



STRUKTURA 2012

Klatovy, 11. 6. - 14. 6., 2012

Main Lectures - Session I, Monday, June 11

L1

STO LET OBJEVU RENTGENOVÉ DIFRAKCE

Stanislav Daniš

Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova v Praze

Každý objev je buď dílem náhody, nebo naopak ovocem pečlivého, a třeba i namáhavého úsilí. Náhoda vedla Wilhelma Conrada Roentgena v roce 1895 k objevu paprsků X. Přes veškeré úsilí se ani po sedmi letech bádání nepodařilo jejich povahu rozkrýt. Je to vlnění, nebo proud částic? Sám W.C.Roentgen se pokusil změřit vlnovou délku „svých“ paprsků, ale neuspěl.

Roku 1912 publikoval Arnold Sommerfeld analýzu difrakčního experimentu Waltera Phola a Kocha. Sommerfeld zdůvodnil určitou anomálii difrakčních obrazců nemonochromaticností paprsků X a odhadl střední vlnovou délku na 0.4 Å. Paprsky X by tak mohly být spíše vlněním...

Jedním z center tehdejší vědy byla Univerzita v Mnichově. Zde působil i W. C. Roentgen a na jeho doporučení i jeden z nejlepších teoretiků Arnold Sommerfeld. Díky své autoritě zřídil první Ústav teoretické fyziky a jako vyhlášený vědec a pedagog nemá o studenty nouzi. Mezi jeho doktorandy patří například budoucí nositelé Nobelových cen Werner Heisenberg, Wolfgang Pauli, Peter Debye, Hans Bethe. Především však musíme zmínit Paula Petera Ewalda. Ten si jako téma disertační práce zvolil výpočet interakce elektromagnetického záření s periodickým polem elektrických dipólů. Své řešení konzultoval s Maxem Lauem, který pracoval ve skupině Arnolda Sommerfelda. V diskusi s Lauem přišel na myšlenku použít krystalovou mřížku jako difrakční mřížku pro paprsky X. Pokud by paprsky X byly opravdu vlnové povahy objevil by se na fotografické desce difrakční obraz. Opakovaně se k nápadu vracel, dokonce jej představil i Sommerfeldovi při jednom z mnoha setkání v kavárně Lutz. Sommerfeld ovšem na základě termodynamických úvah ukázal, že takový experiment je dopředu určen k nezdaru. Ani to však Lauea neodradilo, dokonce požádal Sommerfelda o jeho asistenta Waltera Friedricha. Sommerfeld souhlasil až poté, co W. C. Roentgen dal k dispozici svého asistenta Paula Knippinga. Časově velmi náročný experiment se napoprvé nezdařil. Paul Knipping navrhl úpravy experimentálního uspořádání a na druhý pokus již byly pozorovány difraktované paprsky, viz obr. 1. To se událo 23.4.1912.

Naměření difrakčního záznamu je jedna věc, jeho interpretace věc druhá. Lauemu vysvětlil vznik difrakčního obrazce pomocí ohybu polychromatického záření na trojrozměrně periodické mřížce. Bylo to velmi odvážné vysvětlení – o struktuře krystalů nebylo kromě několika teoretických prací známo vůbec nic; nebylo známo ani

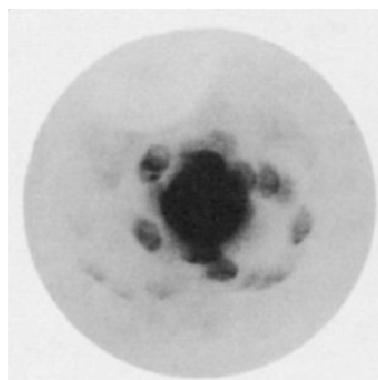


Figure 1. První lauegram (ZnS).

spektrum paprsků X. Proto se v člancích publikovaných krátce po úspěšném experimentu objevují neznámé mřížkové parametry v jednotkách neznámé vlnové délky.

Není bez zajímavosti, že Ewaldova teoretická práce, týkající se interakce elektromagnetického záření s periodickým uspořádáním dipólů/atomů se nakonec stala první teorií difrakce Roentgenova záření na krystalech. Dynamická teorie tak předběhla kinematický přístup.

Na Laueho experimenty navázali mnozí další. Jmenujme alespoň otce a syna Braggovi, kteří na druhé straně Lamanšského průlivu nemalou měrou přispěli k experimentálnímu i teoretickému rozvoji právě se narodivší rentgenové difrakce.

V českých luzích a hájích se ve dvacátých a třicátých letech minulého století o rozvoj rentgenové vědy zasloužil prof. Václav Dolejšek, který se zabýval rentgenovou spektroskopií. Jeho několik žáků (Miloslav Valouch, Vilém Kunzl, Adéla Kochanovská) se stalo jakýmsi prázkladem stále utěšeně se rozrůstající obce „rentgenářů“.

V současné době patří rentgenová difrakce k hojně používaným metodám studia (reálné) struktury materiálů, zejména ve spolupráci s rentgenovou spektrometrií. Metoda se za necelých sto let své existence stala standardním nástrojem v základním i aplikovaném výzkumu. Během právě uplynulých sto let se z malých mlhavých skvrn na fotografickém filmu zrodila množina metod využívajících rozptyl Roentgenova záření - PXRD, XRR, GID, GISAXS, XAS, SAXS, XMCD, XMLD, XANES, EXAFS, ... Doufáme, že „naše milá rentgenová difrakce“ se i po dalších sto letech bude těšit tak velkému zájmu experimentátorů i teoretiků. Všechno nejlepší!

L2

CRYSTAL STRUCTURE DETERMINATION FROM POWDER DIFFRACTION: CASE OF NON-MOLECULAR COMPOUNDS

Radovan Černý

*Laboratoire de Cristallographie, Université de Genève, 24, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4,
Switzerland*

Radovan.Cerny@unige.ch

Methods of structure determination from powder diffraction of non-molecular compounds (inorganics, extended solids, intermetallic compounds etc.) are discussed. Direct space methods do not need powder pattern decomposition, and are based on a global optimization of a structural model to improve the agreement between the observed and calculated diffraction patterns. The success of the method depends very much on a proper modeling of the structure from building blocks. The modeling from larger building blocks improves the convergence of the global optimization algorithm by a factor of up to ten. The correctness of

the building block like its rigidity, deformation, bonding distances and ligand identity must be examined carefully. Dynamical Occupancy Correction implemented in the direct space program FOX has shown to be useful when merging excess atoms, and even larger building blocks like coordination polyhedra. It allows also joining smaller blocks into larger ones in the case when the connectivity is not *a priori* evident from the structural model.

see p. 63 for review paper

L3

OUR SOFTWARE PACKAGES FOR X-RAY REFLECTIVITY AND DYNAMICAL X-RAY DIFFRACTION

Václav Holý

*Department of Condensed Matter Physics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University in
Prague, Ke Karlovu 5, 121 16 Praha, Czech Republic*

holy@mag.mff.cuni.cz

X-ray scattering methods are usually indirect so that a comparison of measured data with a suitably chosen structure model is necessary for the determination of the investigated structure. This comparison usually consists in the following steps:

(i) *Formulation of a suitable structure model* – this is the most difficult step that usually requires additional information on the investigated sample obtained by another methods, deduced from the sample growth procedure, etc.

(ii) *Simulation of the process of X-ray scattering* – in this step we have to make assumption concerning the scattering process (kinematical vs dynamical scattering theory, far-field limit). In the case of samples with a random structure we have to consider the process of ensemble averaging and possible ergodicity of the experimental data. We have also to include correctly the properties of the experimental set-up (coherence of the primary beam, resolution in real and reciprocal space, geometrical factors etc.).

(iii) *Comparison of the simulated and measured data* – this step is not trivial, but it is usually based on standard numerical algorithms (least-square fitting, genetic algorithms, neural networks) that are independent from the previous steps.

In the talk, I will deal only with the step (ii) and I will present several numerical programs for simulation of X-ray reflectivity (XRR), small-angle scattering (SAXS) and dif-

fraction (XRD). The theoretical basis of all the programs can be found in Ref. [1].

XRR programs calculate the specular and diffuse intensities scattered from an arbitrary multilayer with randomly rough interfaces, taking into account statistical averaging over all microstates of the roughness profiles. The roughness is assumed fractal, i.e. each interface is described by its root-mean-square (rms) roughness, lateral correlation length and fractal dimension. The correlation of roughness profiles of different interfaces is described by a correlation matrix and it can depend on the space-frequency of the roughness. The scattering process is described within the distorted-wave Born approximation (DWBA).

The SAXS experiments are considered in grazing-incidence geometry (GISAXS method), in which the incidence angle of the primary beam is close to the critical angle of total external reflection. The programs presented in the talk describe GISAXS from two- and three-dimensional disordered arrays of scattering centers. The scattering factor of an individual center is calculated assuming a particular shape of the center (ellipsoidal or faceted). The correlation function of the center positions is calculated using various modifications of the well-known paracrystal model or ab-initio using the Monte-Carlo approach. A special attention is paid to the correlation of the center positions with their sizes; the programs include two correlation models denoted DA and LMA in the literature.



XRD programs are based on dynamical diffraction theory taking into account the two-beam approximation with exact dispersion surface of the 4th order. Therefore, this approach does not suffer from tangential errors that occur usually in a standard formulation of the two-beam approximation with the simplified dispersion surface of the 2nd order. The programs calculate the intensity diffracted from an arbitrary ideal pseudomorph single-crystalline superlattice, which does not contain misfit dislocations or other structure defects. The scattering geometry is general, i.e. the programs are not restricted to coplanar scattering and they can calculate the diffraction in any non-coplanar arrangement (including grazing-incidence geometry).

Compared to standard software available commercially or on internet, the programs include the following new features:

In XRR: correlation of roughness profiles of different interfaces giving rise to resonant-diffuse phenomena in reciprocal space. The correlation of the roughness can de-

pend on the space frequency of the roughness profile; this property follows from the mechanism of the multilayer growth.

In GISAXS: the programs include various three-dimensional distributions of the scattering centers.

In XRD: Exact dispersion surface of the 4th order makes it possible to calculate the diffracted intensity in any non-coplanar scattering geometry.

The programs use Matlab, especially its unique matrix manipulation capability, so that the calculation speed is comparable to Fortran or C++. The programs are not written in a user-friendly style but they are commented in the program head, so that their application is not complicated. The programs are available on request from the author of this talk.

1. U. Pietsch, V. Holý, and T. Baumbach, *High-Resolution X-Ray Scattering From Thin Films to Lateral Nanostructures*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 2004.

Main Lectures - Session II, Tuesday, June 12

L3

NEURČITOST VÝSLEDKŮ MĚŘENÍ

J. Fiala

Nové technologie - výzkumné centrum, Západočeská universita, Universitní 8, 30614 Plzeň

Výsledek měření závisí na souboru podmínek, které to měření definují. Realisace tohoto souboru však nemusí vést k jednoznačnému výsledku a také výsledky opakovaných realizací mohou být různé. To znamená, že vedle podchycených základních podmínek je výsledek měření závislý na dalších, nepodchycených NÁHODNÝCH činitelích. Je to situace, kterou popisuje král Šalamoun v 11. verši 9. kapitoly knihy Kazatel slovy „nezáleží běh na rychlých, ani boj na udatných, nýbrž ani živnost na moudrých, ani bohatství na opatrných, ale podle času a příhody (rozuměj NÁHODY) přihází se všem“¹. V tomto smyslu jsou výsledky měření obecně neurčitě.

Snad první, kdo si naléhavě uvědomil to, že výsledky měření jsou obecně neurčitě, byl Thomas Simpson, který ve svém „dopisu“ uveřejněném r. 1755 ve Phil. Trans. Roy. Soc. **49**, part I, pp.88-93 doporučuje, aby se v případě že měření bylo opakováno několikrát, braly v úvahu všechny výsledky a ne jenom ty, které se zdají být „dobré“². A dále navrhuje, aby se jako „nejlepší aproximace“ měřené veličiny bral průměr všech změřených výsledků. Dalšími nejdůležitějšími momenty vývoje teoretického poznání v oblasti neurčitosti výsledků měření byla Gaussova publikace „Theoria motus“, vydaná r.1809 v Hamburgu a kniha „Grundzüge der Wahrscheinlichkeitsrechnung“ od G.H.L.Hagena, která vyšla v Berlíně r.1837. S hlediska praktického pak měl pro podporu bádání v této oblasti zásadní význam horečný rozvoj metrologie nastartovaný Velkou pařížskou revolucí r.1789. Začala se rozvíjet teorie

pravděpodobnosti. To je matematická disciplína, zabývající se modelováním procesů ovlivněných množstvím drobných, ne úplně zjistitelných nebo vůbec nezjistitelných činitelů. A na základě známého pravděpodobnostního modelu dedukující (předpovídající) budoucí průběh příslušného procesu. A vedle toho inferenční statistika (statistická indukce), která na základě zjištěných dat navrhuje (konstruuje, odhaduje) matematický model (parametry matematického modelu) jevu (procesu) tak, aby se zjištěná (změřená) data vysvětlila.

V příspěvku budou diskutovány základní pojmy a koncepce teorie pravděpodobnosti (náhodné veličiny, jejich charakteristiky a rozdělení a některé limitní věty) a statistická indukce (teorie odhadu a testování hypotéz). Na závěr pak práce statistika M. Romanowského, který experimentálně i teoreticky dokázal, že Gaussovo rozdělení

$$N(x, \sigma^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

není „normální“ [M. Romanowski: “Random Errors in Observations and the Influence of Modulation on their Distribution“, Verlag Konrad Wittwer, Stuttgart 1979]. Což je další (a málo známý) příspěvek k neurčitosti výsledků měření, tak jak jsou tradičně presentovány ve formě intervalů spolehlivosti pro parametry normálního rozdělení.