

RTG prášková difraktometrie

Principy difrakce RTG svazku

RTG difrakční experimenty

RTG difraktometry

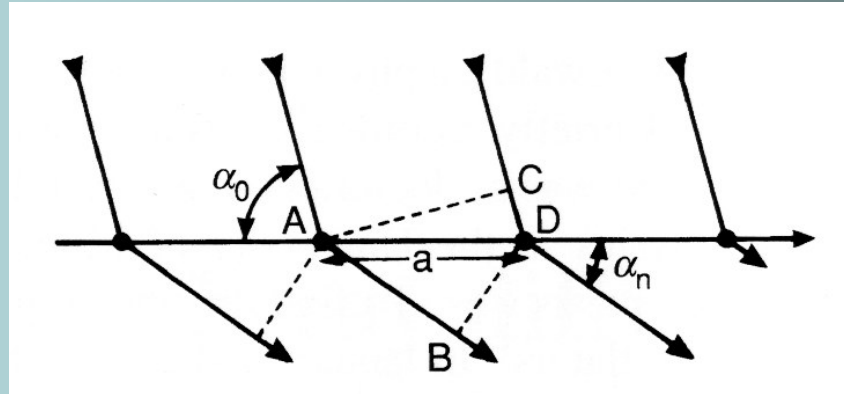
Laueho podmínky RTG difrakce (Laueho analýza)

Představme si krystalu, který obsahuje jeden atom a tento atom je rozptylovým centrem RTG záření, umístěným v mřížkovém uzlu. Obecnější 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 nekomplanárních 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:

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

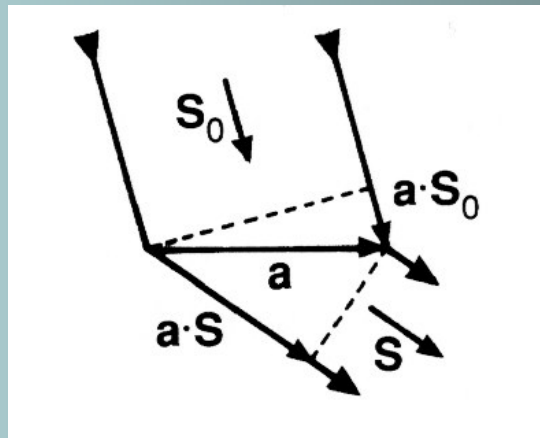
kde α_n , α_0 jsou úhly mezi difraktovaným resp. dopadajícím RTG svazkem a osou x a n_x je celé číslo, resp. řád difrakce.

Vztah se označuje jako první Laueho rovnice.

Laueho podmínky rtg difrakce

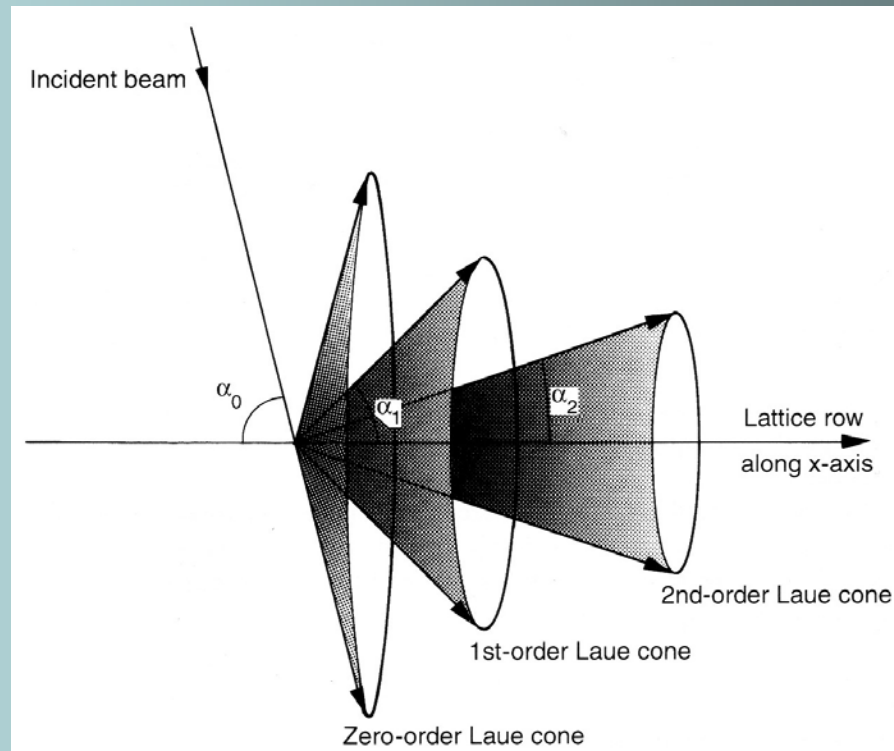
První Laueho rovnici můžeme vyjádřit i vektorově. Necht' \mathbf{s} a \mathbf{s}_0 jsou jednotkové vektory ve směru difraktovaného a dopadajícího RTG svazku a \mathbf{a} je translační vektor mezi následnými mřížkovými body. Dráhový rozdíl $a(\cos\alpha_n - \cos\alpha_0)$ může být reprezentován rozdílem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

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



Laueho podmínky rtg difrakce

Difraktovaný RTG svazek neleží jen v rovině rozptylujících 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 α_n . Na obrázku jsou kužele s vrcholovými úhly α_0 (nultý řád, $n_x=0$), α_1 (první řád, $n_x=1$) a α_2 (druhý řád, $n_x=2$). Je zřejmé, že existuje celý soubor takových kuželů s vrcholovými úhly α_n v intervalu $0^\circ - 180^\circ$.



Laueho podmínky rtg difrakce

Podobnou analýzu můžeme opakovat pro atomy 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 β_n , β_0 , γ_n , γ_0 a celočíselné hodnoty n_y a n_z jsou definovány jako u první rovnice.

Tři Laueho difrakční podmínky zní:

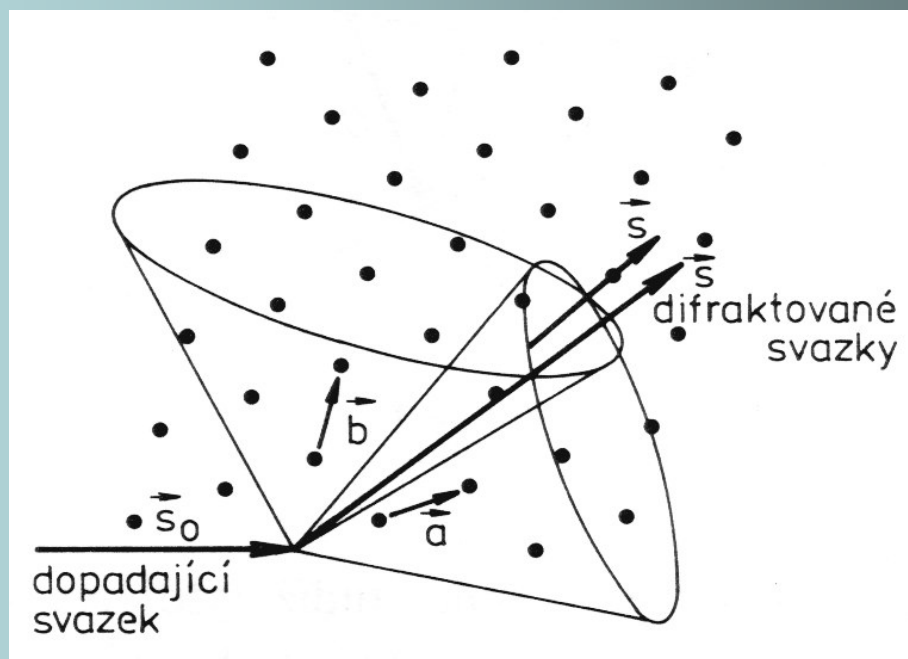
$$\mathbf{a}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = h\lambda$$

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

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

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

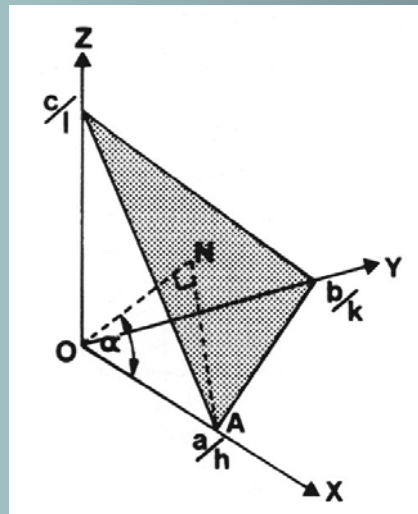
Výpočet mezirovinné vzdálenosti (značí se d vzdálenost nebo d_{hkl}) je jednoduchá v ortogonálních souřadných osách. Předpokládejme první rovinu od počátku souboru rovin (hkl) . Ze stejného souboru rovin existuje jistě taková, která prochází přímo počátkem. Mezirovinná vzdálenost je potom kolmice ON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

Úhly β a γ 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:

$$\left(\frac{h}{a}\right)^2 d_{hkl}^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 d_{hkl}^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 d_{hkl}^2 = 1.$$

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

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

Jelikož hodnoty $\cos\alpha$, $\cos\beta$ 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

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\Theta,$$

kde n je celé číslo, λ je vlnová délka, d_{hkl} je mezirovinná vzdálenost a Θ je úhel dopadu/odrazu na mřížkové rovině.

Laueho indexy

Je nezbytně nutné rozlišovat mezi mřížkovou rovinou a difrakční (reflexní) rovinou. Indexy mřížkové roviny jsou nesoudělná celá čísla, zatímco indexy 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):

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

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

Laueho indexy

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

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

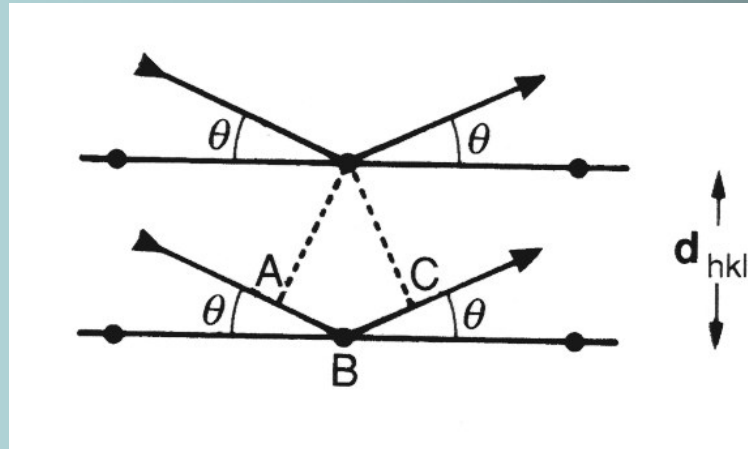
Je vidět, že druhý řád reflexe od mřížkové roviny (111) s mezirovinnou vzdáleností d_{111} může být považován za první řád reflexe s poloviční mezirovinnou vzdáleností $d_{111}/2$. Aby se zabránilo záměně je tato rovina označena 222 a její $d_{222} = d_{111}/2$. Roviny 222 jsou fiktivní v tom ohledu, 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. difrakční rovina 200 kubické F mřížky existuje vedle mřížkové roviny (200), zatímco reflexní rovina 200 kubické P mřížce 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. Bragg pojal difrakci jako odraz na krystalové ploše a vyjádřil vše v rovnici $n\lambda = 2d\sin\Theta$. Je jasné, 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 mřížkových rovin (hkl) s mezivinnou 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 $n\lambda < 2d$.

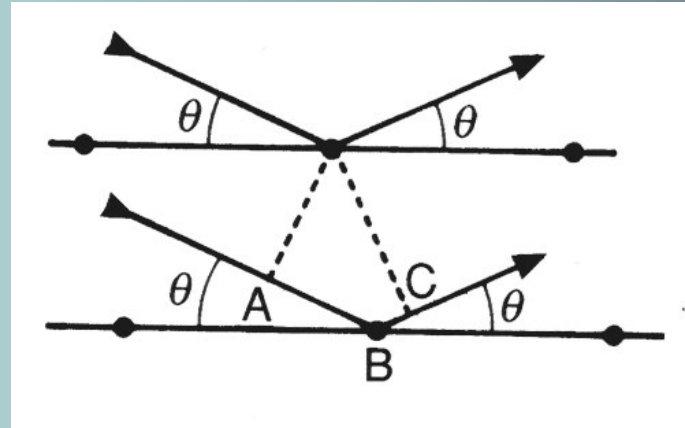
Braggův zákon

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 třetinovou mezirovinnou vzdálenost roviny (111).

Braggův zákon



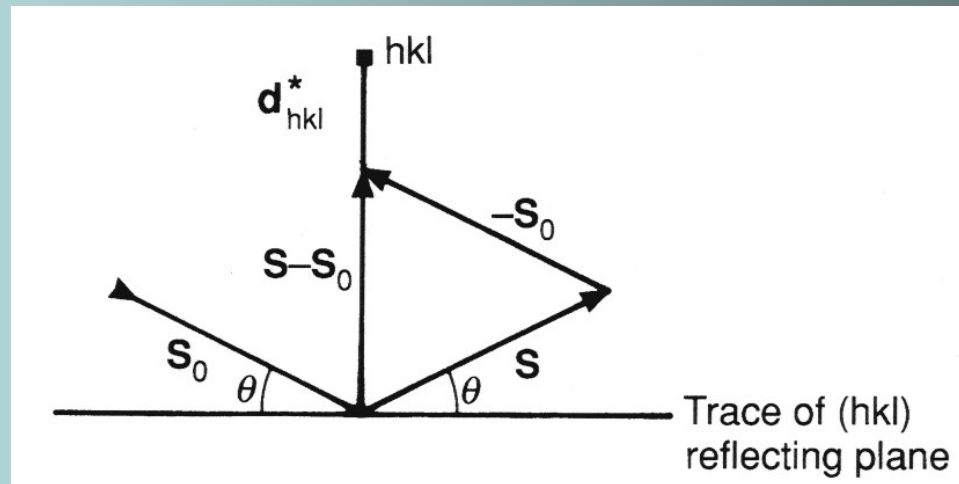
Obrázek ukazuje obecný případ, kdy síť atomů není pravoúhlá a vzdálenost AB není shodná s BC. Nicméně součet obou drah ($AB+BC$) musí být roven $2d_{hkl}\sin\theta$. Braggův zákon je aplikovatelný bez ohledu na pozici atomu v rovině; je nutno brát ohled pouze na mezirovinnou vzdálenost. Dráhový rozdíl 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 z Braggova zákona, že jejich poměrem je λ . Braggův zákon můžeme zapsat:

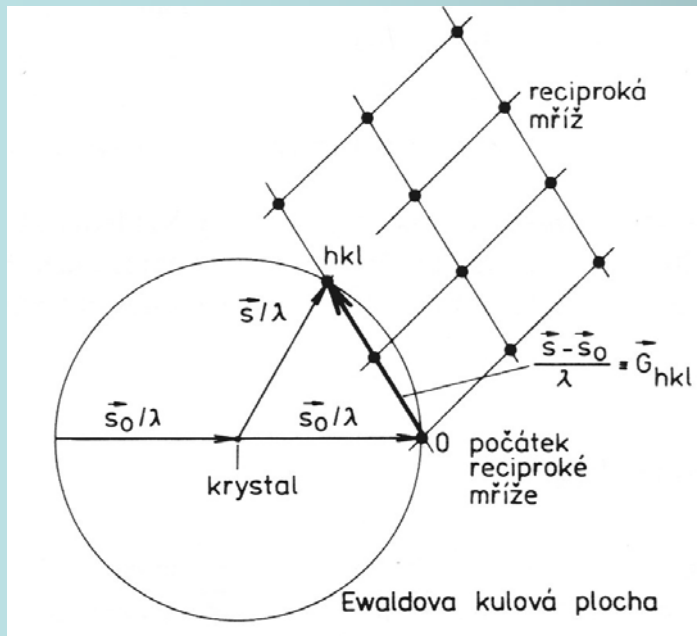
$$(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)/\lambda = \mathbf{d}_{hkl}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*.$$

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:



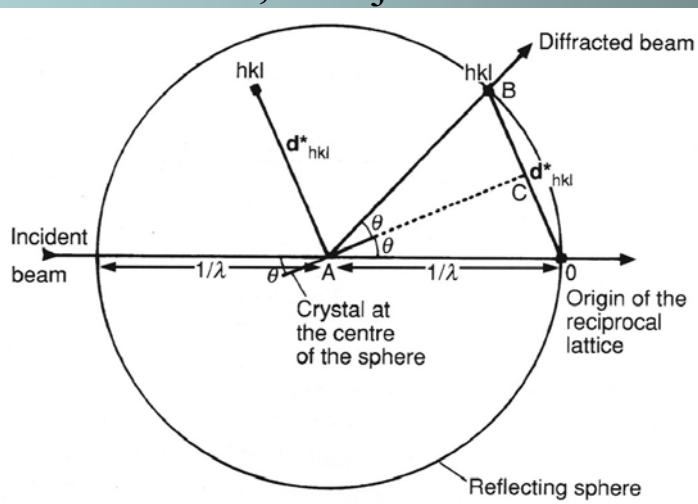
- Krystal umístíme do středu kulové plochy o poloměru $1/\lambda$.
- Do bodu 0, kde primární svazek vychází z této kulové plochy, umístíme počátek recipročné mříže krystalu.
- Leží-li nějaký mřížový bod hkl recipročné mříže na této Ewaldově kulové ploše (reflexní kouli), jsou splněny Laueho difrakční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

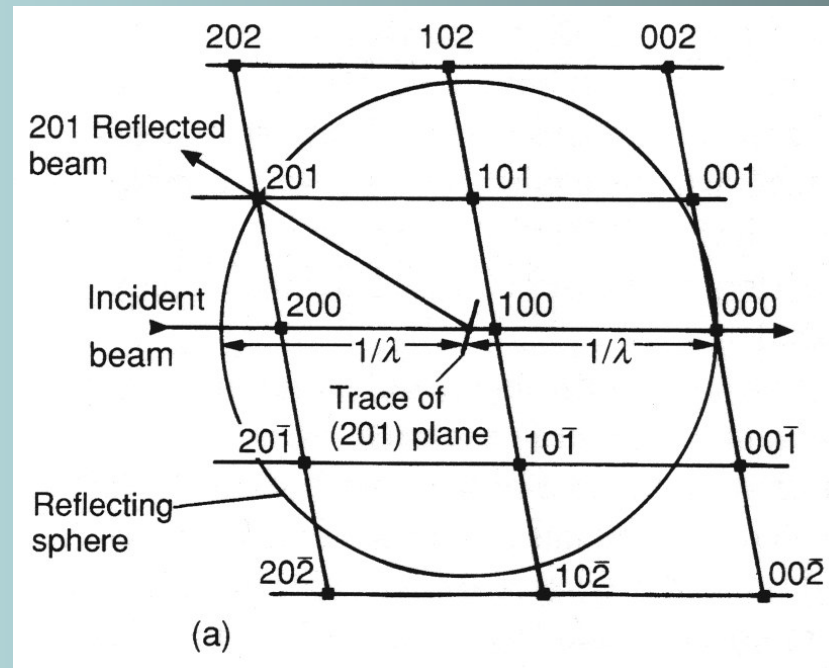
$$|\mathbf{OC}| = (1/\lambda) \sin\Theta = 1/2 d_{hkl}^*, \text{ tzn. } \lambda = 2d_{hkl}^* \sin\Theta.$$

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.



Evaldova konstrukce

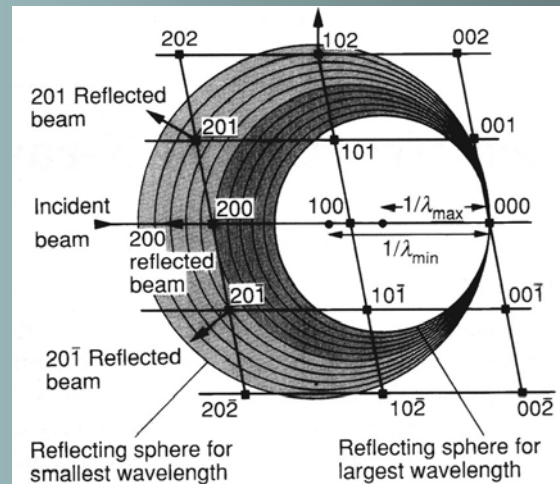
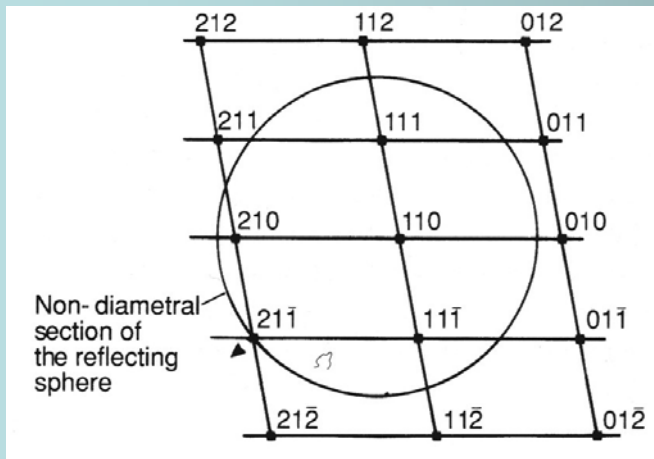
Příklad podle obrázku ukazuje část reciproké mřížky monoklinického krystalu kolmé k vektoru \mathbf{b}^* (tj. ose y). Všechny reciproké mřížkové body v této sekci mají index $h0l$. Dopadající RTG paprsek je orientován ve směru \mathbf{a}^* . Střed reflexní koule je vzdálen o $1/\lambda$ od počátku reciproké 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.



RTG difrakční experimenty

Všechny RTG difrakční experimenty můžeme rozdělit do několika skupin podle nejrůznějších kritérií. Nejčastěji to jsou následující:

- Kvalita použitého RTG svazku (monochromatický nebo polychromatický)
- Geometrie svazku při interakci se vzorkem (průchod, odraz)
- Geometrie experimentu (např. konstantní vzdálenost vzorek – detektor)
- Typ preparátu (monokrystal, prášek)

Pro rozdělení difrakčních experimentů použijeme v následujícím textu kritérium typu preparátu, takže získáme dvě skupiny:

- ✓ Monokrystalové difrakční experimenty
- ✓ Práškové difrakční experimenty

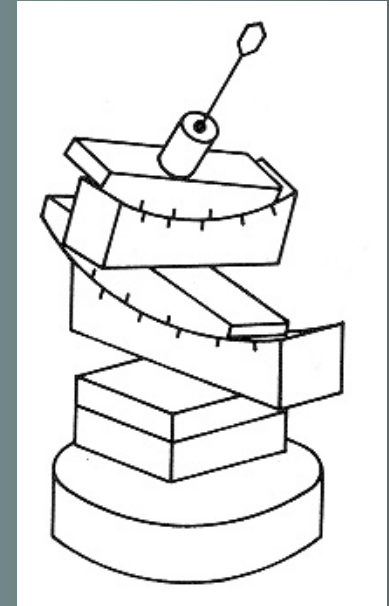
Monokrystalové metody – Laueho metoda

Při této metodě se využívají všechny vlnové délky rentgenového spektra – spojité záření. Clonami upravený svazek dopadá na monokrystal, umístěný zpravidla v hlavičce goniometru. Registrace difraktovaných svazků se provádí na fotografickou desku, umístěnou ve vzdálenosti asi 5 cm za nebo před vzorkem kolmo k primárnímu svazku.

Při obecné orientaci krystalu je splněna difrakční podmínka pro celou řadu rovin zároveň. Difrakční podmínku můžeme zapsat ve tvaru:

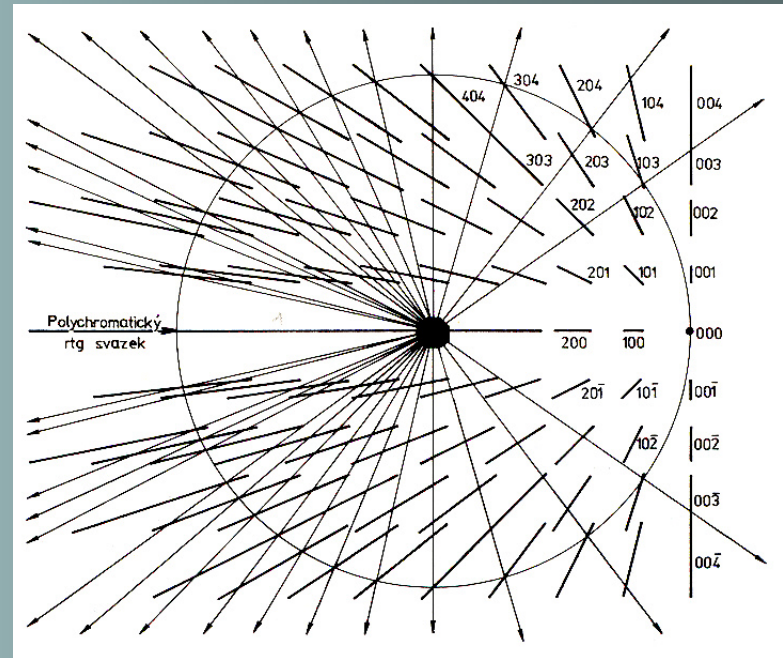
$$\mathbf{s} - \mathbf{s}_0 = \lambda \mathbf{G}_{hkl},$$

kde \mathbf{s} a \mathbf{s}_0 jsou jednotkové vektory ve směru dopadajícího a difrakovaného záření a \mathbf{G}_{hkl} je vektor reciproké mříže o velikosti $1/d_{hkl}$.



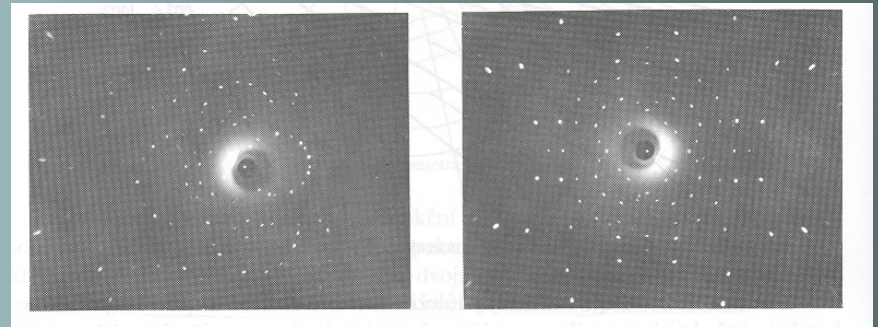
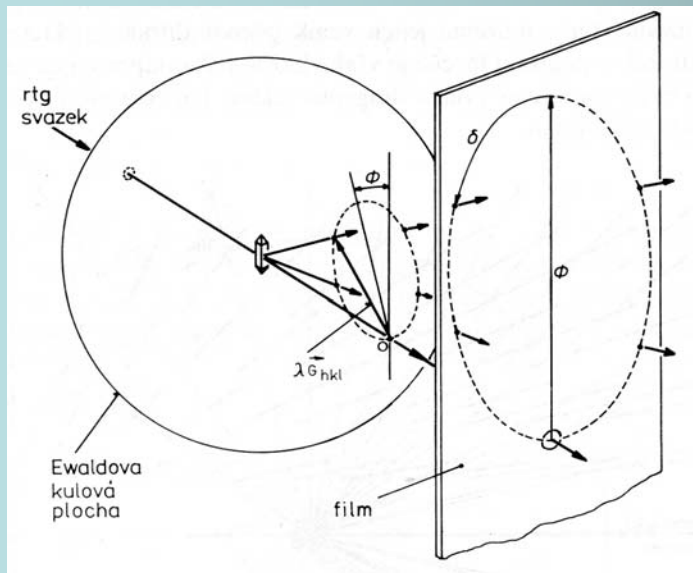
Monokrystalové metody – Laueho metoda

Protože je počita proměnná vlnová délka, reciproká mříž není tvořena body ale úsečkami. Každé osnově rovin zde odpovídá úsečka ve směru vektoru \mathbf{G}_{hkl} , sahající od λ_{KV}/d_{hkl} (krátkovlnná oblast) do λ_{max}/d_{hkl} (dlouhovlnná oblast). Ty osnovy rovin, jejichž úsečky protínají Ewaldovu kulovou plochu (zde s jednotkovým poloměrem), splňují difrakční podmínku pro nějakou vlnovou délku v primárním svazku. Tyto průsečnice určují směr difrakovaných svazků. Zvlášť intenzivní stopy na difrakčním záznamu, odpovídají difrakci některé ze složek charakteristického spektra. Pro každou reflexi je vlnová délka neznámá a tak k určení mezirovinných vzdáleností nelze použít Braggův zákon.



Monokrystalové metody – Laueho metoda

Při interpretaci „lauegramů“ hrají důležitou úlohu reflexe od rovin patřících k jedné zóně. Jejich normály (i vektory recipročné mříže) leží v jedné rovině, kolmé k ose zóny. Svazky difraktované rovinami této zóny, leží na kuželové ploše s vrcholem ve středu Ewaldovy kulové plochy a protínají rovinu filmu (případ přední reflexe, kdy film je umístěn za vzorkem) podél elipsy.

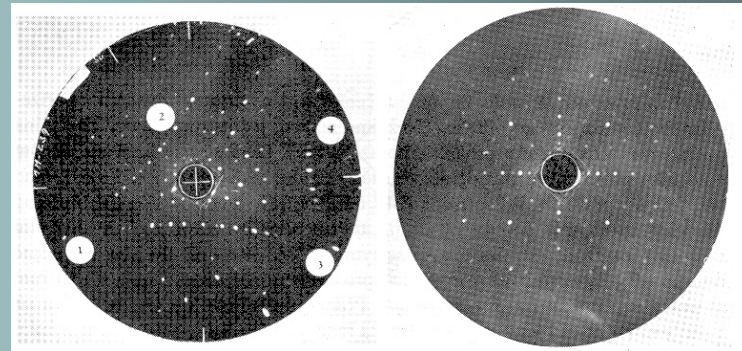
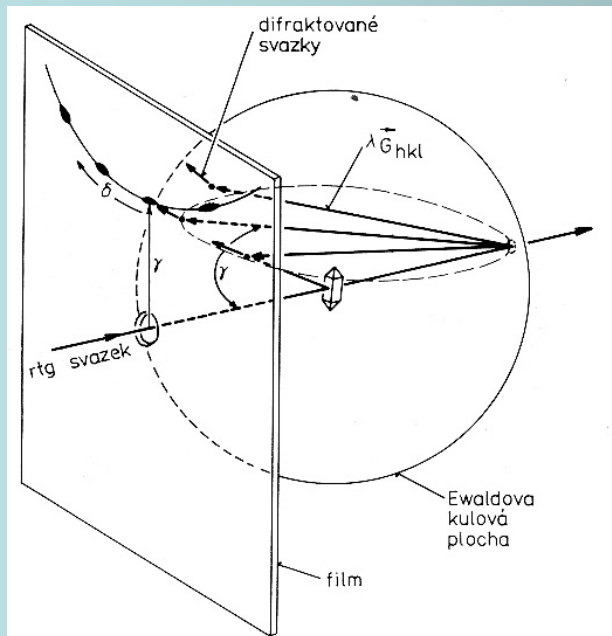


Lauegram křemíku v obecné poloze a ve směru [100] při záznamu v přední poloze.

Monokrystalové metody – Laueho metoda

Je-li film umístěn mezi zdrojem a vzorkem (metoda zpětného odrazu) pak registrujeme zóny s vrcholovými úhly difrakčních kuželů většími jak 90° a jejich průsečíky s rovinou filmu jsou hyperboly. Reflexe rovin jedné zóny leží podél hyperboly, pokud ta prochází středem snímku, změní se v přímku.

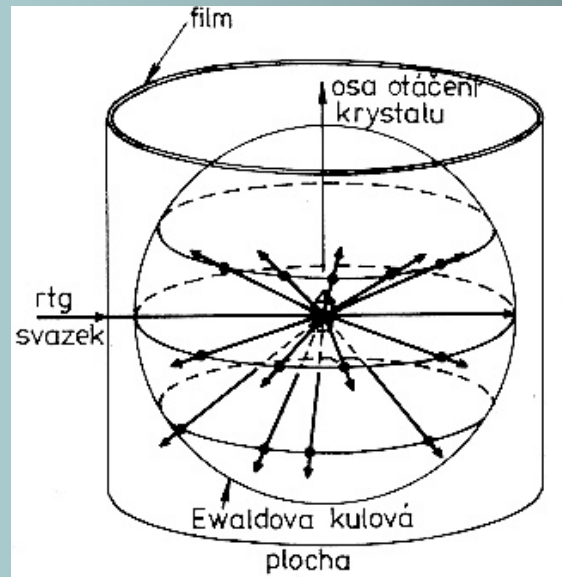
Tato metoda je vhodná především pro určení symetrie krystalu, ale ze symetrie difrakčního obrazu lze určit pouze Laueho grupu. Dále se této metody využívá pro kontrolu orientace krystalu vůči systému přístrojových os.



Lauegramy krystalu křemíku v obecné poloze a ve směru [100] zaznamenané zadní reflexí.

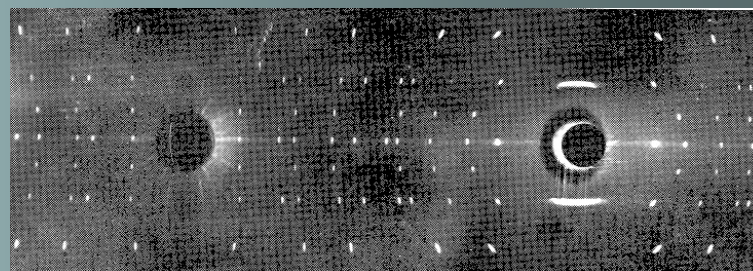
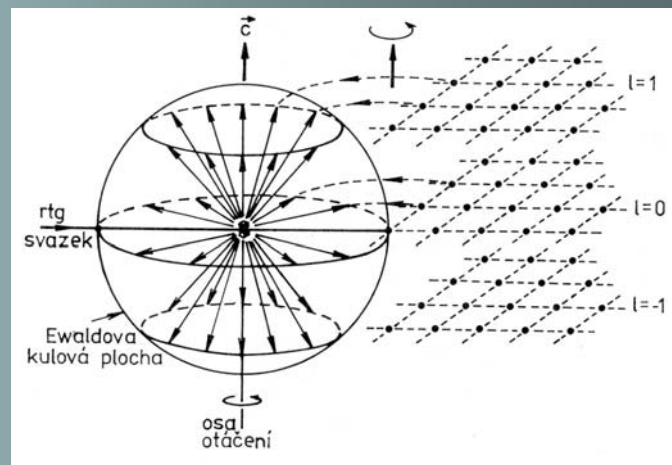
Monokrystalové metody – metoda otáčeného krystalu

Při této metodě se používá pseudomonochromatické záření dubletu $K\alpha$. Použitý monokrystal musí mít rozměr menší, než je průměr primárního svazku a je zpravidla umístěn v ose válcové komory, na jejíž vnitřní straně je umístěn film. Goniometrická hlavička umožňuje mírný náklon kvůli justaci a během expozice otáčí krystalem kolem osy, totožné s osou válcové komory. Kolimátorem vycloněný primární svazek dopadá kolmo k ose otáčení.



Monokrystalové metody – metoda otáčeného krystalu

Je-li krystal správně orientován, tj. že v ose otáčení leží libovolný mřížkový vektor nebo lépe krystalografická osa, vznikne záznam s vrstevnicovým rozmístěním stop. Pokud otáčíme krystalem např. podle osy c , jsou k ní kolmé translační vektory \mathbf{a}^* a \mathbf{b}^* reciproké mřížky. Rovněž tak jsou k ose otáčení kolmé všechny roviny rovnoběžné s rovinou $\mathbf{a}^*\mathbf{b}^*$. Tyto roviny kolmé k c protínají Ewaldovu kulovou plochu podél kružnic. Jakmile některý bod hkl reciproké mřížky protne Ewaldovu kulovou plochu, je splněna difrakční podmínka pro roviny (hkl) . Difraktované svazky leží na kuželových plochách, které protínají film podél rovnoběžek (vrstevnice). Každá vrstevnice odpovídá jedné rovině reciproké mřížky.



Záznam krystalu CdSe otáčeného podle osy c .

Monokrystalové metody – metoda otáčeného krystalu

Zkonstruujeme-li reciprokou mříž k reciproké, dostaneme přímou mříž krystalu. Ke každé osnově rovin reciproké mříže s mezirovinnou vzdáleností d^* , odpovídá v přímé mříži bod, ležící na kolmici k těmto rovinám ve vzdálenosti $t = 1/d^*$ od počátku. V přímé mříži je tento bod určen mřížovým vektorem $[uvw]$.

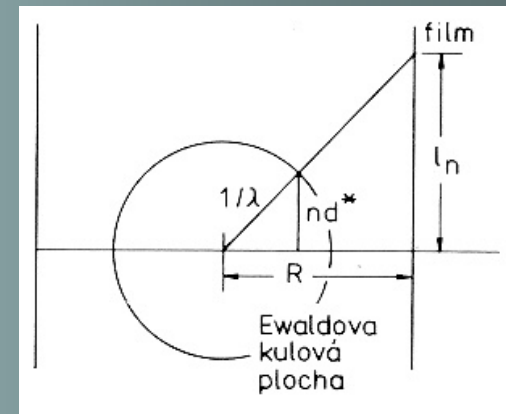
Otáčíme-li krystalem kolem směru $[uvw]$, potom roviny reciproké mříže kolmé na tento směr a navzájem vzdálené o d^* protínají Ewaldovu kulovou plochu podél kružnic. Vzdálenost n -té roviny reciproké mříže od počátku je rovna nd^* .

Translační periodu t krystalu ve směru $[uvw]$ pak odvodíme ze vzdálenosti l_n n -té vrstevnice od nulté vrstevnice a poloměru válcové komory.

Otáčíme-li krystalem postupně kolem krystalografických os, určíme tak mřížkové parametry a , b , c , neboli délky základních translačních vektorů přímé mříže.

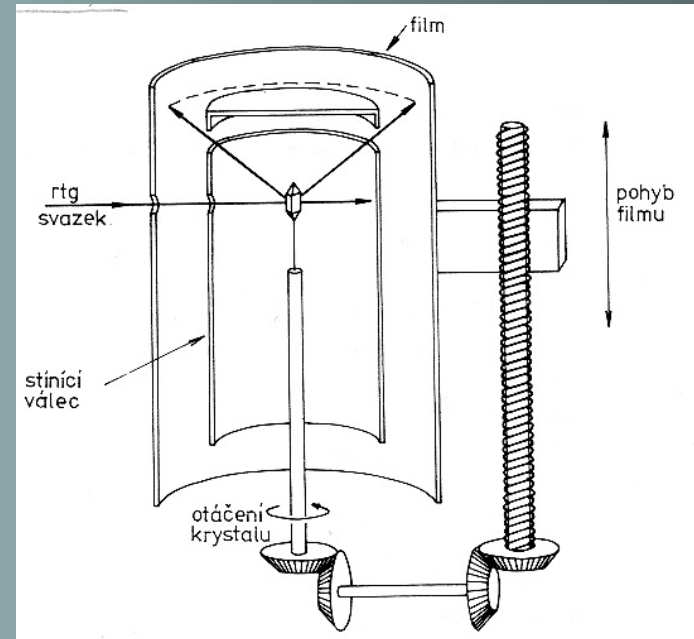
Otáčíme-li krystalem kolem směru $[uvw]$, je tento směr osou zóny rovin, jejichž odpovídající body reciproké mříže protínají Ewaldovu kulovou plochu podél rovníku. Otáčíme-li např. krystalem kolem směru $[001]$ jsou indexy na nulté vrstevnici $hk0$, na první vrstevnici $hk1$ atd.

Pro orientaci krystalů se používá Laueho metody.



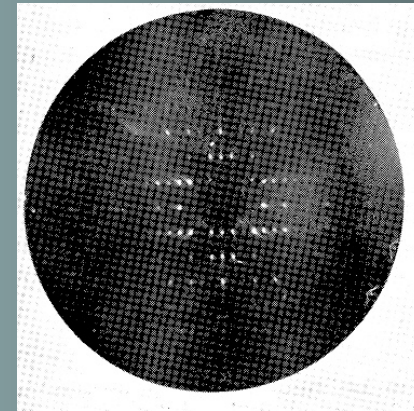
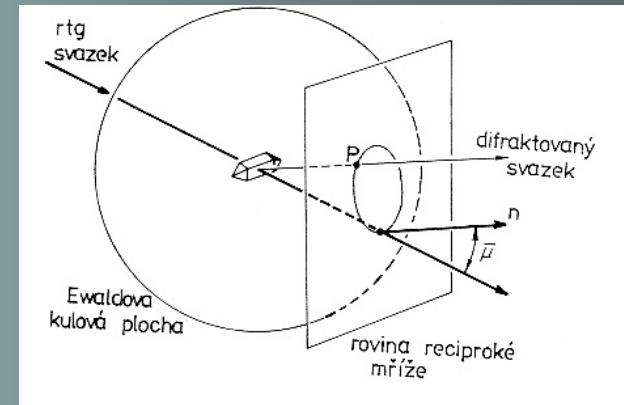
Weissenbergova metoda

V této metodě se využívá pseudomonochromatického dubletu $K\alpha_{1,2}$ a detekční film je pohyblivý. Je zde možno měřit intenzitu reflexí od jednotlivých osnov rovin a ze souboru těchto dat určit strukturu krystalu. Krystal je umístěn ve stínícím válci s výřezem pro vymezení difrakcí jedné vrstevnice a s otvorem pro vstup primárního svazku. Film je umístěn na obvodu válcové komory a otáčení krystalu s translačním pohybem filmu je synchronizováno. Difrakční stopy jsou rozmístěny podél přímek nebo křivek ve tvaru U.



Precesní metoda

Na rozdíl od Weissenbergovy metody poskytuje nezkreslený obraz zvolené roviny reciproké mříže. Zde je rovina reciproké mříže nakloněna tak, že její normála svírá s primárním svazkem úhel μ a porotíná Ewaldovu kulovou plochu podél kružnice. Leží-li libovolný mřížový bod P této roviny na této kružnici, bude jím procházet difraktovaný svazek. Začne-li normála k uvažované rovině vykonávat precesní pohyb kolem primárního svazku (původní úhel je zachován), je dána možnost difrakce všem mřížovým bodům dané roviny reciproké mříže, vzdáleným od počátku méně než je průměr kružnice. Film je nakloněn stejně jako uvažovaná rovina a vykonává i stejný precesní pohyb. Výsledek je potom zvětšeným a nezkresleným obrazem části sledované roviny reciproké mříže.

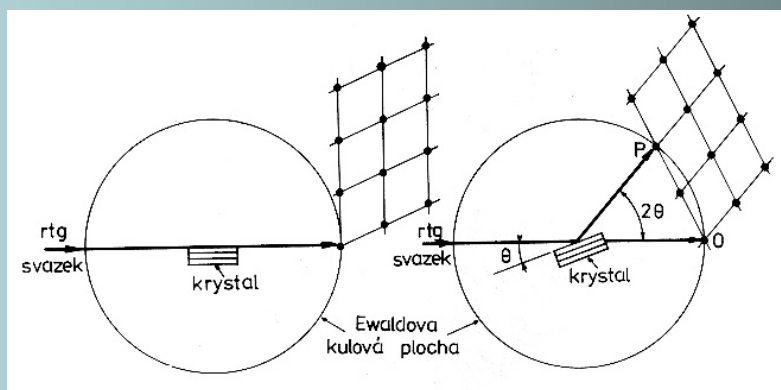


Weissenbergova a precesní metoda

Obě předcházející metody umožňují registrovat reflexe jednotlivých osnov rovin. Přiřadíme-li každému mřížovému bodu reciproké mříže intenzitu difrakovanou rovinami zobrazenými tímto bodem, dostaneme tzv. váženou reciprokou mříž. Podle ní pak můžeme určit Laueho grupu krystalu. Z vyhasínajících reflexí pak určíme přítomnost subtranslacích charakteristických pro centrované mříže, šroubové osy a skluzové roviny.

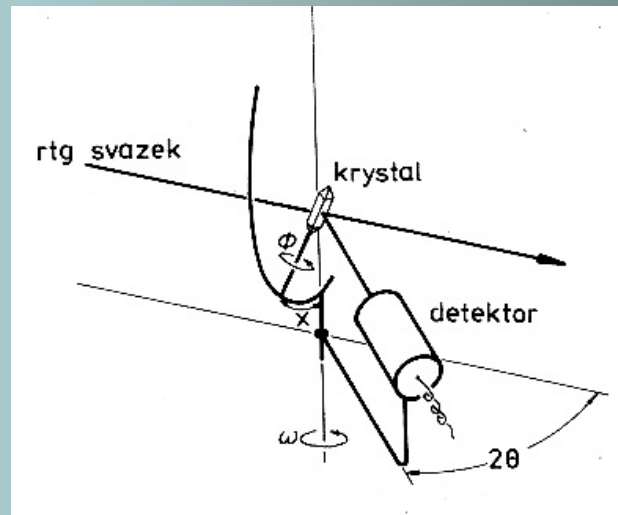
Monokrystalový dvoukruhový difraktometr

Tento typ umožňuje otáčení krystalu a detektoru kolem společné osy. Je-li monokrystal ve výchozí poloze orientován určitou osnou rovín rovnoběžně s primárním svazkem, dochází při otáčení krystalu o úhel ω ke změně polohy reciproké mříže. Pokud se detektor otáčí dvojnásobnou rychlostí (2θ) bude vždy ve vhodné poloze k registraci reflexe prvního, druhého až n -tého řádu uvažované osnovy rovin. Při dané orientaci v držáku je možno vyšetřovat reflexe od ostatních rovin jedné zóny, které svírají s výchozí osnou rovin nenulový úhel. Pro vyšetřování jiné zóny rovin je třeba změnit orientaci krystalu na držáku. Dvojkruhové difraktometry se používají ke studiu velkých tabulkovitých krystalů.



Monokrystalový čtyřkruhový difraktometr

Toto uspořádání umožňuje vedle otáčení podle ω a 2Θ ještě i otáčení podle dalších dvou směrů χ a ϕ . Krystal na goniometrické hlavičce se otáčí kolem osy ϕ a ta se i s krystalem pohybuje uvnitř χ kruhu. Tento χ kruh se otáčí kolem osy ω . Poloha otočení krystalu se tedy vyjadřuje pomocí tří úhlů - ω , χ , ϕ . Detektor se pak otáčí v rovině goniometru podle úhlu 2Θ . Nastavení krystalu do difrakčních poloh pro dané osnovy rovin je dnes zpravidla řízeno počítačem.

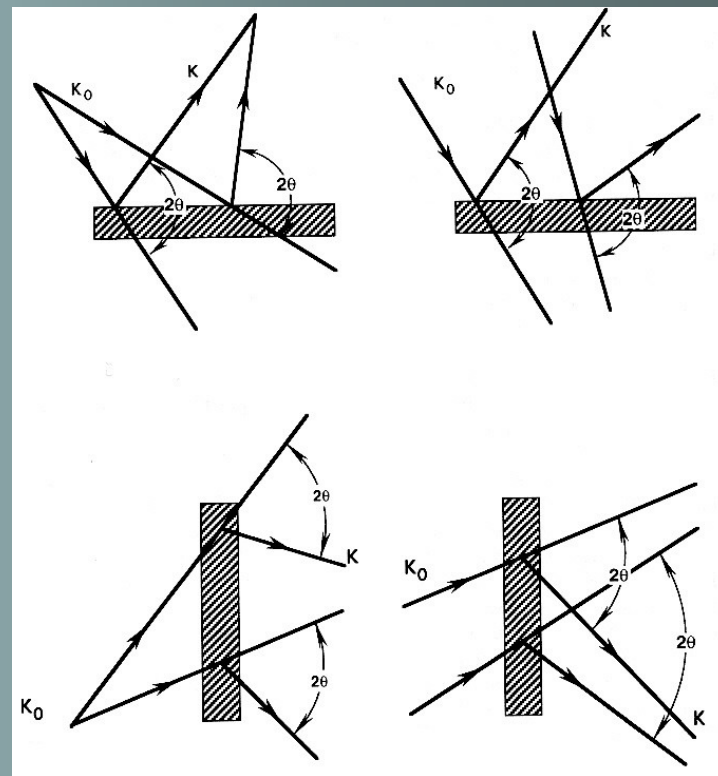


Práškové metody difrakce RTG svazku

V práškové difraktometrii jsou nejčastěji používány tyto geometrie uspořádání:

- fokusovaný reflexní mód
- fokusovaný transmisní mód
- mód s paralelním svazkem

Principiální rozdíl v geometrii transmisní (na průchod) a reflexní (na odraz) je v konvergenci resp. divergenci svazku. U reflexního módu mění vzorek divergentní svazek na konvergentní a naopak. Vzorek u transmisního módu zachovává konvergenci či divergenci svazku. Za účelem splnění fokusačních podmínek je u transmisního módu potřeba některých zařízení (monochromátory) k úpravě rtg svazku.



Uspořádání práškových difraktometrů

V reflexním i transmisním módu existují dva základní typy fokusačních geometrií:

- geometrie s pevnou vzdáleností vzorek - detektor a proměnnou fokusační kružnicí
- geometrie se stálým poloměrem fokusační kružnice a variabilní vzdáleností vzorek - detektor

Nejčastěji je používána první varianta v reflexním módu, označovaná jako **Bragg - Brentanovo** parafofokusační uspořádání.

Druhý typ v reflexním módu je označován jako **Seeman - Bohlinova** fokusační geometrie a transmisní schéma bylo poprvé navrženo Guinierem a proto se označuje jako **Guinierovo** uspořádání.

Geometrie s nefokusovaným paralelním svazkem lze dnes rozdělit na dva hlavní směry: původní Debye - Sherrerovo uspořádání a synchrotronová difraktoetrie.

Debye - Sherrerova geometrie získává v současnosti oblibu v souvislosti s pozičně citlivými detektory.

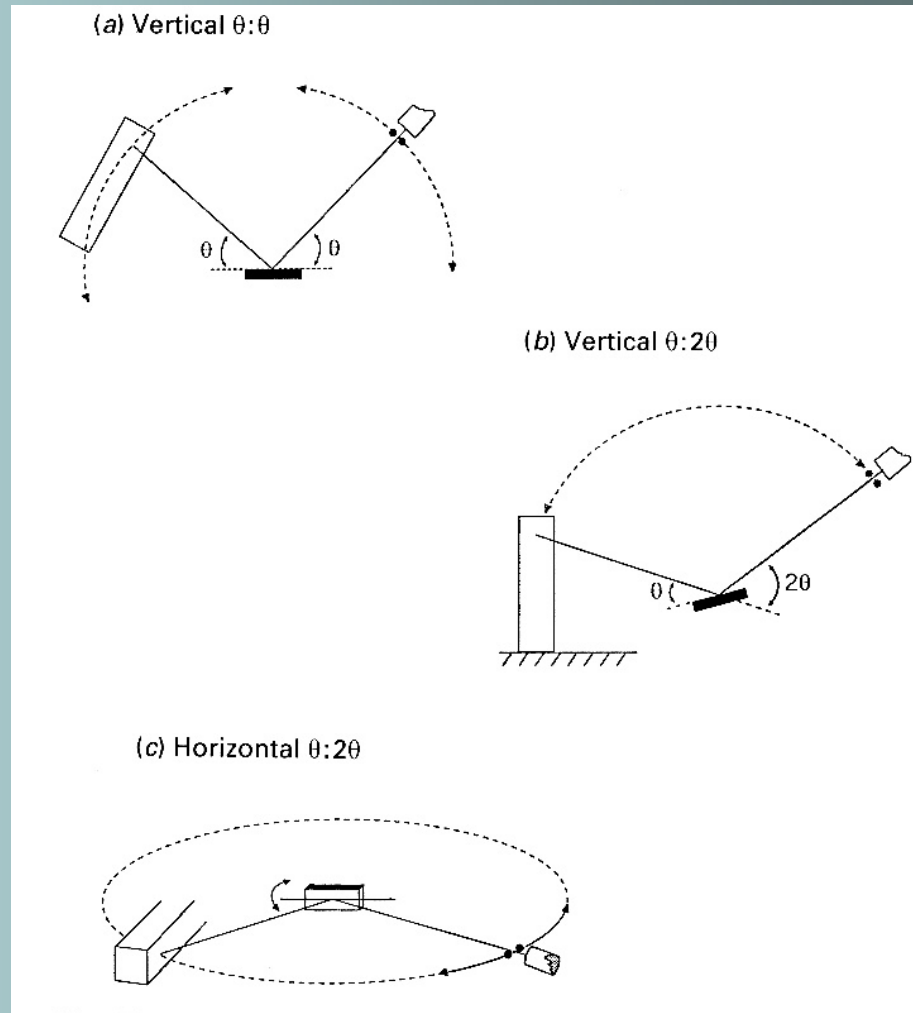
Uspořádání práškových difraktometrů

Aby mohly být splněny fokusační podmínky v horizontální (difrakční) rovině (rovina obsahující primární a difraktovaný svazek), musí vzorek přiléhat k fokusační kružnici. Nejlepším řešením je zakřivení vzorku podél fokusační kružnice. Toto řešení však není vhodné pro první typ fokusačních geometrií, kde se poloměr fokusační kružnice mění. V takovém případě je použit plochý vzorek, orientovaný tečně k fokusační kružnici. Úhel mezi vzorkem a dopadajícím svazkem musí být průběžně měněn - lze použít tři způsoby:

- pevný zdroj, pohyblivý vzorek a detektor - uspořádání $\Theta / 2\Theta$
- pevný vzorek, pohyblivý zdroj a detektor - uspořádání Θ / Θ
- pevný detektor, pohyblivý vzorek a zdroj - uspořádání $2\Theta / \Theta$

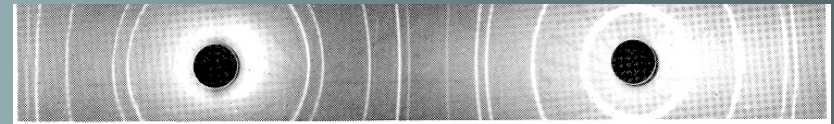
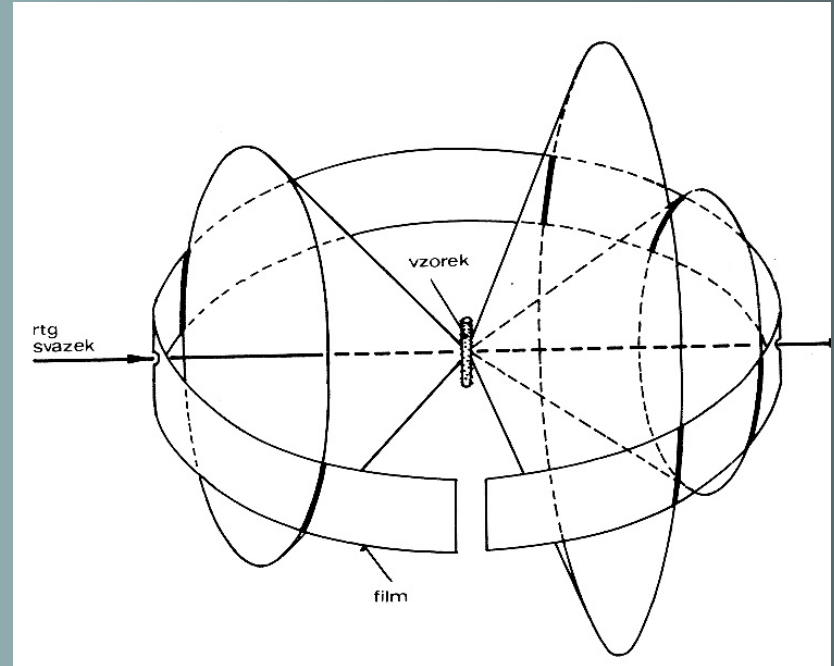
Uspořádání práškových difraktometrů

Různé typy uspořádání
práškových difraktometrů.



Debye – Sherrerova metoda

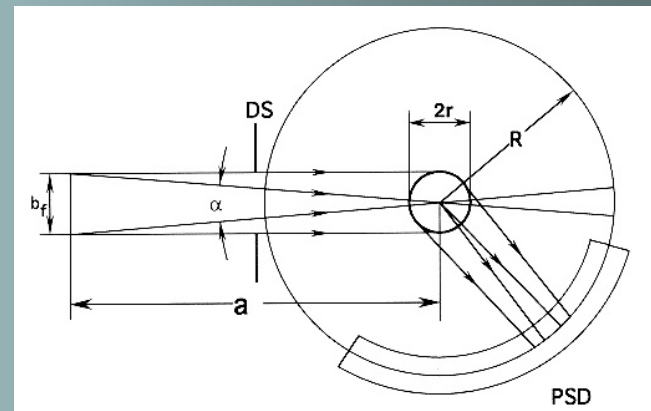
Práškový vzorek s náhodně orientovanými krystalitami má recipročnou mříž tvořenou soustřednými kulovými plochami. Průsečnice kulových ploch recipročné mříže s Ewaldovou kulovou plochou jsou kružnice, které vymezují difrakční kužele jednotlivých soustav symetricky ekvivalentních rovin. Při detekci na válcovou plochu filmu se zobrazují jako křivky - difrakční čáry. Válcový vzorek se buď nalepí na skleněné vlákno nebo nasype do kapiláry. Každému difrakčnímu kuželu odpovídají na filmu dvě čáry, symetricky sdružené s výstupním a vstupním otvorem ve filmu.



Debye – Sherrerova metoda

Válcový vzorek s poloměrem r je uložen ve středu kruhu difraktometru s poloměrem R . Na vzorek dopadá paralelní nebo přibližně paralelní primární svazek. Jeho šířka je vymezena ohniskem lampy a clonou (DS). Mezi důležité parametry tohoto uspořádání patří:

- ✓ konečná šířka ohniska b_f , na kterém závisí úhel konvergence primárního svazku podle vztahu $\alpha \approx b_f/a$, kde a je vzdálenost ohnisko - vzorek. Odpovídající instrumentální funkce je definována jako $W_1 = b_f/R$
- ✓ konečný rozměr vzorku je definován tak, že celý vzorek je utopen v RTG svazku. Pro nízko absorbující vzorek pak platí instrumentální funkce $W_2' = 2r/R$ a pro vysoce absorbující vzorky platí vztah $W_2'' = (2r/R)\sin^2\Theta$.
- ✓ divergence svazku v axiálním směru je dána tvarem ohniska a clony (DS). Pro rozšíření difrakčních píků, způsobené axiální divergencí platí vztah:
 $W_3 = (H_c/R)^2 \cot\Theta$ ($H_c = 8 - 10$ mm)



Debye – Sherrerova metoda

Debye – Sherrerova metoda je pro určité typy experimentů optimální.

Mezi výhody této metody patří:

- je vhodná pro velmi malá množství materiálu
- je možné krokové měření i záznam pomocí filmu nebo PSD
- redukuje se přednostní orientace krystalitů

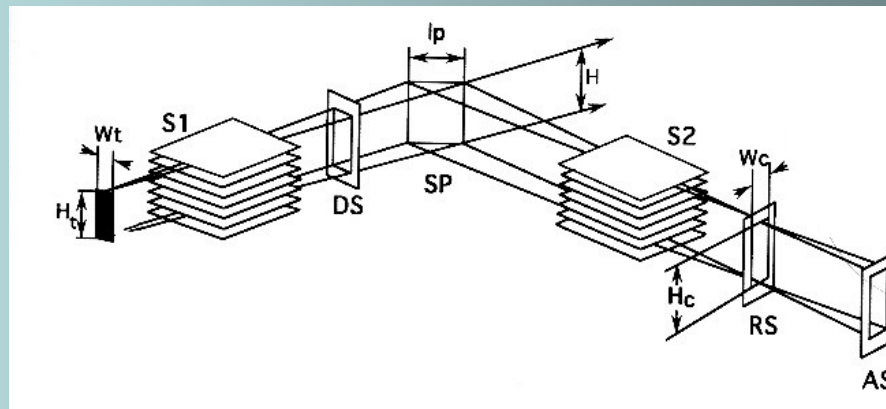
Mezi nevýhody patří:

- nízká hladina difraktovaných intenzit
- úhlově závislé absorpční korekce
- vysoký stupeň instrumentálních aberací

Bragg – Brentanovo reflexní uspořádání

Difraktometry v tomto uspořádání jsou dvoukruhové, kdy plochý vzorek je umístěn v hlavní ose a je tečný k fokusační kružnici. Poloměr fokusační kružnice se mění spolu s otáčením vzorku kolem hlavní osy. Detektor difraktovaného záření se pohybuje na téže kružnici s dvojnásobnou úhlovou rychlostí. Primární i difraktovaný svazek tak svírají stejný úhel (Braggův úhel Θ).

Divergenční úhel primárního svazku je definován divergenční clonou v rovině horizontální (fokusační) a Sollerovou clonou v rovině vertikální. Kolimační efekt Sollerovy clony je dán axiální divergencí s/l , kde s je vzdálenost mezi plátky clony a l je jejich délka.



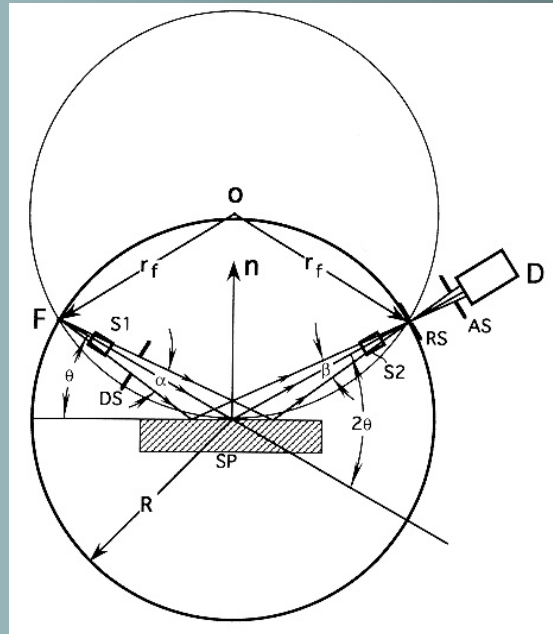
Bragg – Brentanovo reflexní uspořádání

Aby byla zajištěna konvergence difraktovaného svazku před vstupní štěrbinou detektoru, musí být vzorek zahnutý (v ideálním případě) podél fokusační kružnice tak, aby na fokusační kružnici leželo ohnisko, střed vzorku a vstupní štěrbina.

Poloměr fokusační kružnice není konstantní, ale mění se podle vztahu:

$$r_f = \frac{R}{2 \sin \Theta}$$

kde R je poloměr difraktometru.



Bragg – Brentanovo reflexní uspořádání

Jelikož příprava ohnutého vzorku je poměrně komplikovaná a nepraktická, používá se v Bragg - Brentanově uspořádání vzorek plochý. Takový vzorek musí ležet ve středové rovině mezi paprskem dopadajícím a difraktovaným. Je-li tomu tak je vzorek tečný k fokusační kružnici. Zakřivení vzorku má ale na fokusaci svazků v celém systému až druhotný vliv a je jí dosaženo i s plochým vzorkem (to by v optice nebylo možné) a proto se někdy užívá pojmu parafokusální uspořádání.

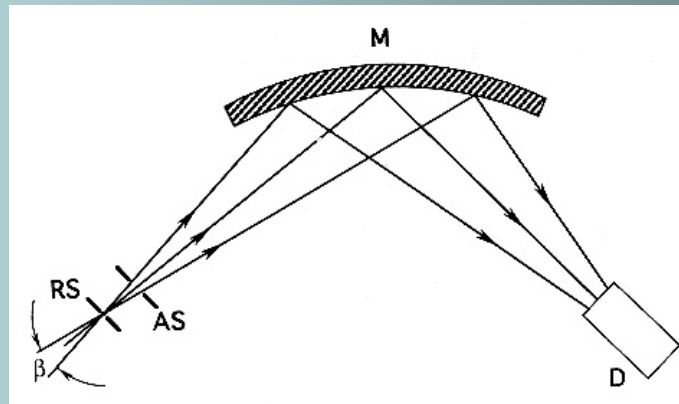
Divergence svazku zpravidla u tohoto typu uspořádání nepřevyšuje několik stupňů a pokud je konstantní snižuje se ozářená oblast vzorku současně se vzrůstajícím Braggovým úhlem.

Ozářený objem vzorku vzrůstá lineárně s divergenčním úhlem svazku a integrální intenzity difrakcí jsou úměrné α . U některých přístrojů se používá speciální clona která zajistí, že během otáčení vzorku má ozářená oblast stále stejnou plochu.

Bragg – Brentanovo reflexní uspořádání

Clony RS (receiving slit - clona před detektorem) a AS (anticatter slit) definují konvergenci β difraktovaného svazku. Zpravidla je tento úhel velmi podobný úhlu α .

Důležitým členem Bragg - Brentanova uspořádání je monochromátor mezi vzorkem a detektorem. Hlavním úkolem monochromátoru (zpravidla grafitového) je odstranění spojitého a fluorescenčního záření. Monochromátor v sekundárním svazku však nedokáže rozdělit dublet $K\alpha$. Monochromátor nahrazuje také Sollerovu clonu v difraktovaném svazku.



Bragg – Brentanovo reflexní uspořádání

Mezi výhody Bragg - Brentanova uspořádání patří:

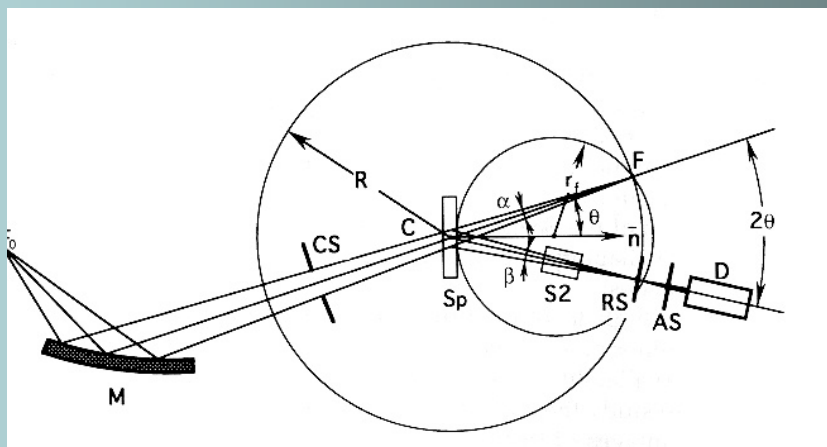
- úhlově nezávislá absorpční korekce
- konstantní vzdálenost mezi detektorem a vzorkem
- kolmý dopad difraktovaného svazku na fokusační kružnici
- neomezené úhlové rozpětí pro difrakci
- střední nebo vysoká úroveň difraktovaných intenzit, která zajišťuje schopnost detekce minoritních fází a dobrou statistiku načítání

Mezi nevýhody tohoto uspořádání patří:

- vysoká úroveň instrumentálních aberací na nízkých úhlech
- vysoká citlivost kvality povrchu vzorku na jevy spojené s mikroabsorpcí a přednostní orientací

Transmisní uspořádání Bragg - Brentan

Primární svazek je nejprve difraktován na primárním monochromátoru a tento monochromatický svazek prochází středem kruhu difraktometru (poloha vzorku) a přitom konverguje do bodu na fokusační kružnici difraktometru. Vzorek je umístěn ve středu této kružnice. Aby bylo uspořádání zachováno během chodu difraktometru, otáčí se vzorek poloviční úhlovou rychlostí než detektor. Difraktovaný svazek konverguje do bodu na vstupní štěrbině detektoru. Konvergence, resp. divergence svazku je vymezená systémem štěrbin. Divergence dopadajícího svazku v axiálním směru je kontrolována monochromátorem tak, že není potřeba Sollerova clona. Pokud uvažujeme o monochromátoru jako o zdroji, je toto uspořádání velmi podobné klasickému Bragg - Brentanovskému uspořádání.



Transmisní uspořádání Bragg - Brentan

Ve srovnání s reflexní technikou, je zde poněkud slabší intenzita primárního svazku.

Transmisní uspořádání jako analog Bragg - Brentanovi fokusace má tyto výhody:

- nízký stupeň instrumentálních a chromatických aberací
- úhlově nezávislá absorpční korekce
- kvalita povrchu nemá vliv na měřené intenzity
- vystačíme s malým množstvím vzorku

Nevýhody tohoto uspořádání:

- relativně nižší úroveň difraktovaných intenzit

Bragg – Brentan na odraz versus na průchod

Každé z těchto uspořádání má některé výhody, které u druhého typu nenajdeme. Především difrakce na primárním krystalovém monochromátoru v transmisním uspořádání snižuje intenzitu svazku až 10 krát.

Při malém množství analyzovaného materiálu lze pro transmisní uspořádání připravit vzorek, který bude vykazovat podstatně méně instrumentálních a chromatických aberací. Získané data budou tak v mnoha ohledech kvalitnější.

Při dostatečném množství materiálu získáme v reflexním uspořádání podstatně vyšší intenzity, což nám umožní identifikaci řady minoritních fází ve směsích.

Reflexní uspořádání Seeman - Bohlin

Primární a difraktovaný svazek je vymezen systémem Sollerových, divergenčních a vstupních clon (nebo primárním monochromátorem). Primární svazek s divergencí α dopadá na vzorek pod konstantním úhlem γ . Difraktovaný svazek konverguje do bodu na fokusační kružnici s poloměrem r_f , kde je kolmo na něj umístěn detektor. Vzdálenost zdroj - vzorek je konstantní a je rovna:

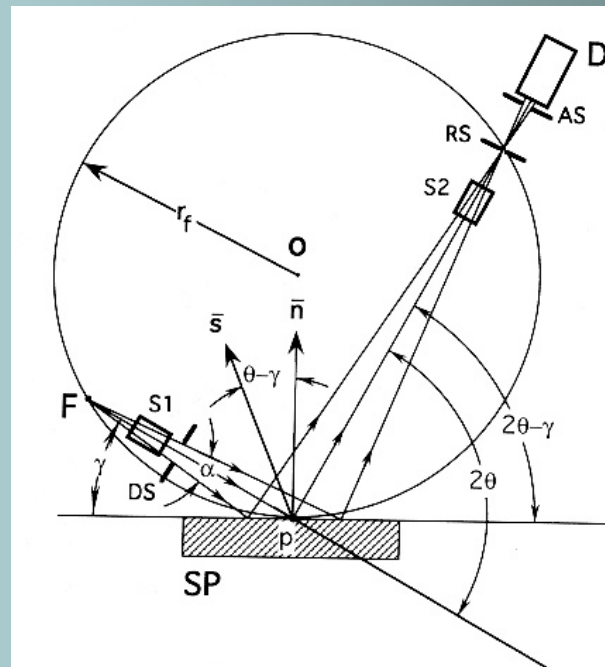
$$r_1 = 2r_f \sin \gamma$$

Vzdálenost mezi vzorkem a vstupní clonou detektoru je úhlově závislá:

$$r_2 = 2r_f \sin(2\Theta - \gamma)$$

Reflexní uspořádání Seeman - Bohlin

Vzorek je pevný a zpravidla se pohybuje v intervalu $0 - 10^\circ$. Malý úhel dopadajícího svazku způsobuje malou hloubku pronikání pod povrch vzorku a ozáření velké plochy vzorku. V Seeman - Bohlinově uspořádání nejsou reflektující roviny paralelní s povrchem vzorku jako u uspořádání Bragg - Brentanova, ale jsou orientovány kose k povrchu vzorku.



Reflexní uspořádání Seeman - Bohlin

Seeman - Bohlinova fokusace je často používána při analýze defektů tenkých vrstev a při analýze orientace krystalitů.

Mezi výhody tohoto uspořádání lze zařadit:

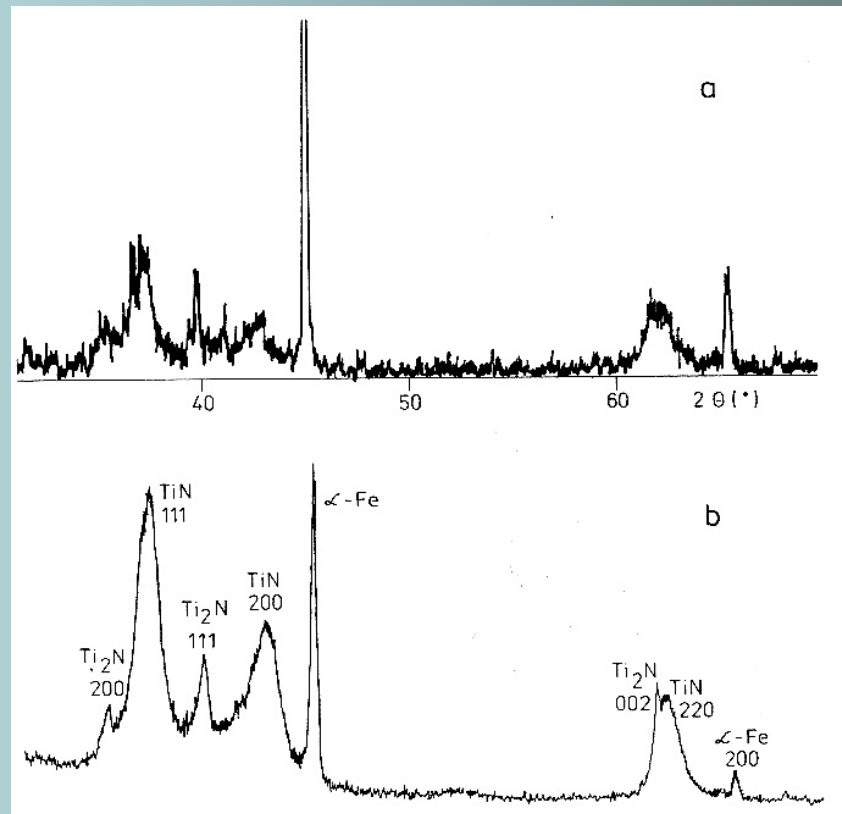
- možnost jak sekvenčního, tak simultánního měření
- vysoký stupeň difraktovaných intenzit, který zaručuje detekci minoritních fází
- možnost studia povrchových vrstev

Mezi nevýhody řadíme především:

- vysoká úroveň instrumentálního zkreslení na nízkých úhlech (pod $60^\circ 2\Theta$)
- úhlově závislé absorpční korekce
- citlivost na kvalitu povrchu jako je zbytkové pnutí a přednostní orientace

Seeman – Bohlin ver. Bragg- Brentan

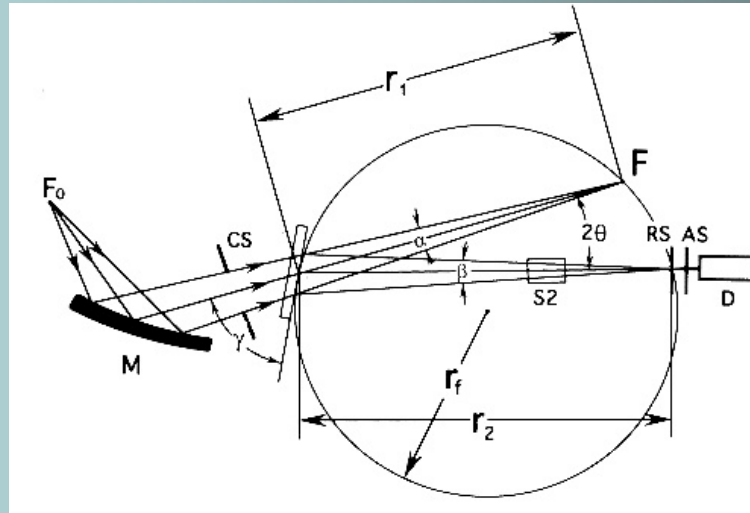
Porovnání difrakčního záznamu polykrystalických vrstev TiN (3 μm) nanesené na ocelovou desku. a) záznam z Bragg- Brentanova uspořádání b) záznam ze Seeman – Bohlinova uspořádání při náklonu vzorku $\gamma = 10^\circ$.



Transmisní analog Seeman- Bohlin

Toto uspořádání se někdy označuje jako uspořádání podle Guiniera a vyznačuje se stálým poloměrem fokusační kružnice. Primární svazek je reflektován primárním monochromátorem a konverguje do bodu na fokusační kružnici. Úhel γ mezi rovinou vzorku a směrem dopadajícího svazku je zpravidla 65° - 70° . Difraktovaný svazek konverguje před vstupní clonou detektoru do bodu na fokusační kružnici. Vzdálenost mezi vzorkem a detektorem závisí na Braggově úhlu:

$$r_2 = 2r_f \sin(2\Theta + \gamma)$$



Transmisní analog Seeman- Bohlin

Mezi výhody tohoto uspořádání patří:

- nízký stupeň instrumentálních a chromatických aberací
- difraktovaný svazek dopadá kolmo na detektor při všech úhlech
- úhlově nezávislé absorpční korekce
- povrch vzorku nemá vliv na měřené intenzity

Mezi nevýhody můžeme zařadit:

- nízký stupeň difraktovaných intenzit

Synchrotronová difraktometrie

Synchrotronové záření je jiným typem než je RTG svazek, ale uspořádání experimentů bývá velmi často totožné. Synchrotronové záření je vlastně svazek urychlených neutronů.

Neutrony se získávají při štěpné reakci jádra atomu, kdy se uvolní průměrně 2,5 neutronu na jeden rozpad. Pro experimentální účely slouží speciální reaktory, kde je neutronový tok soustředěn do malého objemu.

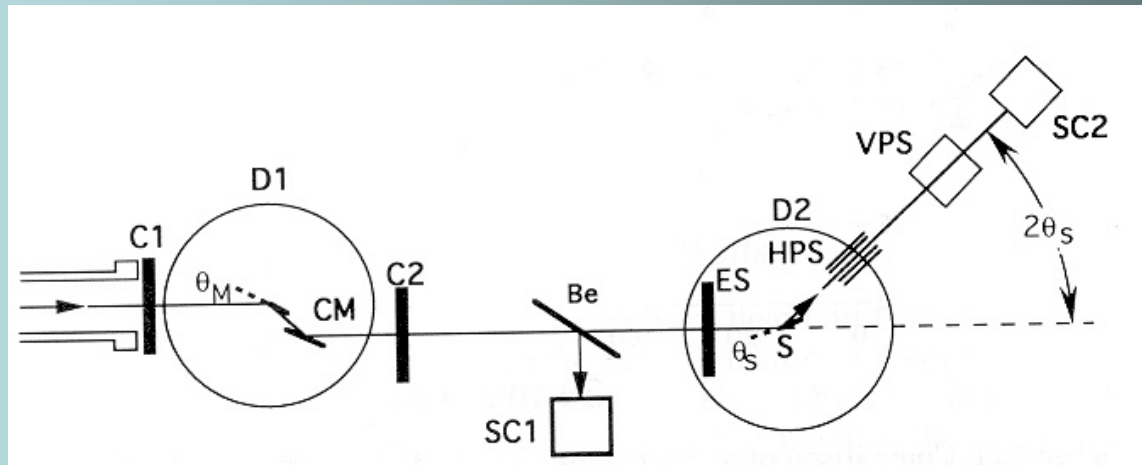
Druhou možností je proces spalace - protony urychlené na 800 MeV dopadají na terč z těžkého kovu (W, U) a při zachycení vysokoenergetického protonu jádrem, dojde k odpaření asi 20 neutronů. Tento typ reakce má lepší poměr mezi počtem vyletujících elektronů a uvolněnou energií (ta se mění v teplo a je třeba reakci chladit).

Neutrony vznikající při štěpení mají tak vysokou energii, že musí být moderovány (zpomaleny) atomy lehkých prvků na úroveň tepelných kmitů atomů v pevné látce.

Synchrotronová difraktometrie

Synchrotronové záření je tedy paralelní polarizovaný svazek s vlnovou délkou 0,5 - 2 Å. Charakteristické záření se získává na dvojitém křemíkovém nebo germaniovém monochromátoru a tento svazek je dále vymežován systémem clon.

Detekce synchrotronové záření se provádí nepřímo, protože neutrony nemají žádný náboj. Dopadající neutron vyvolá reakci (dopad na He, Li, B nebo U) a detekují se částice, které jsou jejím produktem.



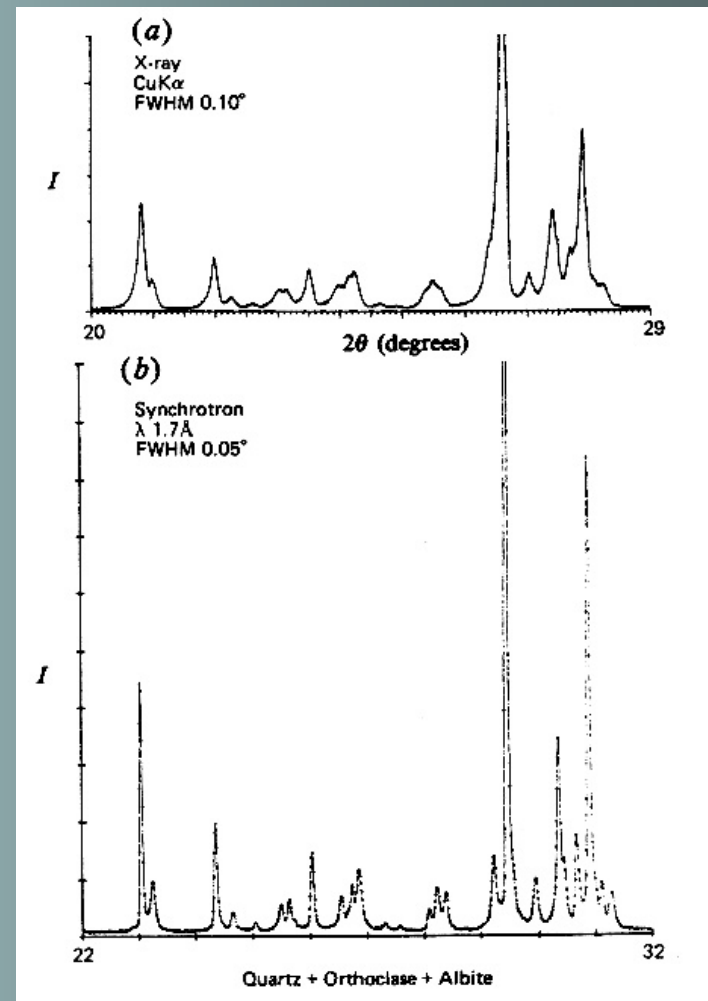
Synchrotronová difraktometrie

Při použití synchrotronového záření je možné využít všech výše uvedených geometrií.

Mezi nesporné výhody této metody patří:

- přísně monochromatické záření v úzkém spektrálním pásu
- nízká úroveň instrumentálních aberací
- vysoké úhlové rozlišení
- použitelnost nejrozličnějších difrakčních módů

Jedinou nevýhodou je exkluzivita této metodiky.



Systematické aberace

Existují tři základní systematické aberace (systematické chyby) spojené s parafofokusačními geometriemi: chyba axiální divergence, chyba plochosti vzorku a chyba v transparentci vzorku.

Axiální divergence je přítomna tehdy, když RTG svazek diverguje mimo fokusační kružnici. Axiální divergence je regulována pro primární i difraktovaný svazek pomocí kolimátorů. Výsledkem této chyby může být asymetrické rozšíření difrakčních profilů na nízkých difrakčních úhlech.

Chyba plochosti vzorku se vyskytuje v případě, že máme rovinný vzorek, který po celé délce nesouhlasí s křivkou fokusační kružnice. Tato chyba se projevuje v asymetrickém rozšíření difrakčních profilů.

Chyba v transparentci vzorku vzniká, když RTG foton proniká do nezanedbatelné hloubky vzorku, namísto aby se difraktoval v oblasti povrchu vzorku. Dochází tím opět k dopadu svazku mimo křivku fokusační kružnice.