



# Metody zpracování difrakčních dat

**1. přednáška**

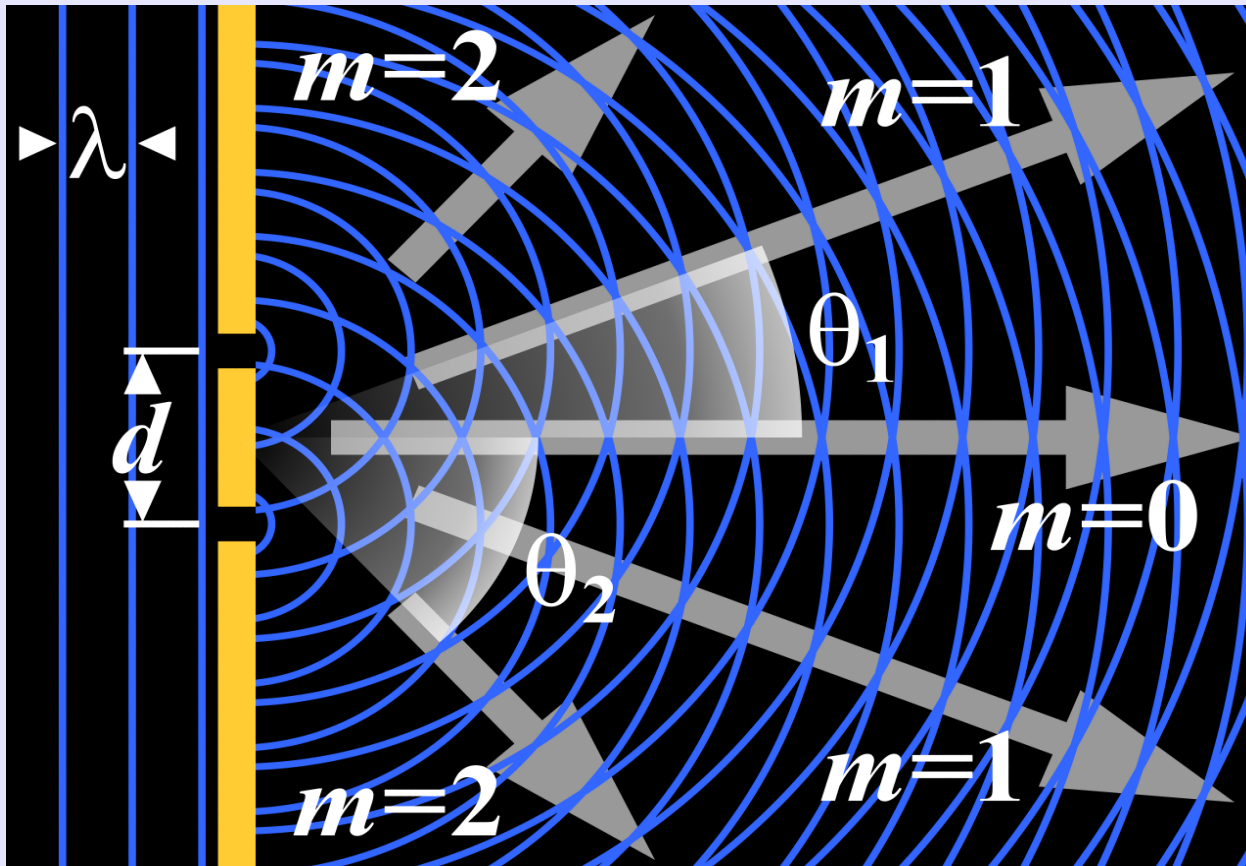
1/0 (Z/Zk.) 1 kredit

Jakub Plášil, NM v Praze a MU Brno ([jakub.horrak@gmail.com](mailto:jakub.horrak@gmail.com))  
Zimní semestr, 2010/2011

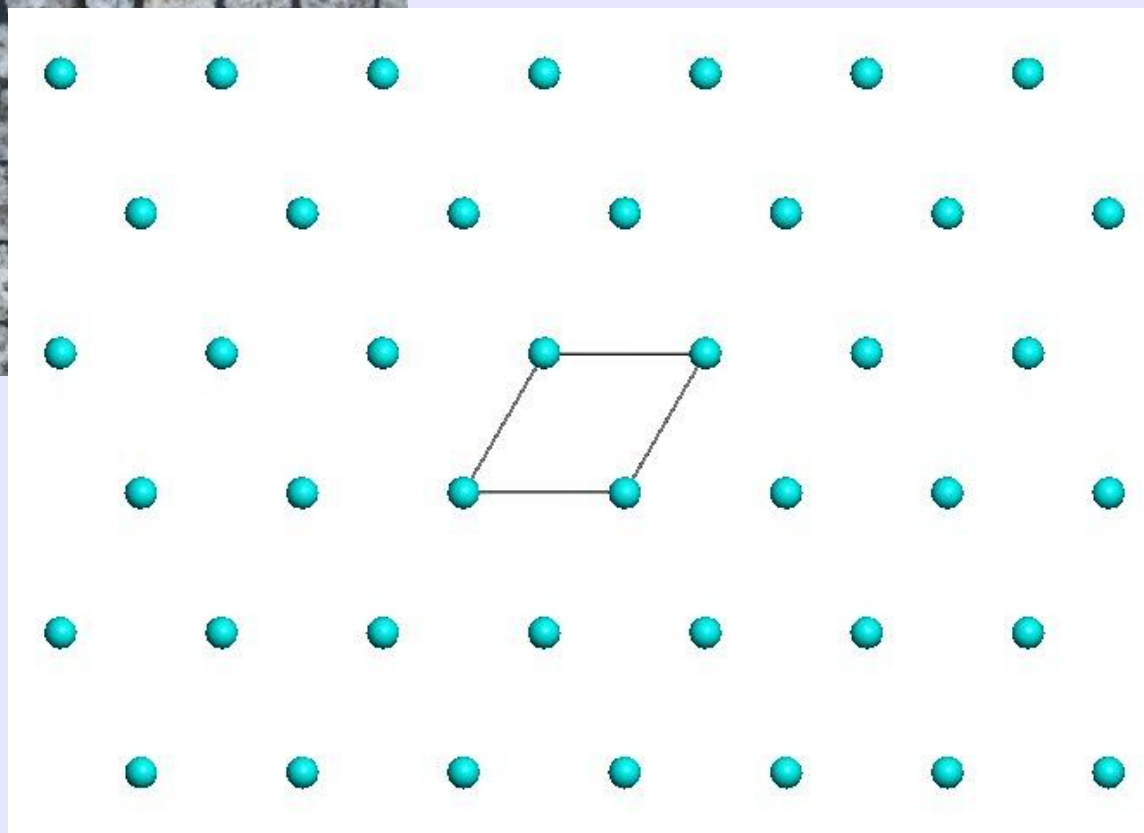
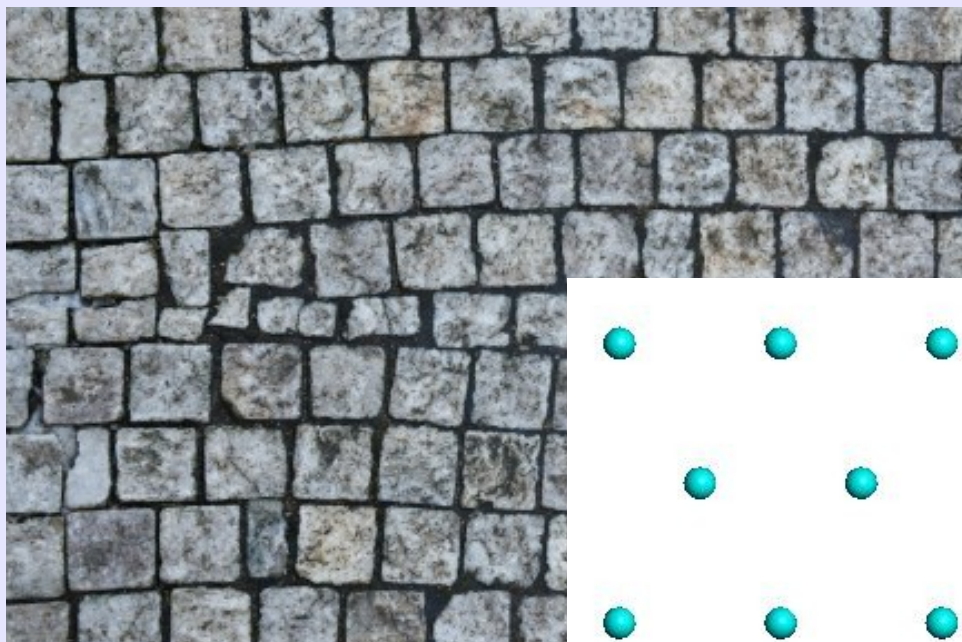
## Difrakce – úvod

Co to je difrakce?

Aby nastala difrakce na periodickém objektu, musí být ozářen zářením s vlnovou délkou srovnatelnou s jeho periodicitou.



# Difrakce – úvod



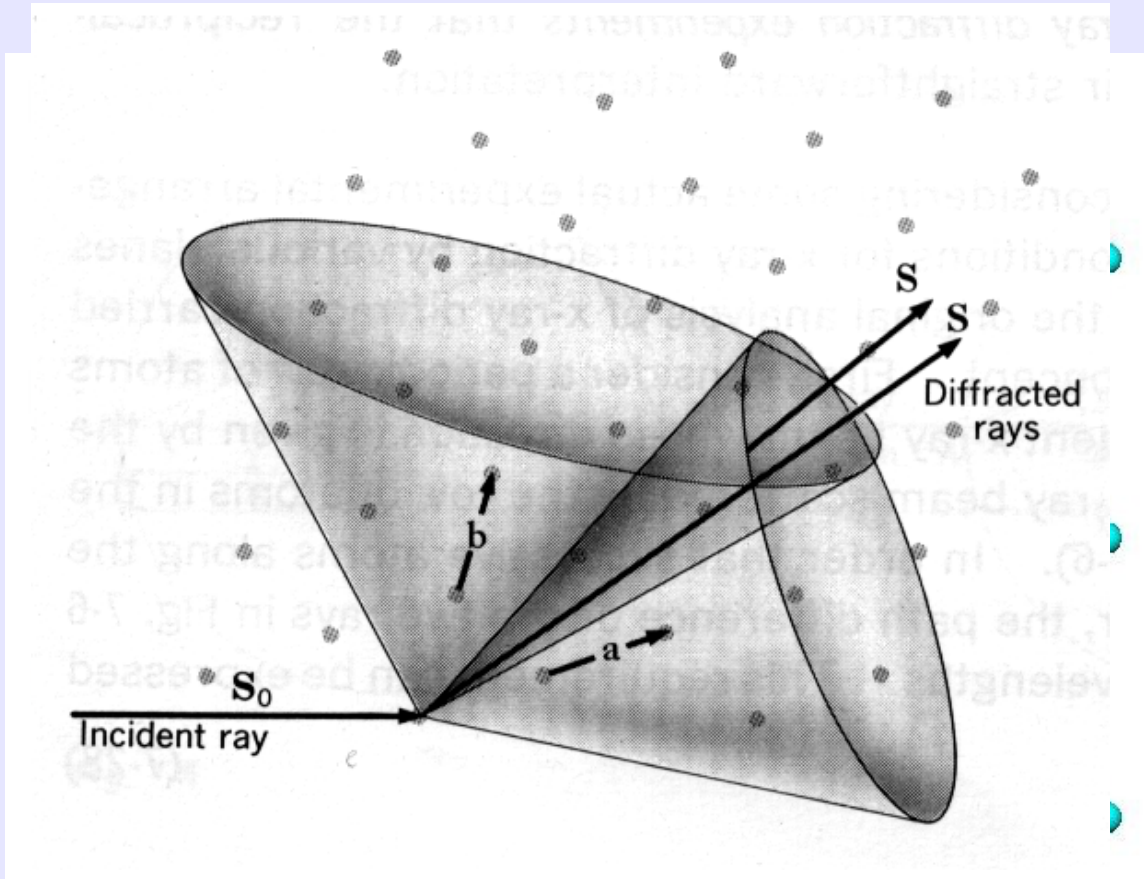
## Difrakce – úvod



**Fraunhoferova difrakce** na lamelách objektivu fotoaparátu (téměř monochromatická Na výbojka)

# Difrakce – úvod

Interakce záření s periodickou strukturou

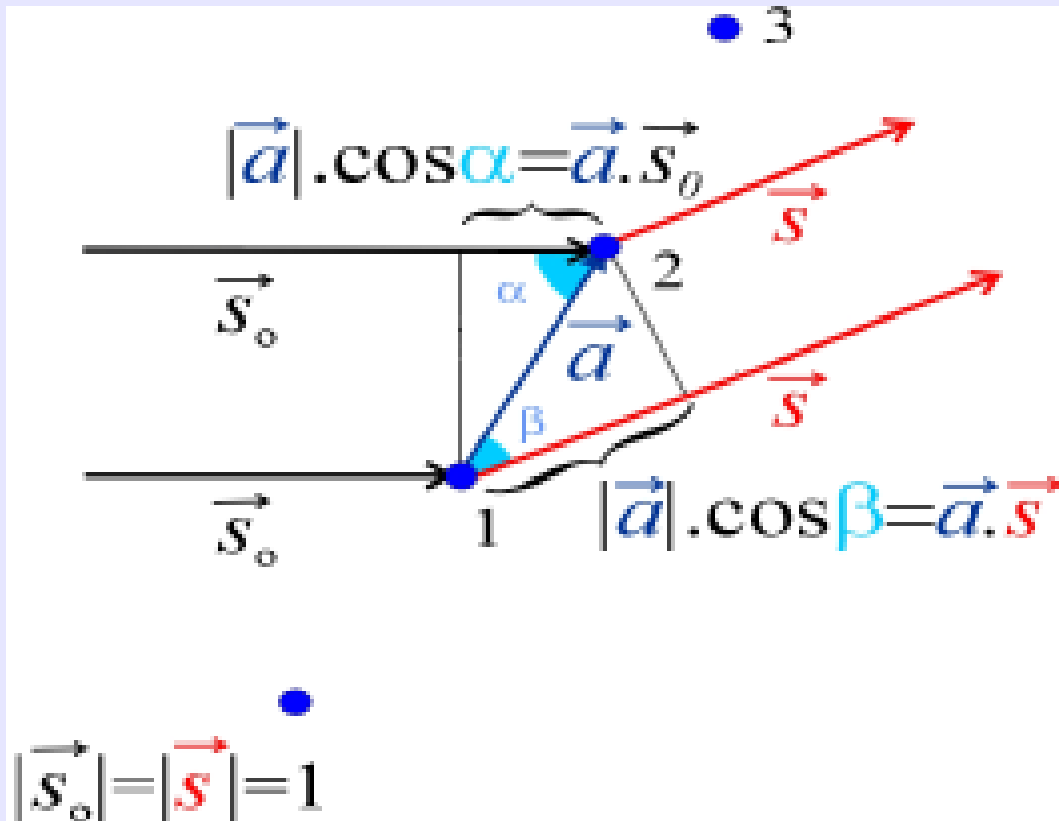


Laueho rovnice:

$$a(s-s_0) = h\lambda$$

...

# Difrakce – úvod

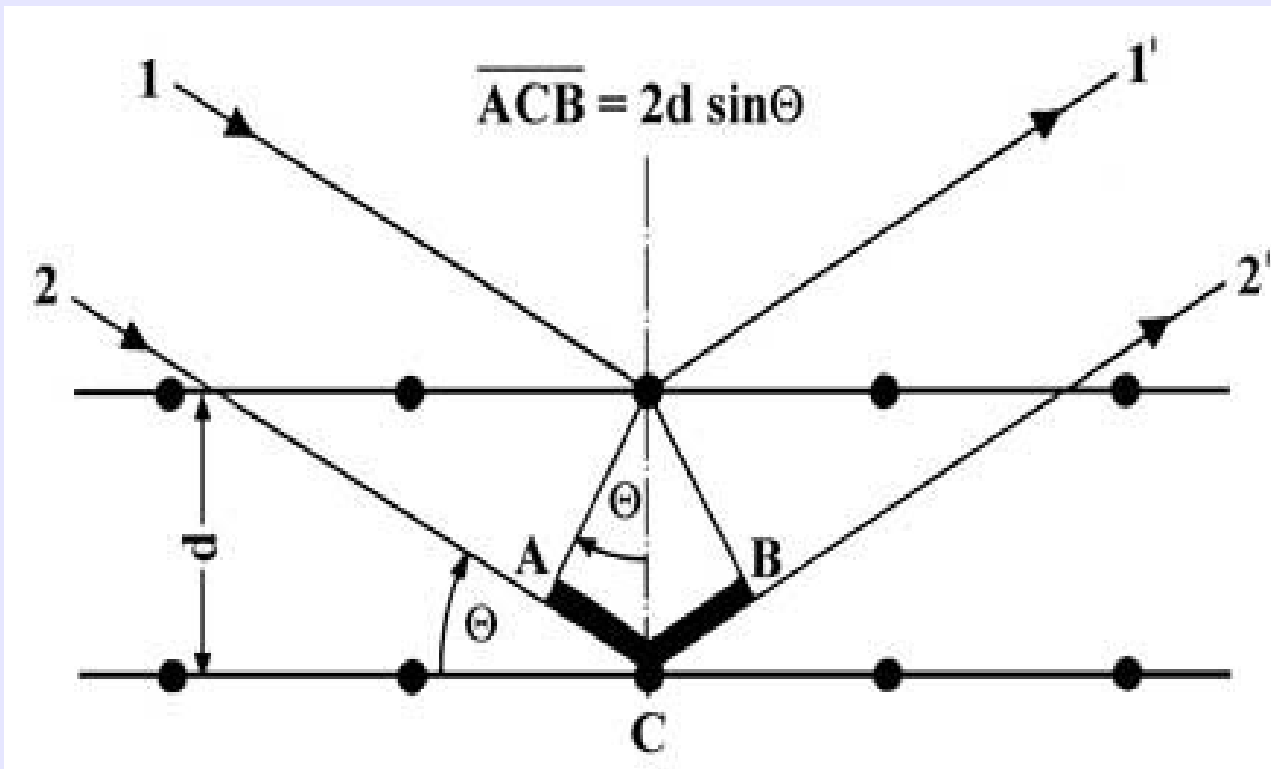


$$|\vec{a}| \cos \beta - |\vec{a}| \cos \alpha = \vec{a} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0)$$

## Difrakce – úvod

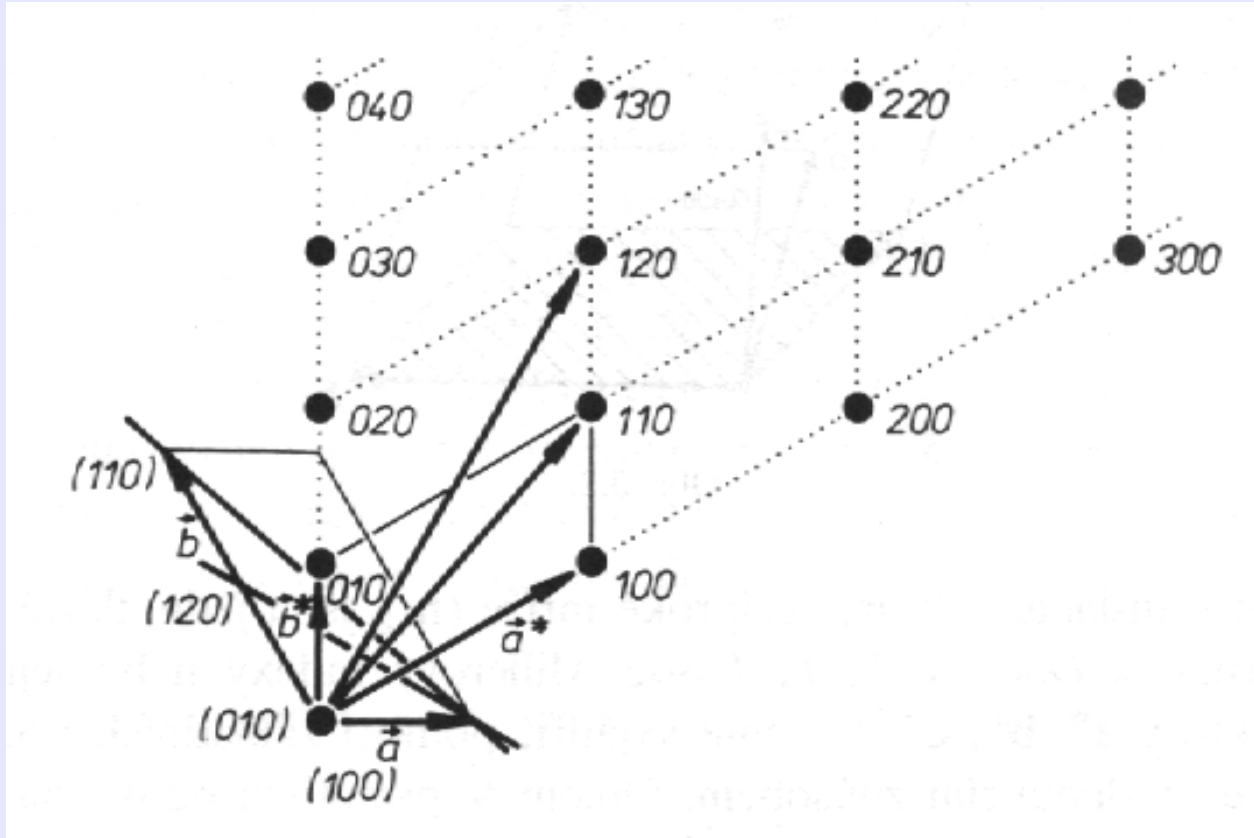
Laueho rovnice vs. Braggova rovnice: dva přístupy k témuž jevu

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$



# Difrakce – úvod

## Reciproká mříž

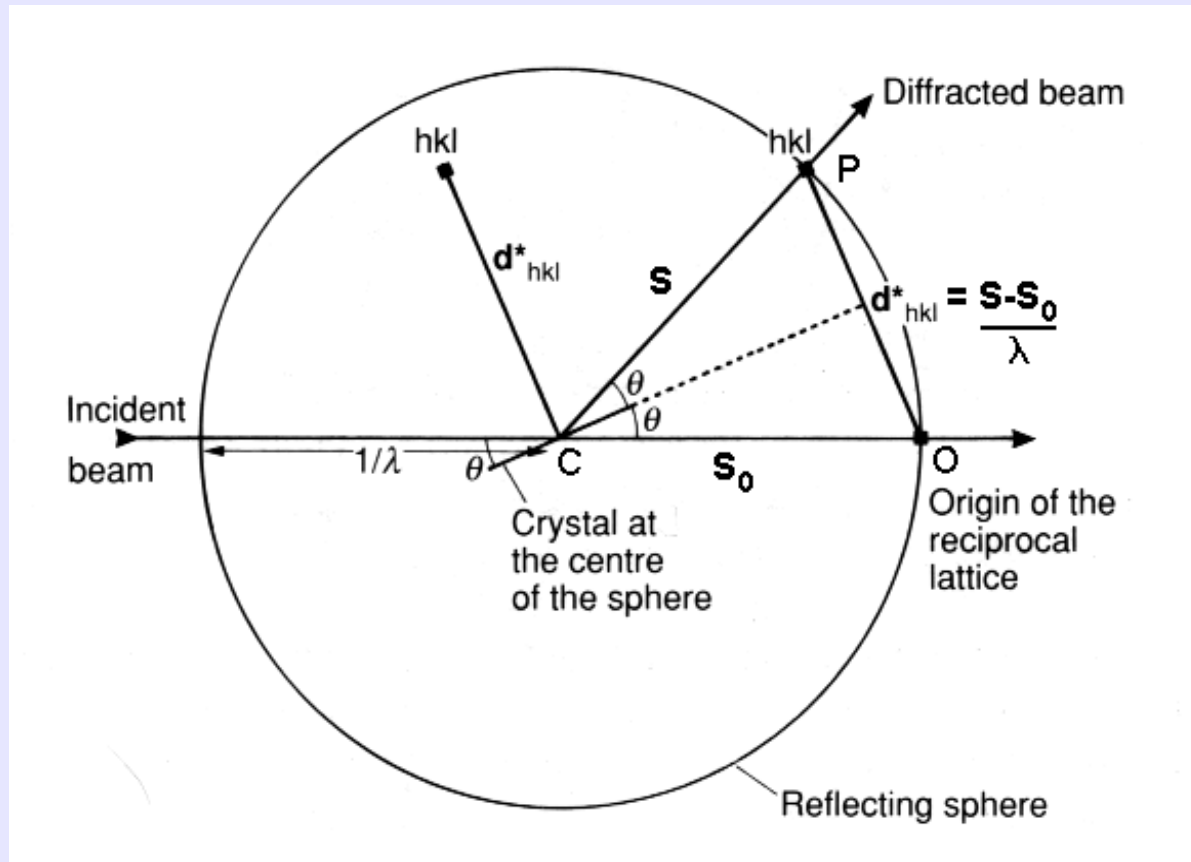


$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$
$$|\mathbf{G}_{hkl}| = 1/d_{hkl}$$
$$\mathbf{G}_{hkl} = (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)/\lambda$$



# Difrakce – úvod

## Ewaldova konstrukce



**Difrakční záznam je obrazem reciproké mříže ( $\theta$ )**

**[http://www.matter.org.uk/diffraction/introduction/what\\_is\\_diffraction.htm](http://www.matter.org.uk/diffraction/introduction/what_is_diffraction.htm)**

**[http://www.matter.org.uk/diffraction/geometry/superposition\\_of\\_waves\\_exercises.htm](http://www.matter.org.uk/diffraction/geometry/superposition_of_waves_exercises.htm)**

**<http://www.eserc.stonybrook.edu/ProjectJava/Bragg/>**

**<http://escher.epfl.ch/rlattice/>**

**[http://www.matter.org.uk/diffraction/geometry/reciprocal\\_lattice\\_exercises.htm](http://www.matter.org.uk/diffraction/geometry/reciprocal_lattice_exercises.htm)**

**<http://www.xray.cz/kryst/giaco/bragg/ewald.htm>**

**<http://escher.epfl.ch/diffractOgram/>**

# Difrakce – Kinematická teorie

Difrakční a absorpční efekty jsou vyšetřovány odděleně

Popis:

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

# **Základní difrakční experimenty**

Podle „zdroje záření“:

Rentgenová (+ synchrotron)

Neutronová

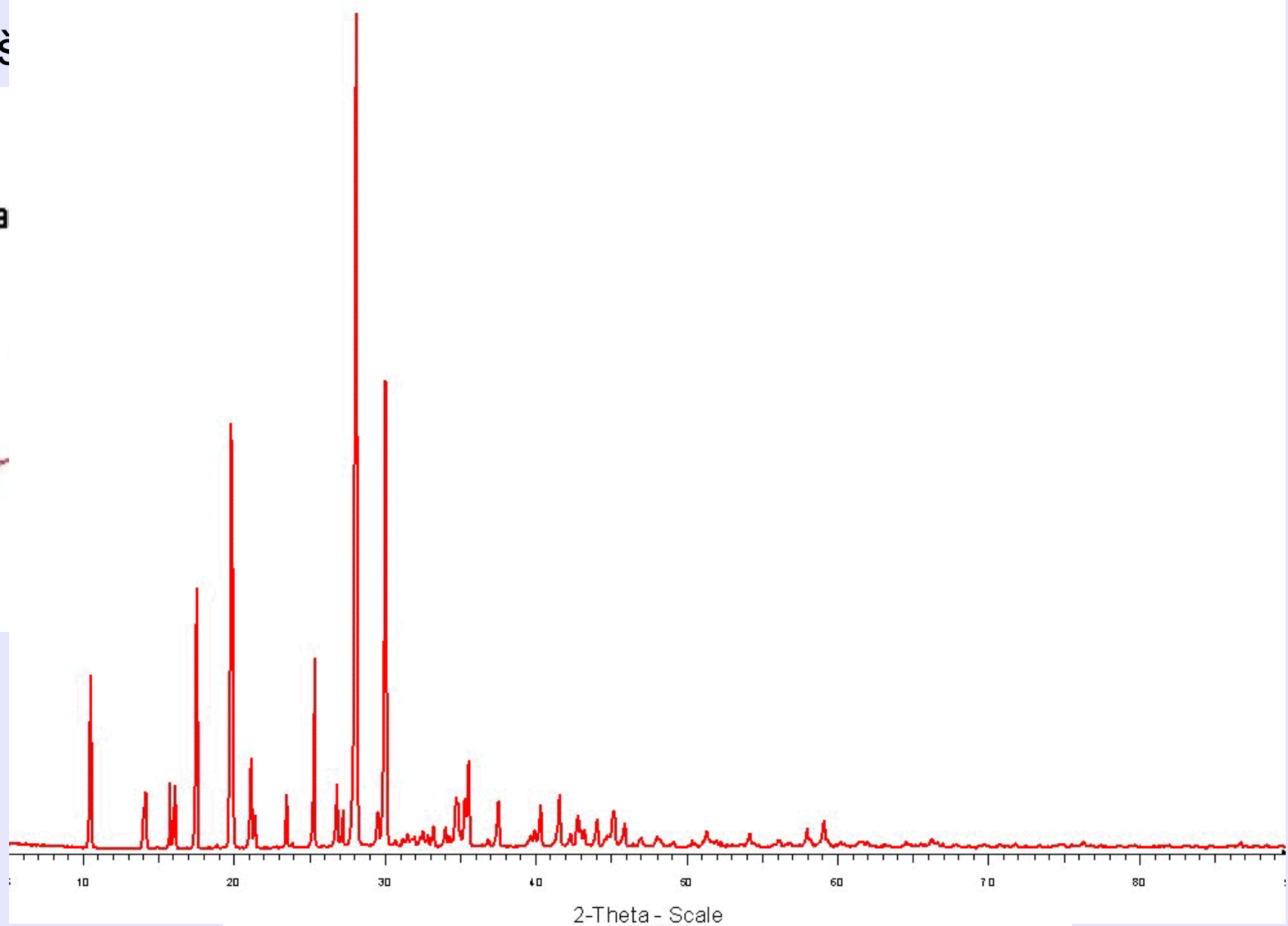
Elektronová

**Prášková (na polykrystalickém materiálu) vs. monokrystalová**

# Prášková vs. monokrystalová difrakce

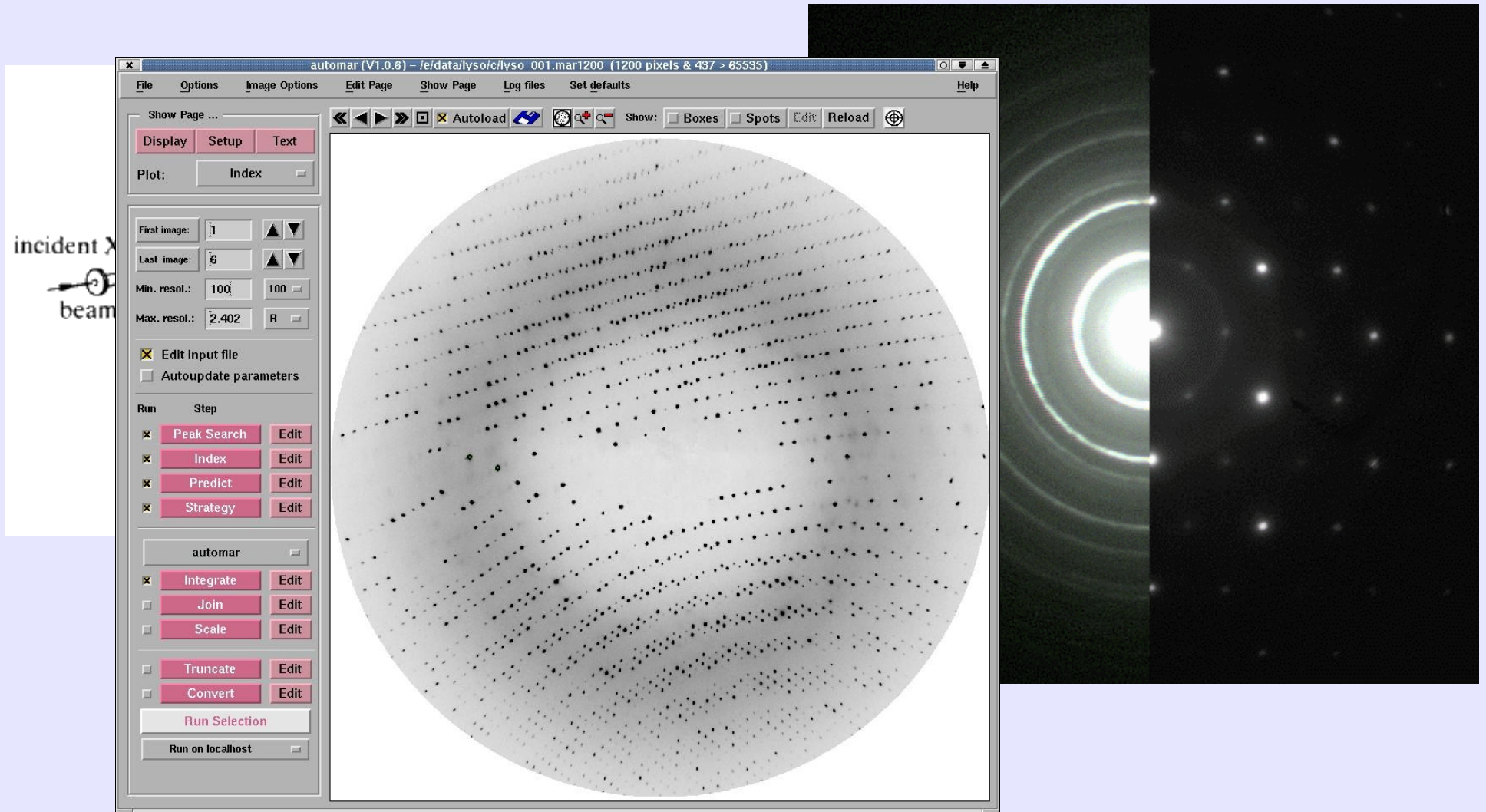
Práš

Ba

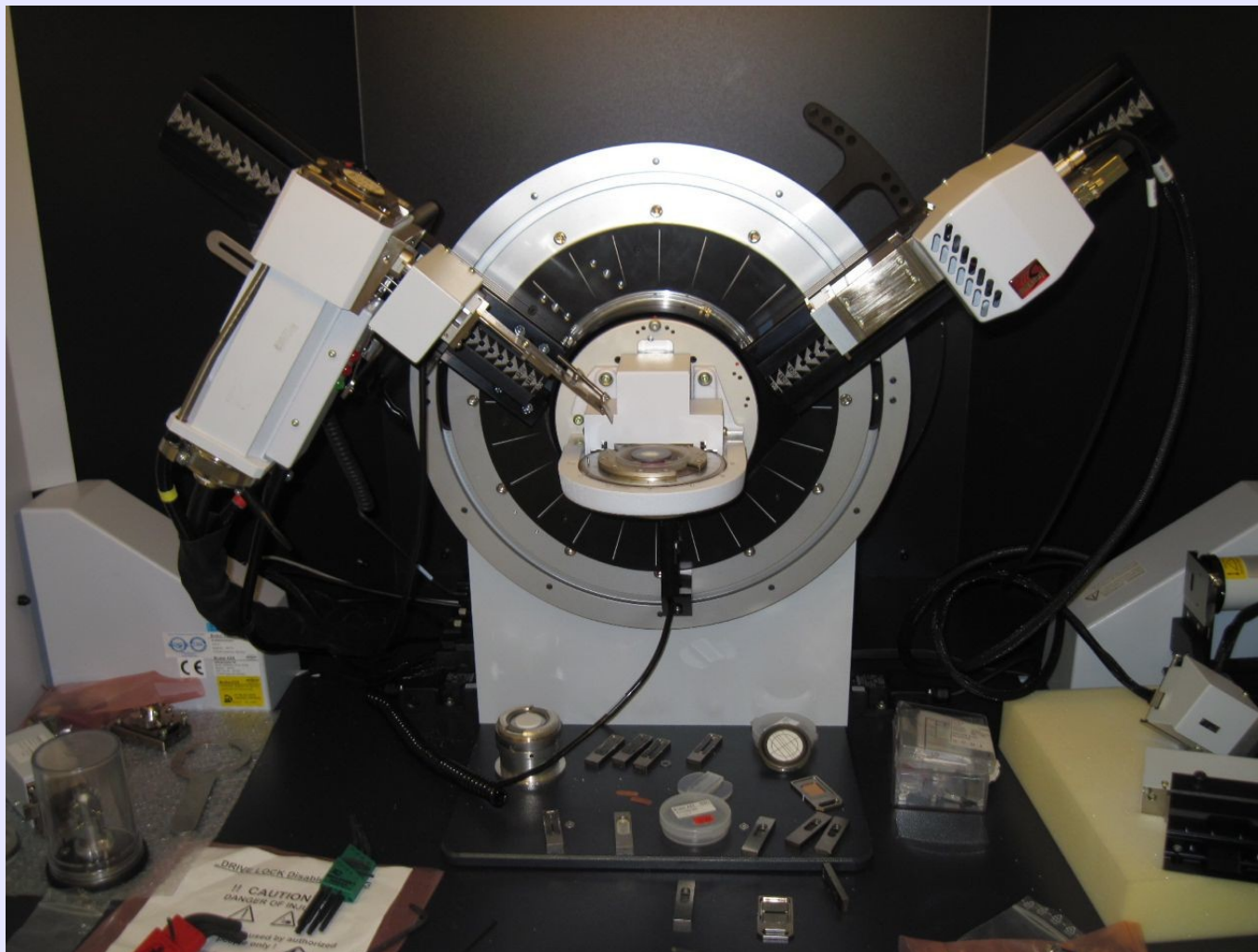


# Prášková vs. monokrystalová difrakce

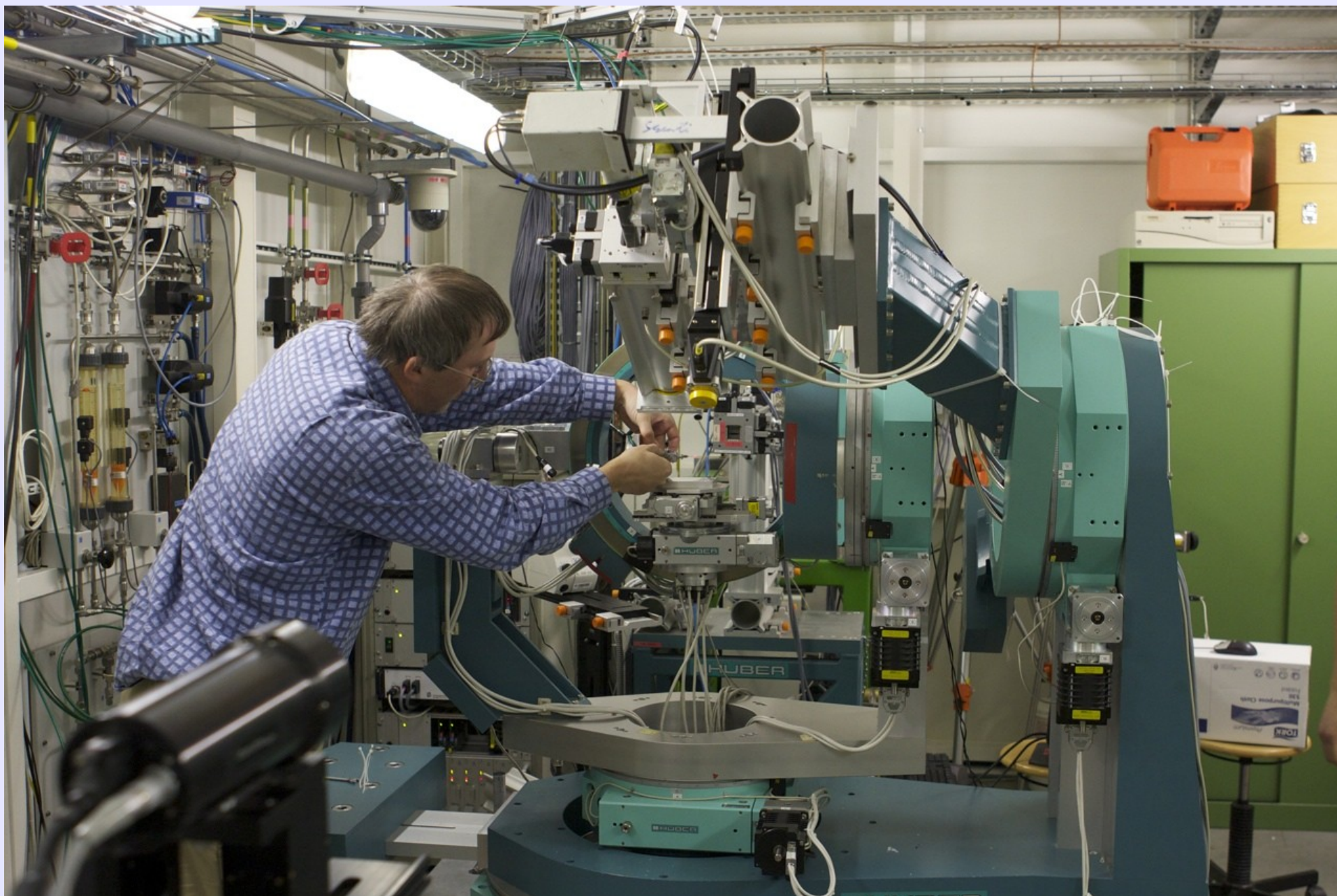
## Monokrystalová



# Rentgenový laboratorní práškový difraktometr



# Práškový difraktometr na synchrotronovém zdroji





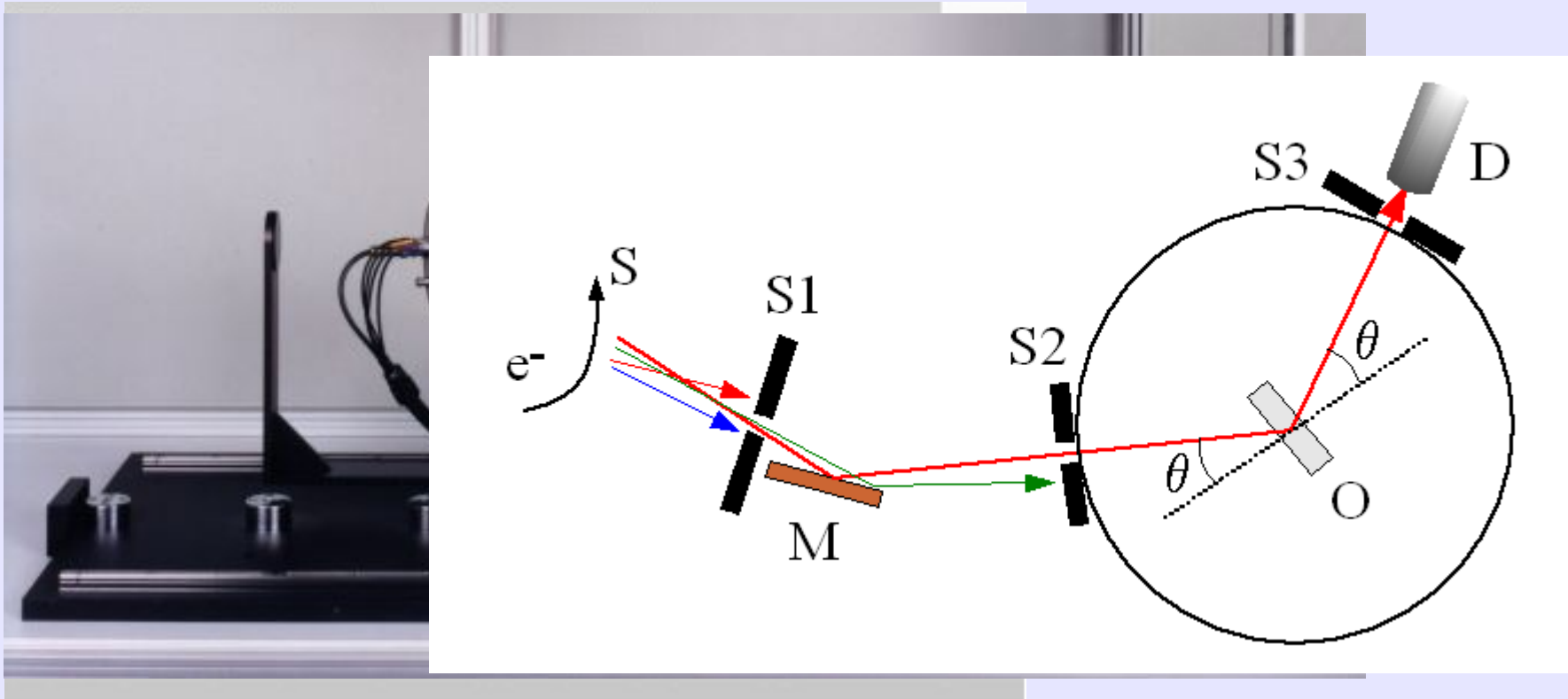
# Monokrystalový difraktometr



# Rentgenová prášková difrakce

Uspořádání difrakčního experimentu:

Bragg-Brentano/transmise



# Rentgenová prášková difrakce

Laboratorní zdroje:

Výkon max. 2.2 kW (vyjímku tvoří rotační anody)

Různé vlnové délky:

Nejčastěji Cu, Co, méně Fe, Mo, Ag

# Rentgenová prášková difrakce

Experiment:

Čeho chceme dosáhnout...?

Volba zdroje, monochromatizace, poloměru goniometru, atd...

# Rentgenová prášková difrakce – zpracování dat

Výstupní data:

6	1913
6.0067	1843
6.0133	1883
6.02	1918
6.0267	1866
6.0333	1818
...	

Pozice + intenzita

# Rentgenová prášková difrakce – zpracování dat

## Kvalitativní fázová analýza

Vyhledání v databázi ICDD:

PDF2 (<http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>), 230 346 záznamů

PDF4 (<http://www.icdd.com/products/pdf4.htm>)

Search-match algorithm (na základě pozic difrakcí, +/- intenzity)

Vyhodnocení:

Obrázek experimentálního difrakčního záznamu se zobrazenými pozicemi referenčního záznamu

# Rentgenová prášková difrakce – zpracování dat

## Kvalitativní fázová analýza

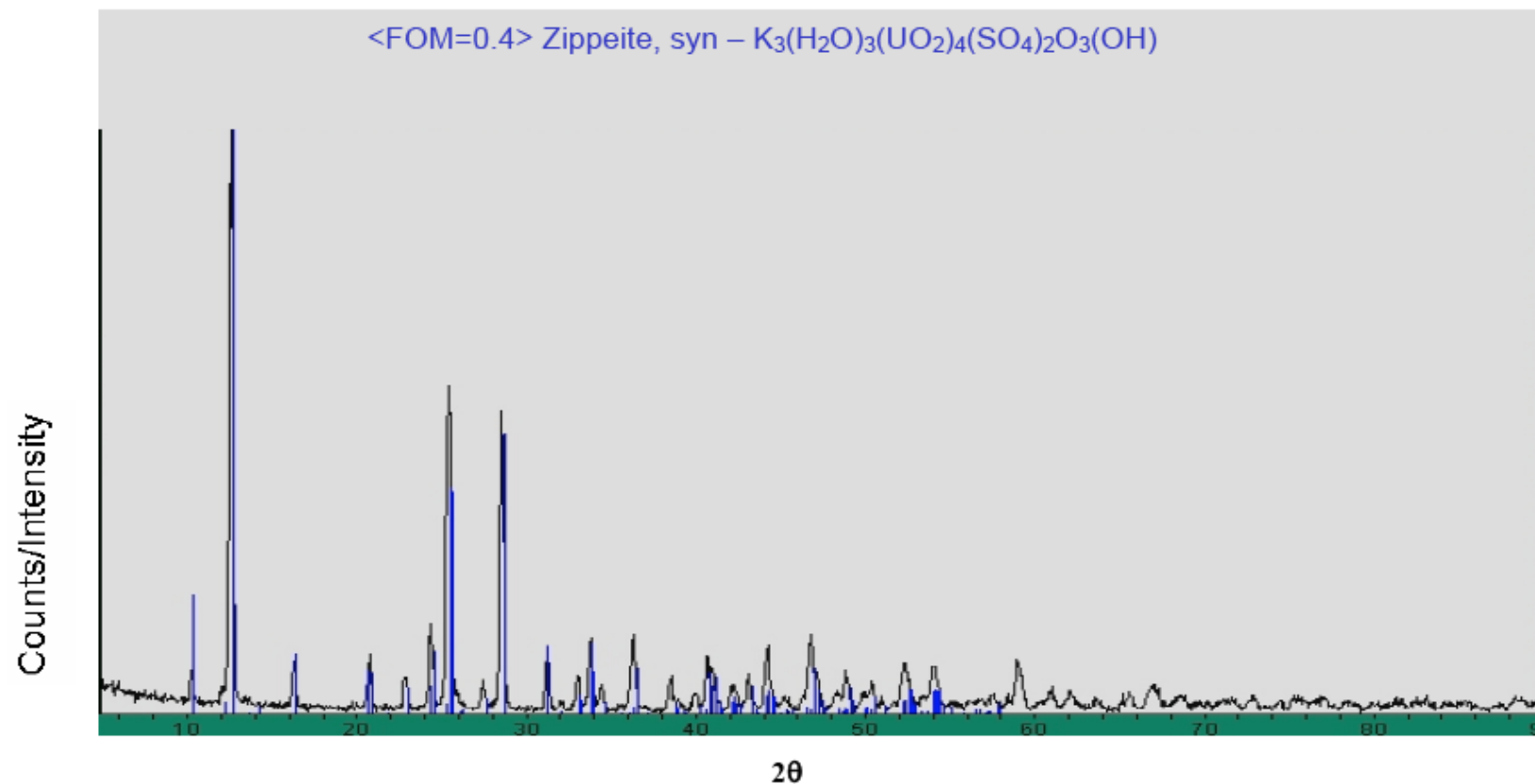


Figure 2-3 KZip matching XRD pattern. Black trace corresponds to synthetic KZip, and blue peaks correspond to matching reflections (Burns, Deely et al. 2003).

# Rentgenová prášková difrakce – zpracování dat

## Možnosti zpracování práškových difrakčních dat:

Co (nejen) můžeme získat z práškových dat?

Zpřesněná základní buňka

Zpřesněné atomové koordináty (frakční souřadnice)

Okupační faktory

...Další fyzikální parametry:

Velikost krystalitů, strain...

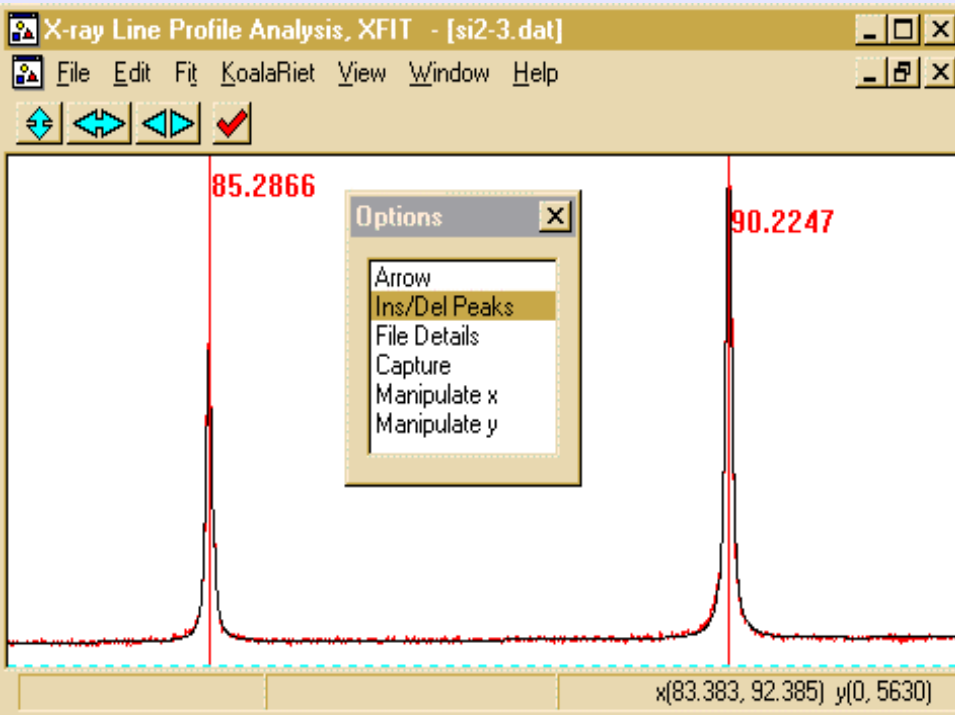


# Rentgenová prášková difrakce – zpracování dat

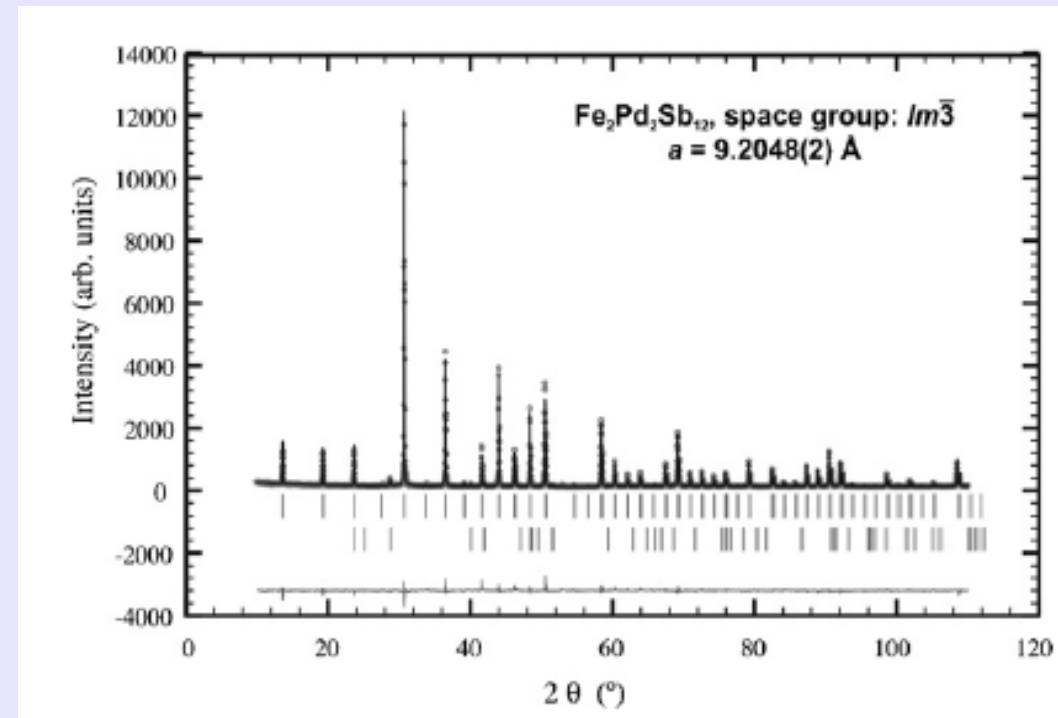
Možnosti zpracování práškových difrakčních dat:

Rozdílné přístupy k difrakčním záznamům:

## Single-profile fitting



## Whole profile fitting

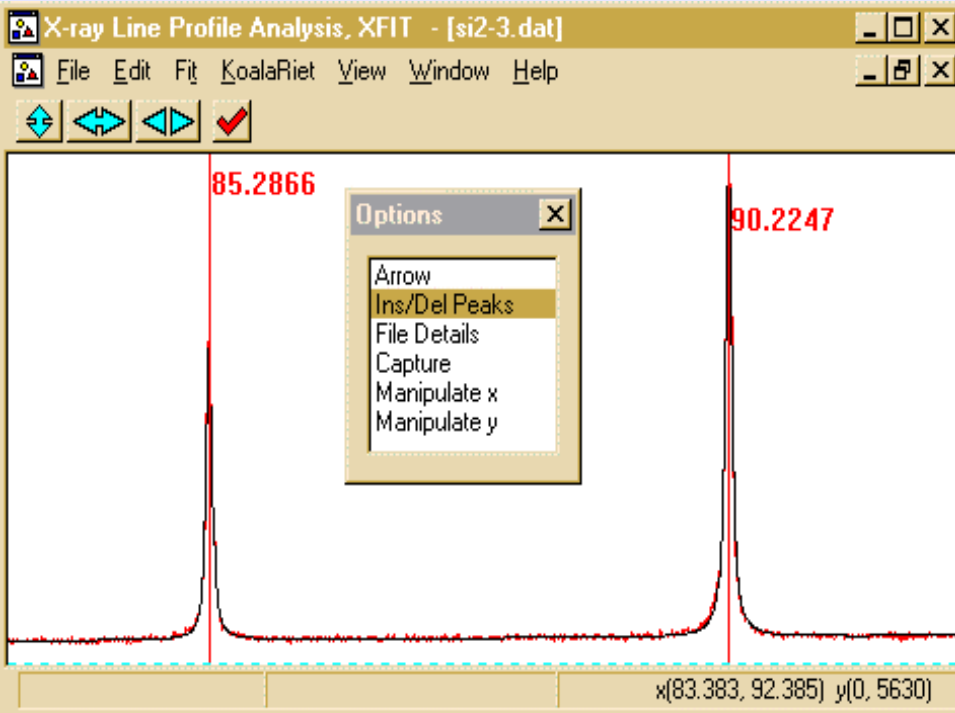


# Rentgenová prášková difrakce – zpracování dat

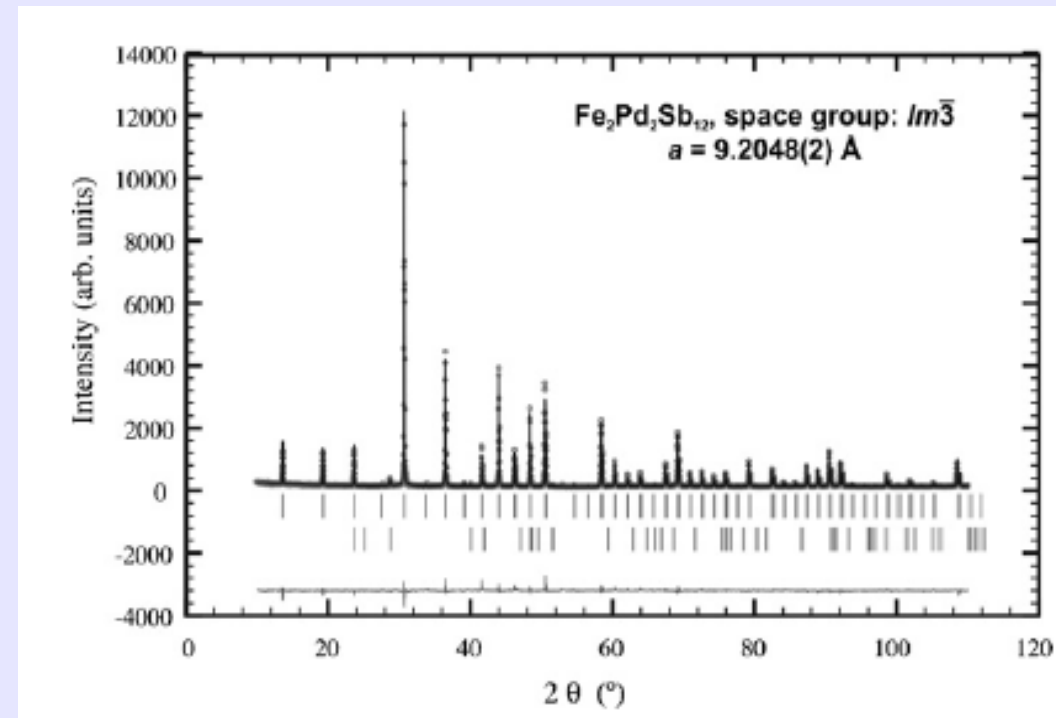
Možnosti zpracování práškových difrakčních dat:

Rozdílné přístupy k difrakčním záznamům:

## Single-profile fitting



## Whole profile fitting



# Rentgenová prášková difrakce – zpracování dat

## Možnosti zpracování práškových difrakčních dat:

Z profilového fitu:

The screenshot shows the 'X-ray Line Profile Analysis, XFIT - [Edit File Details]' window. An 'Options' menu is open, listing 'Arrow', 'Ins/Del Peaks', 'File Details', 'Capture', 'Manipulate x', and 'Manipulate y'. The 'File Details' option is highlighted. Below the menu, there are sections for 'Values for PseudoVoigt peaks', 'Options', and 'Change Selections To'. At the bottom, a table displays peak data for the file 'y2o3.dat'.

File	Peak	Area	Th2	Lortz.	FWHM
y2o3.dat	PV	456.5420	69.7922	0.6107	0.1089
	PV	217.7471	69.9913	0.5800	0.1099
	PV	949.7045	71.0740	0.6560	0.1077
	PV	441.2052	71.2789	0.5121	0.1099
	PV	794.0029	72.3492	0.6450	0.1074
	PV	372.0868	72.5572	0.5785	0.1056
	PV	407.5778	73.6135	0.5391	0.1124
	PV	195.3417	73.8274	0.5047	0.1123

x(68.472, 79.849) y(0, 11568)

Zpřesněná  
difrakční maxima



Zpřesnění buňky

# Rentgenová prášková difrakce – zpracování dat

Metoda nejmenších čtverců na základě jednotlivých pozorování/hodnot ( $2\theta$ , d)

Různé programy:

Např. Unit-Cell (Holland & Redfern 2003), Celref (LMPG; Laugier & Bochu), Burnham (Burnham 1978)

Příště ;)

# Rentgenová prášková difrakce – zpracování dat

## Celoprofilové metody

### **Extrakce intenzit a pozic z experimentálního záznamu**

Le Bailova metoda (Le Bail et al. 1988, ARIT program,  
<http://www.cristal.org/iniref/lbm-story/>)

Pawleyho metoda (Pawley 1980)

Rietveldova metoda (Rietveld 1969, 1967)

# Rentgenová prášková difrakce – zpracování dat

## Praktická část

Notebooky s sebou!

Stáhnout předem dané programy (instrukce budou na webu)

Řešený příklad zpřesnění mřížkových parametrů:

- a) nejmenší nelineární čtverce (Unit-Cell) + příprava dat, úpravy
- b) LeBailovou metodou – Jana2006

Řešený příklad zpřesnění jednoduché struktury Rietveldovou metodou (Jana2006)