

Fyzika rentgenových paprsků

Absorpce rentgenového záření

- rtg. paprsky – elektromagnetické záření o $\lambda \sim 10^{-4} - 10$ nm
- nejčastěji využívaná oblast s vlnovou délkou ~ 0.1 nm (tj. přibližně rozměry atomů) \Rightarrow spektroskopie (rentgenová fluorescence) a rentgenová strukturní analýza
- v oblasti nad 0.5 nm je rtg absorbováno vzduchem – nutné pracovat ve vakuu nebo inertním plynu

Absorpční zákon:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x} = I_0 \cdot e^{-\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho \cdot x} = I_0 \cdot e^{-\mu_m \cdot \rho \cdot x}$$

kde μ - lineární absorpční koeficient

μ_m - látkový absorpční koeficient (tabelován pro látky)

ρ - hustota látky

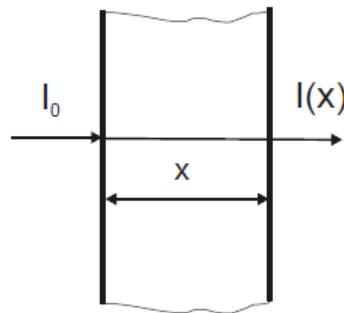
x – tloušťka, příp. penetrační hloubka

μ_m – **není závislý** na fyzikálním a chemickém stavu vzorku

Příklad: diamant – průhledný, grafit – neprůhledný, ale mají stejný látkový absorpční koeficient

- absorpce rtg se liší jen díky jiné hustotě (diamant: 3.5 g/cm^3 , grafit: $2.1 - 2.3 \text{ g/cm}^3$)
- hustota olova: 11.34 g/cm^3 !
- pro směs prvků platí **aditivnost součtu absorpčních koeficientů**, tj. je-li W_i – hmotnostní podíl i – té složky je

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\sum_i \mu_{mi} \cdot W_i \cdot \rho x}$$



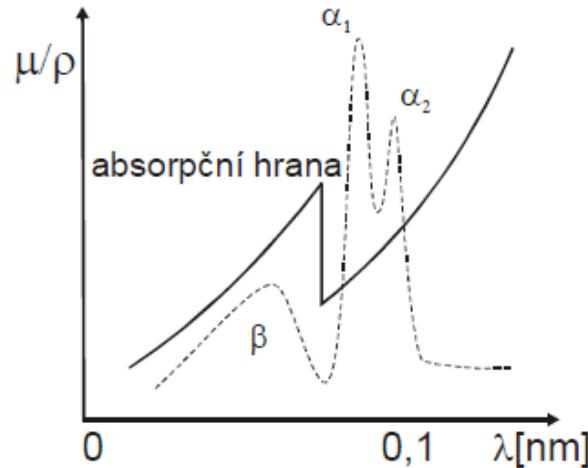
Fyzika rentgenových paprsků

Látkový absorpční koeficient - μ_m

- nezávisí na fyzikálním a chemickém stavu vzorku
- μ_m závisí na vlnové délce RTG (kubická závislost) a na tzv. absorpční hraně

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} = k \cdot \lambda^3 \cdot Z^3, \text{ kde } Z \text{ je atomové číslo, } k \text{ - konstanta}$$

- ze vztahu vyplývá rostoucí průnik záření s poklesem vlnové délky a podstatu kontrastu v absorpčních snímcích (těžké prvky absorbují výrazně více než lehké)



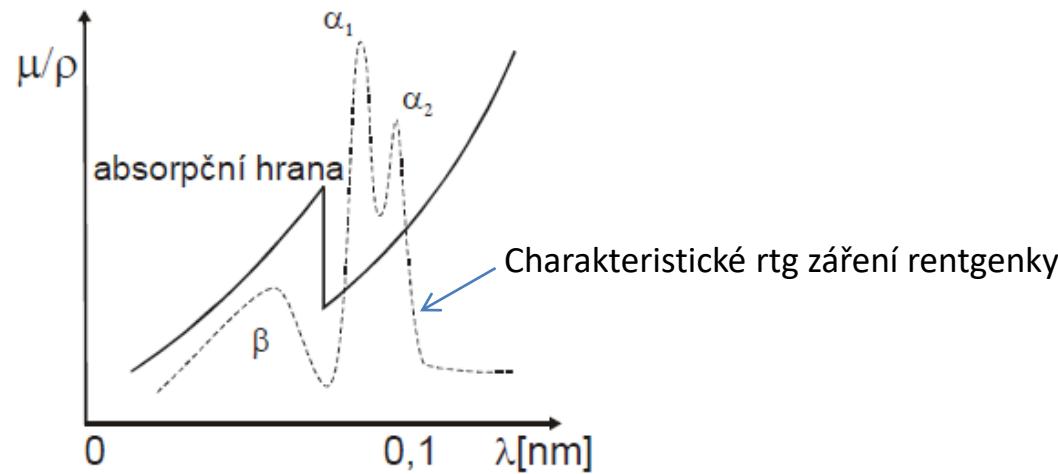
Absorpční hrana

- při klesající λ se přibližujeme k podmínce ionizace atomu vytržením elektronu z určité hladiny \Rightarrow prudce vzroste absorpcie – vzniká tzv. **absorpční hrana**
- při dalším poklesu λ (vzrůstající energie kvanta) opět absorpční schopnost klesá s λ^3
- absorpční hrany jsou tabelovány

Fyzika rentgenových paprsků

Filtrace

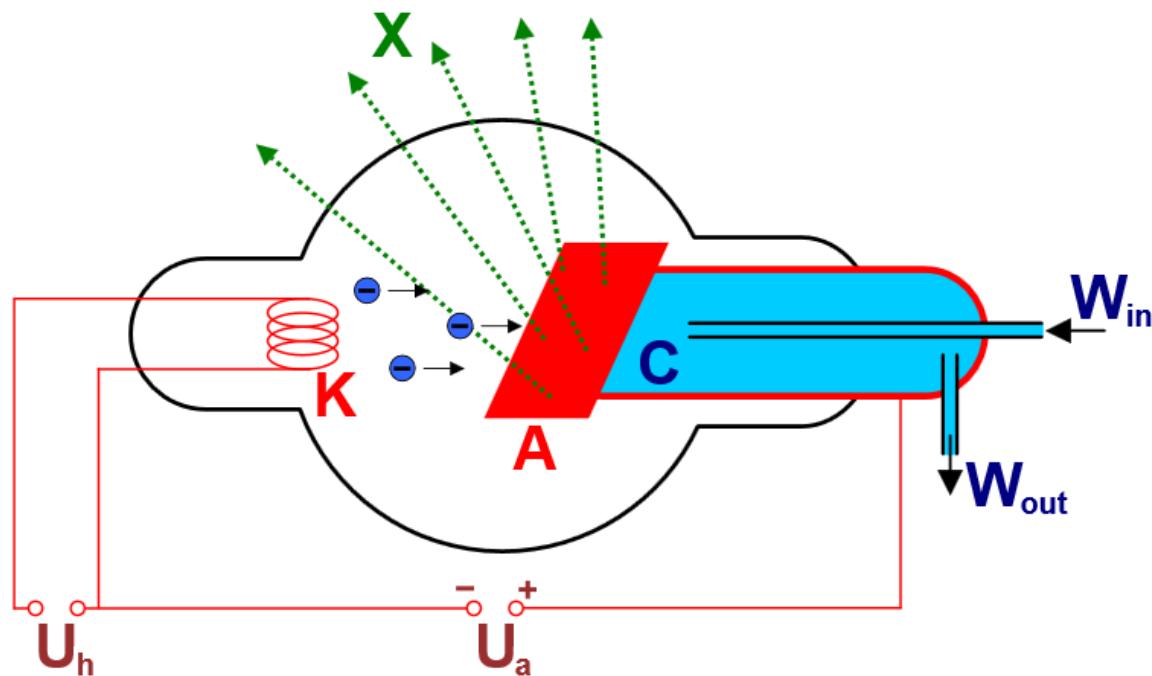
- v experimentech se obvykle využívá pouze monochromatické RTG záření \Rightarrow nutná filtrace rtg. záření rentgenky
- z RTG spektra rentgenky se využívají převážně čáry $K\alpha$ (dublet $K\alpha_1$ a $K\alpha_2$)
- **filtrace využívá absorpční hranu** (*s rostoucím Z se abs. hrana posunuje ke kratší λ*)
- funkce filtru plní např. kovové fólie s absorpční hranou mezi čarami $K\alpha$ a $K\beta$ \Rightarrow za absorpční hranou prudce klesá absorpcie pro čáry $K\alpha$ (β filtr)
- filtr je vyroben z prvku z Mendělejevovy tabulky s protonovým číslem Z-1
- nejčastěji se používá rentgenky s měděnou anodou (Z=29) a niklovým filtrem (Z=28) (značíme Cu/Ni) a rentgenky s kobaltovou anodou (Z=27) a železným filtrem (Z=26) (Co/Fe)



Emisní rentgenové spektrum

Typický zdroj RTG – rentgenka (rtg. lampa)

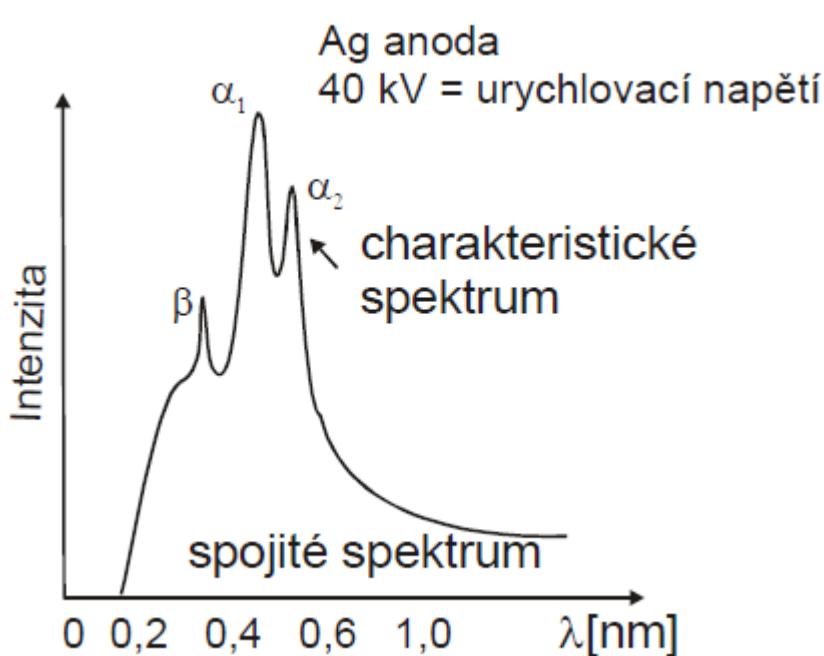
- objev rtg. záření v r. 1895 - Wilhelm Röntgen (studium výbojů v plynu)
 - zjistil, že při dopadu katodového záření na kovovou anodu vzniká záření, které proniká neprůhlednými předměty. Za objev paprsků X obdržel Röntgen v roce 1901 úplně první Nobelovu cenu za fyziku.
- nejjednodušší konstrukce se skládá ze skleněné vakuované baňky se zatavenými elektrodami a vodním chlazením
- elektrony ze žhavené katody jsou urychlovány napětím směrem k anodě
- interakce vysokoenergetických elektronů s anodou vede k emisi RTG záření
- zdroj spojitého a charakteristického spektra



Emisní rentgenové spektrum

Spojité RTG spektrum

- vzniká při brzdění rychle letících elektronů v materiálu anody \Rightarrow energie se přemění na rtg. záření (na energii rentgenového záření se přemění pouze velmi malá část (1 % - 2 %) energie dopadajících elektronů \Rightarrow anodu je nutné chladit)
- výsledkem je **spojitá křivka**, obsahuje všechny vlnové délky do určité hraniční hodnoty – tzv. **krátkovlnná hrana** (hodnota závisí na urychlovacím napětí)
- spojité spektrum nezávisí na materiálu anody
- vlnová délka vzniklého rentgenového záření závisí na energii letících elektronů, tj. na urychlovacím napětí.



Krátkovlnná hrana:

- rtg fotony s nejvyšší energií
- veškerá energie dopadajících elektronů se změní na $h\nu_{max}$

$$h\nu_{max} = e \cdot U; \quad h \frac{c}{\lambda_{min}} = e \cdot U$$

$$\lambda_{min} [nm] = \frac{1239}{U[V]}$$

U – urychlovací napětí lampy

Emisní rentgenové spektrum

Charakteristické (čárové) spektrum

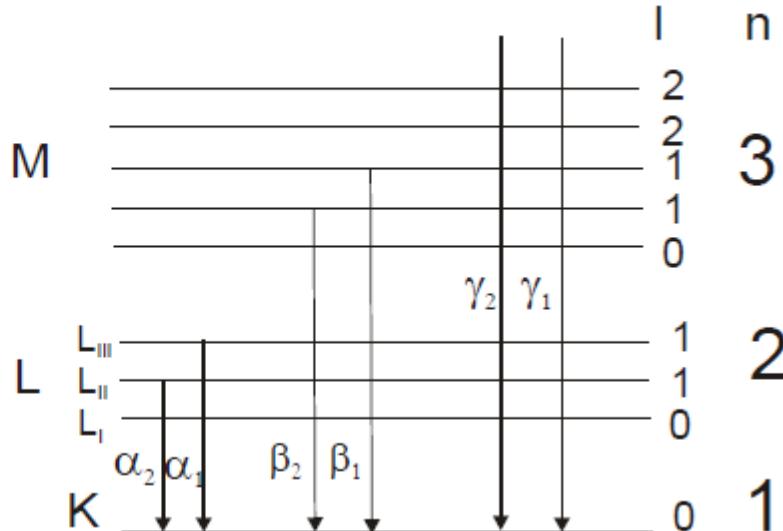
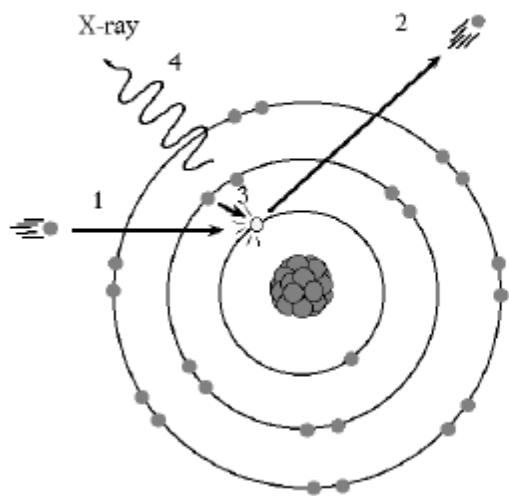
- charakteristické pro daný prvek
- vzniká, je-li „činidlem“ odstraněn elektron z nejnižších slupek \Rightarrow volné místo je zaplněno elektronem z vyšší hladiny a uvolněná energie (charakteristická pro daný prvek) se vyzáří ve formě rtg fotonu
- **druhy činidel:**
 - dopadající elektrony
 - dopadající rtg. záření (emitované rtg. záření se nazývá *sekundární* nebo *fluorescenční*)
- každý prvek má přesný a charakteristický soubor čar [označení podle hladin, ze kterých byl e-vyražen; K série – počínaje $Z = 4$ (Be), L série ($Z > 33$), M (od $Z = 60$)].
- v praxi se pracuje se třemi nejintenzivnějšími čarami K série ($K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta$)
- poměr intenzit těchto čar – $I_{K\alpha 1} : I_{K\alpha 2} : I_{K\beta} = 100 : 50 : 20$
- v případě čar $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ se hovoří o dubletu, protože rozdíl jejich vlnových délek je u všech prvků téměř stejný $\Delta\lambda=4 \cdot 10^{-4}$ nm
- pro charakteristiku čárového rentgenového zdroje se používá symbol prvku anody a označení zvolené čáry: např. **měděná anoda – Cu_{Kα}**
- přechody se řídí výběrovými pravidly kvantové mechaniky

Emisní rentgenové spektrum

Charakteristické (čárové) spektrum

- přechody se řídí **výběrovými pravidly** kvantové mechaniky
- n – hlavní kvantové číslo – označuje slupky K,L,M, ...
- l – vedlejší kvantové číslo (hodnota závisí na hl. kvant. čísle: $l = n-1$) – popisuje tvar orbitalu
- povolené přechody pro $\Delta l = \pm 1$

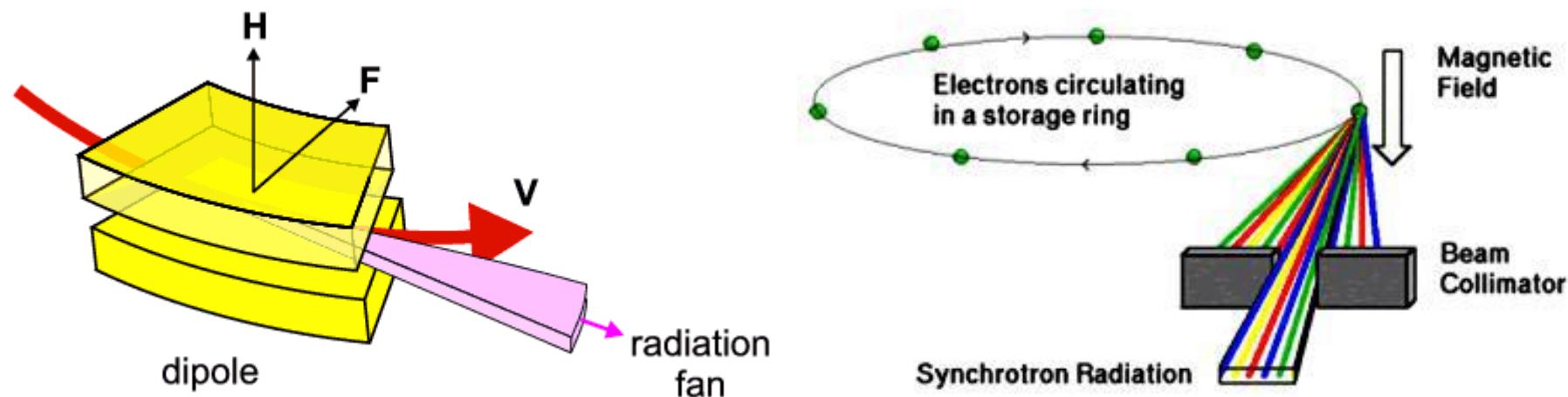
$$(\Delta l = \pm 1)$$



Emisní rentgenové spektrum

Synchrotronové RTG záření

- název pochází z názvu urychlovače elektronů – synchrotron
- rtg. záření vzniká vždy při interakci urychlených elektronů ($v \approx c$) s magnetickým polem
- pulzy rtg. záření emitované v rovině dráhy (pulzy – elektrony ve svazcích)
- rtg. záření má spojité spektrum, je lineárně polarizované a kolimované



Rentgenová spektroskopie

Rozdělení:

- **absorpční** – měří se spektrum absorbovaného rtg. záření
- **emisní** – rentgenová mikroanalýza - ionizuje se úzkým **svazkem urychlených elektronů** a detekuje se vzniklé charakteristické rtg. záření
 - fluorescenční – k **ionizaci se využívá rtg. záření** a detekuje se vzniklé charakteristické rtg. záření

Určení složení vzorku

- kvalitativní - identifikace prvků ze série charakteristických čar
- kvantitativní – zastoupení prvku úměrné intenzitě čar

Schéma rtg. spektrometru

- zdroj buzení charakteristického záření (rtg. záření, elektrony)
- monochromatizace vybuzeného záření ze vzorku
- detektor záření
- vyhodnocení spektra

Rozlišujeme

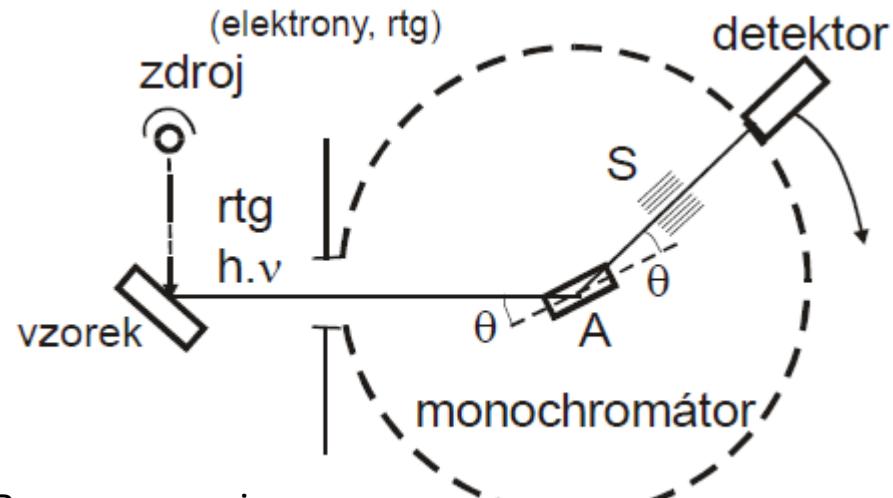
- **spektrometr vlnově disperzní** – monochromatizace probíhá v monochromátoru na základě **určení vlnové délky fotonu**
- **spektrometr energiově disperzní** – monochromatizace probíhá v detektoru na základě **určení energie fotonu**

Rentgenová spektroskopie

Schéma rtg. spektrometru

Monochromátor

- jádrem je **monokrystal (A)** o přesné orientaci osnovy rovin ($h k l$) vůči dopadajícímu paprsku – úhel θ
- S – Sollerova clonka
- D - detektor
- prvky A, S, D se otáčejí tak, aby byla splněna Braggova rovnice

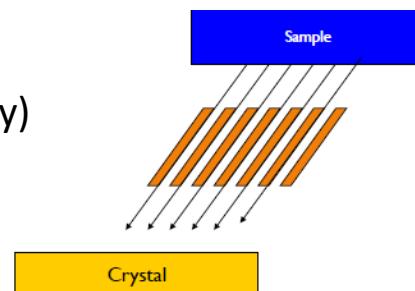


$$2d_{(hkl)} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

- úhel θ určuje detekovanou vlnovou délku λ (prvky S, D se otáčejí s dvojnásobnou úhl. rychlostí než A)

Sollerova clonka

- soustava paralelních desek = funkce kolimátoru (nepropouští divergentní svazky)



Vylepšená verze spektrometru

- vstupní a výstupní štěrbina jsou na tzv. Rowlandově kružnici s krystalem ohnutým do válcové plochy (*princip monochromátoru a detekce viz elektronová mikroskopie*)

Rozptyl rtg. paprsků na nabité částici

Rozdělení 1- foton rtg. záření jako vlna

koherentní rozptyl

- fotony rtg. záření mění pouze směr a jejich energie se nemění \Rightarrow může docházet k interferenci a vzniku difrakčních maxim

nekoherentní

- fotony rtg. záření mění směr i energii
- změna energie závisí na úhlu rozptylu
- poměr koherentní/nekoherentní rozptyl závisí na energii fotonu a vazebné energii elektronu
- pro porovnatelné energie převládá koherentní rozptyl, pro foton s podstatně vyšší energií převládá nekoherentní rozptyl

Rozdělení 2 - foton rtg. záření jako částice

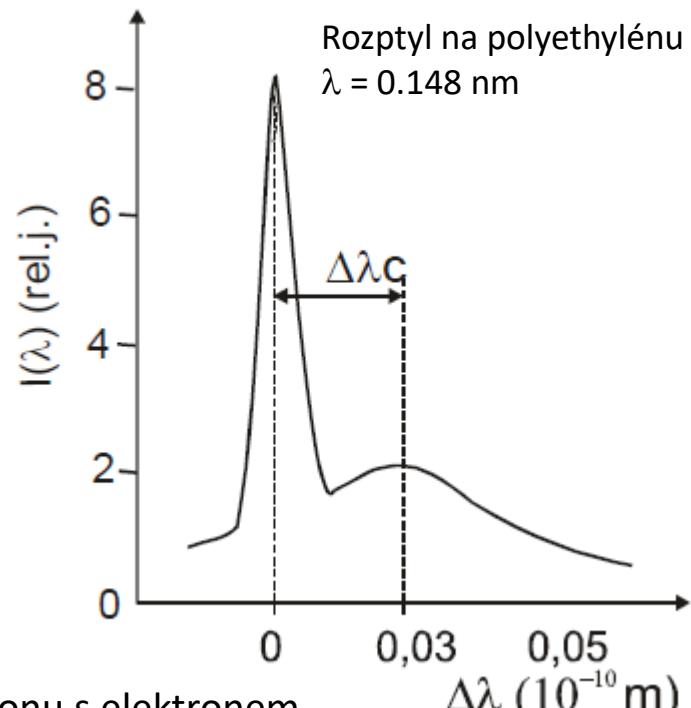
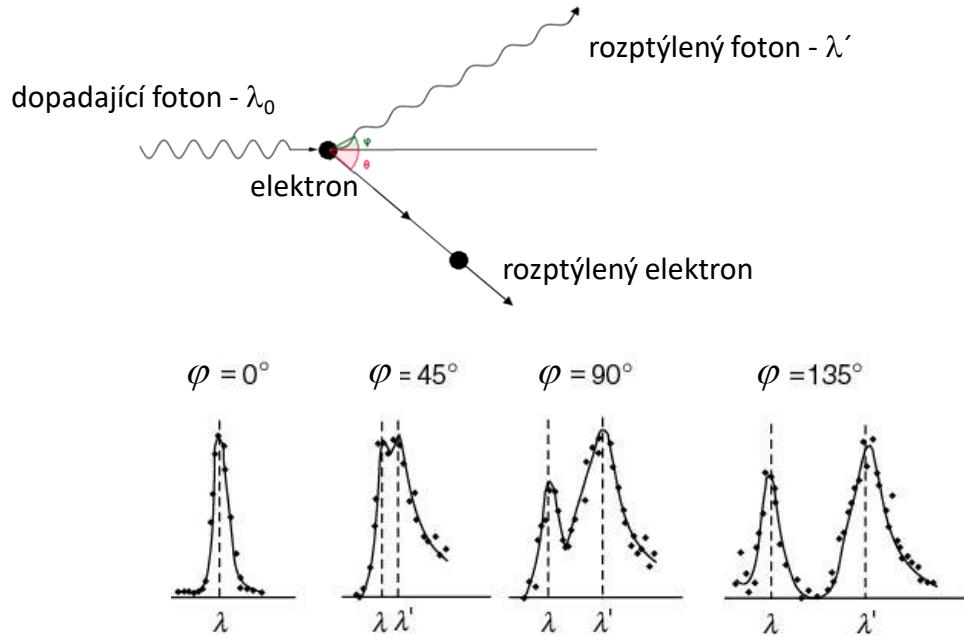
- elastický (beze změny λ)
- neelastický (mění se λ)

Rozptyl rtg. paprsků na nabité částici

Comptonův jev – lze chápat jako **důkaz částicové vlastnosti fotonu**

- popis neelastického rozptylu fotonu rtg. záření (**foton jako částice**) na volných elektronech
- foton při srážce **odevzdá část energie** elektronu – směr dráhy fotonu i elektronu se změní
- **energie rozptýleného fotonu** závisí na úhlu rozptylu $\varphi \Rightarrow$ s **rostoucím úhlem klesá energie fotonu**
- **v záření rozptýleném ve směru φ detekujeme nejen záření s původní vlnovou délkou λ_0 , ale i záření s větší vlnovou délkou λ'**

$$(\lambda_0 - \lambda') = \Delta\lambda_c = \frac{h}{mc} (1 - \cos \varphi)$$



- teoreticky dochází ke Comptonově jevu při každé srážce fotonu s elektronem
- pro „měřitelnost“ tohoto jevu je nutné mít fotony s vysokou energií (např. rtg. záření)

Rozptyl rtg. paprsků na nabité částici

Thomsonův rozptyl:

- popis elastického rozptylu fotonu rtg. záření na volné nabité částici – elektron
- jedná se o limitní případ Comptonova rozptylu - energie fotonu je násobně menší
- elektron je pružně vázán v atomu a dopadající elmag. vlna jej vynuceně rozmítává ve směru elektrické složky
- kmitající elektron je zdrojem sekundárního záření (zrychlená nabité částice vyzařuje elmag. záření)
- frekvence re-emitovaného záření je shodná s frekvencí dopadajícího záření \Rightarrow elastický rozptyl
- pro rozptyl platí:

$$I_\phi = \frac{I_0}{r^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \cdot \frac{1+\cos^2\varphi}{2}$$

r – vzd. místa sledování od rozptylového centra

φ - úhel odchylky směru rozptylu od místa dopadu

I_0 – intenzita dopadajícího záření

I_ϕ - intenzita rozptýleného záření pod úhlem φ

ϵ_0 – permitivita vakua

e – náboj elektronu

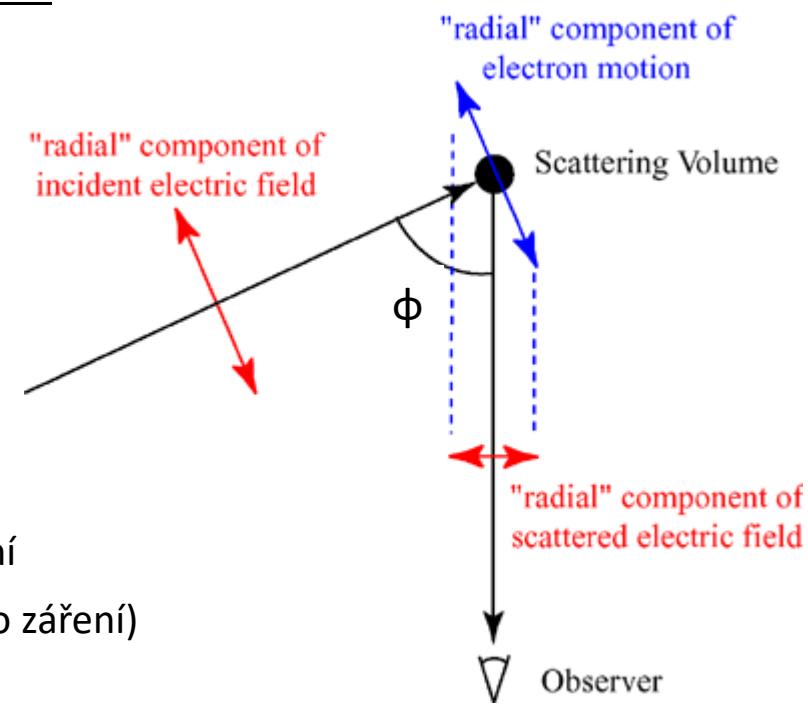
m – hmotnost elektronu (rozptylující částice)

- platí, že rozptýlené záření je oproti dopadajícímu záření

posunuto ve fázi o π (kmitající e^- je zdrojem dipólového záření)

- Rozptyl rtg. záření nezávisí na vlnové délce záření

- $I_\phi \sim \frac{1}{m^2}$ \Rightarrow rozptyl na elektronu je asi o **6 řádů intenzivnější** než na atomových jádrech



Základy teorie difrakce rtg. paprsků

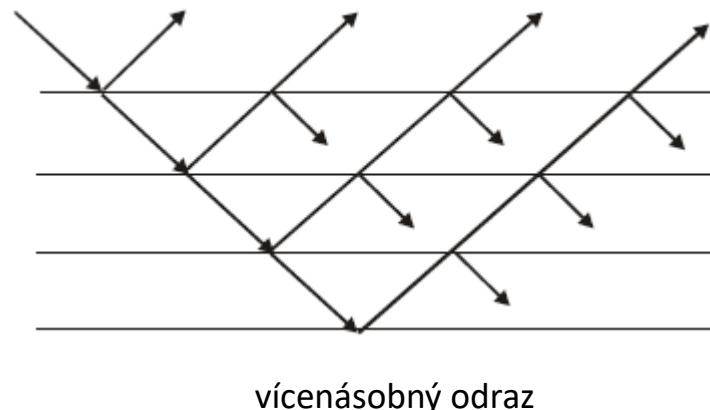
Teorie

Kinematická

- approximace - jednodušší teoretický přístup
- difrakční a absorpční efekty jsou vyšetřovány odděleně
- difrakční efekty jsou popisovány jako interference rozptýleného záření
- zanedbává se vícenásobný odraz, lom (předpoklad: $n = 1$)

Dynamická

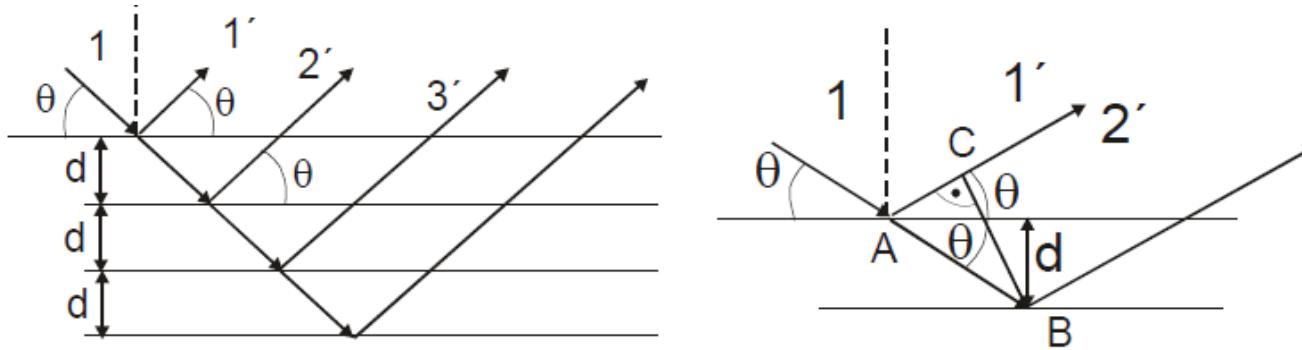
- difrakční a absorpční efekty jsou vyšetřovány současně
- uvažuje se interakce dopadajících a difraktovaných svazků
- uvažuje se interference vícenásobně rozptýleného záření



Základy teorie difrakce rtg. paprsků

1. Braggova rovnice

- uvažujme soubor rovnoběžných ekvidistantních atomových rovin
- záření dopadá pod úhlem θ (úhel mezi paprskem a rovinou na rozdíl od optiky)
- monochromatické záření o λ se „odráží“ (soubor difraktovaných vln se od příslušné atomové roviny krystalu šíří pouze v určitých směrech – řád difrakce n)



- odražené paprsky 1' a 2' od krystalových rovin spolu interferují

$$\Delta = AB - AC; \sin \theta = \frac{d}{AB} \Rightarrow AB = \frac{d}{\sin \theta}$$

$$AC = AB \cdot \cos 2\theta = \frac{d}{\sin \theta} \cdot \cos 2\theta \quad \Delta = \frac{d}{\sin \theta} (1 - \cos 2\theta) = \frac{d \cdot 2 \cdot \sin^2 \theta}{\sin \theta} = 2d \cdot \sin \theta$$

- podmínka interference: **Braggova rovnice** – $2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$, kde n – celé číslo

Základy teorie difrakce rtg. paprsků

Rozbor Braggyovy rovnice

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

- n – udává řadu difrakce
- pro vznik difrakce 1. rádu musí být $\lambda < 2d$ ($\sin \theta = \lambda / 2d \Rightarrow$ nemůže být větší než 1, tudíž i λ)
- na určité osnově mřížkových rovin hkl může vzniknout jen tolik řad řad difrakcí, kolik celých čísel n vyhovuje vztahu $n\lambda < 2d$

2. Reciproká mříž (geometrický reciproký prostor)

- abstraktní trojrozměrná konstrukce reciproké mřížky se zavádí pro zjednodušení interpretace některých difrakčních experimentů
- řada výpočtů je také snazší v reciprokém prostoru, než v prostoru přímém ($\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$)

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}; \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a})}; \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b})}$$

- jmenovatel shodný pro všechny reciproké vektory = V (objem elementární buňky) (vektorový součin – význam obsahu rovnoběžníku)

$$V^* = \vec{a}^* \cdot (\vec{b}^* \times \vec{c}^*) = \frac{1}{V}$$

Základy teorie difrakce rtg. paprsků

2. Reciproká mříž (geometrický reciproký prostor)

- vektory \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* mají vlastnosti:

1. $\vec{a}^* \perp (\vec{b}, \vec{c}); \vec{b}^* \perp (\vec{a}, \vec{c}); \vec{c}^* \perp (\vec{a}, \vec{b})$

Důkaz: $\vec{a}^* \cdot \vec{b} = \vec{a}^* \cdot \vec{c} = 0 \dots atd.$

- **reciproký vektor je kolmý** na mřížovou rovinu

2. průmět \vec{a}^* do \vec{a} má velikost $\frac{1}{a}$ (podobně pro \vec{b}^* a \vec{c}^*)

Důkaz: pro reciproký vektor platí: $\vec{a}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{b} = \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 1$

pro pravoúhlý souřadný systém $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \Rightarrow \vec{a}^* \parallel \vec{a}$, atd.... $\Rightarrow a^* = 1/a$, $b^* = 1/b$, $c^* = 1/c$

Odtud název **reciproká mříž**.

Pro reciprokovou mříž **platí věta**: nechť $(h k l)$ je soubor mřížových rovin, pak vektor (bod) reciproké mříže daný výrazem

$$\vec{g}_{(hkl)}^* = h \cdot \vec{a}^* + k \cdot \vec{b}^* + l \cdot \vec{c}^* \text{ je:}$$

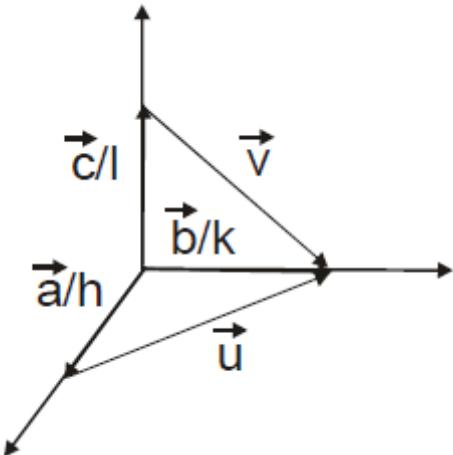
- kolmý k soustavě rovin $(h k l)$
- jeho velikost je $|\vec{g}_{(hkl)}^*| = \frac{1}{d_{(hkl)}}$

Bod $\vec{g}_{(hkl)}^*$ tedy zcela reprezentuje soustavu mřížových rovin.

Základy teorie difrakce rtg. paprsků

Důkaz:

a) v rovině souboru $(h k l)$ nejbližší k počátku leží různoběžné vektory:



$$\vec{u} = \frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{a}}{h}; \vec{v} = \frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{c}}{l}$$

protože $\vec{g}_{hkl}^* \cdot \vec{u} = (h \cdot \vec{a}^* + k \cdot \vec{b}^* + l \cdot \vec{c}^*) \left(\frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{a}}{h} \right) = 0$

a podobně $\vec{g}_{hkl}^* \cdot \vec{v} = 0$ je \vec{g}_{hkl}^* kolmý k $(h k l)$

b) protože \vec{g}^* je kolmý k rovině $(h k l)$, je jednotkovým vektorem normály vektor $\vec{n} = \frac{\vec{g}_{hkl}^*}{|\vec{g}_{hkl}^*|}$

Průmět vektoru (skalární součin vektorů) \vec{a}/h do normály \vec{n} je vzdálenost počátku souřadného systému 0 od roviny. tj. mezirovinná vzdálenost

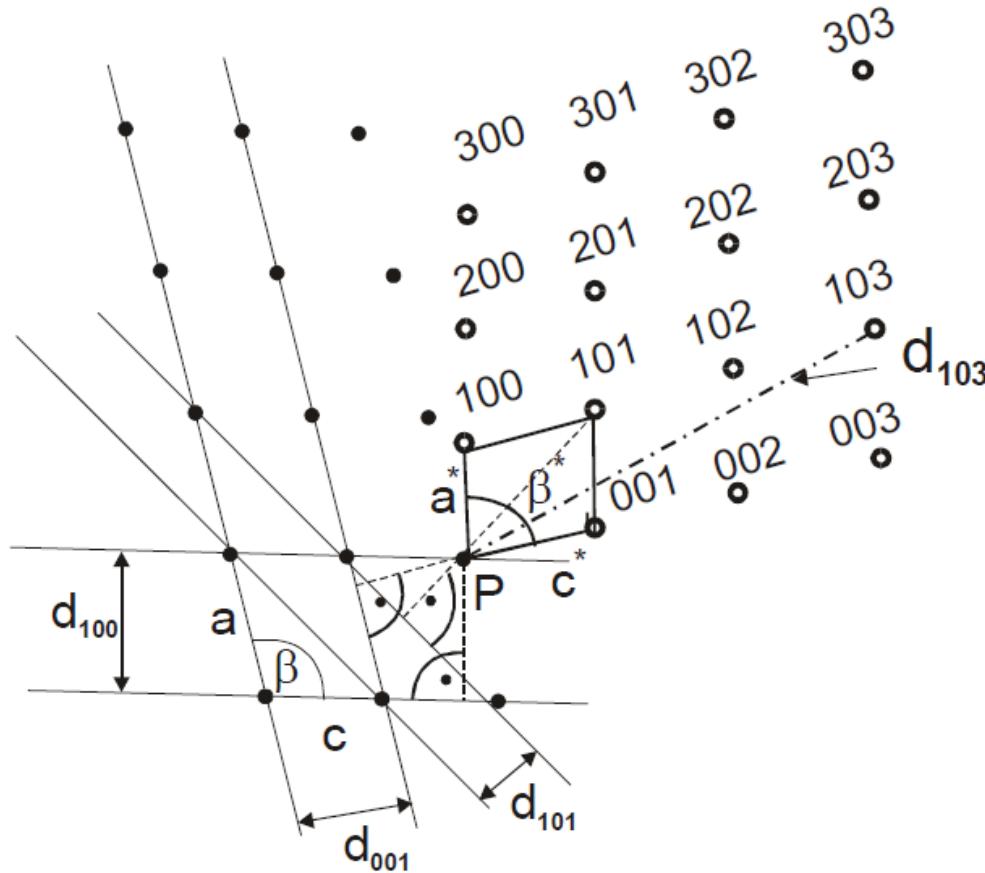
$$d(hkl) = \frac{\vec{a}}{h} \cdot \frac{\vec{g}_{hkl}^*}{|\vec{g}_{hkl}^*|}$$

Protože $\vec{a} \cdot \vec{g}_{hkl}^* = h$ je $|\vec{g}_{hkl}^*| = \frac{1}{d_{hkl}}$ (vyplývá z $\left(\frac{\vec{a}}{h}\right) \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = \frac{h}{h} \cdot \vec{a} \cdot \vec{a}^* = 1$)

$$\frac{\vec{a}}{h} \cdot \vec{g}^* = 1 \Rightarrow \vec{a} \cdot \vec{g}^* = h$$

Základy teorie difrakce rtg. paprsků

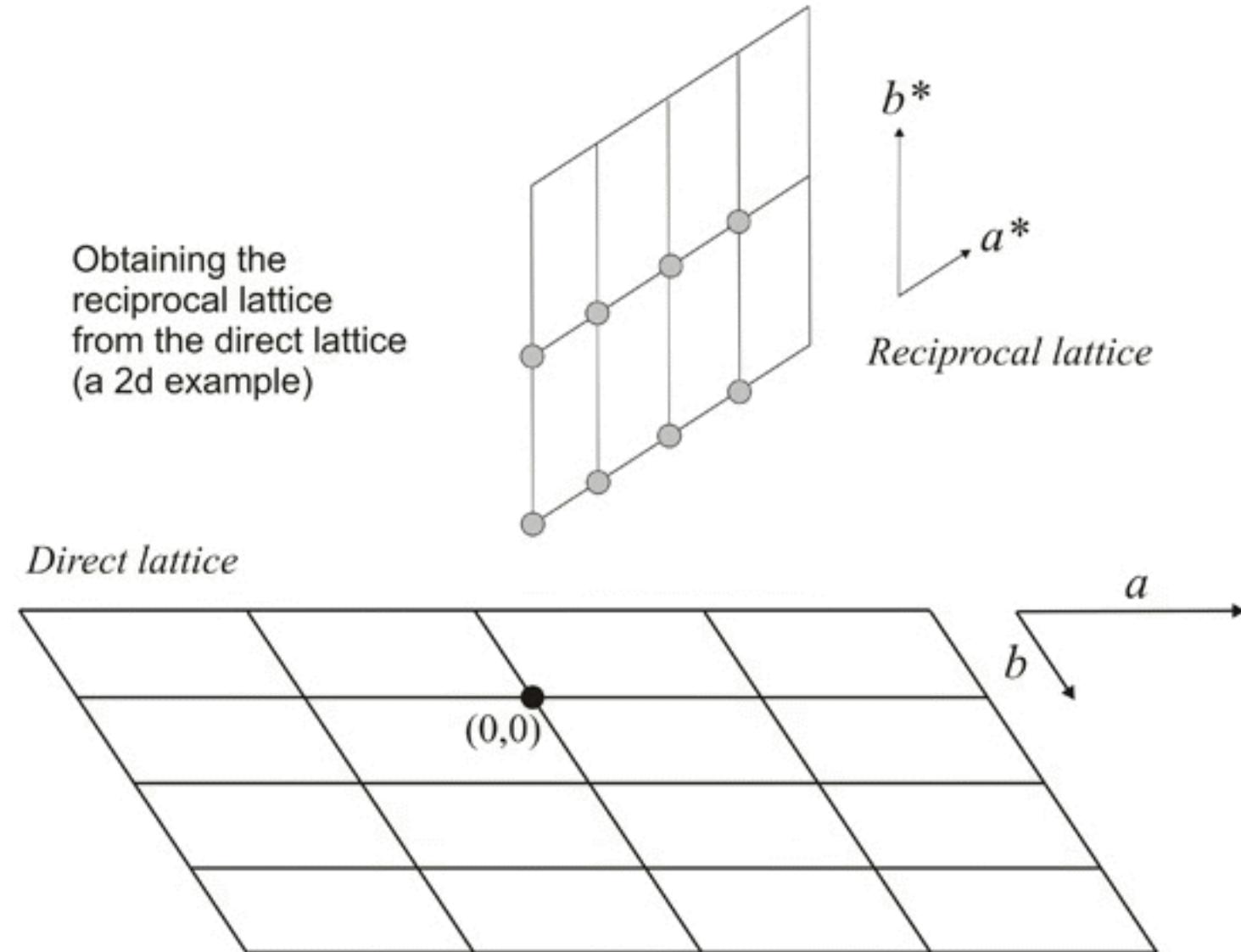
Konstrukce reciproké mříže



1. Provedeme konstrukci normály u každé roviny v souboru $(h k l)$.
2. Omezíme délku normály tak, že je úměrná reciproké hodnotě mezirovinné vzdálenosti $1/d_{hkl}$, **charakterizujeme každou rovinu v souboru koncovým bodem její normály**.
3. Postupujeme tak u všech souborů rovnoběžných rovin a **nahradíme nepřehlednou soustavu souborů rovin přehlednější soustavou bodů**.
4. Tato množina bodů vytváří opět prostorovou mřížku, která se nazývá **reciproká** a její mřížkové body se nazývají **body reciproké mřížky**.

Základy teorie difrakce rtg. paprsků

Konstrukce reciproké mříže

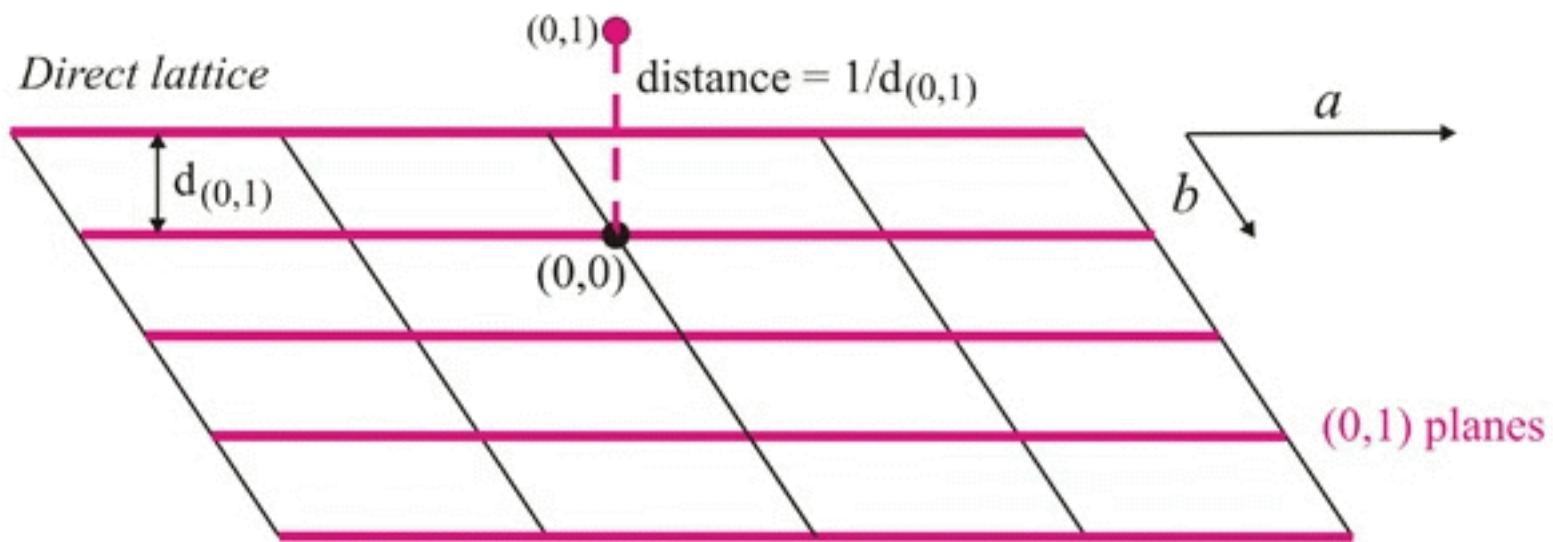


Základy teorie difrakce rtg. paprsků

Konstrukce reciproké mříže

Obtaining the reciprocal lattice from the direct lattice
(a 2d example)

Reciprocal lattice

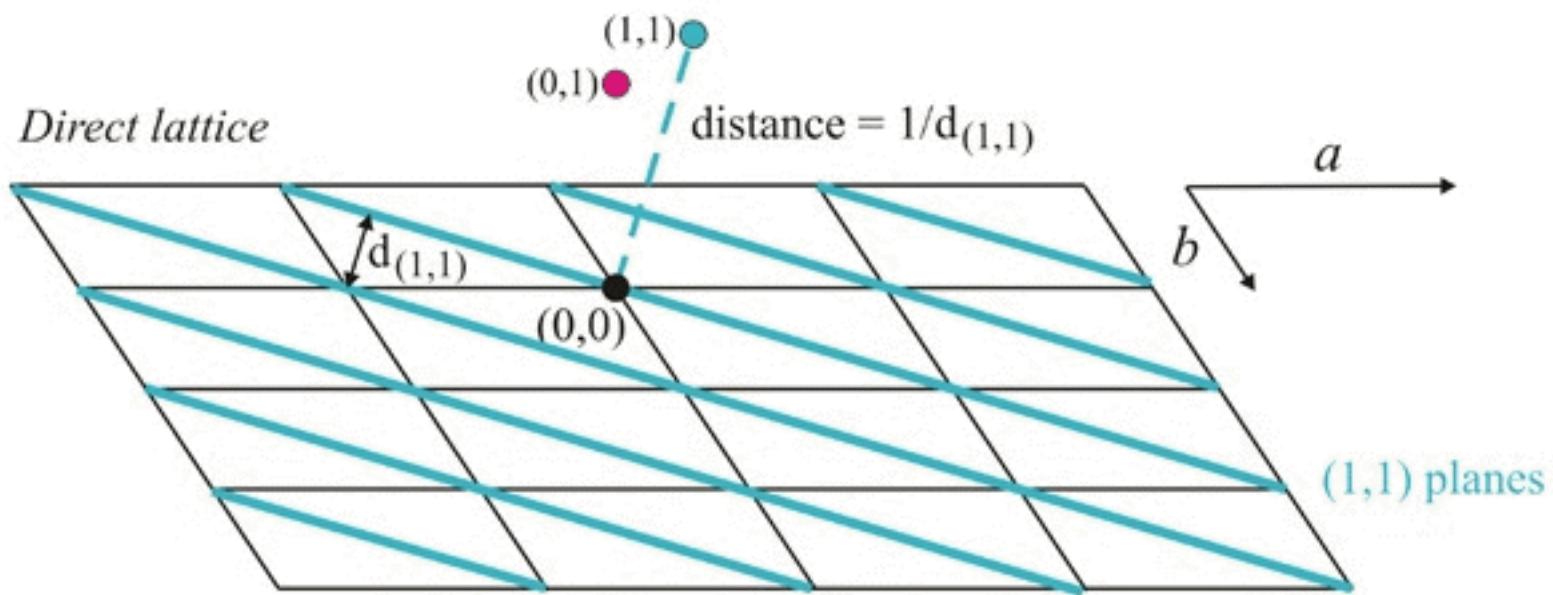


Základy teorie difrakce rtg. paprsků

Konstrukce reciproké mříže

Obtaining the reciprocal lattice from the direct lattice
(a 2d example)

Reciprocal lattice

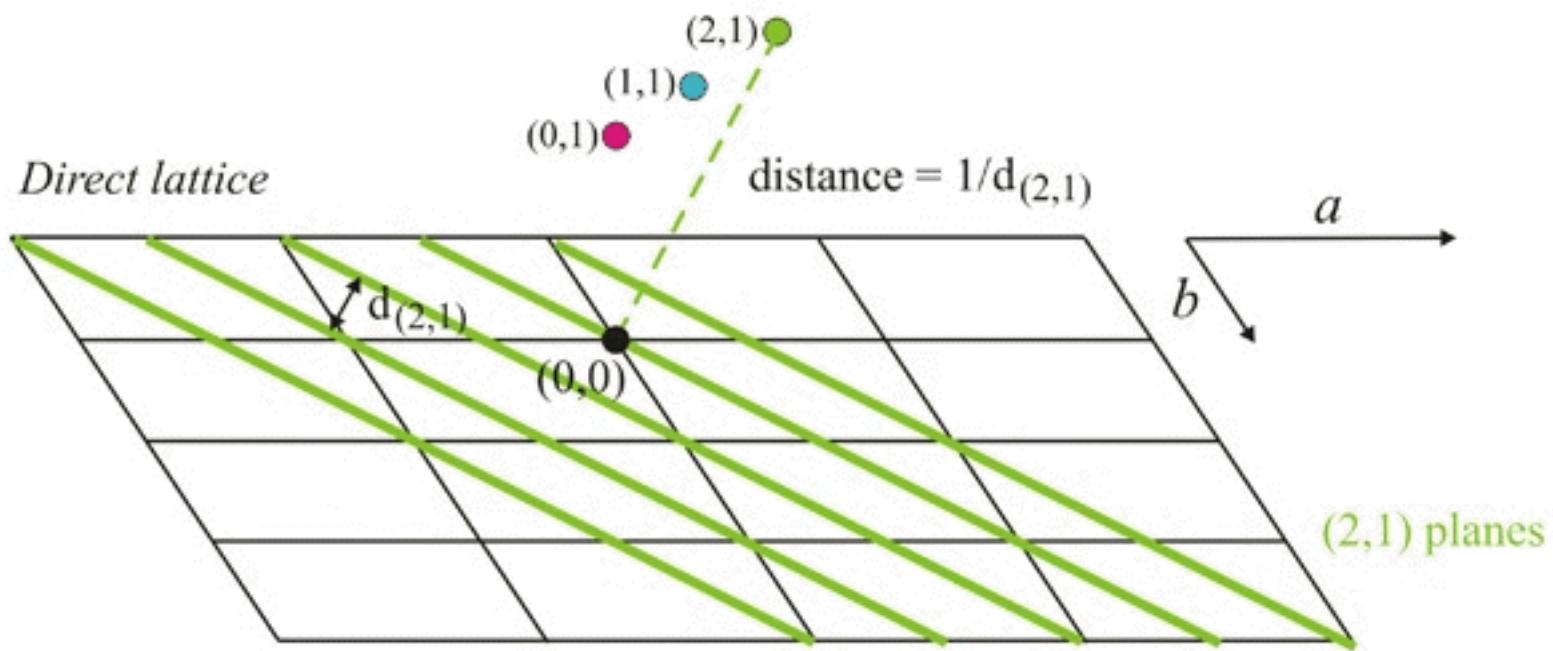


Základy teorie difrakce rtg. paprsků

Konstrukce reciproké mříže

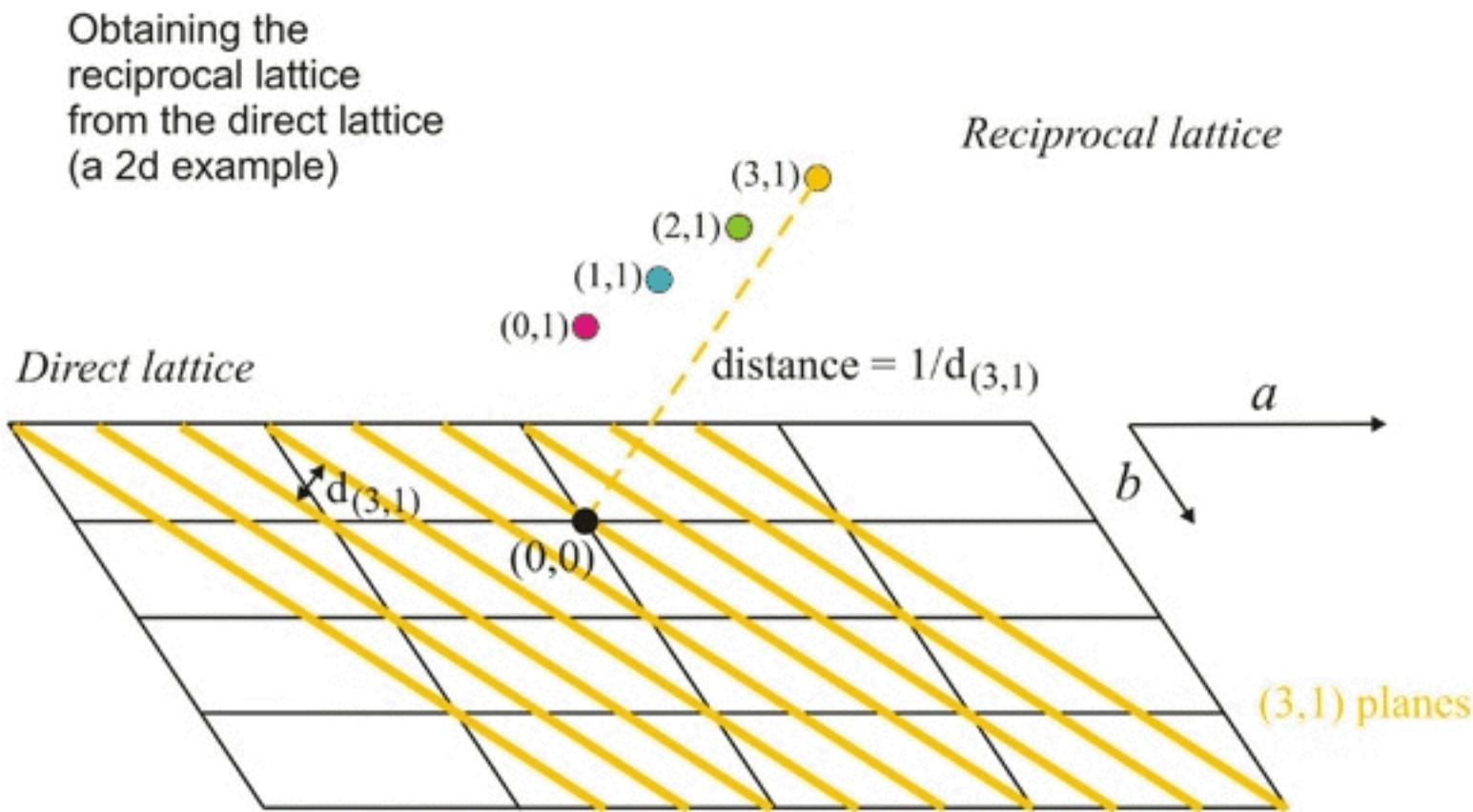
Obtaining the reciprocal lattice from the direct lattice
(a 2d example)

Reciprocal lattice



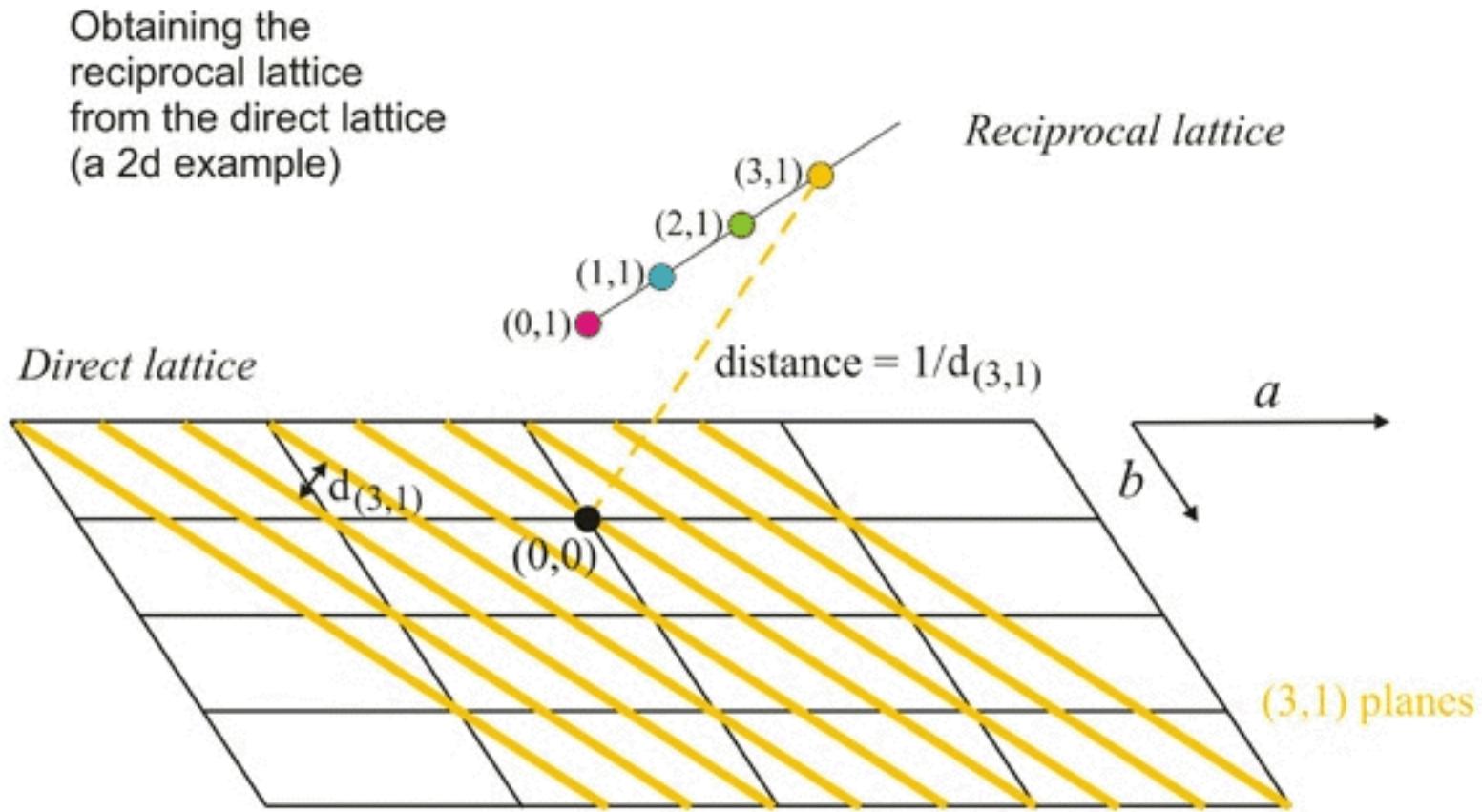
Základy teorie difrakce rtg. paprsků

Konstrukce reciproké mříže



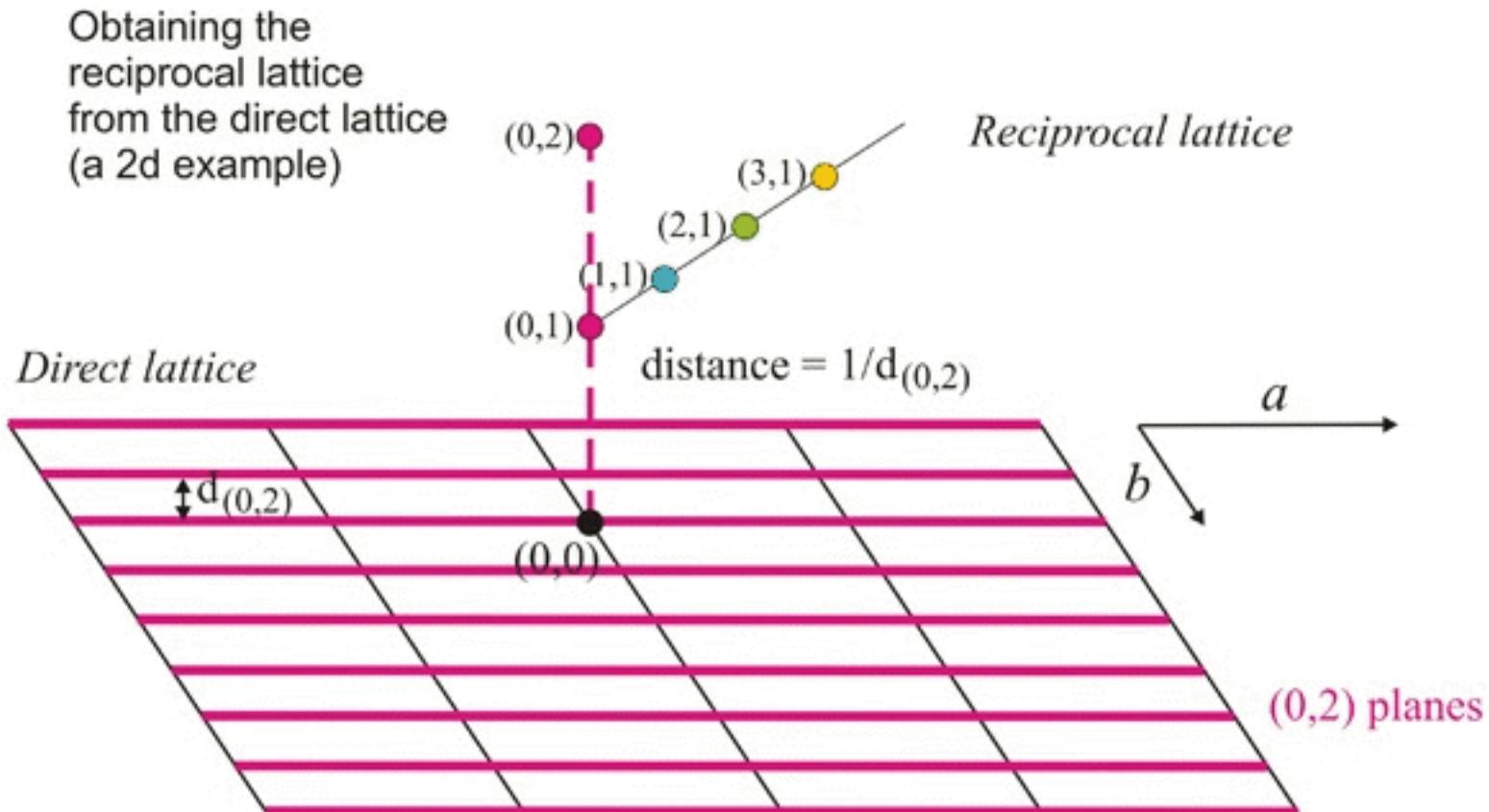
Základy teorie difrakce rtg. paprsků

Konstrukce reciproké mříže



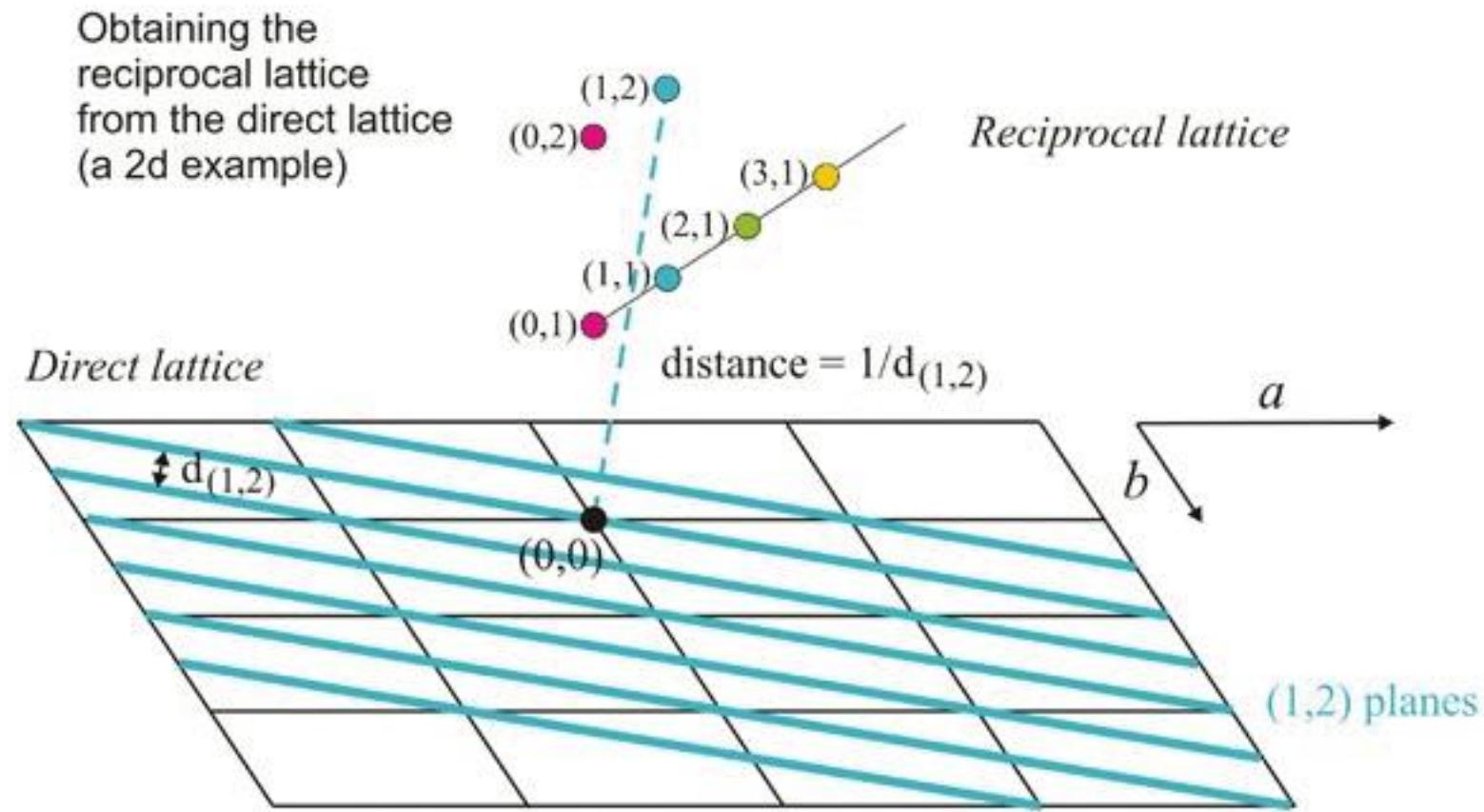
Základy teorie difrakce rtg. paprsků

Konstrukce reciproké mříže



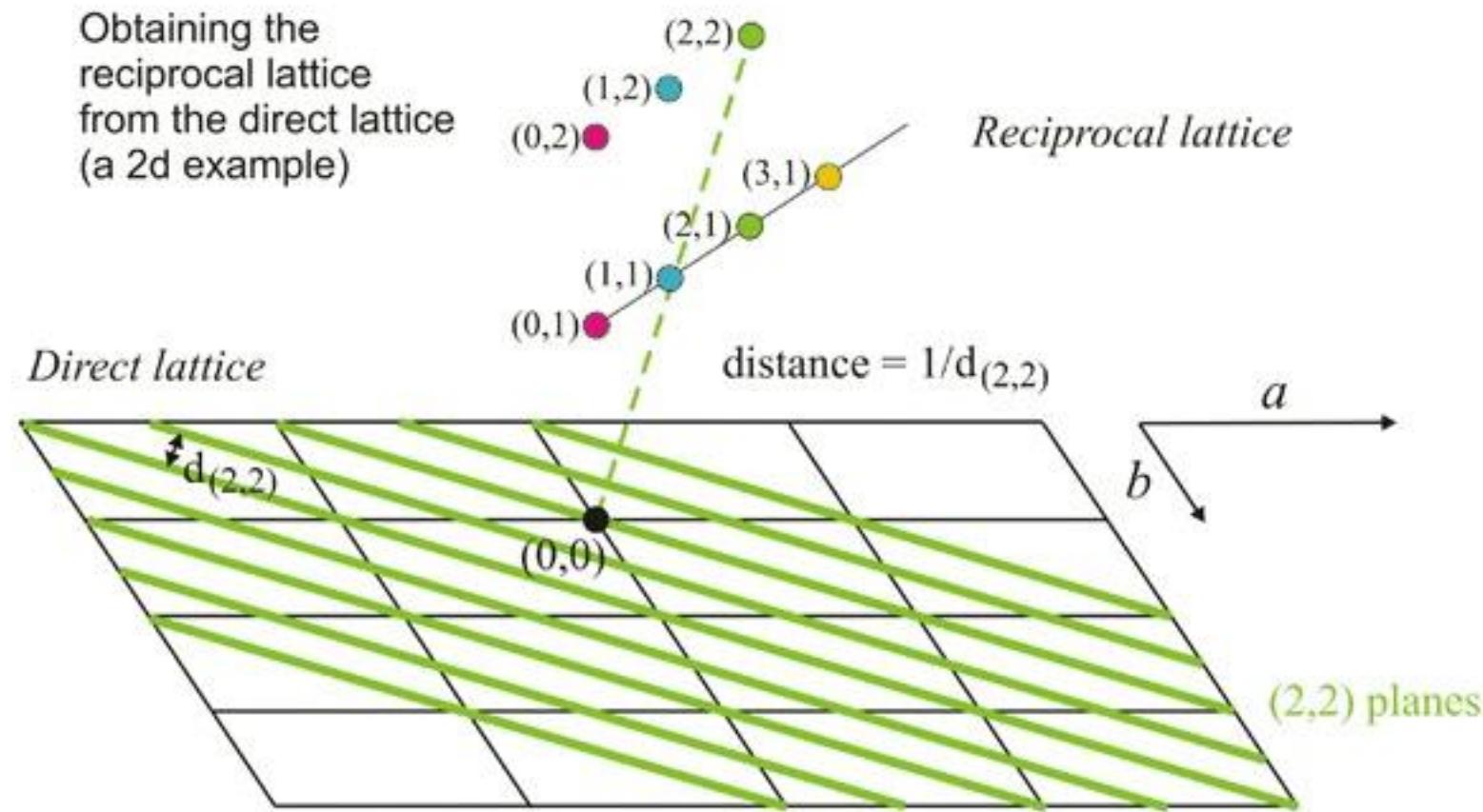
Základy teorie difrakce rtg. paprsků

Konstrukce reciproké mříže



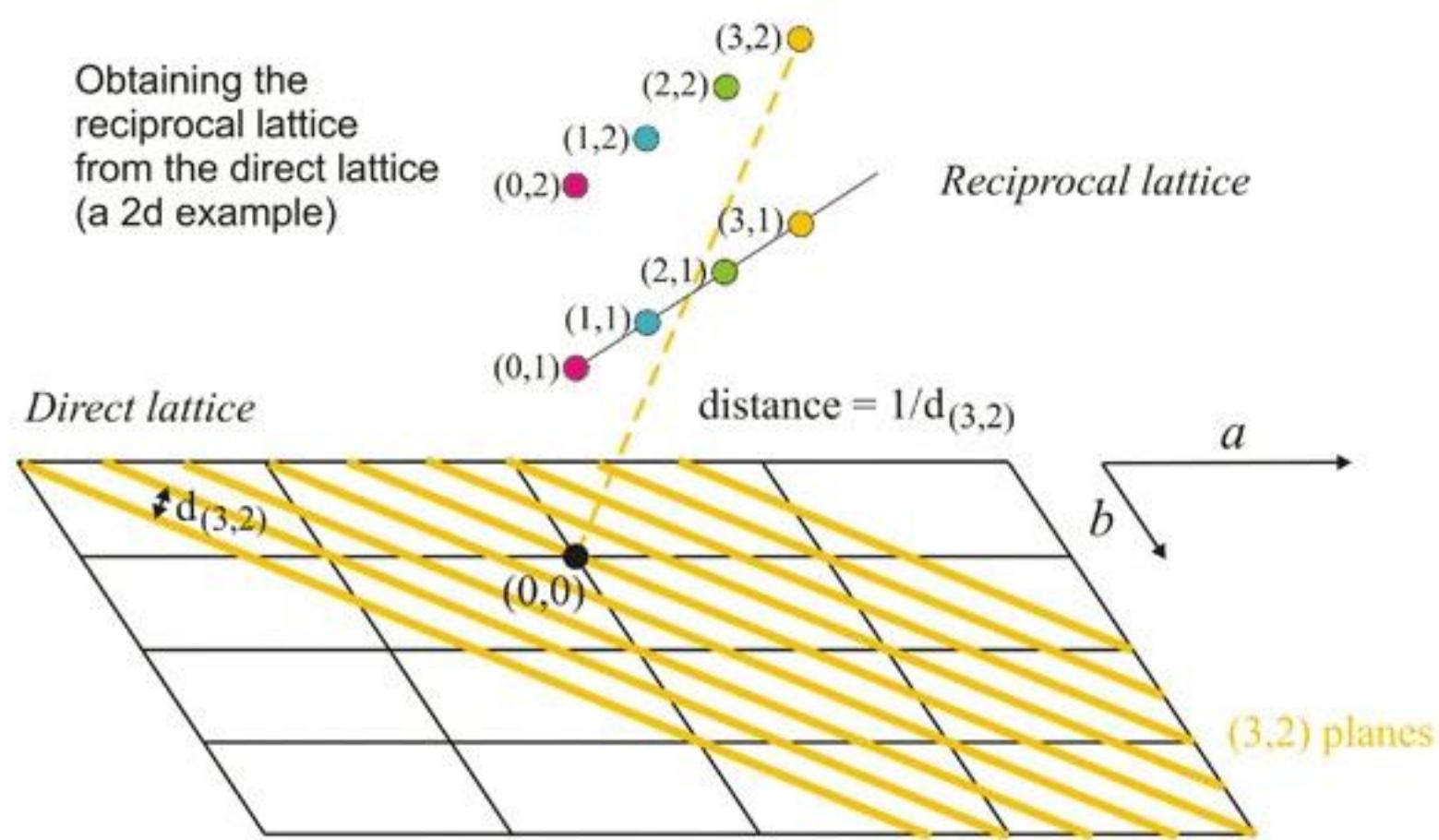
Základy teorie difrakce rtg. paprsků

Konstrukce reciproké mříže



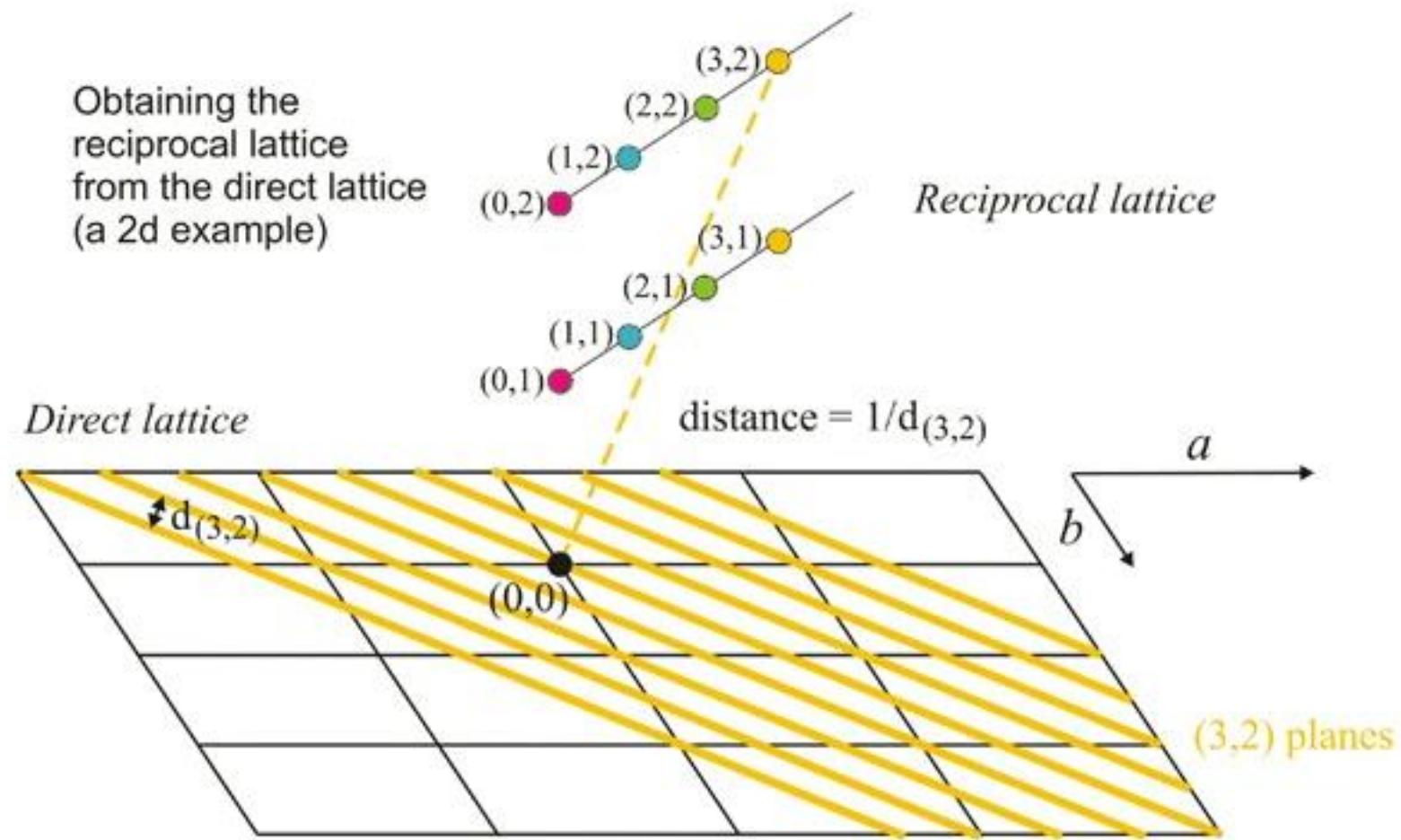
Základy teorie difrakce rtg. paprsků

Konstrukce reciproké mříže



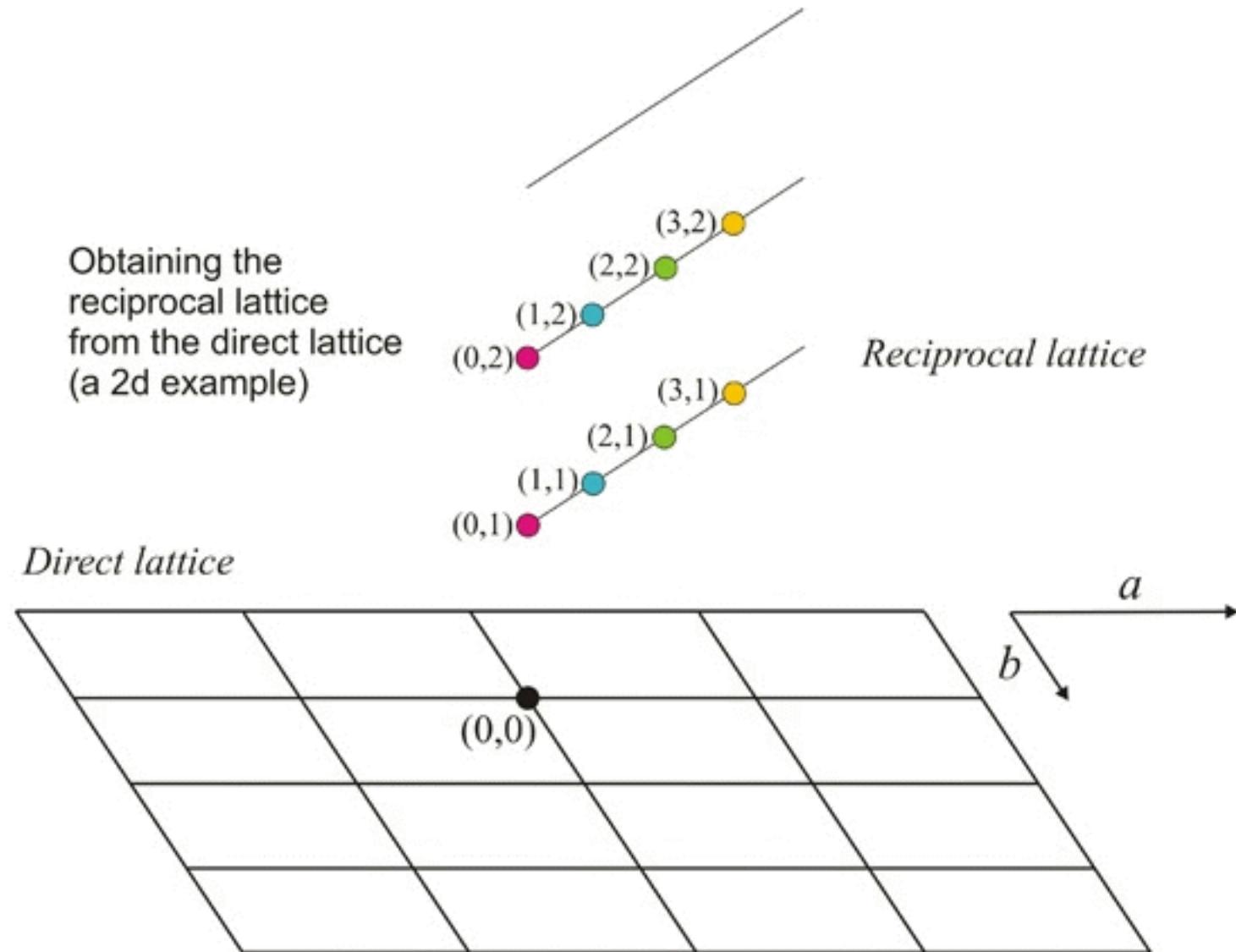
Základy teorie difrakce rtg. paprsků

Konstrukce reciproké mříže



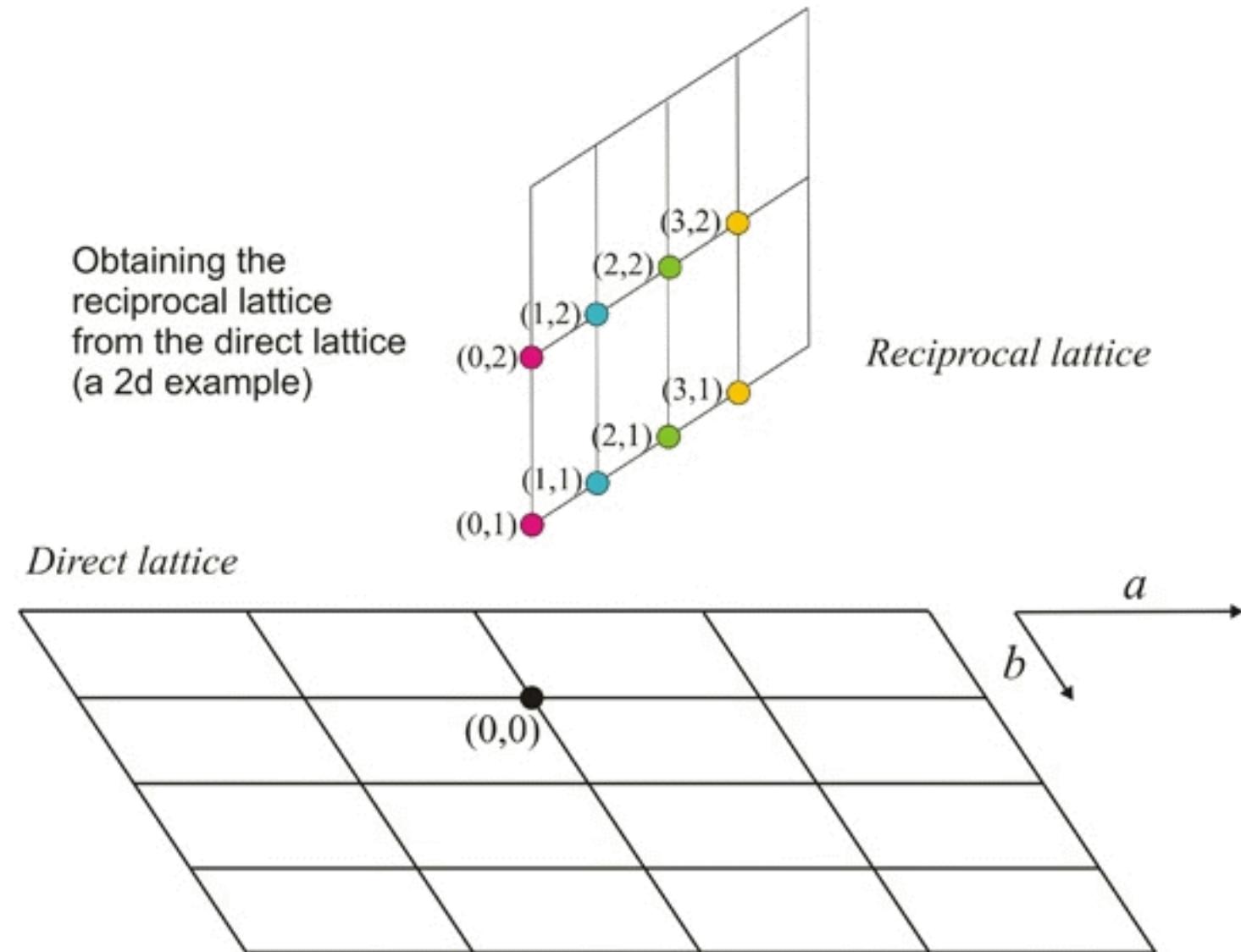
Základy teorie difrakce rtg. paprsků

Konstrukce reciproké mříže



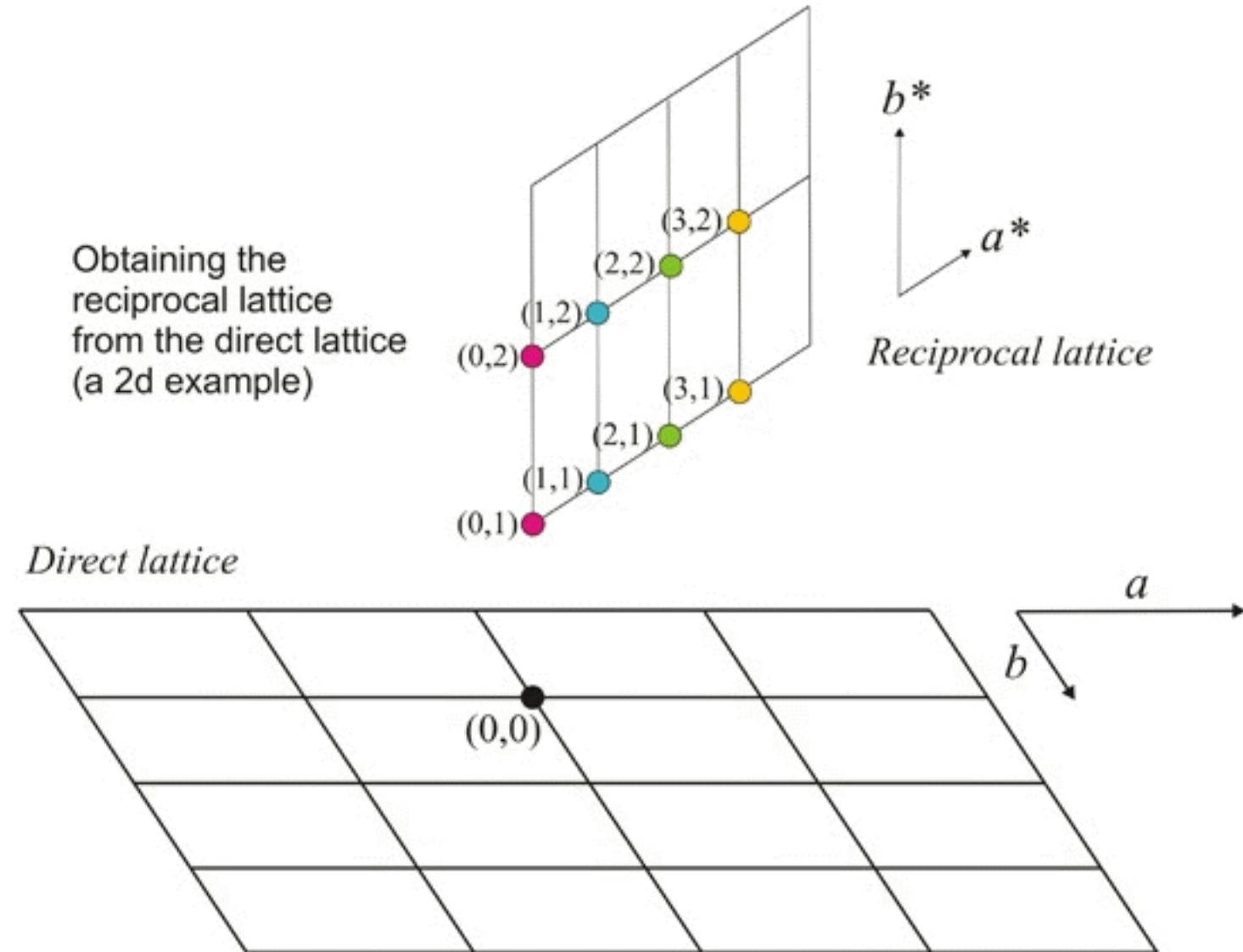
Základy teorie difrakce rtg. paprsků

Konstrukce reciproké mříže



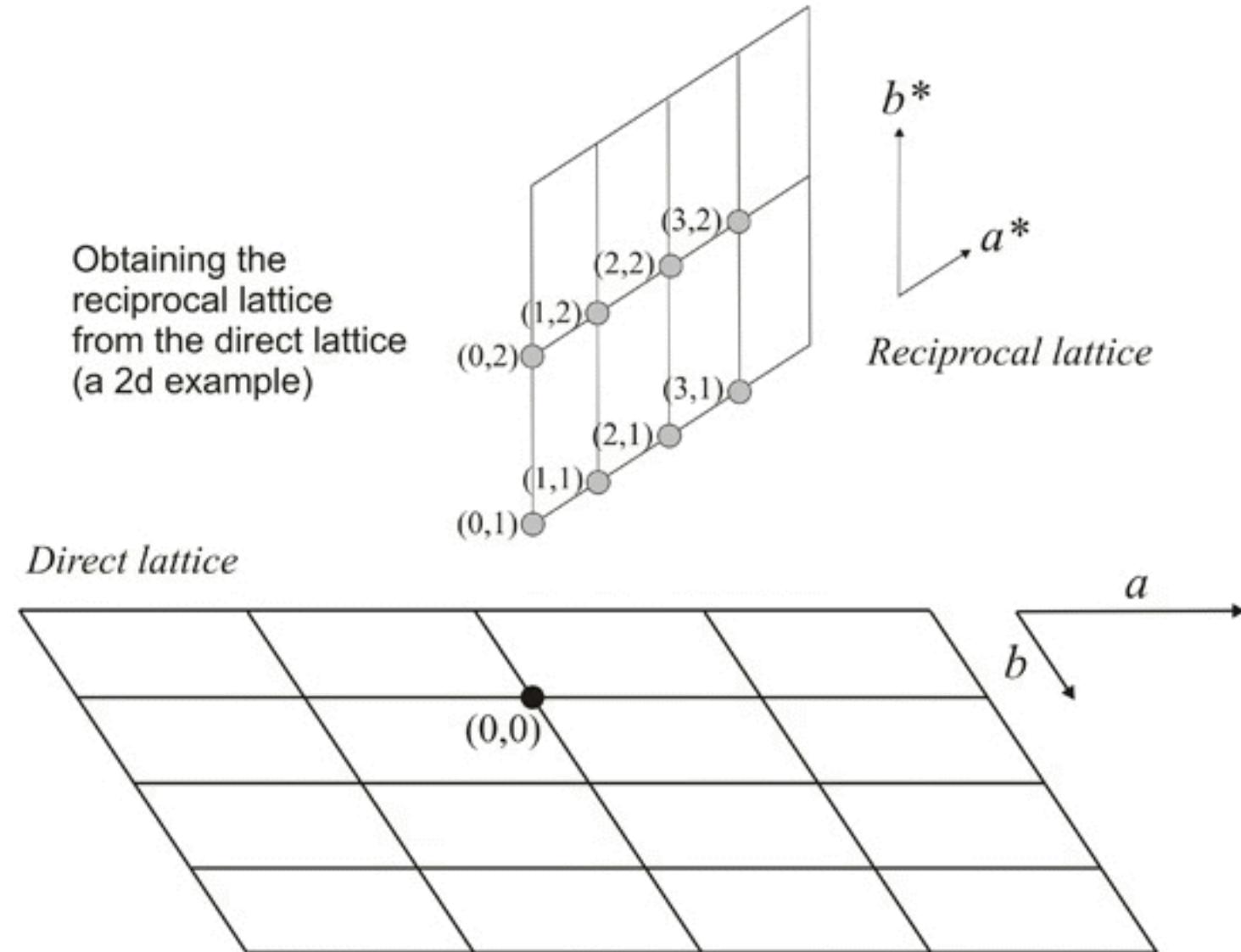
Základy teorie difrakce rtg. paprsků

Konstrukce reciproké mříže



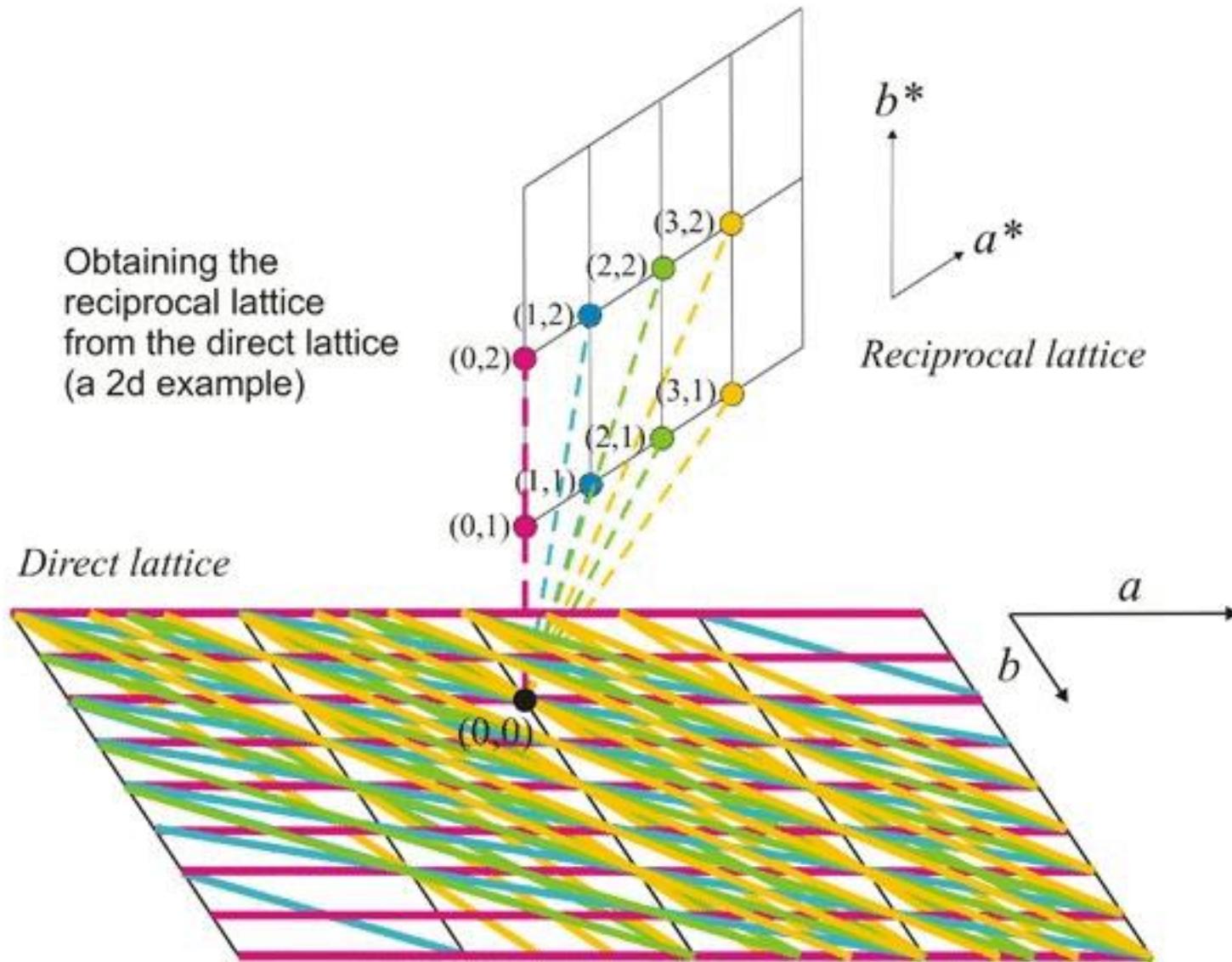
Základy teorie difrakce rtg. paprsků

Konstrukce reciproké mříže



Základy teorie difrakce rtg. paprsků

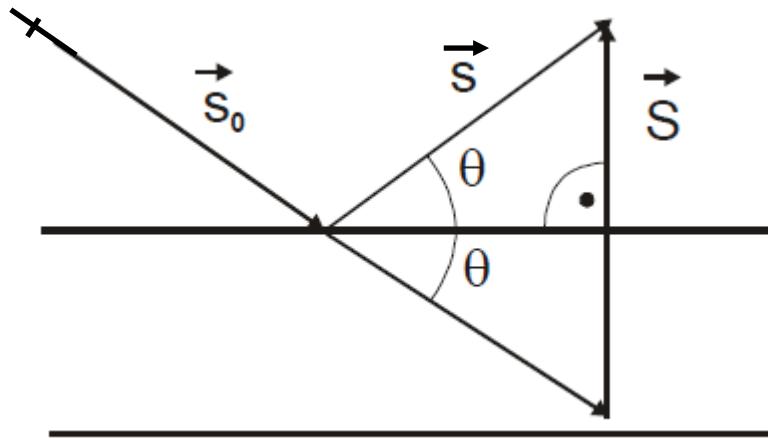
Konstrukce reciproké mříže



Základy teorie difrakce rtg. paprsků

3. vektorový tvar Braggovy rovnice

- ve směru dopadajícího záření volíme **jednotkový vektor** \vec{s}_0 ($|\vec{s}_0| = 1$) a ve směru difraktovaného záření **jednotkový vektor** \vec{s} ($|\vec{s}| = 1$)



- definujeme geometrický **difrakční vektor** $\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0$

Platí: a) \vec{S} je kolmý k souboru rovin (hkl)

b) Pro velikost $|\vec{S}| = S = 2 \cdot |\vec{s}| \cdot \sin \theta = 2 \cdot |\vec{s}| \cdot \sin \theta = \frac{\lambda}{d}$ (pro difrakční vektor plyne z Braggovy rovnice)

- protože vektor reciproké mříže $\vec{g}_{hkl}^* = h \cdot \vec{a}^* + k \cdot \vec{b}^* + l \cdot \vec{c}^*$ je **kolmý** k osnově rovin (hkl) je **rovnoběžný** i s vektorem \vec{S}

- proto lze psát **Braggovu rovnici ve vektorovém tvaru**

$$\frac{1}{n\lambda} \cdot \vec{S} = \vec{g}_{hkl}^*$$

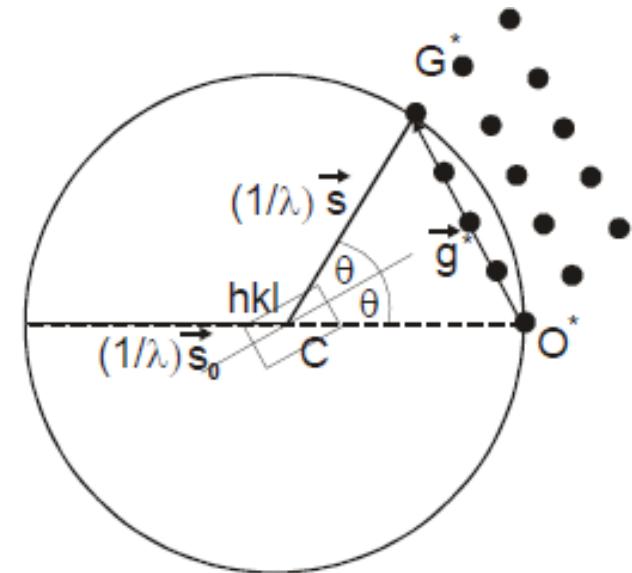
Základy teorie difrakce rtg. paprsků

4. Ewaldova konstrukce

- k vyšetření podmínek difrakce rentgenových paprsků na soustavách rovin v krystalu je velmi výhodná tzv. Ewaldova konstrukce
- vychází z Braggovy rovnice ve vektorovém tvaru $\frac{1}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) = \vec{g}^*$

Úvaha:

1. na krystal dopadá v bodě C svazek primárního rtg. záření pod úhlem θ vzhledem k souboru rovin ($h k l$)
2. při splnění difrakční podmínky svírá difraktovaný paprsek s primárním paprskem úhel 2θ
3. okolo bodu C opíšeme kružnici (Ewaldova kružnice) o poloměru $1/\lambda$, která protne (v případě splnění Braggovy podmínky) primární paprsek v bodě O^* a difraktovaný paprsek v bodě G^* (koncový bod vektoru \vec{g}_{hkl}^*)
4. v tomto směru bude ležet difrakční maximum. Do bodu O^* umístíme počátek reciproké mřížky difrakuujícího krystalu.



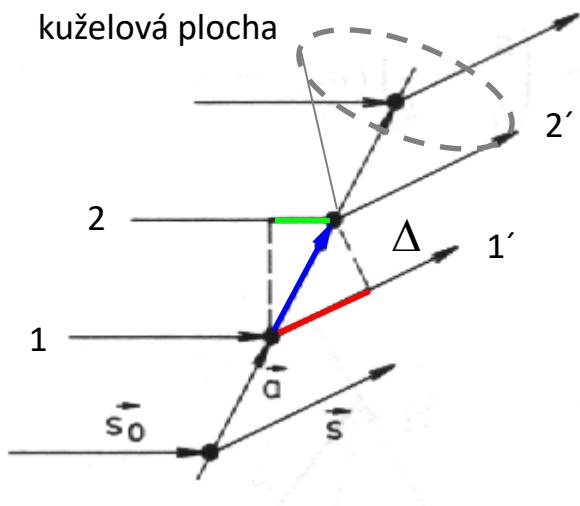
Lze také říci, že body reciproké mříže ležící na Ewaldově konstrukci reprezentují soubory rovin (hkl), pro něž je splněna difrakční podmínka.

Konstrukce umožňuje určit směr difraktovaného paprsku.

Základy teorie difrakce rtg. paprsků

4. Laueho podmínky

- Braggova rovnice byla odvozena za zjednodušující představy o reflexi rtg. paprsků na atomové rovině
- správné odvození difrakčních podmínek vychází z klasické teorie rozptylu elektromagnetického záření na rozptylových centrech
- uvažujme lineární řadu rozptylových center \Rightarrow rozkmitané e- center vyzařují záření do všech směrů \Rightarrow rozptýlené vlny spolu interferují



Dráhový rozdíl Δ paprsků $1'$ a $2'$ jsou dány **průmětem vektoru** \vec{a} do směru vektoru \vec{s}_0 a \vec{s}

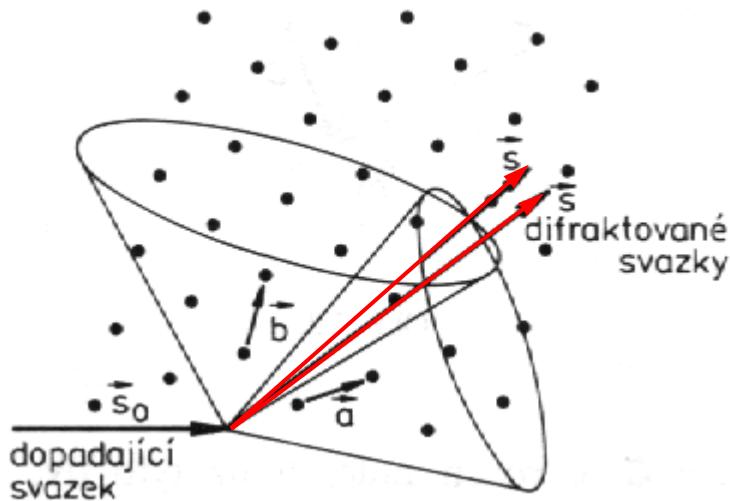
$$\Delta = \mathbf{1}' - \mathbf{2}' = \vec{a} \cdot \vec{s} - \vec{a} \cdot \vec{s}_0 = \vec{a} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0)$$

Podmínka maxima interference:

$$\vec{s} \cdot \vec{a} = h \cdot \lambda , \text{ kde } h \text{ je celé číslo}$$

Základy teorie difrakce rtg. paprsků

4. Laueho podmínky



Podmínka maxima interference:

$$\vec{S} \cdot \vec{a} = h' \cdot \lambda , \text{ kde } h' \text{ je celé číslo}$$

Paprsky s \vec{S} splňující tuto podmínu tvoří **kuželovou plochu s osou atomů ve směru \vec{a} .**

Přidáme řady atomů posunuté o násobky \vec{b} .

Podél řady \vec{b} je splněna analogická podmínka

$$\vec{S} \cdot \vec{b} = k' \cdot \lambda , \text{ kde } k' \text{ je celé číslo}$$

- kužele se protínají ve **dvou přímkách**

Přidáme třetí vektor trojrozměrné mříže - \vec{c} :

$$\vec{S} \cdot \vec{c} = l' \cdot \lambda , \text{ kde } l' \text{ je celé číslo}$$

Shrnutí:

Maximum difrakce v trojrozměrné mříži: splnění všech tří podmínek – **Laueho podmínky**

Základy teorie difrakce rtg. paprsků

5. Ekvivalence Braggovy rovnice a Laueho podmínek

(A) Důkaz o vyplynutí *Laueho podmínek z Braggovy rovnice*

Nechť platí Braggova rovnice $\frac{1}{\lambda} \cdot \vec{S} = \vec{g}_{hkl}^* = h \cdot \vec{a}^* + k \cdot \vec{b}^* + l \cdot \vec{c}^*$

Násobíme-li zprava skalárně postupně pro vektory $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$

$$\Rightarrow \frac{1}{\lambda} \cdot \vec{S} \cdot \vec{a} = h \Rightarrow \vec{S} \cdot \vec{a} = (-h) \cdot \lambda$$
$$\frac{1}{\lambda} \cdot \vec{S} \cdot \vec{b} = k \Rightarrow \vec{S} \cdot \vec{b} = (-k) \cdot \lambda$$
$$\frac{1}{\lambda} \cdot \vec{S} \cdot \vec{c} = l \Rightarrow \vec{S} \cdot \vec{c} = (-l) \cdot \lambda$$

Laueho podmínky

h, k, l jsou celá (nesoudělná) čísla

Základy teorie difrakce rtg. paprsků

5. Ekvivalence Braggovy rovnice a Laueho podmínek

(B) Důkaz o vyplynutí **Braggovy rovnice z Laueho podmínek**

- předpokládejme platnost Laueho podmínek: $\vec{S} \cdot \vec{a} = h' \cdot \lambda, \dots$
- difrakční vektor lze vždy zapsat ve tvaru $\vec{S} = u \cdot \vec{a}^* + v \cdot \vec{b}^* + w \cdot \vec{c}^*$ \Rightarrow po dosazení do Laueho podmínek a po skalárním vynásobení platí:

$$\vec{S} \cdot \vec{a} = u = h' \cdot \lambda$$

$$\vec{S} \cdot \vec{b} = v = k' \cdot \lambda$$

$$\vec{S} \cdot \vec{c} = w = l' \cdot \lambda, \quad \text{kde } h', k', l' \dots \text{ celá čísla}$$

$$\Rightarrow \vec{S} = \lambda \cdot (h' \cdot \vec{a}^* + k' \cdot \vec{b}^* + l' \cdot \vec{c}^*)$$

- vektor $(h' \cdot \vec{a}^* + k' \cdot \vec{b}^* + l' \cdot \vec{c}^*)$ je vektor reciproké mříže, základní vektor tohoto směru odpovídá rovině $(h k l)$
- mohou nastat dvě možnosti: **(1)** h', k', l' jsou nesoudělná čísla $\Rightarrow h = -h', k = -k', l = -l'$
(2) h', k', l' jsou soudělná čísla \Rightarrow hledáme největšího společného dělitele m a definujeme $\lambda' = m \cdot \lambda$

Potom lze psát:

$$\frac{1}{\lambda} \cdot \vec{S} = \vec{g}_{hkl}^*, \text{ což je Braggova rovnice}$$

Shrnutí:

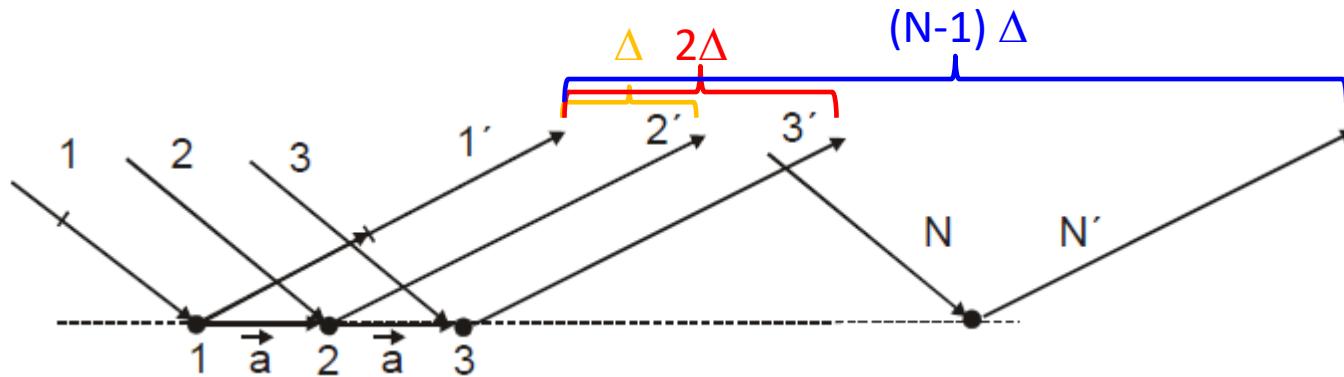
- Braggova rovnice je pro vyjádření podmínky vzniku difrakčního maxima vyhovující
- pro detailnější vyšetřování difrakčního obrazce je však fyzikálně správnější Laueho přístup

Základy teorie difrakce rtg. paprsků

6. Intenzita difrakčních maxim

- dosud byla řešena jen otázka podmínky vzniku difrakčního maxima
- dále řešme otázku tvaru difrakční funkce, „rozložení“ maxima

Uvažujme lineární případ - N rozptylových center (atomy, molekuly)



- pro popis interference je výhodné použít komplexní zápis pro popis amplitudy difraktovaného vlnění

$$a_1 = a_0$$

$$a_2 = a_0 \cdot e^{i \cdot \delta}$$

$$a_3 = a_0 \cdot e^{i \cdot 2\delta}$$

.

$$a_N = a_0 \cdot e^{i(N-1)\delta}$$

- fáze vlnění: $\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \Delta$

- z Laueho podmínek plyne: $\Delta = \vec{a} \cdot \vec{S}$

Výsledná amplituda dána součtem: $a = \sum_{i=1}^N a_i$

- jde o částečný součet geometrické řady s kvocientem $e^{i \cdot \delta}$

$$\Rightarrow a = a_0 \cdot \frac{(1 - e^{i \cdot N\delta})}{(1 - e^{i \cdot \delta})}$$

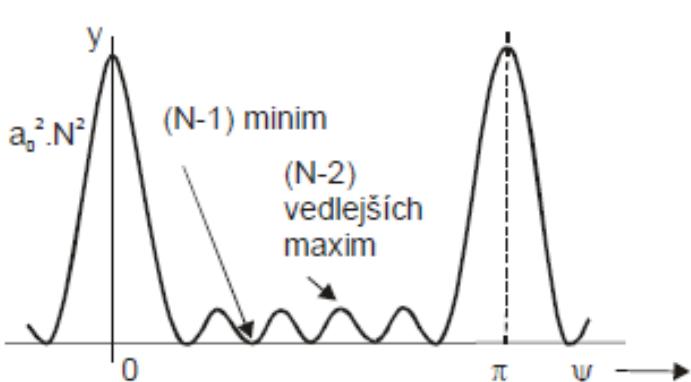
Základy teorie difrakce rtg. paprsků

6. Intenzita difrakčních maxim

- intenzita elektromagnetického záření je úměrná kvadrátu amplitudy výsledné vlny

$$I = |a|^2 = a \cdot a^*$$

$$I = a_0^2 \cdot \frac{(1-e^{iN\delta}) \cdot (1-e^{-iN\delta})}{(1-e^{i\delta}) \cdot (1-e^{-i\delta})} = a_0^2 \cdot \frac{2(1-\cos N\delta)}{2(1-\cos \delta)} = a_0^2 \cdot \frac{\sin^2 \frac{N\delta}{2}}{\sin^2 \frac{\delta}{2}} = a_0^2 \cdot \frac{\sin^2 N\Psi}{\sin^2 \Psi}, \text{ kde } \Psi = \frac{\delta}{2} = \frac{\pi}{\lambda} \cdot \Delta$$



Z rozboru výrazu pro intenzitu pro I plyne:

- maximum pro $\Psi = k\pi$ (resp. $\frac{N\delta}{2} = 2k \cdot \frac{\pi}{2} \Rightarrow \sin^2 \dots \cong 1$)
- hodnota v maximu $I = N^2 \cdot a_0^2$ (důkaz limitou: $\lim \frac{1-e^{iN\delta}}{1-e^{i\delta}}|_{\delta \rightarrow 0} = N$)
- maxima jsou tím užší, čím vyšší je N
- (N-1) minim

odvození počtu minim pro $N=6$:

$$\text{musí platit: } I = 0 \Rightarrow \sin \frac{6\delta}{2} = 0 \Rightarrow \frac{6\delta}{2} = k\pi$$

$$\text{platí pro: } \delta = 60^\circ \text{ (k=1)}$$

$$\delta = 120^\circ \text{ (k=2)}$$

$$\delta = 180^\circ \text{ (k=3)}$$

$$\delta = 240^\circ \text{ (k=4)}$$

$$\delta = 300^\circ \text{ (k=5)}$$

- (N-2) vedlejších maxim

Základy teorie difrakce rtg. paprsků

6. Intenzita difrakčních maxim

- podle Thomsonova vzorce platí, že intenzita rtg. paprsků rozptýlených na vázaných nábojích klesá s kvadrátem vzdálenosti ($\approx 1/r^2$)

Úvaha:

- uvažujme trojrozměrný krystal (rovnoběžnostěn) s elementární buňkou $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$
- počet elementárních buněk ve směru jednotlivých os je N_1, N_2, N_3 (buněk celkem: $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$)
- zobecněním předchozích úvah pro intenzitu ve směru S a ve vzdálenosti r platí:

$$I(\vec{S}, \vec{r}) = I_0 \cdot \frac{A^2}{r^2} \cdot L(2\theta) \cdot \frac{\sin^2(N_1 \psi_1)}{\sin^2 \psi_1} \cdot \frac{\sin^2(N_2 \psi_2)}{\sin^2 \psi_2} \cdot \frac{\sin^2(N_3 \psi_3)}{\sin^2 \psi_3}$$

$$(\vec{S} \cdot \vec{a}) \frac{\pi}{\lambda} = h' \cdot \pi = \psi_1$$

$$(\vec{S} \cdot \vec{b}) \frac{\pi}{\lambda} = k' \cdot \pi = \psi_2$$

$$(\vec{S} \cdot \vec{c}) \frac{\pi}{\lambda} = l' \cdot \pi = \psi_3$$

Tato funkce nabývá ostrých maxim, jsou-li současně splněny:

h', k', l' jsou celá nesoudělná čísla \Rightarrow shodná s Laueho podmínkami

- v případě maxima je $I_{\max} = I_0 \cdot \frac{A^2}{r^2} \cdot L_p(\theta) \cdot N_1^2 \cdot N_2^2 \cdot N_3^2 = I_0 \cdot \frac{A^2}{r^2} L_p(\theta) \cdot N^2$
kde A^2 souvisí se strukturou rozptylového centra (viz dále strukturní faktor)
 $L_p(\theta)$ je úhlový faktor

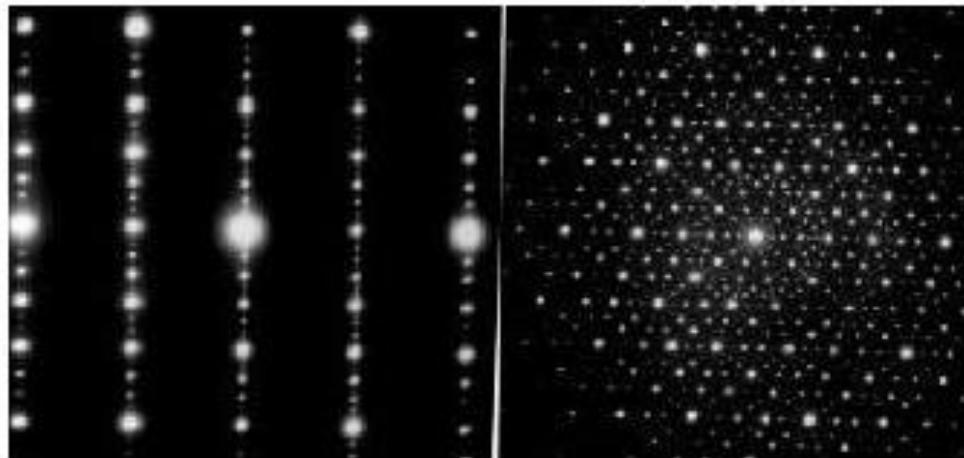
Základy teorie difrakce rtg. paprsků

6. Intenzita difrakčních maxim

rozbor výrazu $I(\vec{S}, \vec{r})$ ukazuje důležitou vlastnost

1. k difrakci dochází ve velice ve velice **úzkých směrech**, které **současně splňují tři Laueho podmínky**. V ostatních směrech je intenzita difraktovaného záření téměř nulová.
2. Výraz udává závislost intenzity na objemu krystalu \Rightarrow difrakční obrazec je tím ostřejší, čím větší krystal je použit ($N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$).

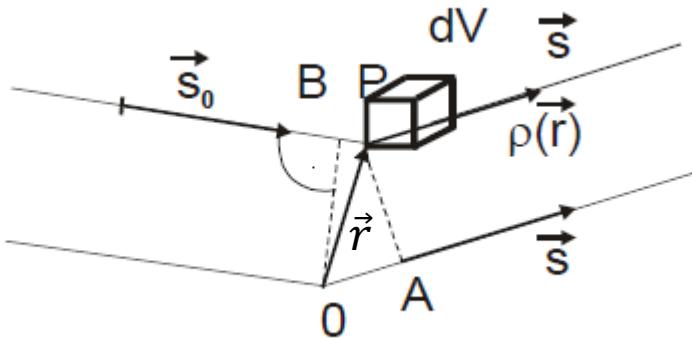
Důsledkem výše uvedených vlastností jsou ostré a intenzivní difrakční stopy na tmavém pozadí.



Základy teorie difrakce rtg. paprsků

7. Atomový faktor

- uvažujme rozptyl na celém atomu (ne pouze na elektronech)
- nechť je *elektronová hustota* v atomu ve vzdálenosti \vec{r} od jádra „O“ popsána funkcí $\rho(\vec{r})$
- platí, že **rozptýlené vlny z různých míst atomu spolu interferují** (dle velikosti rozdílu fází)



- pro dráhový rozdíl platí: $\Delta = OA - PB = \vec{s} \cdot \vec{r} - \vec{s}_0 \cdot \vec{r}$ (\vec{s} a \vec{s}_0 jsou jednotkové vektory, proto je skalární součin s \vec{r} roven průmětu \vec{r} do směru \vec{s} a \vec{s}_0)
- pro fázový rozdíl: $\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{S} \cdot \vec{r}$
- uvažujme amplitudu úměrnou $\rho(\vec{r})$ a elementu objemu $dV \Rightarrow$ **komplexní amplituda** bude (vztaženo k vlně rozptýlené ve středu atomu O) úměrná $\rho(\vec{r})$ a dV

$$\rho(\vec{r}) \cdot \exp\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot i \cdot \vec{S} \cdot \vec{r}\right) \cdot dV$$

- vlna rozptýlená atomem bude součtem komplexních amplitud (vln rozptýlených všemi elementy dV)

$$f(\vec{S}) = \int_V \rho(\vec{r}) \cdot \exp\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot i \cdot \vec{S} \cdot \vec{r}\right) \cdot dV$$

- veličina $f(\vec{S})$ se nazývá **atomový (rozptylový) faktor** (dříve se používal název atomová amplituda)

Základy teorie difrakce rtg. paprsků

7. Atomový faktor

$$f(\vec{S}) = \int_V \rho(\vec{r}) \cdot \exp\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot i \cdot \vec{S} \cdot \vec{r}\right) \cdot dV$$

- funkci $\rho(\vec{r})$ lze získat kvantově mechanickými výpočty, většinou přibližnými
- pro přímý směr $\vec{S} = 0$, ($\vec{s} = \vec{s}_0$) (neuvážujeme difrakci), je celková elektronová hustota

$$f(\vec{S}) = \int_V \rho(\vec{r}) \cdot dV = Z \quad (\text{atomové (protonové) číslo})$$

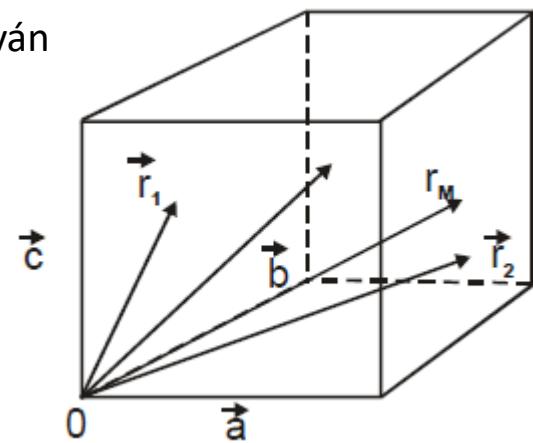
- při difrakci na jediném atomu je $A^2 = |f(\vec{S})|^2$ (takto se dříve označoval atomový faktor)

8. Strukturní faktor

- uvažujme difrakční centrum (molekula, elementární buňka) složené z **M atomů**
- rozptyl **j-tým atomem** vztázený fázově k počátku 0 je charakterizován amplitudou

$$f_j(\vec{S}, \vec{r}_j) = \int_V \rho(\vec{r}) \cdot e^{i \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{r}_j + \vec{r}) \cdot \vec{S}} dV = f_j(\vec{S}) \cdot e^{i \frac{2\pi}{\lambda} \vec{r}_j \cdot \vec{S}}$$

kde $f_j(\vec{S}) = \int_V \rho(\vec{r}) \cdot e^{i \frac{2\pi}{\lambda} \vec{r} \cdot \vec{S}} dV$ je atomový faktor j-tého atomu



Základy teorie difrakce rtg. paprsků

8. Strukturní faktor

$$f_j(\vec{S}, \vec{r}_j) = \int_V \rho(\vec{r}) \cdot e^{i\frac{2\pi}{\lambda}(\vec{r}_j + \vec{r}) \cdot \vec{S}} dV = f_j(\vec{S}) \cdot e^{i\frac{2\pi}{\lambda}\vec{r}_j \cdot \vec{S}}$$

- celková **komplexní amplituda** vlny rozptýlené centrem je dána součtem amplitud vln rozptýlených jednotlivými atomy – tzv. **rozptylový strukturní faktor**

$$F(\vec{S}) = \sum_{j=1}^M f_j(\vec{S}, \vec{r}_j) = \sum_{j=1}^M f_j(\vec{S}) \cdot e^{i\frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{r}_j \cdot \vec{S}}$$

- souřadnice j-tého atomu v elementární buňce je dána

$$\vec{r}_j = xj\vec{a} + yj\vec{b} + zj\vec{c}$$

- pro **případ difrakčního maxima** na souboru rovin ($h k l$), dostaneme **za použití Laueho podmínek** vztah

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^M f_j(hkl) \cdot e^{i \cdot 2\pi \cdot (hx_j + ky_j + lz_j)} = |F(hkl)| \cdot e^{i \cdot \alpha(hkl)}$$

(v úpravě výrazu bylo použito rozepsání komplexního čísla pomocí jeho absolutní hodnoty a fáze α)

- veličina **$F(hkl)$** se nazývá **strukturní amplituda**
- výraz $|F(hkl)|^2$ se nazývá **strukturní faktor** – vystupuje ve výrazu pro výpočet intenzity difrakčního maxima $I(hkl)$
- veličina **$|F(hkl)|^2$** určuje vliv struktury elementární buňky na intenzitu jednotlivých difrakčních maxim

Základy teorie difrakce rtg. paprsků

9. Vyhasínání reflexí

- v určitých případech je hodnota strukturního faktoru $|F(hkl)|^2 = 0$ a to i za splnění Laueho podmínek
 - *důsledek strukturního uspořádání atomů v elementární buňce*

1. Stěnově centrováná buňka typu C

- kromě atomu $[x_j, y_j, z_j]$ je v buňce atom $[x_j+1/2, y_j+1/2, z_j]$
 - po dosazení do vztahu pro výpočet strukturní amplitudu:

- $$F(hkl) = \sum_j f_j \left(e^{i2\pi(hx_j + kyj + lzj)} + e^{i2\pi[h(x_j + \frac{1}{2}) + k(y_j + \frac{1}{2}) + lzj]} \right) = [1 + e^{i\pi(h+k)}] \sum_j f_j e^{i2\pi(hx_j + kyj + lzj)}$$

- $e^{i\pi(h+k)} = -1 \Rightarrow e^{i\pi(h+k)} = \boxed{\cos \pi(h+k)} + i \boxed{\sin \pi(h+k)} = -1$

- platí pro $(h + k)$ je liché číslo

Závěr: pro elementární buňku typu C vyhasínají reflexe pro roviny s číslem **($h + k$) lichým**.

- obdobně platí pro další typy stěnově centrovaných buněk – typ A ($k +l$), typ B ($h +l$)

Základy teorie difrakce rtg. paprsků

9. Vyhasínání reflexí

2. Prostorově centrovaná buňka typu I

- kromě atomu $[x_j, y_j, z_j]$ je v buňce atom $[x_j+1/2, y_j+1/2, z_j+1/2]$
- po dosazení do vztahu pro výpočet strukturní amplitudu:
- $$F(hkl) = [1 + e^{i\pi(h+k+l)}] \sum_j f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$
- reflexe vyhasne platí pro $(h + k + l)$ liché

3. Plošně centrovaná elementární buňka typu F

- kromě atomu $[x_j, y_j, z_j]$ má buňka ještě tři atomy $[x_j+1/2, y_j+1/2, z_j]$, $[x_j+1/2, y_j, z_j+1/2]$, $[x_j, y_j+1/2, z_j+1/2]$
- $$F(hkl) = [1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+l)}] \sum_j f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$
- existuje celkem 6 možností, kdy je první součinitel = 0

$h k l$

- 2 sudá a jedno liché (3 možnosti)
- 2 lichá a jedno sudé (3 možnosti)

Základy teorie difrakce rtg. paprsků

9. Vyhasínání reflexí

Obdobně lze odvodit vyhasínání reflexí pro **hexagonální soustavu**

- typ mříže R: reflexe vyhasne pro: $-h + k + l = 3n$
- typ mříže P: reflexe vyhasne pro: $h + k + l = 3n$

Pro šroubové osy a skluzové roviny

Pro skluzové roviny

rovina	reflexe nevyhasnou	směr	translační složka	značení
0 k 1	k = 2n l = 2n h + 1 = 2n k + 1 = 4n	(1 0 0)	b/2 c/2 b/2 + c/2 b/4 + c/4	b c n d
h 0 1	h = 2n l = 2n h + 1 = 2n 2h + 1 = 4n	(0 1 0)	a/2 c/2 a/2 + c/2 a/4 + c/4	a c n d
h k 0	h = 2n k = 2n h + k = 2n h + k = 4n	(0 0 1)	a/2 b/2 a/2 + b/2 a/4 + b/4	a b n d
h k 1	l = 2n h = 2n 2h + 1 = 2n 2h + 1 = 4n	(1 1 0)	c/2 a/2 + c/2 a/2 + b/2 + c/2 a/4 + b/4 + c/4	c b n d

Šroubové osy:

h 0 0	h = 2n h = 4n	[1 0 0]	a/2 a/4	2 ₁ nebo 4 ₂ 4 ₁ nebo 4 ₃
0 k 0	k = 2n k = 4n	[0 1 0]	b/2 b/4	2 ₁ nebo 4 ₂ 4 ₁ nebo 4 ₃
0 0 1	l = 2n l = 3n l = 4n l = 6n	[0 0 1]	c/2 c/3 c/4 c/6	2 ₁ nebo 4 ₂ nebo 6 ₃ 3 ₁ 3 ₂ 6 ₂ 6 ₄ 4 ₁ 4 ₃ 6 ₁ 6 ₃
h k 0	h = 2n	[1 1 0]	a/2 + b/2	2 ₁

Friedelův zákon

Předpoklad: **atomové faktory** $f(\vec{S})$ všech atomů mřížky jsou **reálná čísla** $f(\vec{S}) = \int_V \rho(\vec{r}) \cdot \exp\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot i \cdot \vec{S} \cdot \vec{r}\right) \cdot dV$

- existuje-li v krystalové struktuře střed symetrie (centrosymetrický krystal), pak ke každému atomu v poloze x, y, z existuje stejný atom v poloze $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$
- potom pro středově symetrické reflexe od rovin $(h k l)$ a $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$, které se nazývají **Bijvoetovy páry**, jsou strukturní faktory rovny

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^M f_j \cdot e^{-i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad \text{je} \quad F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = \sum_{j=1}^M f_j \cdot e^{+i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

- intenzita reflexí od rovin $(h k l)$ a $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$ je stejná \Rightarrow Friedelův zákon -difrakční obraz je vždy centrosymetrický
- při anomální disperzi (tj. mimo rozptyl RTG fotonu dochází i k jeho absorpci, protože en. fotonu je blízko absorpční hraně) je **atomový faktor** $f(\vec{S})$ pro některé atomy mřížky **komplexní číslo** a Friedelův zákon **neplatí**

Funkce elektronové hustoty

- protože rozptyl rtg. na jádrech je zanedbatelný, **představme si elementární buňku vyplněnou pouze elektrony** o hustotě $\rho(\vec{r})$
- pro strukturní amplitudu pak platí
$$F(\vec{S}) = \int_{\text{Vel.b.}} \rho(\vec{r}) \cdot e^{\frac{i2\pi}{\lambda} \cdot \vec{S} \cdot \vec{r}} dV$$
- tento výraz představuje Fourierovu transformaci funkce $\rho(\vec{r})$ na funkci $F(\vec{S})$
- elektronovou hustotu** lze tedy vyjádřit jako **inverzní FT – tzv. Fourierova syntéza**

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{\lambda^3} \int_{\text{Vel.b.}} F(\vec{S}) \cdot e^{-\frac{i2\pi}{\lambda} \cdot \vec{S} \cdot \vec{r}} dV(\vec{S}) \quad (\text{integrace přes celý prostor vektoru } (\vec{S}))$$

- protože se při difraci na krystalu projeví pouze směry splňující difrakční Laueho podmínku, lze převést **integrál funkce elektronové hustoty na sumaci** přes Millerovy indexy. Platí:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \cdot e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cdot e^{i\alpha(hkl)} \cdot e^{-i2\pi(hx+ky+lz)}$$

, kde V je objem elementární buňky, součinitel 1/V je vhodná normalizační veličina.

- při znalosti strukturního faktoru $F(hkl)$** je možné **spočítat elektronovou hustotu $\rho(\vec{r})$** v každém bodě elementární buňky a **stanovit strukturu**
- $F(hkl)$** je vektor **s amplitudou $|F(hkl)|$ a fází reflexe $\alpha(hkl)$ na rovině hkl**
- z difrakčního záznamu máme ale **informaci pouze o intenzitě difrakčního maxima**, což je pouze úměrné $|F(hkl)|^2 \Rightarrow$ **bez určení fáze $\alpha(hkl)$** strukturní amplitudy $F(hkl)$ nelze $\rho(\vec{r})$ stanovit – tzv. **fázový problém** (určení fáze vyžaduje informaci o pozici atomů v elementární buňce)

Řešení fázového problému

Fázový problém lze řešit několika přístupy – např.:

1. Pattersonova funkce
2. izomorfní substituce těžkým atomem
3. Anomání rozptyl rtg. paprsků

Řešení fázového problému

1. Pattersonova funkce

- neznámá hodnota fáze ve funkci $\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cdot e^{i\alpha(\mathbf{hkl})} \cdot e^{-i2\pi(hx+ky+lz)}$
je **nahrazena nulou** \Rightarrow dostaneme Pattersonovu funkci

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2 \cdot e^{-i2\pi(hu+kv+lw)}$$

- hodnotu $|F(hkl)|^2$ lze stanovit z experimentálních dat \Rightarrow úměrná intenzitě difrakčního píku
- z experimentálních dat lze tedy spočítat Pattersonovu funkci $P(uvw)$**
- Patterson ukázal, že **dvojici atomů v krystalu** o souřadnicích (x_1, y_1, z_1) a (x_2, y_2, z_2) **odpovídá maximum v Pattersonově mapě** o souřadnicích

$$u = x_1 - x_2, v = y_1 - y_2, w = z_1 - z_2$$

- maximum Pattersonovy funkce je úměrné součinu protonových čísel dvojice atomů \Rightarrow **Pattersonova funkce** vhodná pro **lokalizaci těžkých atomů**
- Pattersonova funkce nepředstavuje přímo polohy atomů, ale spíše mapu vektorů mezi atomy v krystalu**

2. Izomorfní substituce těžkým atomem

- krystallizace proteinů v roztoku s a bez těžkých prvků
- difrakce měřena na obou typech krystalů \Rightarrow detekce těžkých atomů v difrakčním obrazci
- těžkých atomů je v elementární buňce daleko méně v porovnání s ostatními prvky \Rightarrow lze iterativně stanovit velikost fáze (srovnávání vypočítané difrakce s experimentální hodnotou)
- určení fáze pro těžké prvky se využije pro lokalizaci elektronových hustot lehkých prvků

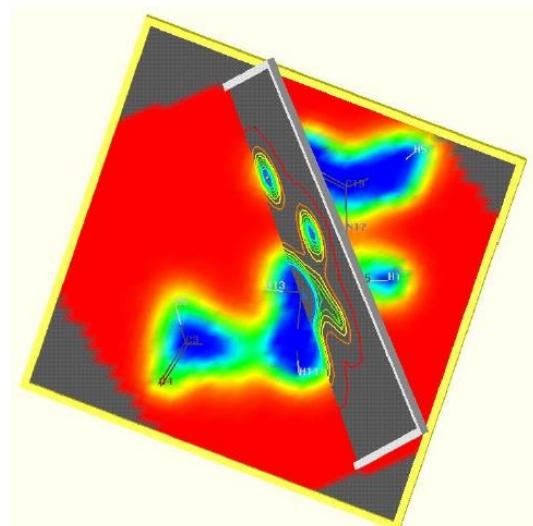
Řešení fázového problému

3. Anomální rozptyl rtg. paprsků

- analogie izomorfní substituce, ale s tím, že měření je na jednom krystalu, ale při dvou vlnových délkách
- v jednom případě je λ_1 mimo absorpční hrany, v druhém λ_2 leží blízko absorpční hrany atomu (obvykle těžkého)
- vlivem anomálního rozptylu je příspěvek od atomu k $F(hkl)$ změněn (vznik „dér“ (vymizení difrakce))
- srovnáváním dvojic difrakčních záznamů lze odvodit hodnotu fáze

Výpočet mapy elektronových hustot

- výpočet $\rho(\vec{r})$ se provádí pro zvolený rovinný řez elementární buňkou (např. $z = \text{konst.}$)
- body o stejně hodnotě ρ jsou spojeny formou vrstevnic s určitým krokem $\Delta\rho$
- atomy jsou lokalizovány v místech soustředných kružnic
- rekonstrukce struktury \Rightarrow navrstvení jednotlivých řezů nad sebe



Mapa elektronových hustot „Arganinu“

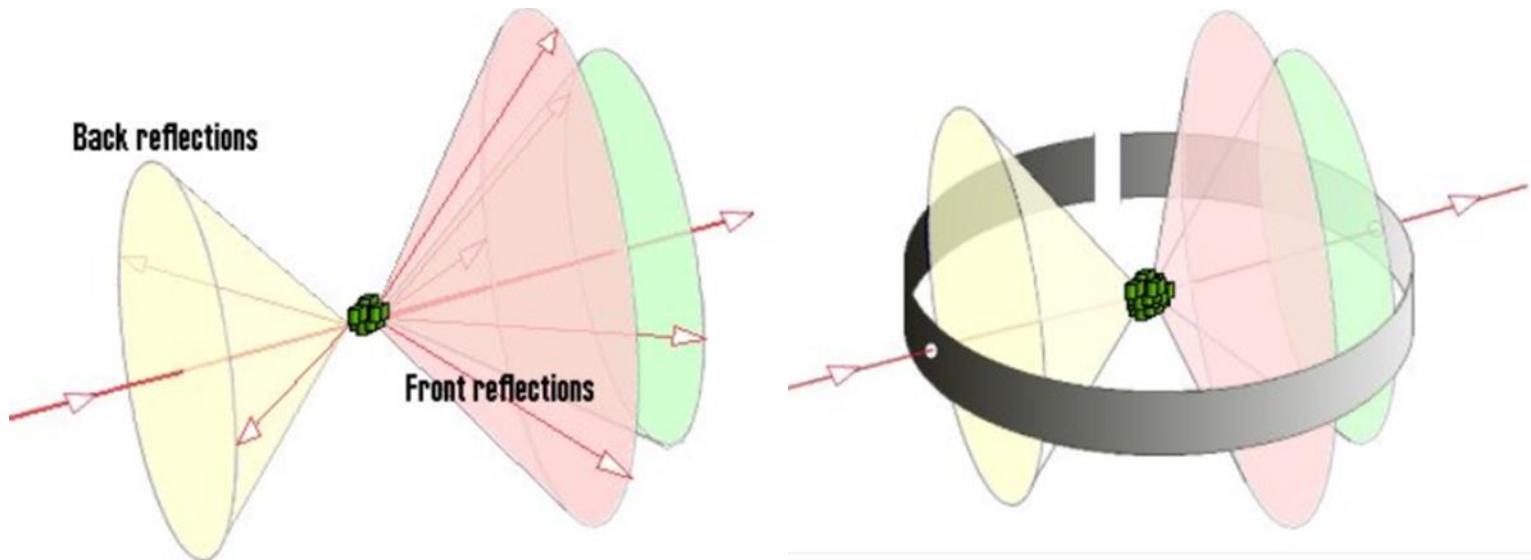
Základní metody rentgenové strukturní analýzy

- difrakci dochází vždy, když je splněna difrakční podmínka daná Braggovou rovnicí
- obecně platí, že při použití monochromatického rtg. záření a jedné orientaci krystalu získáme z difrakčního obrazce jen omezené množství informace o struktuře zkoumané látky
- proto metody rtg. strukturní analýzy využívají
 - (a) spojité rentgenové záření v určitém intervalu vlnových délek
 - (b) metoda otáčení krystalu při použití monochromatického rtg. záření
 - (c) práškový krystal při použití monochromatického záření

Základní metody rentgenové strukturní analýzy

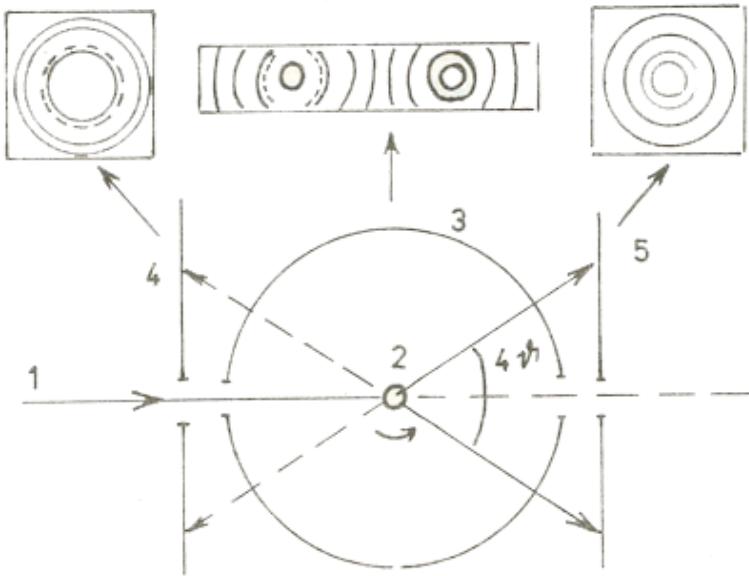
Debye-Scherrerova prášková metoda

- analytická metoda pro zjištění složení práškové krystalické látky podle hodnot mřížkových parametrů
- při interakci rtg. záření se vzorkem dochází k reflexi od krystalických rovin a následné interferenci difraktovaného záření za předpokladu splnění Braggovy rovnice
- u práškového vzorku je zajištěna náhodná orientace drobných krystalků \Rightarrow Braggova rovnice je splněna pro více orientací mřížových rovin vůči dopadajícímu rtg. záření \Rightarrow vznik difrakčních kuželů
- metoda založena na analýze detekovaných difrakčních kuželů na fotografickém filmu



Základní metody rentgenové strukturní analýzy

Debye-Scherrerova prášková metoda



Princip Debye-Scherre-rovy metody :

- 1 - primární paprsek;
- 2 - vzorek;
- 3 - válcový film;
- 4 - roviný film (zadní reflexe);
- 5 - roviný film (přední reflexe).

V horní části jsou schematicky znázorněny příslušné debyogramy .

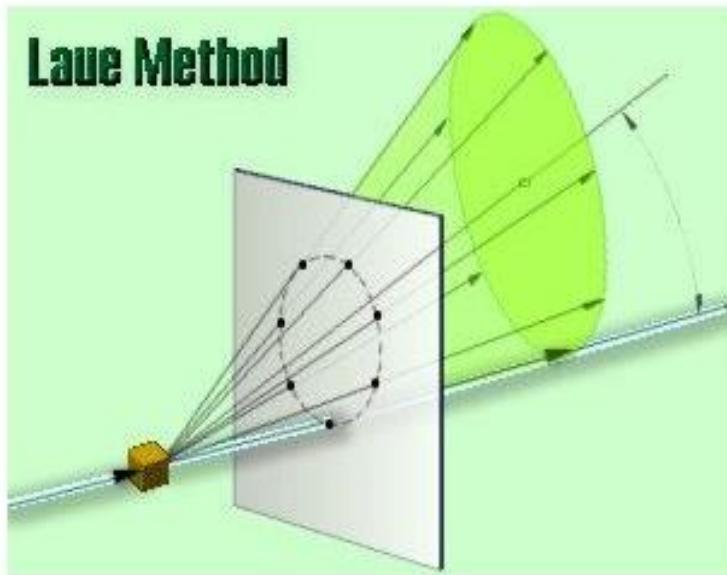
Braggova rovnice: $2d_{(hkl)} \cdot \sin \vartheta_{(hkl)} = n\lambda$

- **úhel ϑ** určíme z průměru difrakčních kuželů
- pro danou krystalovou soustavu je známý vztah mezi mřížovými parametry a, b, c a mezirovinou vzdáleností d_{hkl} (např. pro kubickou soustavu $d^2 = a^2/(h^2 + k^2 + l^2)$)
- po dosazení za d_{hkl} do Braggovy rovnice s příslušnými Millerovými indexy (plyne z rozboru kombinací Millerových indexů) lze zjistit mřížové parametry krystalické látky a identifikovat zkoumanou látku
- vyhasínání reflexí lze použít pro identifikaci typu krystalové mříže

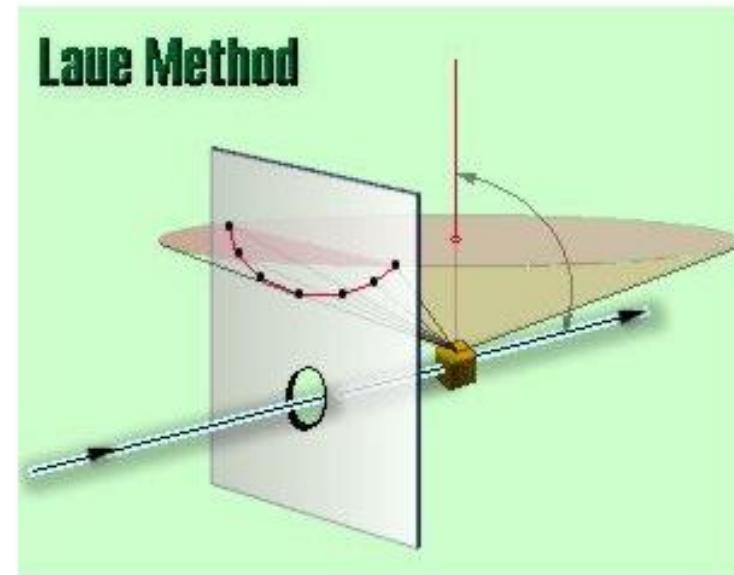
Základní metody rentgenové strukturní analýzy

Lauho metoda

- slouží ke studiu monokrystalů , které mají pevnou polohu vůči rtg. záření
- využívá **celé spektrum vlnových délek** záření emitovaného anodou rentgenové lampy \Rightarrow **difrakční podmínka** daná Braggovou rovnicí je **splněna pro mnoho rovin současně**
- detekce difrakčního obrazce na rovinný film (metoda na odraz, na průchod)



film za vzorkem (přední reflexe od rovin jedné zóny leží na elipse)



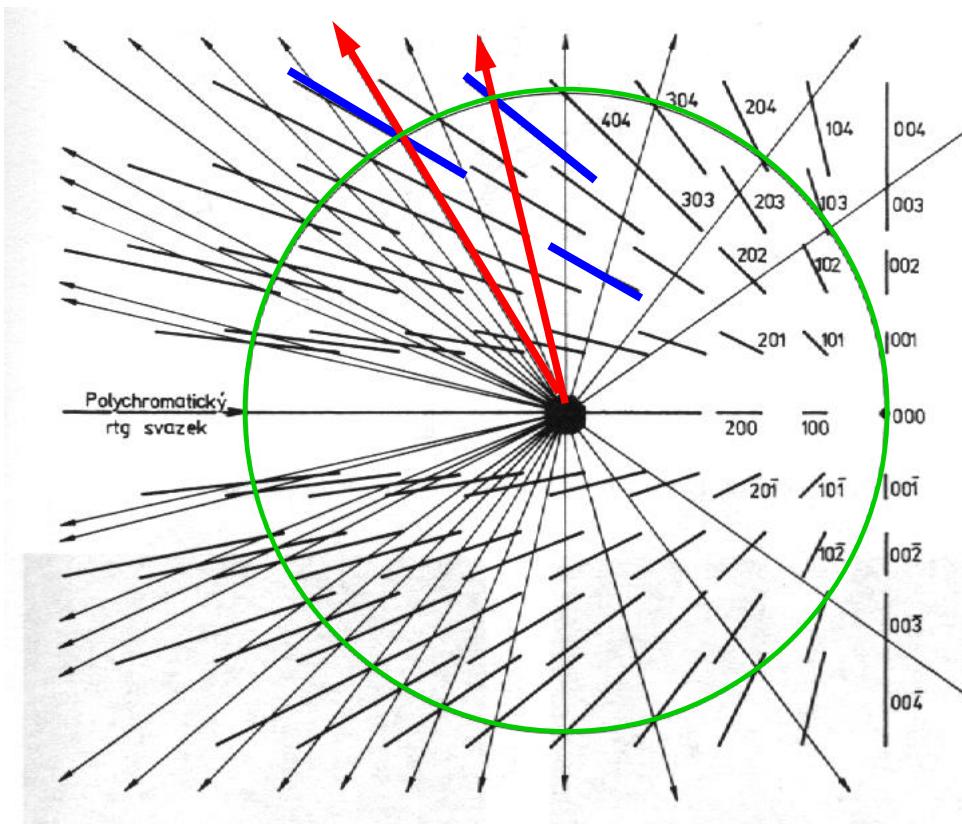
film před vzorkem (zadní reflexe od rovin jedné zóny leží na hyperbole)

- princip tvorby difrakčního obrazce lze vysvětlit pomocí Ewaldovy konstrukce

Základní metody rentgenové strukturní analýzy

Lauho metoda

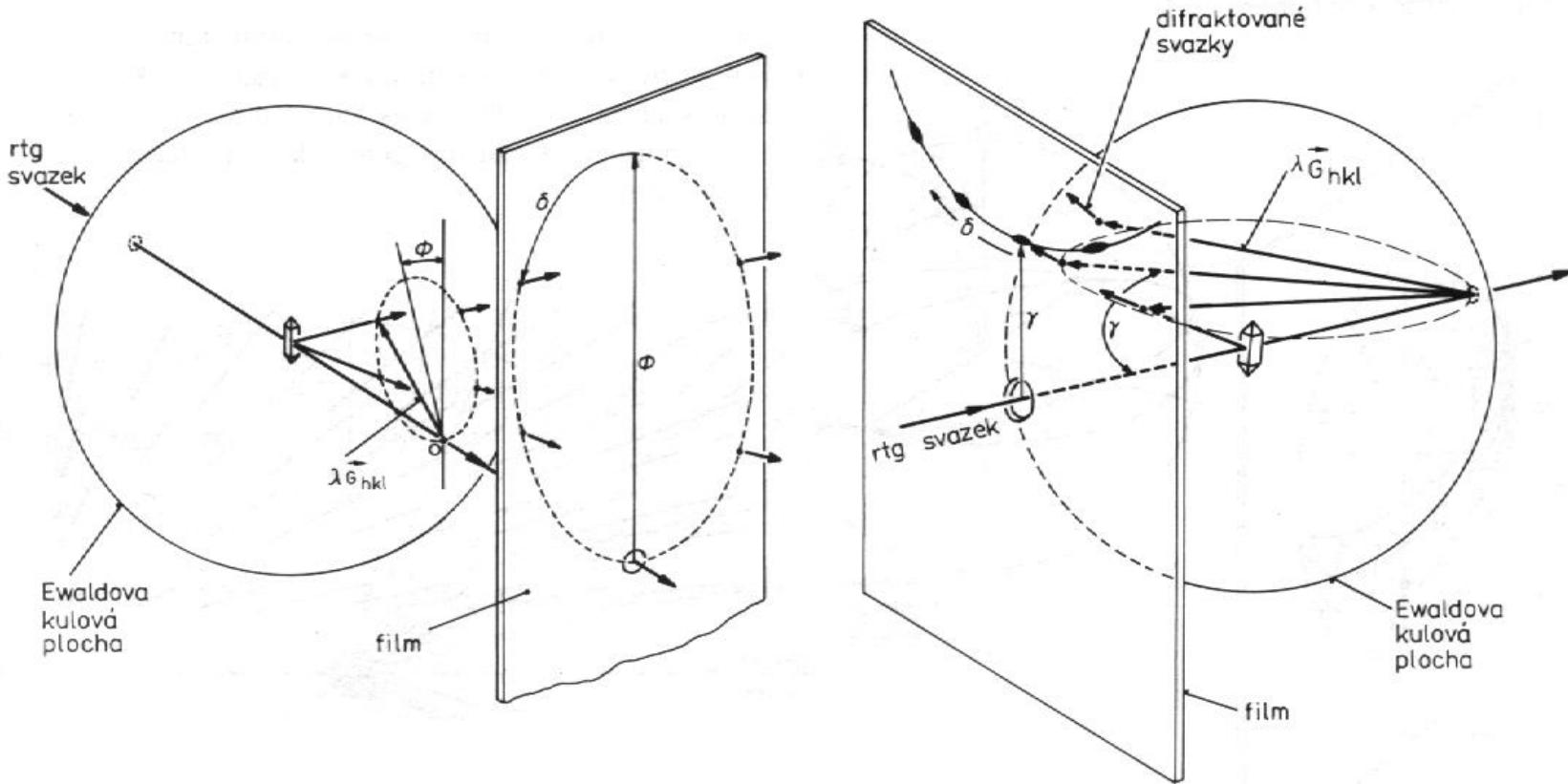
- při použití **spojitého rtg. spektra** (různá vlnová délka) **není reciproká mříž tvořena body, ale mnoha úsečkami**
 - difrakční obrazec při 1 vlnové délce reprezentuje reciprokou mříž (body), při více vlnových délkách přechází body v úsečky
- **úsečky protínající Ewaldovu konstrukci** splňují difrakční podmínu a určují **směry difraktovaných svazků**
- **slouží k rychlé analýze orientace, symetrie a defektů krystalů**



Základní metody rentgenové strukturní analýzy

Lauho metoda

- princip vzniku přední reflexe od jedné zóny rovin ve tvaru elipsy a hyperboly v případě zadní reflexe



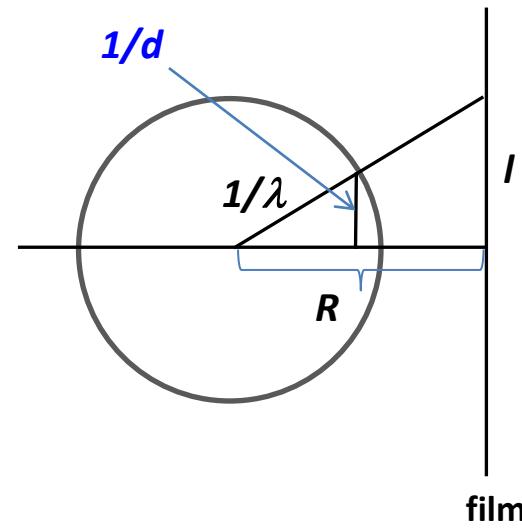
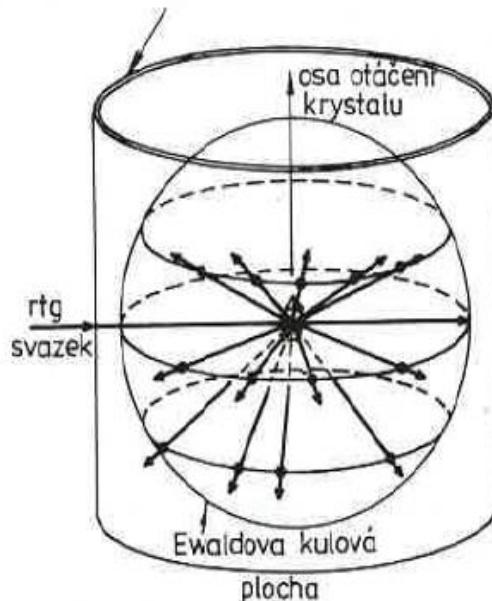
Použití:

- určení prvků symetrie krystalu – četnost rotační osy symetrie
- orientace krystalografických os monokrystalu

Základní metody rentgenové strukturní analýzy

Metoda otáčení krystalu

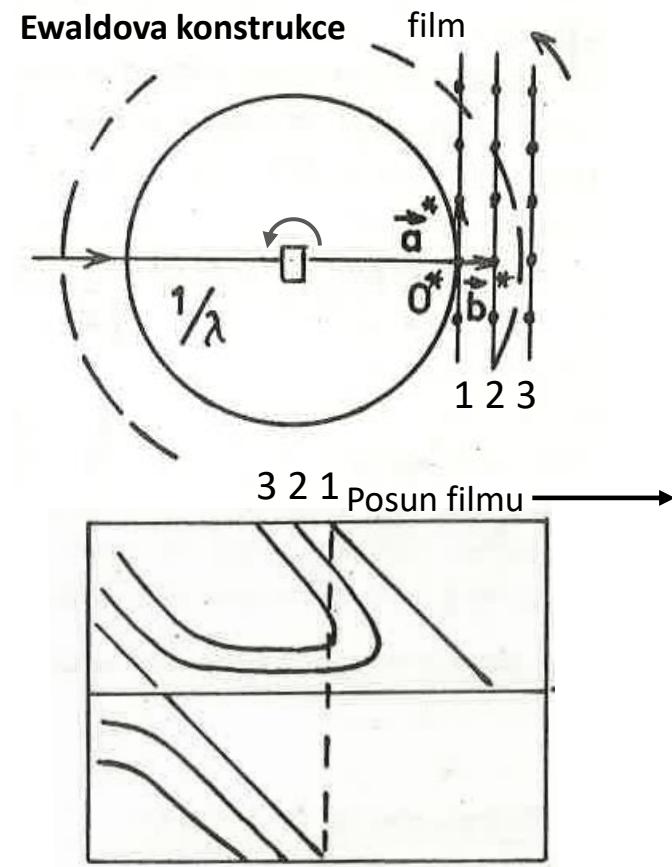
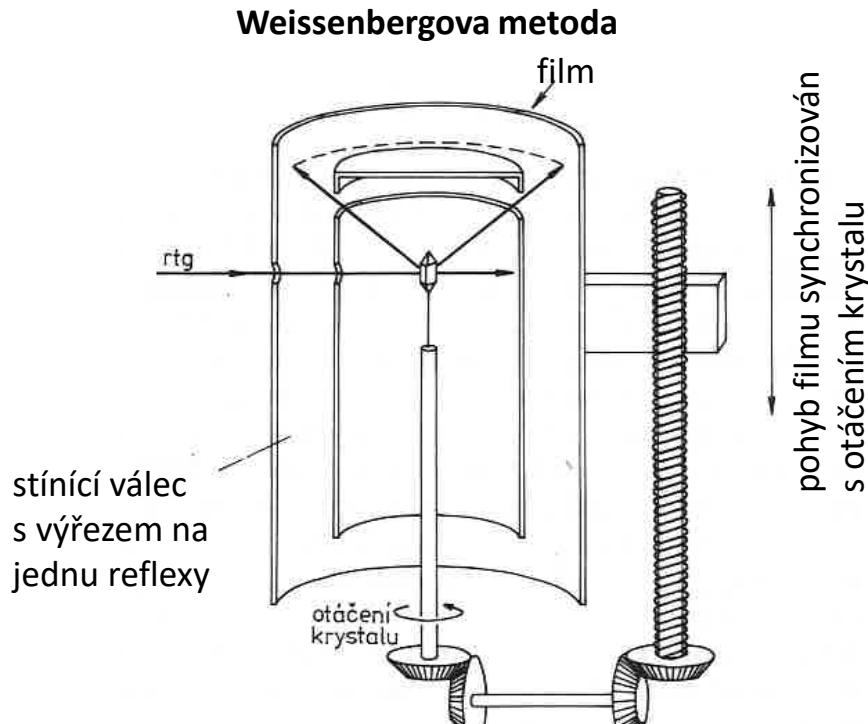
- záznam difrakčního obrazce pro krystal, který má jednu z krystalografických os rovnoběžnou s osou otáčení, která je kolmá na směr monochromatického rtg. záření
- ve válcové komoře je okolo krystalu umístěn film
- při otáčení krystalu dochází k tvorbě vrstevnic difrakčních bodů (průnik bodů reciprokové mříže s Ewaldovou konstrukcí)
- reflexe od jedné roviny reciprokové mříže vytvářejí na filmu vrstevnice
- po rozvinutí snímku tvoří difrakční body přímky rovnoběžné s primárním paprskem rtg. záření
- ze snímku lze určit **parametr krystalové mříže** (po změně orientace krystalu a otáčení podél jiné krystalografické osy lze postupně určit všechny parametry)



Základní metody rentgenové strukturní analýzy

Weissenbergova metoda

- metoda s pohyblivým filmem \Rightarrow umožňují rozklad reflexí, které se např. při metodě otáčení krystalu překrývají



- při otáčení krystalu se otáčí reciproká mříž okolo bodu O^* a body přímek 1, 2, 3 postupně procházejí Ewaldovou kulovou plochou
- z analýzy difrakčních linií lze určit symetrii krystalu vzhledem k ose otáčení

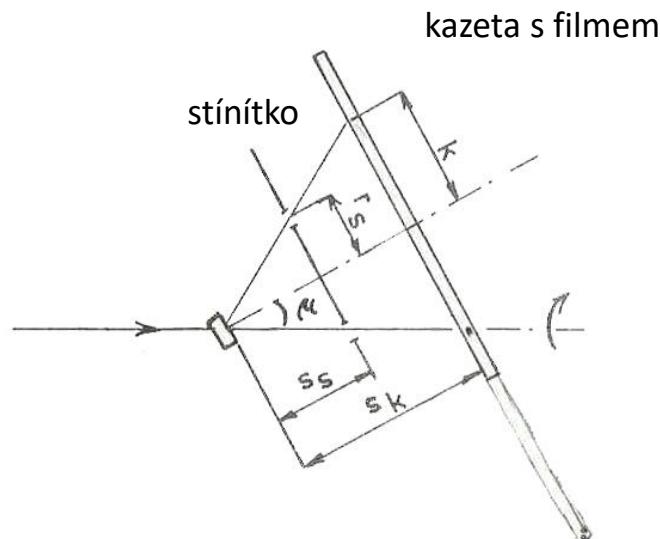
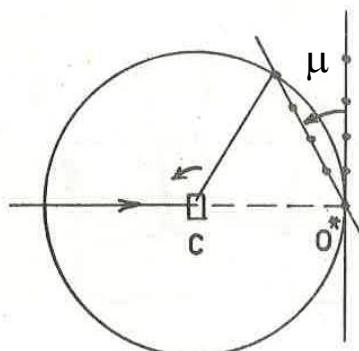
Základní metody rentgenové strukturní analýzy

Precesní metoda

- základní metoda pro studium krystalů biologických proteinových komplexů
- poskytuje detailní a přesná data o reciproční mříži krystalů
- minimalizuje překryvy reflexů a zvyšuje kvalitu dat

Pozice krystalu

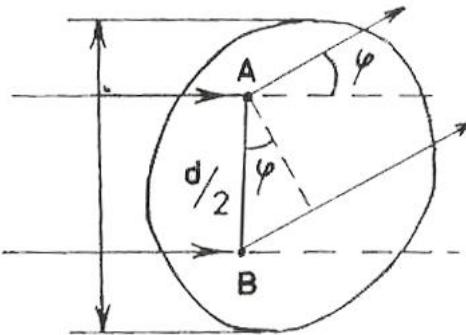
- reciproká mříž procházející počátkem O^* se orientuje kolmo na rtg. svazek
- následuje pootočení krystalu o úhel precese μ
- difrakční obrazec jedné roviny reciproké mříže (stínítka) se detekuje během otáčení krystalu spolu s filmem
- při studiu roviny reciproké mříže, která neprochází počátkem O^* se kazeta i clonka posunou podél normály patřičným způsobem směrem k počátku
- změnou úhlu precese μ a nastavení stínítka lze zaznamenat reflexe od jednotlivých rovin reciproké mříže



Základní metody rentgenové strukturní analýzy

Metoda rozptylu pod malými úhly

- rozptyl rtg. záření na drobných, ne vždy krystalických, útvarech
- rozptylový obrazec závisí na spíše na velikosti a tvaru, než na atomovém uspořádání



- rozptýlené paprsky procházející útvarem spolu mohou interferovat (dle velikosti dráhového rozdílu)
- pro **minima intenzit** pro dráhový rozdíl platí: $\frac{d}{2} \sin \varphi = \frac{\lambda}{2}$
- pro malé úhly lze psát: $\sin \varphi \cong \varphi \Rightarrow \varphi \sim \frac{\lambda}{d}$
- ze vztahu plyne, že pro velké d dostáváme příliš malé úhly φ, pro malé d jsou úhly φ příliš velké, intenzita difrakovaného záření malá a obtížně detekovatelná
- optimum hodnot d se pohybuje mezi 10 a 100 nm $\Rightarrow \varphi$ je několik stupňů
- pomocí této metody lze zjistit informace o periodicitě makromolekul v jednom směru
- u roztoku částic lze stanovit jejich tvar, velikost a molekulovou hmotnost
- Intenzita rozptýleného záření (teoreticky pro $\varphi = 0$) je úměrná čtverci počtu elektronů v částici