



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“. 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“. 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.

L4

NEUTRON DIFFUSE SCATTERING AND ITS APPLICATION TO STUDIES OF DISORDER IN SOLIDS

J. Kulda

*Institut Laue-Langevin, BP 156, 380042 Grenoble Cedex, France
kulda@ill.eu*

Similarly to its X-ray analogue the diffuse intensity of neutrons observed between the Bragg spots carries information on local departures from perfect periodicity of the crystal lattice. Due to the general drawback of the neutron scattering techniques - the lack of neutron sources with brightness comparable at least to present-day X-ray laboratory sources - it can only be observed with relatively bulky samples and relaxed beam collimations, which prevent to achieve high momentum resolution. As a result it is virtually impossible to collect reliable diffuse scattering intensities closer than $1-10 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ to a Bragg spot. This limits the field of view to correlations ranging over just a few unit cells and pushes the focus of the technique from investigations of subtle effects related to lattice defects, as is often the case with X-rays, to studies of short-range order and of the ordering processes.

On the other hand, in these domains the general features of neutron scattering like

- low absorption
comparable contributions from both light and heavy atoms
straightforward separation of the elastic and inelastic response
- magnetic scattering channel, which can be separated by polarization analysis
can represent substantial advantages.

In recent years diffuse scattering studies [1] of magnetic systems exhibiting novel types of magnetic order have produced a considerable impact uncovering new types of nanoscale topological order in systems like frustrated antiferromagnets, considered as disordered to classical criteria [2].

Another focus of interest in the last decade represent the investigations of relaxor ferroelectric, where “chemical frustration” (impossibility to regularly distribute atoms of solution components onto a perovskite lattice) prevents the long-range ferroelectric ordering [3]. Here effects of true chemical (dis)order superpose with strong distortions of the initially cubic perovskite lattice and call for complex molecular dynamics simulations to reproduce the extremely rich diffuse scattering response [4].

1. T. Fennell, P.P. Deen, A.R. Wildes, K. Schmalzl, D. Prabhakaran, A.T. Boothroyd, R.J. Aldus, D.F. McMorrow, S.T. Bramwell, *Science*, **326**, (2009), 415.
2. H.B. Braun, *Advances in Physics*, **61**, (2012), 1.
3. R.A. Cowley, S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, B. Roessli, G.M. Rotaru, *Advances in Physics* **60**, (2011), 229.
4. M. Pasciak, T.R. Welberry, J. Kulda, M. Kempa, J. Hlinka, *Phys. Rev. B*, (2012), accepted.

L5

STRUKTURA VE TŘECH I VÍCE DIMENZÍCH

V. Petříček a M. Dušek

*Fyzikální ústav AVČR v.v.i., Cukrovarnická 10, 162 00 Praha 6
petricek@fzu.cz*

Strukturální analýza založená na interpretaci difrakčních obrazů je tradiční a stále nejširěji používanou metodou pro stanovení atomární struktury krystalických látek. K pokusům o zjištění struktury krystalických látek docházelo od začátku dvacátého století a brzy byly zaznamenány první velké úspěchy. Obor se postupně vyvíjel a po druhé světové válce zaznamenal skutečný rozmach, který souvisel s nástupem samočinných počítačů. Jedním z nejvýznamnějších pokroků byl objev řešení fázového problému tzv. přímými metodami, což později umožnilo řešit mnohé krystalové struktury v automatickém režimu. S postupným rozvojem výpočetní techniky se pak stává krystalová strukturální analýza běžných látek naprosto standardní metodou.

Postupně se však ukázalo, že řada nových látek s významnými fyzikálními vlastnostmi základnímu řešícímu schématu nevyhovují. To je velmi často spojeno se skutečností, že vlastnosti krystalu jsou výsledkem fázových přechodů, které vedou k porušení základní symetrie v reálném prostoru. V této souvislosti mluvíme o tak zvaných „obtížných strukturách“, k jejichž úplnému popisu je nutno zavést specifické parametry. Obtížné struktury lze v zásadě rozdělit do tří oblastí:

- Struktury, které vykazují buď lokální či globální porušení stavebního principu výstavby krystalu. V prvním případě se jedná o různé formy neuspořádanosti v rámci koherentní oblasti,



ve druhém případě pak o koexistenci více současně difrakčních domén.

- Struktury, pro které nedostačuje standardní popis pomocí frakčních souřadnic atomů a parametrů atomových výchylek v harmonickém přiblížení. Do této skupiny patří látky vykazující měřitelné vazebné efekty a látky s anharmonickými projevy.
- Struktury, které vykazují dodatečné difrakční efekty a to jak diskrétního, tak i difuzního charakteru. Pro první skupinu látek lze ztracenou translační symetrii nahradit zobecněnou symetrií ve výše dimenzionálních prostorech [1].

Hlavním cílem přednášky je ukázat, jak mohou být řešeny různé obtížné struktury systémem programů Jana2006 [2]. Pro obtížné struktury prvního typu budou prezentovány specifické nástroje, jako jsou popis částí struktury s pomocí tuhých molekulárních celků nebo aplikace principu dvojčatění při zpracování měřených dat, řešení a upřesnění krystalové struktury. Pro druhou skupinu ukážeme, jak je lze rozšířit základní soubor parametrů struktur a jaké nové informace můžeme získat z takové analýzy.

L6

STRUCTURE REFINEMENT FROM PRECESSION ELECTRON DIFFRACTION DATA

M. Klementová, L. Palatinus

*Department of Structure Analysis, Institute of Physics of the AS CR, Cukrovarnická 10,
162 00 Prague, Czech Republic
klemari@fzu.cz*

Electron microscopy, spectroscopy and diffraction are indispensable tools for the characterization of nanocrystalline materials. Within an electron microscope, electron diffraction remains the most accurate and versatile method of obtaining accurate structural information at the atomic level. Consequently there have been many attempts to use it as a quantitative tool [1-4]. However, in many cases fully quantitative analyses proved difficult because of the complications due to dynamical diffraction. There has recently been a resurgence of interest in quantitative analysis of high-energy electron diffraction data due to the introduction of the precession electron diffraction (PED) technique [5]. Key to this was the demonstration by Gjønnes and collaborators that PED data could be used within direct methods rather well, and also used at least partially to refine a structure [6]. While it was apparent from the early days that PED remained somewhat dynamical and needed a full calculation for quantitative results [7], numerous groups have reported reasonable results with approximate kinematical refinements [e.g., 8-9].

The purpose of this presentation is to demonstrate that the PED data can be used successfully for accurate structure refinement, yielding results that are comparable to an equivalent refinement against X-ray or neutron diffraction data. We provide results on three different materials and several data sets measured with three different microscopes. The three refined structures range from a simple structure of silicon to the relatively complex structures of

orthopyroxene ($(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (10 independent atoms, $V_{\text{UC}} = 843 \text{ \AA}^3$) and gallium-indium tin oxide ($(\text{Ga,In})_2\text{SnO}_5$ (17 independent atoms, $V_{\text{UC}} = 392 \text{ \AA}^3$). The thickness of the samples varies from 30 nm to 110 nm. We analyse the sensitivity of the results to the choice of the parameters of the algorithm. The differences between full dynamical refinement, a simplified two-beam dynamical refinement [10] and the refinement in kinematical approximation are analysed, and the results are compared with refinement against non-precessed electron diffraction data.

1. de Wollf, P.M., Janssen T. & Janner, A. (1981). *Acta Cryst.*, **A37**, 625-636.
2. Petříček, V., Dušek M. & Palatinus, L. (2006). *Jana2006. The crystallographic computing system.*
3. Palatinus, L. and Chapuis, G. (2007). *J. Appl. Cryst.* **40**, 786-790.
4. Petříček, V., Fuksa, J. & Dušek, M. (2010). *Acta Cryst.* **A66**, 649-655.
5. Perez-Mato, J. M., Ribeiro, J. L., Petříček, V. & Aroyo, M. I. (2012). *J.Phys. Condensed Matter*, **24**, 163201.

For all three samples the method yielded stable refinements with acceptable refined parameters and reasonable figures of merit, which were in all cases much smaller than the corresponding figures of merit obtained with kinematical refinement. In particular, the full dynamical treatment allowed for the refinement of atom occupancies at mixed crystallographic sites – an impossible achievement with kinematical approximation. We have also compared the refinement against PED data with the refinement against non-precessed data (Tab. 1).

1. J. M. Cowley, *Acta Cryst.*, **6**, (1953), 516.
2. B. K. Vainshtein, *Structure analysis by electron diffraction*, Pergamon Press. 1964.
3. J. C. H. Spence & J. M. Zuo, *Electron microdiffraction*, Springer. 1992.
4. D. L. Dorset, *Biochim. Biophys. Acta*, **424**, (1976), 396.

Table 1. Refinement results on two silicon samples with different thickness. On each sample four data sets with different precession angle were collected. R2 and R1 are the unweighted residual values calculated on intensities and amplitudes, respectively, t is refined thickness and U_{iso} is the refined isotropic displacement parameter of the Si atom. Refinement was performed against diffraction data from [110] zone axis.

	prec. angle	R2 [%]	R1 [%]	t [nm]	$U_{\text{iso}}[\text{\AA}^2]$
Sample 1	=0°	12.40	15.77	41.5(6)	0.0143(23)
	=1°	10.80	7.10	36.7(7)	0.0106(14)
	=2°	6.00	3.66	39.9(7)	0.0090(11)
	=3°	5.88	4.63	35.2(8)	0.0039(14)
Sample 2	=0°	8.88	18.82	104.9(2)	0.0053(3)
	=1°	12.70	9.04	107.3(16)	0.0054(19)
	=2°	6.55	4.31	113.2(9)	0.0054(10)
	=3°	3.82	2.52	116.6(8)	0.0033(7)

5. R. Vincent & P.A. Midgley, *Ultramicroscopy*, **53**, (1993), 271.
6. K. Gjonnes, *Ultramicroscopy*, **69**, (1997), 1.
7. C. S. Own, A.K. Subramanian, L.D. Marks, *Microsc. Microanal.*, **10**, (2004), 96.
8. E. Mugnaioli, T. Gorelik, U. Kolb, *Ultramicroscopy*, **109**, (2009), 758.
9. M. Gemmi, H. Klein, A. Rageau, P. Strobel, F. Le Cras, *Acta Cryst.*, **B66**, (2010), 60.
10. W. Sinkler, C.S. Own, L.D. Marks, *Ultramicroscopy*, **107**, (2007), 543.

Main Lectures - Session III, Wednesday, June 13

L7

VÝPOČETNÍ POSTUPY V MOLEKULÁRNÍ DYNAMICE I

M. Pospíšil, M. Veteška

*Univerzita Karlova v Praze, Ke Karlovu 3, 12116 Praha 2
pospisil@karlov.mff.cuni.cz*

The general procedures used in molecular dynamics are described. Conditions of calculations under constant temperature and constant pressure in different statistical ensembles for various thermodynamics quantities are pre-

sented. Methods of molecular dynamics for the global minimum search are mentioned.

see page 63 for review

L8

VÝPOČETNÍ POSTUPY V MOLEKULÁRNÍ MECHANICE II

P. Kovář, M. Veteška

*Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-Fyzikální fakulta, Ke Karlovu 3, 121 16 Praha 2
kovar@karlov.mff.cuni.cz*

The types of interatomic potential functions used in molecular simulations are described. Methods of calculations of

non-bonded interactions are mathematically described and algorithms used in molecular mechanics are discussed.

see page 73 for review