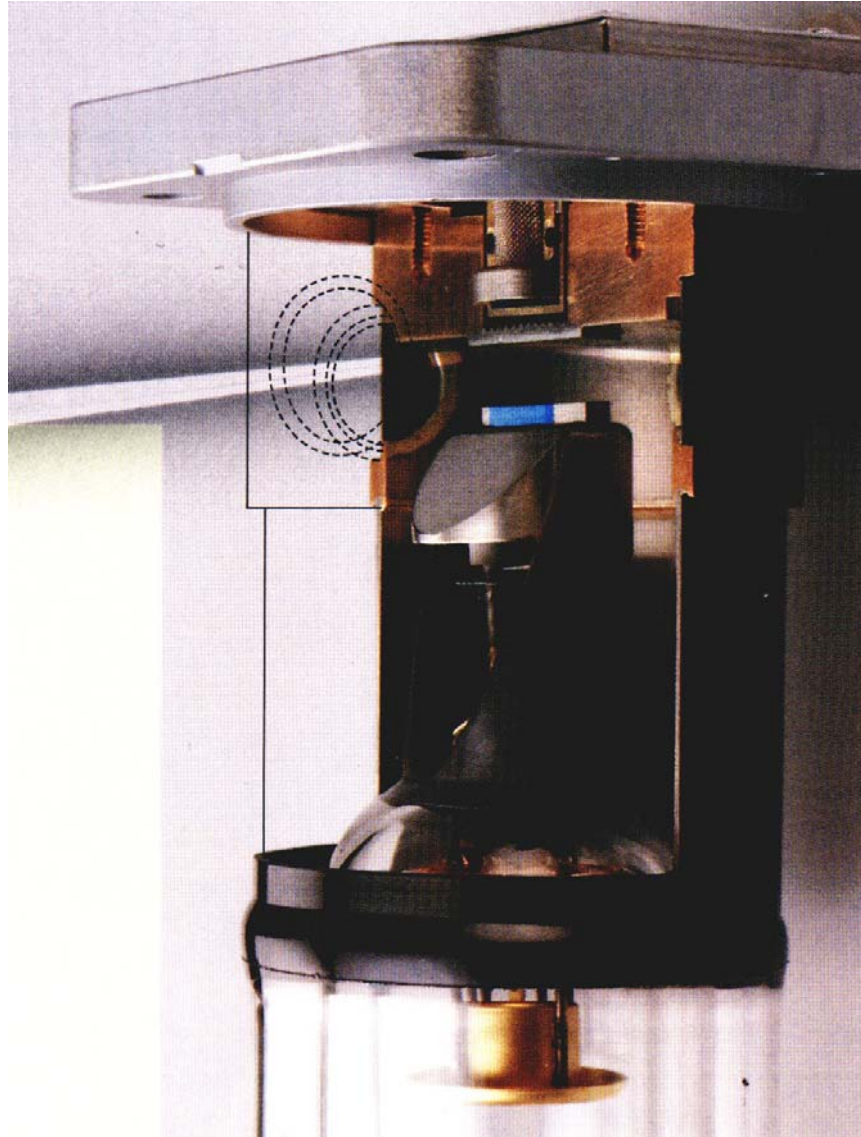


# Interakce RTG záření s hmotou

Jedná se o mnohostranný děj, jehož výsledkem může být procházející primární RTG svazek, modifikované RTG záření (přeměna na jiné formy energie) nebo rozptýlené záření. Při rozptylu záření vzniká záření sekundární.

Při dopadu RTG záření na krystal (představuje trojrozměrné periodicky pravidelné rozmístění atomů v prostoru) začnou elektrony v jeho dráze kmitat na stejné frekvenci, jako má dopadající svazek. Vibracemi se část energie RTG svazku pohltí a vzniká nový zdroj, emitující energii se stejnou frekvencí a vlnovou délkou. Obecně je tento jev destruktivní, ale existují speciální případy (záleží na směru dopadu RTG svazku do dané struktury), kdy dojde ke konstruktivní difrakci RTG svazku.

# Princip RTG lampy



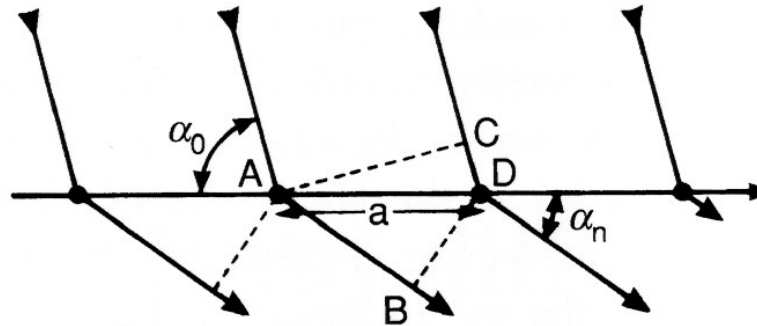
# Laueho podmínky RTG difrakce (Laueho analýza)

Vyjděme z krystalu, který obsahuje jeden atom a tento atom je rozptylovým centrem umístěným v mřížkovém uzlu. Obecná situace nastává, pokud se motiv skládá z více atomů s rozdílnou rozptylovou amplitudou a dráhovými rozdíly RTG svazku.

Předpokládejme ale krystal sestavený z řad atomů ve třech směrech: řada atomů s periodou identity  $a$  ve směru osy  $x$ , periodu identity  $b$  podél osy  $y$  a periodu identity  $c$  podél osy  $z$ .

Stanovme první podmínku pro konstruktivní interferenci RTG vln rozptýlených na řadě atomů podél osy  $x$ , což můžeme zjednodušit předpokladem, že se jedná o dráhový rozdíl mezi vlnami rozptýlenými na jednotlivých atomech v řadě.

# Laueho podmínky rtg difrakce



Pro konstruktivní interferenci musí být dráhový rozdíl (AB-CD) celočíselným násobkem vlnové délky:

$$(AB-CD) = a(\cos\alpha_n - \cos\alpha_0) = n_x \lambda,$$

kde  $\alpha_n$ ,  $\alpha_0$  jsou úhly mezi difraktovaným resp. dopadajícím RTG svazkem a osou  $x$  a  $n_x$  je celé číslo, resp. řád difrakce.

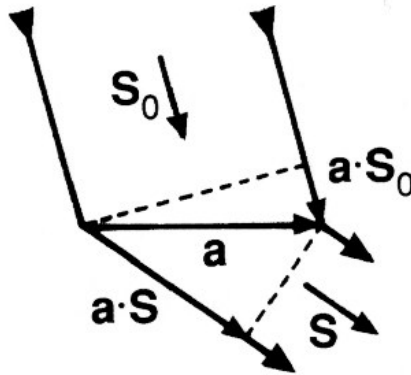
Vztah se označuje jako první Laueho rovnice.



# Laueho podmínky rtg difrakce

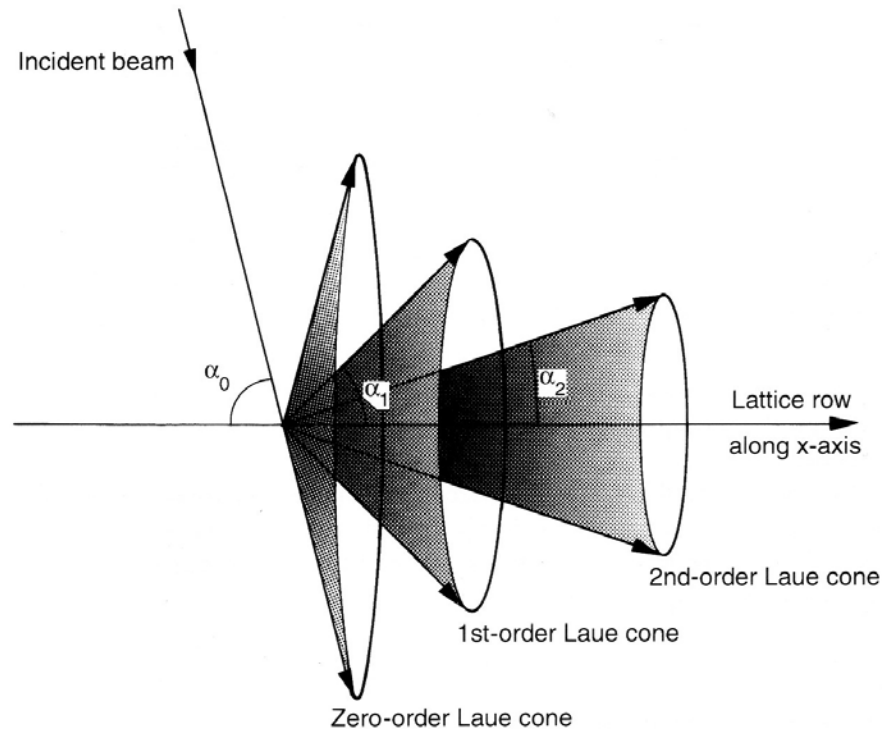
První Laueho rovnici můžeme vyjádřit i vektorově. Necht'  $\mathbf{s}$  a  $\mathbf{s}_0$  jsou jednotkové vektory ve směru difraktovaného a dopadajícího RTG svazku a  $\mathbf{a}$  je translační vektor mezi následnými mřížkovými body. Dráhový rozdíl  $a(\cos\alpha_n - \cos\alpha_0)$  může být reprezentován rozdílem skalárních součinů  $\mathbf{a}\cdot\mathbf{s} - \mathbf{a}\cdot\mathbf{s}_0 = \mathbf{a}\cdot(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)$ . První Laueho podmínku (rovnici) vyjádříme jako:

$$\mathbf{a}(\cos\alpha_n - \cos\alpha_0) = \mathbf{a}\cdot(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = n_x\lambda.$$



# Laueho podmínky rtg difrakce

Difraktovaný RTG svazek neleží jen v rovině atomů, ale difraktovaný svazek stejného řádu od daného atomu leží na povrchu kužele (tzv. Laueho kužel), jehož vrchol leží v difraktujícím atomu a vrcholový úhel je  $\alpha_n$ . Na obrázku jsou kužele s vrcholovými úhly  $\alpha_0$  (nultý řád,  $n_x=0$ ),  $\alpha_1$  (první řád,  $n_x=1$ ) a  $\alpha_2$  (druhý řád,  $n_x=2$ ). Je zřejmé, že existuje celý soubor takových kuželů s vrcholovým úhlem  $\alpha_n$  v intervalu  $0^\circ - 180^\circ$ .



# Laueho podmínky rtg difrakce

Podobnou analýzu můžeme opakovat pro atomu uspořádané ve směru osy  $y$  a dostaneme druhou Laueho rovnici:

$$\mathbf{b}(\cos\beta_n - \cos\beta_0) = \mathbf{b} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = n_y \lambda,$$

a pro atomy ve směru osy  $z$  pak třetí Laueho rovnici:

$$\mathbf{c}(\cos\gamma_n - \cos\gamma_0) = \mathbf{c} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = n_z \lambda,$$

kde úhly  $\beta_n$ ,  $\beta_0$ ,  $\gamma_n$ ,  $\gamma_0$  a celočíselné hodnoty  $n_y$  a  $n_z$  jsou definovány jako u první rovnice.

Tři Laueho difrakční podmínky zní:

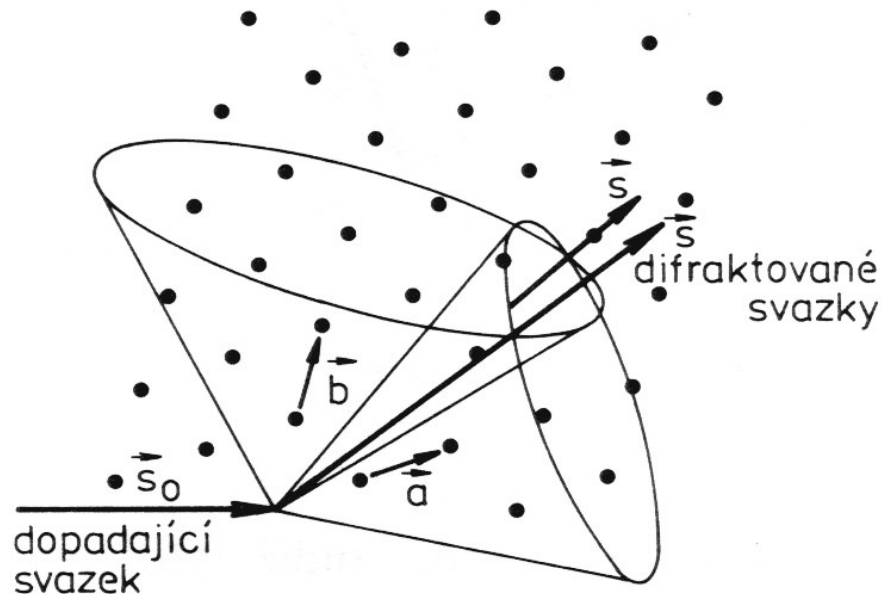
$$\mathbf{a}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = h\lambda$$

$$\mathbf{b}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = k\lambda$$

$$\mathbf{c}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = l\lambda$$

# Laueho podmínky rtg difrakce

Aby konstruktivní interference ze tří atomárních řad byla skutečností, musí být splněny zároveň tři Laueho rovnice. Lze to vyjádřit i geometrickou konstrukcí, kdy difraktující svazek existuje ve směrech tří Laueho kuželů, centrovaných podle os  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Každý difraktovaný svazek může být definován třemi celými čísly  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$ , která reprezentují řád difrakce na každé řadě atomů. Tato čísla odpovídají Laueho indexům  $h$ ,  $k$ ,  $l$  reflektující roviny krystalu.



# Mezirovinné vzdálenosti ve struktuře

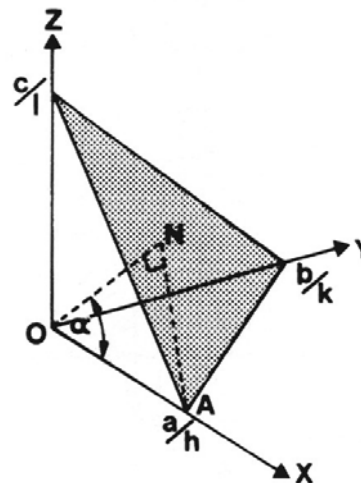
Výpočet mezirovinné vzdálenosti (značí se  $d$  vzdálenost nebo  $d_{hkl}$ ) je jednoduchá v ortogonálních souřadných osách. Předpokládejme první rovinu od počátku souboru rovin  $(hkl)$ . Ze stejného souboru rovin existuje jistě taková, která prochází přímo počátkem. Mezirovinná vzdálenost je potom prostě kolmice  $ON$  na soubor rovin a procházející počátkem. Úhel  $AON$  můžeme označit jako  $\alpha$  (úhel kolmice a osy  $x$ ), úhel  $ONA$  je  $90^\circ$ . Je zřejmé, že platí  $OA \cos\alpha = ON$  nebo  $(a/h) \cos\alpha = d_{hkl}$  nebo  $\cos\alpha = (h/a) d_{hkl}$ .

Úhly  $\beta$  a  $\gamma$  jsou úhly mezi  $ON$  a osami  $y$  resp.  $z$ . Platí:

$$\cos\beta = (k/b) d_{hkl}$$

a

$$\cos\gamma = (l/c) d_{hkl}$$



# Mezirovinné vzdálenosti ve struktuře

V ortogonální soustavě platí  $\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1$ , takže můžeme napsat:

$$(h/a)^2 d_{hkl}^2 + (k/b)^2 d_{hkl}^2 + (l/c)^2 d_{hkl}^2 = 1.$$

V kubické soustavě je  $a=b=c$  a proto:

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2.$$

Jelikož  $\cos\alpha$ ,  $\cos\beta$  a  $\cos\gamma$  jsou rovny vztahu viz. výše, budou poměry cosinů pro kubickou symetrii rovny poměrům Millerových indexů  $h:k:l$ .

Představa mřížkových rovin a mezirovinných vzdáleností je základem pro konstrukci reciproké mřížky a Braggova zákona

$$n\lambda = 2d \sin\Theta,$$

kde  $n$  je celé číslo,  $\lambda$  je vlnová délka,  $d_{hkl}$  je mezirovinná vzdálenost a  $\Theta$  je úhel dopadu/odrazu na mřížkové rovině.

# Laueho indexy

Je nezbytně nutné rozlišovat mezi mřížkovou rovinou a reflexní (difrakční) rovinou. Indexy mřížkové roviny jsou nesoudělná celá čísla, zatímco indexy reflexní (difrakční) roviny (difrakční indexy) mohou být čísla soudělnými. Někdy jsou označovány jako Laueho indexy a nedávají se do závorek. Vztah k Millerovým indexům mřížkových rovin je dobře vidět na příkladu.

Braggův zákon aplikovaný na mřížkovou rovinu (111):

$$\text{reflexe prvního řádu} \quad (n = 1) \quad 1\lambda = 2d_{111} \sin\Theta_1,$$

$$\text{reflexe druhého řádu} \quad (n = 2) \quad 2\lambda = 2d_{111} \sin\Theta_2, \text{ atd.}$$

# Laueho indexy

Řád reflexe můžeme ale napsat i na pravou stranu rovnice a dostaneme

$$1\lambda = 2(d_{111}/2) \sin\Theta_2.$$

Je vidět, že druhý řád reflexe od mřížkové roviny (111) s mezirovinnou vzdáleností  $d_{111}$  může být považován za první řád reflexe s poloviční mezirovinnou vzdáleností  $d_{111}/2$ . Aby se zabránilo záměně je tato rovina označena 222 a její  $d_{222} = d_{111}/2$ . Roviny 222 jsou fiktivní v tom ohledu, že pouze polovina z nich prochází mřížkovými body, ale mají velký význam pro hodnotu  $n$  v Braggově rovnici.

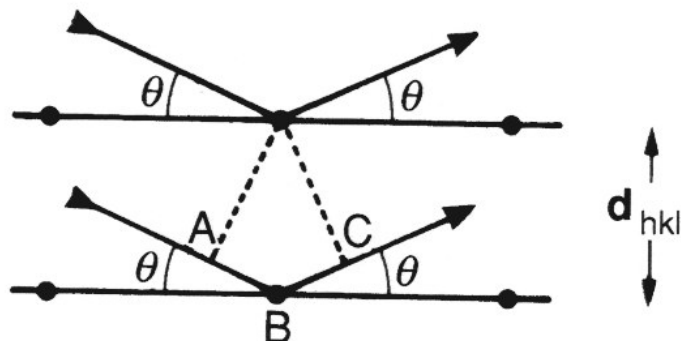
Zaměňování mřížkových rovin (se závorkami) a difrakčních rovin (bez závorek) může vést ke zmatku u centrovaných mřížek, kde např. reflexní rovina 200 kubické F mřížky existuje vedle mřížkové roviny (200), zatímco reflexní rovina 200 kubické P mřížky odpovídá druhému řádu reflexe na mřížkové rovině (100).



# Braggova analýza RTG difrakce - Braggův zákon

Laueho analýza chování difraktovaného RTG paprsku má velkou nevýhodu v tom, že pokud chceme stanovit směr difraktovaného svazku, musíme určit šest úhlů  $\alpha_n, \alpha_0, \beta_n, \beta_0, \gamma_n, \gamma_0$ , tři mřížkové parametry  $a, b, c$  a tři celá čísla  $n_x, n_y, n_z$ . W.L. Brag pojal difrakci jako odraz na krystalové ploše a vyjádřil vše v rovnici  $n\lambda = 2d_{hkl} \sin\Theta$ . Je zřetelné, že počet proměnných potřebných k určení směru difraktovaného svazku se snížil. Při odvození Braggova zákona vycházíme z jednoduché struktury s jedním atomem v každém mřížkovém uzlu.

# Braggův zákon



Dráhový rozdíl mezi vlnami rozptýlených atomy sousedních (hkl) mřížkových rovin s mezirovinnou vzdáleností  $d_{hkl}$  je dán:

$$(AB+BC) = (d_{hkl} \sin\Theta + d_{hkl} \sin\Theta) = 2 d_{hkl} \sin\Theta.$$

Odtud pro konstruktivní interferenci:  $n\lambda = 2d_{hkl} \sin\Theta$ ,

kde  $n$  je celé číslo (řád reflexe nebo difrakce). Aby mohla vzniknout difrakce 1. řádu musí být  $\lambda < 2d$  ( $\sin \Theta$  nemůže být větší než 1). Na určité osnově mřížkových rovin hkl může vzniknout jen tolik řádů difrakcí, kolik celých čísel  $n$  vyhovuje vztahu  $n\lambda < 2d$ .

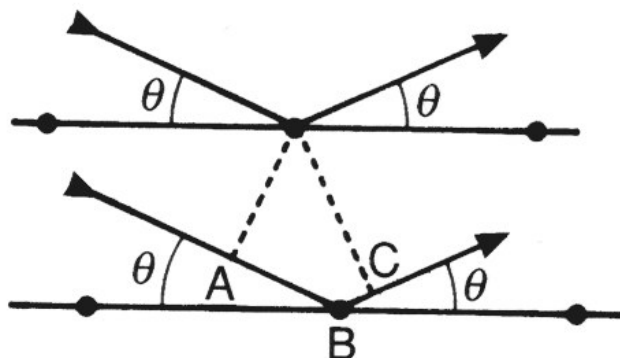
# Braggův zákon

Celé číslo  $n$  může být začleněno do symbolu mřížkové roviny:

$$\lambda = 2(d_{hkl}/n) \sin\Theta = 2d_{nh \ nk \ nl} \sin\Theta,$$

kde  $nh$ ,  $nk$  a  $nl$  jsou Laueho indexy reflektujících rovin s mezirovinnou vzdáleností  $d_{hkl}/n$ . Číslo  $n$  se nezapisuje odděleně, nýbrž je obecným faktorem v Laueho indexech. Třetí řád mřížkové reflexe na rovině (111) je reprezentován jako první řád reflexe na rovině 333 a rovina 333 má 1/3 mezirovinnou vzdálenost roviny (111).

# Braggův zákon



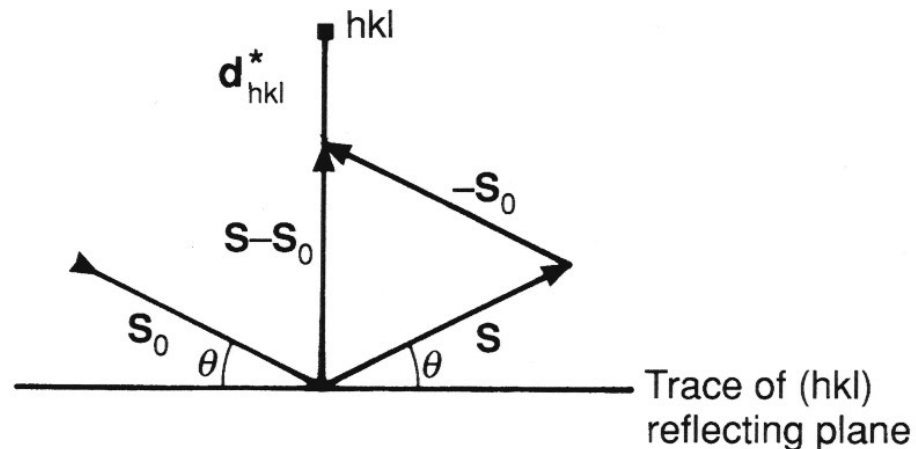
Obrázek ukazuje obecný případ, kdy síť atomů není pravoúhlá a vzdálenost AB není shodná s BC. Nicméně součet obou drah ( $AB+BC$ ) musí být roven  $2d_{hkl}\sin\Theta$ . Braggův zákon je aplikovatelný bez ohledu na pozici atomu v rovině; je nutno brát ohled pouze na mezirovinnou vzdálenost. Dráhový rozdíl mezi vlnami rozptýlených na atomech stejné roviny je nula - všechny vlny rozptýlené na stejné rovině interferují konstruktivně. To platí pouze v případě, kdy úhel dopadu na rovinu je roven úhlu odrazu. Poznamenejme, že Braggův zákon je dvojdimenzionální - v jedné rovině leží dopadající a difraktovaný svazek a normály reflektujících rovin.

# Braggův zákon - vektorově

Braggův zákon lze vyjádřit i vektorově. Označme  $\mathbf{s}$ ,  $\mathbf{s}_0$  jednotkové vektory ve směru dopadajícího a difraktovaného svazku, potom vektor  $\mathbf{s} - \mathbf{s}_0$  je rovnoběžný s  $\mathbf{d}_{hkl}^*$  reciprokým mřížkovým vektorem reflektující roviny. Srovnáním modulů tohoto vektoru  $|\mathbf{s} - \mathbf{s}_0| = 2\sin\Theta$  a  $|\mathbf{d}_{hkl}^*| = 1/d_{hkl}$  je vidět, že jejich poměrem je  $\lambda$ . Braggův zákon můžeme zapsat:

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

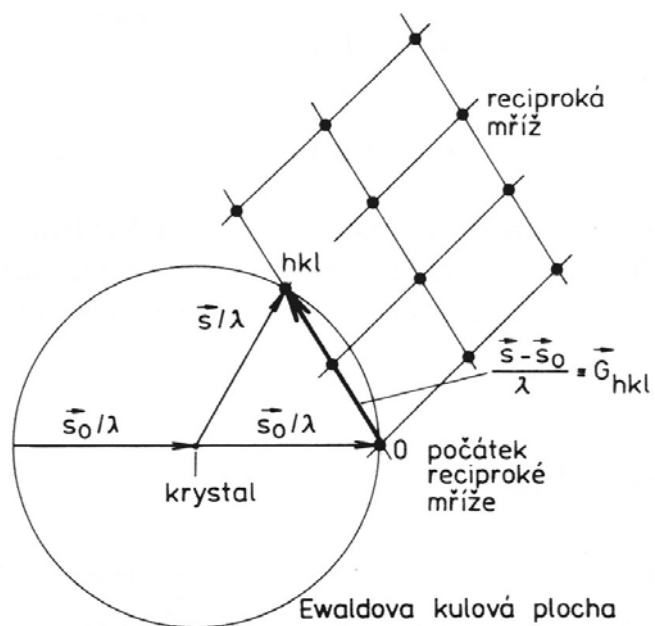
Konstruktivní interference vznikne (je splněna Braggova rovnice), pokud vektor  $\mathbf{s} - \mathbf{s}_0/\lambda$  souhlasí s vektorem  $\mathbf{d}_{hkl}^*$  reflektující roviny.



# Ewaldova konstrukce

Ewaldova konstrukce je geometrickým vyjádřením Braggova zákona, která zahrnuje recipročnou mřížku a „reflexní kouli“. Při konstrukci postupujeme v těchto krocích:

- Krystal umístíme do středu kulové plochy o poloměru  $1/\lambda$ .
- Do bodu 0, kde primární svazek vychází z této kulové plochy, umístíme počátek recipročné mřížky krystalu.
- Leží-li nějaký mřížový bod  $hkl$  recipročné mřížky na této Ewaldově kulové ploše (reflexní kouli), jsou splněny Laueho difrakční podmínky pro danou osnovu rovin ( $hkl$ ). Difrakovaný svazek prochází tímto bodem recipročné mřížky (bod leží na konci vektoru  $\mathbf{G}_{hkl}$ ). Difrakční obraz je vlastně zobrazením recipročné mřížky krystalu.

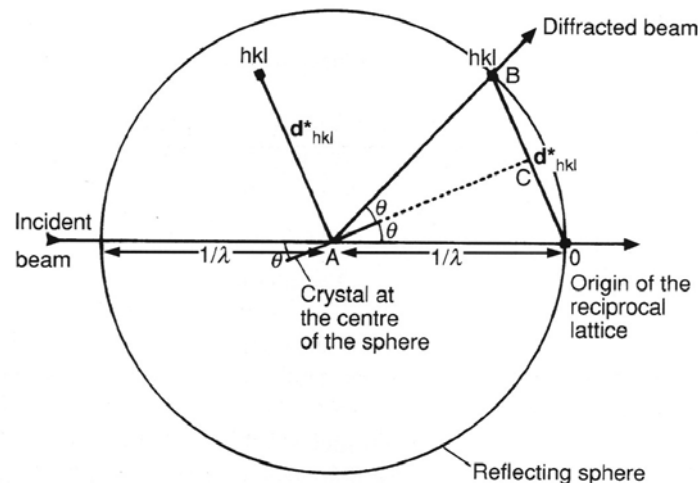


# Ewaldova konstrukce

Předpokládejme krystal s reflektující rovinou (hkl) při daném Braggově úhlu. Vektor reciproké mřížky  $\mathbf{d}_{hkl}^*$  je zobrazen na nákresu. Nyní nakreslíme Ewaldovu kulovou plochu s poloměrem  $1/\lambda$ , kdy středem je krystal. Jelikož je splněna Braggova rovnice, je vektor  $\mathbf{OB}$  (vychází z bodu na kouli, kde ji opouští dopadající svazek) shodný s vektorem  $\mathbf{d}_{hkl}^*$ . Z trojúhelníku AOC platí:

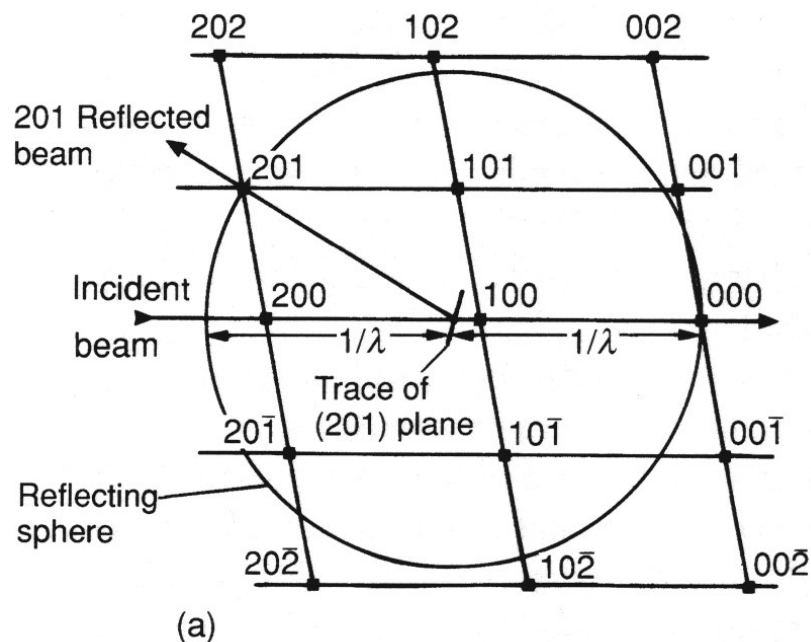
$$|\mathbf{OC}| = (1/\lambda) \sin\Theta = 1/2 d_{hkl}^*, \text{ tzn. } \lambda = 2d_{hkl}^* \sin\Theta.$$

Pokud je počátek reciproké mřížky posunut z počátku do bodu, kde primární svazek opouští Ewaldovu kulovou plochu, potom  $\mathbf{OB} = \mathbf{d}_{hkl}^*$  a Braggova rovnice odpovídá stavu, kdy bod reciproké mřížky reflektující roviny (hkl) leží na Ewaldově kružnici. Směr difraktovaného svazku je definován vektorem  $\mathbf{AB}$ , tedy linií ze středu koule do bodu na kouli, kde je protínána mřížkovým bodem reciproké mříže  $\mathbf{d}_{hkl}^*$ . Vyjádřeno opačně, pokud uzlový bod reciproké mříže neleží na Ewaldově kouli, nedojde na této rovině k difrakci.



# Ewaldova konstrukce

Příklad podle obrázku ukazuje část reciproké mřížky monoklinického krystalu kolmé k vektoru  $\mathbf{b}^*$  (tj. ose  $y$ ). Všechny reciproké mřížkové body v této sekci mají index  $h0l$ . Dopadající RTG paprsek je orientován ve směru  $\mathbf{a}^*$ . Střed reflexní koule je vzdálen o  $1/\lambda$  od počátku reciproké mřížky ve směru primárního svazku. Na Ewaldově kulové ploše leží bod 201 reciproké mřížky, tedy rovina (201) splňuje Braggův zákon. Kromě této část reciproké mřížky ale je nutné uvažovat i o částech nad a pod touto rovinou.

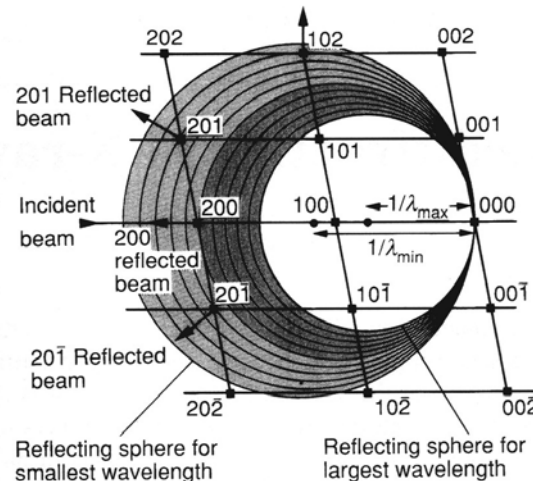
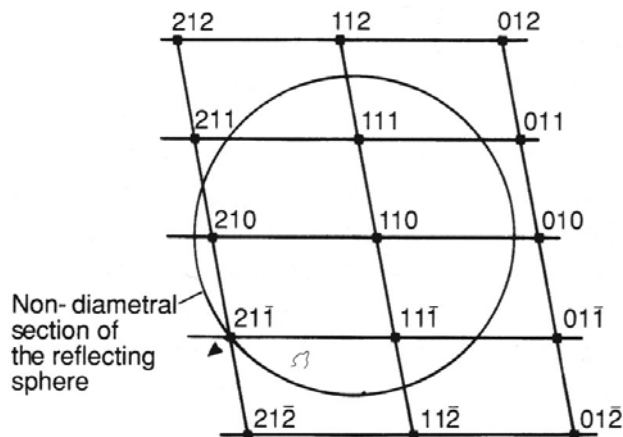




# Evaldova konstrukce

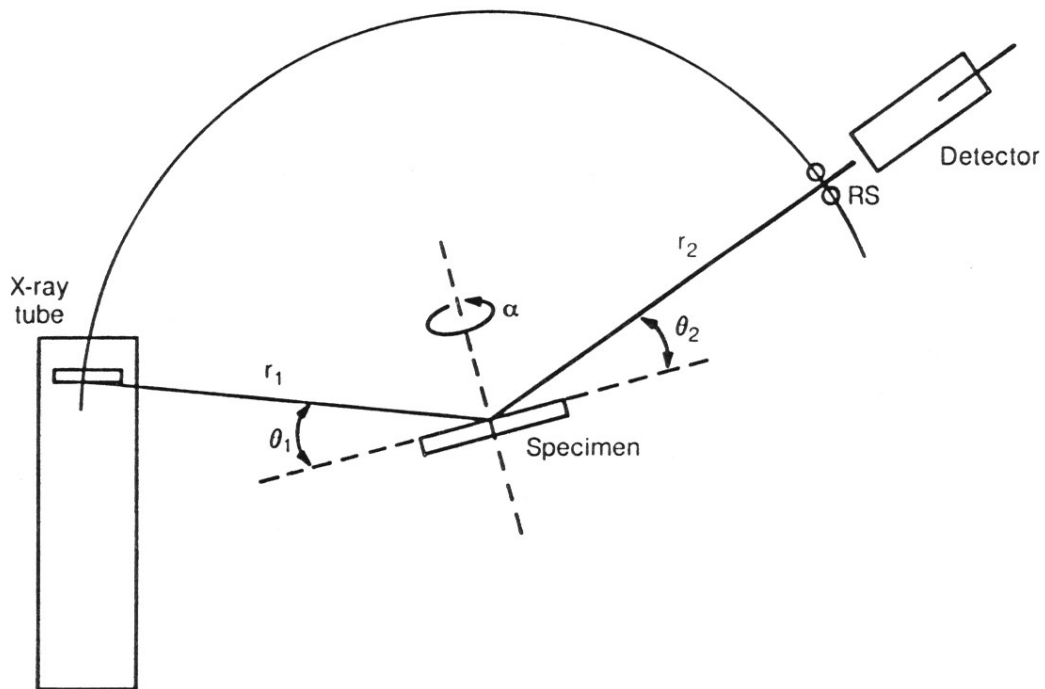
Na obrázku je zobrazena vrstva reciproké mřížky s indexy  $h1l$ , na Evaldově kouli leží bod  $(21-1)$  a tato rovina splňuje podmínky pro difrakci. Celou konstrukci můžeme rozšířit na sekce  $h2l$ ,  $h3l$  resp.  $h-1l$ ,  $h-2l$  atd. Čím dále jsou jednotlivé mřížkové sekce od počátku, tím menší je část reflexní koule, kterou vytínají.

Relativní velikost reciproké mřížky a poloměr reflexní koule způsobují, že pouze jeden reciprokový bod v každé sekci leží na kouli. Pokud zvětšíme poloměr Evaldovy koule (kratší vlnová délka) nebude na kouli ležet žádný bod reciproké mřížky a žádná strukturní rovina nebude difraktovat. Pokud poloměr koule budeme měnit souvisle, budou difraktovat další roviny, jejichž body reciproké mřížky se budou postupně dostávat na kulovou plochu. To je základem Laueho geometrie, kdy je použito spojité rtg záření.



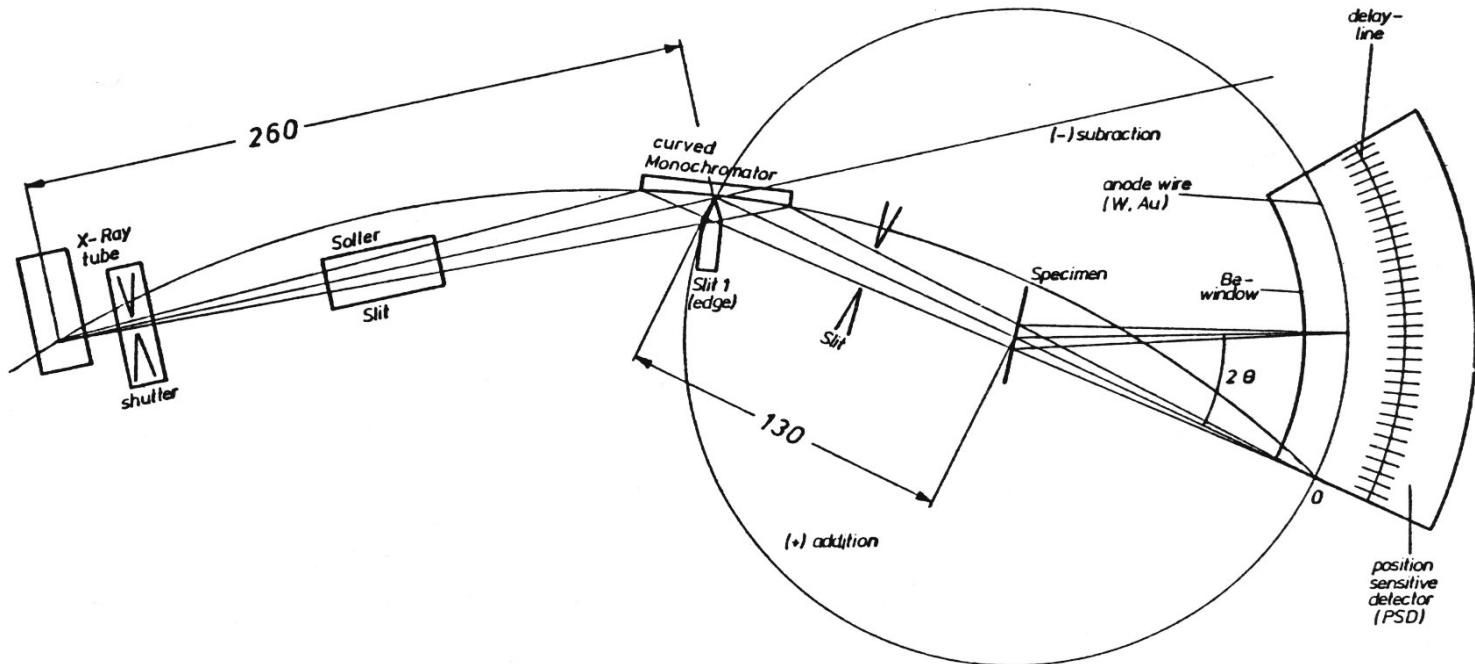
# Princip RTG práškového difraktometru

Základní uspořádání Bragg-Brentan RTG difraktometru.

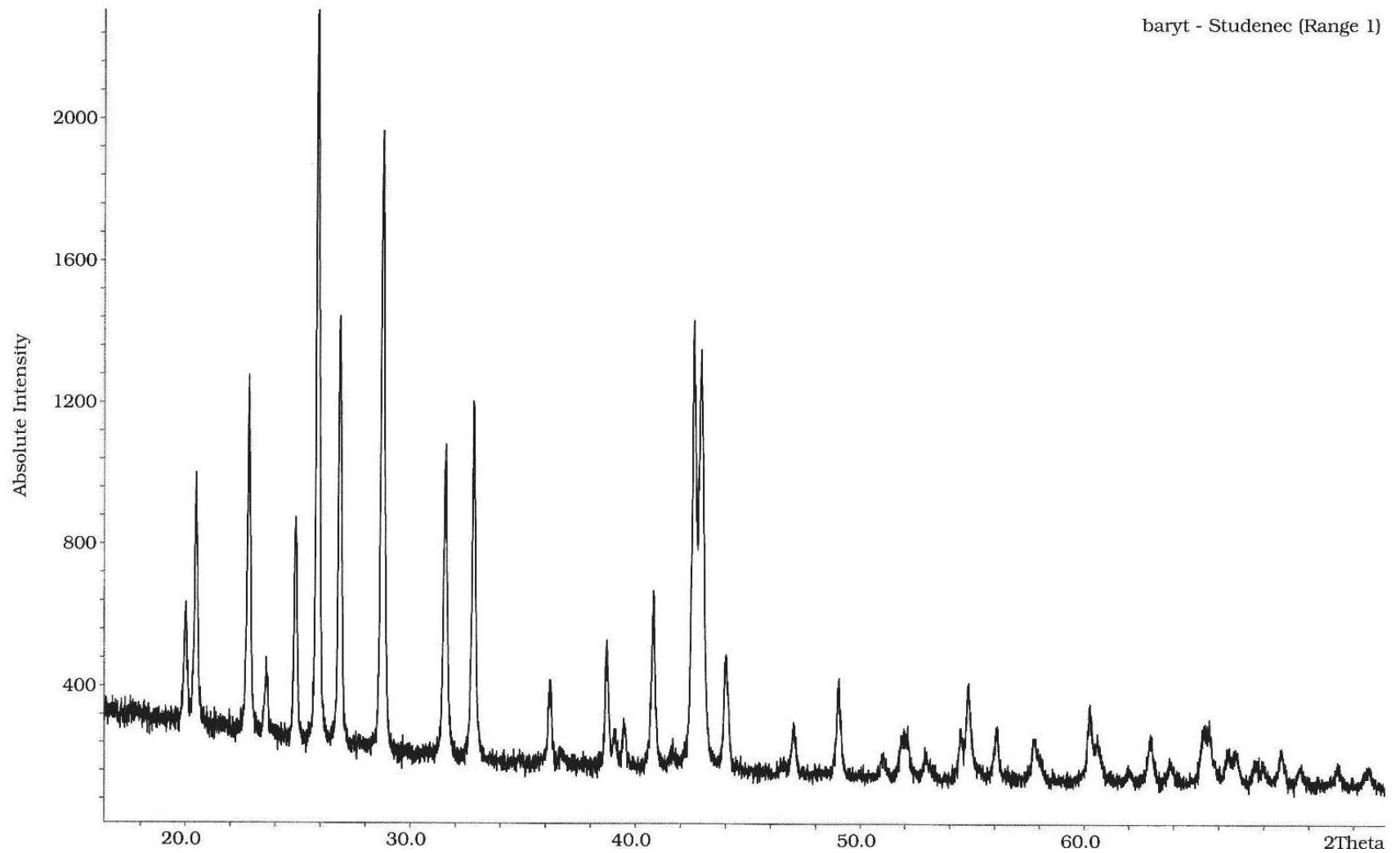


# Princip RTG práškového difraktometru

Transmisní uspořádání difraktometru s primárním monochromátorem.



# Difrakční záznam



21.10.2007

28

# Databáze difrakčních záznamů

[46-1045] PDF-2 Sets 1-46 Quality: \* Wavelength: 1.788965

Silicon Oxide  
Quartz, syn  
Si O2

Rad.: CuK $\alpha$ 1 (1.5405981) Filter: Mono. Ge d-sp: Diffractometer  
I/Icor.:3.41 Cutoff: Int.: Diffractometer  
Ref.: Kern, A., Eysel, W., Mineralogisch-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg,  
Germany., ICDD Grant-in-Aid, (1993)

Sys.: Hexagonal S.G.: P3221 (154) V(redu): 113.0  
a: 4.91344(4) b: c: 5.40524(8) C: 1.1001  
A: B: C: Z: 3 mp:  
Dx: 2.650 Dm: 2.660 SS/FOM: F30= 538.7 ( .0018, 31)  
Ref.: Z. Kristallogr., 198, (1992), 177

ea: nwB: 1.544 ey: 1.553 Sign: + 2V:  
Color: White  
Ref.: Swanson, Fuyat., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, (1954), 24

Pattern taken at 23(1) C. // Low temperature quartz. // 2theta determination  
based on profile fit method. // To replace 33-1161.

Hanawalt: 3.34/X 4.26/2 1.82/1 2.46/1 1.54/1 2.28/1 1.38/1 2.13/1 1.38/1 2.24/1  
Max-d: 4.26/2 3.34/X 2.46/1 2.28/1 2.24/1 2.13/1 1.98/1 1.82/1 1.80/1 1.67/1

| d[A]   | 2Theta | Int. | h | k | l | d[A]   | 2Theta  | Int. | h | k | l |
|--------|--------|------|---|---|---|--------|---------|------|---|---|---|
| 4.2550 | 24.270 | 16   | 1 | 0 | 0 | 1.0477 | 117.242 | 1    | 1 | 0 | 5 |
| 3.3435 | 31.035 | 100  | 1 | 0 | 1 | 1.0438 | 117.951 | < 1  | 4 | 0 | 1 |
| 2.4569 | 42.701 | 9    | 1 | 1 | 0 | 1.0346 | 119.665 | 1    | 2 | 1 | 4 |
| 2.2815 | 46.166 | 8    | 1 | 0 | 2 | 1.0149 | 123.611 | 1    | 2 | 2 | 3 |
| 2.2361 | 47.158 | 4    | 1 | 1 | 1 | 0.9896 | 129.352 | < 1  | 1 | 1 | 5 |
| 2.1277 | 49.719 | 6    | 2 | 0 | 0 | 0.9872 | 129.927 | < 1  | 3 | 1 | 3 |
| 1.9799 | 53.717 | 4    | 2 | 0 | 1 | 0.9783 | 132.208 | < 1  | 3 | 0 | 4 |
| 1.8180 | 58.948 | 13   | 1 | 1 | 2 | 0.9762 | 132.786 | < 1  | 3 | 2 | 0 |
| 1.8017 | 59.531 | < 1  | 0 | 0 | 3 | 0.9608 | 137.180 | < 1  | 3 | 2 | 1 |
| 1.6717 | 64.696 | 4    | 2 | 0 | 2 | 0.9285 | 148.874 | < 1  | 4 | 1 | 0 |
| 1.6592 | 65.246 | 2    | 1 | 0 | 3 | 0.9182 | 153.920 | < 1  | 3 | 2 | 2 |
| 1.6083 | 67.584 | < 1  | 2 | 1 | 0 | 0.9161 | 155.079 | 2    | 4 | 0 | 3 |
| 1.5415 | 70.937 | 9    | 2 | 1 | 1 | 0.9152 | 155.585 | 2    | 4 | 1 | 1 |

# Základní postupy při strukturní analýze

Každou difrakci hkl můžeme charakterizovat Braggovým úhlem  $\Theta$ , který svírá difraktovaný svazek s osnovou difraktujících rovin hkl a intenzitou  $I_{hkl}$  dané difrakce. Úhly difrakcí různých krystalů závisí při dané vlnové délce na rozměrech základní buňky aniž musíme brát zřetel na polohy jednotlivých atomů v buňce. Analýzou difrakčních veličin difrakčního obrazu můžeme stanovit mřížkové parametry a řády (symboly) difrakčních maxim. Nepřítomnost určitých difrakcí umožňuje stanovit translační prvky symetrie a prostorovou grupu krystalu. Jednoznačně můžeme stanovit jen 58 prostorových grup z 230. Při znalosti beztranslačních prvků symetrie lze stanovit většinu prostorových grup kromě těch, které se liší enantiomorfními šroubovými osami a nebo tam kde centrování a prvek symetrie způsobuje stejné vyhasínání.

# Kroky strukturní analýzy

Postupné kroky strukturní analýzy:

1. vyměření diagramu
2. indexování difrakcí
3. parametry základní buňky
4. určení  $Z$
5. vyhasínání difrakcí v centrovaných mřížkách
6. vyhasínání díky skluzovým rovinám a šroubovým osám
7. stanovení prostorové grupy

# Vyhodnocení difrakčního záznamu

Vyměření poloh difrakčních maxim v difrakčním záznamu musí být co nejpřesnější. Měřenou veličinou je úhel  $2\Theta$ , z něhož dle potřeby spočteme další proměnné (např.  $d$  – mezirovinnou vzdálenost strukturních rovin). Vyhledávání maxim v difrakčním záznamu je dnes softwarovou záležitostí, ovšem manuální kontrola je nezbytná. Poloha difrakčních maxim se určuje podle následujících kritérií.

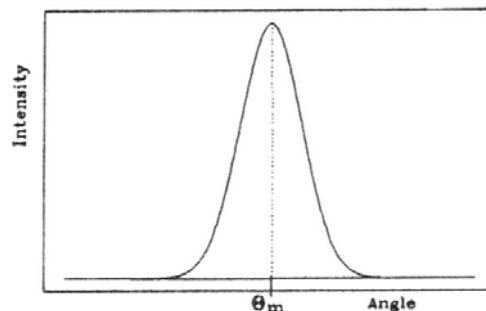
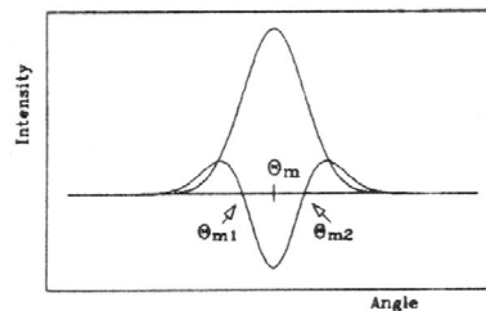
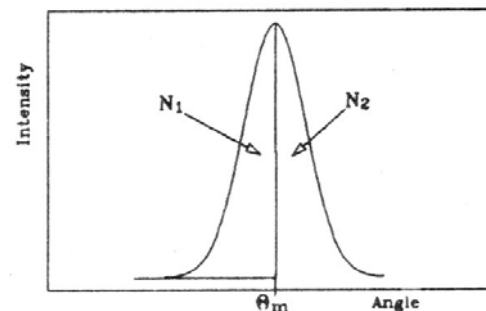


# Vyhledání polohy difrakčních linií

Poloha difrakční linie se nejčastěji definuje následujícími způsoby:

- jako úhel, při kterém nabývá intenzita svého maxima
- jako úhel, který tvoří střední polohu mezi inflexními body
- jako úhel v poloze těžiště difrakční linie

Jelikož jsou měřené intenzity zatíženy náhodnými chybami, bývá užitečné proložit experimentálními body v okolí maxima vhodnou analytickou funkcí nebo data vyhladit.



# Stanovení přesných poloh difrakčních linií

Nejčastěji se používají dvě metody:

1. experimentálními body se proloží analytická funkce
2. aplikují se tyto procedury:
  - vyhlazení difrakčního záznamu
  - odečtení pozadí a složky  $K\alpha_2$
  - derivační metoda nalezení polohy difrakce

# Stanovení přesných poloh difrakčních linií

První z postupů je založen na prokládání experimentálních dat zvolenou analytickou funkcí pomocí nelineární metody nejmenších čtverců. V tomto postupu je automaticky zahrnuto vyhlazení záznamu, odstranění případné složky  $K\alpha_2$  a nalezení poloh difrakčních linií. Přibližné polohy difrakčních maxim musí být ale stanoveny ještě před aplikací analytické funkce.

Nejčastěji používané analytické funkce při aproximaci difrakčních profilů. Symbolem  $\otimes$  je označena konvoluce. Parametr  $a_1$  má vztah k výšce profilu v jejím maximu,  $a_2$  udává polohu difrakční linie a parametry  $a_3, a_4$  souvisí se šířkou a tvarem reflexí.

|                        |   |
|------------------------|---|
| Gaussova funkce        | $G = a_1 \exp[-a_3 (x - a_2)^2]$        |
| Lorentzova funkce      | $L = a_1 / [a_3 (x - a_2)^2 + 1]$       |
| Pearsonova funkce      | $P = a_1 / [a_3 (x - a_2)^2 + 1]^{a_4}$ |
| Voigtova funkce        | $V = L \otimes P$                       |
| pseudo Voigtova funkce | $pV = a_1 G + (1 - a_1)L$               |

# Stanovení přesných poloh difrakčních linií

Při praktickém vyhledávání přesných poloh difrakčních maxim můžeme postupovat podle následujícího postupu:

- ✓ experimentální difrakční záznam se vyhledí
- ✓ od vyhlazeného difrakčního záznamu odečteme pozadí (použito může být různých metod)
- ✓ pokud nebyl do primárního nebo difraktovaného svazku zařazen monochromátor s dostatečnou selektivitou, musíme odstranit složku  $K\alpha_2$
- ✓ spočtou se hodnoty druhých derivací intenzit podle difrakčních úhlů a v okolí minima druhých derivací se proloží parabola. Vrchol paraboly pak leží ve stejném místě jako maximum intenzity reflexe.

# Indexování difrakčních maxim

Tato procedura přiřazuje indexy  $nh$ ,  $nk$ ,  $nl$  jednotlivým difrakčním maximům a to graficky nebo výpočtem, v závislosti na experimentálním uspořádání difraktometru. Pokud známe symetrii krystalu, vlnovou délku záření a úhel  $\Theta$ , můžeme v kubické soustavě použít kvadratickou formu Braggovy rovnice:

$$\sin^2\Theta = (\lambda^2/4a_0^2)(h^2+k^2+l^2).$$

Výraz  $\lambda^2/4a_0^2$  je konstanta a výraz  $h^2+k^2+l^2$  je součtem čtverců indexů, tj. celých malých čísel. V kubické soustavě to může být řada symbolů 100, 110, 111, 200, 210, 211 atd. Součet jejich čtverců je pak řada 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8,.... Čísla chybějící (7, 15, 23, ...) nemohou být součty čtverců tří celých čísel.

Schématicky vyjádřeno:

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| (hkl)         | (100) | (110) | (111) | (200) | (210) | (211) | (220) | (300) |
| $h^2+k^2+l^2$ | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 8     | 9     |

Pro předpokládanou kubickou primitivní mřížku nutně některé difrakční linie chybí.

# Určení parametrů základní buňky

Parametry základní buňky jsou základní charakteristiky každé krystalické látky. Jejich počet se pohybuje od jednoho po šest. Vzorce pro výpočet mřížkových parametrů pomocí  $d$  a  $hkl$  jsou obecně známy, ale se snižující se symetrií se značně komplikují.

| Soustava                               | $1/d_{hkl}^2$  |
|--|--|
| Triklinická                            | $\frac{h^2(bc \sin \alpha)^2}{V^2} + \frac{k^2(ca \sin \beta)^2}{V^2} + \frac{l^2(ab \sin \gamma)^2}{V^2} +$ $+ \frac{2hk}{V^2} abc^2(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) +$ $\frac{2kl}{V^2} bca^2(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{V^2} cab^2(\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta)$ |
| Monoklinická ( $\beta \neq 90^\circ$ ) | $\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$   |
| Rombická                               | $\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2$   |
| Romboedrická                           | $\frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl) (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$   |
| Tetragonální                           | $\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$  |
| Hexagonální                            | $\frac{4h^2 + hk + k^2}{3a^2} + \left(\frac{l}{c}\right)^2$  |
| Kubická                                | $\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$  |

# Systematická vyhasínání závislá na centrování translačních mřížek

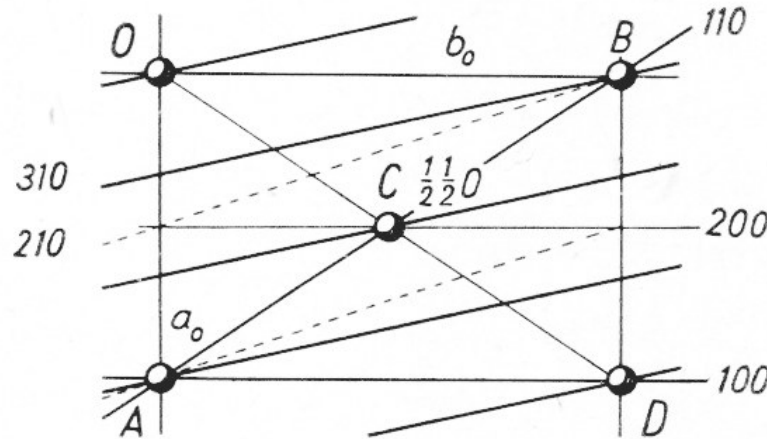
V difrakčních záznamech mohou chybět indexy některých strukturních rovin. Pokud jsou tato vyhasnutí systematická, můžeme stanovit způsob centrování mřížky. Pokud vyhasínají difrakce speciálních rovin typu  $hk0$  a  $h00$ , je to způsobeno přítomností prvků symetrie s libovolnou nemřížkovou translační složkou (šroubové osy, skluzové roviny).

Primitivní mřížky a beztranslační prvky symetrie nezpůsobují žádná systematická vyhasnutí difrakcí na strukturních rovinách.

Zesílení, zeslabení nebo vyhasnutí difrakcí, které je způsobeno vzájemnou polohou atomů v základní buňce lze stanovit analyticky pomocí strukturního faktoru pro danou osnovu rovin  $hkl$ . Centrování mřížek a translační složky v operacích symetrie jsou však jednodušší speciální případy, takže je můžeme objasnit na několika případech.

# Vyhasínání na centrováných mřížkách

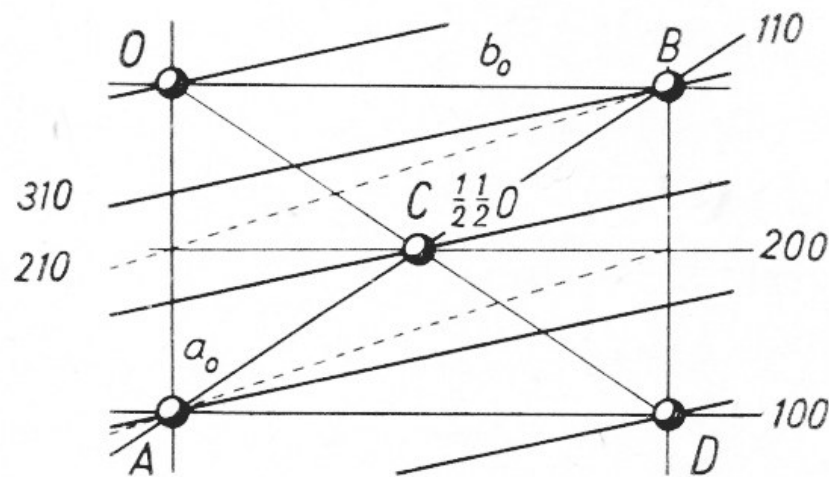
Předpokládejme kosočtverečnou, bazálně centrovanou C mřížku, u které jsou centrované stěny (001). Uzlový bod v bázi má souřadnice  $1/2, 1/2, 0$ . Osnova rovin 100 (roviny OB a AD) má meziorovinné vzdálenosti  $d_{100} = a_0$  a uzlový bod C v ní neleží. Přítomnou centrací však vzniká nová poloviční perioda identity  $d' = a_0/2$ . Očekávaná difrakce na rovině 100 se neobjeví, protože je rušena destruktivní interferencí se stejně obsazenými rovinami  $d' = a_0/2$ . Vzniká zde dráhový rozdíl  $\lambda/2$  a tím opačná fáze a nulová amplituda difrakce 100.





# Vyhasínání na centrovaných mřížkách

Amplituda může být nenulová pouze na osnovách strukturních rovin, v nichž leží oba druhy uzlů. Tyto osnovy rovin musí dělit úhlopříčkový vektor  $OD = OA + AD$  na sudý počet dílů, jinými slovy počet dílů na  $a_0 = h$  v součtu s počtem dílů na  $b_0 = k$  musí být číslo sudé. Jelikož uzlový mřížkový bod  $C$  leží v rovině  $a_0, b_0$  může být třetí index osnovy rovin  $l$  (vztahuje se k  $c_0$ ) číslo libovolné (celé).



# Vyhasínání na centrovaných mřížkách

Celý rozbor situace můžeme zobecnit: V bazálně centrované mřížce C jsou možné pouze difrakce osnov rovin hkl, pro něž platí  $h + k = 2n$ , kdy n je číslo celé. Difrakce s lichým součtem  $h + k$  jsou vyhaslé.

Obdobně můžeme vyvodit, že rombická mřížka A, centrované v ploše (100), kdy centrující bod má souřadnice  $0, 1/2, 1/2$ , musí mít sudý počet dílů na mřížkových vektorech  $b_0$  a  $c_0$  a musí platit  $k + l$  je sudé.

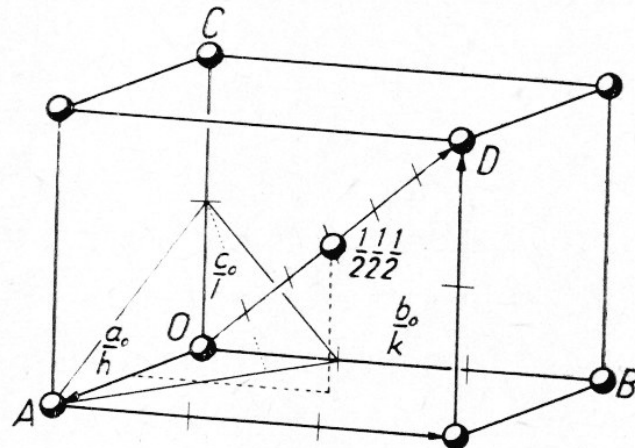
Pro B mřížku s centrujícím bodem v  $1/2, 0, 1/2$  jsou přípustné jen difrakce s hkl, kde  $h + l = 2n$ .

Pro plošně centrovanou F mřížku musí být splněny předcházející podmínky pro bazálně centrované mřížky všechny zároveň. Musí platit, že všechny tři součty  $h + k$ ,  $k + l$ ,  $h + l$  jsou sudé. To se stane pouze v případě, že jsou všechny indexy h, k, l pouze sudé nebo pouze liché. Difrakce se smíšenými indexy jsou vyhaslé.

# Vyhasínání na centrováných mřížkách

V prostorově centrované I mřížce má centrující mřížkový bod souřadnice  $1/2, 1/2, 1/2$ , leží v polovině tělesové úhlopříčky. Amplituda může být nenulová pouze na těch osnovách rovin, na kterých leží i bod  $1/2, 1/2, 1/2$ , tj. na takových, jejichž mřížkové roviny dělí mřížkový vektor  $OD = OA + OB + OC$  na sudý počet dílů. Počet dílů, na které je rozdělen vektor  $OD$  mřížkovými rovinami osnova  $hkl$  je dán součtem  $h + k + l$ , na které dělí tato osnova parametry  $a_0, b_0, c_0$ . V mřížce prostorově centrované jsou možné pouze difrakce  $hkl$ , jejichž součet indexů  $h + k + l$  je číslo sudé.

Buňka P nezavádí žádné přídatné translace a nemění tím periodicitu osnov rovin a tím nezpůsobuje žádná vyhasnutí.



# Vyhasínání na centrováných mřížkách

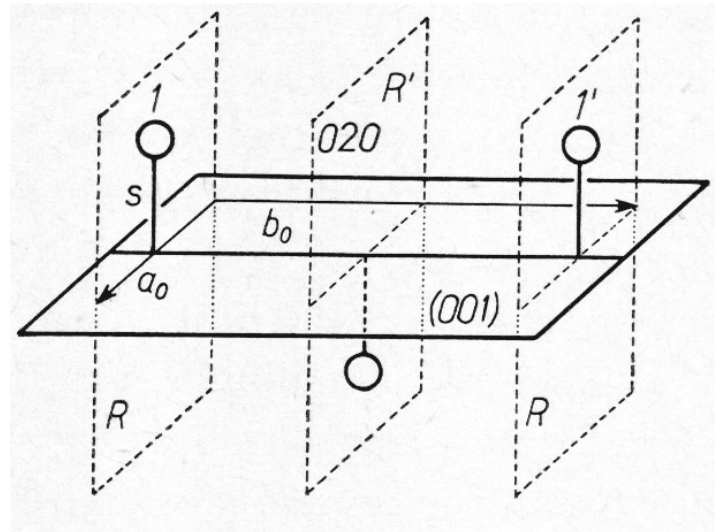
| Podmínka pro možné difrakce   | Způsob centrování  | Symbol mřížky            |
|---|--|--------------------------|
| $h + k = 2n$<br>$k + l = 2n$<br>$l + h = 2n$<br>$h, k, l$ všechna sudá nebo všechna lichá | centrovaná báze $C$ (001)<br>centrovaná plocha $A$ (100)<br>centrovaná plocha $B$ (010)<br>centrované všechny plochy<br>= mřížka plošně centrovaná | $C$<br>$A$<br>$B$<br>$F$ |
| $h + k + l = 2n$<br>$-h + k + l = 3n$   | prostorově centrovaná<br>romboedrická mřížka<br>klenec kladný  | $I$<br>} $R$             |
| $h - k + l = 3n$<br>žádné vyhasnutí<br>( $n$ je číslo celé)                               | klenec záporný<br>mřížka prostá  | $P$                      |

# Systematická vyhasínání podmíněná skluzovými rovinami a šroubovými osami

Skluzové roviny a šroubové osy jsou prvky symetrie, které obsahují skluzové translace, které se liší od translací v prostorové mřížce. Tato skutečnost ovlivňuje periodicitu mřížky, což se projevuje systematickým vyhasínáním speciálních difrakcí.

# Systematická vyhasínání podmíněná skluzovými rovinami

Skluzové roviny se projevují vyhasínáním difrakcí určitého pásma. Mějme rovinu rovnoběžnou s plochou (001) s translační složkou  $b_0/2$ . Vznikají uzlové body v rovině, která půlí vzdálenost  $b_0$ , a tato rovina má stejnou difrakční mohutnost. Difrakce na této osnově rovin (020) je možná pouze pokud  $k$  je sudé. Představíme-li si místo obou rovin celé pásmo racionálních rovin ( $hk0$ ), jejichž osa pásma je kolmice spuštěná na skluzovou rovinu (001). Dochází ke zdánlivému krácení translace  $b_0$  na polovinu, což vylučuje všechny reflexe  $hk0$ , které mají  $k$  liché ( $k$  symbol je vztažen k translaci  $b_0$ ). Normální roviny symetrie nezpůsobují žádná charakteristická vyhasnutí.



# Systematická vyhasínání podmíněná skluzovými rovinami

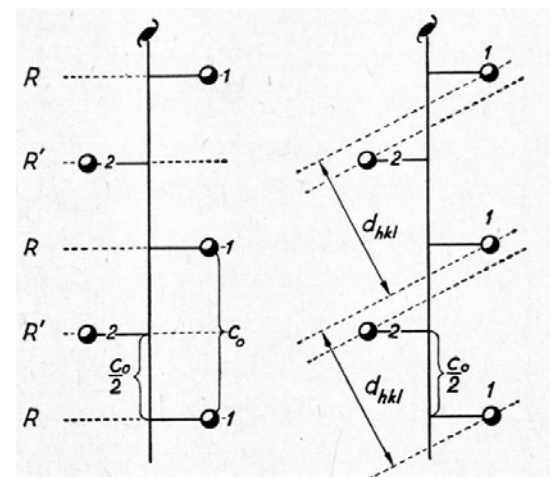
| Podmínka pro možné difrakce | Poloha kluzné roviny | Translační složka | Symbol kluzné roviny |
|-----------------------------|----------------------|-------------------|----------------------|
| $0kl$ když $k = 2n$         | (100)                | $b_0/2$           | $b$                  |
| $0kl$ „ „ $l = 2n$          | (100)                | $c_0/2$           | $c$                  |
| $h0l$ „ „ $h = 2n$          | (010)                | $a_0/2$           | $a$                  |
| $h0l$ „ „ $l = 2n$          | (010)                | $c_0/2$           | $c$                  |
| $hk0$ „ „ $h = 2n$          | (001)                | $a_0/2$           | $a$                  |
| $hk0$ „ „ $k = 2n$          | (001)                | $b_0/2$           | $b$                  |
| $hhl$ „ „ $l = 2n$          | (110)                | $c_0/2$           | $c$                  |
| $hh2h\bar{l}$ „ „ $l = 2n$  | (1100)               | $c_0/2$           | $c$                  |
| $h\bar{h}0l$ „ „ $l = 2n$   | (1120)               | $c_0/2$           | $c$                  |

| Podmínka pro možné difrakce            | Poloha kluzné roviny | Translační složka                               | Symbol kluzné roviny |
|--|----------------------|---|----------------------|
| $0kl$ s $k + l = 2n$                   | (100)                | $b_0/2 + c_0/2$                                 | $n$                  |
| $h0l$ s $h + l = 2n$                   | (010)                | $a_0/2 + c_0/2$                                 | $n$                  |
| $hk0$ s $h + k = 2n$                   | (001)                | $a_0/2 + b_0/2$                                 | $n$                  |
| $hhl$ s $2h + l = 2n$                  | (110)                | $\frac{a_0}{2} + \frac{b_0}{2} + \frac{c_0}{2}$ | $n$                  |
| diamantové                             |                      |   |                      |
| $0kl$ s $k + l = 4n$ , kde $k, l = 2n$ | (100)                | $b_0/4 + c_0/4$                                 | $d$                  |
| $h0l$ s $h + l = 4n$ , kde $h, l = 2n$ | (010)                | $a_0/4 + c_0/4$                                 | $d$                  |
| $hk0$ s $h + k = 4n$ , kde $h, k = 2n$ | (001)                | $a_0/4 + b_0/4$                                 | $d$                  |
| $hhl$ s $2h + l = 4n$                  | (110)                | $\frac{a_0}{4} + \frac{b_0}{4} + \frac{c_0}{4}$ | $d$                  |

# Systematická vyhasínání podmíněná šroubovými osami

Šroubové osy obsahují translační složku, která je odlišná od základních mřížkových translací. Difrakce na osnovách rovin, které jsou kolmé ke šroubovým osám, jsou odpovídajícím způsobem redukovány. Šroubové roviny vytvářejí další mřížkové roviny kolmé k ose. Takto vzniklé roviny jsou obsazeny stejným počtem uzlů, jejichž polohy nejsou zcela totožné, liší se ve složkách, které leží v těchto rovinách. U rovin kolmých ke šroubové ose dochází ke zdánlivému zkrácení periody identity. U os dvojčetných je to polovina, trojčetných třetina, čtyřčetných čtvrtina a šestičetných jedna šestina. Difrakce na mřížkových rovinách kolmých ke šroubovým osám jsou možné pouze tehdy, dáva-li násobný řád při dělení periody identity celočíselný dráhový rozdíl.

Roviny šikmé ke šroubové ose nejsou nijak ovlivněny. Stejně tak rotační osy nezpůsobují žádná systematická vyhasnutí.





# Systematická vyhasínání podmíněná šroubovými osami

| Podmínka pro možné difrakce | Poloha osy | Translační složka               | Symbol               |
|-----------------------------|------------|---------------------------------|----------------------|
| $h00$ když $h = 2n$         | $[100]$    | $a_0/2$                         | $2_1, 4_2$           |
| $h00$ „ $h = 4n$            | $[100]$    | $a_0/4$                         | $4_1, 4_3$           |
| $0k0$ „ $k = 2n$            | $[010]$    | $b_0/2$                         | $2_1, 4_2$           |
| $0k0$ „ $k = 4n$            | $[010]$    | $b_0/4$                         | $4_1, 4_3$           |
| $00l$ „ $l = 2n$            | $[001]$    | $c_0/2$                         | $2_1, 4_2$           |
| $00l$ „ $l = 4n$            | $[001]$    | $c_0/4$                         | $4_1, 4_3$           |
| $hh0$ „ $h = 2n$            | $[110]$    | $\frac{a_0}{2} + \frac{b_0}{2}$ | $2_1$                |
| $000l$ „ $l = 2n$           | $[0001]$   | $c_0/2$                         | $6_3$                |
| $000l$ „ $l = 3n$           | $[0001]$   | $c_0/3$                         | $3_1, 3_2, 6_2, 6_4$ |
| $000l$ „ $l = 6n$           | $[0001]$   | $c_0/6$                         | $6_1, 6_5$           |

# Intenzita v práškové difrakci

Integrální intenzitu záření difraktovanou vzorkem můžeme vyjádřit schématickou rovnicí:

$$I(hkl) = S \cdot L_p(\Theta) \cdot \left( \frac{p_{hkl} |F_{hkl}|^2}{V_e^2} \right) \cdot A(\Theta) \cdot V_{hkl}$$

Ve výrazu lze rozlišit strukturní člen, mikrostrukturní členy a instrumentální členy.

Hodnota strukturního členu je vyjádřena výrazem:

$$\frac{p_{hkl} |F_{hkl}|^2}{V_e^2}$$

kde  $p_{hkl}$  je faktor četnosti difraktujících rovin,  $F_{hkl}$  je strukturní faktor a  $V_e$  je objem základní buňky krystalu. Velikost strukturního členu je závislá na reálné struktuře difraktující látky (a teplotních faktorech) a na instrumentálním uspořádání je nezávislá.

# Intenzita v práškové difrakci

$$I(hkl) = S \cdot L_p(\Theta) \cdot \left( \frac{p_{hkl} |F_{hkl}|^2}{V_e^2} \right) \cdot A(\Theta) \cdot V_{hkl}$$

Mikrostrukturní členy  $A(\Theta)$  a  $V_{hkl}$  zahrnují fyzikální charakteristiky materiálu jako objemová absorpce, mikroabsorpce, absorpce na povrchu vzorku, extinkční jevy a přednostní orientace krystalitů. Tyto efekty se zpravidla shrnují do absorpčního faktoru  $A(\Theta)$ , který je závislý na difrakčním úhlu. Přednostní orientace je popsána objemem  $V_{hkl}$  krystalitů přispívajících k difrakci.

Převážně instrumentální povahu mají škálový faktor  $S$  a Lorentzův a polarizační faktor  $L_p(\Theta)$ . Jejich hodnoty jsou závislé na uspořádání experimentu. Do škálového faktoru se zahrnují instrumentální parametry nezávislé na difrakčním úhlu:

$$S = I_0 \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \lambda^3$$

kde  $I_0$  je intenzita dopadajícího svazku,  $e, m$  je náboj a hmotnost elektronu,  $c$  rychlost světla a  $\lambda$  vlnová délka záření. Lorentzův a polarizační faktor jsou zcela závislé na difrakčním úhlu.

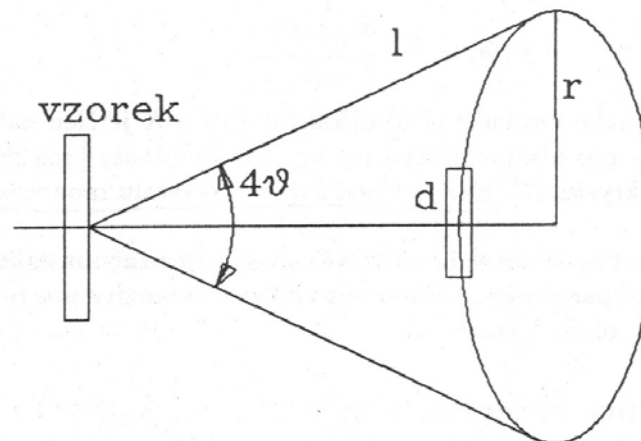
K instrumentálním parametrům je nezbytné přidat i hodnoty účinnosti, linearity a proporcionality detektoru.

# Lorentzův faktor

Lorentzův faktor  $L(\Theta)$  práškového vzorku udává poměrnou část intenzity difraktovaného záření, která je registrována detektorem za štěrbinou o délce  $d$ . Poměrná část detekované intenzity je dána poměrem délky štěrbin  $d$  k délce kružnice s poloměrem  $r$ , která vznikne jako průsečík difrakčního kužele a roviny detektoru kolmé ke směru primárního svazku:

$$L(\Theta) = \frac{d}{2\pi r} = \frac{d}{2\pi l \sin 2\Theta}$$

kde  $l$  je vzdálenost mezi vzorkem a detektorem. Výraz  $d/2\pi$  je úhlově nezávislý a může být zahrnut do škálového faktoru. Pokud je vzdálenost mezi detektorem a vzorkem při všech úhlech konstantní, lze i hodnotu  $l$  zahrnout do škálového faktoru.



# Polarizační faktor v rtg difrakci

Polarizační faktor je rovněž závislý na difrakčním úhlu a vyjadřuje úbytek intenzity difraktovaného svazku způsobený jeho polarizací na vzorku.

Pokud není v geometrii zařazen monochromátor, je polarizační faktor pro práškový vzorek:

$$P(\Theta) = \frac{(1 + \cos^2 2\Theta)}{2}$$

V případě, že je svazek monochromatizován je obecný tvar pro polarizační faktor:

$$P = \frac{(1 + K \cos^2 2\Theta)}{(1 + K)}$$

kde  $K < 1$  je polarizační poměr. U difraktometrů s běžnou geometrií, kde difrakční rovina vzorku a monochromátoru jsou paralelní a krystal monochromátoru je ideálně mozaikový krystal, je polarizační poměr

$K = \cos^2 2\Theta_m$ , kde  $2\Theta_m$  je úhel na monochromátoru. V praxi je polarizační faktor závislý také na divergenci svazku a může se pohybovat mezi  $\cos^2 2\Theta_m < K < 1$ . Úhel  $2\Theta_m$  je obvykle nízký a  $\cos^2 2\Theta_m$  je blízká jedné.

# Absorpce záření

Primární i difraktovaný svazek jsou při průchodu látkou zeslabovány. Poměr mezi difraktovanou intenzitou hypoteticky neabsorbujícího vzorku a intenzitou difraktovanou reálným vzorkem s definovanou objemovou absorpcí je dán absorpčním faktorem  $A(\Theta)$ :

$$A = \frac{1}{S_0} \int_V \exp(-\mu l) dv$$

kde  $S_0$  je průřez primárního svazku,  $\mu$  je lineární absorpční koeficient difraktující látky a  $l$  je dráha primárního a difraktovaného svazku v látce. Integruje se přes celkový ozářený objem látky.

Primární i difraktovaný svazek je zeslabován i okolním prostředím, zpravidla vzduchem. Dodatečný člen má tvar:

$$A = \exp[-\mu_g(l_1 + l_2)]$$

kde  $\mu_g$  je lineární absorpční koeficient okolního prostředí (u vzduchu je to  $0,0119 \text{ cm}^{-1}$ ),  $l_1$  je vzdálenost mezi zdrojem záření a povrchem vzorku a  $l_2$  je vzdálenost mezi vzorkem a detektorem. Pokud jsou obě vzdálenosti nezávislé na difrakčním úhlu můžeme absorpci v okolním prostředí zahrnout do úhlově nezávislého škálového faktoru.

# Primární a sekundární extinkce rtg svazku

Extinkční jevy (zpravidla zeslabování difrakcí) se nejčastěji popisují pomocí modelu mozaikového krystalu. Takový krystal je složen z mozaikových bloků, které jsou vzájemně mírně pootočený.

Primární extinkce je jev, kdy dochází k zeslabování difraktované intenzity v důsledku vícenásobného odrazu. Při každém takovém odrazu dochází ke změně fáze vlny o  $\pi/2$ , takže dvakrát odražený svazek je v protifázi ke svazku původnímu. Vzájemné interakce mezi fázově posunutými svazky vede k celkovému zeslabení intenzit - vliv na intenzity roste s rozměrem bloků a velikostí strukturního faktoru.

Sekundární extinkce je spojena se vzájemnou interakcí svazků, které jsou difraktovány různými a různě navzájem otočenými bloky. I v tomto případě dochází k zeslabování difraktovaných intenzit.

# Mikroabsorpce

Mikroabsorpce je jev související s hrubostí povrchu a porositou materiálu, který difraktuje rtg svazek. Mikroabsorpce spojená s hrubostí povrchu roste s klesajícím difrakčním úhlem a může zmenšovat hodnoty teplotních faktorů.



# Instrumentální aberace

Tvar a poloha difrakčních linií jsou ovlivněny instrumentálními aberacemi.

Nejběžnější zdroje chyb při měření jsou:

- posunutí nulové polohy detektoru
- posuv vzorku ve směru kolmice k jeho povrchu (posunutí z fokusační kružnice)
- nedokonalá rovina vzorku
- transparence vzorku (difraktuje i podložka vzorku)
- nepřesné nastavení úhlového otáčení detektoru a vzorku
- axiální divergence svazku
- excentricita clon a štěrbin