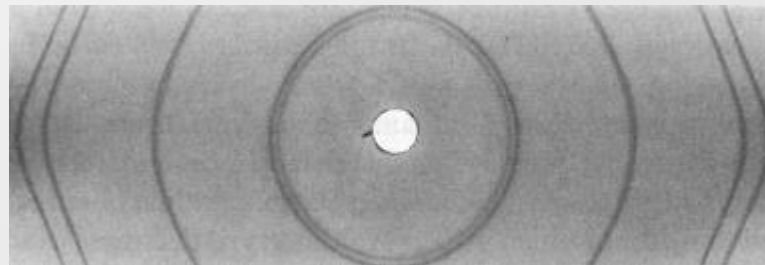
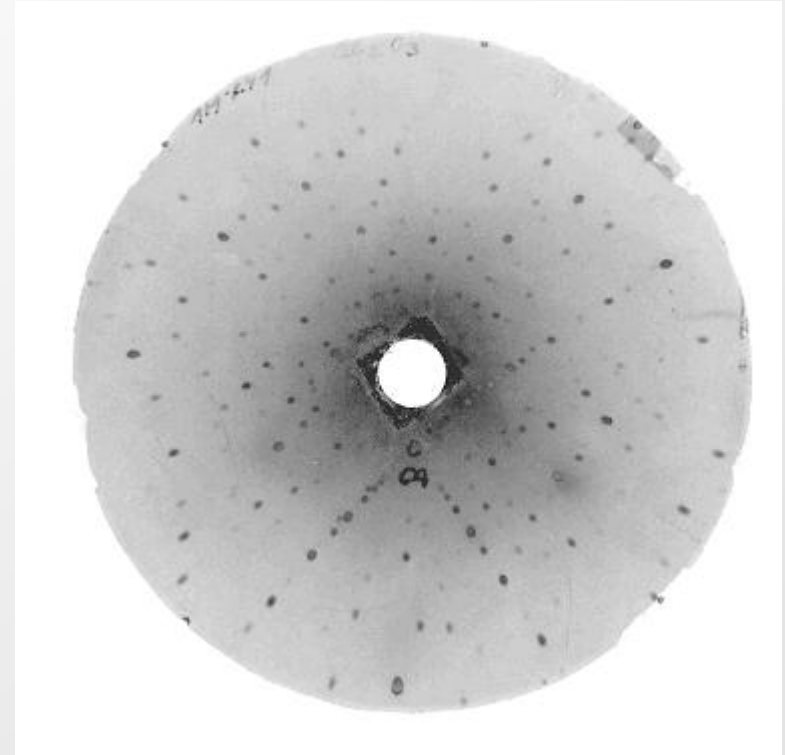
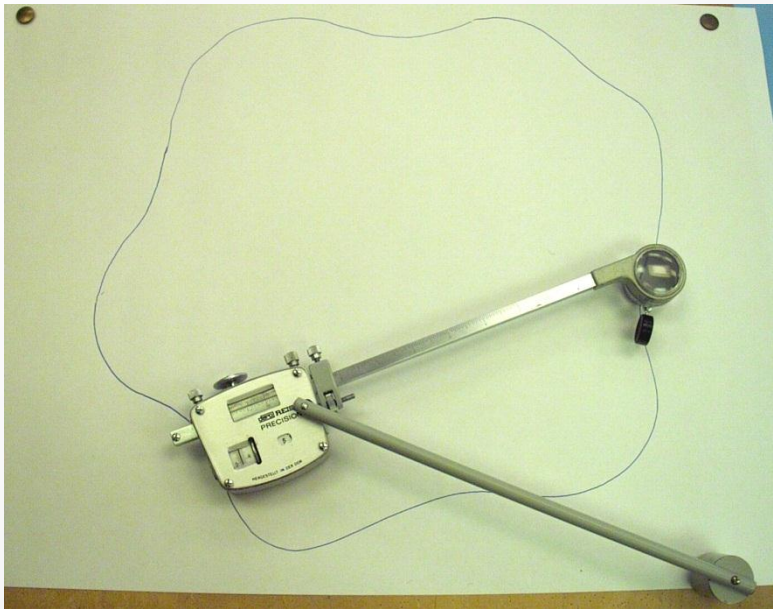




MASARYKOVA UNIVERZITA

Mřížkové parametry a chvála nomogramů

Podzim – rok 1966



Měření mřížkových parametrů, zpracování dat, a nejen to

Něco málo

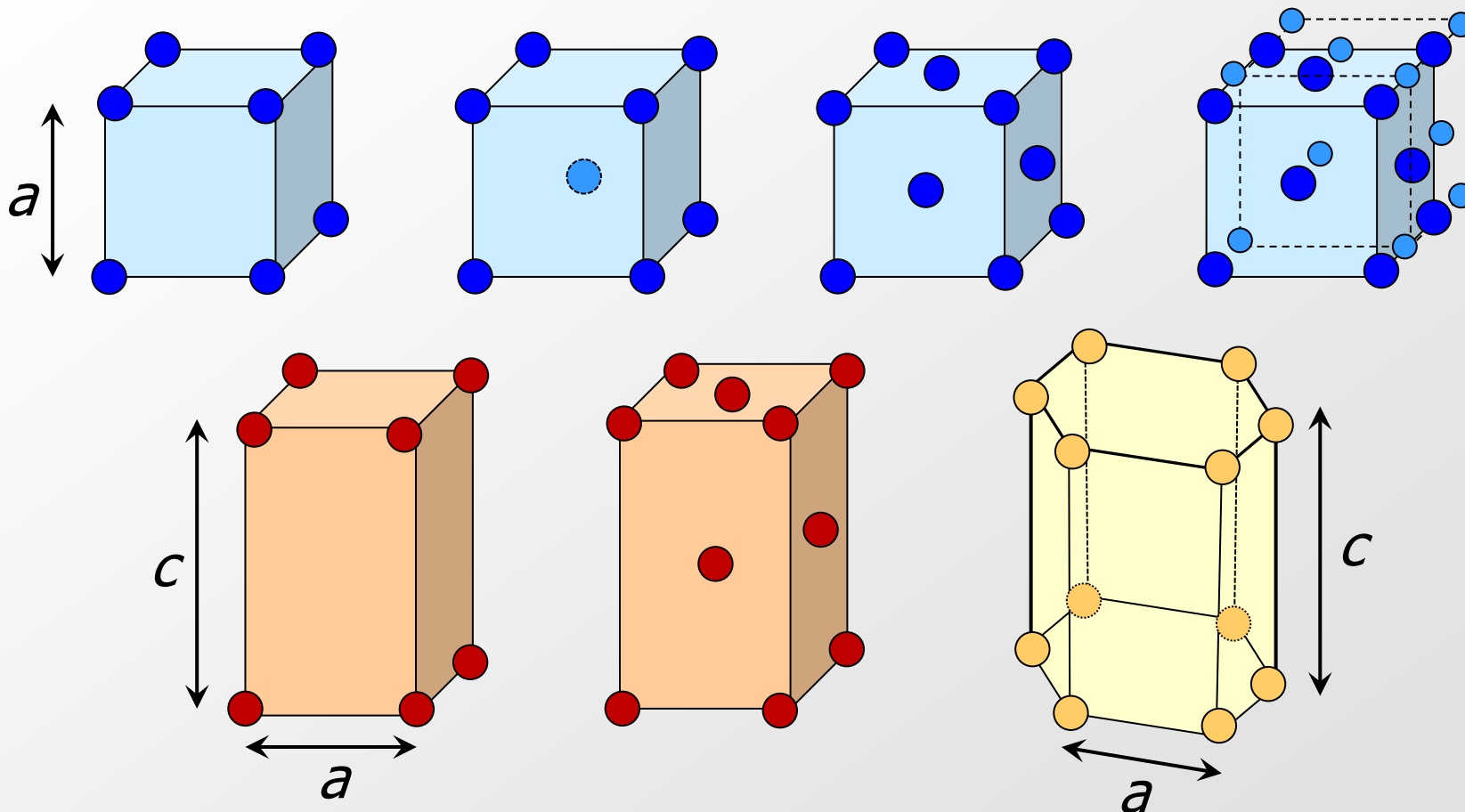


z rentgenové

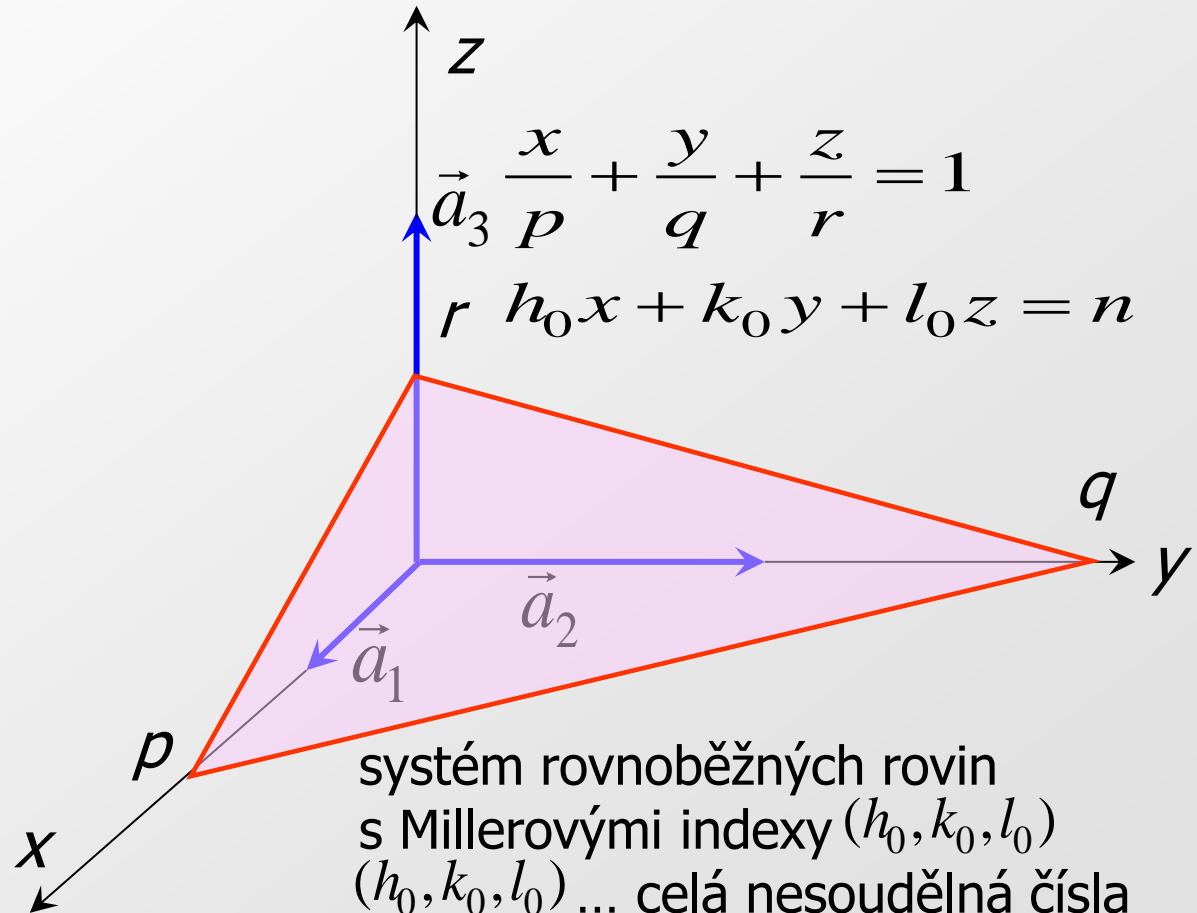
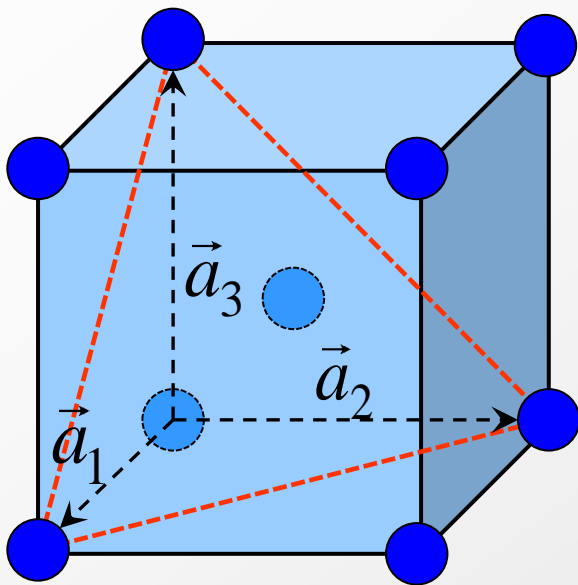


difraktografie

Mřížkové parametry



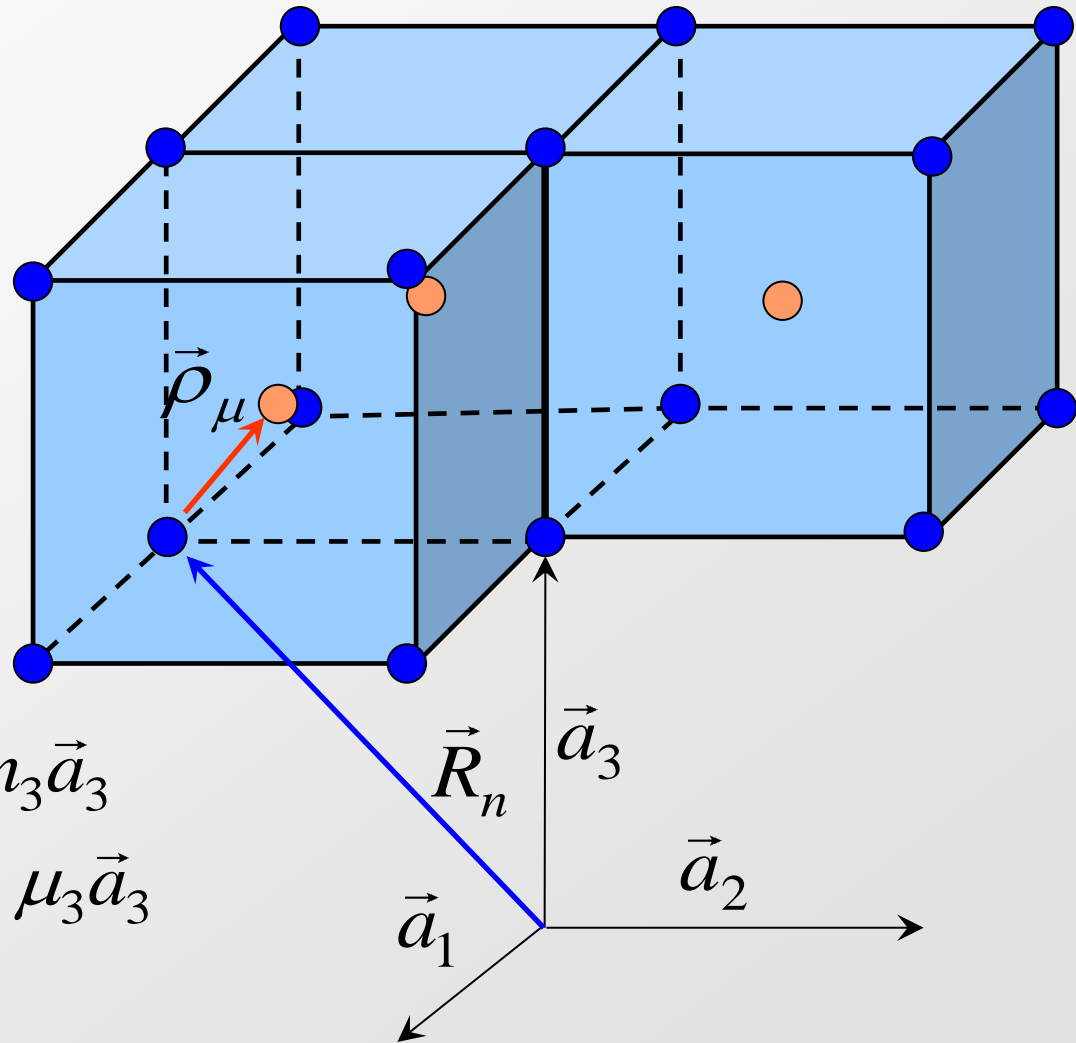
Mřížkové roviny a Millerovy indexy



Popis krystalu

$$n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$$

$$\mu_1, \mu_2, \mu_3 \in \mathbb{Q}$$



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

$$\vec{\rho}_\mu = \mu_1 \vec{a}_1 + \mu_2 \vec{a}_2 + \mu_3 \vec{a}_3$$

Difrakce a Laueovy rovnice

$$E = E_0 \sum_{n_i=0}^{N_i-1} \sum_{\mu=1}^{\sigma} f_{\mu} \exp[-i(\vec{k}' - \vec{k})(n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 + \rho_{\mu})]$$

$$E = E_0 F(\vec{k}' - \vec{k}) \prod_{i=1,2,3} \frac{\sin \frac{N_i}{2} (\vec{k}' - \vec{k}) \vec{a}_i}{\sin \frac{1}{2} (\vec{k}' - \vec{k}) \vec{a}_i}, \quad I = I_0 |F|^2 G$$

$$G = G_1 G_2 G_3 \dots \text{geometrický faktor} \dots G_i = \frac{\sin^2 \frac{N_i}{2} (\vec{k}' - \vec{k}) \vec{a}_i}{\sin^2 \frac{1}{2} (\vec{k}' - \vec{k}) \vec{a}_i}$$

difrakční maxima ... Laueovy rovnice ... Laueovy indexy (h, k, l)

$$\frac{1}{2} (\vec{k}' - \vec{k}) \vec{a}_1 = h\pi, \quad \frac{1}{2} (\vec{k}' - \vec{k}) \vec{a}_2 = k\pi, \quad \frac{1}{2} (\vec{k}' - \vec{k}) \vec{a}_3 = l\pi, \quad h, k, l \in \mathbb{Z}$$

Strukturní faktor

strukturní faktor v difrakčních maximech - vyhasínání maxim

$$\vec{k}' - \vec{k} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \dots \text{difrakční maximum, } \vec{b}_i = \varepsilon_{ijk} (\vec{a}_j \times \vec{a}_k) V^{-1}$$

$$F_{hkl} = \sum_{\mu=1}^{\sigma} f_{\mu} \exp[i(h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3)(\mu_1\vec{a}_1 + \mu_2\vec{a}_2 + \mu_3\vec{a}_3)]$$

$$F_{hkl} = \sum_{\mu=1}^{\sigma} f_{\mu} \exp[2\pi i(h\mu_1 + k\mu_2 + l\mu_3)]$$

$$F_{hkl}(\text{BCC}) = f \{1 + \exp[2\pi i(h + k + l)]\} \dots h + k + l \text{ sudé}$$

$$F_{hkl}(\text{FCC}) = f \{1 + \exp[2\pi i(h + k)] + \exp[2\pi i(h + l)] + \exp[2\pi i(k + l)]\}$$

h, k, l stejné parity

Reciproká mřížka a Braggova rovnice

reciproká mřížka a Laueovy rovnice

$$\vec{b}_i = \varepsilon_{ijk} \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{[\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3]}, \quad h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 = n(h_0\vec{b}_1 + k_0\vec{b}_2 + l_0\vec{b}_3) = \vec{b}_{hkl}$$

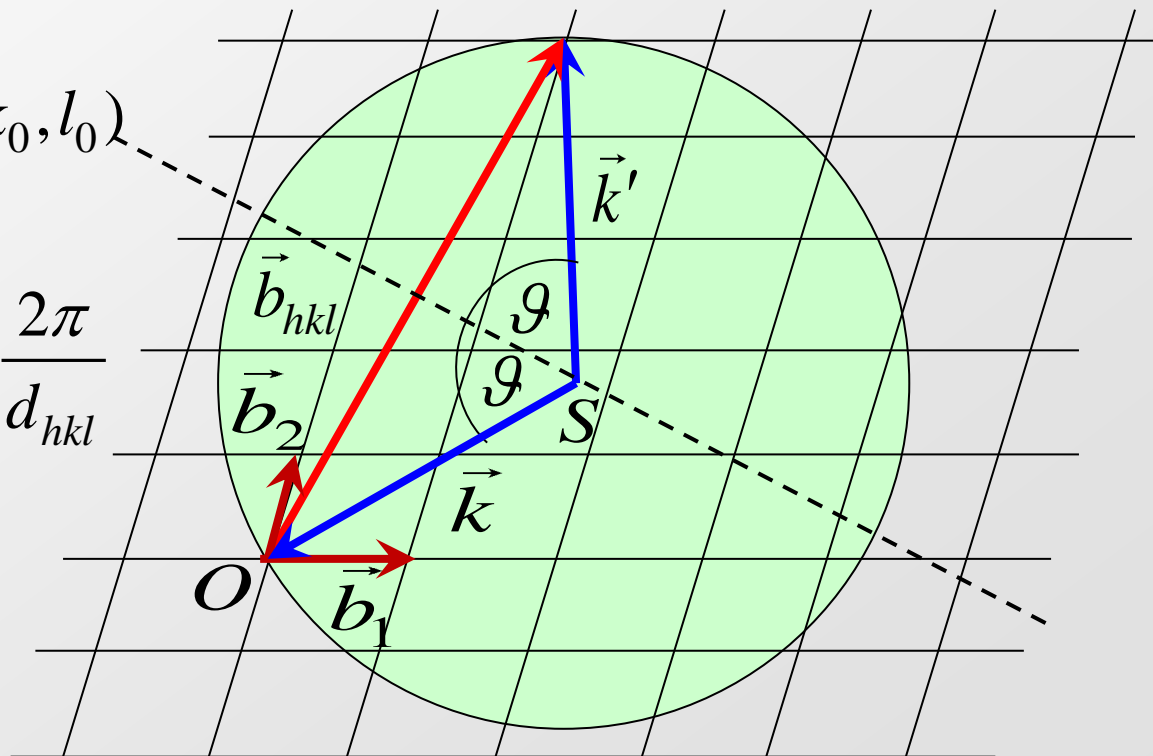
$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{b}_{hkl}, \quad \vec{b}_{hkl} \perp (h_0, k_0, l_0)$$

$$(h, k, l) = n(h_0, k_0, l_0)$$

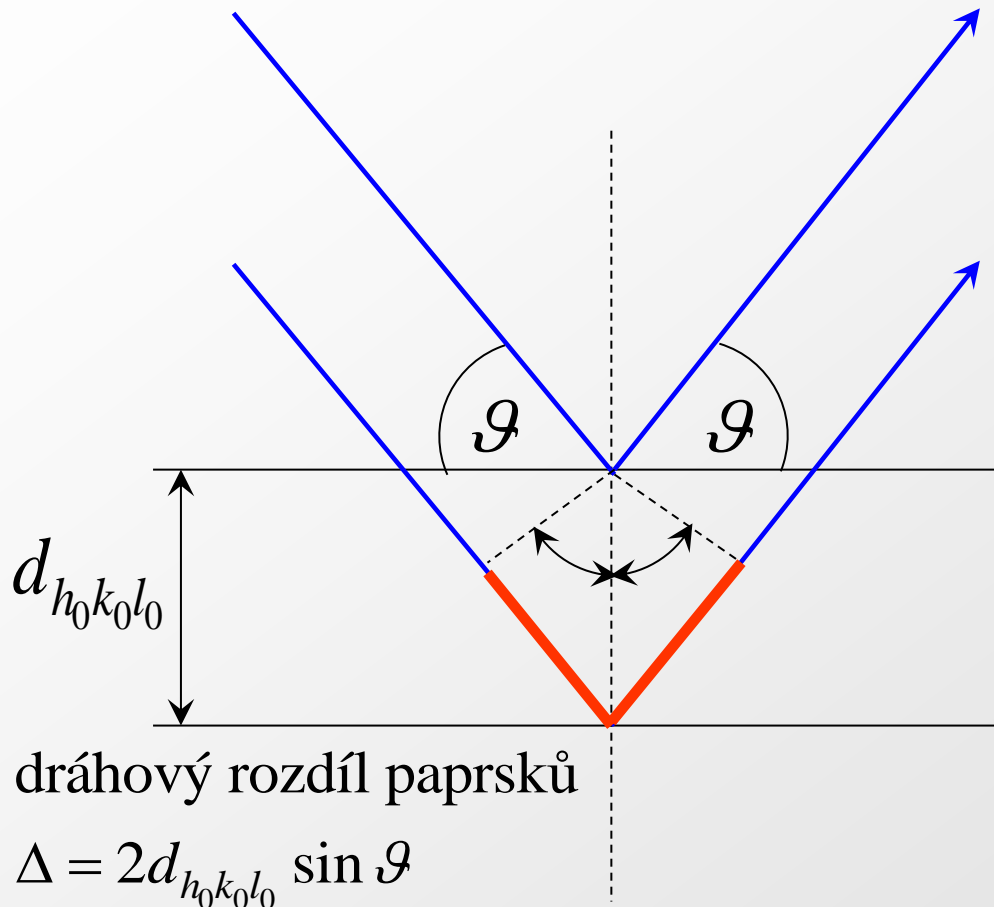
$$2k \sin \mathcal{G} = |\vec{b}_{hkl}|, \quad |\vec{b}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

Braggova rovnice

$$2d_{hkl} \sin \mathcal{G} = \lambda$$



Braggova rovnice a mřížkové roviny



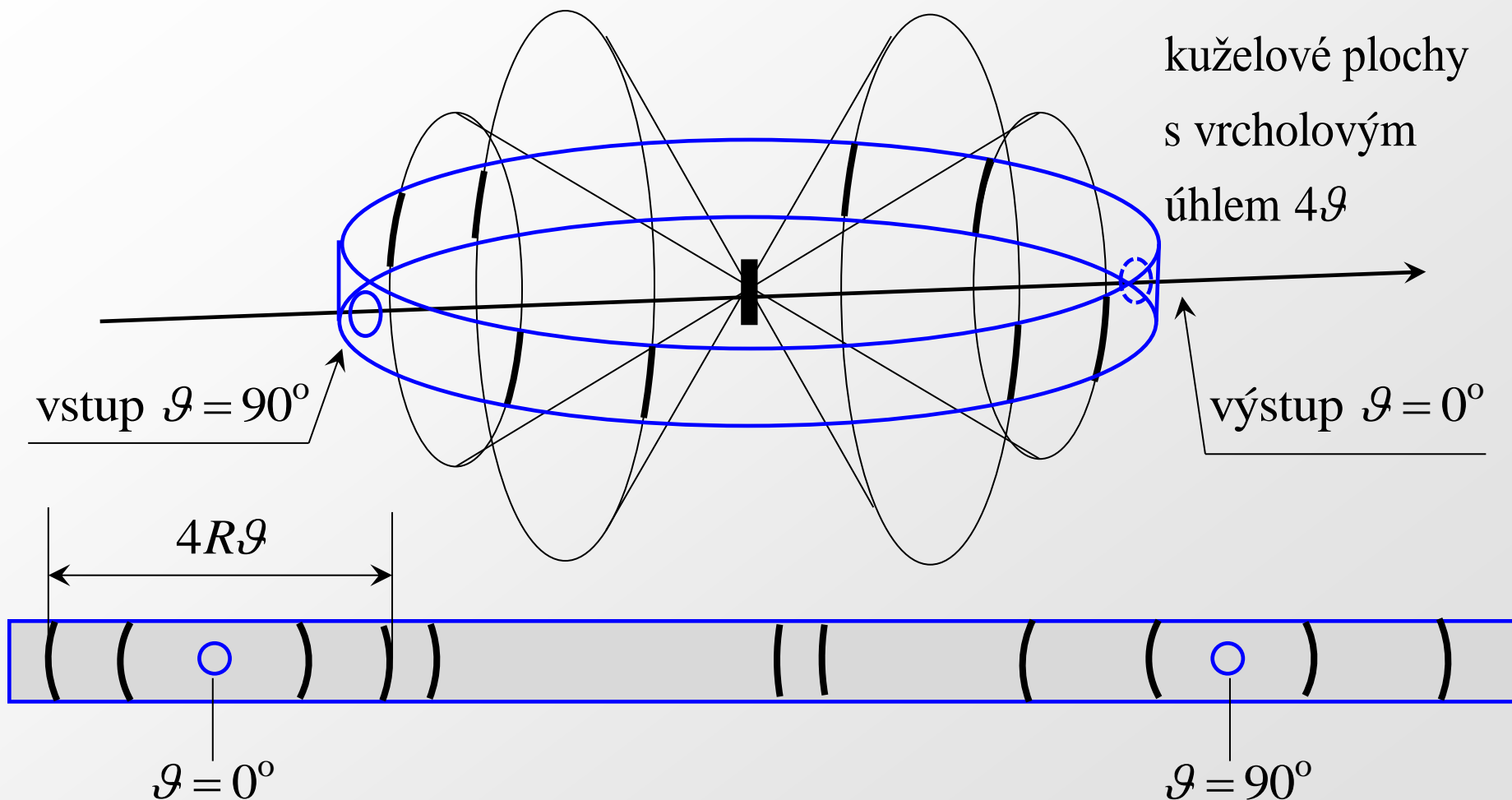
maxima ... $\Delta = n\lambda$

$$2d_{hkl} \sin \vartheta = \lambda, \quad d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{b}_{hkl}|}$$

$$d_{hkl}(C) = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

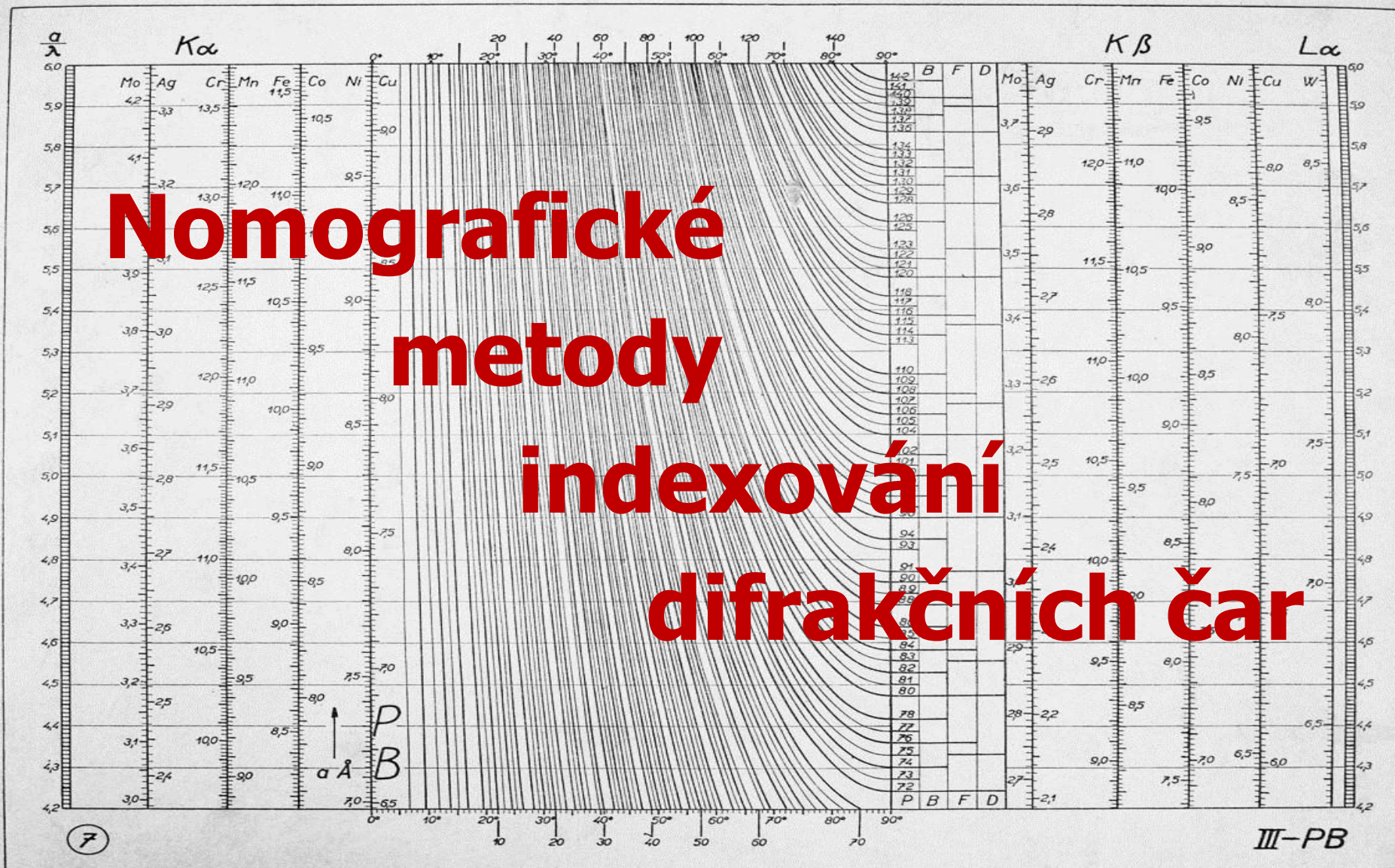
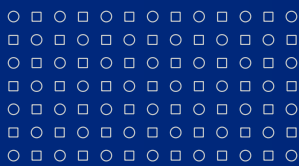
$$d_{hkl}(T) = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

Debyeova-Schererova metoda



Experiment šedesátých let





**Nomografické
metody
indexování
difrakčních čar**

7

III-PB

Co je to nomogram?

➤ **Co říká Wikipedie o nomogramu ...**

Nomogram je speciální graf, který umožňuje provádění výpočtů pomocí jednoduchých geometrických konstrukcí a čtením přímo v tomto grafu.

➤ **... a co o jeho dnešním významu**

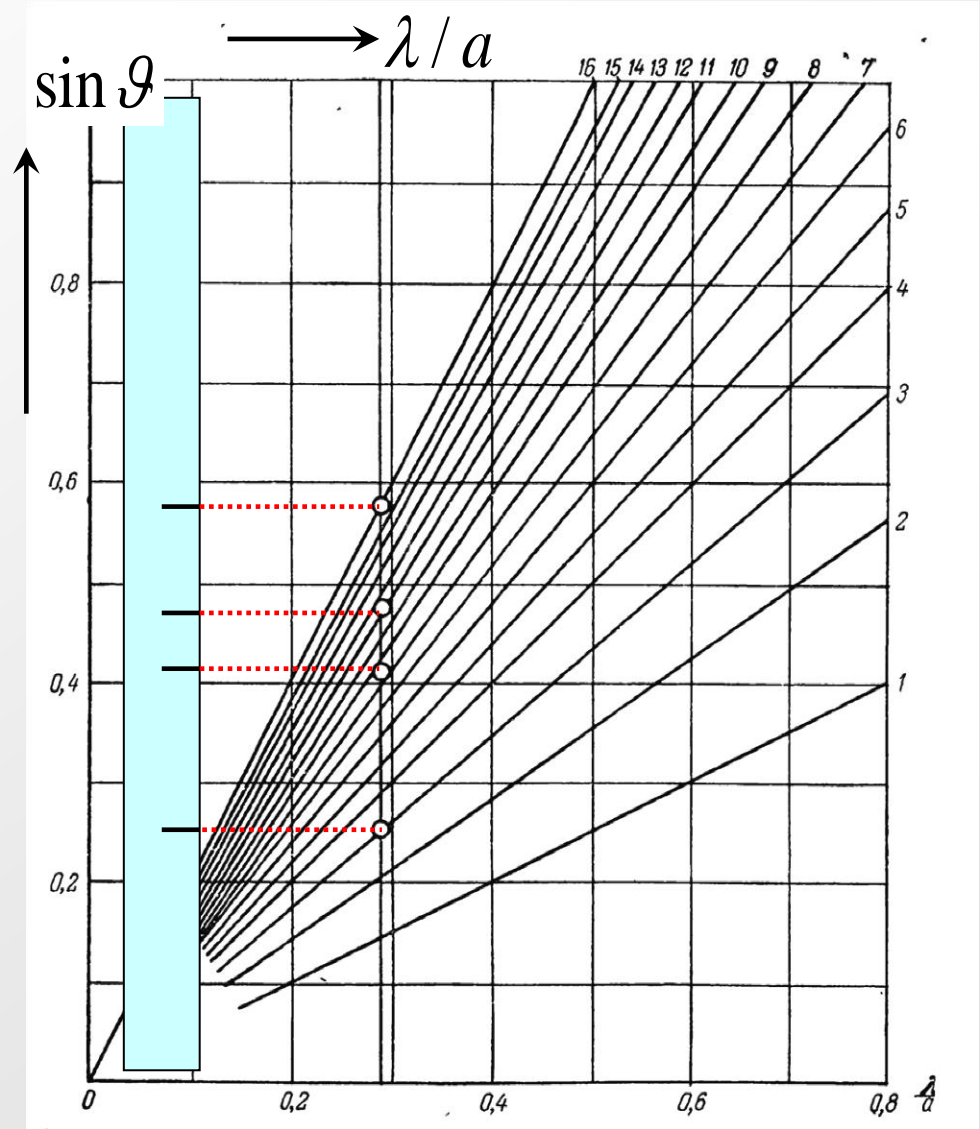
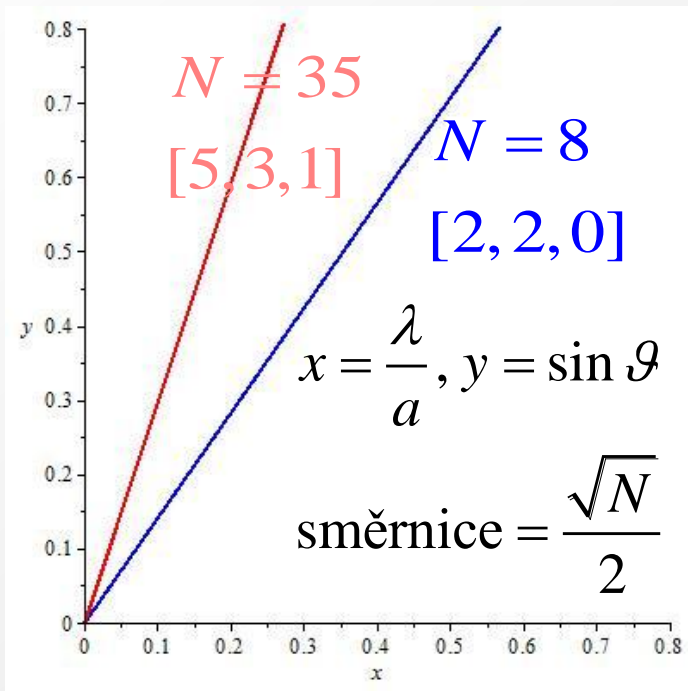
Tento způsob konstrukce výpočtů měl význam před zavedením výpočetní techniky, dnes je již jen historickou kuriozitou.

➤ <http://cs.wikipedia.org/wiki/Nomogram>

Kubické látky

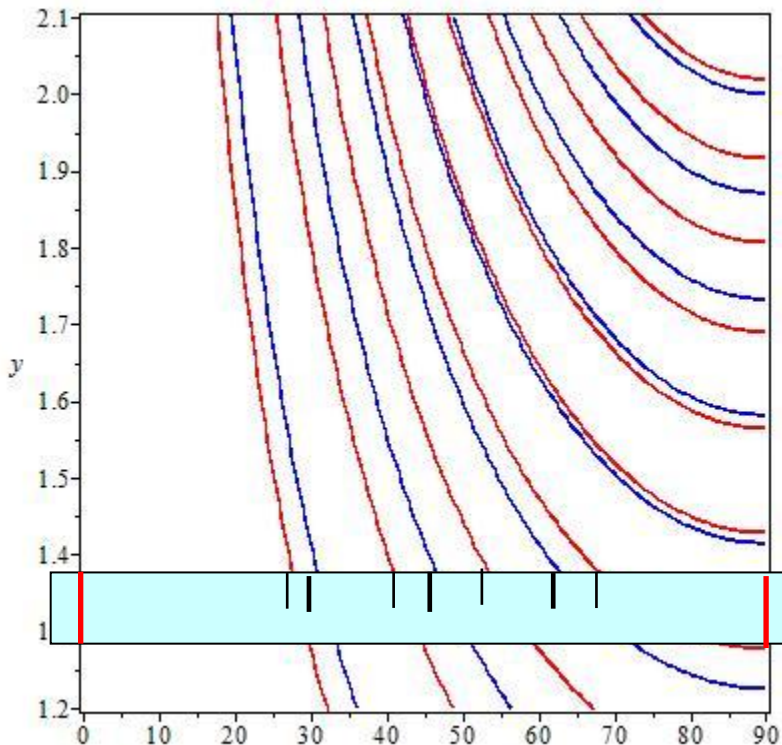
$$2a \sin \vartheta = \lambda \sqrt{N}, \quad N = h^2 + k^2 + l^2$$

$$\sin \vartheta = \left(\frac{\sqrt{N}}{2} \right) \frac{\lambda}{a}$$



Kubické látky MČ

$$\frac{a}{\lambda} = \frac{\sqrt{N}}{2 \sin \vartheta}, y_{\beta} = y_{\alpha} \frac{\lambda_{\beta}}{\lambda_{\alpha}}$$



$$x = 2R\vartheta$$

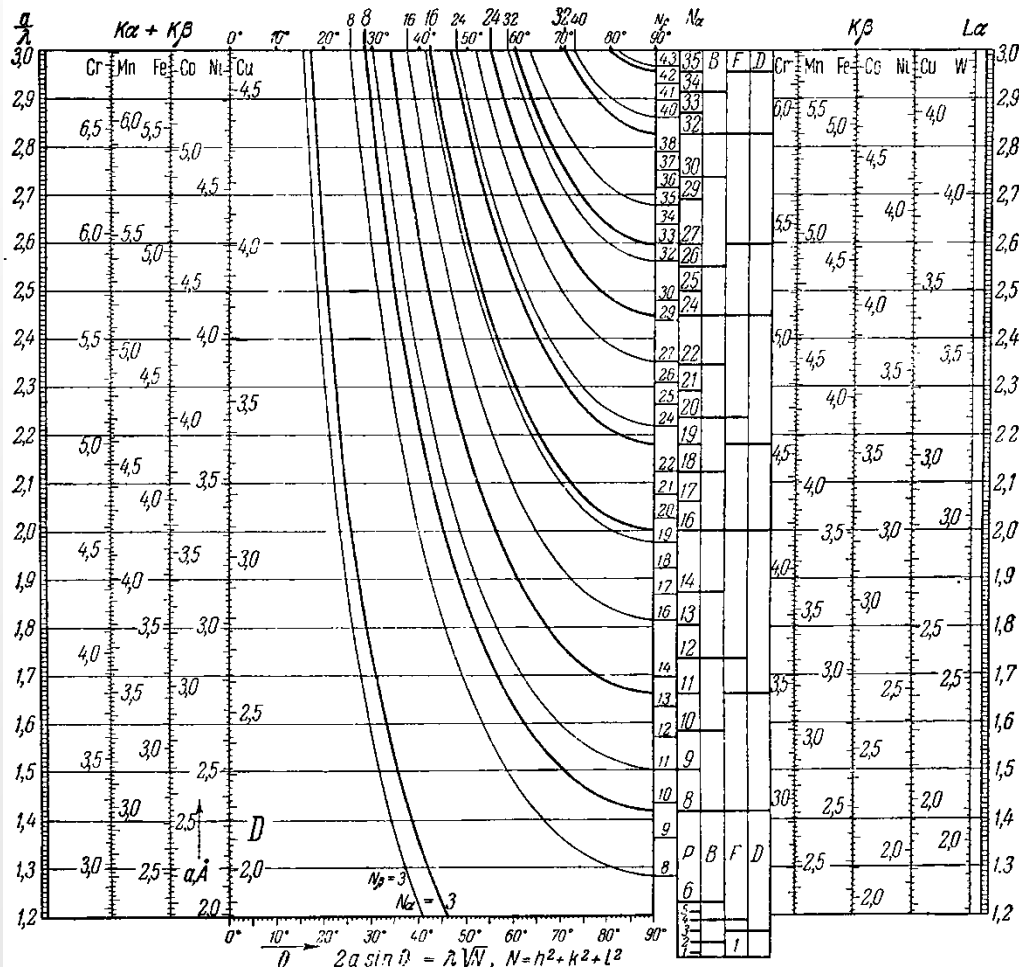


Рис. 46. Номограмма для индирования рентгенограмм кристаллов со структурой алмаза.

Dvouparametrové látky - nomogramy

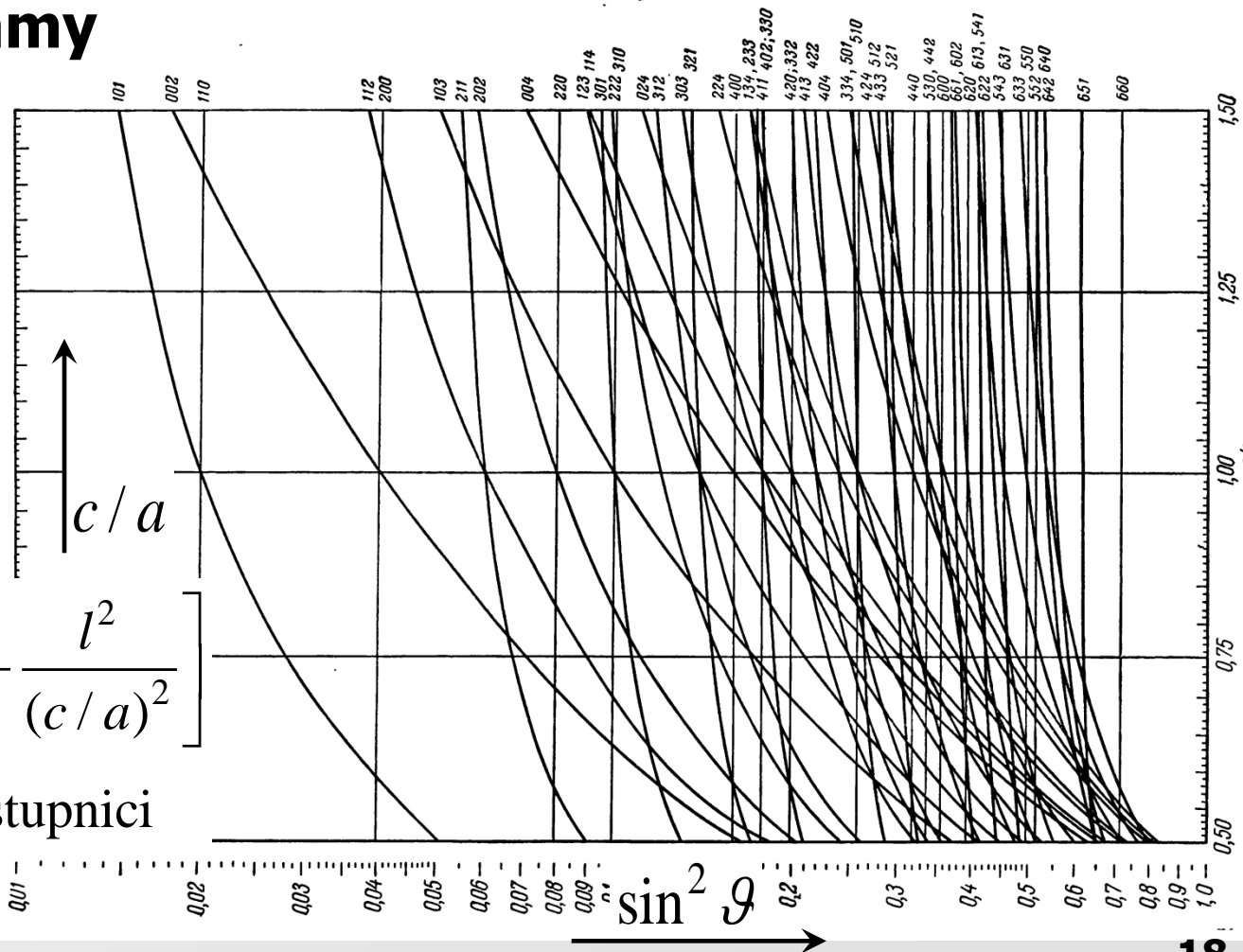
	nezávisle proměnná	závisle proměnná
Hull-Davey	$\log (d / a)$	c / a
Schwarz-Summa	$\log (a / d)$	a / c
Harrington	$\log (d / (ac)^{1/2})$	$\log (c / a)$
Bjurström	$d^{-2} / (a^{-2} + c^{-2})$	$[1 + (a / c)^{1/2}]$
Bunn – semilogaritmické	$\log [d^{-2} / (a^{-2} + c^{-2})]$	$[1 + (a / c)^{1/2}]$
Bunn – logaritmické	$\log [d^{-2} / (a^{-2} + c^{-2})]$	$\log (c / a)$
Carapella	d / a	c / a

M. Černohorský: Charts for two-parameter lattices. Práce Brněnské základny ČSAV, XXXIII (1961), 4-5, 177-223.

Л. И. Мипкин: Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Государственное издательство ФМ, Москва 1961.

Dvoupametrové látky - tetragonální

Hullové diagramy



$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[h^2 + k^2 + \frac{l^2}{(c/a)^2} \right]$$

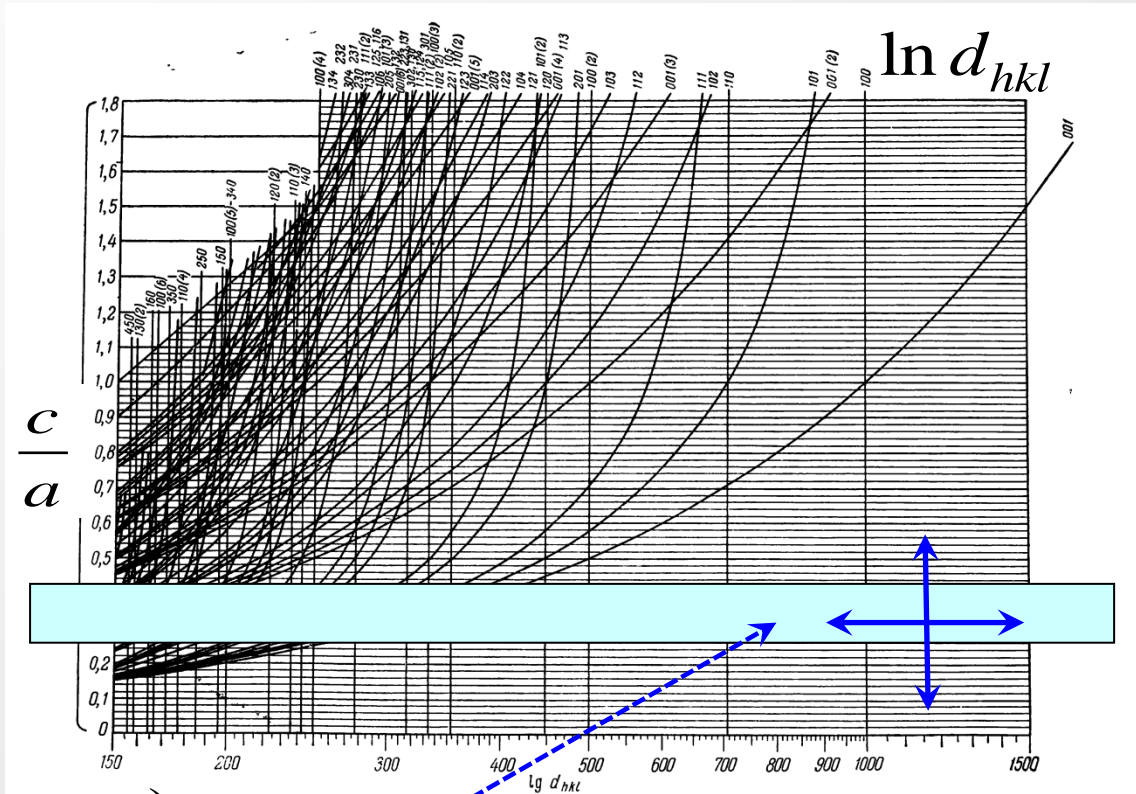
$\sin^2 \vartheta$ v logaritmické stupnici

Dvoupárametrové látky - tetragonální

Hullovovy diagramy

$$2d_{hkl} \sin \vartheta = \lambda \Rightarrow d_{hkl}$$

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



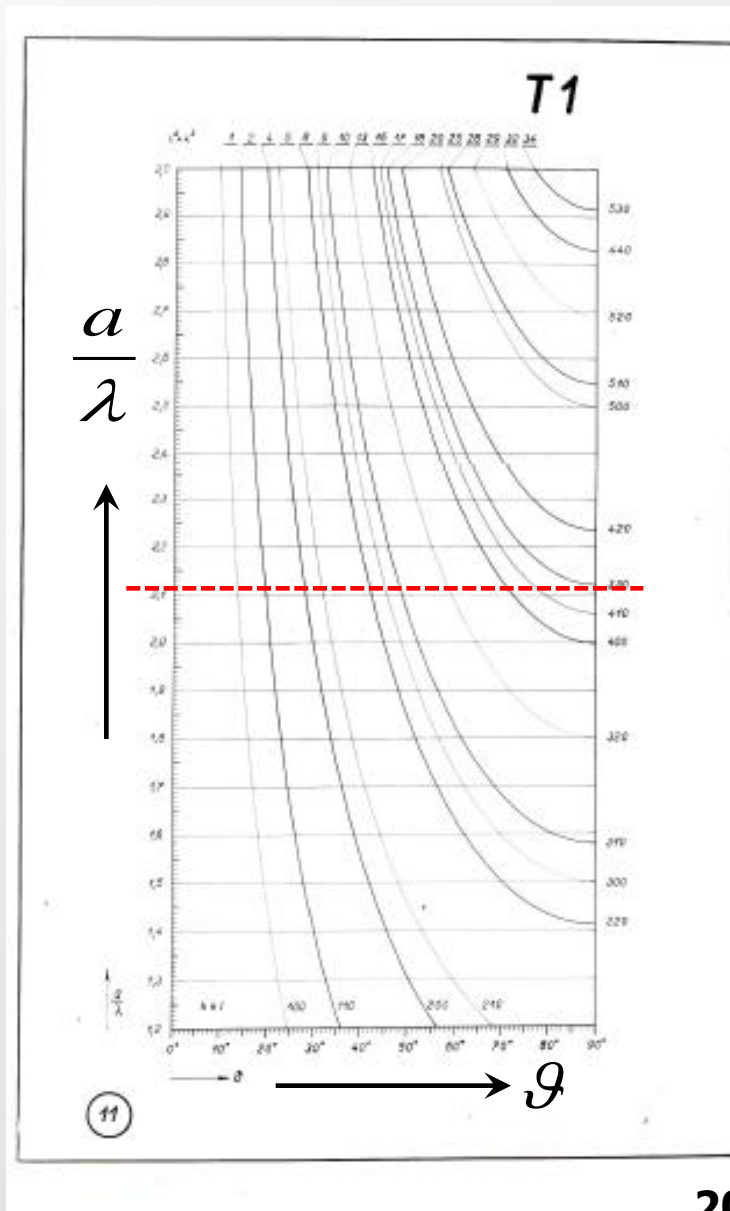
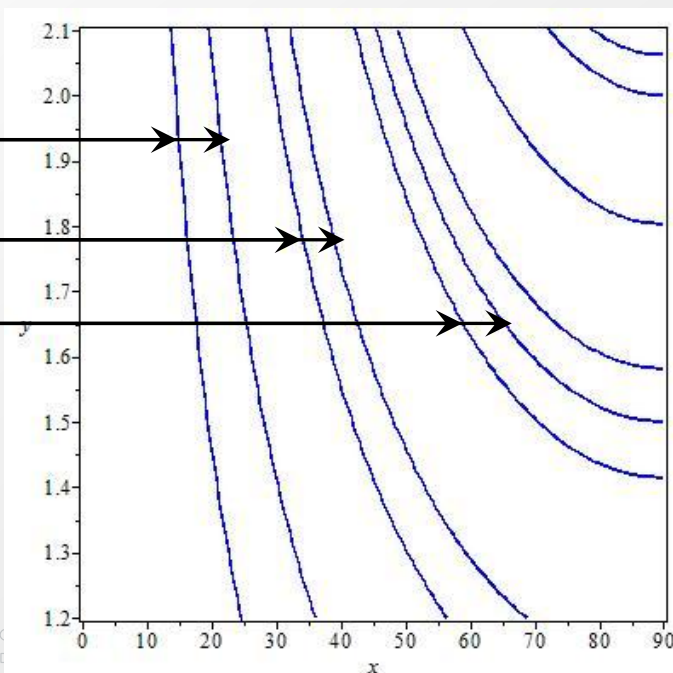
$$2 \ln d_{hkl} = - \ln \left(h^2 + k^2 + \frac{l^2}{(c/a)^2} \right) + 2 \ln a$$

Dvouparametrové látky MČ

Analytické nomogramy ... $l = 0$

$$\frac{a}{\lambda} = \frac{1}{2 \sin \vartheta} \sqrt{h^2 + k^2} \text{ pro } l = 0, \quad x = \vartheta, \quad y = \frac{a}{\lambda}$$

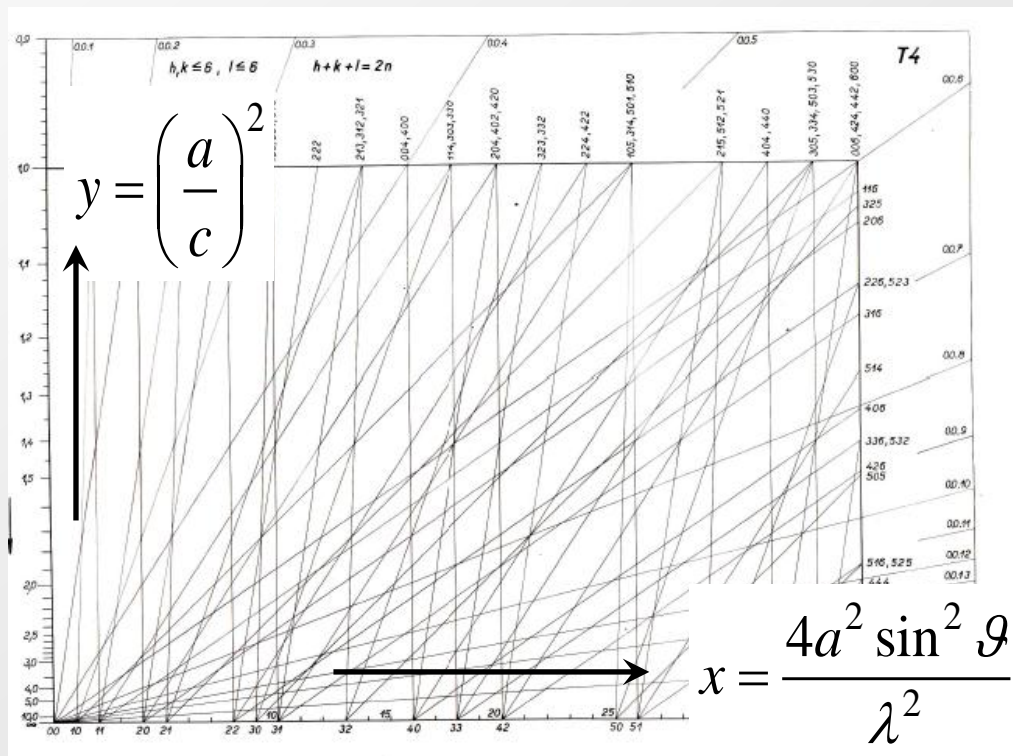
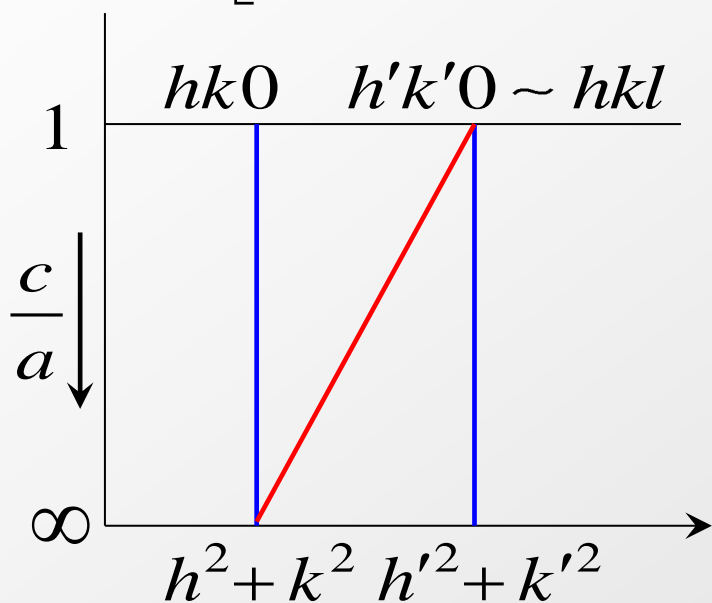
- 110 110
- 200 210
- 220 300
- 310 320
- 400 410



Dvouparametrové látky MČ

Přímkové nomogramy

$$\left(\frac{a}{c}\right)^2 = \frac{1}{l^2} \left[\frac{4a^2 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2} - (h^2 + k^2) \right]$$

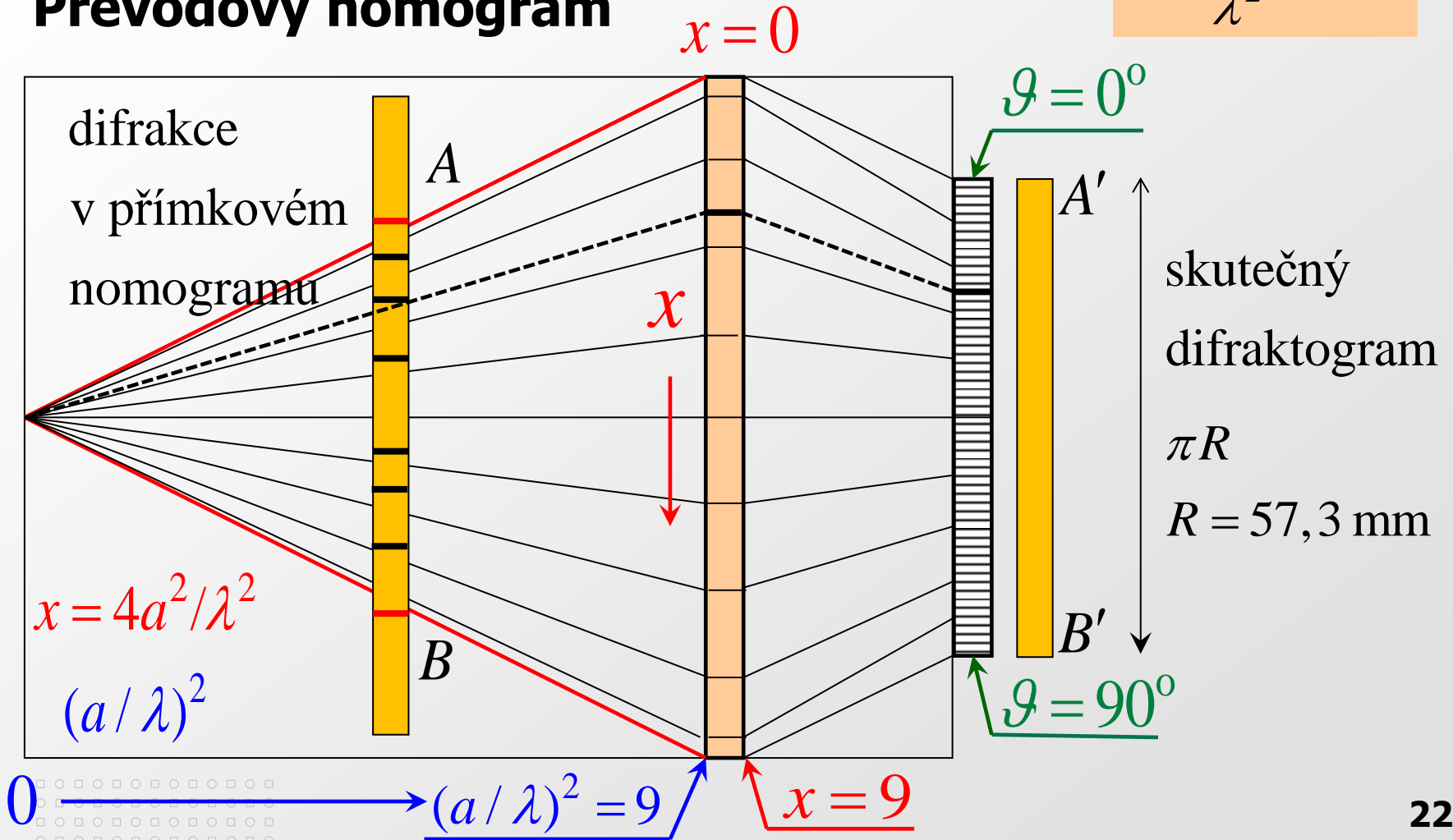


stupnice x cejchována v $h^2 + k^2$, stupnice y cejchována v c/a

Dvoupárametrové látky MČ

Převodový nomogram

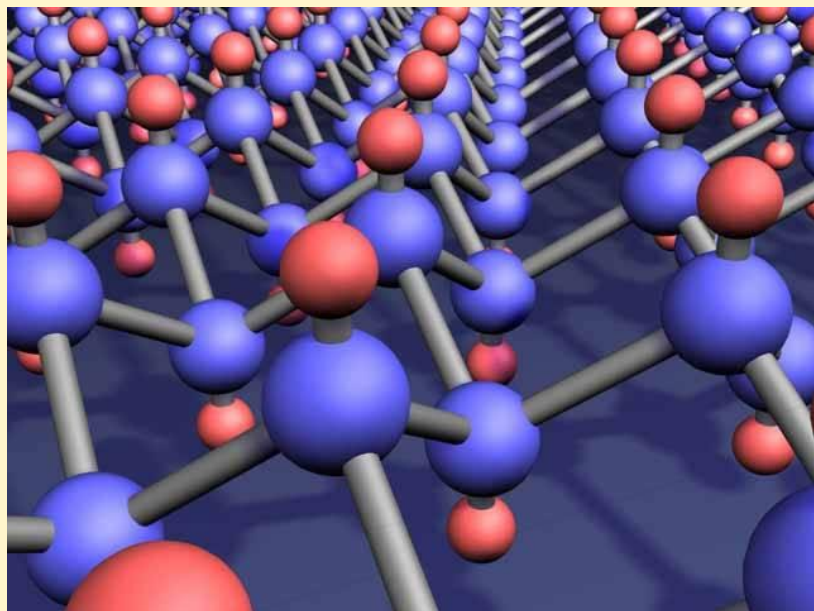
$$x = \frac{4a^2}{\lambda^2} \sin^2 \vartheta$$



**Jak přesně
lze změřit**

vzorek	a [Å]	c [Å]
Si	5,43073 (3)	
α -Al ₂ O ₃	4,75904 (5)	12,99212 (18)

$$\sqrt{\langle u^2 \rangle} = 0.005\,9416 \pm 0.000\,021 [\text{Å}]$$

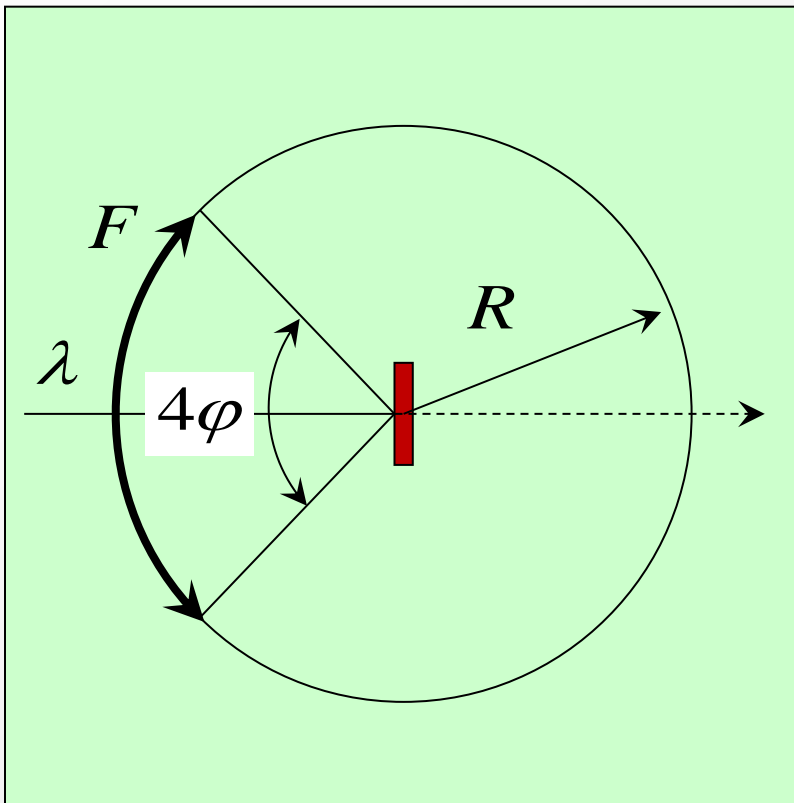


**mřížkový
parametr?**

Projekt IUCr

- **Mezinárodní krystalografická unie**
- **Projekt 1957-1959:** Přesné určování mřížkových parametrů (šestnáct rentgenografických laboratoří z devíti zemí)
- **Závěry:** Současnými (tehdy) metodami lze měřit mřížkové parametry s přesností lepší než 0,01%, přesnost 0,001% ve smyslu krajní chyby je nedosažitelná.
- M. Černoňorský: Metrologie mřížkových parametrů. Rozpravy ČSAV, řada technických věd. 78 (1968), 5, 81 s., 21 příloh.

Rozlišovací schopnost DS metody



$$2a \sin \vartheta = \lambda \sqrt{N}, \quad \varphi = \frac{\pi}{2} - \vartheta$$

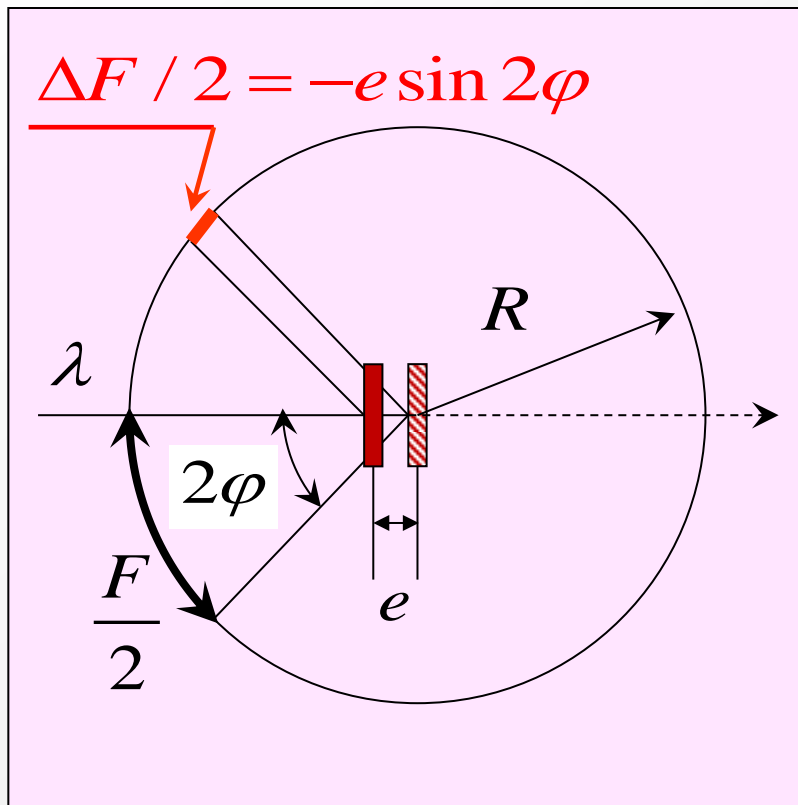
$$2\Delta a \sin \vartheta + 2a \cos \vartheta \Delta \vartheta = \sqrt{N} \Delta \lambda$$

$$\frac{\Delta a}{a} = -\cot \vartheta \Delta \vartheta + \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \operatorname{tg} \varphi \Delta \varphi + \frac{\Delta \lambda}{\lambda}$$

$$\left(\frac{a}{\Delta a} \right)_{\lambda} = - \left(\frac{\lambda}{\Delta \lambda} \right)_{a} = - \frac{\operatorname{tg} \vartheta}{\Delta \vartheta} = \frac{4R \cot \varphi}{\Delta F}$$

vysoké difrakční úhly

Systematické chyby měření m. p.



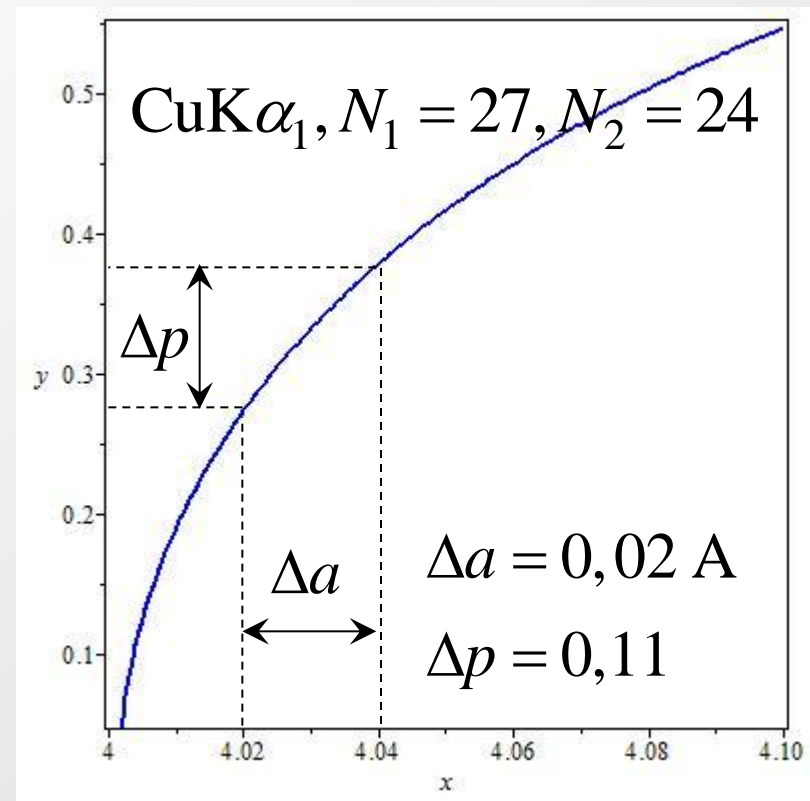
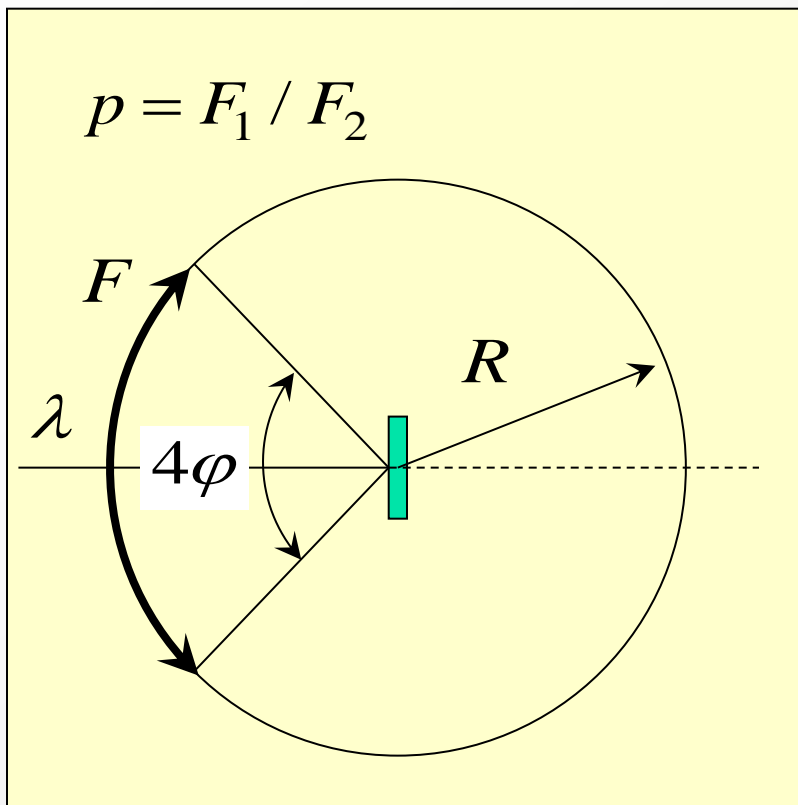
poloměr komory, změny délky filmu
 excentricita vzorku, absorpce
 lom rtg záření, změny m. p. s teplotou

$$\frac{\Delta a}{a} = \operatorname{tg} \varphi \Delta \varphi = \frac{F}{4R} \left(\frac{\Delta F}{F} - \frac{\Delta R}{R} \right) \operatorname{tg} \frac{F}{4R}$$

$$\left(\frac{\Delta a}{a} \right)_{\text{exc}} = \Delta \varphi_{\text{exc}} \operatorname{tg} \varphi = \frac{e}{R} \sin^2 \varphi$$

velké difrakční úhly, extrapolace

Podílová metoda – idealizovaný případ



Podíl p neobsahuje poloměr komory a je velmi citlivý na změnu mřížkového parametru.

Chyba podílové metody – I

idealizovaný případ (bez systematických chyb)

$$\frac{\Delta p}{p} = |Z(\mathcal{G}_1) - Z(\mathcal{G}_2)| \frac{\Delta a}{a}, \quad Z(\mathcal{G}) = \frac{\operatorname{tg} \mathcal{G}}{(\pi/2 - \mathcal{G})} = (\varphi \operatorname{tg} \varphi)^{-1}$$

dvě čáry \Rightarrow interpolace v tabulce $\Rightarrow R \Rightarrow a_i = a(\mathcal{G}_i), i = 1, 2, \dots$

vážený průměr $a = \sum w_i a_i / \sum w_i, w_i \sim \Delta a_i^{-2}$

obecný případ

pro $\Delta F \sim F$ ($\Delta F = KF$) je podíl stejný jako v ideálním případě
podílovou metodu lze použít bez úprav

Chyba podílové metody – II

platnost předpokladu $\Delta F \sim F$, tj. $\Delta F = KF$

systematické chyby klesají pro $\mathcal{G} \rightarrow \pi/2$

$\Delta a = \alpha g(\mathcal{G})$, $g(\mathcal{G})$ je klesající funkce

$$K = \frac{\Delta F}{F} = -\frac{\Delta \mathcal{G}}{\pi/2 - \mathcal{G}}, \quad \frac{\Delta a}{a} = -\cotg \mathcal{G} \Delta \mathcal{G} \Rightarrow K = \frac{\alpha}{a} g(\mathcal{G}) Z(\mathcal{G})$$

$Z(\mathcal{G})$... zpřesňovací činitel

$g(\mathcal{G})$... extrapolační funkce

Chyba podílové metody – III

skutečnost

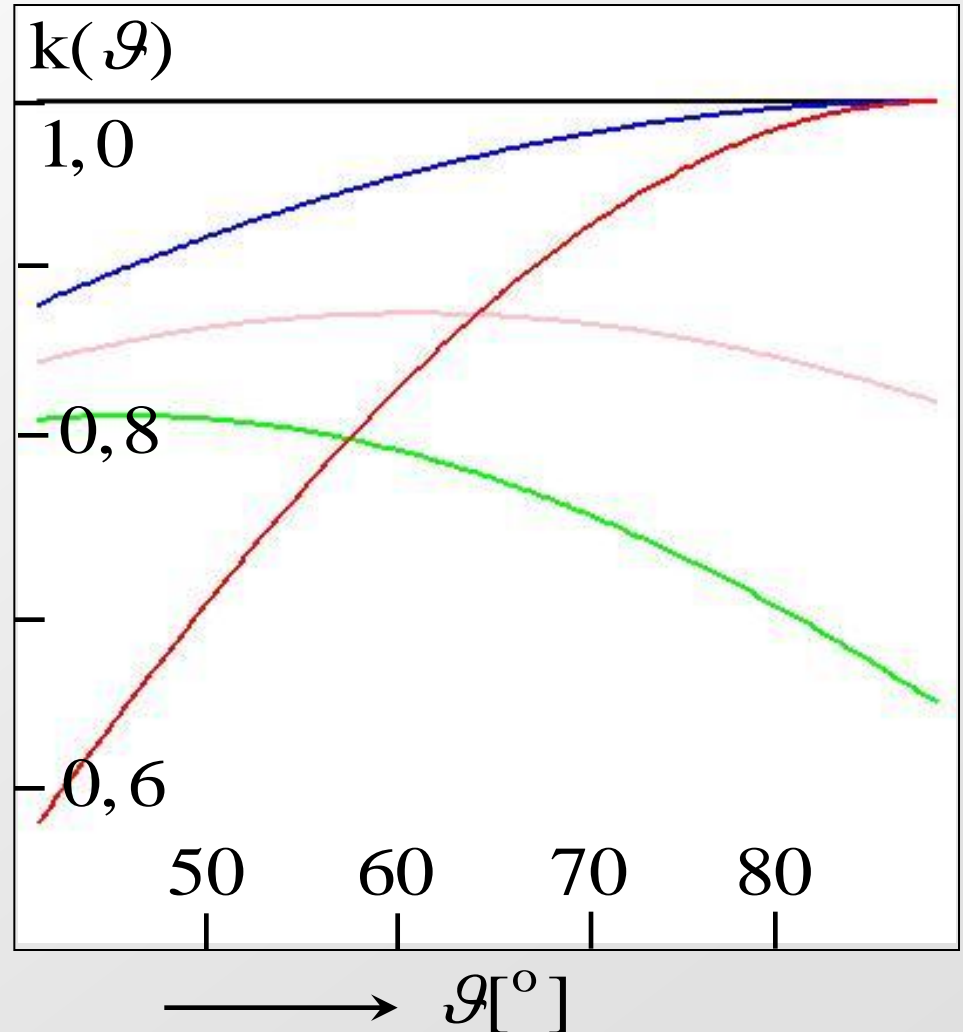
pro jinou funkci $g(\vartheta)$ nemusí
být $k(\vartheta) = g(\vartheta)Z(\vartheta)$ konstanta

relativní chyba m. p.

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\alpha}{a} \frac{k(\vartheta_1) - k(\vartheta_2)}{Z(\vartheta_1) - Z(\vartheta_2)}$$

extrapolační funkce

$$g(\vartheta) = \frac{\cos^2 \vartheta}{\sin \vartheta} \quad g(\vartheta) = \cos^2 \vartheta$$



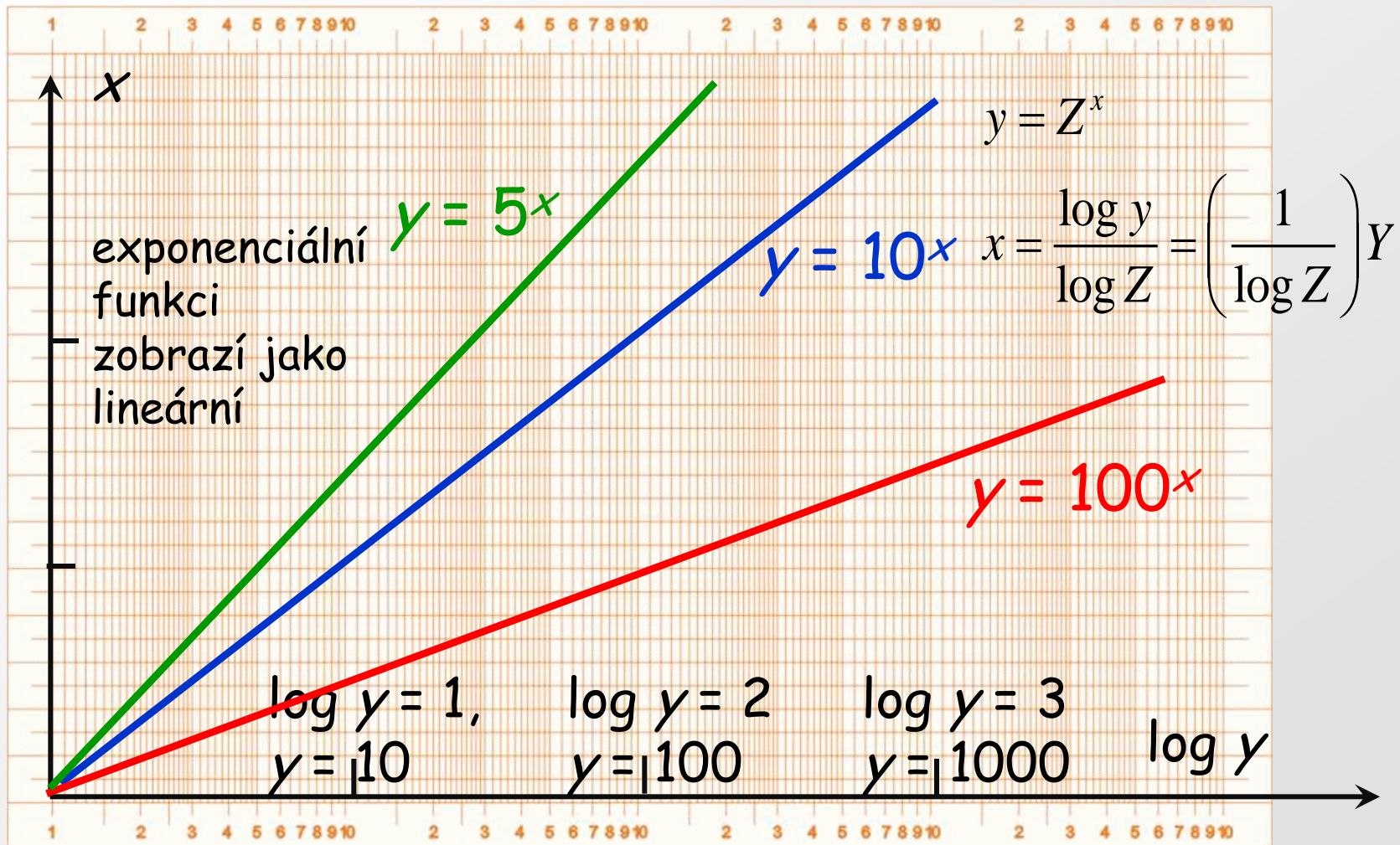
Podílová versus extrapoláční metody

- **Z hlediska správnosti a presnosti výsledku je podlov metoda rovnocenn metodě extrapoláční.**
- **Podlov metoda nevyžaduje znalost poloměru komory.**
- **Podlov metoda se úinn uplatní pro dvouparametrov látky, zatímco prizpůsobení extrapoláční metody v této oblasti způsobuje komplikace.**

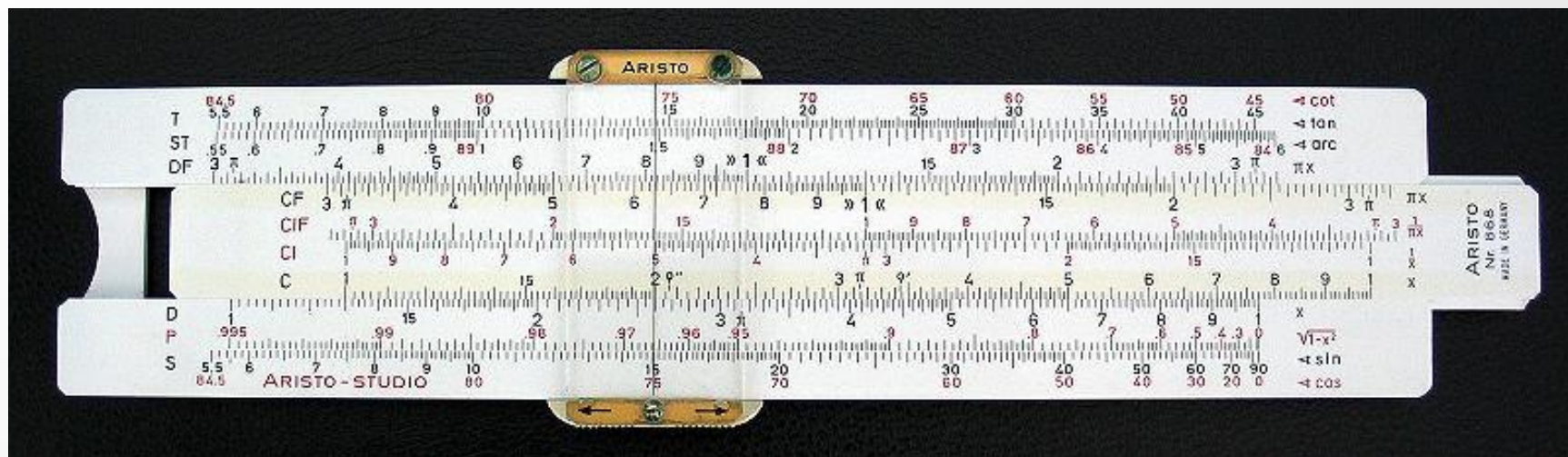
ÚVK (MČ) versus IUCr

vzorek	$a \pm \Delta a$ [Å]	$\Delta a / a$ [%]	$c \pm \Delta c$ [Å]	$\Delta c / c$ [%]
wolfram	3,16522 (9)	0,003	-----	-----
	3,165315 (9)	0,0003	-----	-----
křemík	5,43054 (17)	0,003	-----	-----
	5,43073 (3)	0,0006	-----	-----
ZnO	neměřeno			
	3,24968 (2)	0,0006	5,20648 (7)	0,0013
α -Al ₂ O ₃	neměřeno			
	4,75904 (5)	0,0011	12,99212 (18)	0,0014

Poznámka nakonec – o stupnicích ...



... a logaritmickém pravítku



$\cotg^2 \alpha$, $0 < \alpha < 45^\circ$, na jedno nastavení