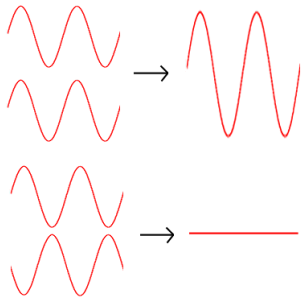


Difrakce – Úvod

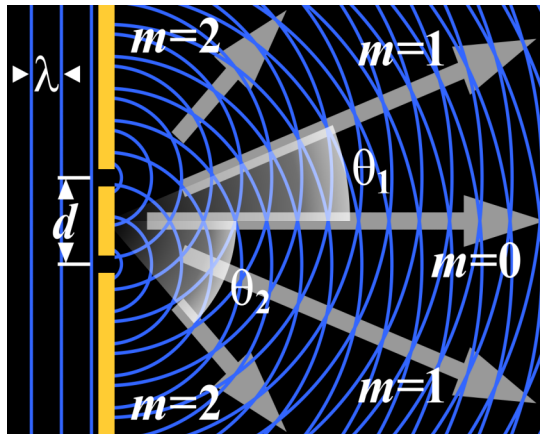
Difrakce = konstruktivní interference

Záření: vlnová délka λ



Obecná podmínka difrakce:

$$\Delta\phi = n \cdot 2\pi$$

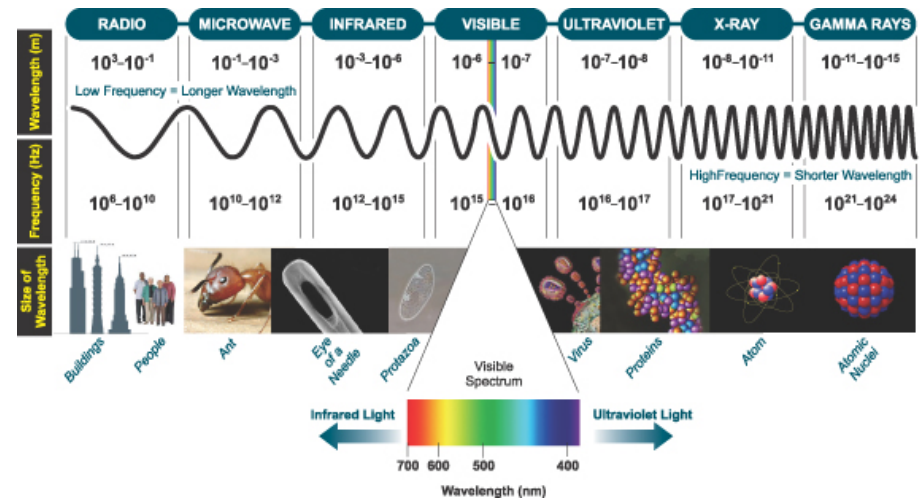


Vznik interferenčních jevů:

periodická n-rozměrná struktura

Krystal - pravidelně uspořádaná rozptylová centra (atomy)

Meziatomové vzdálenosti: jednotky Ångstrom (10^{-10} m)



Interakce záření s hmotou

- 1) Rozptyl: pružný (Thomsonův) / nepružný (Comptonův)
- 2) Absorpce: zvýšení T absorptentu / fotoelektrický jev, Augerův jev

Absorpce roste s vlnovou délkou

Vlnění

Základní pojmy pro popis vlnění:

- E energie, h Plankova konstanta, c - rychlost světla
- λ vlnová délka- vzdálenost dvou nejbližších hřebenů
- T perioda - čas za který vlnění urazí vzdálenost vlnové délky, nebo-li doba za kterou proběhne celá oscilace
- A amplituda - maximální výchylka
- v rychlost $v = \lambda/T$
- ν frekvence - počet cyklů za vteřinu $\nu = 1/T$
- ω úhlová rychlost $\omega = 2\pi\nu$

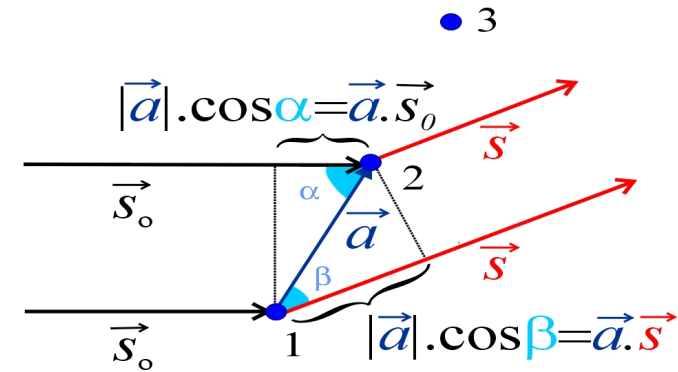
→ s vlnový vektor - směr šíření vlny

$$E = h c / \lambda$$

$$\lambda = c / \nu$$

$$\nu = c / \lambda$$

Geometrické podmínky difrakce



$$|\vec{s}_0| = |\vec{s}| = 1$$

Dráhový rozdíl záření ve směru rozptýleného mezi body 1 a 2

$$|\vec{a}| \cos(\beta) - |\vec{a}| \cos(\alpha) = \vec{a} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0)$$

Fázový rozdíl

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{a} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0)$$

Po dosazení podmínky difrakce a úpravě:

$$\vec{a} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = n\lambda$$

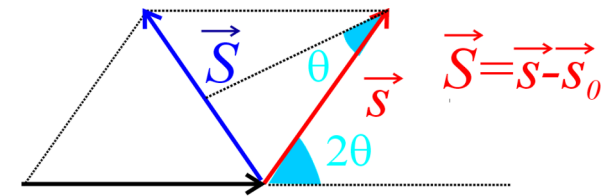
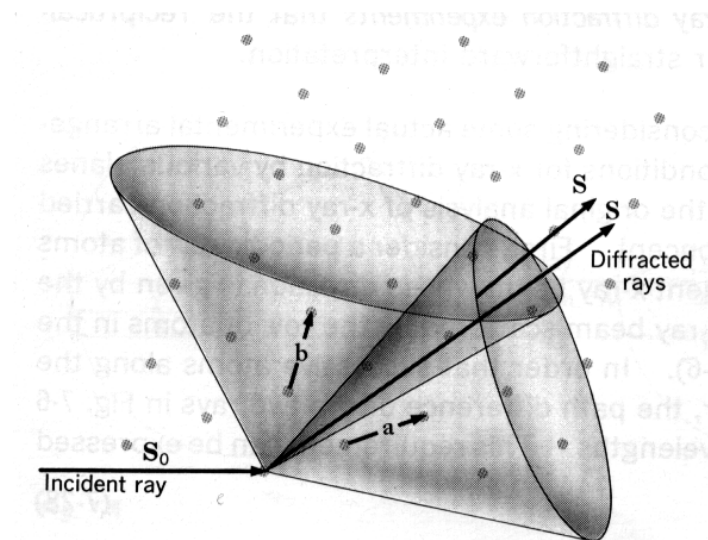
Pro 3D periodickou strukturu dostáváme sadu tří rovnic

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

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

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

kde h, k, l jsou celá čísla a $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ jsou vektory periodicity



$$|\vec{s}_0| = |\vec{s}| = 1 \quad |\vec{S}| = 2\sin\theta$$

$$\vec{n} = \frac{\vec{S}}{2\sin\theta} \rightarrow |\vec{n}| = 1$$

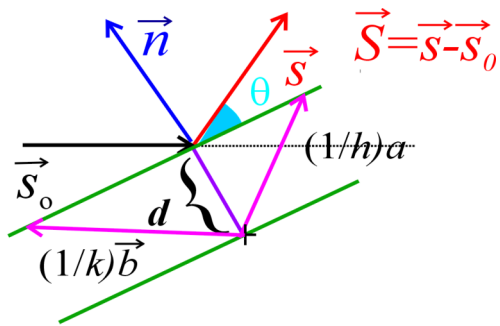
jednotkový vektor

$$\vec{n} = \frac{\vec{S}}{|\vec{S}|} \Rightarrow |\vec{n}| = 1$$

$$(\vec{s} - \vec{s}_0) = \vec{n} \cdot 2\sin\theta$$

pak možné vyjádřit

$$\vec{a} \cdot \vec{n} \cdot 2\sin\theta = h\lambda$$

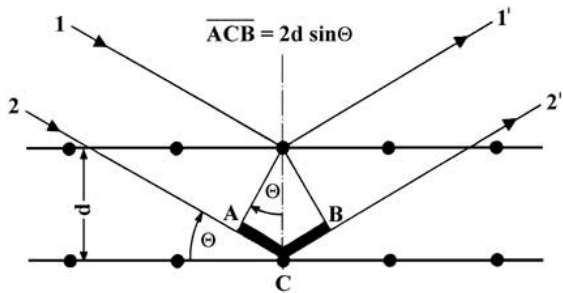


\vec{n} = normála k rovině

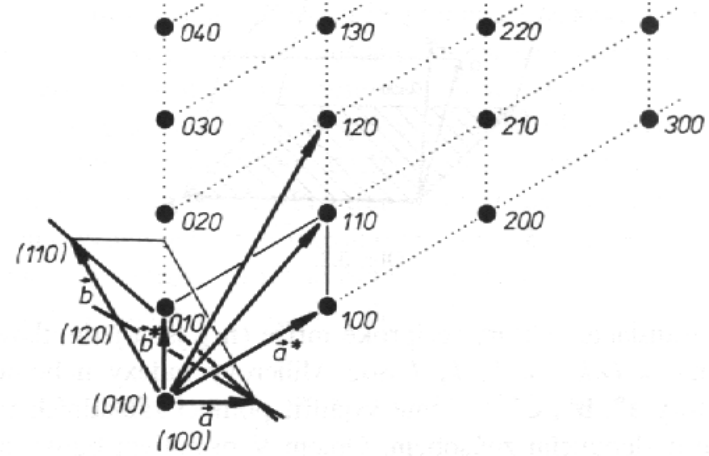
$$\frac{\vec{a}}{h} \cdot \vec{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \dots \text{atd.}$$

rovnice jsou splněny pokud je \vec{n} totožné s normálou k osnově rovin hkl

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \Rightarrow \text{Braggova rovnice: } 2d \sin \theta = n\lambda$$



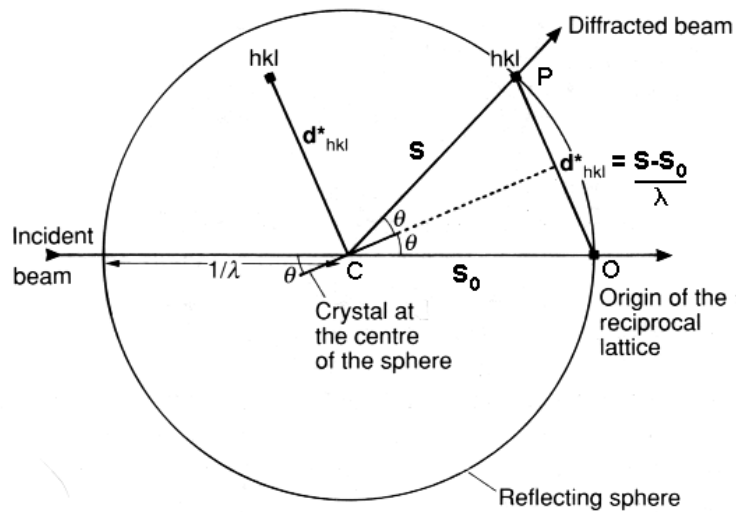
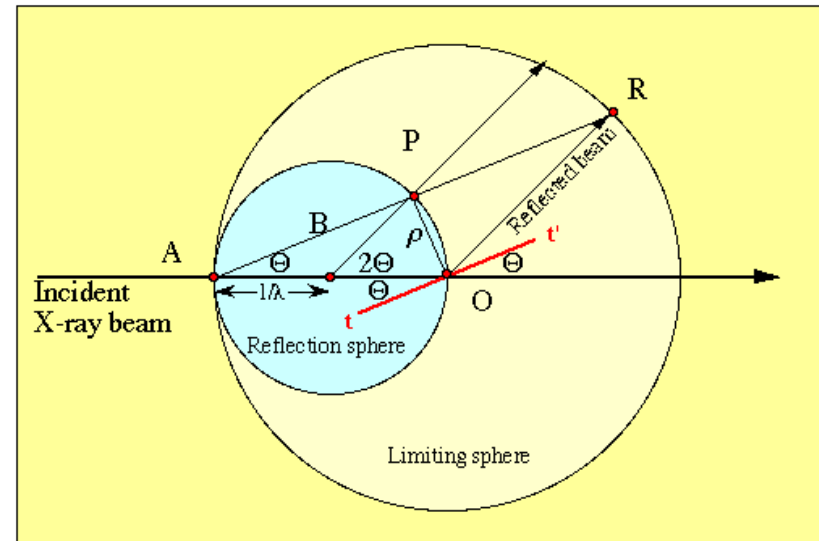
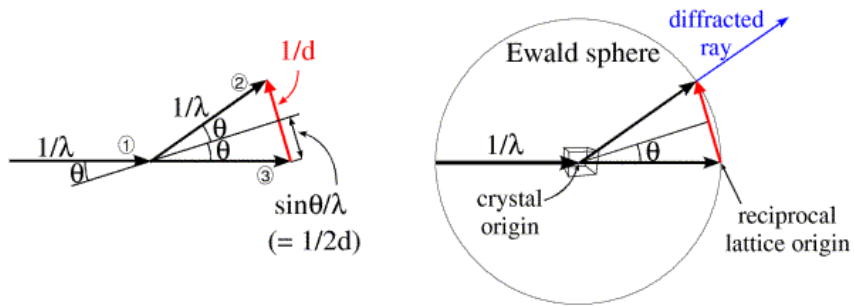
Reciproká mříž



$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad |G_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$$

$$\vec{G}_{hkl} = \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda}$$

Ewaldova konstrukce



!!!!!!Z geometrie difrakce plyne!!!!!!

Pro dané λ difraktují pouze roviny: $d \in \left\langle \frac{\lambda}{2}, d_{\max} \right\rangle$

$$d_{\min} \approx \frac{\vec{a}; \vec{b}; \vec{c}}{d_{\max}} \frac{\lambda}{2} \Rightarrow \text{žádná difrakce}$$

$$\lambda \ll \vec{a}; \vec{b}; \vec{c} \Rightarrow \text{rtg. záření}$$

Počet difrakcí:

$$N = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2}{\lambda} \right)^3 V^{*-1}$$

Z Braggovy rovnice:

$$\frac{2}{\lambda} = \frac{1}{d_{\min}}$$

$$N = \frac{\frac{4}{3} \pi V^{*-1}}{d_{\min}^3}$$

Kinematická teorie difrakce

1. Rozptyl záření na 1 elektronu
2. Rozptyl atomu
3. Rozptyl 1. buňky
4. Rozptyl malého krystalu

1. Rozptyl na elektronu

Thomsonův vztah (amplituda ptýleného záření 1 elektronem)

$$I = |E|^2$$

$$I = I_0 \frac{e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 m^2 c^4 R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

E amplituda záření, nepolarizované záření \Rightarrow dvě složky

v kolmých směrech E_z, E_y

I_0 - intenzita dopadající na elektron

I - intenzita v bodě R

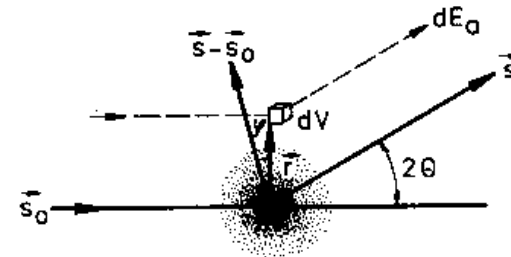
m - hmotnost elektronu

e - náboj

c - rychlost světla

R - vzdálenost místa pozorování

2. Rozptyl na atomu



Atomový rozptylový faktor

$$f_a = \frac{E_a}{E_e}$$

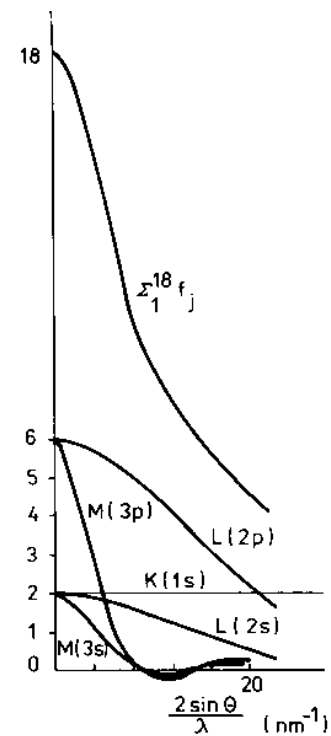
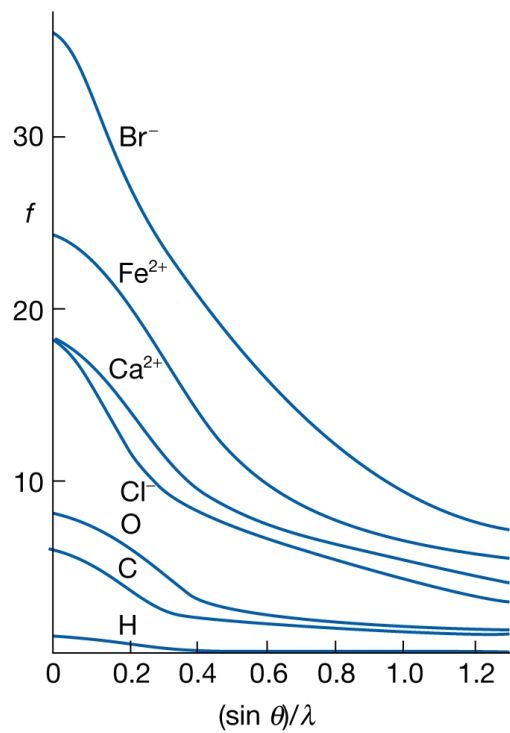
$$\frac{dE_a}{E_e} = \frac{dq}{e} = \rho dV$$

....

$$f(\vec{S}) = \int \rho e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r}} dV_r; \text{ kde } \vec{S} = \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda}$$

$$|\vec{s} - \vec{s}_0| = 2 \sin \theta, \text{ pro } \theta = 0 \Rightarrow$$

$$f(0) = \int \rho dV = Z$$



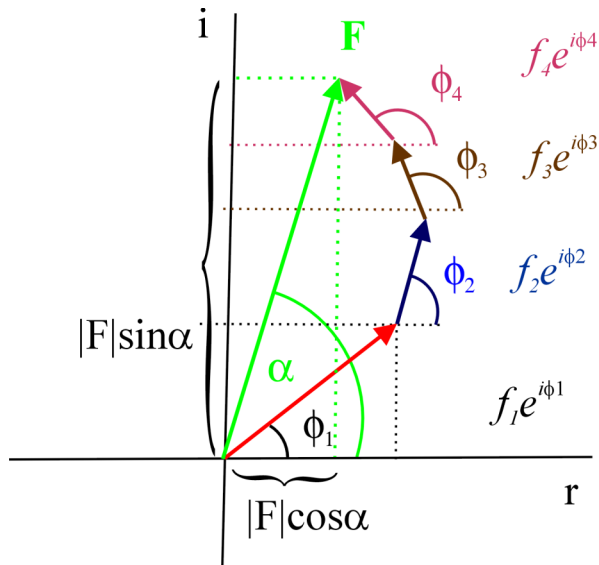
Závislost f na velikosti difrakčního vektoru; při difrakci je f nezávislé použité na vlnové délce, krom oblasti absorpčních hran, kde nastává jev anomální disperse, díky čemuž lze odlišit rozdílné atomy

Atomový rozptylový faktor je fourierskou transformací el. hustoty atomu

3. Záření rozptýlené 1 elementární buňkou

Strukturální faktor = Fourierská transformace el. hustoty základní buňky; amplituda záření rozptýleného m-atomy vůči amplitudě 1e

$$F(\vec{S}) = \sum_{m=1}^N f_m e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r}_m}$$



$$F = f_1 e^{i\phi_1} + f_2 e^{i\phi_2} + f_3 e^{i\phi_3} + f_4 e^{i\phi_4}$$

Difrakční intenzita:

$$I = |F|^2 \Rightarrow$$

$$I_{ej} = \sum_m f_m e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r}_m} \sum_n f_n^* e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r}_n}$$

Meziatomový vektor $\vec{R}_{mn} = \vec{r}_m - \vec{r}_n$

$$I_{ej} = \sum_m \sum_n f_m f_n^* e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{R}_{mn}}$$

Intenzita záření rozptýlená souborem atomů závisí na meziatomových vektorech

Intenzita 1 difrakce nese zprávu o projekci struktury do jednoho difrakčního vektoru

$$F(\vec{S}) = \sum_{n=1}^N f_n e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r}_n}$$

v exponentu vystupuje difrakční vektor, po úpravách dostaneme

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)}$$

!!!!!!!!!!

Exponenty rozvineme pomocí fcí sin a cos

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \cos 2\pi (hx_n + ky_n + lz_n) + i \sum_{n=1}^N f_n \sin 2\pi (hx_n + ky_n + lz_n)$$

Symetrické vlastnosti strukturního faktoru:

Friedelův zákon: $F_{hkl} = F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$

a tedy $I_{hkl} = I_{-h-k-l}$

Difrakční obraz je vždy centrosymetrický, pokud je f reál. číslo

Symetrie intenzit difrakčního obrazu:

Laueho grupy symetrie: $\bar{1}, 2/m, mmm, 4/m, 4/mmm, \bar{3}, \bar{3}m, 6/m, 6/mmm, m \bar{3}, m \bar{3}m$

Inverzní Fourierova transformace strukturních faktorů \Rightarrow
elektronová hustota