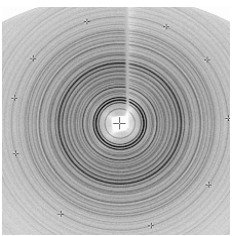


Krystalografie a strukturní analýza

O čem to dneska bude (a nebo také nebude):

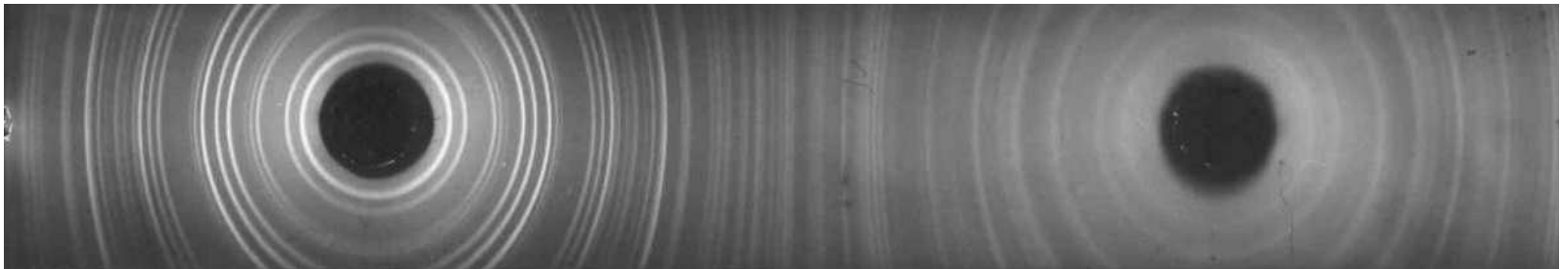
- trocha historie aneb jak to všechno začalo....
 - jak a čím pozorovat strukturu látek
 - difrakce - “tak trochu jiný mikroskop”
 - *rozptyl záření na atomu*
- krystal jako difrakční mřížka
 - *difrakční podmínky*
 - *reciproký prostor/reciproká mřížka*
 - *metody rtg.difrakce*
 - *strukturní faktor*
 - *k čemu to všechno*
- a dále....

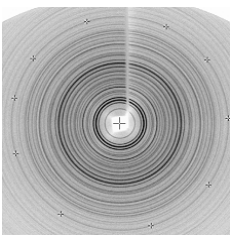


Krystalografie a strukturní analýza

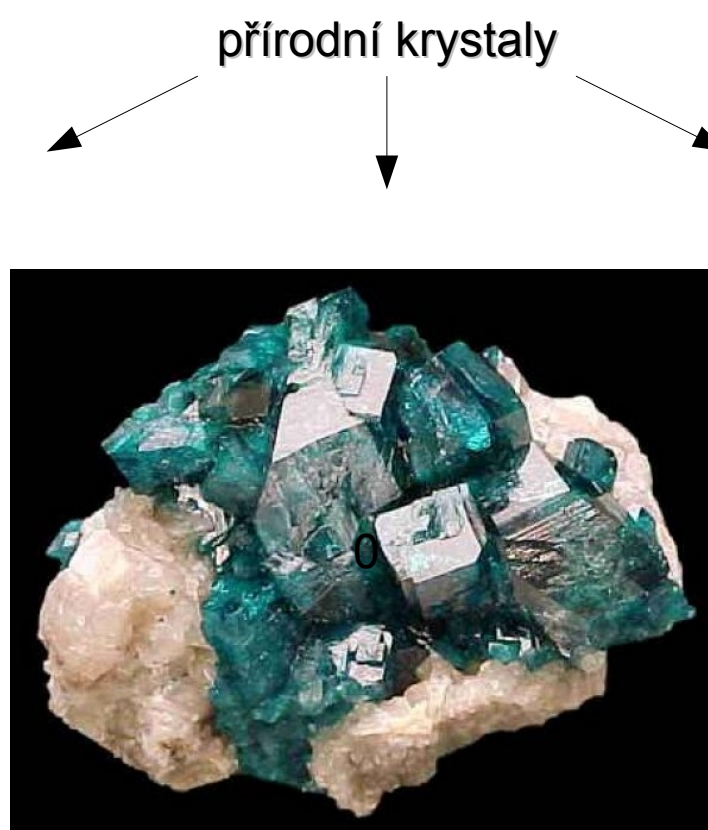
Co byste měli po dnešní přednášce umět:

- definovat a ve správných souvislostech použít termíny: difrakční podmínky, reciproký prostor, strukturní (rozptylový) faktor, systematická vyhasínání
- vysvětlit rozdíl mezi polykrystalem a monokrystalem a s jeho pomocí na základě předloženého difrakčního záznamu rozhodnout, který z nich popisuje
- vyložit princip difrakce rtg. záření na (mono/poly) krystalu, včetně charakteristik struktury zjistitelných z difrakčního záznamu
- pomocí Ewaldovy konstrukce vyložit vznik difrakčního záznamu na monokrystalu
- odhadnout symetrii difrakčního záznamu Laueovou metodou ze zadané geometrie experimentu
- odhadnout změnu difrakčního záznamu při změně krystalové struktury (například bcc \rightarrow fcc, kubická \rightarrow tetragonální)





Jak to všechno začalo....



Co jsou krystaly?

Jak vznikají?

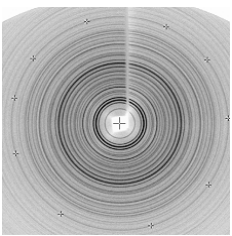
Lze je připravit uměle?

Souvisí tvar krystalu s jeho vlastnostmi?

Z čeho jsou tvořeny?

Čím jsou dány jejich tvary?

symetrie



Jak to všechno začalo....

René J. Haüy
(1743-1822)

„Různé formy určité krystalické látky v sobě obsahují stejný primitivní tvar, jádro, předurčené přírodou.“

L. A. Seeber
(1793-1855)

„Mřížka krystalu je tvořena z atomů a nikoliv z molekul“

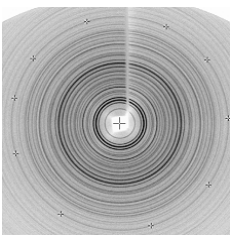
W. H. Miller
(1801-1880)

indexy krystalových ploch

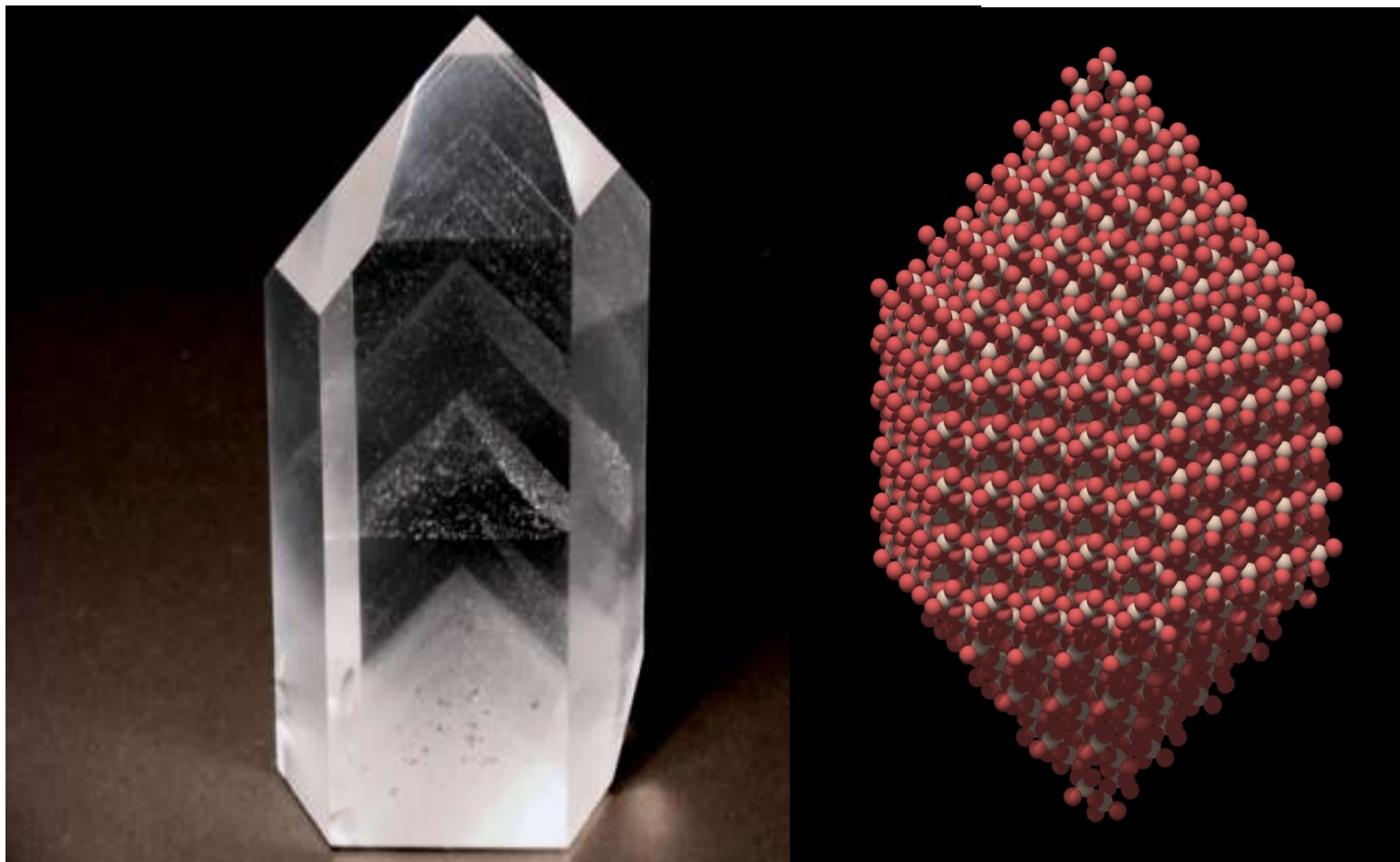
F. Neumann
(1798-1895)
K. F. Naumann
(1797-1893)

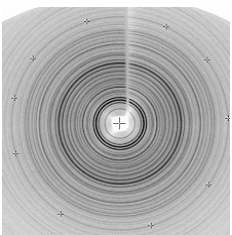
souvislost struktury a vlastností krystalů

Lze vidět strukturu krystalů???

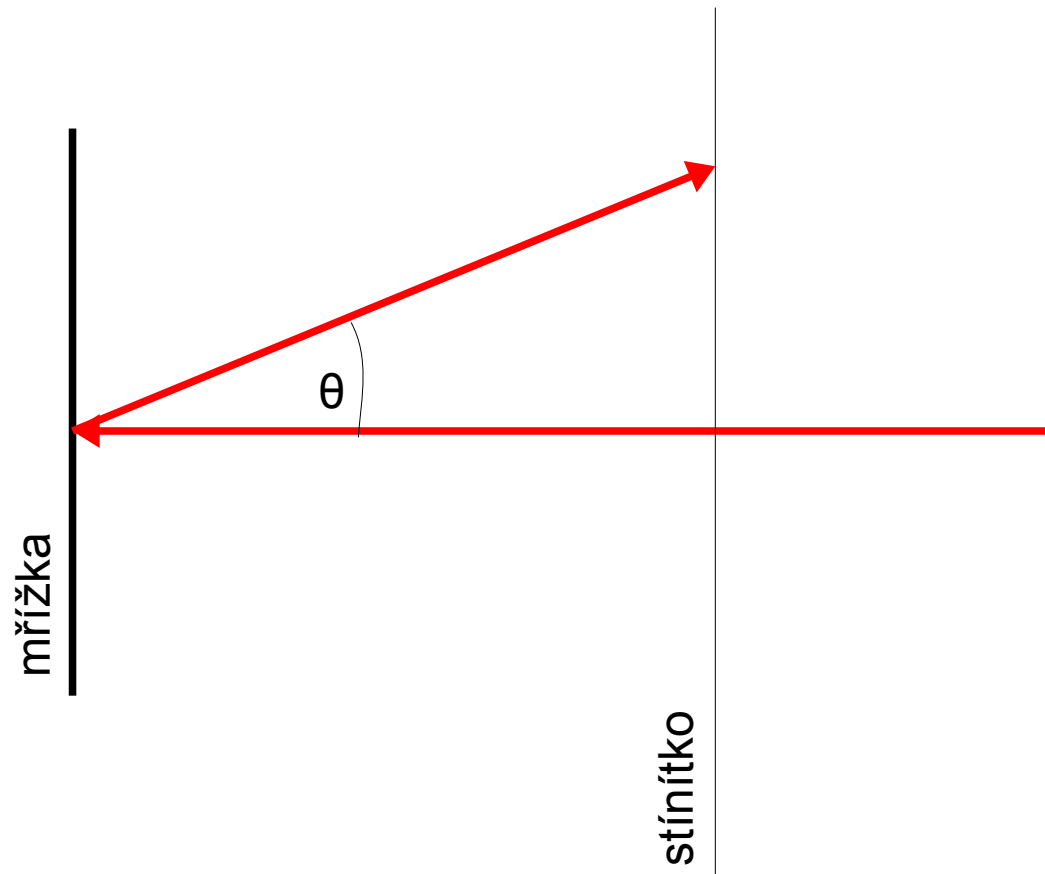


Jak to všechno začalo....



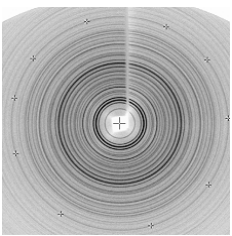


Čím pozorovat? Přichází difrakce...

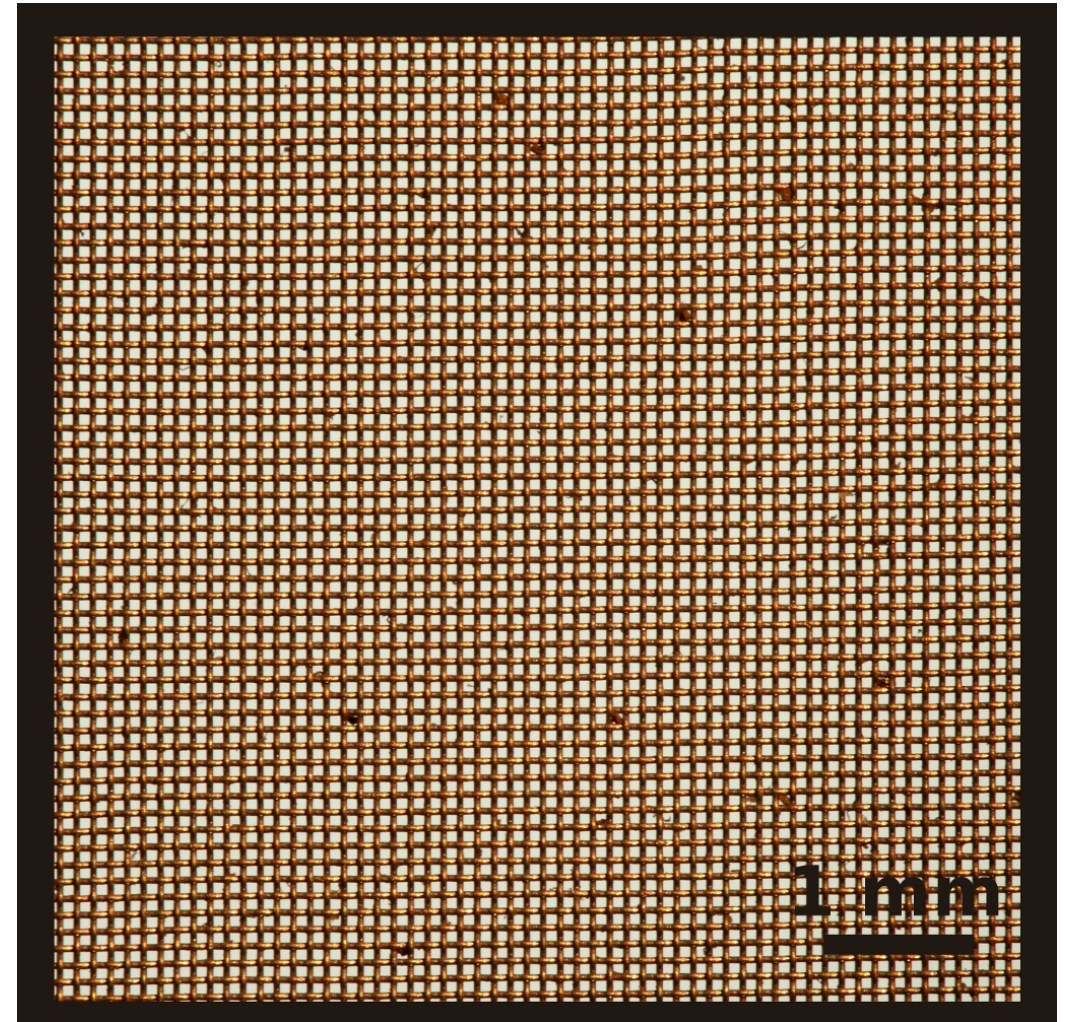
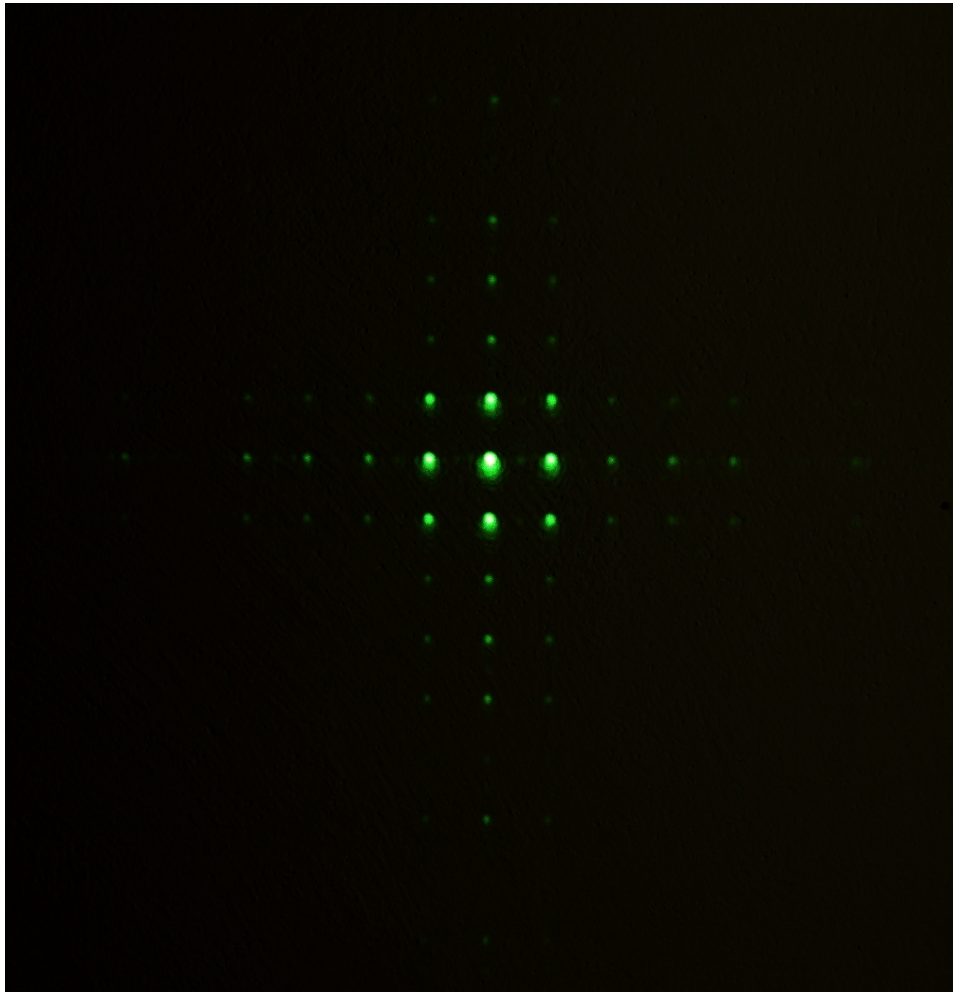


$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

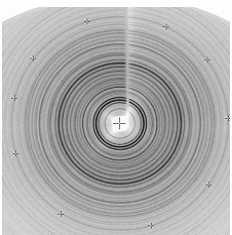
!!! nevidíme mřížku přímo, vidíme difrakční obraz !!!



Čím pozorovat? Přichází difrakce...



!!! nevidíme mřížku přímo, vidíme difrakční obraz !!!



Mikroskop vs. difrakce...

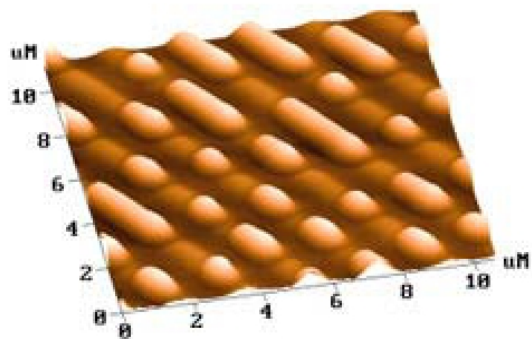
Jak lze zviditelnit atomovou strukturu

Mikroskopy

TEM
STM
AFM

vidíme strukturu povrchu/na povrchu

přímý prostor

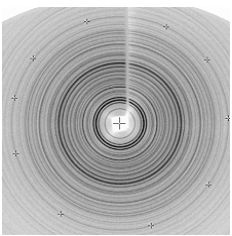


Difrakce

vhodná vlnová délka
použitého záření
vidíme i strukturu “pod povrchem”

reciproký prostor



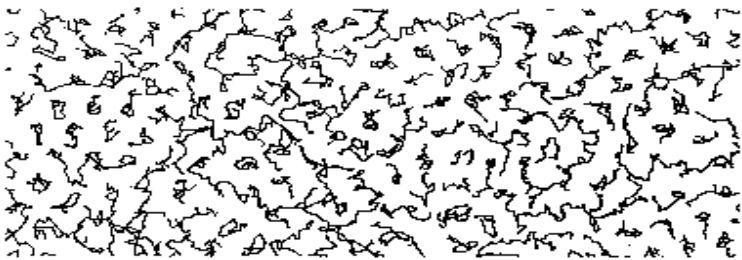


Krystal jako 3D difrakční mřížka

Vznik krystalu



a



b



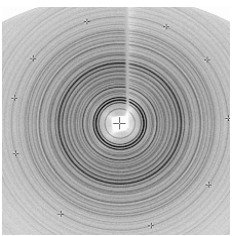
c

mříž

hmotná báze

1 perioda = elementární
buňka

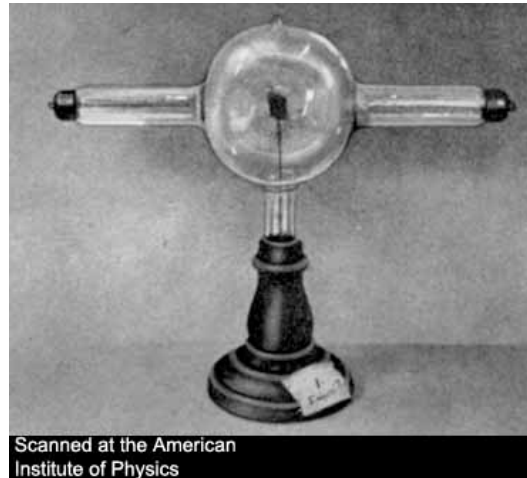
trojrozměrně periodická
atomová struktura
krystalických látek



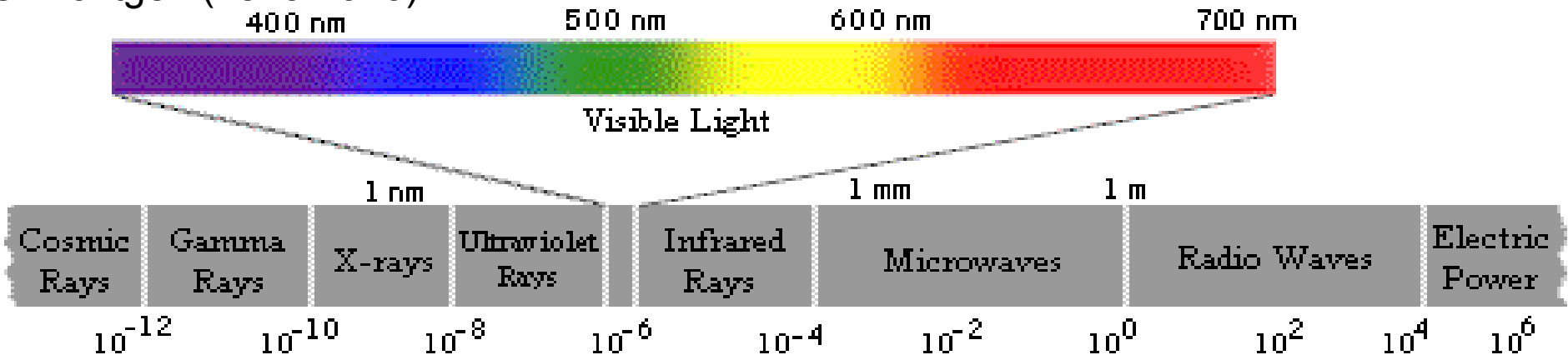
Krystal jako 3D difrakční mřížka

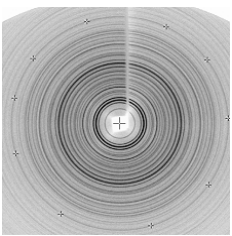
opakující se motiv = elementární buňka

$$L \sim 10^{-10} m \sim \text{\AA} \quad \rightarrow \quad \lambda \sim \text{\AA}$$



W.C. Röntgen (1845-1923)





Difrakční podmínky

jeden pokus, dvě odpovědi



Max von Laue
(1879-1960)



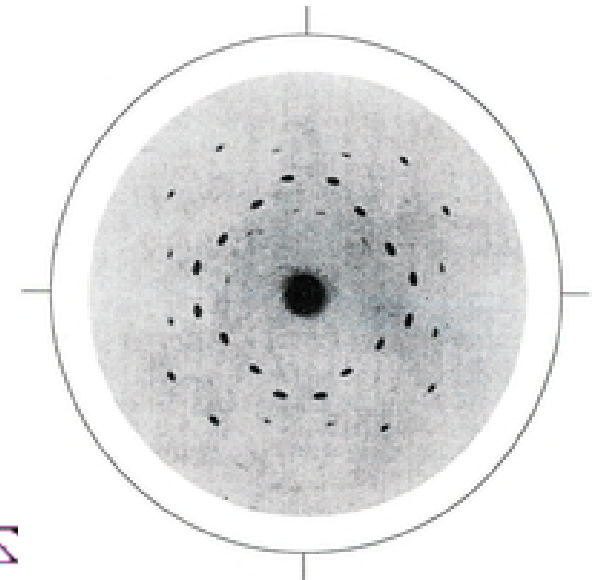
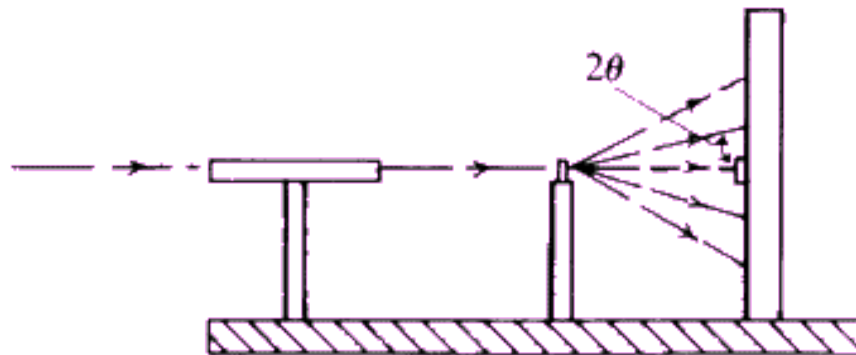
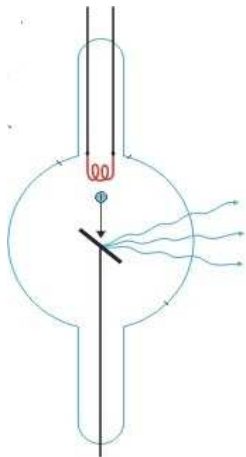
Paul Knipping
(1883-1935)

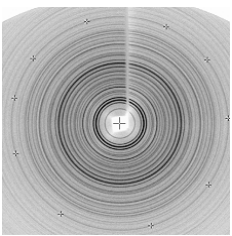


Walter Friedrich
(1883-1968)

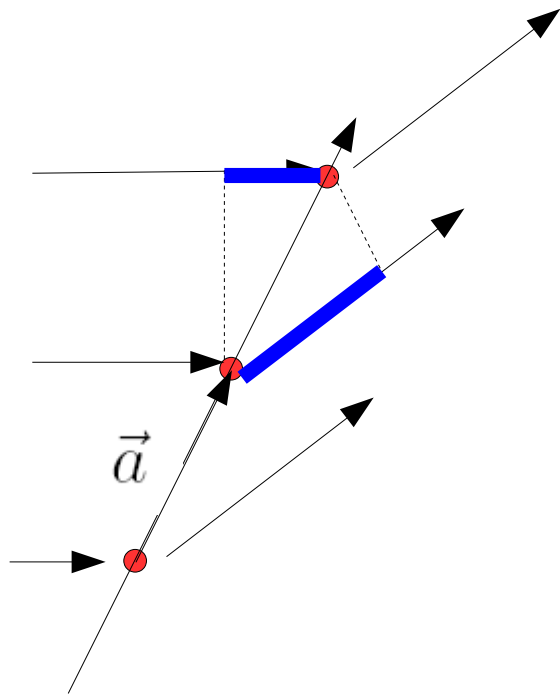


Paul Peter Ewald
(1888-1985)





Difrakční podmínky



$$\vec{k} = k\vec{s}_0$$

$$\vec{a}_1(\vec{s} - \vec{s}_0) = h\lambda$$

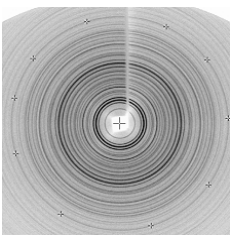
$$\vec{a}_2(\vec{s} - \vec{s}_0) = k\lambda$$

$$\vec{a}_3(\vec{s} - \vec{s}_0) = l\lambda$$

Laueho difrakční podmínky



Max Theodor Felix von Laue
(1879-1960)



Reciprokový prostor/reciproká mřížka

$$\vec{a}_1(\vec{s} - \vec{s}_0) = h\lambda$$

$$\vec{a}_2(\vec{s} - \vec{s}_0) = k\lambda$$

$$\vec{a}_3(\vec{s} - \vec{s}_0) = l\lambda$$

$$\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{s} - \vec{s}_0)$$

jaká q vyhovují???

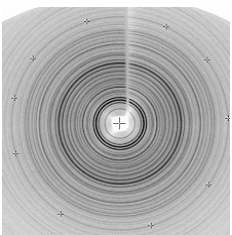
řešení hledám ve tvaru

$$\vec{q} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad \longrightarrow \quad \vec{a}_i \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

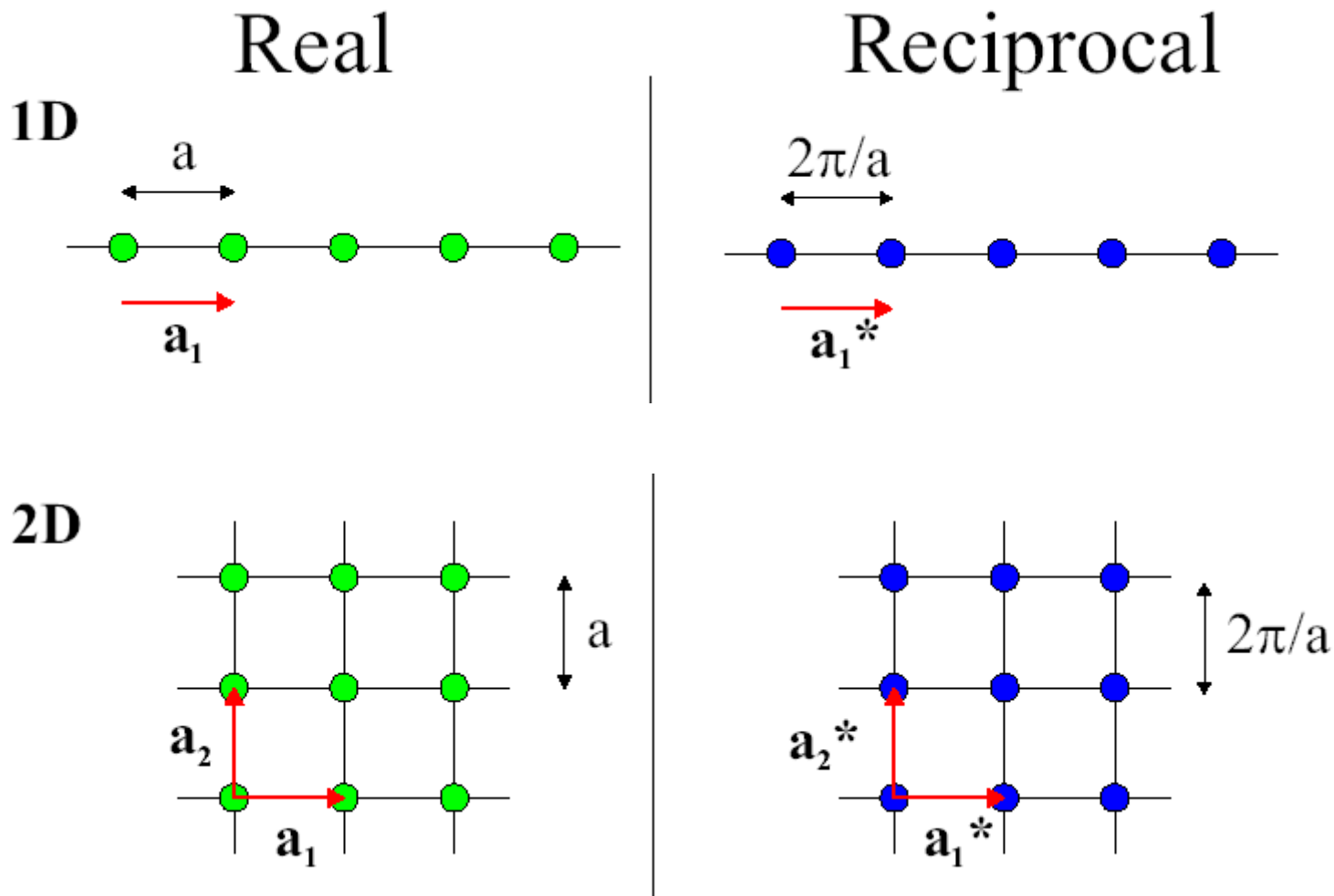
$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)} \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}$$

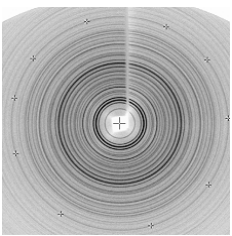
vektory reciproké mřížky (také periodická)

2 prostory, navzájem komplementární – přímý a reciproký



Reciprokový prostor/reciproká mřížka



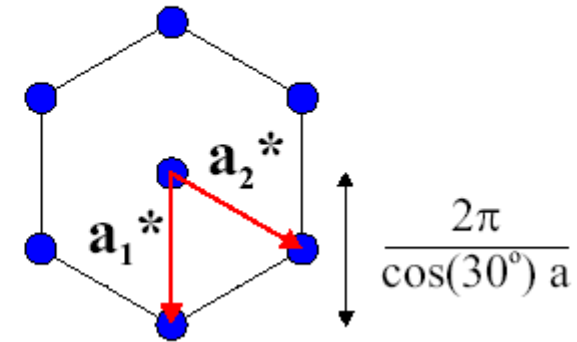
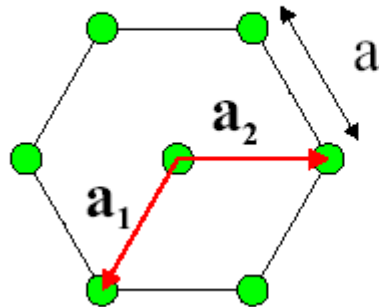


Reciproký prostor/reciproká mřížka

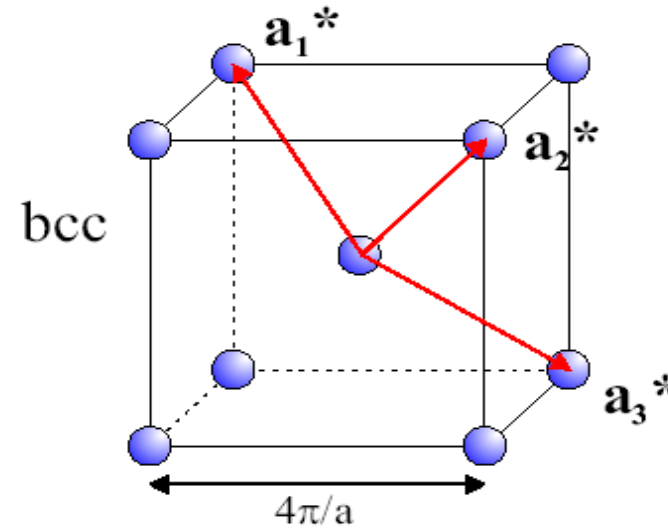
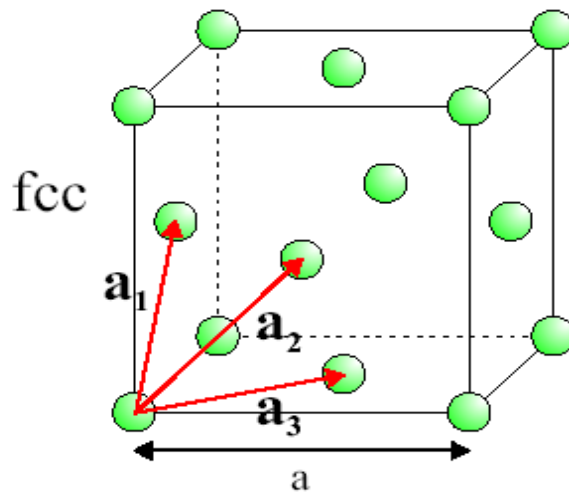
Real

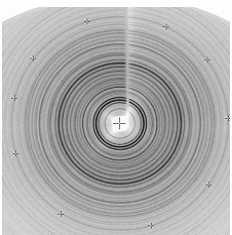
Reciprocal

2D

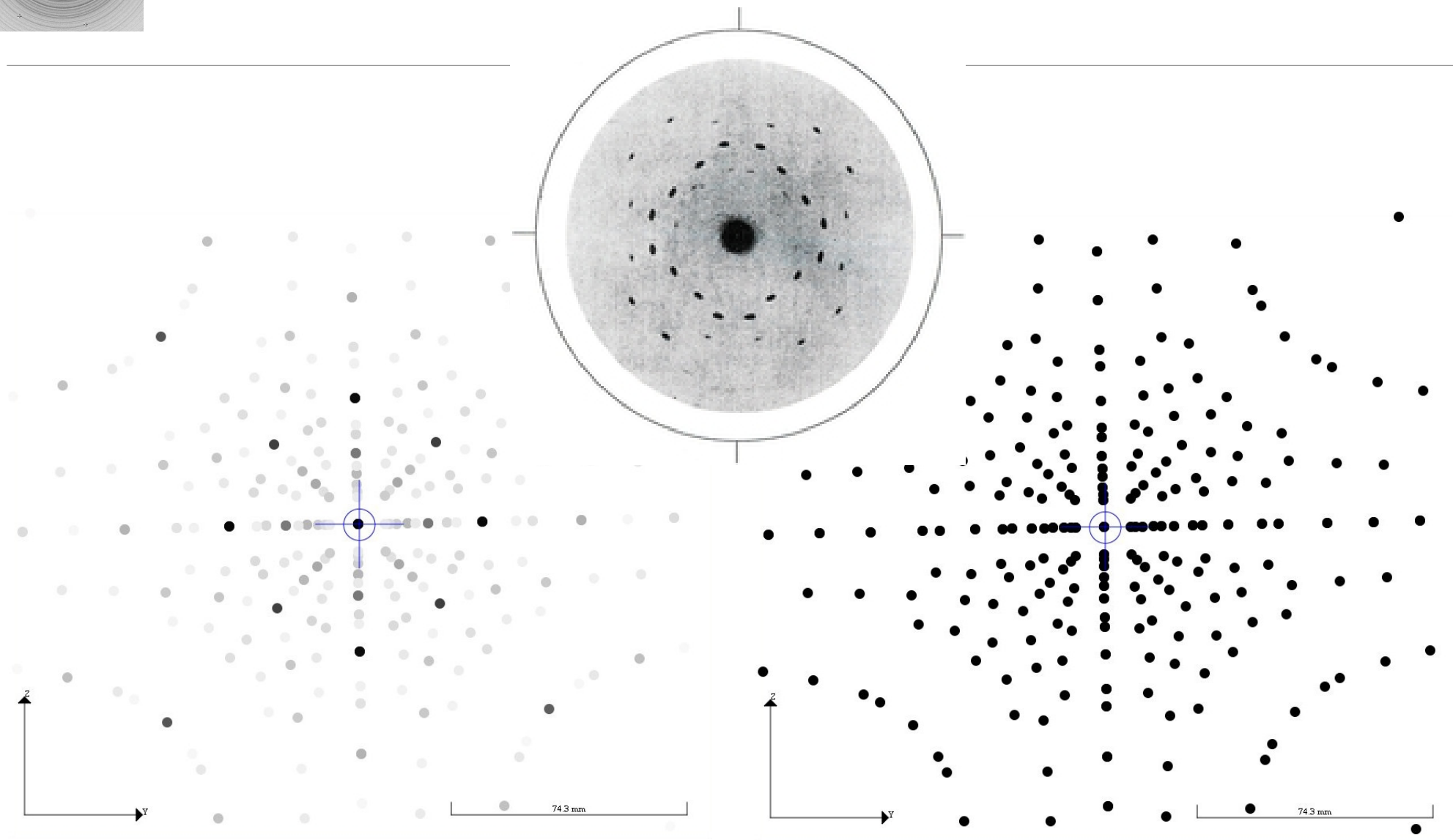


3D

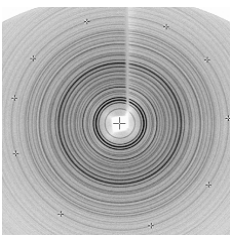




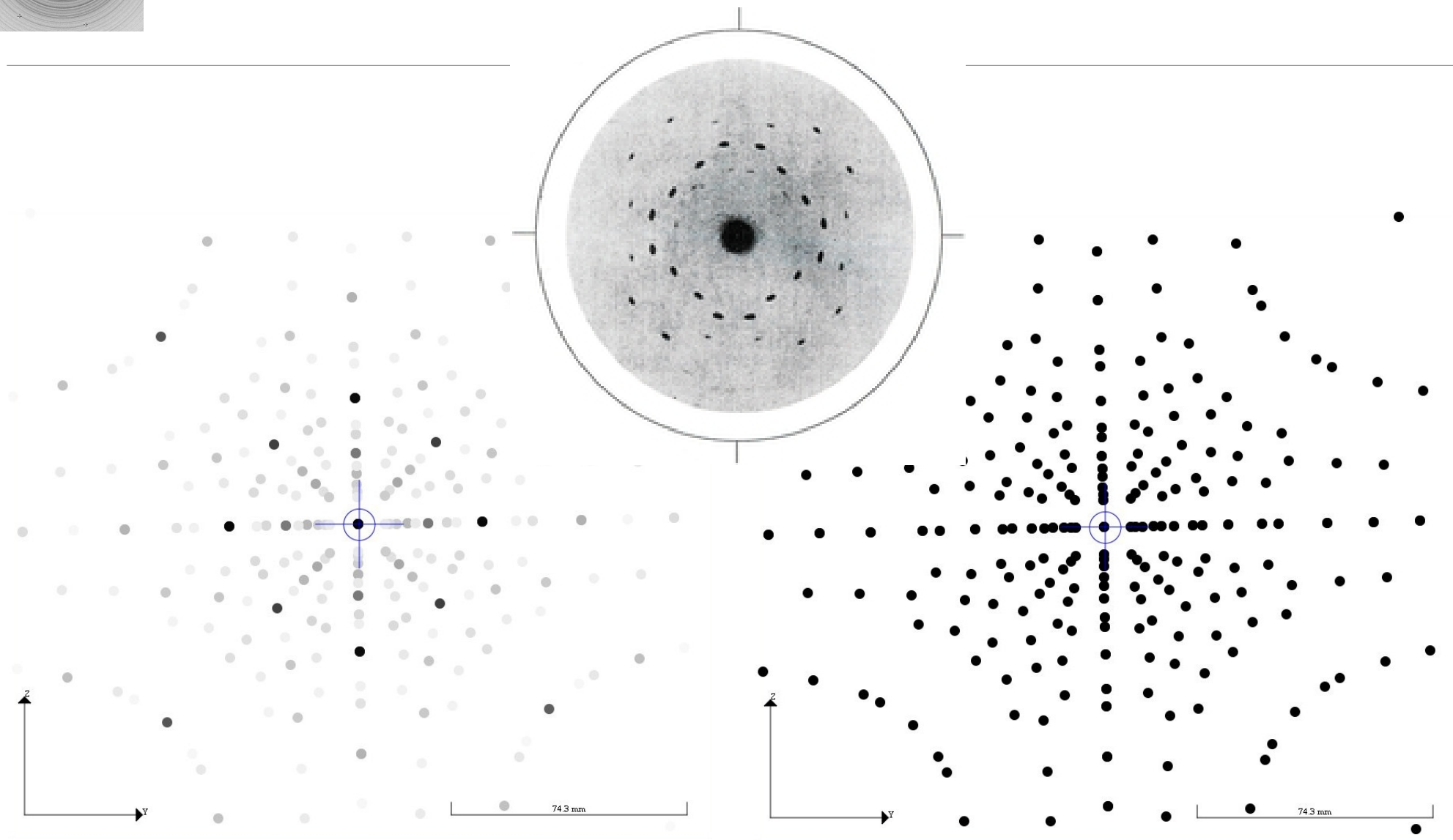
Difrakční podmínky, část druhá



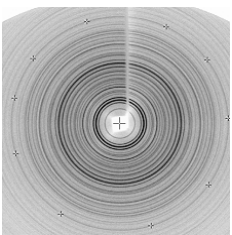
intenzity !!!



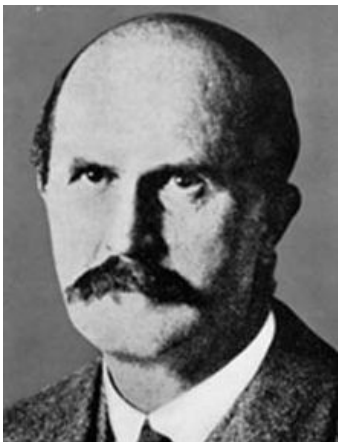
Difrakční podmínky, část druhá



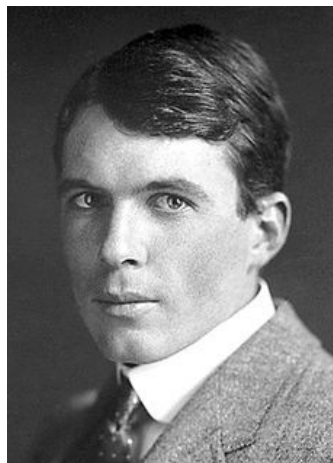
intenzity !!!



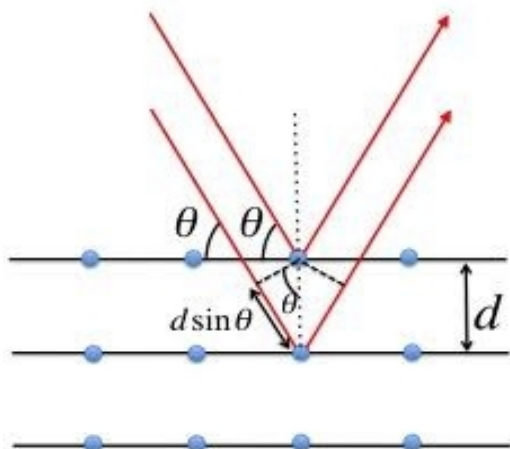
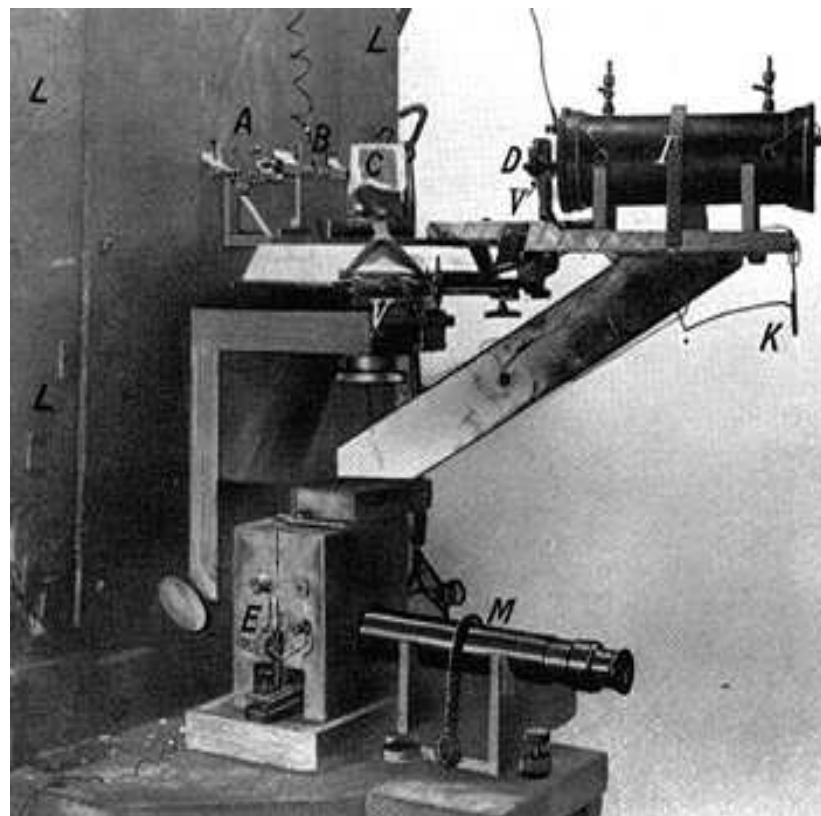
Difrakční podmínky, část druhá



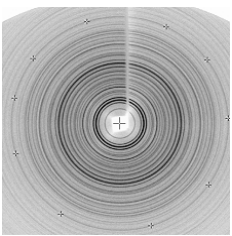
William Henry Bragg
(1862-1942)



William Lawrence Bragg
(1890-1971)

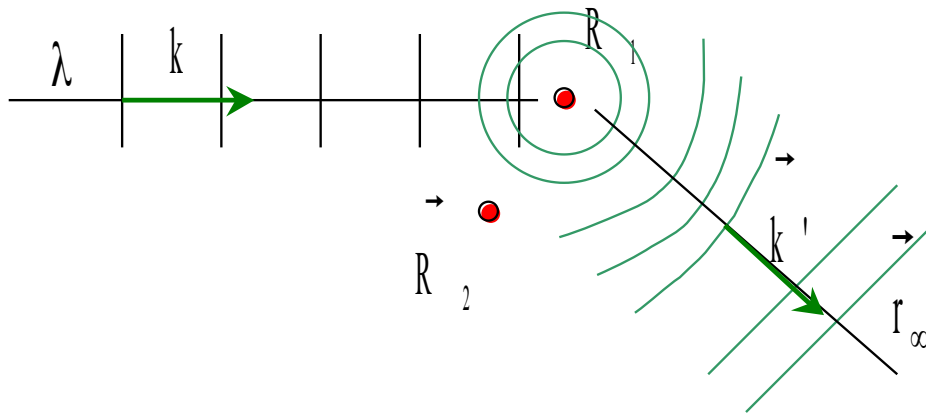


$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$



Rozptylové intermezzo

atom uvažujeme jako bodové rozptylové centrum

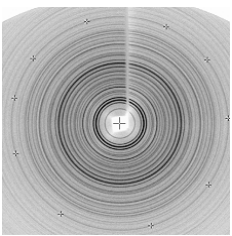


dopadající vlna: $Ae^{-i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}$ $Ae^{-i\vec{k}\vec{r}}$

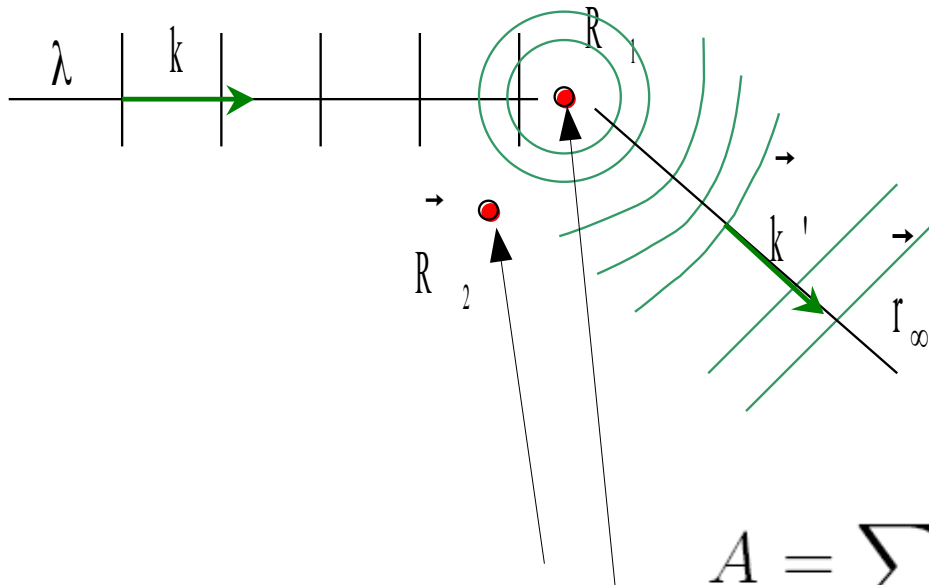
$$\vec{k} = k\vec{s}_0 \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

interakce: $\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$ $A \rightarrow A'$

rozptýlená vlna: $A'e^{-i\vec{k}'\vec{r}}$ pružný rozptyl: $k = k'$



Rozptylové intermezzo



rozptylový vektor

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{q}$$

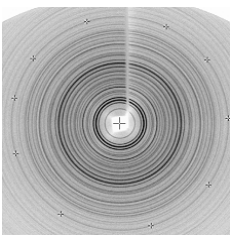
$$F_1 = \frac{A' e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}}}{A e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}} = f_1 e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}} = f_1 e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}}$$

$$A = \sum_n f_n e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_n} = F(\vec{q})$$

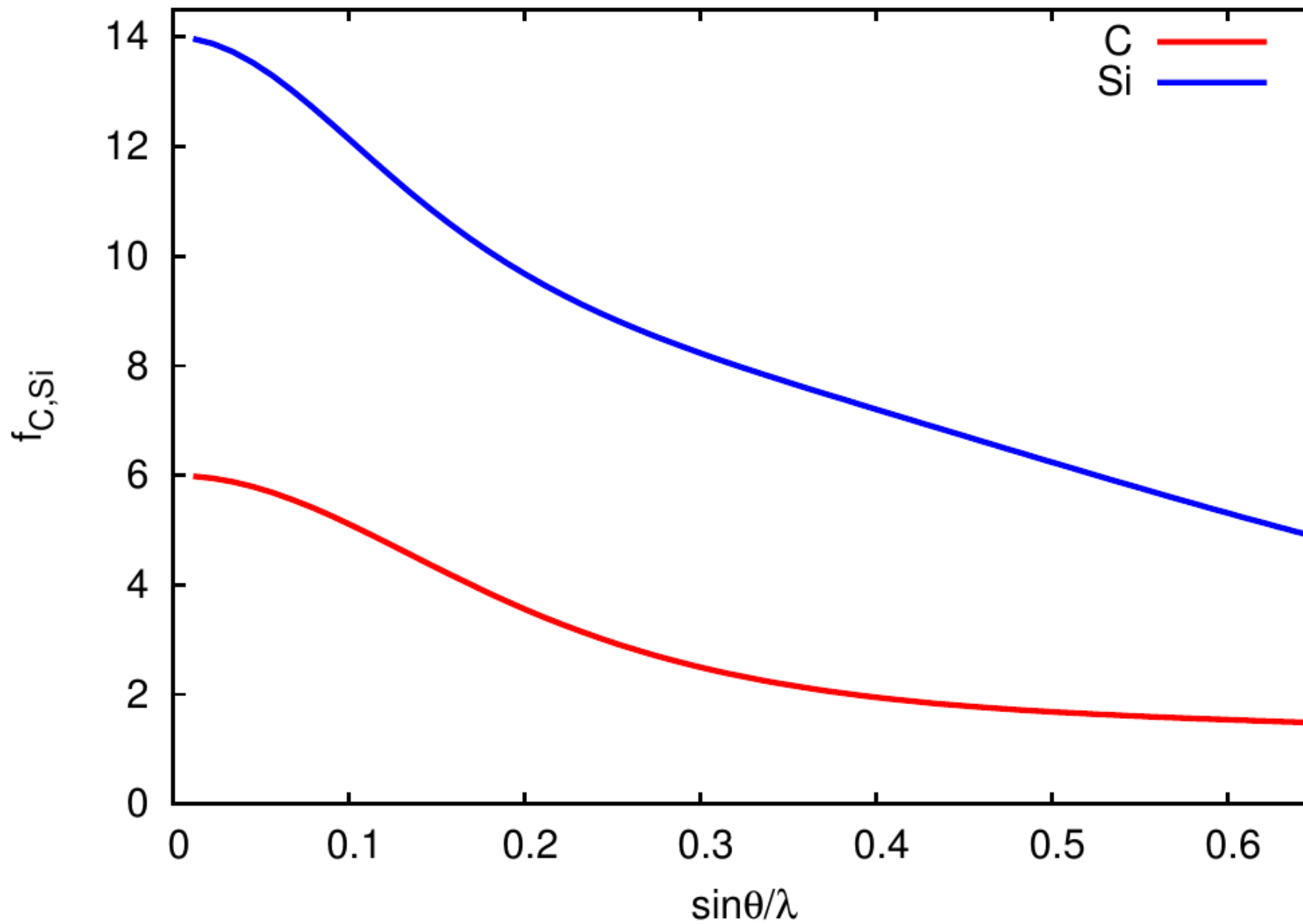
rozptylový/strukturní faktor

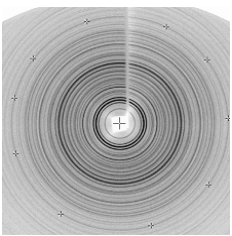
intenzita

$$I \approx |F(\vec{q})|^2 = \sum_n \sum_m f_n^* f_m e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)}$$



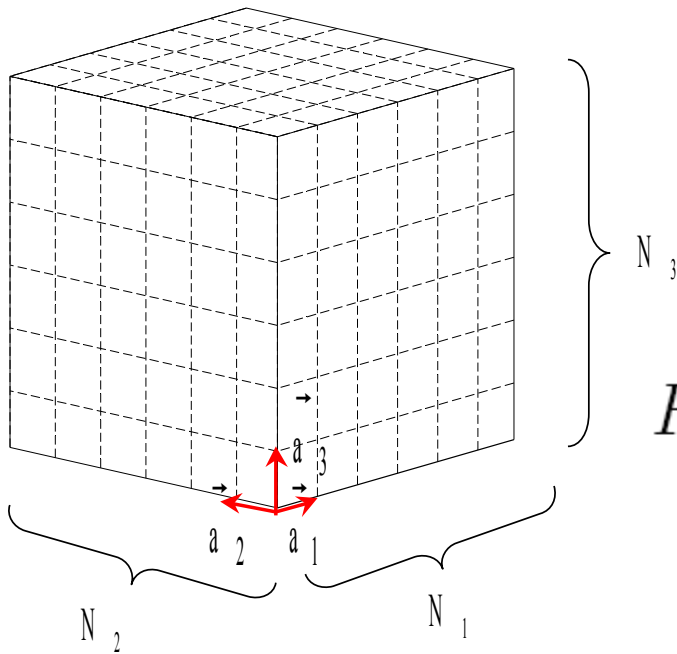
Rozptylové intermezzo





Rozptylové intermezzo

krystal – $N=N_1N_2N_3$ atomů
pravidelně uspořádaných



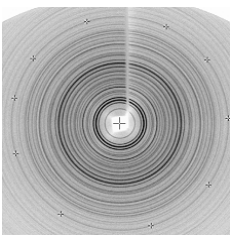
$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

$$F(\vec{q}) = \sum_n f_n e^{-i\vec{q}\vec{R}_n}$$

$$= f \sum_{n_1} e^{-in_1 \vec{q}\vec{a}_1} \sum_{n_2} e^{-in_2 \vec{q}\vec{a}_2} \sum_{n_3} e^{-in_3 \vec{q}\vec{a}_3}$$

$$s = \frac{Q^N - 1}{Q - 1} \quad \rightarrow \quad \frac{e^{-i\vec{q}\vec{a}_1 N_1} - 1}{e^{-i\vec{q}\vec{a}_1} - 1} = \frac{e^{-i\frac{\vec{q}}{2}\vec{a}_1 N_1} (e^{-i\frac{\vec{q}}{2}\vec{a}_1 N_1} - e^{i\frac{\vec{q}}{2}\vec{a}_1 N_1})}{e^{-i\frac{\vec{q}}{2}\vec{a}_1} (e^{-i\frac{\vec{q}}{2}\vec{a}_1} - e^{i\frac{\vec{q}}{2}\vec{a}_1})} = \Phi \frac{\sin(\frac{\vec{q}}{2}\vec{a}_1 N_1)}{\sin(\frac{\vec{q}}{2}\vec{a}_1)}$$

$$I \approx |F(\vec{q})|^2 \quad \frac{\vec{q}}{2}\vec{a}_1 = \pi h \quad \text{pík o výšce} \approx N^2 \quad \text{a šířce} \approx \frac{1}{N}$$



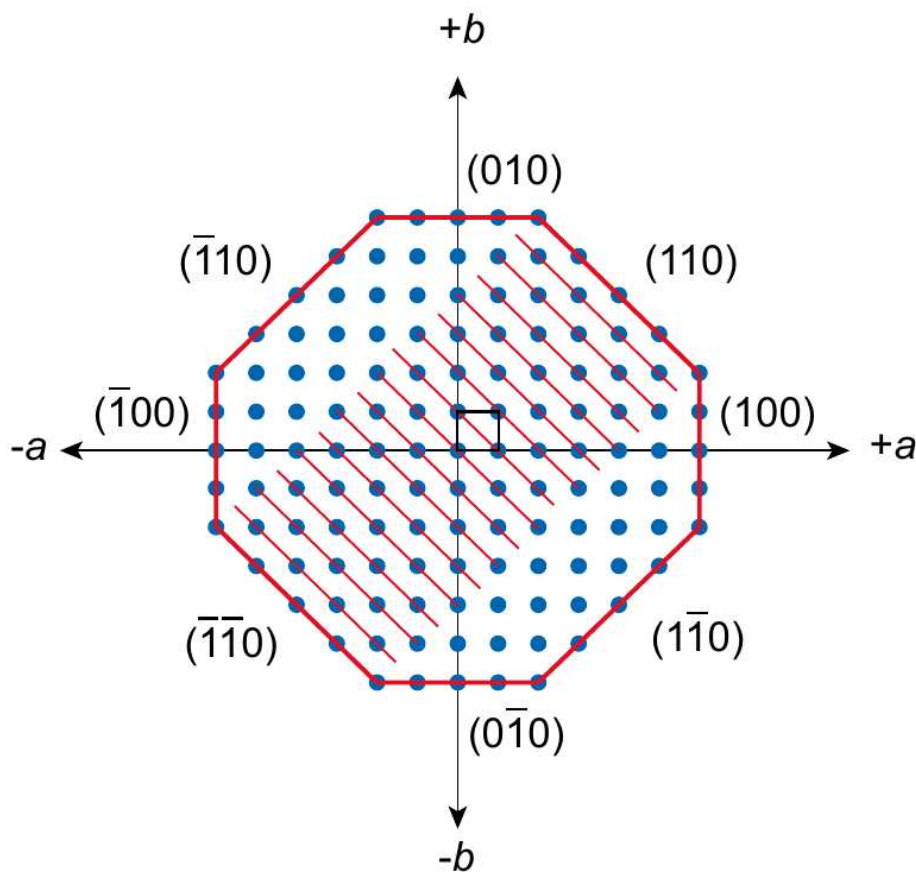
Abychom si rozuměli...

krystal - trojrozměrná translační symetrie

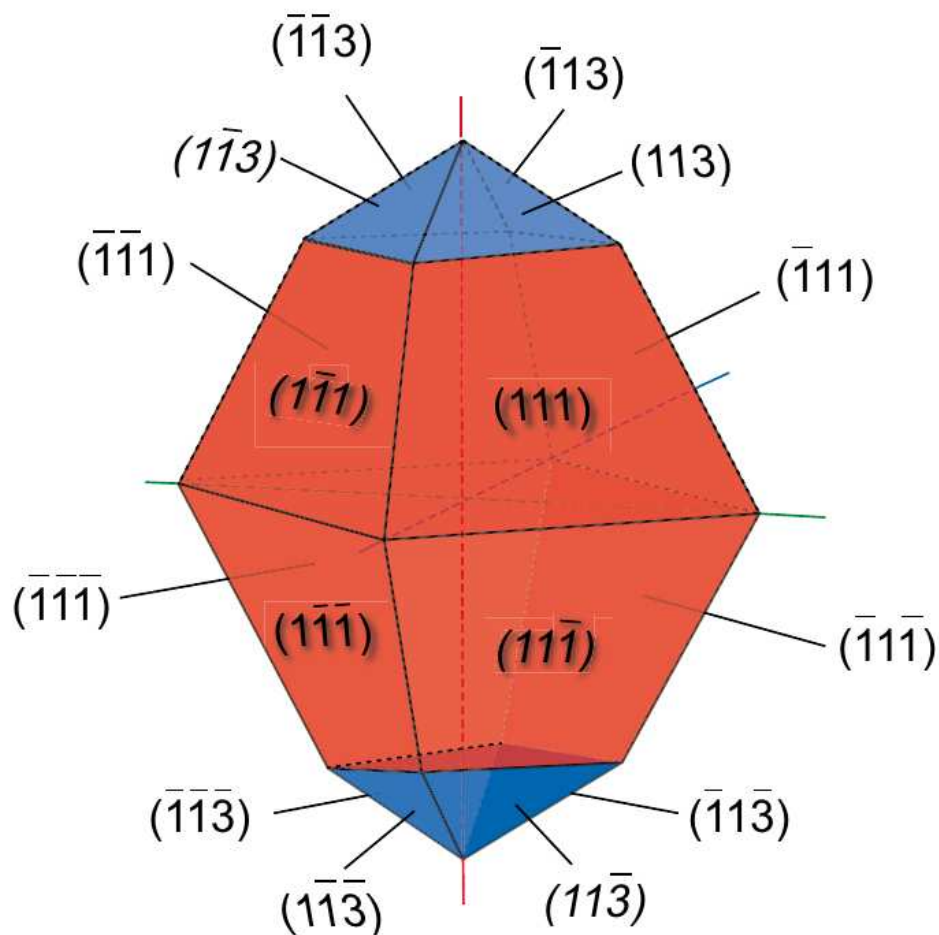
mříž - trojrozměrně periodická množina bodů

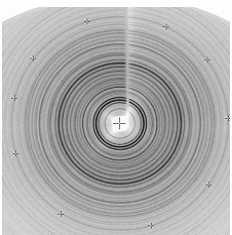
struktura - prostorové rozmístění atomů

základní buňka

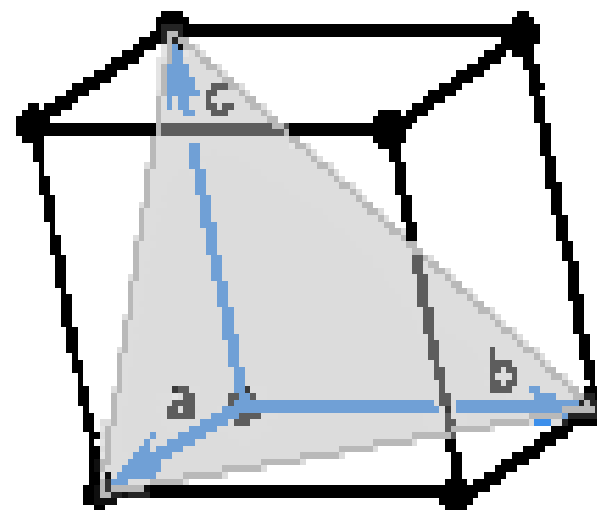
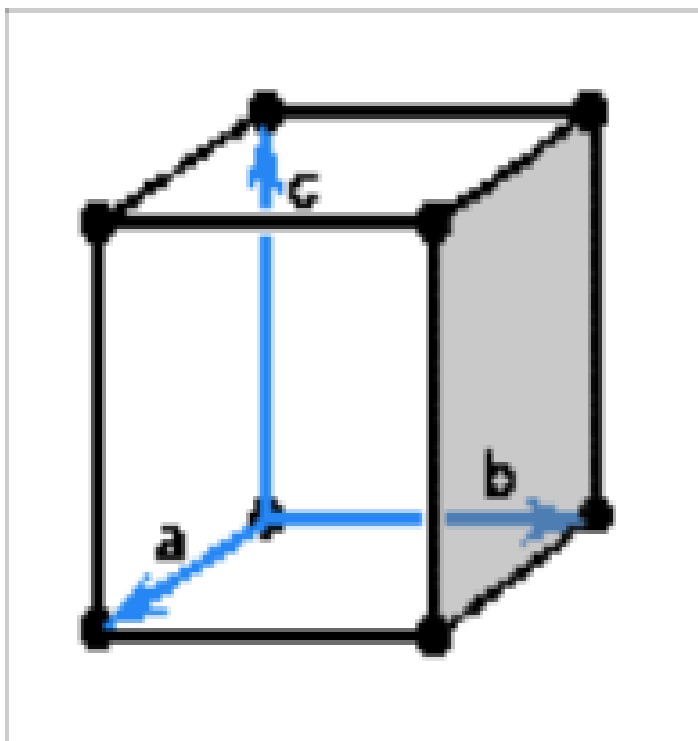


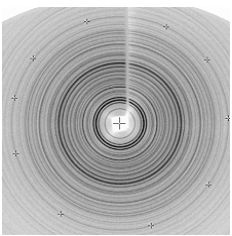
Millerovy indexy rovin





Abychom si rozuměli...





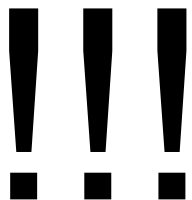
Difrakční podmínky, část druhá

● $B_{hkl}^{\vec{}} = hb_1^{\vec{}} + kb_2^{\vec{}} + lb_3^{\vec{}}$ je kolmý k rovině hkl

● vzdálenost roviny hkl od počátku je

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|B_{hkl}^{\vec{}}|}$$

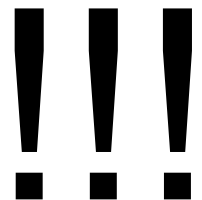
ekvivalence Laueových rovnic
a Braggovy difrakční podmínky

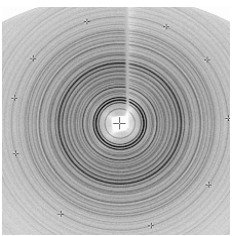


body v reciprokém prostoru



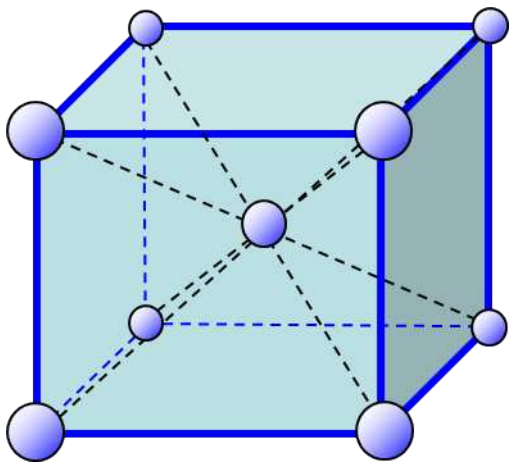
roviny v přímém prostoru





Difrakční podmínky, část druhá

strukturní faktor pro bcc mřížku



$$(0, 0, 0)$$
$$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

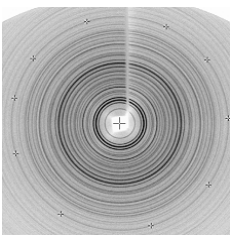
$$F(\vec{q}) = F(\vec{B}_{hkl}) = \sum_n f_n e^{-i\vec{B}_{hkl} \cdot \vec{r}_n}$$

$$\vec{B}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$$

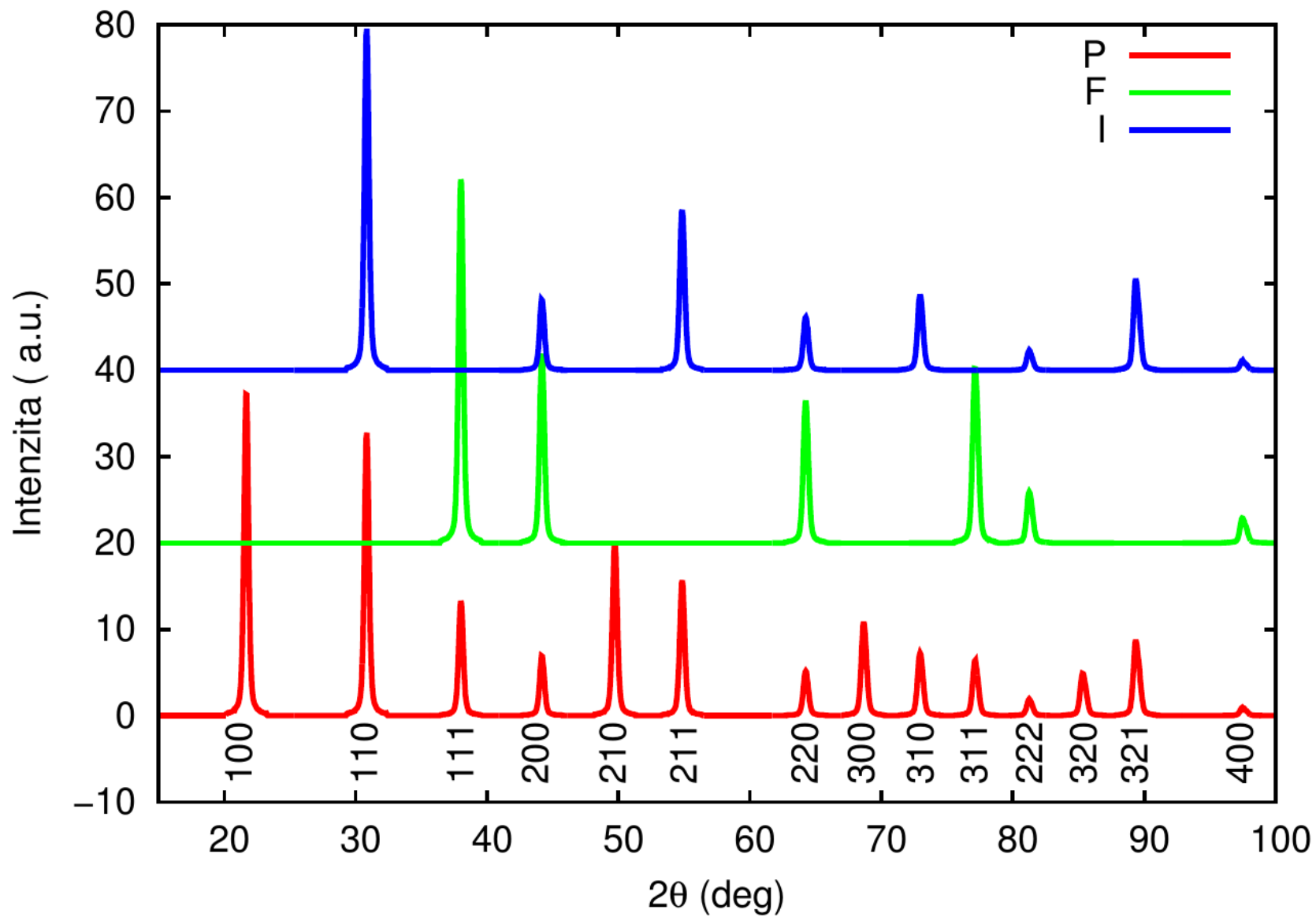
$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a}, 0, 0\right) \quad \vec{r}_1 = (0, 0, 0)$$
$$\vec{b}_2 = \left(0, \frac{2\pi}{a}, 0\right) \quad \vec{r}_2 = \left(\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a\right)$$
$$\vec{b}_3 = \left(0, 0, \frac{2\pi}{a}\right)$$

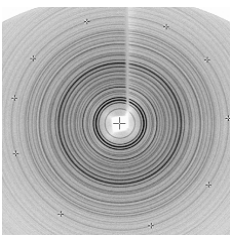
$$F(\vec{B}_{hkl}) = f (1 + e^{-i\pi(h+k+l)})$$

$$\begin{aligned} &\rightarrow F(\vec{B}_{hkl}) = 0 \quad \text{pro } h + k + l = 2n + 1 \\ &\rightarrow F(\vec{B}_{hkl}) = 2f \quad \text{pro } h + k + l = 2n \end{aligned}$$

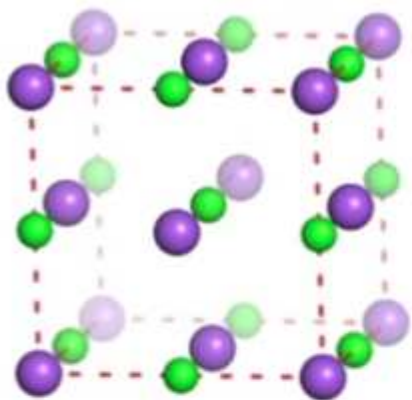


Difrakční podmínky, část druhá



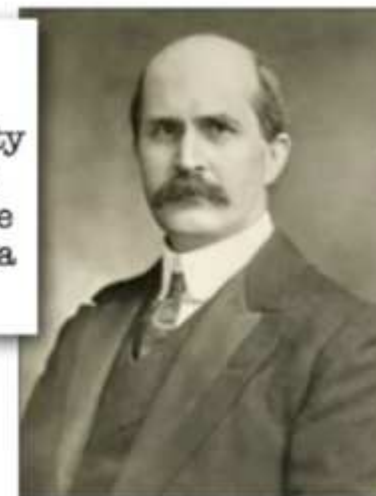


Difrakční podmínky, část druhá



Bragg (in Nature in 1927):

'In sodium chloride there appear to be no molecules represented by NaCl. The equality in number of sodium and chloride atoms is arrived at by a chess-board pattern of these atoms; it is a result of geometry and not of a pairing off of the atoms.'



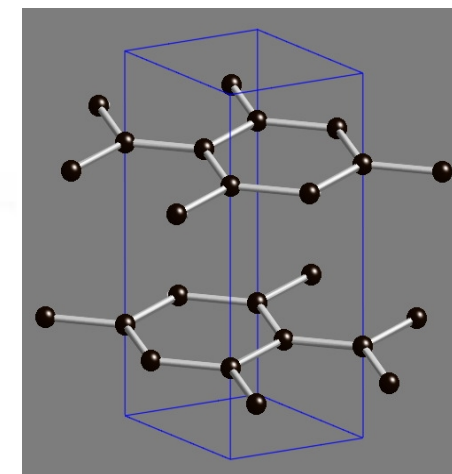
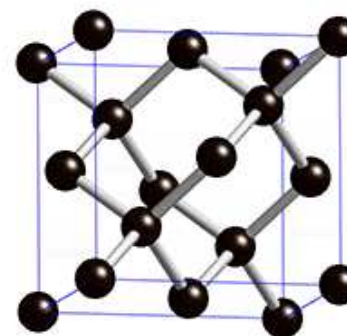
William H Bragg

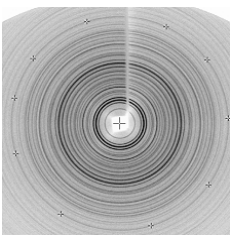


Henry Armstrong

'This statement is... absurd to the n^{th} degree; not chemical cricket. Chemistry is neither chess nor geometry, whatever X-ray physics may be. [...]

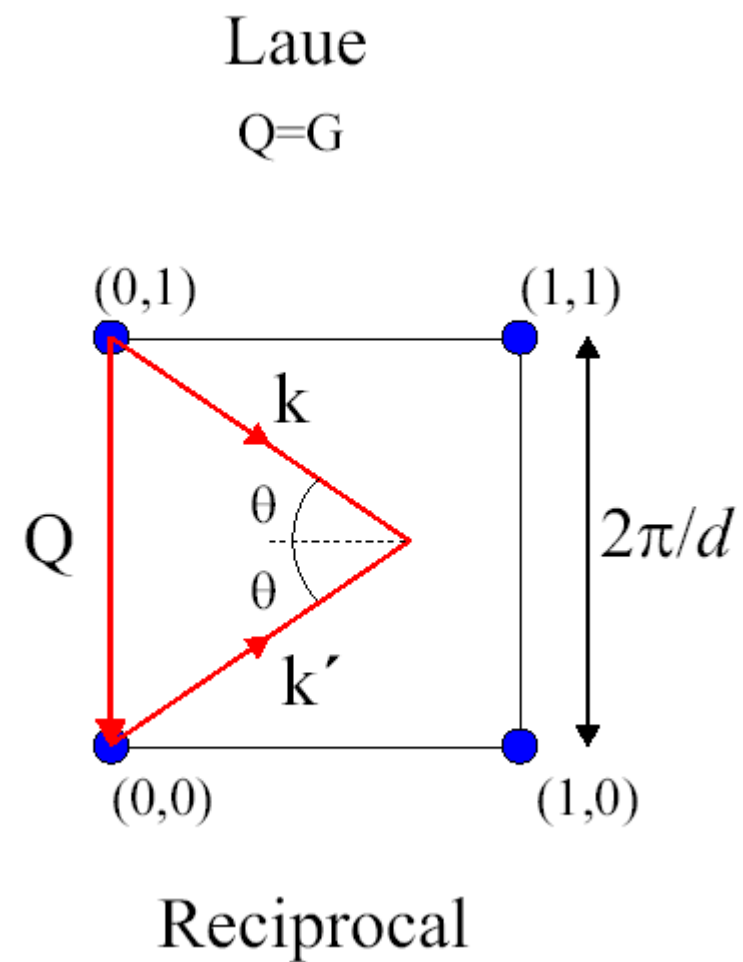
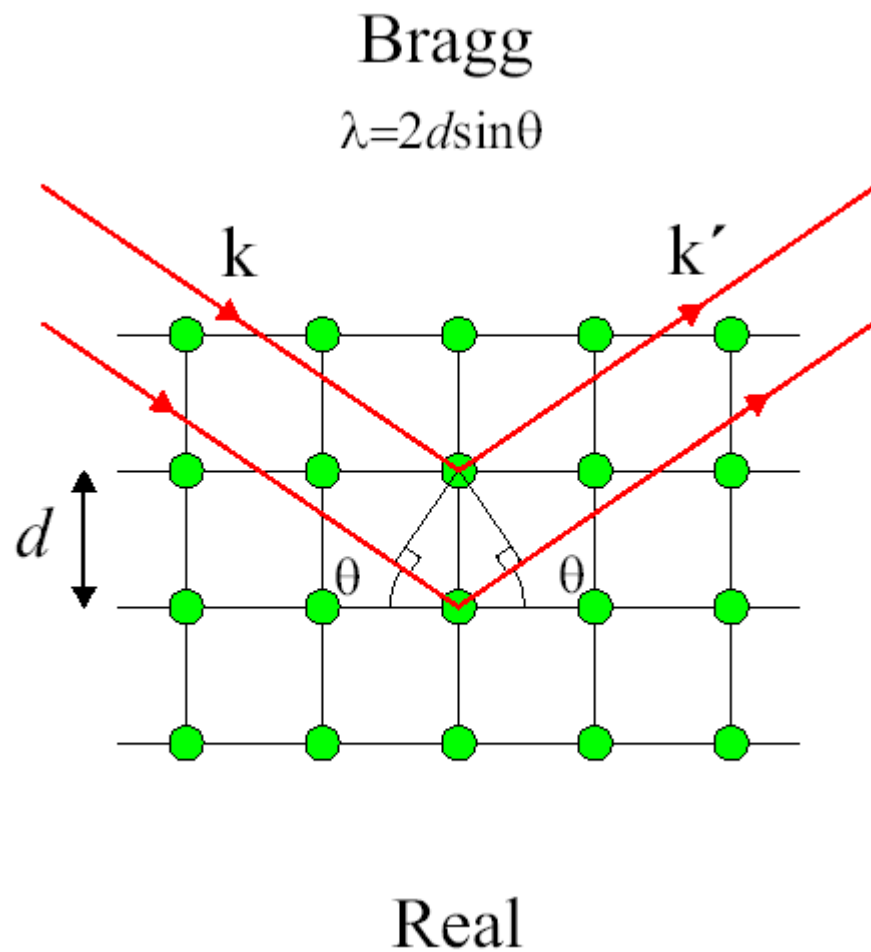
It is time that chemists took charge of chemistry once more and protected neophytes against the worship of false gods...!'

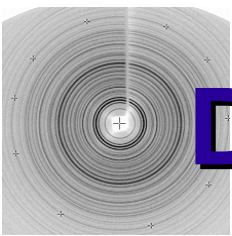




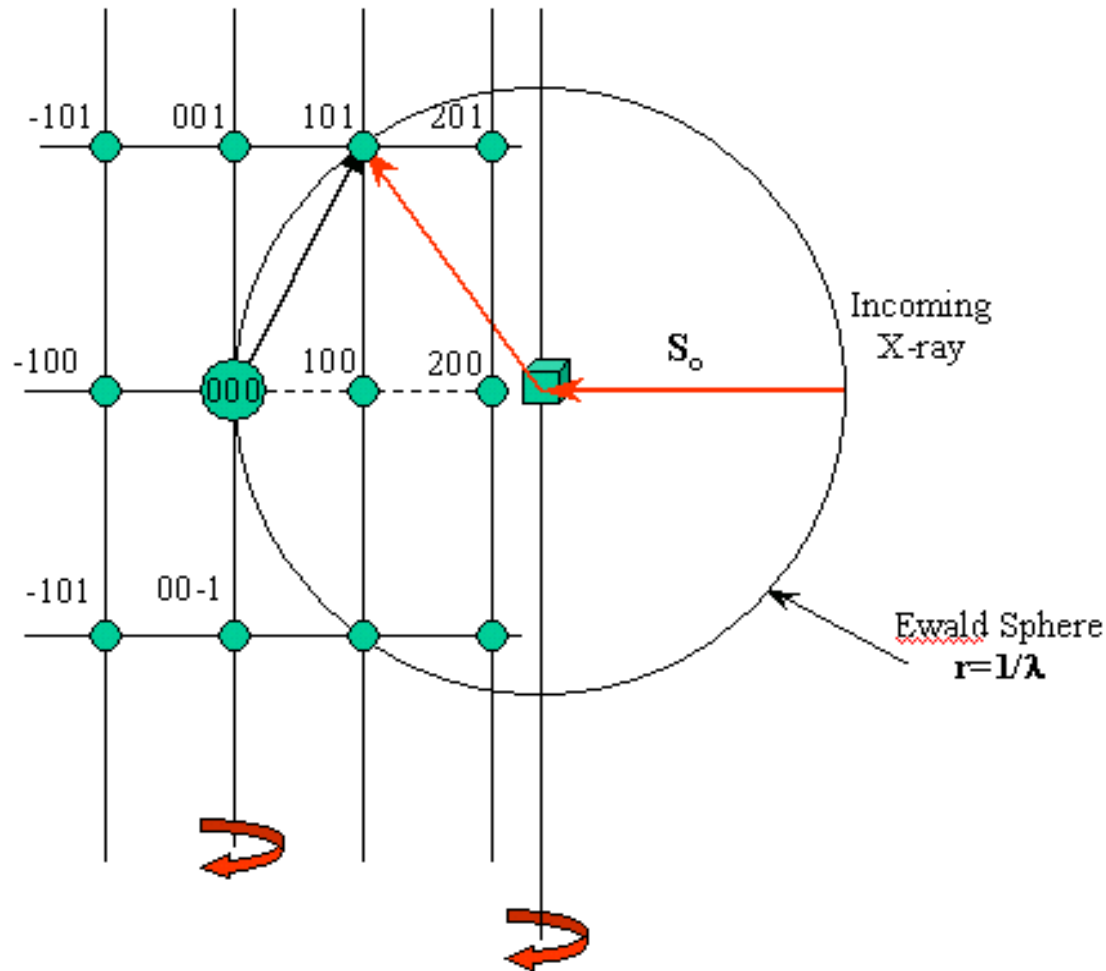
Difrakční podmínky

$$\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{s} - \vec{s}_0) = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 = \vec{B}_{hkl}$$



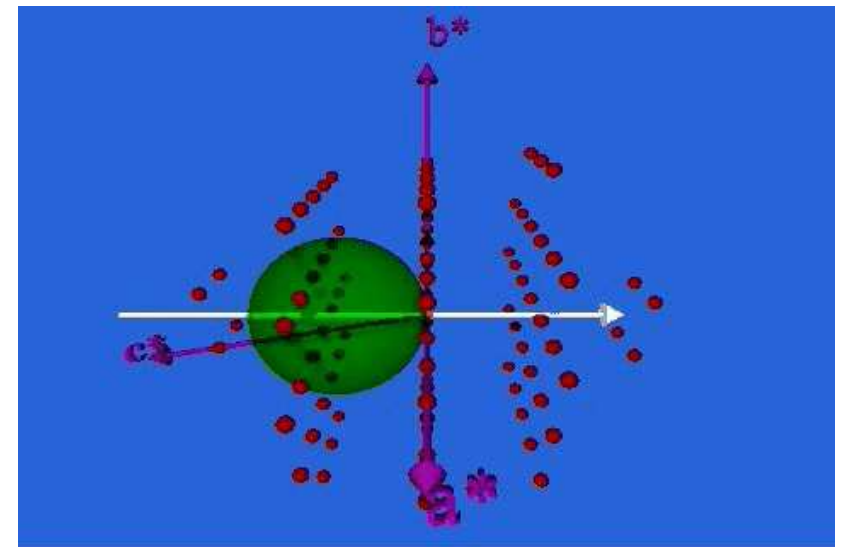


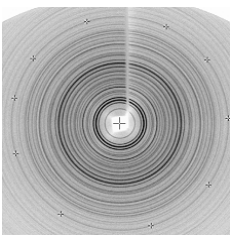
Difrakční podmínky – Ewaldova koule



(rotace monokrystalu = rotace reciproké mříže)

1. krystal umístíme do středu kulové plochy o poloměru $1/\lambda$
2. do počátku umístíme počátek reciproké mříže
3. leží-li nějaký bod reciproké mříže na kulové ploše, jsou splněny difrakční podmínky a můžeme pozorovat difrakční maximum

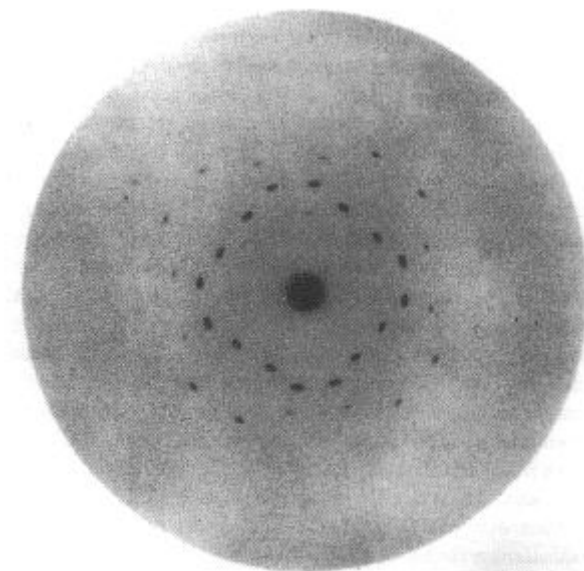
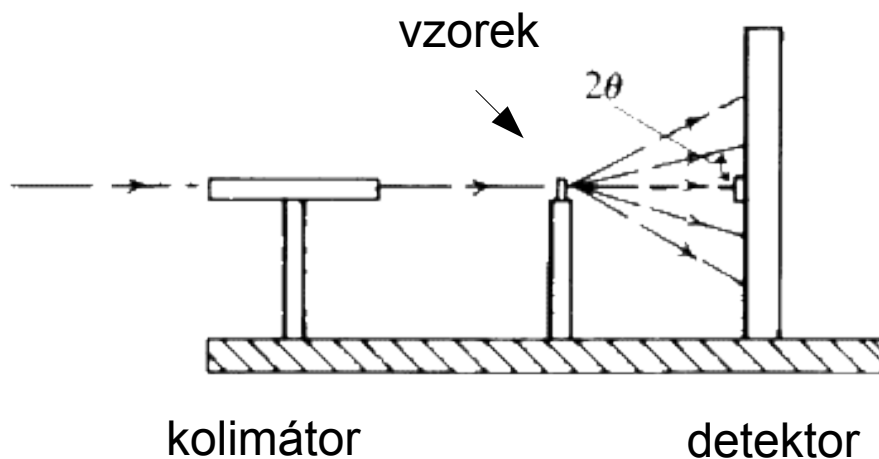
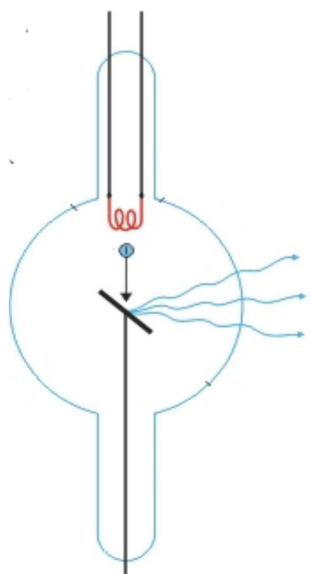




Difrakční experimenty

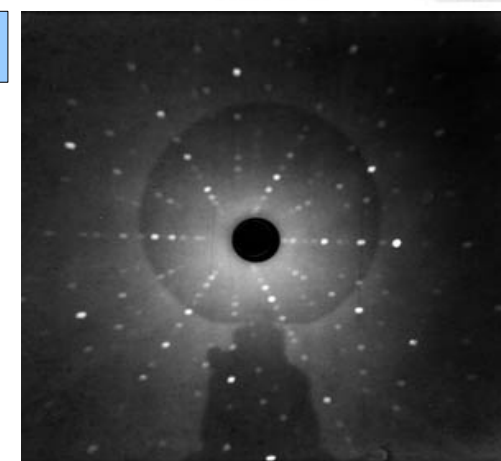
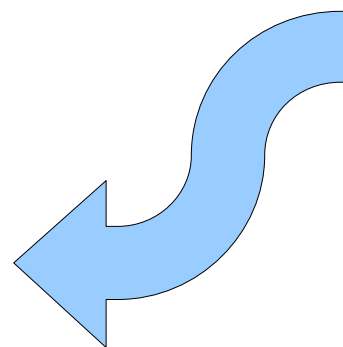
Laueho metoda

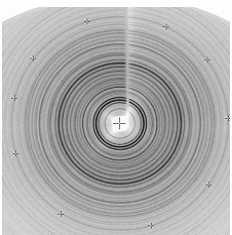
bílé rtg.záření, monokrystalový vzorek



symetrické uspořádání difrakčních stop

monochromatizace rtg.záření

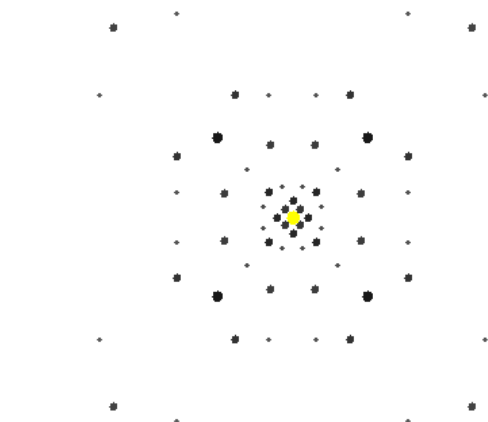
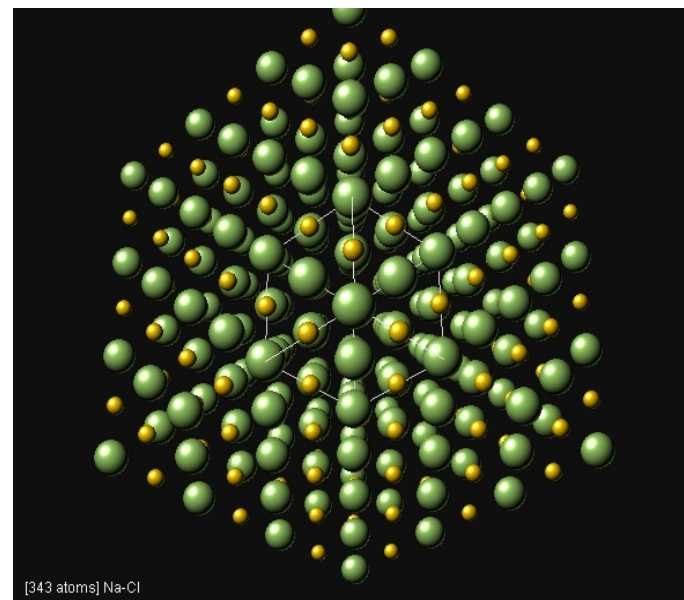
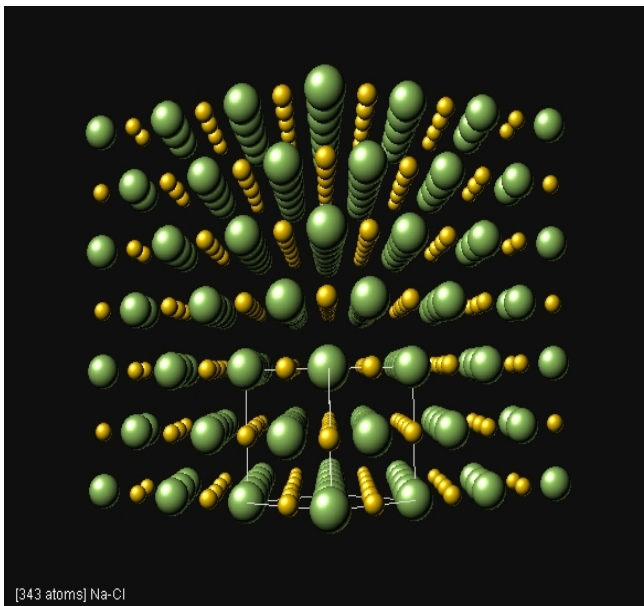
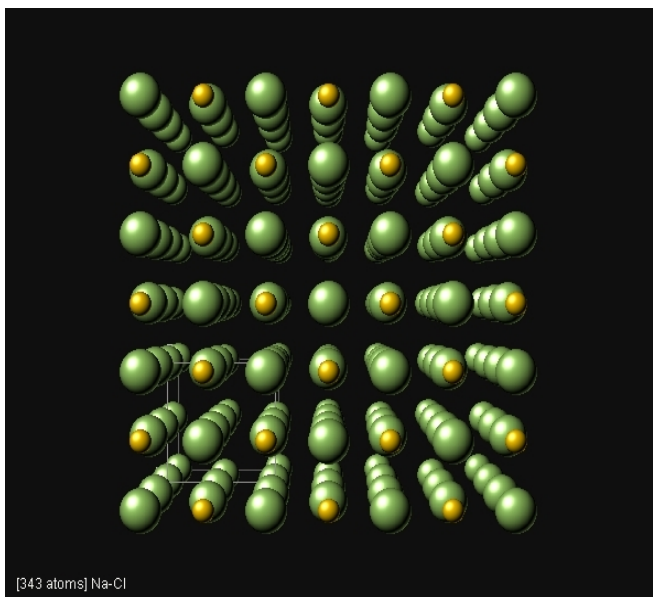




Difrakční experimenty

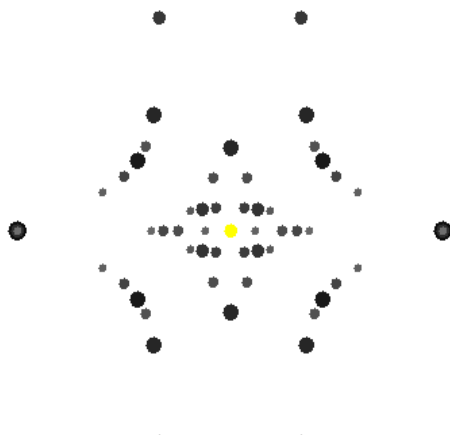
Laueho metoda

orientace krystalů



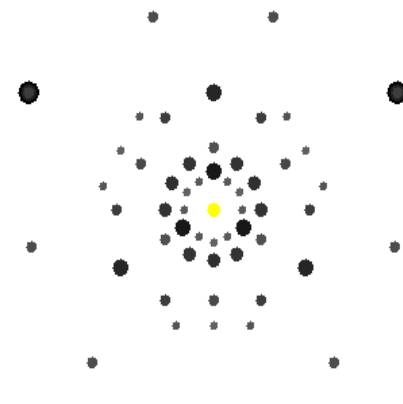
[128/683 refl.]

100



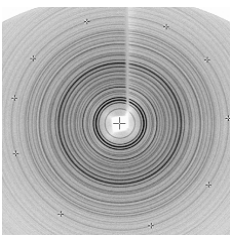
[120/683 refl.]

110



[120/683 refl.]

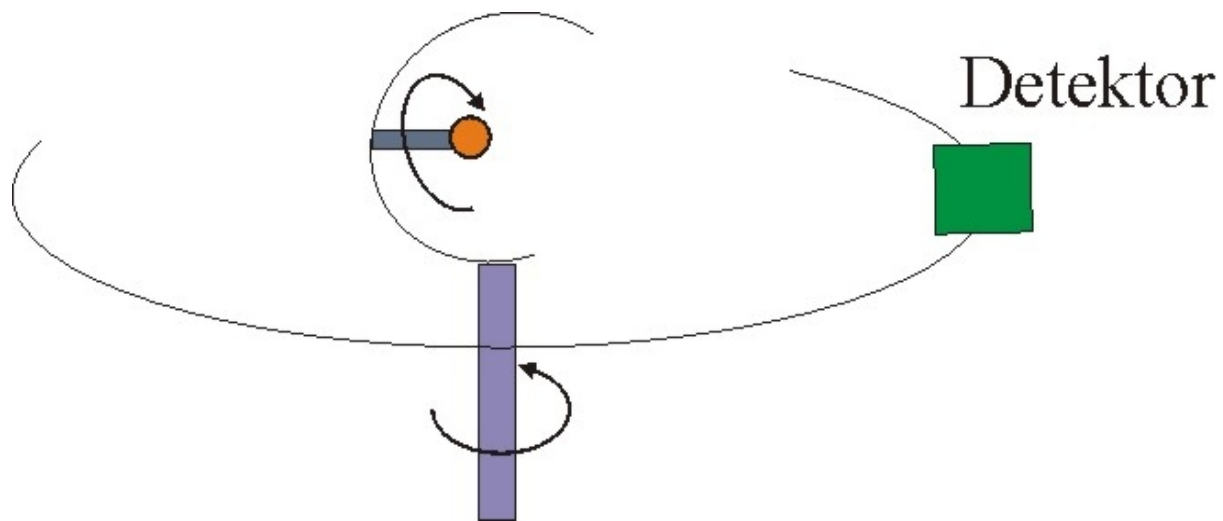
111



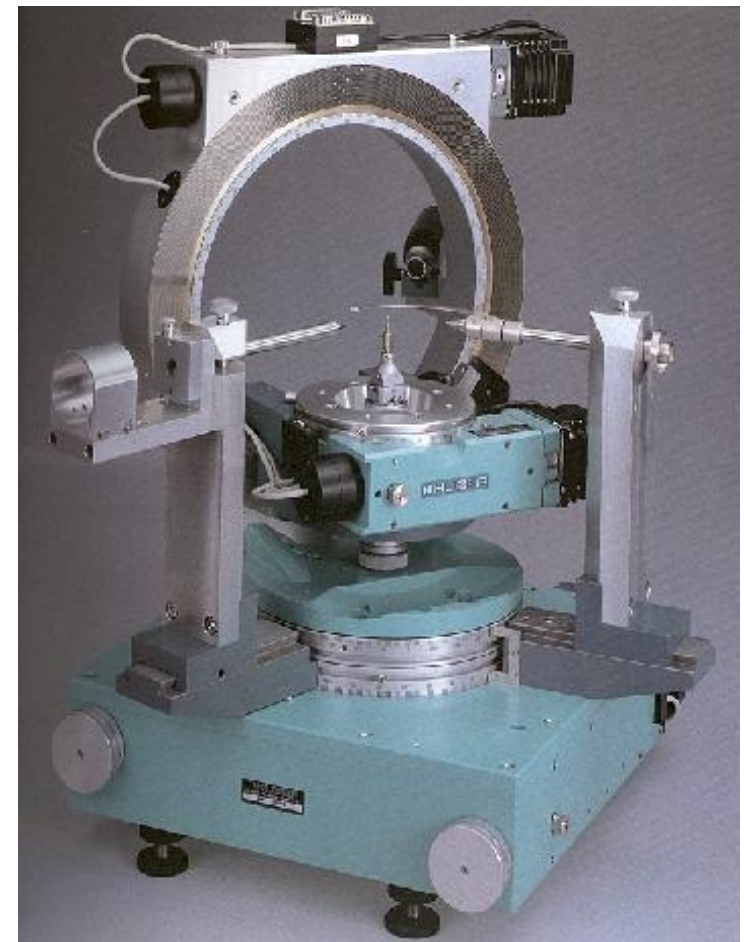
Difrakční experimenty

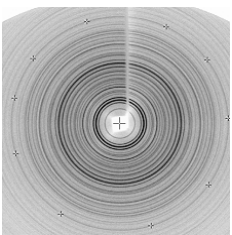
Difrakce na monokrystalu – monochromatické záření

potřeba otáčet/naklánět vzorek

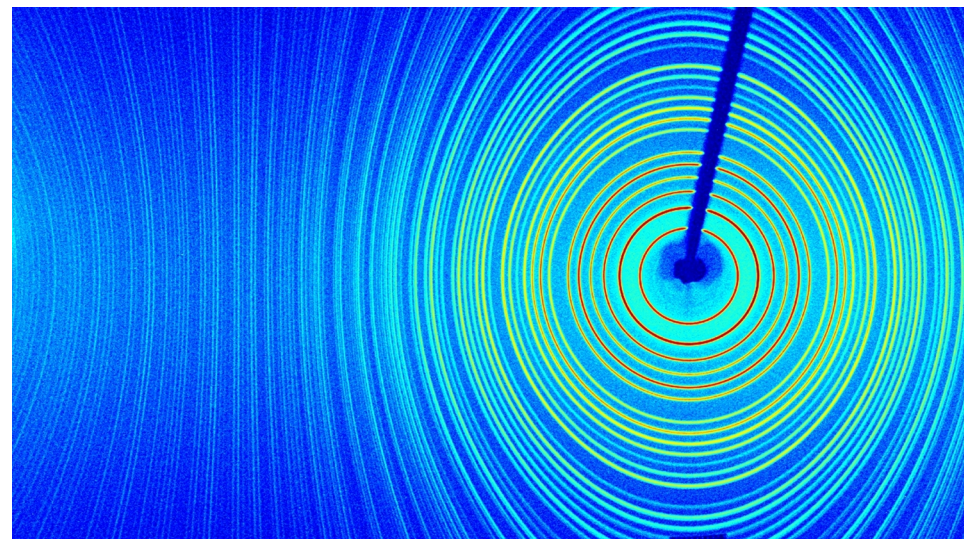
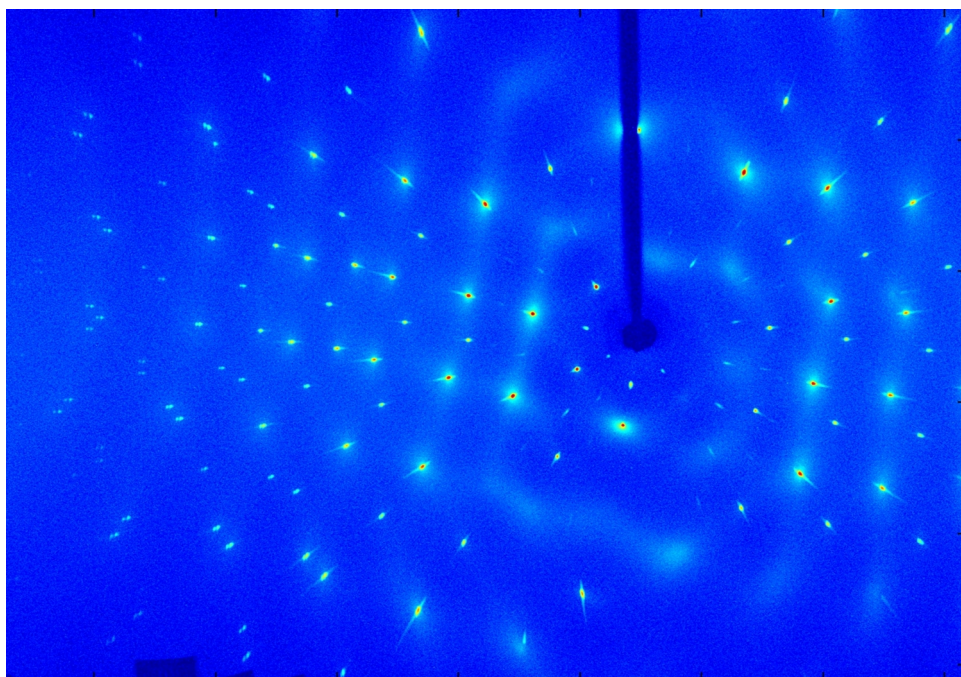


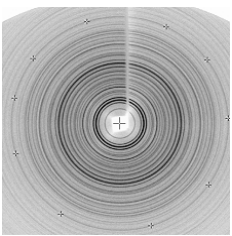
čtyřkruhový difraktometr





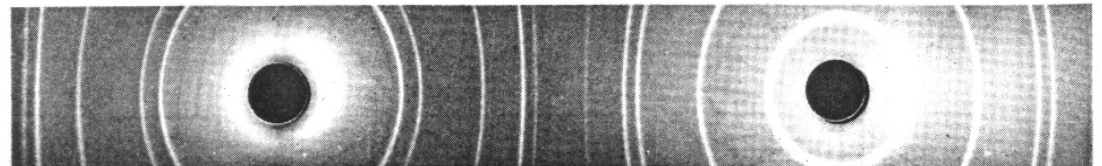
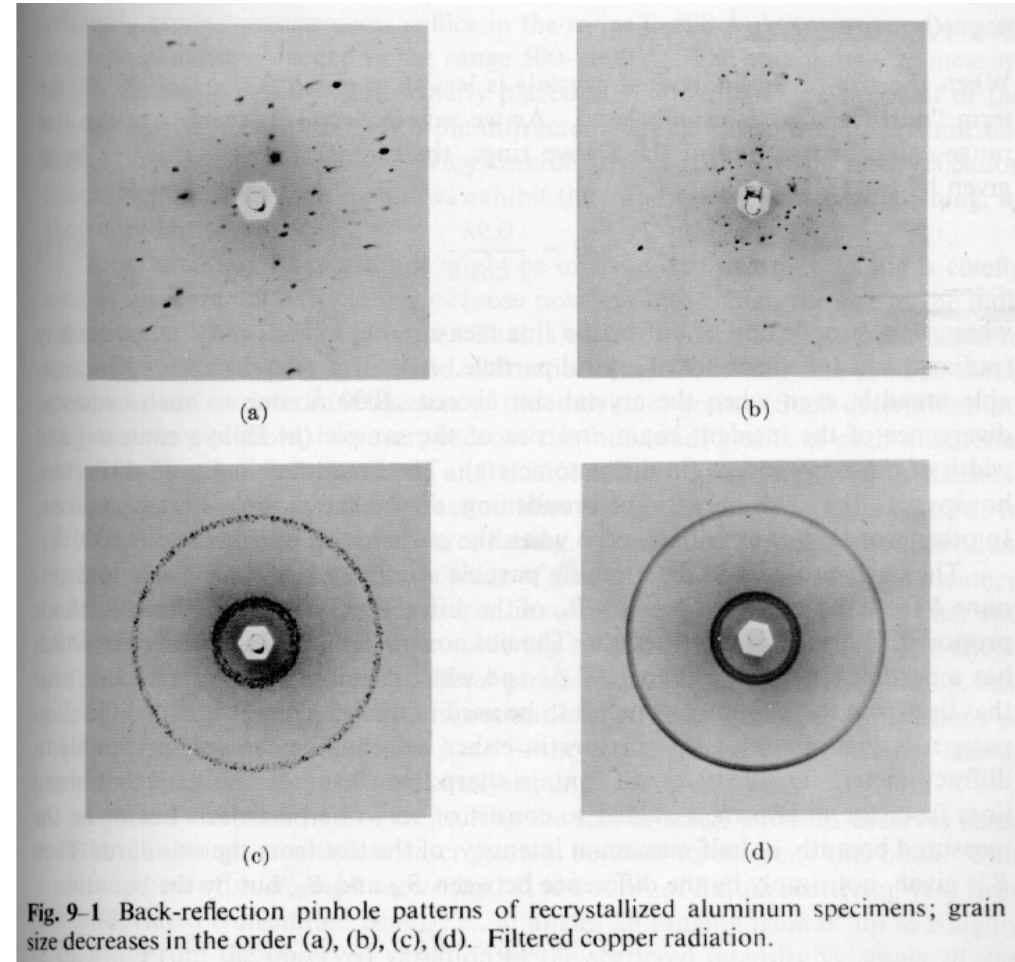
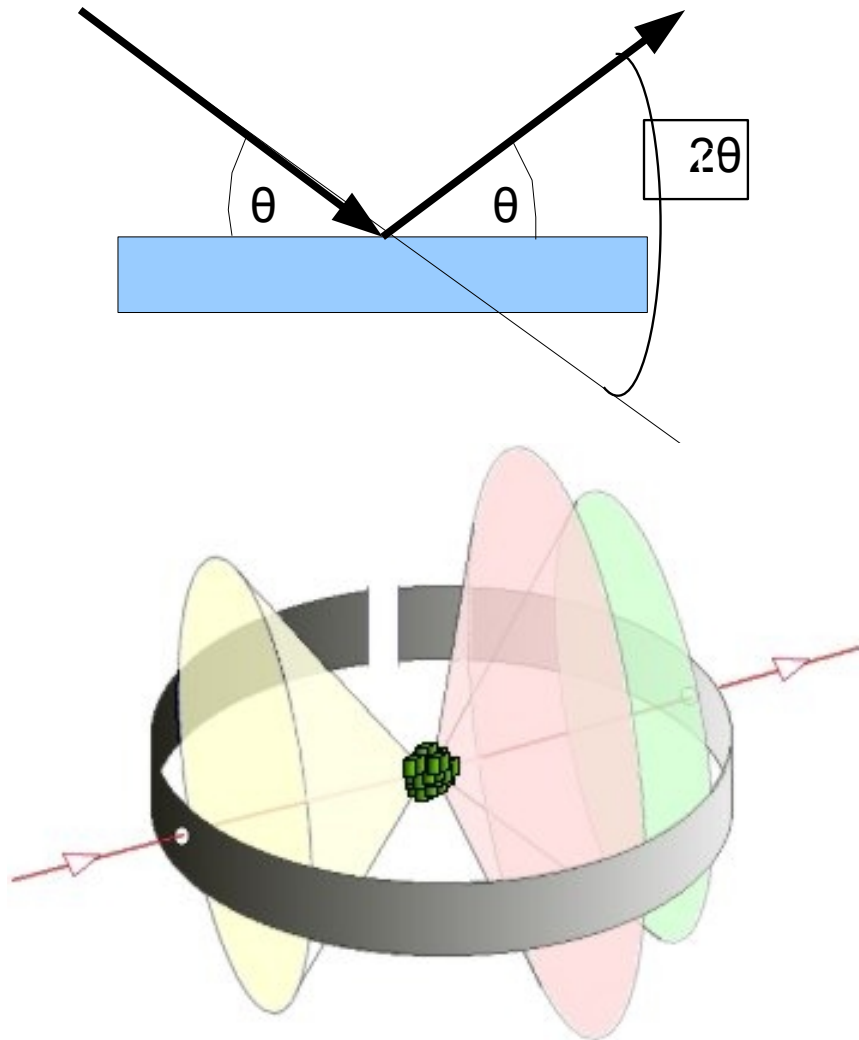
Difrakční experimenty

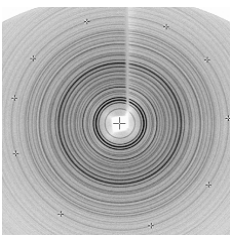




Difrakční experimenty

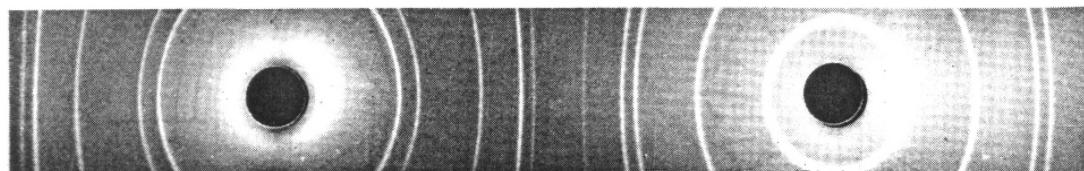
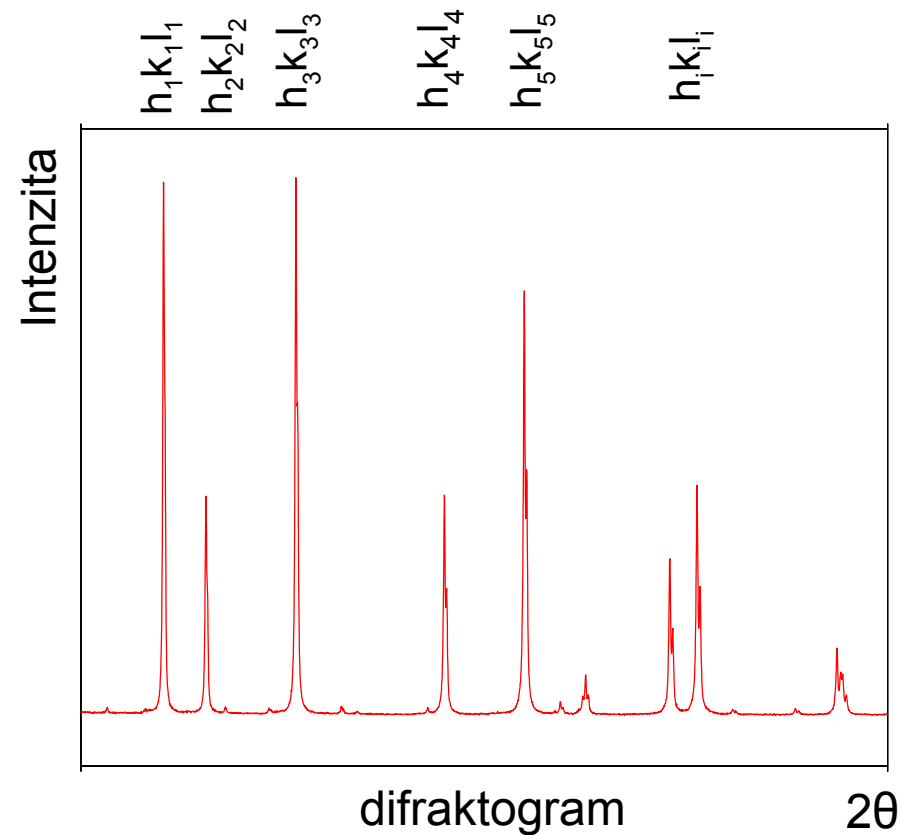
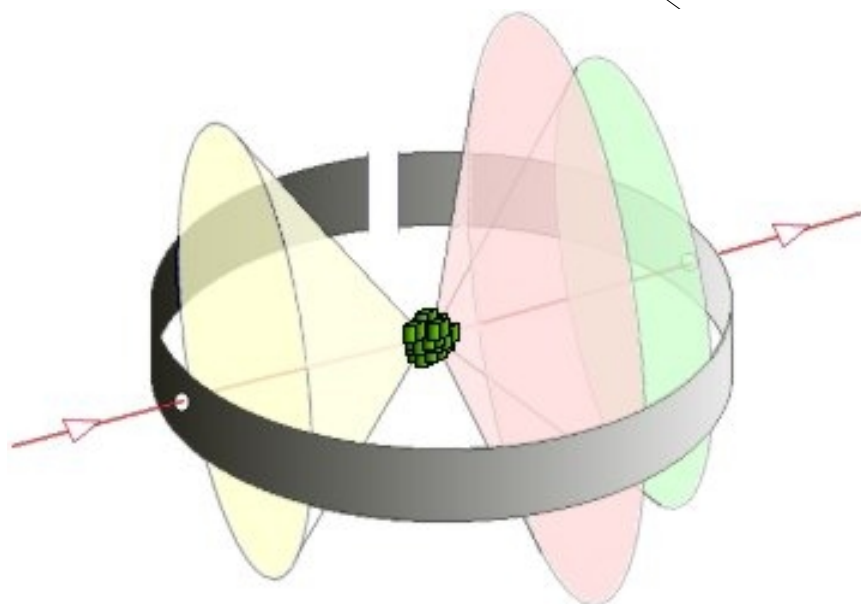
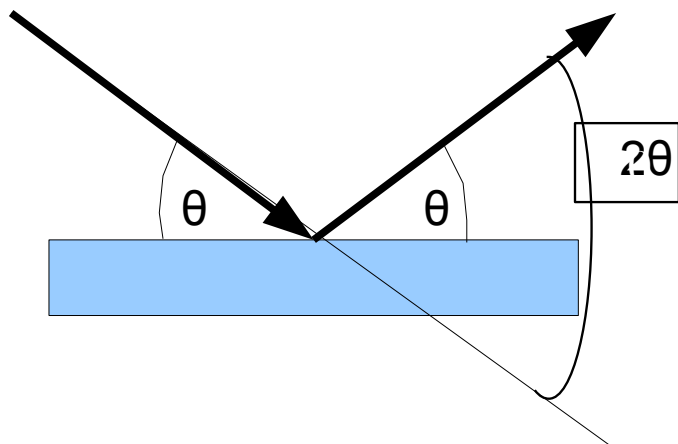
Prášková rtg. difrakce – monochromatické záření

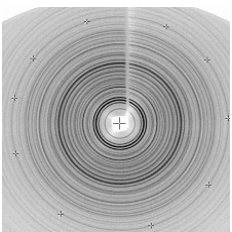




Difrakční experimenty

Prášková rtg. difrakce – monochromatické záření



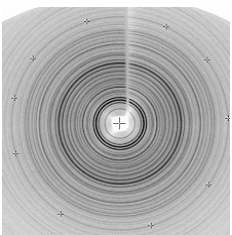


Difrakční experimenty

Prášková rtg. difrakce – monochromatické záření

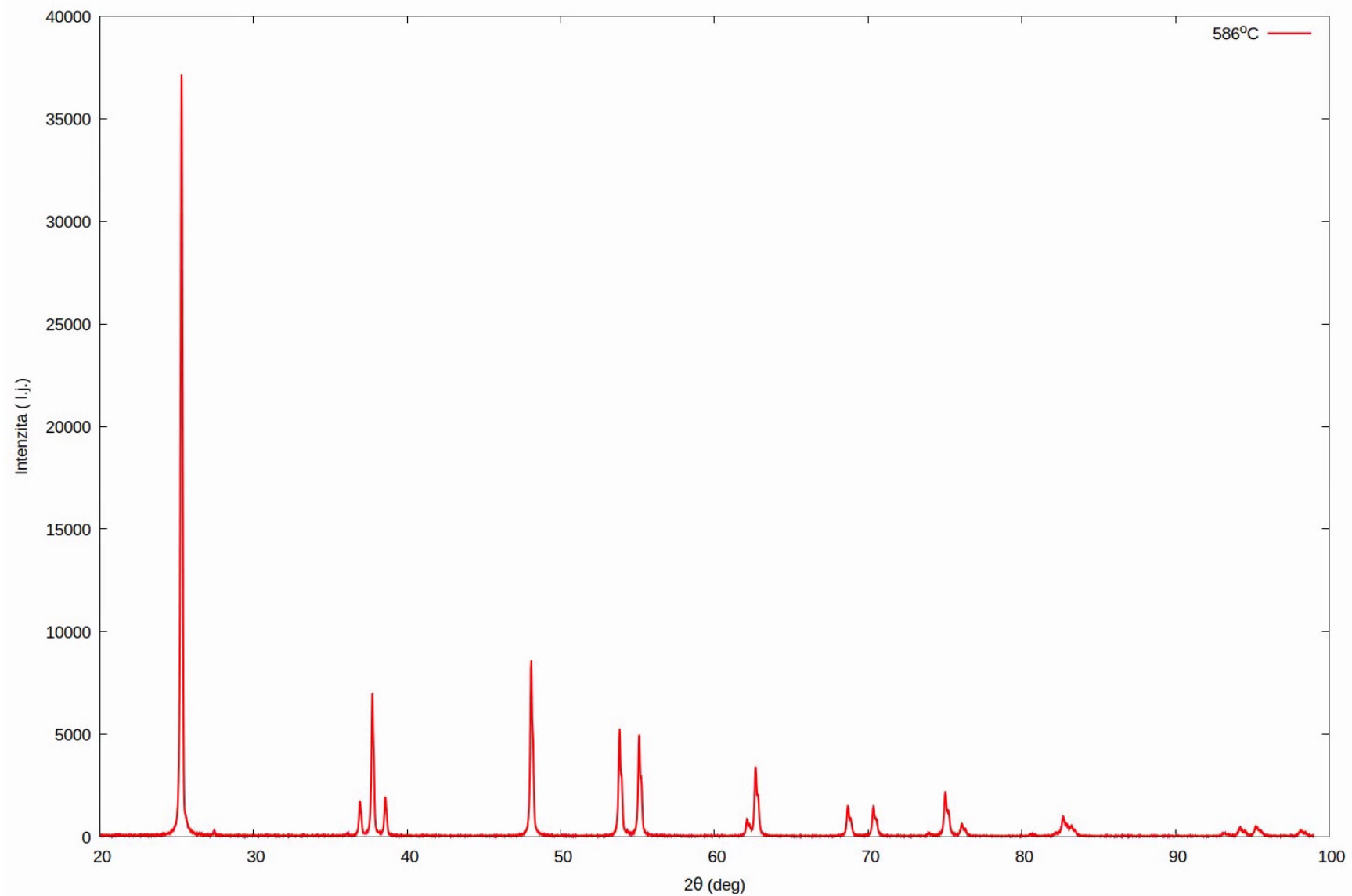
Prášková rtg. difrakce

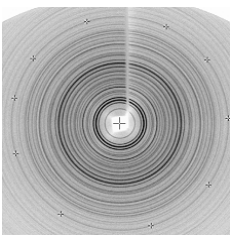
Braggova metoda



Difrakční experimenty

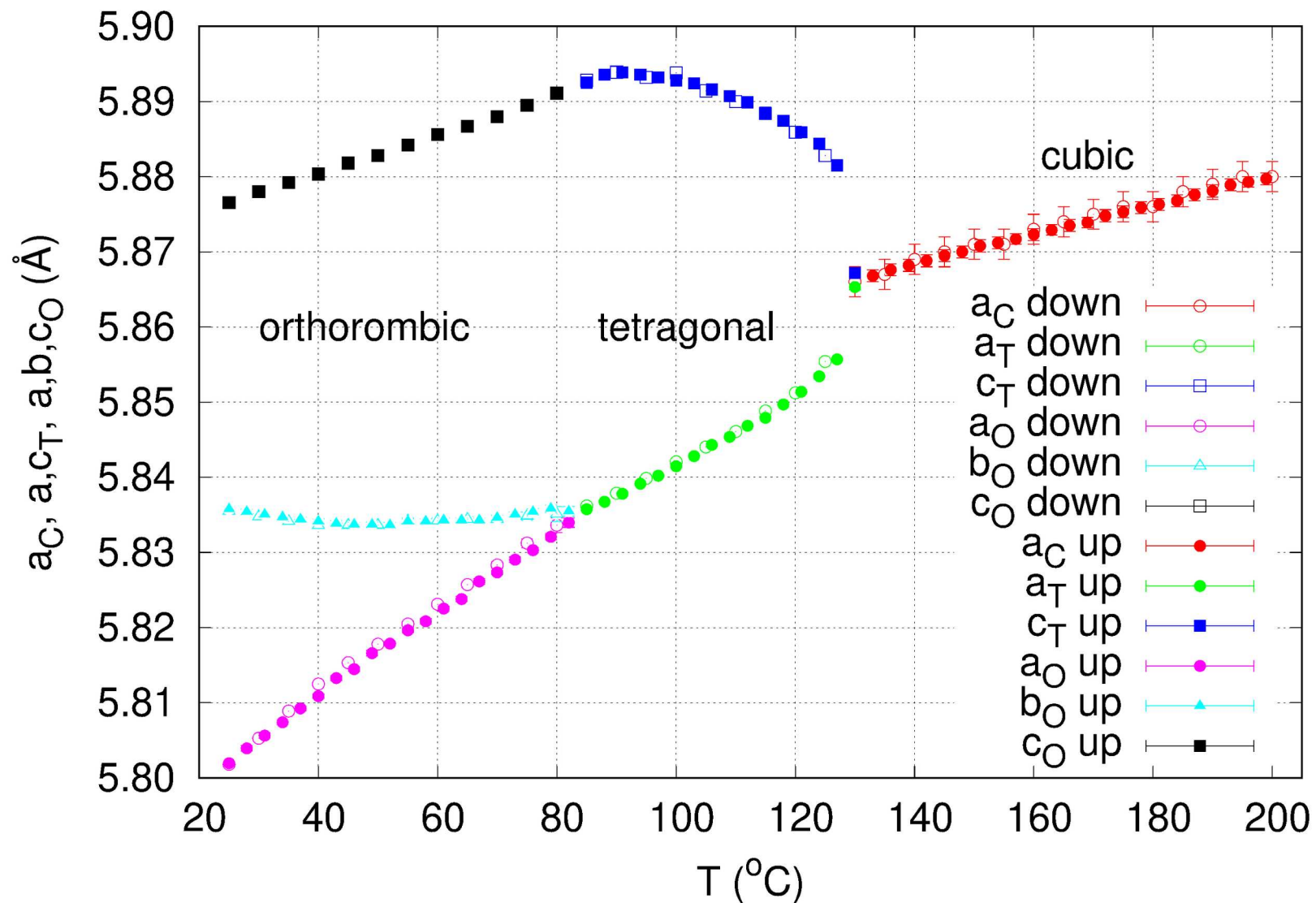
Prášková rtg. difrakce – monochromatické záření

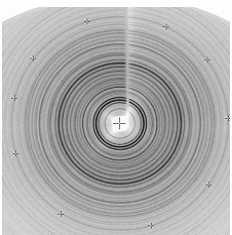




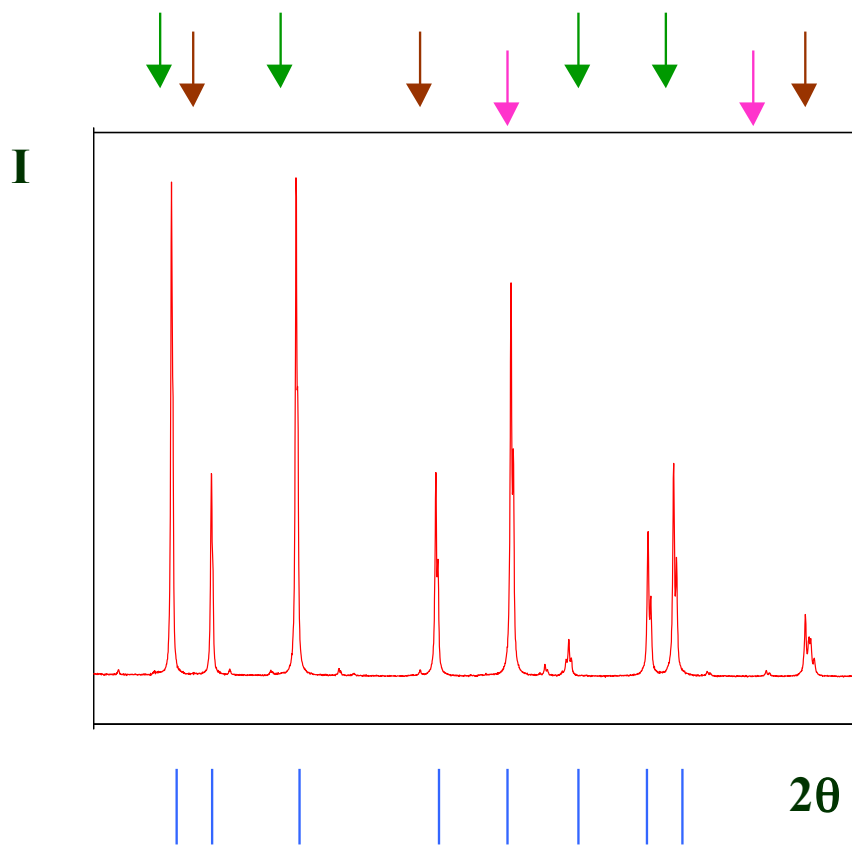
Difrakční experimenty

Prášková rtg. difrakce – monochromatické záření





Difrakce a krystalová struktura



Co lze zjistit z difrakčního záznamu

Polohy

geometrie krystalové mříže

poruchy krystalové mříže,
makroskopická napětí

kvalitativní fázová analýza

Intenzity

struktura krystalové mříže

ozářený objem vhodně
orientovaných krystalitů

přednostní orientace krystalitů

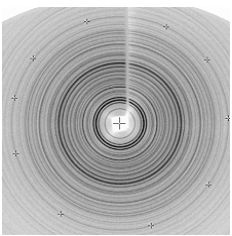
kvantitativní fázová analýza

Tvar maxim

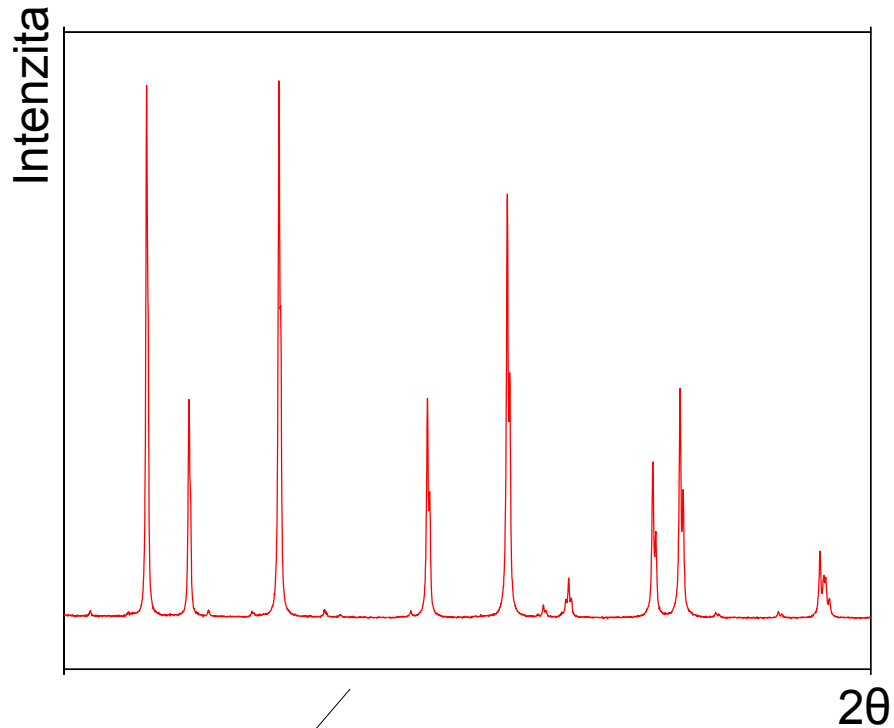
velikost difraktujících částic

poruchy krystalové mříže,
makroskopická napětí

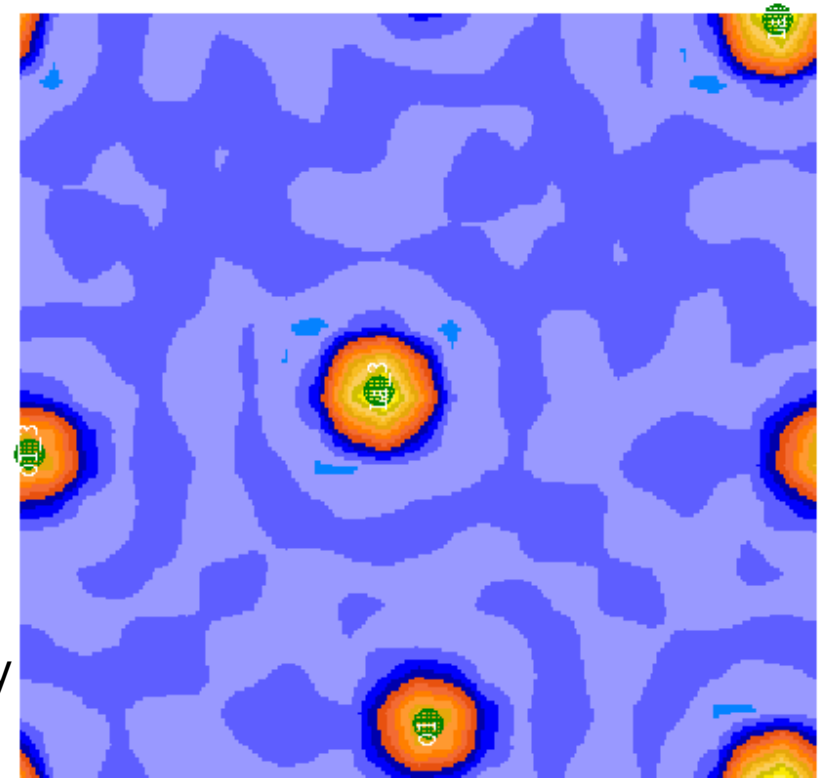
úplná informace o struktuře látky



Difrakce a krystalová struktura

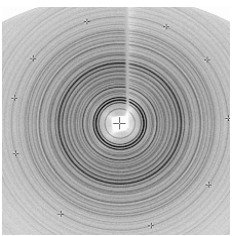


mapa elektronové hustoty



Intenzita \sim Fourierova transformace elektronové hustoty

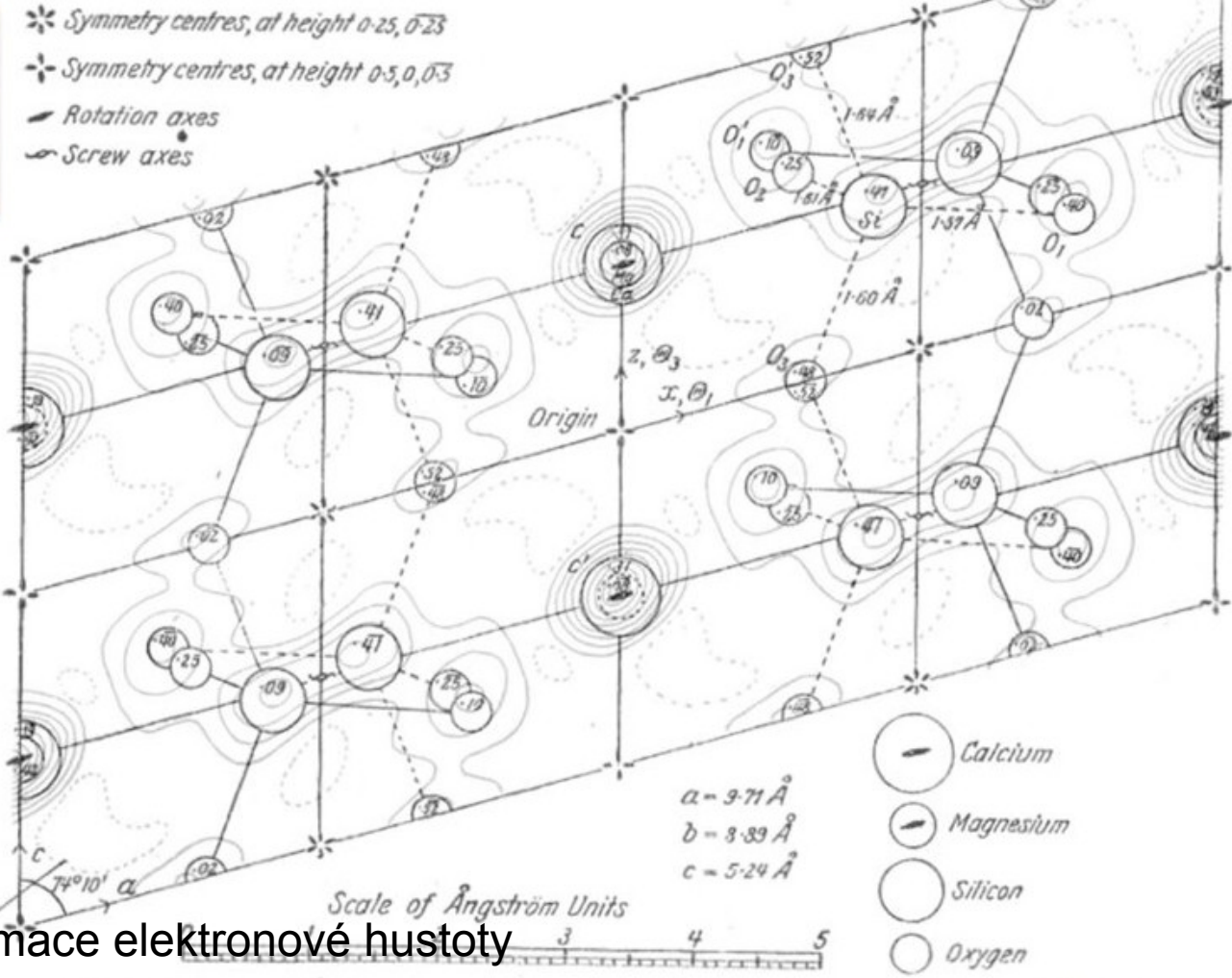
$$I \approx |F(\vec{q})|^2 = \sum_n \sum_m f_n^* f_m e^{-i\vec{q}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)}$$



Difrakce a krystalová struktura

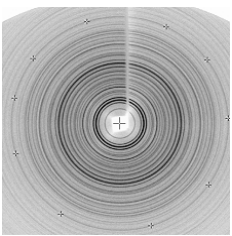


Diopside
CaMg(SiO₃)₂

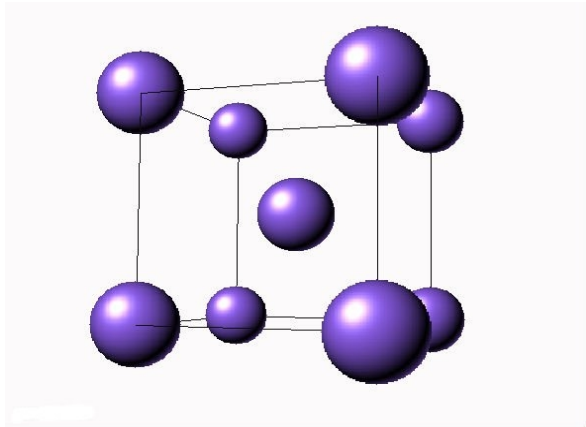


Intenzita ~ Fourierova transformace elektronové hustoty

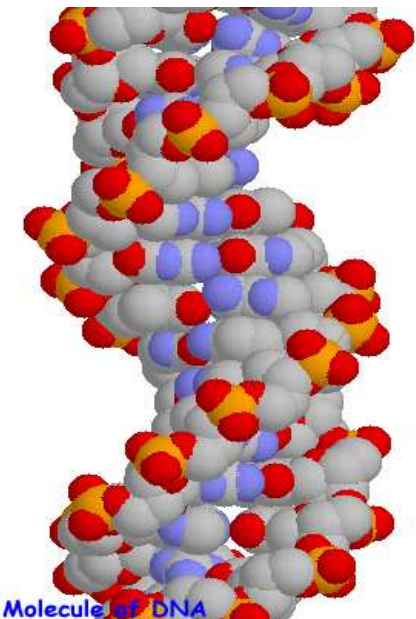
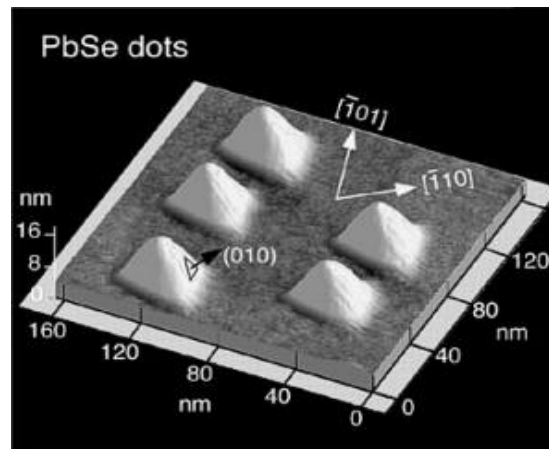
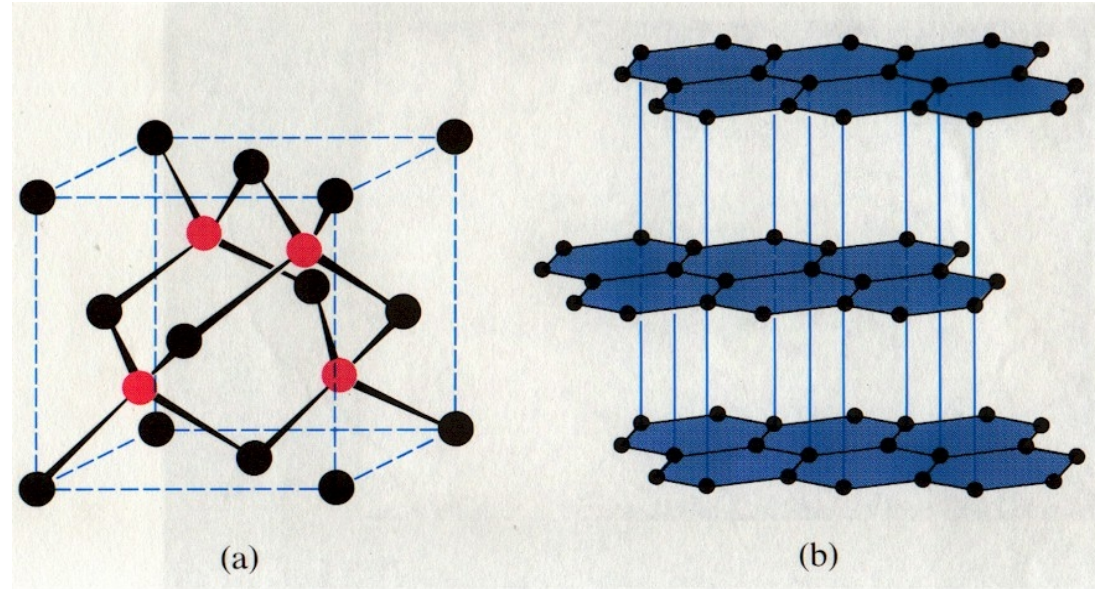
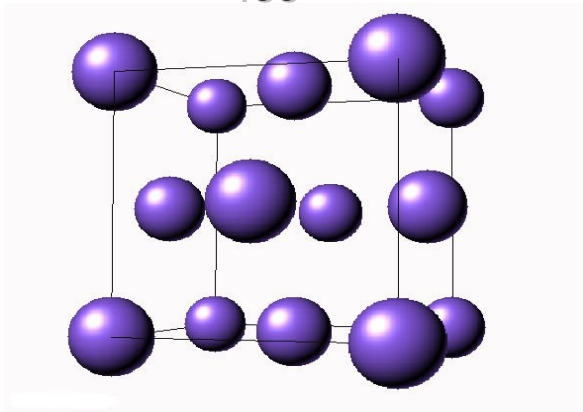
$$I \approx |F(\vec{q})|^2 = \sum_n \sum_m f_n^* f_m e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)}$$



Krystalová struktura

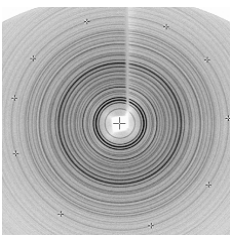


bcc
Fe
fcc



© Rothamsted Experimental Station, 1997, 1998

Molecule of DNA



Proč potřebuje znát strukturu?

- Biologie
- Chemie
- Fyzika
- Nové materiály

Materiál

- Mineralogie

Vznik, příprava, historie

Vlastnosti

Funkce

Struktura

