

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Centrum nanotechnologií

Univerzitní studijní program



Rietveldova metoda kvantitativní fázové analýzy a její využití v praxi

Rietveld method of quantitative phase analysis and its practical usage

Student: Herman Lukáš

Vedoucí diplomové práce: Mgr. Kateřina Mamulová Kutláková, Ph.D.

Datum odevzdání: 21. 5. 2018

Ostrava 2018

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Univerzitní studijní programy
Centrum nanotechnologií

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Lukáš Herman**

Studijní program: N3942 Nanotechnologie

Studijní obor: 3942T001 Nanotechnologie

Téma: Rietveldova metoda kvantitativní fázové analýzy a její využití v praxi
Rietveld method of quantitative phase analysis and its practical usage

Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

Předmětem diplomové práce bude detailní zpracování teorie Rietveldovy metody kvantitativní fázové analýzy.

Diplomová práce bude ve své první části zaměřena na význam Rietveldovy metody kvantitativní fázové analýzy pro určení správnosti a přesnosti práškových difrakčních dat.

Následně bude také v teoretické části diplomové práce detailně zpracována teorie Rietveldovy metody kvantitativní fázové analýzy.

Další významnou částí diplomové práce bude vypracování uživatelského manuálu pro software DIFFRACplus TOPAS, který bude sloužit pro profilovou a strukturní analýzu práškových difrakčních dat. Závěrem diplomové práce bude diskutováno využití Rietveldovy metody kvantitativní fázové analýzy v praktických aplikacích.

Seznam doporučené odborné literatury:

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*. 1968, 1969(2), 65-71. DOI: 10.1107/S0021889869006558. ISSN 00218898. Dostupné také z: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889869006558>.

JOHAN, Zdeněk, Ervín SLÁNSKÝ a Robert ROTTER. *Analýza látek rentgenovými paprsky*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1970, 257 s., [2] příl. Moderní metody v chemické laboratoři.

GUINEBRETIERE, Rene. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*. Newport Beach, CA: ISTE, 2007, xxxii, 351 p. ISBN 19-052-0921-5.

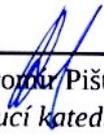
VALVODA, Václav, Milena POLCAROVÁ a Pavel LUKÁČ. *Základy strukturní analýzy*. 1. vyd. Praha: Univerzita Karlova, c1992, 489 s. ISBN 80-706-6648-X.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **Mgr. Kateřina Mamulová Kutláková, Ph.D.**

Datum zadání: 10.11.2017

Datum odevzdání: 21.05.2018


prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
vedoucí katedry




Ing. Zdeňka Chmelíková, Ph.D.
prorektorka pro studium

Místo přísežné prohlášení

Prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě: 17. 5. 2018



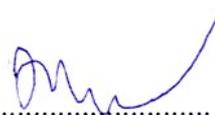
Herman Lukáš

Prohlašuji, že

- jsem celou diplomovou práci včetně příloh vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu,
- byl jsem seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 – školní dílo,
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3),
- souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé diplomové práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO,
- bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona,
- bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše),
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě: 17. 5. 2018

Adresa trvalého pobytu diplomanta:
Jilemnického 71/4, 736 01, Havířov - Město



Herman Lukáš

Abstrakt

Diplomová práce je zaměřena na teoretické i praktické využití Rietveldovi metody. Rietveldova metoda kvantitativní fázové analýzy efektivně řeší problém práškových difrakčních technik – překrývající se píky. V úvodu je představena kinematická teorie rentgenové difrakce, která je pro pochopení Rietveldovi metody stěžejní. Dále je práce zaměřena na matematický základ samotné metody. Praktická část diplomové práce je věnována názorným příkladům zpřesňování struktur za pomoci strukturních vstupů formou uživatelského manuálu. V závěru diplomové práce je uveden popis podrobného zpřesňování krystalografické struktury kaolinit/ZnS za pomoci softwaru Diffrac Topas.

Klíčová slova: Rietveldova metoda, rentgenová difrakce, TOPAS, Sulfid zinečnatý.

Abstract

This diploma thesis focuses on familiarization with the Rietveld method of quantitative phase analysis, which solves the biggest issue of powder diffraction – overlapping peaks. First part of thesis shows kinematic theory of x-ray diffraction, which is essential for understanding Rietveld method. Next part of thesis will focus on mathematical background for the method. Practical part of this thesis consists of examples of refining structures in the form of user manual. Final part will be focused on very detailed refinement of Kaolinite Zn/S with the use of software Diffrac Topas.

Key words: Rietveld Method, x-ray diffraction, TOPAS, ZnS.

Poděkování

Tato diplomová práce byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v rámci projektů SGS (SP2017/65, SP2018/95).

Rád bych poděkoval vedoucí své diplomové práce Mgr. Kateřině Mamulové Kutlákové, Ph. D. za trpělivost, pomoc při přípravě, kontrole a za všechny čas strávený tvorbou diplomové práce.

V neposlední řadě bych rád poděkoval své milující manželce, která mi byla vytrvalou a trpělivou oporou během celého studia.

Obsah

1. Úvod.....	9
2. Teoretická část.....	11
2.1. Kinetická teorie rentgenové difrakce.....	11
2.1.1. Rozptyl záření na částici.....	11
2.1.2. Difrakce na krystalu.....	17
2.2. Rietveldova metoda strukturní analýzy.....	28
2.2.1. Rietveldova metoda.....	28
2.2.2. Softwarové využití Rietveldovi metody.....	36
3. Praktická část.....	41
3.1. Uživatelský manuál.....	41
3.1.1. Zpřesňování práškových dat PbSO_4 – Manuální vkládání strukturních dat.....	42
3.1.2. Rietveldova kvantitativní fázová analýza – Import strukturního souboru.....	50
3.1.3. Rietveldova kvantitativní fázová analýza – Zdokonalování strukturních dat .CIF.....	54
3.2. Kaolinit/ZnS.....	64
3.2.1. Zpřesňování krystalografické struktury sulfidu zinečnatého.....	65
3.2.2. Rietveldova kvantitativní fázová analýza Kaolinit Zn/S.....	69
4. Závěr.....	75
5. Zdroje.....	76

1. Úvod

Na krystal dopadající rentgenové záření vytváří difrakční obrazec, který odpovídá vnitřnímu složení krystalu. V případě práškové difrakce je to stejné, jen s tím rozdílem, že se nejedná o celé krystaly, ale pouze o práškové vzorky zkoumaného materiálu. Ne vždy je možné získat, či vypěstovat, monokrystal dostatečné kvality a velikosti, což je příčina popularity prášková difrakce. Vzhledem k tomu, že většina materiálů má unikátní difrakční obrazec, je možné rozpoznat složení i čistotu měřených vzorků. Difrakční obrazec může být použit k určení a zpřesňování mřížkových parametrů a krystalografických struktur. Diplomová práce je zaměřena na Rietveldovu metodu, která umožňuje vytvářet teoretické strukturní modely.

Hugo Rietveld byl nizozemský krystalograf a v tomto oboru jeden z nejvýznamnějších vědců 20. století. Proslavil se především vyvinutím po něm pojmenované Rietveldovi metody, která geniálně řeší jedno z největších úskalí práškové krystalografie – překrývající se difrakční píky. Rietveldova metoda virtuálně překrývající se píky separuje, čímž umožňuje přesné určení vnitřní struktury. Metoda je tak úspěšná, a tak podrobně zkoumaná a vylepšovaná, že v dnešní době je zpřesňování práškových vzorků téměř rutinní záležitost. Ještě úžasnější je to, že k zpřesňování dochází s přesností téměř stejnou, jako v případě monokrystalů. Nejrozšířenější využití metody je kvantitativní fázová analýza, která rozpoznává jednotlivé složky chemické směsi a jejich vzájemný poměr. Kvantitativní fázová analýza je nyní v průmyslu rutinně využívána, ať už se jedná o cementárny, ropné vrty nebo podobné průmyslové a vědecké oblasti.

Diplomová práce je systematicky rozdělena na teoretickou a praktickou část. Teoretická část je věnována kinematické teorii rentgenové difrakce a využití této teorie pro lepší porozumění Rietveldovi metody, která je podrobně popsána v druhé půlce teoretické části. Praktická část je věnována praktickému využití Rietveldovi metody. Softwarů využívajících Rietveldovu metodu je mnoho, nicméně pro akademické využití je nejčastěji využíván software DIFFRAC.SUITE TOPAS, což je velmi účinný nástroj k provádění kvantitativní, ale i kvalitativní fázové analýzy. V první polovině praktické části je ukázáno formou uživatelského manuálu několik praktických příkladů zpřesňování krystalografických struktur. V druhé polovině je diplomová práce věnována podrobnému zpřesňování krystalografické struktury kaolinit/ZnS.

Diplomová práce přímo navazuje na bakalářskou práci „*DIFFRACplus TOPAS, software pro profilovou a strukturní analýzu práškových difrakčních dat*“ [1]. Výsledky bakalářské práce a navazující diplomové práce byly aktivně prezentovány na mezinárodní konferenci NOM 2017, Nano Ostrava 2017, Nanomaterials and Nanotechnology Meeting, May 22-25, 2017. Výsledky se rovněž podařilo publikovat v impaktovaném zahraničním časopise Journal of Nanoscience and Nanotechnology (JNN) s názvem „*Photoactive and Non-hazardous Kaolinite/ZnO Nanocomposite: Characterization and Reproducibility of the Preparation Process*“. Ve spolupráci s bc. Daliborem Hrochem, jehož diplomová práce je zaměřena na: „*Optimalizace laboratorního postupu přípravy nanočástic ZnS a jejich charakterizace*“, je v druhé polovině diplomové práce provedeno zpřesňování strukturních parametrů nanokompozitu kaolinit/ZnS.

2. Teoretická část

2. 1. Kinetická teorie rentgenové difrakce

Při ozáření hmoty rentgenovými fotony, dochází k vyzáření rentgenového paprsku se stejnou (nebo velmi podobnou) vlnovou délkou, jakou měly dopadající fotony. Tomuto jevu se říká rozptyl. V případě, že k rozptylu dochází bez ztráty energie a tím i beze změny vlnové délky, jedná se o pružný (koherentní) rozptyl. Když se navíc centra rozptylu nachází v určitých vzdálenostech od sebe, lze pozorovat, jak spolu jednotlivé vlny interferují. Interferující vlny dávají vzniknout interferenčním maximům s vysokými intenzitami. Analýza vzniklého difrakčního obrazce umožňuje studium vnitřní struktury ozářeného materiálu, což je jádrem rentgenové difrakce. Předtím než bude důkladněji popsána kinetická teorie rentgenové difrakce, je potřeba základní popis fenoménu rozptylu.

2. 1. 1. Rozptyl záření na částici

Rozptyl na volném elektronu – Thomsonův rozptyl

Rozptyl rentgenového záření hmotou poprvé pozoroval Sagnac v roce 1897 [2]. Základní vztah vyjadřující intenzitu rozptýleného záření zformuloval hned následujícího roku Thomson [3].

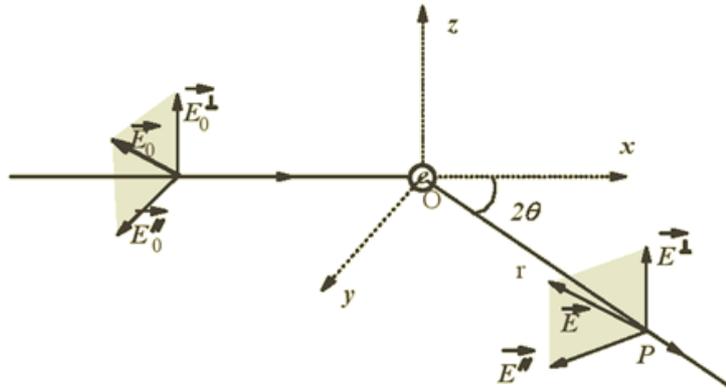
Volný elektron (uveden na obrázku 1), je umístěn do paralelního rentgenového svazku o intenzitě I_0 . Tento svazek tvoří rovinnou vlnu, která směřuje podél osy x a interaguje s volným elektronem umístěným v bodě O. Elektron, který je urychlen podle vztahu:

$$\vec{\gamma} = \frac{\vec{E}_0 e}{m}, \quad (1)$$

začne vibrovat a vyzáří elektromagnetickou vlnu. Vektor elektrického pole je v bodě P zapsán takto:

$$\vec{E} = \vec{\gamma} \frac{mr_e}{e} \frac{\sin \varphi}{r}, \quad (2)$$

kde e je náboj elektronu, m je hmotnost elektronu, r_e je poloměr elektronu, φ je úhel mezi \overline{OP} a $\vec{\gamma}$ a r je vzdálenost mezi body O a P.



Obrázek 1: Koherentní rozptyl volným elektronem [4].

Výsledkem pozorování je vlna, která prochází bodem P se stejnou frekvencí jako vlna dopadající a velikost amplitudy odpovídá vztahu:

$$\vec{E} = E_0 r_e \frac{\sin \varphi}{r}. \quad (3)$$

Vektor E_0 je možné rozložit na dva nezávislé vektory \vec{E}_0^\perp a \vec{E}_0^\parallel . Výraz pro amplitudu vektoru \vec{E}^\perp má tvar:

$$E^\perp = E_0 \frac{r_e}{r}, \quad (4)$$

přičemž I^\perp je odpovídající intenzita v bodě P, která je definována jako energie procházející jednotkovým prostorem v bodě P za 1 sekundu. Poměr intenzit dopadajícího a rozptýleného paprsku v bodě P je roven poměru mocnin amplitud elektrických polí, což odpovídá vztahu:

$$I^\perp = I_0 \frac{r_e^2}{r^2}. \quad (5)$$

Jednotková plocha umístěná v bodě P je pozorována z bodu O pod pevným úhlem, který je roven $\frac{1}{r^2}$. Intenzita s ohledem na jednotku úhlu odpovídá ve směru osy z vztahu:

$$I^\perp = I_0 r_e^2, \quad (6)$$

a intenzita podél osy y :

$$I^{\parallel} = I_0 r_e^2 \cos^2 2\theta. \quad (7)$$

Libovolný dopadající paprsek je rozptýlen v poměru x a $(1-x)$ podél os y a z a výsledná intenzita v bodě P může být zapsána jako:

$$I = I_0 r_e^2 [x + (1-x) \cos^2 2\theta]. \quad (8)$$

Pokud paprsek není polarizován, $x = 0,5$ a vztah má tvar:

$$I = I_0 r_e^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) = I_e. \quad (9)$$

Vztah se nazývá Thompsonova rovnice a má specifické využití: Síla rozptylu daného objektu může být definována, jako počet nezávislých elektronů, kterým by musel být objekt nahrazen, aby bylo dosaženo stejné intenzity rozptylu [3].

Rozptyl na volném elektronu – Comptonův rozptyl

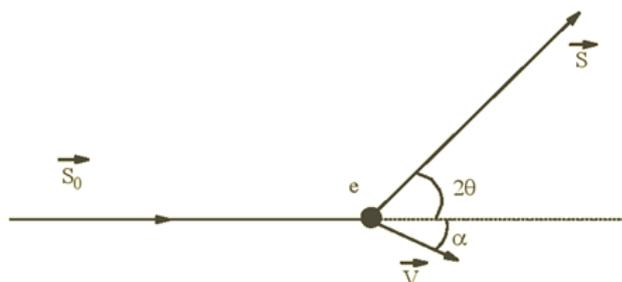
Rentgenové fotony mohou být rozptýleny také nepružně – nekoherentně. To znamená, že dojde ke změně vlnové délky a ztrátě energie. Efekt je možno popsat pomocí klasické mechaniky, pokud je považován dopadající foton a zmiňovaný elektron za částice a pokud je jejich interakce považována za srážku (Obrázek 2).

\vec{S}_0 a \vec{S} představují jednotkové vektory dopadajícího a rozptýleného paprsku, 2θ je úhel rozptylu, m hmotnost elektronu a V rychlost srážkou urychleného elektronu. Vibrační frekvence rozptýleného a dopadajícího fotonu je označena ν' a ν . Ze zákona zachování energie vyplývá:

$$h\nu = h\nu' + \frac{1}{2}mV^2. \quad (10)$$

Zavedení zákona o zachování hybnosti vyplývá:

$$\frac{h\nu}{c} \vec{S}_0 = \frac{h\nu'}{c} \vec{S} + m\vec{V} \quad (11)$$



Obrázek 2: Nekoherentní rozptyl volným elektronem [5].

Z těchto dvou vztahů lze odvodit, že rozdíl vlnových délek dopadajícího a odraženého záření je:

$$\Delta\lambda = \frac{2h}{mc} \sin^2\theta \quad [6]. \quad (12)$$

To znamená, že změna vlnové délky není závislá na počáteční vlnové délce a zvyšuje se se zvětšujícím se úhlem θ . Vzhledem k tomu, že volnému elektronu nezabraňuje nic v pohybu, je častější efekt Comptonův. V případě shluku volných elektronů rozptylují různé elektrony fotony různě. To znamená s různou vlnovou délkou, čímž nedochází k interferenci. Je možné pozorovat pouze součet všech rozptýlených intenzit.

Rozptyl na vázaném elektronu

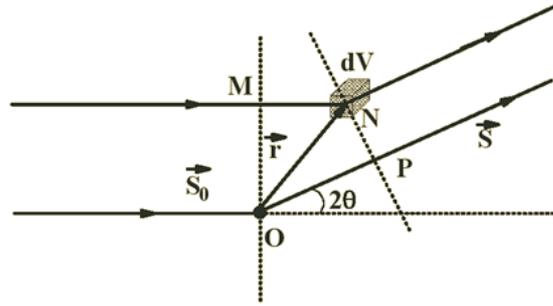
V atomu může elektron existovat na různých energetických hladinách. Pokud při interakci fotonu s elektronem nedochází ke změně energetické hladiny, vyzářený foton má stejnou energii jako dopadající foton a jedná se o Thomsonův rozptyl. V opačném případě, kdy elektron změní svou energetickou hladinu, se jedná o Comptonův rozptyl. Pokud bude materiál ozařován zářením o energii nedostačující ke změně energetické hladiny, bude z větší části pozorován koherentní (Thomsonův) rozptyl. Celková intenzita fotonu rozptýleného pomocí vázaného elektronu je rovná intenzitě koherentního rozptylu volného elektronu, což může být vyjádřeno vztahem:

$$I_{\text{vázaný}}^{\text{Celková}} = I_e = I_{\text{Vázaný}}^{\text{Koherentní}} + I_{\text{Vázaný}}^{\text{Nekoherentní}}. \quad (13)$$

Při výpočtu intenzity koherentního rozptylu je potřeba vzít v úvahu, že se každý z elektronů v orbitalu pohybuje. Pokud $\rho(\vec{r})$ označuje hustotu náboje vázaného elektronu v libovolném objemu dV daného orbitalu a pokud vektor \vec{r} odpovídá vektoru na obrázku 3, tak je $\rho(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2$. $|\psi(\vec{r})|$ představuje vlnovou funkci a je řešením Schrödingerovi

rovnice. Vzhledem k tomu, že objem dV obsahuje náboj ρdV , amplituda rozptýleného záření odpovídá amplitudě záření rozptýleného jedním elektronem, kterou je potřeba vynásobit ρdV . V případě koherentního rozptylu dochází k interferenci jednotlivých vln, protože mají stejné (nebo velmi podobné) vlnové délky. Amplituda koherentního záření je dána jako součet amplitud záření rozptýleného v celém objemu:

$$A_{Vázaný}^{Koherentní} = A^{Volný\ elektron} \iiint \rho(\vec{r}) e^{i\phi} dV \quad [7]. \quad (14)$$



Obrázek 3: Součet všech vln rozptýlených elektronovým mrakem [8].

Vzdálenost bodu O, od elementu dV je rovna $\delta = \vec{r} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0)$. Rozdíl fází ϕ je vyjádřen jako $\phi = -\frac{2\pi\delta}{\lambda}$. Dále je potřeba zmínit, že $\frac{(\vec{S}-\vec{S}_0)}{\lambda}$ je vektor rozptylu \vec{s} a $\|\vec{s}\| = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$. Pokud jsou tyto poznatky spojeny:

$$A_{Vázaný}^{Koherentní} = A^{Volný\ elektron} \iiint \rho(\vec{r}) e^{-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}} dV. \quad (15)$$

Tomuto členu se říká také rozptylový faktor elektronového plynu:

$$f = \iiint \rho(\vec{r}) e^{-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}} dV. \quad (16)$$

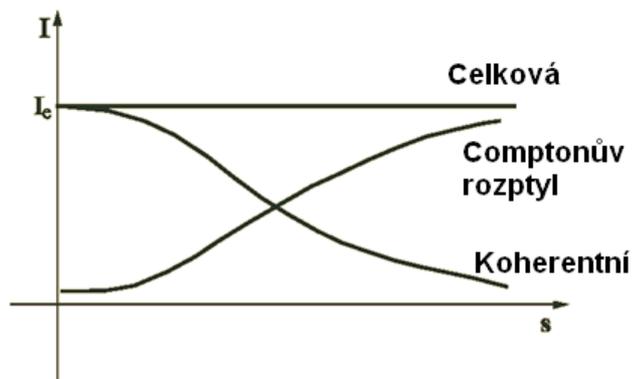
Intenzita koherentního rozptylu je rovna součinu amplitudy a komplexně sdružené amplitudy, takže:

$$I_{Vázaný}^{Koherentní} = |f|^2 I_e. \quad (17)$$

Celková intenzita rozptylu na vázaném elektronu je dána jako intenzita koherentního rozptylu na volném elektronu. Z této skutečnosti vyplývá, že intenzita nekoherentního rozptylu na vázaném elektronu je:

$$I_{Vázaný}^{Nekoherentní} = (1 - |f|^2)I_e. \quad (18)$$

Rozptylový faktor závisí na vektoru \vec{s} a tím pádem na $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. Z toho vyplývá, že rozdílné vlnové délky budou mít za následek rozdílný úhel rozptylu. Rozptylový faktor nabývá maximální hodnoty pro $\theta = 0$ a klesá se zvětšujícím se θ . V praxi to znamená, že čím je vektor rozptylu větší, tím větší je podíl Comptonova nekoherentního rozptylu. Pro velmi nízké hodnoty vektoru rozptylu naopak tvoří téměř 100 % intenzity koherentní rozptyl, jak lze vidět na obrázku 4.



Obrázek 4: Zjednodušená představa podílu koherentní a nekoherentní intenzity [9].

Rozptyl na atomu s více elektrony

Atom s atomovým číslem Z obsahuje Z elektronů. Vlny vznikající na Z elektronech přispívají různými způsoby, v závislosti na tom, v jakém orbitalu se nacházejí. Vlny, které jsou rozptýleny koherentně, mají stejnou vlnovou délku nezávislou na tom, na kterém elektronu došlo k rozptylu. Výsledná amplituda je součtem všech amplitud od všech elektronů. Rozptylový faktor elektronové plynu f je závislý na tom, jak daleko zasahuje daný orbital v rámci atomu. Intenzitu koherentního rozptylu na atomu lze zapsat jako:

$$I_{Atom}^{Koherentní} = \left(\sum_1^Z f_j \right)^2 I_e \quad (19)$$

a atomový rozptylový faktor:

$$f = \sum_1^Z f_j. \quad (20)$$

Pokud je známá funkce distribuce elektronové hustoty všech elektronových slupek daného atomu, je možné spočítat příslušný rozptylový faktor. Obecně řečeno, vnější elektronové slupky jsou zodpovědné za širší funkci distribuce elektronové hustoty. Koherentní rozptyl je nízký pro velké úhly, a proto vnější slupky přispívají k celkové intenzitě málo. Elektrony, které zodpovídají za většinu celkové intenzity jsou umístěny ve vnitřních slupkách atomu. Funkce elektronové hustoty pro orbitály 1s, 2s a 2p má maxima blízko centra atomu, na druhou stranu funkce orbitalů 3p a 3s má maxima v nezanedbatelné vzdálenosti. Rozptylový faktor elektronového orbitalu pro orbitály 3p a 3s klesne takřka na nulu už při nepatrném navýšení vektoru rozptylu. Tento výsledek znamená, že stupeň ionizace příliš neovlivňuje rozptyl atomu. Hodnoty rozptylových faktorů jsou přehledně ukázány v mezinárodní tabulce *International Tables for Crystallography* [10].

V případě nekoherentního rozptylu opět nedochází k interferenci, kvůli rozdílným vlnovým délkám rozptýleného záření na jednotlivých elektronech. Intenzita rozptylu jednoho atomu je součtem intenzit na jednotlivých elektronech:

$$I_{atom}^{Nekoherentní} = \left(\sum_1^Z (1 - f_j^2) \right) I_e \quad (21)$$

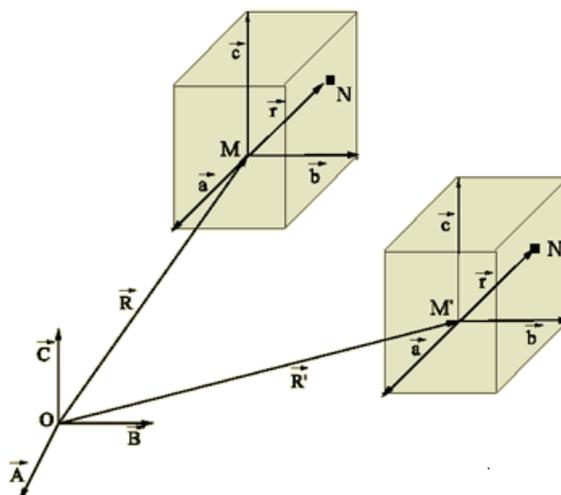
2. 1. 2. Difrakce na krystalu

Difrakce na ideálním krystalu

Jak už bylo řečeno, každý atom rozptyluje záření. Amplituda rozptýleného záření závisí na počtu elektronů v atomu. V následující části je potřebovat stanovit dva předpoklady, které jsou pro kinematickou teorii difrakce stěžejní:

- Amplituda dopadající vlny je konstantní.
- Vlna rozptýlená atomem nebude rozptýlená znovu jiným atomem.

Příkladem budiž základní buňka krystalu, vyobrazena na obrázku 5, jejíž počátek leží v náhodném bodě M krystalové mřížky. Uvnitř této buňky leží náhodný bod N, čímž je možné definovat vektor $\vec{r} = M\vec{N} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$, kde \vec{a} , \vec{b} a \vec{c} jsou základní vektory krystalové mřížky.



Obrázek 5: Základní buňky krystalu s počátky v bodech M a M' [11].

Pokud je základní buňku ozářena paralelním rentgenovým paprskem, který má směr vektoru \vec{S}_0 , výraz pro amplitudu je ve tvaru:

$$F(\vec{S}) = \iiint_{\text{buňka}} f(\vec{r}) e^{-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}} dV. \quad (22)$$

Faktor F , který se nazývá strukturní faktor, je závislý na povaze atomů v buňce (rozptylový faktor f_j) a na pozicích $(\vec{S} \cdot \vec{r})$ těchto atomů.

Amplituda rentgenového záření po difrakci na všech krystalografických buňkách je rovna součtu všech amplitud z jednotlivých buněk. Pro amplitudu platí:

$$A(\vec{S}) = F(\vec{S}) \sum_X \sum_Y \sum_Z e^{-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{R}} [12], \quad (23)$$

kde $\vec{R} = X\vec{A} + Y\vec{B} + Z\vec{C}$. \vec{R} představuje vektor popisující polohu buňky. Strukturní faktor $F(\vec{S})$ je ze sumy záměrně vynechán, protože je pro všechny buňky stejný. Pro úplnost je užitečné definovat tvarový faktor $L(\vec{S})$:

$$L(\vec{S}) = \sum_X \sum_Y \sum_Z e^{-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{R}}. \quad (24)$$

Intenzita záření je rovna součinu amplitudy a komplexně sdružené amplitudy (komplexně sdružené členy jsou označeny *):

$$I(\vec{S}) = I_e F(\vec{S}) F^*(\vec{S}) L(\vec{S}) L^*(\vec{S}) = I_e |F(\vec{S})|^2 |L(\vec{S})|^2. \quad (25)$$

Výpočet součinu tvarového faktoru s jeho komplexně sdruženým protějškem si žádá důkladnější vysvětlení. Vysvětlení je možné za pomoci hranolového krystalu, jehož stěny jsou rovnoběžné s osami primitivní buňky. Rozměry tohoto krystalu jsou $N_1 a$, $N_2 b$ a $N_3 c$, přičemž a , b a c jsou mřížkové parametry. Vektor \vec{R} je možné vyjádřit jako lineární kombinaci základních vektorů. Pokud je vektor \vec{R} zapsán jako $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$, je možné tvarový faktor zapsat jako:

$$L(\vec{S}) = \sum_{u=0}^{N_1-1} e^{-2\pi i \vec{s} \cdot u\vec{a}} \sum_{v=0}^{N_2-1} e^{-2\pi i \vec{s} \cdot v\vec{b}} \sum_{w=0}^{N_3-1} e^{-2\pi i \vec{s} \cdot w\vec{c}}. \quad (26)$$

Každý ze tří členů je součet geometrické řady, se společným poměrem $\rho = e^{-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{a}}$. Pokud je zvoleno t jako první člen řady, q jako poslední člen řady a ρ jako společný poměr, pak je součet této série dán jako [13]:

$$\sigma = t + t\rho + t\rho^2 + \dots + q = \frac{\rho q - t}{\rho - 1}, \quad (27)$$

což znamená:

$$\sum_{u=0}^{N_1-1} e^{-2\pi i \vec{s} \cdot u\vec{a}} = \frac{e^{-2\pi i \vec{s} \cdot N_1 \vec{a}} - 1}{e^{-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{a}} - 1}. \quad (28)$$

Pokud je v tuto chvíli tento člen vynásoben se svým komplexně sdruženým protějškem a dochází k substituci $x = 2\pi \vec{s} \cdot \vec{a}$:

$$\left(\frac{e^{-iNx} - 1}{e^{-ix} - 1} \right) \left(\frac{e^{iNx} - 1}{e^{ix} - 1} \right), \quad (29)$$

$$(e^{-ix} - 1)(e^{ix} - 1) = e^{-ix+ix} - (e^{-ix} + e^{ix}) + 1, \quad (30)$$

$$\sin x = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i}, \quad \cos x = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2}, \quad (31)$$

$$(e^{-ix} \frac{e^{ix} - 1}{e^{-ix} - 1}) \frac{e^{iNx} - 1}{e^{ix} - 1} = \frac{2 \cos x \sin \frac{Nx}{2}}{\sin^2 \frac{x}{2}} \quad (32)$$

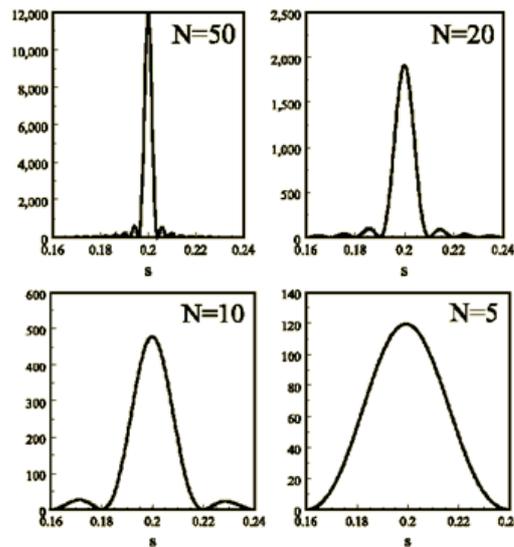
$$(33)$$

Výsledný tvar vztahu pro intenzitu difraktovaného záření má tvar [14]:

$$I(\vec{s}) = I_e |F(\vec{s})|^2 \frac{\sin^2 \pi \vec{s} N_1 \vec{a}}{\sin^2 \pi \vec{s} \vec{a}} \frac{\sin^2 \pi \vec{s} N_2 \vec{b}}{\sin^2 \pi \vec{s} \vec{b}} \frac{\sin^2 \pi \vec{s} N_3 \vec{c}}{\sin^2 \pi \vec{s} \vec{c}} \quad (34)$$

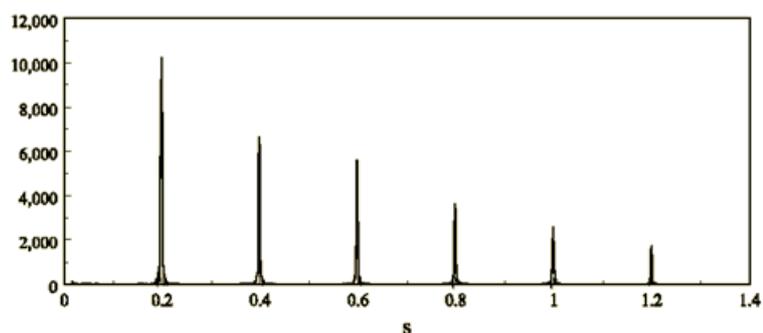
Na obrázku 6 lze dobře vidět, že se zvyšujícím se počtem buněk, se distribuční křivka intenzity stává užší. Pokud je ozářen krystal o nanometrických rozměrech, výsledkem je signál, který vykazuje distribuci intenzity kolem Braggova úhlu. Tohle pozorování jako první provedl Scherrer v roce 1918 a jedná se o jeden z důležitých poznatků mikrostrukturální rentgenové analýzy [15].

Je vhodné poznamenat, že výsledný tvar intenzity difraktovaného záření se netýká pouze rentgenové difrakce. Obecně tento výsledek reprezentuje distribuci intenzity libovolných interferujících vln. V případě rentgenové difrakce lze ve většině případů považovat počet atomů v krystalu za nekonečný. Výsledný signál má tvar Diracových píků, což je jedna z fundamentálních myšlenek rentgenové difrakce. Tento poznatek umožňuje spočítat intenzitu difraktovaného záření pro libovolný krystal. Maximum získáme v případě, že se $\vec{s}\vec{a}$, $\vec{s}\vec{b}$ a $\vec{s}\vec{c}$ rovná celému číslu.



Obrázek 6: Vliv počtu buněk na distribuční křivku [16].

Jako ilustrace poslouží imaginární krystal s kubickou symetrií a mřížkovým parametrem 5 Å. Atomy, které jsou všechny stejného druhu, jsou umístěny ve vrcholech základní buňky. Vlnová délka dopadajícího záření je shodná s vlnovou délkou záření $K\alpha_1$ mědi (1,540598 Å). Na obrázku 7 lze dobře vidět vývoj intenzity pro krystal skládající se z 50 základních buněk. Výsledkem je série píků, jejichž intenzita se snižuje se zvyšující se hodnotou rozptylového vektoru.



Obrázek 7: Závislost intenzity na rozptylovém vektoru [16].

Laueho podmínky pro ideální krystal

Intenzita difraktovaného záření dosahuje svého maxima pro $\vec{s}\vec{a}$, $\vec{s}\vec{b}$ a $\vec{s}\vec{c} =$ celé číslo. Tato celá čísla jsou označena h , k a l . Za předpokladu nekonečného krystalu je intenzita nenulová při splnění podmínky [17]:

$$\begin{cases} \vec{s} \cdot \vec{a} = h \\ \vec{s} \cdot \vec{b} = k \\ \vec{s} \cdot \vec{c} = l \end{cases} \quad (35)$$

Tyto tři rovnice se nazývají Laueho podmínky a je možné je vyjádřit v reciproké mřížce. \vec{r}^* je libovolný vektor v reciproké mřížce se souřadnicemi (hkl) . Skalární součiny:

$$\begin{aligned} \vec{r}^* \cdot \vec{a} &= h\vec{a}^* \cdot \vec{a} + k\vec{b}^* \cdot \vec{a} + l\vec{c}^* \cdot \vec{a} = h, \\ \vec{r}^* \cdot \vec{b} &= h\vec{a}^* \cdot \vec{b} + k\vec{b}^* \cdot \vec{b} + l\vec{c}^* \cdot \vec{b} = k, \\ \vec{r}^* \cdot \vec{c} &= h\vec{a}^* \cdot \vec{c} + k\vec{b}^* \cdot \vec{c} + l\vec{c}^* \cdot \vec{c} = l. \end{aligned} \quad (36)$$

Laueho podmínky naznačují, že rozptylový vektor \vec{s} je vektorem reciproké mříže. S tímto výsledkem je možné předefinovat strukturální faktor:

$$\vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad (37)$$

$$\begin{aligned}\vec{s} \cdot \vec{r} &= (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot (x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}) \Rightarrow \vec{s} \cdot \vec{r} \\ &= hx + ky + lz.\end{aligned}\quad (38)$$

Každou rovinu s indexy (hkl) definuje její normálový vektor o souřadnicích (hkl) . Každá rovina má strukturní faktor ve tvaru [14]:

$$F_{hkl} = \iiint_{\text{bunčka}} f_{xyz} e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dV, \quad (39)$$

kde člen f_{xyz} představuje rozptylový faktor atomu se souřadnicemi x, y, z . Ze vztahů vyplývá, že strukturní faktor je Fourierova transformace rozptylového faktoru. Inverzní Fourierovou transformací nabývá člen tvaru:

$$f_{xyz} = \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}. \quad (40)$$

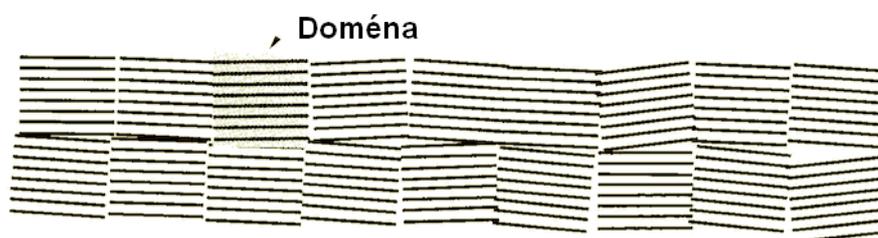
Výpočet všech strukturních faktorů krystalu umožňuje za pomoci porovnání určit povahu a vlastnosti rozptylových atomů. Tomuto způsobu studia se říká strukturní analýza.

Difrakce na ideálně nedokonalém krystalu

Při zkoumání difrakce na ideálním krystalu bylo řečeno, že intenzita difraktovaného záření je dána vztahem:

$$I = I_e |F(\vec{S})|^2 |L(\vec{S})|^2 = I_e |F_{hkl}|^2 |L_{hkl}|^2. \quad (41)$$

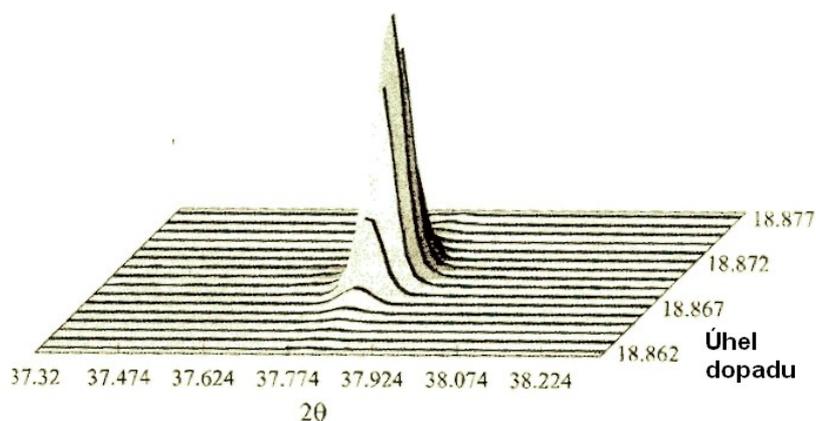
Vztah není úplně přesný, protože reálné krystaly nejsou složeny z dokonalých krystalografických rovin. Reálné krystalové roviny vykazují nedokonalosti, jako je například naklonění domén vzhledem k rovině krystalu. Tyto domény většinou zasahují do několika desítek krystalových buněk a jejich natočené orientaci se říká také mozaicita krystalu. Názornou ukázkou mozaicity představuje obrázek 8.



Obrázek 8: Mozaicita reálného krystalu [18].

K určité míře difrakce dochází i v případě, že úhel dopadu není přesně roven Braggovu úhlu. Úhlový rozptyl, pro který je intenzita nezanedbatelná, je malý, ale není nulový a je širší než divergence samotného paprsku. Pro každý úhel dopadu je zaznamenána intenzita s ohledem na celkovou intenzitu měřeného píku. Šířka grafu naměřené intenzity a rozdílu úhlu dopadu oproti Braggovu úhlu určuje mozaicitu krystalu. Šířka grafů je obvykle v jednotkách tisícín stupňů pro monokrystal bez defektů.

Na obrázku 9 se nachází konkrétní příklad takového grafu pro rovinu (110) monokrystalu oxidu hlinitého. Použité rentgenové záření je téměř dokonale paralelní (rovníková divergence je $6 \cdot 10^{-5} \text{ rad}$) a monochromatické ($\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 1,4 \cdot 10^{-4}$) [19].



Obrázek 9: Měření mozaicity monokrystalu oxidu hlinitého [20].

Tyto zobecněné poznatky ukazují, že celková intenzita difraktovaného záření je součtem elementárních příspěvků jednotlivých úhlů a domén, které záření difraktují nezávisle na sobě. Pozorování bylo poprvé učiněno Braggem [21], který navrhl metodu, kterou detailně rozpracoval Warren [22]. Za pomoci této metody je možné spočítat reálnou intenzitu difraktovaného záření pro monokrystal. Tato integrální intenzita bude dále označena P_{hkl} .

I_0 představuje intenzitu záření ozařující malý monokrystal pod Braggovým úhlem. Krystal dále rotuje s konstantní úhlovou rychlostí ω kolem osy rovnoběžné s rovinou (hkl) a kolmo na dopadající paprsek. Úhel dopadu nabývá hodnot od $\theta - \alpha$ po $\theta + \alpha$. Detektor, který je umístěn na polokouli s jednotkovým poloměrem, snímá celkovou energii (E) difraktovaného záření během rotace. Celková intenzita difraktovaného záření krystalu je dána vztahem:

$$P_{hkl} = \frac{E\omega}{I_0}. \quad (42)$$

Celková energie E procházející povrchem polokoule (detektorem) je vypočítaná jako integrál intenzity I_{hkl} přes celý povrch za čas t :

$$E = \iiint I_{hkl} dt d\beta d\gamma, \quad (43)$$

s tím, že:

$$\omega = \frac{d\alpha}{dt}. \quad (44)$$

Po substituci I_{hkl} je možné vyjádřit E :

$$E = I_e \frac{|F_{hkl}|^2}{\omega} \iiint |L_{hkl}|^2 d\alpha d\beta d\gamma. \quad (45)$$

Vektory \vec{S} a \vec{S}_0 jsou jednotkové vektory, tudíž platí:

$$dV = \sin 2\theta d\alpha d\beta d\gamma. \quad (46)$$

Dále platí:

$$E = I_e \frac{|F_{hkl}|^2}{\omega} \frac{1}{\sin 2\theta} \iiint |L_{hkl}|^2 dV. \quad (47)$$

Je-li N celkový počet buněk v krystalu, což je rovno poměru celkového objemu δV a objemu jedné buňky V_c , má závěrečný tvar pro E podobu:

$$E = \frac{I_0}{\omega} r_e^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \left(\frac{\lambda^3 |F_{hkl}|^2}{V_c^2} \right) \frac{1}{\sin 2\theta} \delta V. \quad (48)$$

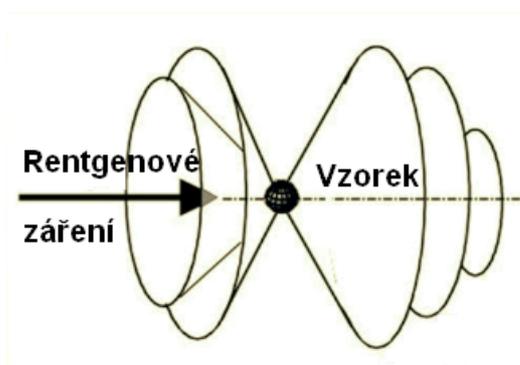
Čímž je docíleno i závěrečného vztahu pro intenzitu difraktovanou krystalem:

$$P_{hkl} = r_e^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \left(\frac{\lambda^3 |F_{hkl}|^2}{V_c^2} \right) \frac{1}{\sin 2\theta} \delta V. \quad (49)$$

Difrakce na polykrystalickém vzorku

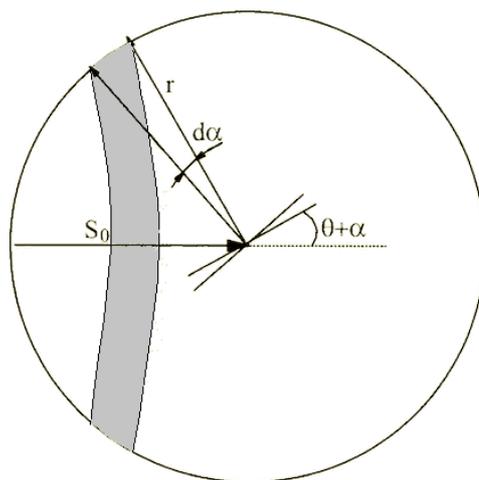
Velikost jednotlivých krystalů v případě polykrystalického vzorku je příliš malá, řádově v mikrometrech, a není možné je od sebe efektivně oddělit pro potřeby analýzy monokrystalů. Polykrystalické vzorky jsou studovány za pomoci experimentálních technik, které se nazývají práškové difrakční techniky.

Jako příklad poslouží polykrystalický vzorek, který je ozařován monochromatickým rentgenovým paprskem. Vzorek obsahuje velké množství zrn. Pokud jsou zrna orientována náhodně, vždy dostatečný počet krystalografických rovin (hkl) splňuje Braggovu podmínku a dochází k difrakci. Difraktované paprsky svírají úhel 2θ se směrem dopadajícího paprsku. Výsledkem je série kuželů se stejným počátkem, které představují difrakci celého setu krystalů splňujících Braggovu podmínku. Kužely svírají úhel 2θ a lze je vidět na obrázku 10.



Obrázek 10: Difrakční kužely [23].

Počet elementárních krystalů ve vzorku je označen M a průměrný objem elementárního krystalu δV . V následující části je ukázáno, jak spočítat intenzitu záření difraktovaného m krystalů v Braggově pozici pro danou krystalografickou rovinu (hkl). Těchto m krystalů musí být orientováno tak, aby daná krystalografická rovina svírala úhel od $\theta + \alpha$ po $\theta + \alpha + d\alpha$, jak lze vidět na obrázku 11.



Obrázek 11: Stanovení počtu elementárních krystalů v Braggově pozici [24].

V krystalu se nachází spousta různých krystalografických rovin s rozdílnou orientací, ale stejnou mezirovinnou vzdáleností. V případě polykrystalického vzorku roviny difraktují zároveň, čímž přispívají k intenzitě daného píku. Počet ekvivalentních krystalografických rovin (hkl) je označen n_{hkl} a multiplikační faktor difrakčního píku je označen n . Pokud má být spočítán počet krystalografických rovin v Braggově pozici, je nutné vynásobit výslednou hodnotu n_{hkl} .

Normály všech krystalografických rovin každého z krystalů jsou definovány vektorem \vec{r}_{hkl}^* reciproké mříže. V případě polykrystalických vzorků je počet vektorů roven $M \cdot n_{hkl}$. Vrcholy vektorů tvoří celistvý povrch koule s poloměrem $\|\vec{r}_{hkl}^*\|$. Vrcholy vektorů, které jsou spojeny s difraktujícími rovinami v Braggově pozici tvoří část povrchu, jak lze vidět na obrázku 11. Počet krystalů v Braggově pozici je dán jako poměr těchto dvou ploch, čímž je docíleno tvaru:

$$m = \frac{M n_{hkl}}{4\pi r^2} 2\pi r^2 \cos(\theta + \alpha) d\alpha = \frac{M n_{hkl}}{2} \cos \theta d\alpha. \quad (50)$$

Intenzita píku (hkl) je rovná počtu krystalů v Braggově pozici vynásobena intenzitou difraktujících elementárních krystalů. Pokud je celkový objem vzorku dV , tak $dV = M \delta V$ a celkový objem krystalů v Braggově pozici je roven počtu zrn krát objem každého zrna. Výsledný tvar má podobu:

$$\left(\frac{M n_{hkl}}{2} \cos \theta d\alpha \right) \delta V = \frac{n_{hkl} dV}{2} \cos \theta d\alpha. \quad (51)$$

Pokud je označena intenzita záření difraktovaná určitou krystalografickou rovinou (hkl) s úhlem dopadu α , jako $I(\alpha)$, je celková difraktovaná intenzita vzorku s objemem dV dána vztahem:

$$\phi = \frac{n_{hkl}dV}{2} \cos \theta \int I(\alpha) d\alpha. \quad (52)$$

Intenzita je shodná s difraktovanou intenzitou monokrystalu s objemem $\frac{n_{hkl}dV}{2} \cos \theta$ a je dána hodnotou P_{hkl} pro krystal stejného objemu. Intenzita je roz distribuována podél celého kužele s vnitřním úhlem 2θ . Pokud je detektor umístěn do vzdálenosti R , je intenzita vyjádřena s ohledem na obvod kruhu $2\pi R \sin 2\theta$ takto:

$$I_{hkl} = r_e^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \left(\frac{\lambda^3 |F_{hkl}|^2}{V_c^2} \right) \left(\frac{1}{\sin 2\theta} \right) \frac{n_{hkl}dV}{2} \cos \theta I_0 \frac{1}{2\pi R \sin 2\theta}, \quad (53)$$

a po další úpravě:

$$I_{hkl} = I_0 r_e^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{16\pi R \sin \theta \sin 2\theta} \right) \left(\frac{\lambda^3 n_{hkl} |F_{hkl}|^2}{V_c^2} \right) dV, \quad (54)$$

kde $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$ je důležitý člen, který se nazývá polarizační faktor.

Vztah je platný pouze v případě nepolarizovaného dopadajícího záření. V praxi se často využívá záření, které se polarizuje difrakcí na monokrystalu. V tomto případě je polarizační faktor poněkud složitější a přímo závisí na difrakčním úhlu monochromátoru (monokrystalu použitého k monochromatizaci). Člen $\frac{\lambda^3}{\sin 2\theta}$ se nazývá Lorentzův faktor [25]. Lorentzův – polarizační faktor, což je kombinace dvou předchozích, je často používaný pojem práškové difrakce.

Výsledný vztah pro intenzitu zanedbává dva reálné efekty. Prvním z nich je to, že polykrystalický vzorek záření částečně absorbuje, což znamená, že ne všechny části vzorku jsou ozařovány se stejnou intenzitou. Ve výsledku to znamená, že naměřená intenzita je zeslabována absorpčním faktorem A . Tvar absorpčního faktoru silně závisí na geometrickém uspořádání difraktometru. Dalším reálným efektem je tepelná excitace. Je obecně známo, že jsou atomy uspořádány v mřížce a podléhají tepelné excitaci, která se s teplotou stává výraznější. Při počítání strukturního faktoru je předpokládáno, že atomy mají jasně dané

pozice, určené vektorem \vec{r} . Ve skutečnosti se však pozice atomů nepatrně, ale neustále, mění. Výsledkem této skutečnosti je odchylka reálné od teoreticky spočítané amplitudy. Modifikace je silně závislá na tom, jaké krystalografické rovině daný atom náleží, protože se každý atom pohybuje uvnitř potenciálové jámy anizotropního tvaru. Tvar faktoru, který se nazývá Debye -Wallerův, je příliš složitý a přesahuje rámec diplomové práce. Faktor má vždy hodnotu menší než 1 a je závislý na příslušnosti k dané (hkl) rovině. Pokud faktor označíme jako D , výsledný vztah pro intenzitu difraktovaného záření na polykrystalickém vzorku nabývá tvaru:

$$I_{hkl} = I_0 r_e^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{16\pi R \sin \theta \sin 2\theta} \right) \left(\frac{\lambda^3 n_{hkl} |F_{hkl}|^2}{V_c^2} \right) ADdV [26]. \quad (55)$$

2. 2. Rietveldova metoda strukturní analýzy

Rietveldova metoda je obvykle posledním krokem procesu určování krystalové struktury. Zpřesňování neznámé struktury zahrnuje spoustu odhadů týkajících se krystalové mřížky, prostorové grupy, atomové struktury atd. Rietveldova metoda strukturní analýzy je posledním verifikačním krokem a posledním testem správnosti odhadů. Naneštěstí ale neexistují stoprocentní testy správnosti výsledků Rietveldovi analýzy, což znamená, že velmi jasné porozumění celého procesu je nezbytné pro správný úsudek. Kapitola 2.2.1. je věnována obecnému porozumění Rietveldovi metody, která byla Hugo Rietveldem původně zpracována pro neutronovou difrakci. Kapitola 2.2.2. je zaměřena na konkrétní softwarové využití Rietveldovi metody s použitím rentgenového záření.

2. 2. 1. Rietveldova metoda

Práškové metody se staly vzhledem k nedostatku monokrystalů zkoumaných látek důležitou součástí analýzy. Dokonce i v případech, kdy je možné vypěstovat dostatečně velký monokrystal, je stále časté, že jsou vypěstované monokrystaly defektní. Obsahují vakance, hranice zrn a jiné defekty. Defekty způsobují, že je výsledná naměřená intenzita nespolehlivá. Většina z výše zmíněných systematických problémů se v případě práškové difrakce buď nevyskytuje nebo se jejich projevy stávají izotropní, což znamená, že je možné je efektivněji odstranit. V případě práškových vzorků je nevyhnutelná ztráta jistých informací, což je způsobeno náhodnou orientací jednotlivých krystalků. V praxi je však

mnohem větším problémem překrývání se jednotlivých nezávislých difrakčních píků na difrakčním diagramu. Rietveldova metoda přináší revoluční postup, který nevyužívá celkovou integrální intenzitu překrývajících se píků, ale využívá intenzitu jednotlivých, imaginárně oddělených píků. Tento postup vede k maximalizaci využití všech dostupných informací z difrakčního diagramu.

Tvar píku

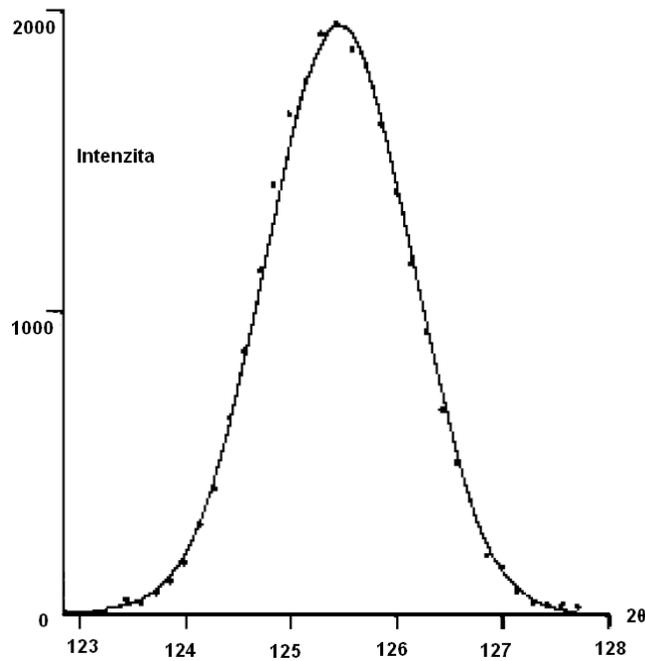
Naměřený profil jednoho práškového difrakčního píku je závislý na spektrální distribuci dopadajícího záření, distribuci monochromátoru, která je způsobená mozaicitou, na transmisních vlastnostech Sollerových clon a stupni krystalinity vzorku. Přestože forma zmíněných příspěvků není vždy Gaussovského tvaru, je stále empiricky podloženo, že výsledkem jejich konvoluce je téměř přesně Gaussovský pík (Obrázek 12). S tímto předpokladem lze pro příspěvek každého píku v bodě y_i a pozici $2\theta_i$ napsat [27]:

$$y_i = tS_k^2 j_k L_k \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} \times \exp \left[-4 \ln 2 \left\{ \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)}{H_k} \right\}^2 \right], \quad (56)$$

kde t je šířka kroku, $S_k^2 = F_k^2 + J_k^2$ je součet nukleárního a magnetického příspěvku, j_k představuje faktor zohledňující mnoho násobné reflexe, L_k je již dříve zmíněný Lorentzův faktor, $2\theta_k$ je spočítaná pozice píku a H_k představuje šířku v polovině výšky (*FWHH – full width at half height*).

$$\text{Substitucí } I_k = tS_k^2 j_k L_k \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}}:$$

$$y_i = I_k \exp[-b_k(2\theta_i - 2\theta_k)^2]. \quad (57)$$

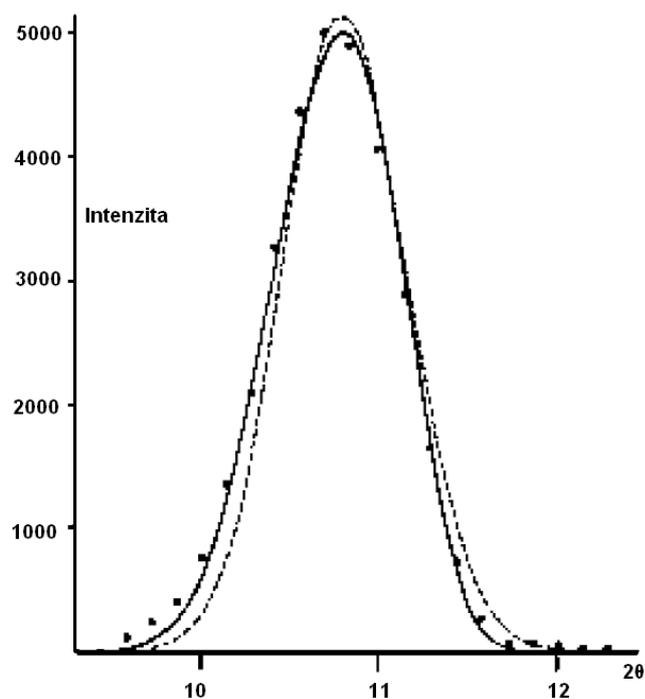


Obrázek 12: Porovnání naměřeného difrakčního píku s Gaussovským profilem píku [27].

Při nízkých difrakčních úhlech se pík stává asymetrický, což je způsobeno zejména konečnou šířkou clon a konečnou výškou vzorku. Vertikální divergence způsobuje posunutí maxima píku k nižším úhlům, ale neovlivňuje integrální plochu píku. Kvůli tomu se zavádí také ještě částečně empirický korekční faktor, který zpřesňuje aproximaci asymetrického píku.

$$y_i = I_k \exp[-b_k(2\theta_i - 2\theta_k)^2] \times \left\{ 1 - P(2\theta_i - 2\theta_k)^2 \frac{s}{\tan \theta_k} \right\}, \quad (58)$$

kde P je parametr asymetrie a $s = +1, 0, -1$, podle toho, zda je hodnota $2\theta_i - 2\theta_k$ kladná, nulová nebo záporná. Jak lze vidět na obrázku 13, korekce má dva základní důsledky – posunutí maxima píku doleva a vznik mírné asymetrie.



Obrázek 13: Porovnání naměřeného difrakčního píku s asymetrickým profilem [27].

Šířka píku

Následující tvar vystihuje závislost úhlu na parametrech pološířky [28]:

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta_k, V \tan \theta_k + W, \quad (59)$$

kde U , V a W jsou parametry pološířky. Tento jednoduchý vzorec dobře vystihuje také rozšiřování píku, které je způsobeno efektem spojeným s malou velikostí částic. Počáteční přibližné hodnoty parametrů jsou nalezeny grafickým měřením pološířky vybraných píků.

Preferovaná orientace

Zejména krystalky diskového tvaru mají tendenci řadit své normály podél os držáku. Obecně se ke korekci efektu využívá vztahu:

$$I_{korekce} = I_{naměřená} \exp(-G\alpha^2), \quad (60)$$

kde α je ostrý úhel mezi rozptylovým vektorem a normálou krystalu. G se nazývá parametr preferované orientace a představuje míru pološířky standardního Gaussovského rozložení.

Výpočet profilu

$$y_i = I_k \exp[-b_k(2\theta_i - 2\theta_k)^2] \times \left\{ 1 - P(2\theta_i - 2\theta_k)^2 \frac{s}{\tan \theta_k} \right\} = w_{i,k} S_k^2, \quad (61)$$

$$w_{i,k} = t_{jk} L_k \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp[-b_k(2\theta_i - 2\theta_k)^2] \times \left\{ 1 - P(2\theta_i - 2\theta_k)^2 \frac{s}{\tan \theta_k} \right\}, \quad (62)$$

kde $w_{i,k}$ je míra příspěvku daného píku na pozici $2\theta_k$ do celkové intenzity difrakčního profilu y_i na pozici $2\theta_i$. Oba konce Gaussovského píku klesají rapidně a nevzniká velká chyba, když se předpokládá, že pík se nerozprostírá dále než tři pološířky na každou stranu. V případě překryvu dochází k tomu, že více než jeden pík přispívá k celkové intenzitě y_i :

$$y_i = \sum_k w_{i,k} S_k^2. \quad (63)$$

Vzorec představuje součet všech reflexí, které mohou za dané pozice $2\theta_k$ a s pološířkou píku H_k přispívat k celkové intenzitě y_i . Pro větší rozptylové úhly a krystaly s nízkou symetrií je běžnou praxí, že se na součtu podílí více než 10 příspěvků. Na druhou stranu mohou existovat regiony, kde není možné, aby nějaký příspěvek existoval. Tyto regiony se z výpočtů vypouštějí úplně, protože neobsahují žádné užitečné informace.

Strukturní faktor

$$S_k^2 = (F_k^2 + J_k^2) \exp \left[\frac{-2Q \sin^2 \theta_k}{\lambda^2} \right] + G \alpha_k^2, \quad (64)$$

kde Q představuje izotropní teplotní faktor. Člen F_k^2 je možné rozepsat jako $F_k^2 = A_k^2 + B_k^2$, přičemž:

$$A_k = \sum_i n_i b_i \exp \left[\frac{-B_i \sin^2 \theta_k}{\lambda^2} \right] \sum_r \cos 2\pi(hx_{i,r} + ky_{i,r} + lz_{i,r}) \quad (65)$$

a

$$B_k = \sum_i n_i b_i \exp \left[\frac{-B_i \sin^2 \theta_k}{\lambda^2} \right] \sum_r \sin 2\pi(hx_{i,r} + ky_{i,r} + lz_{i,r}). \quad (66)$$

Σ_i = Součet přes všechny atomy základní buňky,

Σ_r = Součet přes všechny ekvivalentní pozice,

b_i = Rozptylová délka i -tého atomu,

B_i = Jednotlivé izotropní teplotní faktory,

n_i = Parametr obsazenosti atomy,

$x_{i,r}, y_{i,r}, z_{i,r}$ = Souřadnice i -tého atomu v r -té ekvivalentní pozici.

h, k, l = Millerovi indexy související s F_k^2 .

J_k představuje magnetický příspěvek a v obecné formě je možné ho zapsat ve tvaru [29]:

$$J_k^2 = |\vec{P}_e|^2 - |\vec{e}_k \cdot \vec{P}_e|^2, \quad (67)$$

kde \vec{e}_k představuje jednotkový vektor ve směru rozptylového vektoru v reciproké mříži a \vec{P}_e představuje magnetický strukturní faktor.

Parametry minimalizace pomocí nejmenších čtverců

Parametry minimalizace pomocí metody nejmenších čtverců mohou být rozděleny do dvou skupin. První skupinu tvoří parametry samotného profilu, které definují pozice, pološířky, asymetrie difrakčních píků a preferované orientace:

U, V, W = parametry pološířky,

A, B, C, D, E, F = mřížkové parametry odpovídající $\frac{1}{d^2} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dkl + Ehl + Fhk$,

P = parametr asymetrie,

G = parametr preferované orientace.

Druhá skupina je tvořena strukturními parametry, které definují stavbu základní buňky:

c = škálový faktor, který zajišťuje, že $y(\text{spočítaná}) = c \cdot y(\text{naměřená})$,

Q = izotropní teplotní faktor,

x_i, y_i, z_i = atomové souřadnice i -tého atomu v základní buňce,

B_i = jednotlivé izotropní teplotní faktory,

n_i = parametr obsazenosti atomy,

$K_{x,i}, K_{y,i}, K_{z,i}$ = komponenty magnetického vektoru i -tého atomu v základní buňce.

Aby bylo možné dobře popsat základní krystalografickou mřížku a magnetické vektory v ní obsažené, je potřeba dodat informace o struktuře základní buňky a operacích symetrie. Tyto dvě informace jsou dostatečné k vygenerování všech bodů krystalu. Základními operacemi symetrie jsou rotace a translace:

$$\begin{pmatrix} x_{i,r} \\ y_{i,r} \\ z_{i,r} \end{pmatrix} = R_r \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} + \vec{T}_r, \quad (68)$$

kde R_r je 3x3 rotační matice a \vec{T}_r 1x3 translační vektor, dohromady popisující i -tou ekvivalentní pozici atomů.

Zpřesňování pomocí metody nejmenších čtverců

Princip metody je nejlépe demonstrován za pomoci funkce M , která je zpřesňována s ohledem na zpřesňované parametry. Pro proceduru zpřesňování v případě oddělených celkových intenzit píků [30]:

$$M = \sum_i W_i \left[S_i^2(\text{Naměřená}) - \frac{1}{c} S_i^2(\text{Spočítaná}) \right]^2. \quad (69)$$

Pro případ intenzit překrývajících se píků:

$$M = \sum_i W_i \left[\sum_k S_i^2(\text{Naměřená}) - \frac{1}{c} \sum_k S_i^2(\text{Spočítaná}) \right]^2, \quad (70)$$

$$M = \sum_i W_i \left[y_i(\text{Naměřená}) - \frac{1}{c} y_i(\text{Spočítaná}) \right]^2, \quad (71)$$

kde \sum_i = Součet přes všechny nezávislé pozice a \sum_k = součet přes všechny překrývající se píky.

Vzhledem k tomu, že fitované parametry nejsou vždy lineární, je potřeba znát přibližnou hodnotu parametrů už pro první cyklus zpřesňování. K zpřesňování dochází tak dlouho, dokud nejsou splněny počáteční podmínky. Počítačové programy umožňují fitování libovolně omezit – například nastavením parametru na konstantní hodnotu nebo omezením

spodní a horní hranice hodnoty parametru. Omezení je většinou vyžadováno pro obdržení smysluplných výsledků.

Aby bylo možné kvantitativně posoudit shodu mezi naměřenými a zpřesněnými daty, zavádí se aproximace naměřené intenzity jednotlivých píků, za pomoci jejich separace:

$$I_K(Naměřená) = \sum_j \left[w_{j,K} S_K^2(Spočítaná) \frac{y_i(Naměřená)}{y_i(Spočítaná)} \right], \quad (72)$$

kde \sum_j = Součet přes všechny $y_i(Naměřená)$, které mohou teoreticky přispívat k celkové intenzitě $I_K(Naměřená)$.

Z hodnot $I_K(Naměřená)$ je možné stanovit $S_K^2(Naměřená)$, $F_K^2(Naměřená)$ a $F_K^2(Naměřená)$ a získat hodnotu R , která představuje shodu spočítaných a naměřených dat:

$$R_{celková} = 100 \times \frac{\sum_i \left| S_i^2(Naměřená) - \frac{1}{c} S_i^2(Spočítaná) \right|}{\sum_i |S_i^2(Naměřená)|}, \quad (73)$$

$$R_{Atomová} = 100 \times \frac{\sum_i \left| F_i^2(Naměřená) - \frac{1}{c} F_i^2(Spočítaná) \right|}{\sum_i |F_i^2(Naměřená)|}, \quad (74)$$

$$R_{Magnetická} = 100 \times \frac{\sum_i \left| J_i^2(Naměřená) - \frac{1}{c} J_i^2(Spočítaná) \right|}{\sum_i |J_i^2(Naměřená)|}, \quad (75)$$

Kombinace těchto tří udává hodnotu R pro celý naměřený profil:

$$R_{profil} = 100 \times \frac{\sum_i \left| y_i^2(Naměřená) - \frac{1}{c} y_i^2(Spočítaná) \right|}{\sum_i |y_i^2(Naměřená)|}. \quad (76)$$

Významu parametru R bude věnováno více prostoru v následující kapitole (2.2.2. – Kritéria správnosti fitu).

2. 2. 2. Softwarové využití Rietveldovi metody

Podkapitola 2. 2. 2. Softwarové využití Rietveldovi metody je zaměřená na specifické využití Rietveldovi metody a matematický základ modelů a vztahů využívaných softwarem Diffraction.TOPAS. Podkapitola dále slouží jako základ praktické části, ve které je spousta ze zmíněných modelů a vztahů využita.

Minimalizační proces

Základní nelineární minimalizace pomocí metody nejmenších čtverců je založena na Newton – Raphsonově metodě [31], s využitím Marquardtovy metody pro zlepšení stability [32]. Metoda sdružených gradientů s omezením (*BCCG – Bound constrained conjugate Gradient*) přináší možnost zavést do výpočtů limity maxim a minim. Cílová funkce:

$$\chi^2 = \chi_1^2 + \chi_2^2, \quad (77)$$

Kde

$$\chi_1^2 = K \sum_{m=1}^M w_m (Y_{o,m} - Y_{c,m})^2, \quad (78)$$

$$\chi_2^2 = K K_1 \sum_{p=1}^{N_p} K_{2,p} P_p, \quad (79)$$

$$K = 1 / \sum_{m=1}^M w_m Y_{o,m}. \quad (80)$$

$Y_{o,m}$ představuje naměřená a $Y_{c,m}$ vypočítaná data v bodě m , M je počet bodů, w_m je statistická váha v bodě m , kde $w_m = \frac{1}{\sigma(Y_{o,m})^2}$, přičemž $\sigma(Y_{o,m})$ je chyba v $(Y_{o,m})$, P_p představuje funkce penalty [33], N_p je počet funkcí penalty a K_1 a $K_{2,p}$ jsou statistické váhy aplikovány na funkce penalty. K je normalizační faktor.

Normální rovnice [34] jsou v případě minimalizace generovány za pomoci prvního členu Taylorova polynomu $Y_{c,m}$ s počátkem v \vec{p} . Velikost \vec{p} závisí na počtu nezávislých

parametrů. V případě funkce penalty je využíván i druhý člen Taylorova polynomu. Výsledné rovnice mají tvar:

$$A \Delta \vec{p} = Y \text{ a } A = A_1 + A_2, \quad (81)$$

$$A_{1,ij} = \sum_{m=1}^M w_m \frac{\partial Y_{c,m}}{\partial p_i} \frac{\partial Y_{c,m}}{\partial p_j}, \quad (82)$$

$$A_{2,ij} = K_1 K_{2,i} B_{2,ij}, \quad B_{2,ij} = \frac{1}{2} \sum_{p=1}^{N_p} \frac{\partial^2 P_p}{\partial p_i \partial p_j}, \quad (83)$$

$$Y_i = \sum_{m=1}^M w_m (Y_{o,m} - Y_{c,m}) \frac{\partial Y_{c,m}}{\partial p_i} - \frac{K_1 K_{2,i}}{2} \sum_{p=1}^{N_p} \frac{\partial P_p}{\partial p_i}. \quad (84)$$

$\Delta \vec{p}$ odpovídá změnám parametru \vec{p} . Rovnice $A \Delta \vec{p} = Y$ představuje set lineárních rovnic, které jsou vyřešeny pro každou iteraci zpřesňování. Výpočet mimo diagonálních prvků matice A_2 je velmi zdlouhavý a analýzou bylo zjištěno, že nemají velký vliv na konvergenci χ^2 , což znamená, že nevznikne velká odchylka, pokud bude $A_{2,ij}$ pro $i \neq j$ rovno nule. Zanedbáním mimo diagonálních prvků je dosaženo výsledku:

$$\sigma_1(p_i)^2 = \frac{1}{A_{1,ii}} \text{ a } \sigma_2(p_i)^2 = \frac{1}{B_{1,ii}}. \quad (85)$$

$$K_{2,i} = \left(\frac{\frac{1}{4} \sum_{i=1}^N A_{1,ii}}{\sum_{i=1}^N B_{1,ii}}, \frac{A_{1,ii}}{B_{1,ii}} \right), \quad (86)$$

statistická váha penalty K_1 určuje podíl penalt pro funkce χ_2^2 a χ_1^2 . Obvykle se tato hodnota pohybuje mezi 0,2 a 2.

Marquardtova metoda

Marquardtova metoda zajišťuje aplikaci škálového faktoru na diagonální prvky matice A , pokud rovnice $A \Delta \vec{p} = Y$ nedokáže minimalizovat χ^2 nebo pokud $A_{ii,škálováno} = A_{ii}(1 + \eta)$, kde η je Marquardtova konstanta. Po aplikaci Marquardtovi konstanty jsou normální rovnice opět vyřešeny a χ^2 přepočítáno. Tento proces je opakován, dokud nedojde k redukci

χ^2 . Pokud opakovaním nedochází k redukci, hodnota Marquardtovi konstanty roste a v extrémním případě dochází k zanedbání hodnot diagonálních prvků. Řešení normální rovnice je aproximováno: $\Delta p_i = \frac{Y_i}{A_{ii}(1+\eta)}$. Marquardtova konstanta je automaticky zvolena při každé iteraci. Zvolená hodnota závisí na změně χ^2 a na očekávané změně χ^2 .

Kritéria správnosti fitu

Následující část je věnována definicím a matematickým vztahům důležitých indexů Rietveldovi analýzy, které představují kritéria správnosti fitu. Je ukázáno, že je potřeba s těmito indexy zacházet velmi opatrně a s potřebnou znalostí používaného softwaru a vzorku samotného. Přesto, že menší hodnota indexů obecně značí lepší kvalitu fitu, existují případy, ve kterých nesprávný model s nízkou kvalitou dat může vykazovat lepší hodnotu než opravdu kvalitní modely s kvalitními daty. Reálně jsou to však právě tyto indexy, které rozhodují, zda jsou vědecké publikace věrohodné, či nikoli. Indexy lze snadno rozdělit na dvě skupiny: R a GOF faktory.

Nejpřímochařejší ze všech R faktorů je R_{wp} (*Weighted profile R factor*), který odpovídá druhé mocnině minimalizovaného parametru po škálování. Pro každý R faktor existují dva vztahy. První vztah nepočítá s korekcí pozadí [35]:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_m (Y_{o,m} - Y_{c,m})^2}{\sum w_m Y_{o,m}^2}} \quad (87)$$

a druhý ano:

$$R'_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_m (Y_{o,m} - Y_{c,m})^2}{\sum w_m Y_{o,m}^2}}. \quad (88)$$

V případě modelu, který dokonale předpoví všechny hodnoty $Y_{o,m}$, dostáváme:

$$(Y_{o,m} - Y_{c,m})^2 = \sigma^2(Y_{o,m}) \quad (89)$$

a očekávaná hodnota $w_m (Y_{o,m} - Y_{c,m})^2 = 1$. V tomto případě je nejlepší možná hodnota R_{wp} jedna. Tato nejlepší možná hodnota se nazývá také R_{exp} (*expected R factor*):

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{\sum M - P}{\sum w_m Y_{o,m}^2}}, \quad (90)$$

$$R'_{exp} = \sqrt{\frac{\sum M - P}{\sum w_m (Y_{o,m} - Bkg_m)^2}}, \quad (91)$$

kde M označuje počet bodů a P počet parametrů. Ve většině případů platí, že $M - P \cong M$.

Další dva R faktory jsou R_p (*Pattern R factor*):

$$R_p = \frac{\sum Y_{o,m} - Y_{c,m}}{\sum Y_{o,m}}, \quad (92)$$

$$R'_p = \frac{\sum Y_{o,m} - Y_{c,m}}{\sum Y_{o,m} - Bkg_m} \quad (93)$$

a R_B (*Bragg R factor*):

$$R_B = \frac{\sum I_{o,k} - I_{c,k}}{\sum I_{o,k}}, \quad (94)$$

kde $I_{o,k}$ představuje naměřenou a $I_{c,k}$ spočítanou intenzitu k -té reflexe.

Dalším z používaných indexů, který nepatří mezi R faktory je GOF (*Goodness of fit*), který se značí také jako χ^2 . Za povšimnutí stojí, že GOF lze pomocí R faktorů vyjádřit.

$$GOF = \chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum w_m (Y_{o,m} - Y_{c,m})^2}{M - P}}. \quad (95)$$

Na začátku procesu zpřesňování má χ^2 vysokou hodnotu, která se postupně snižuje tím, jak se zlepšuje model. Z čistě matematického hlediska by hodnota χ^2 neměla při minimalizaci metodou nejmenších čtverců nikdy narůstat, ale v praxi k malým nárůstům dochází kvůli korelaci parametrů. Jakýkoliv větší nárůst je známkou problémů. Jiné minimalizační metody, například Monte Carlo, úmyslně dovolují nárůst χ^2 , aby došlo k vyhnutí se lokálním minimům. χ^2 nikdy nemůže být menší než jedna a R_{wp} nikdy nemůže být menší než R_{exp} . I pokud je hodnota χ^2 blízká jedné, stále není jisté, že je model správný. Může se jednat o to, že data nejsou dostatečně kvalitní na to, aby potřebovala přesnější

model. Na druhou stranu, pokud je na konci procesu zpřesňování $\chi^2 \gg 1$, znamená to z pravidla jednu ze čtyř věcí [35]:

- Model přibližně odpovídá skutečnosti, ale odhady standardních nejistot jsou příliš vysoké.
- Model je nekompletní – ve vzorku se nachází systematické efekty, které nejsou v modelu zahrnuty.
- Model je nesprávný, nepřesný a výsledkům by se nemělo důvěřovat.
- Naměřená data jsou tak kvalitní, že libovolně malá odchylka se stane obrovskou s ohledem na standardní nejistoty.

Důležitým ukazatelem, pokud je $\chi^2 \gg 1$, je rozdíl mezi hodnotami χ^2 a R_{wp} daného modelu a hodnotami z Le Bail nebo Pawleyho fitu. V případě Le Bail nebo Pawleyho fitu jsou píky fitovány bez omezení strukturním modelem. Pokud jsou hodnoty srovnatelné, znamená to, že experimentální parametry fitu (tvar píku a pozadí) nejsou správně namodelovány, ale krystalografický model už není možné dále vylepšit. Pokud Le Bail nebo Pawleyho fit vykazuje výrazně lepší hodnoty, znamená to, že model vykazuje zásadní krystalografické problémy.

Přestože existují přesné definice každého z R faktorů, není možné s jistotou stanovit hodnoty, pod kterými je model věrohodný. Je to hlavně z důvodu, že R faktory nestanovují jen přesnost krystalografických struktur, ale také přesnost fitu pozadí, tvary píků a difrakční pozice. Pokud výraznou část intenzity tvoří pozadí, je možné obdržet relativně nízkou hodnotu χ^2 i bez strukturního modelu. Posledním zmíněným kritériem fitu je grafické ujištění. Ve většině případů platí, že pokud je fit graficky přesný a hodnoty fitovaných parametrů mají fyzikální a chemický význam, výsledek je správný.

3. Praktická část

Praktická část diplomové práce je rozdělena na dvě kapitoly. První kapitola představuje vypracovaný uživatelský manuál se zaměřením na tvorbu krystalografických strukturních modelů. Druhá kapitola se věnuje zpřesňování strukturních parametrů práškového vzorku kaolinit/ZnS práškového vzorku, který obsahuje čtyři známé složky: kaolinit, muskovit, křemen a ZnS. Práškový vzorek kaolinit/ZnS byl připraven bc. Daliborem Hrochem v rámci diplomové práce „*Optimalizace laboratorního postupu přípravy nanočástic ZnS a jejich charakterizace*“.

3.1. Uživatelský manuál

Hlavním cílem uživatelského manuálu je poskytnout veškeré důležité praktické informace o Rietveldově kvantitativní fázové analýze práškových difrakčních dat pomocí softwaru Diffraction Topas. Uživatel postupující podle manuálu získá představu o základních dovednostech potřebných k provádění zpřesňování strukturních dat analyzovaného materiálu. Analýzu by nebylo možné začít bez krystalografických strukturních dat. Existují tři způsoby, kterými se to dá provést:

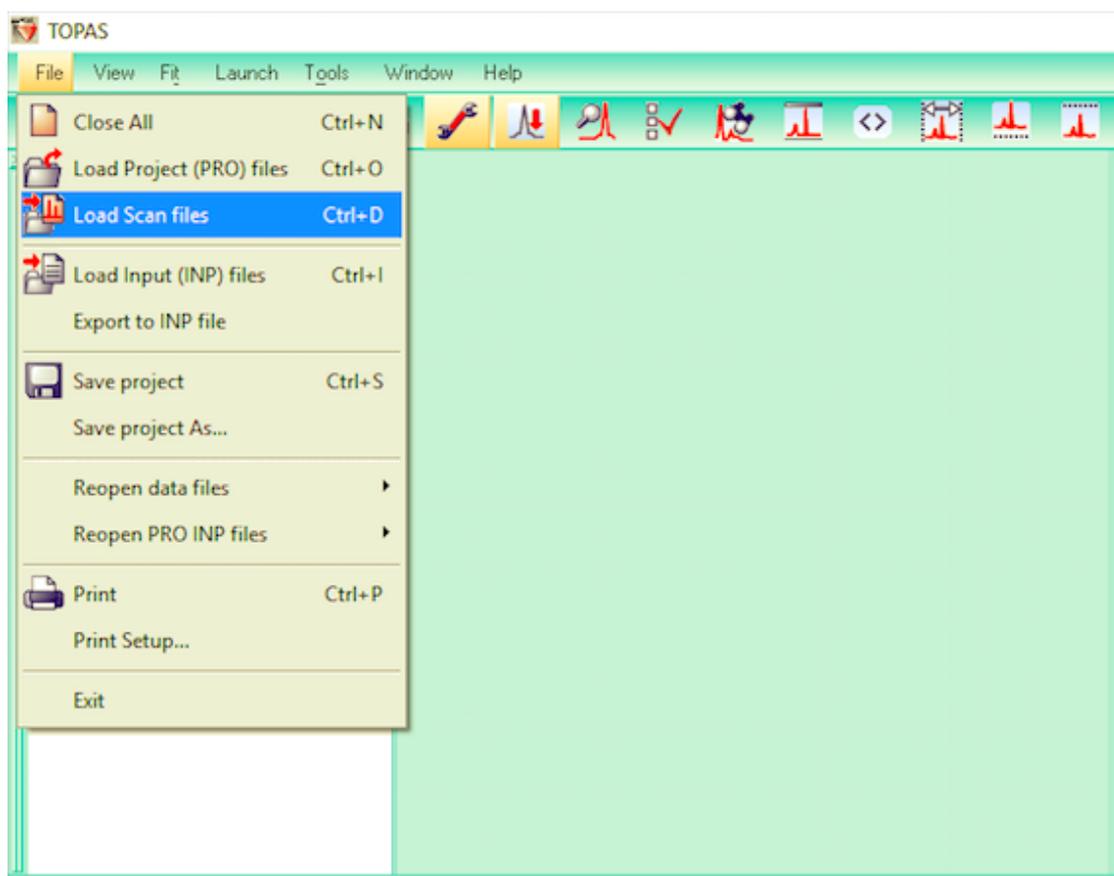
- Manuální vkládání strukturních dat – *Add Structure* (vložit strukturu)
- Import strukturního souboru .STR – *Load Structure* (načíst strukturu)
- Import souboru .CIF – *Load CIF* (načíst CIF)

Kapitola 3.1.1. je věnována prvnímu způsobu, tudíž manuálnímu vkládání strukturních dat. Při manuálním vkládání strukturních dat je strukturní soubor .STR vytvořen od nuly, což znamená, že veškeré informace, které se do strukturního modelu vkládají, je potřeba vyhledat v odborné literatuře. Kapitola 3.1.2. slouží jako názorná ukázka importu již hotových strukturních souborů .STR z TOPAS databáze a v neposlední řadě, v kapitole 3.1.3. je ukázáno, jak zdokonalit strukturní data z neúplných informací, které jsou obsaženy v souboru .CIF.

3.1.1. Zpřesňování práškových dat PbSO_4 – Manuální vkládání strukturních dat

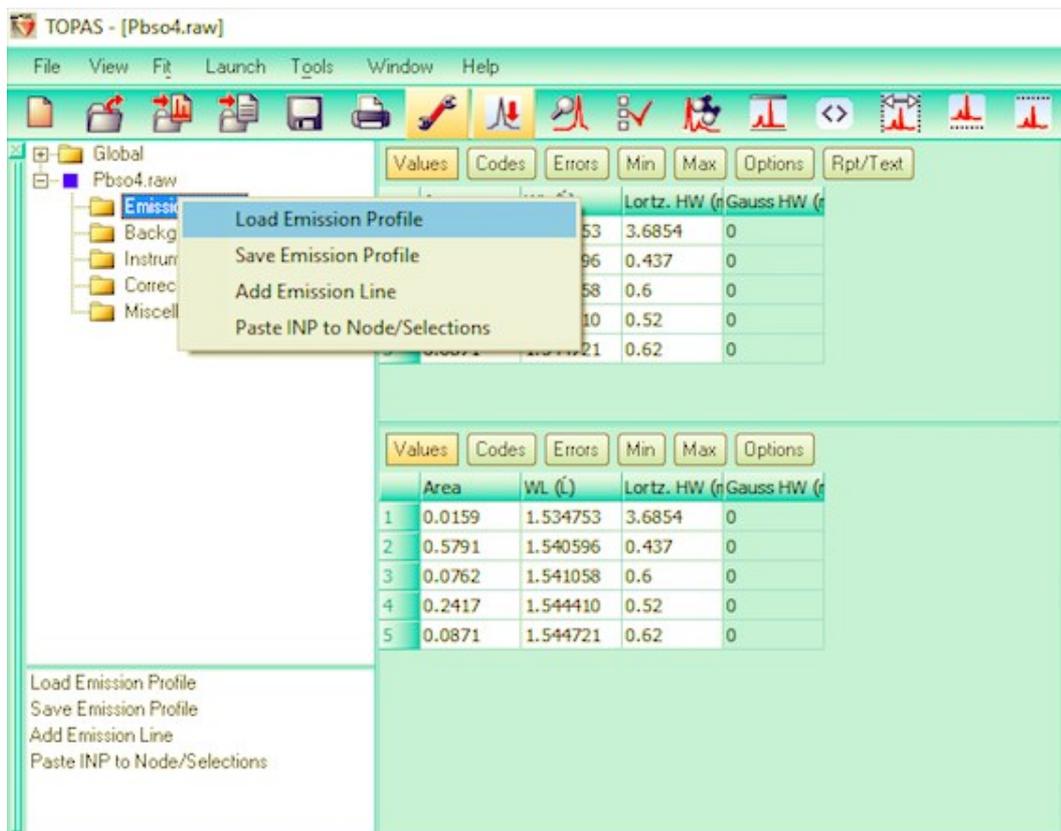
Tato podkapitola je věnována strukturnímu zpřesňování vzorku PbSO_4 . Naměřená data pochází z rentgenového difraktometru s Bragg – Brentanovým uspořádáním [36].

1. Spustíte TOPAS.
2. Načtete surová data za pomoci importu souboru PBSO4.RAW.



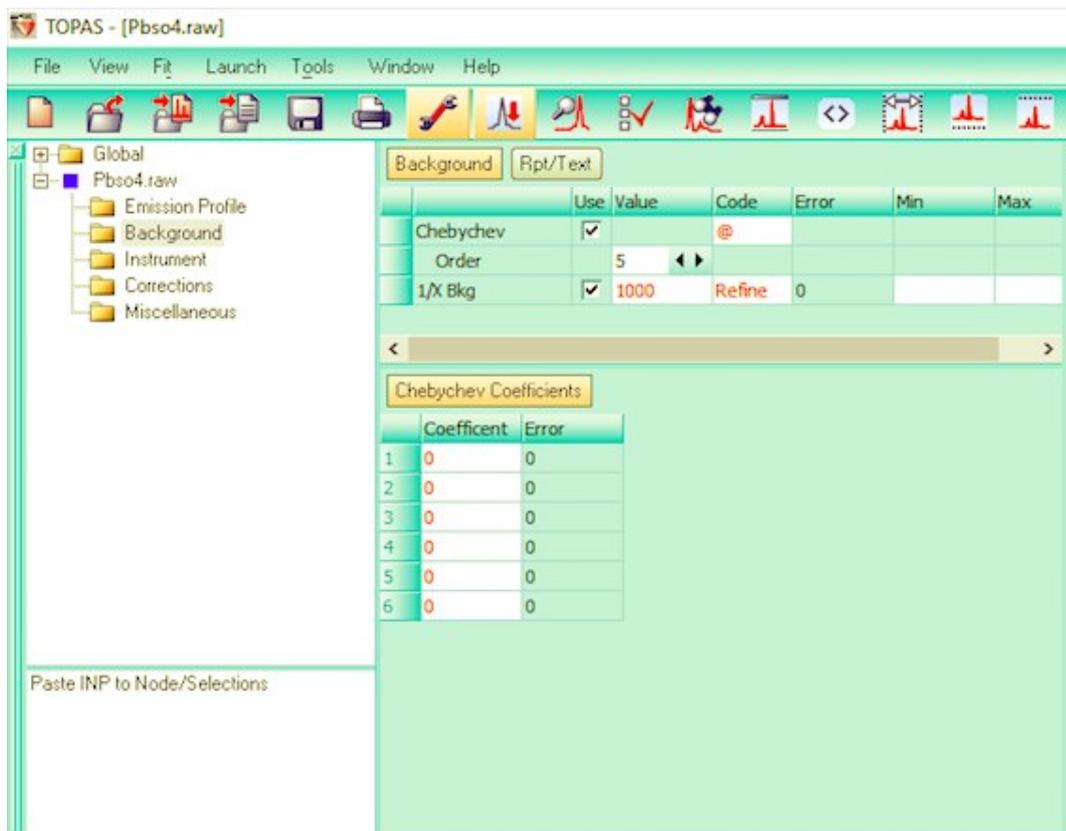
Obrázek 14: Načítání dat.

3. Přejděte do *Parameters window* (okno, ve kterém se nastavují parametry) a nadefinujte model zpřesňování tím, že rozkliknete záložku PBSO4.RAW a provedete následující úkony:
 - Rozklikněte položku *Emission Profile* (Emisní profil) a načtete před definovaný emisní profil CUKA5.LAM. Tento emisní profil představuje použití měděné anody s K-beta filtrem.



Obrázek 15: Načítání emisního profilu.

- Dále rozklikněte položku *Background* (pozadí) a použijte Chebyshevův polynom pátého řádu a *1/X Bkg* funkci podle obrázku 16. Chebyshevův polynom je funkce často využívaná k modelování pozadí [37]. *1/X Bkg* funkce vyvažuje vliv zvyšujícího se pozadí, což je způsobeno rozptýlením vzduchu při přiblížení se k primárnímu svazku.
- Dále rozklikněte položku *Instrument* (instrumentální nastavení) a nastavte instrumentální nastavení podle následujícího obrázku 17.



Obrázek 16: Nastavení pozadí.

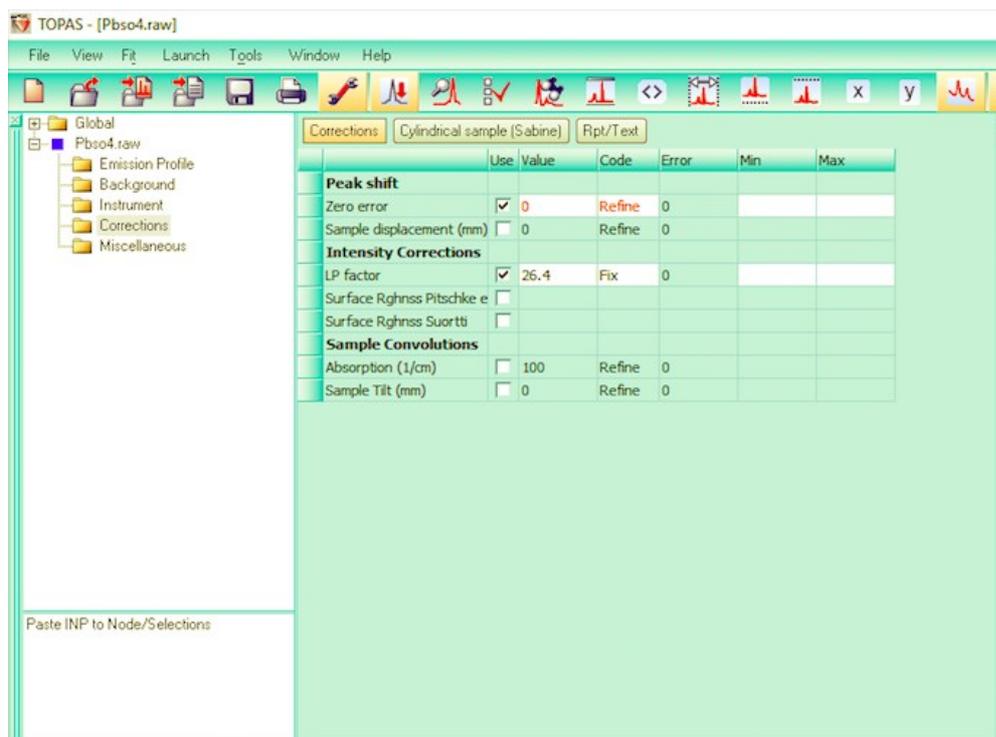
	Use	Value	Code	Error	Min	Max
Goniometer radii						
Primary radius (mm)		173				
Secondary radius (mm)		173				
Equatorial Convolutions						
Point detector	<input checked="" type="checkbox"/>					
Receiving Slit Width (mm)	<input checked="" type="checkbox"/>	0.2	Fix	0		
FDS Shape, angle(°)	<input checked="" type="checkbox"/>	1	Fix	0		
Beam spill, sample length (mm)	<input type="checkbox"/>	50	Fix	0		
VDS irradiated length (mm)	<input type="checkbox"/>	12	Fix	0		
VDS Scale Intensity	<input type="checkbox"/>					
Capillary	<input type="checkbox"/>					
Linear PSD	<input type="checkbox"/>					
Tube Tails	<input type="checkbox"/>					
Axial Convolutions						
Full Axial Model	<input checked="" type="checkbox"/>					
Source length (mm)		12	Fix	0		
Sample length (mm)		15	Fix	0		
RS length (mm)		12	Fix	0		
Prim. Soller (°)	<input checked="" type="checkbox"/>	5.1	Fix	0		
Sec. Soller (°)	<input checked="" type="checkbox"/>	5.1	Fix	0		
N Beta		30				
Finger_et_al	<input type="checkbox"/>					
Simple Axial Model (mm)	<input type="checkbox"/>	12	Fix	0		

Obrázek 17: Instrumentální nastavení.

- Dále rozklikněte položku *Corrections* (korekce). Potvrďte okénko *Zero error* (Chyba nuly) a nastavte její hodnotu na *Refine* (zpřesnit). Při měření vzorku byl použit uhlíkový monochromátor. V důsledku použití uhlíkového monochromátoru je důležité zvážit i polarizační efekty, které tento monochromátor má. Potvrďte tedy okénko *LP factor* (Lorentzův polarizační faktor) a nastavte úhel na $26,4^\circ$. Nejčastější nastavení *LP factoru* jsou uvedena v tabulce 1.

Tabulka 1: Nastavení LP factoru.

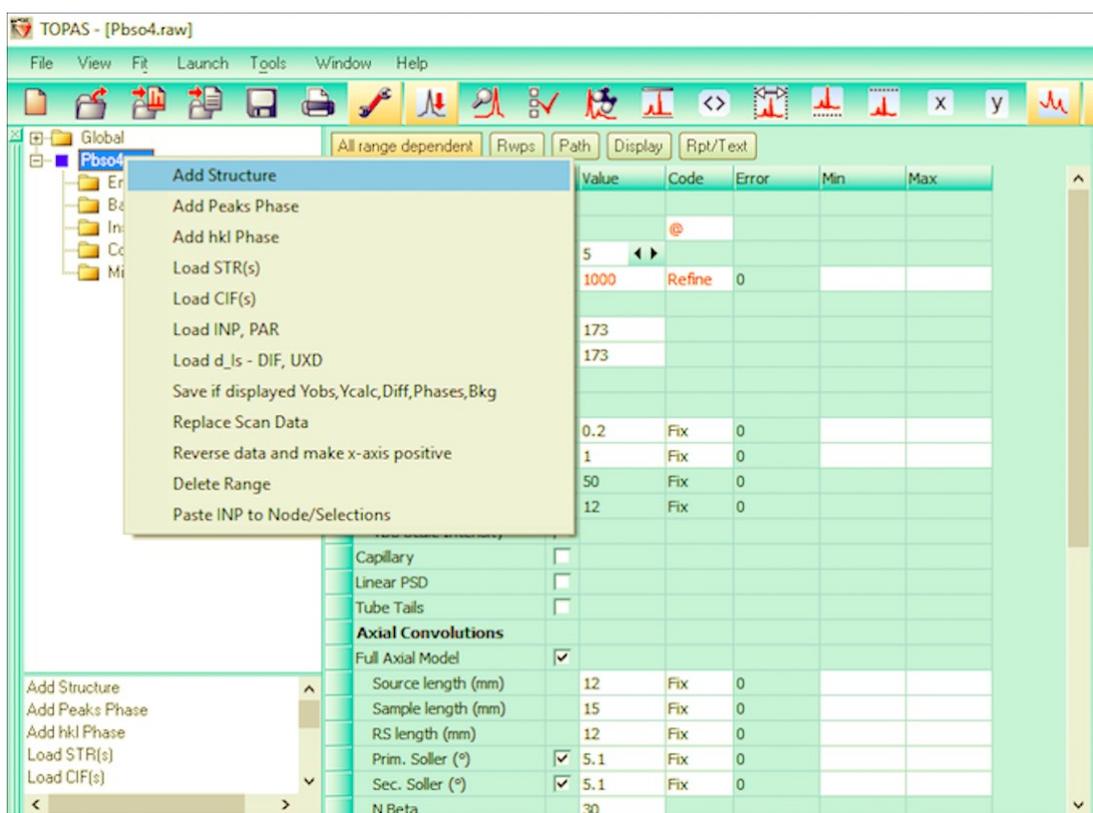
Synchrotron	90°
Neutronový zdroj	90°
Bez monochromátoru	0°
Germaniový monochromátor	27.3°
Uhlíkový monochromátor	26.4°
Křemenný monochromátor	26.6°



Obrázek 18: Nastavení korekce.

4. V dalším kroku je potřeba poskytnout informace o krystalové struktuře PbSO_4 . Obecně máme na výběr ze tří výše zmíněných možností.
5. V případě zpřesňování PbSO_4 je ukázána možnost první, manuální vkládání strukturních dat.

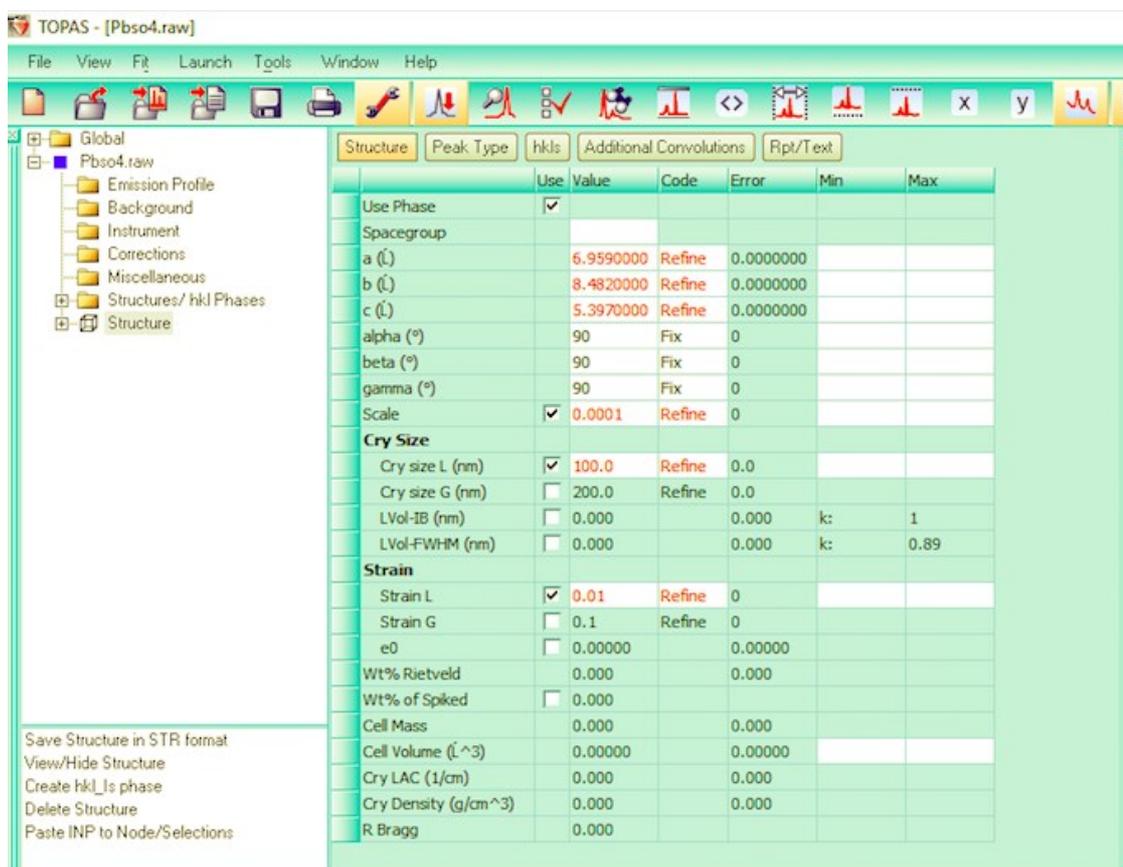
- Vložte novou strukturu rozkliknutím položky PbSO4.raw a vyberte možnost *Add Structure*.
- Klikněte na položku *Structure* (Struktura).
- Všechny zpřesňované parametry mají kromě své skutečné hodnoty i tak zvanou hodnotu kódu. Hodnota kódu může být *fix* (ponechat) nebo *refine* (zpřesnit). Kód *fix* se používá v případě, že si je uživatel naprosto jistý hodnotou parametru a přeje si ji zachovat. Kód *refine* se používá v případě, že si uživatel přeje parametr zpřesnit. U většiny zpřesňovaných parametrů je možné nastavit jejich minimální a maximální hodnotu podle fyzikální a chemické relevantnosti, což vyžaduje znalost zpřesňovaného vzorku.
- Vložte krystalografická data, která se nachází v tabulce 2. Nastavte hodnoty kódů mřížkových parametrů na *Refine*. Nastavte *Scale factor* (škálový faktor) na 0.0001. Potvrďte *Cry Size L* (velikost krystalitů) a *Strain L* (napětí). Nastavte hodnotu *Cry Size L* na 100 a hodnotu *Strain L* na 0,01. Poté nastavte hodnoty jejich kódů na *Refine*.



Obrázek 19: Vložení struktury.

Tabulka 2: Krystalografická data PbSO₄.

Krystalová soustava	Kosočtverečná	
Prostorová grupa	62	P 2 ₁ /n 2 ₁ /m 2 ₁ /a
Mřížkové parametry	a (Å)	6.959
	b (Å)	8.482
	c (Å)	5.397
	Alfa (°)	90
	Beta (°)	90
	Gama (°)	90



Obrázek 20: Strukturní data.

- Rozklikněte položku *Structure* a klikněte na položku *Site* (poloha). Vložte pět poloh za pomoci položky *Add site at bottom* a vložte strukturní data pro polohy z tabulky 3. Povšimněte si, že Pb_z, S_z, O_{1z} a O_{2z} jsou ve speciálních pozicích, což znamená, že je možné pozice vyjádřit jednoduchým zlomkem.

Tabulka 3: Atomové souřadnice a izotropní termální parametry.

Poloha	x	y	z	Atom	Okupace	B [Å ²]
Pb	0,1667	0,1879	0,2500	Pb+2	1	1,5
S	0,1842	0,4367	0,7500	S	1	0,7
O1	0,0960	0,5920	0,7500	O-2	1	1,9
O2	0,0430	0,3060	0,7500	O-2	1	1,8
O3	0,3090	0,4180	0,9740	O-2	1	1,3

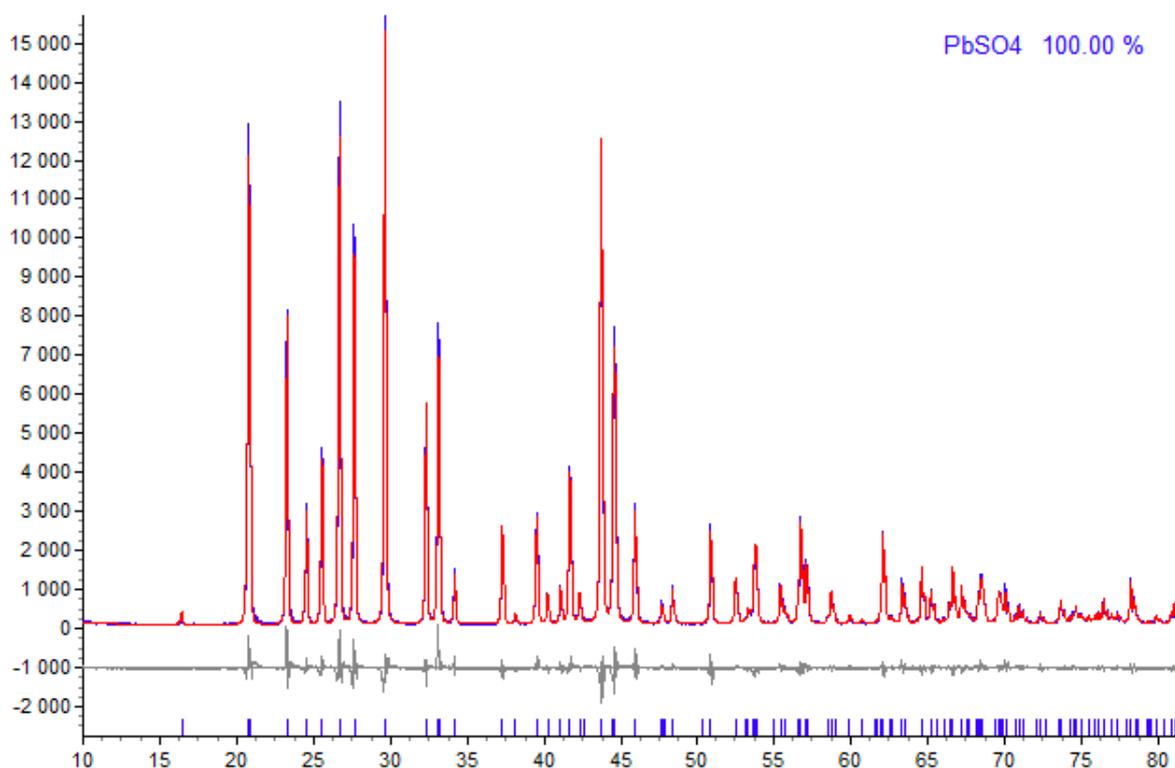
- Přejděte na položku *Codes* (hodnoty kódů), nastavte hodnoty kódů všech speciálních pozic jako fixní a pro všechny ostatní pozice a izotropní termální parametry nastavte hodnoty kódů na *Refine* podle obrázku 21.
- Je důležité zmínit, že pro všechny speciální pozice musí být hodnoty kódu nastaveny ve formě rovnice. Například $=1/3$, $=1/6$, atd. Je nanejvýš užitečné vyhnout se zápisu ve formě periodicky se opakujících čísel. Například 0,3333; 0,6666; atd. Ignorování této konvence může vést k velmi špatným výsledkům zpřesňování.



Obrázek 21: Atomové souřadnice a izotropní termální parametry.

6. Pokud je žádoucí během fitování počítat i chyby, potvrďte *Calculate Errors* v záložce *Fit*.

7. K provedení fitu přejděte do fitovacího okna a stiskněte tlačítko *Run* (spustit). Křivka, která byla vypočítána má červenou barvu. Rozdíl mezi naměřenými a vypočítanými daty je znázorněn šedou křivkou. Po skončení fitování se objeví vyskakovací okno, které oznámí, zda konvergence proběhla úspěšně. Dále budete dotázáni, zda chcete nově zpřesněné parametry ponechat nebo se vrátit k původním. Software nedisponuje tlačítkem zpět, což znamená, že je změna trvalá.



Obrázek 22: Fitovaná data práškového vzorku PbSO₄.

8. O vysoké kvalitě fitu se můžeme přesvědčit vizuálně i pomocí tabulky 4, která obsahuje R faktory podrobně popsané v teoretické části (2. 2. 2. – Kritéria správnosti fitu). Obecně lze říci, že pokud je $GOF < 2$, v modelu se nevyskytují žádné signifikantní systematické problémy a výsledek zpřesňování je věrohodný.

Tabulka 4: Výsledek fitování.

GOF	R _{wp}	R _{exp}	R _p
1,94	9,58	4,93	7,34

3.1.2. Rietveldova kvantitativní fázová analýza – Import strukturního souboru

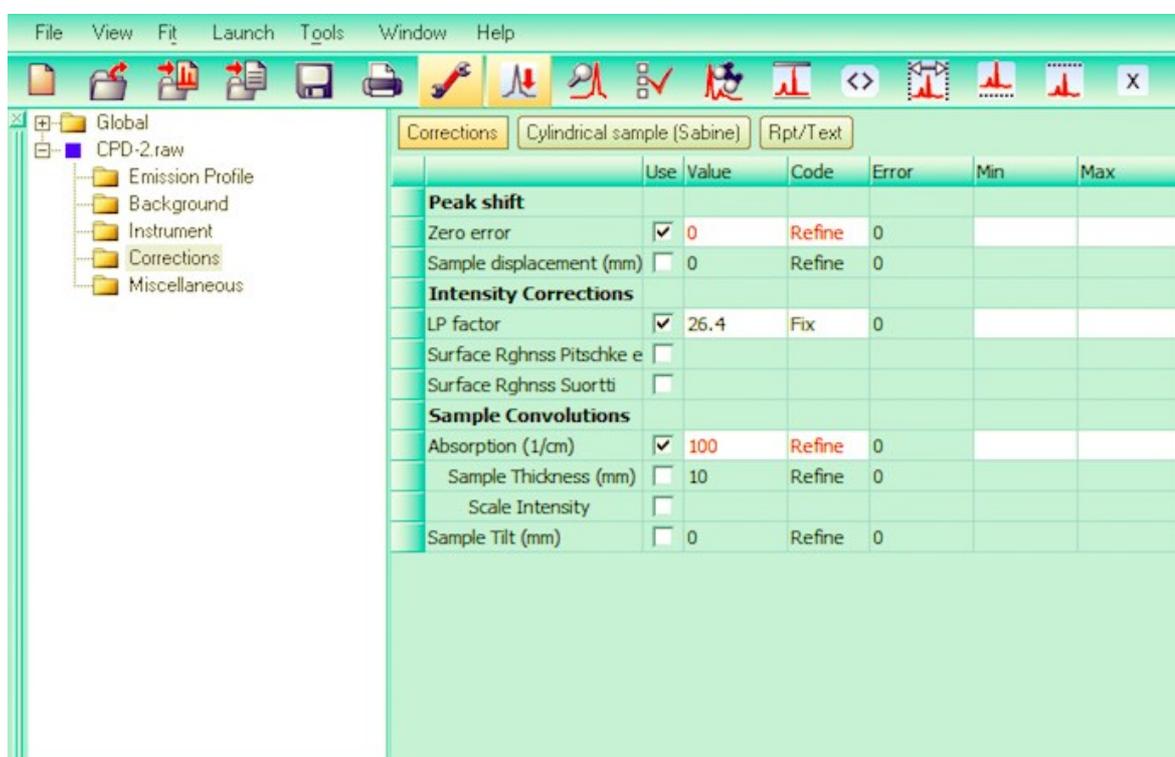
Tato podkapitola je věnována Rietveldově kvantitativní fázové analýze práškového vzorku, který obsahuje čtyři známé fáze: korund (corundum, 21,27%), fluorit (fluorite, 22,53%), oxid zinečnatý (zincite, 19,94%) a hydroxid hořečnatý (brucite, 36,26%).

1. Spustíte TOPAS.
2. Načtete surová data za pomoci importu souboru CPD-2.RAW.
3. Přejděte do *Parameters window* (okno, ve kterém se nastavují parametry) a nadefinujte model zpřesňování. Rozklikněte záložku CPD-2.RAW a proveďte následující úkony:
 - Rozklikněte položku *Emission Profile* (Emisní profil) a načtete před definovaný emisní profil CUKA5.LAM.
 - Dále rozklikněte položku *Background* (pozadí) a použijte Chebyshevův polynom čtvrtého řádu a *1/X Bkg* funkci. *1/X Bkg* funkce vyvažuje vliv zvyšujícího se pozadí, což je způsobeno rozptýlením vzduchu při přiblížení se k primárnímu svazku a také umožňuje použití Chebyshevův polynom nižších řádů.
 - Dále rozklikněte položku *Instrument* (instrumentální nastavení) a nastavte instrumentální nastavení podle obrázku 23.

	Use	Value	Code	Error	Min	Max
Goniometer radii						
Primary radius (mm)		173				
Secondary radius (mm)		173				
Equatorial Convolutions						
Point detector	<input checked="" type="checkbox"/>					
Receiving Slit Width (mm)	<input checked="" type="checkbox"/>	0.3	Fix	0		
FDS Shape, angle(°)	<input checked="" type="checkbox"/>	1	Fix	0		
Beam spill, sample length (mm)	<input type="checkbox"/>	50	Fix	0		
VDS irradiated length (mm)	<input type="checkbox"/>	12	Fix	0		
VDS Scale Intensity	<input type="checkbox"/>					
Capillary	<input type="checkbox"/>					
Linear PSD	<input type="checkbox"/>					
Tube Tails	<input type="checkbox"/>					
Axial Convolutions						
Full Axial Model	<input checked="" type="checkbox"/>					
Source length (mm)		12	Fix	0		
Sample length (mm)		15	Fix	0		
RS length (mm)		12	Fix	0		
Prim. Soller (°)	<input checked="" type="checkbox"/>	4.6	Fix	0		
Sec. Soller (°)	<input checked="" type="checkbox"/>	4.6	Fix	0		
N Beta		30				
Finger_et_al	<input type="checkbox"/>					
Simple Axial Model (mm)	<input type="checkbox"/>	12	Fix	0		

Obrázek 23: Instrumentální nastavení

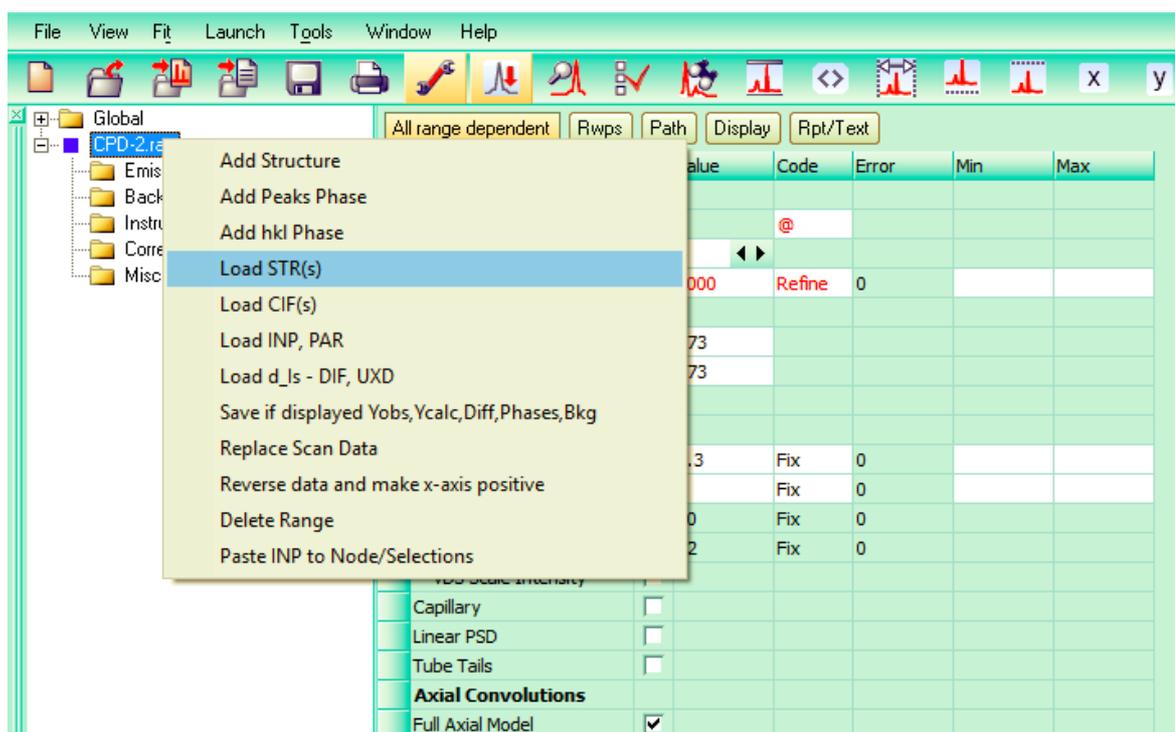
- Dále rozklikněte položku *Corrections*. Potvrďte okénko *Zero error* a nastavte její hodnotu na *Refine*. Při měření vzorku byl použit uhlíkový monochromátor. V důsledku použití uhlíkového monochromátoru je důležité zvážit i polarizační efekty, které monochromátor má. Potvrďte okénko *LP factor* a nastavte úhel na $26,4^\circ$. Potvrďte také okénko *Absorption* (absorpce) a nastavte hodnotu kódu na *Refine*. Korekce absorpce vyvažuje narušení naměřeného profilu, které je způsobeno průhledností vzorku a efekty s průhledností spojené. Absorpční parametr poskytuje efektivní průměrnou hodnotu absorpce celého vzorku. V případě Bragg – Brentanova uspořádání se jedná o fundamentální parametr.
- Důležité je zmínit, že parametr absorpce má smysl pouze v případě, že je instrumentální nastavení a mikrostruktura dobře a detailně popsána.



Obrázek 24: Nastavení korekce.

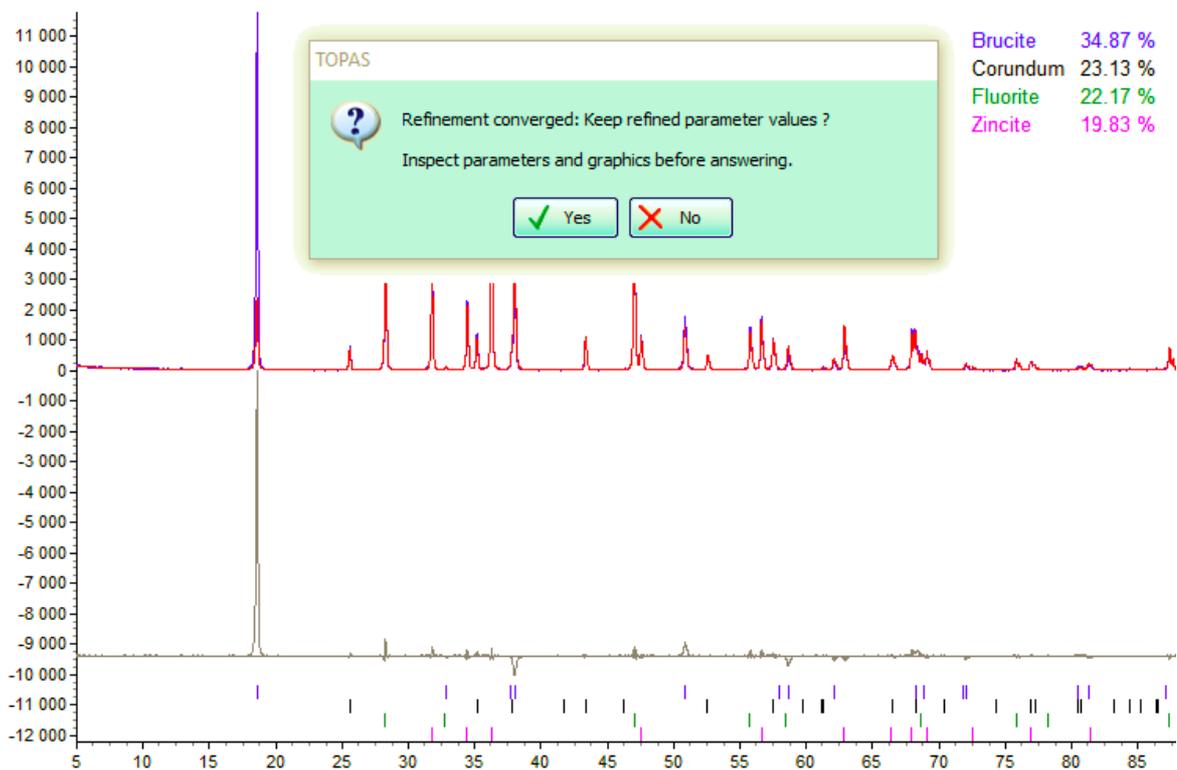
4. V dalším kroku je potřeba poskytnout informace o krystalové struktuře obsažených fází.
5. V případě zpřesňování vzorku CPD-2 bude názorně ukázán import strukturních souborů .STR z TOPAS strukturní databáze. Rozklikněte položku CPD-2.RAW a načtete strukturní data:
 - BRUCITE.STR
 - CORUNDUM.STR
 - FLUORITE.STR

- ZINCITE.STR



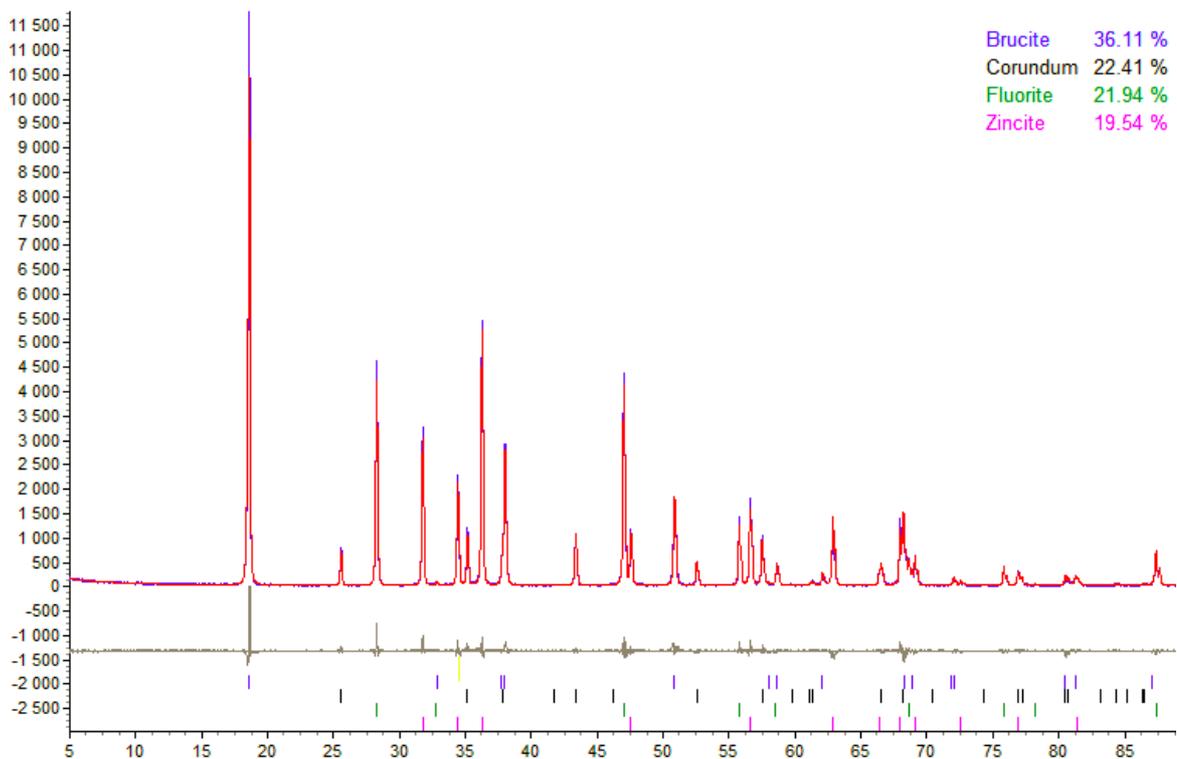
Obrázek 25: Import strukturálních dat z TOPAS strukturální databáze.

6. Pokud je žádoucí během fitování počítat i chyby, potvrďte *Calculate Errors* v záložce *Fit*.
7. K provedení fitu přejděte do fitovacího okna a stiskněte tlačítko *Run* (spustit).
8. Na obrázku 26 lze vidět vyskakovací okno, ve kterém zvolte možnost *No* (nechcete ponechat spočítané parametry, protože je výsledek na první pohled nesprávný). Povšimněte si, jak velká je odchylka mezi naměřenou a spočítanou křivkou prvního píku, který se nachází okolo $18,6^\circ$. Obrovská odchylka je způsobená preferovanou orientací a má za následek velkou hodnotu R_{wp} (kolem 30 %). Abychom vyrovnali odchylku, za kterou je zodpovědná preferovaná orientace, rozklikněte položku *Brucite* a vyberte položku *Preferred orientation* (preferovaná orientace). Nastavte *(hkl)* preferované orientace na 0 0 1 a změňte hodnotu kódu na *Refine*.



Obrázek 26: Výsledek fitování směsi známých fází.

9. Znova stiskněte tlačítko *Run*, čímž fitování restartujete.



Obrázek 27: Výsledek fitování směsi známých fází po korekci.

10. Přesnost výsledků se běžně pohybuje v rozmezí ± 1 %. Můžete také pozorovat výrazné snížení hodnoty R_{wp} (kolem 11,5 %). Porovnání spočítaných a skutečných (navážených) hodnot naleznete v tabulce 5.

Tabulka 5: Porovnání spočítaných a navážených hodnot.

CPD-2	Brucite [%]	Corundum [%]	Fluorite [%]	Zincite [%]
Naváženo	36,26	21,27	22,53	19,94
Spočítáno	36,11	22,41	21,94	19,54

3.1.3. Rietveldova kvantitativní fázová analýza – Zdokonalování strukturních dat .CIF

Přesnost kvantitativních výsledků a konvergenční chování zpřesňování přímo závisí na:

- Kvalitě vybraných modelů, což znamená pozadí, instrumentální nastavení, krystalová sktruktura a mikrostruktura.
- Počátečních hodnotách modelovaných parametrů, které by měly co nejpřesněji odpovídat předpokládaným hodnotám.

Popis zpřesňování a vlivu pozadí, instrumentálního nastavení a mikrostruktury při fitování práškových dat je díky široké nabídce modelů v softwaru TOPAS velmi přímočaré. Přesnost kvantitativních výsledků je tedy v důsledku ovlivněna zejména kvalitou krystalových struktur, které jsou během zpřesňování použity. Často se však stává, že i publikovaná data krystalografických struktur jsou nepřesná a často i neúplná. Nejčastěji se jedná o chybějící atomové pozice a izotropní termální parametry. Pečlivý výběr a kontrola kvality strukturních dat je tedy nezbytná.

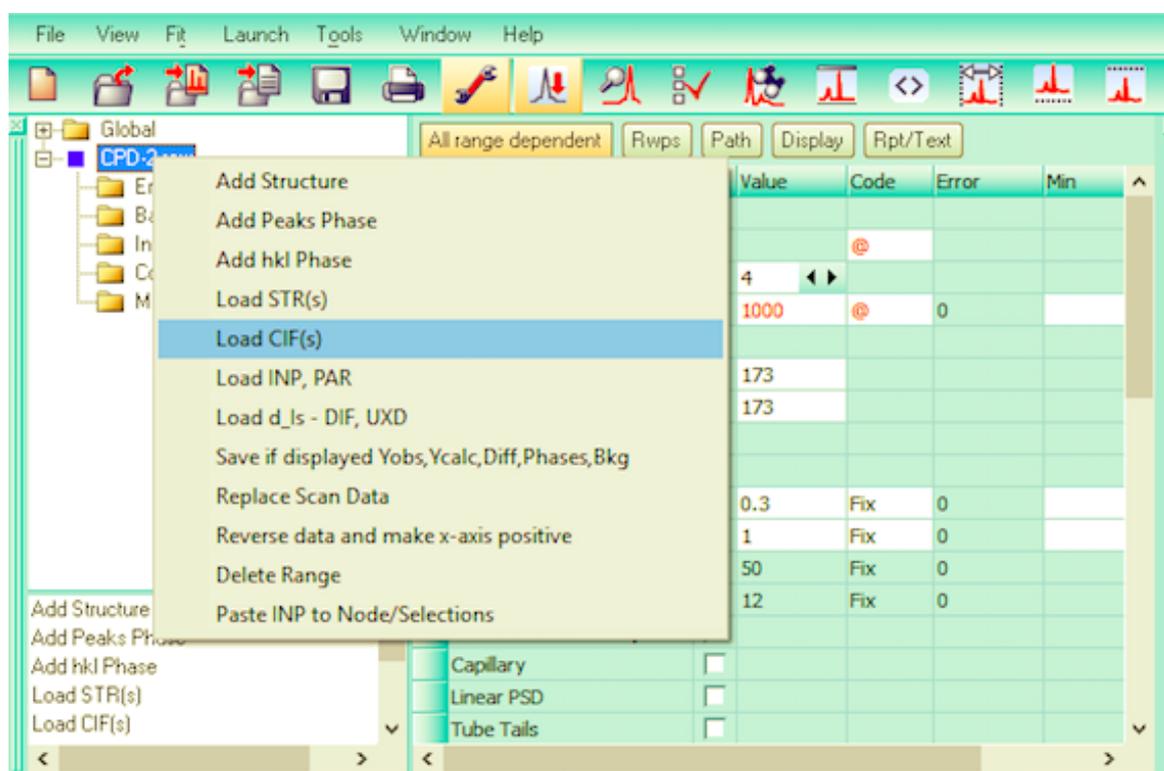
Nesprávné počáteční hodnoty škálových faktorů nebo mřížkových parametrů mohou vyústit v nežádoucí množství kroků zpřesňování a nepřesné hodnoty parametrů. Škálové faktory jsou zodpovědné zejména za fitování intenzity píků. Mřížkové parametry jsou zodpovědné za pozici píků.

V této podkapitole si ukážeme, jak se vypořádat s některými typickými problémy, které jsou spojené s používáním nepřesných a neúplných strukturních dat. Nejčastěji jsou tato data poskytnuta ve formátu .CIF. Hlavními tématy diskuze jsou:

- Nesprávné počáteční hodnoty škálových faktorů.
- Nízká kvalita vstupních hodnot mřížkových parametrů.
- Chybějící teplotní parametry.

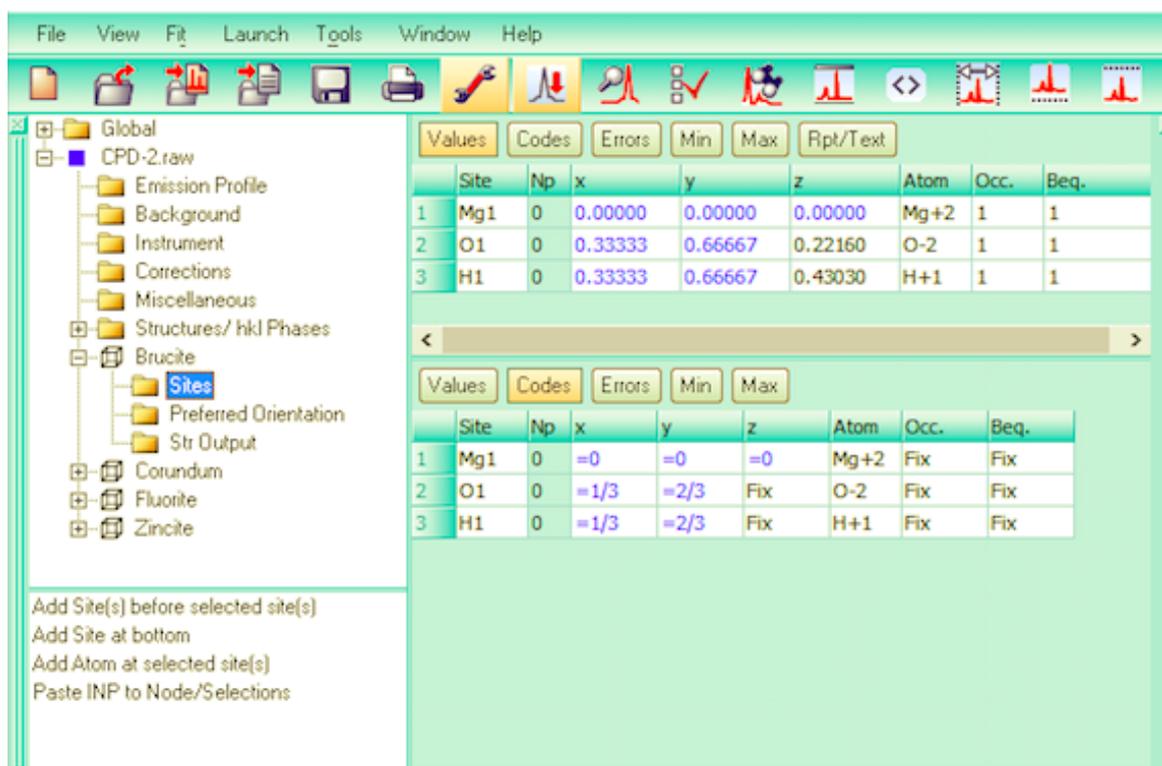
Nakonec je ukázáno, jak zpřesněný strukturní soubor uložit pro budoucí použití, čímž se práce stává jednodušší. Výsledkem mnoholeté práce je kvalitní a bohatá knihovna strukturních souborů.

1. Zopakujte body 1–3 z předchozí podkapitoly (3.1.2.).
2. Načtěte soubory .CIF.



Obrázek 28: Načítání souborů .CIF.

3. Zkontrolujte úplnost a správnost importovaných strukturních dat. Na obrázku 29 si povšimněte, že atomové souřadnice, které mají povahu zlomků, musí být zapsány rovnicí, a ne periodickými čísly, jako je tomu například u brucitu.

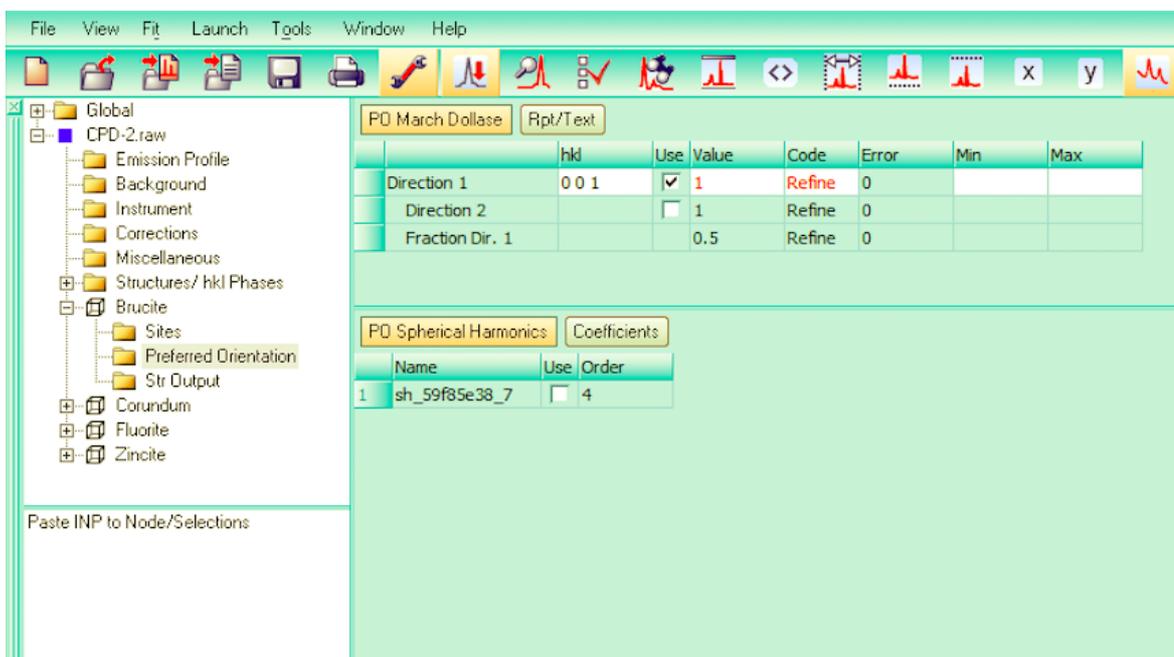


Obrázek 29: Atomové souřadnice a izotropní termální faktory.

4. CIF data často neobsahují následující potřebné informace, které musí být vloženy ručně v *Parameters window*:

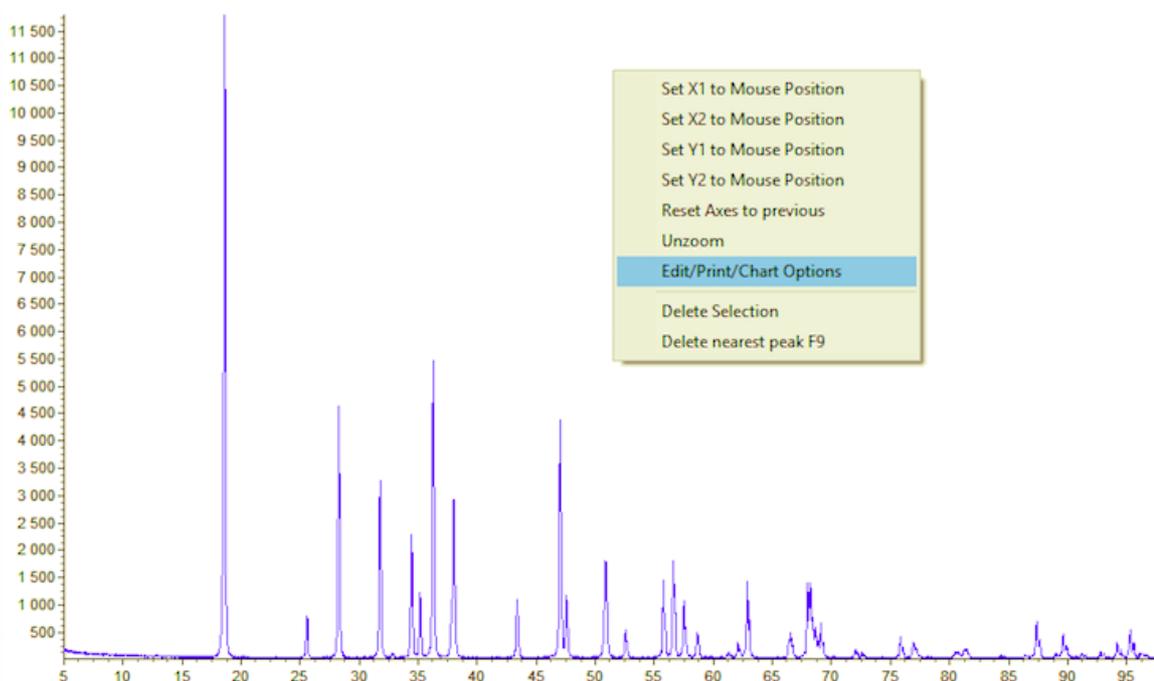
- Nastavení hodnot kódů pro mřížkové parametry (*Refine* a *Fix*), proto nastavte všechny hodnoty kódů nespeciálních pozic na hodnotu *Refine* a všechny hodnoty kódů speciálních pozic na hodnotu *Fix*.
- Preferovanou orientaci brucitu. Podle obrázku 30 rozklikněte položku *Brucite* a klikněte na položku *Preferred orientation*. Vyberte *March-Dollase model* a vložte preferovanou orientaci 0 0 1 (mezery mezi čísly jsou nezbytné). Dále nastavte hodnotu kódu March-Dollasova parametru na *Refine*. March-Dollasův model je v rámci Rietveldovi metody velmi často používán, kvůli své schopnosti odstranit vliv preferovaně orientovaných krystalitů [38].

Povšimněte si, že nejsou k dispozici ani mikrostrukturní informace. V takovém případě budou použity výchozí modely a výchozí parametry softwaru TOPAS.



Obrázek 30: Nastavení preferované orientace brucitu pomocí MD modelu.

5. Abychom měli během zpřesňování lepší kontrolu, přibližte oblast $15\text{--}50^\circ 2\theta$ podle obrázků 31 a 32.
 - Odškrtněte položku *Fit Zoomed* (fitovat pouze přiblíženou oblast), protože chceme fitovat celý naměřený profil a ne pouze přiblíženou část.

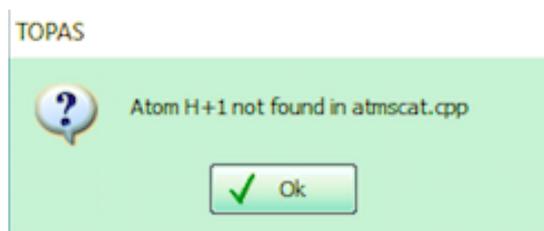


Obrázek 31: Naměřený difrakční profil s úpravou možností grafu.

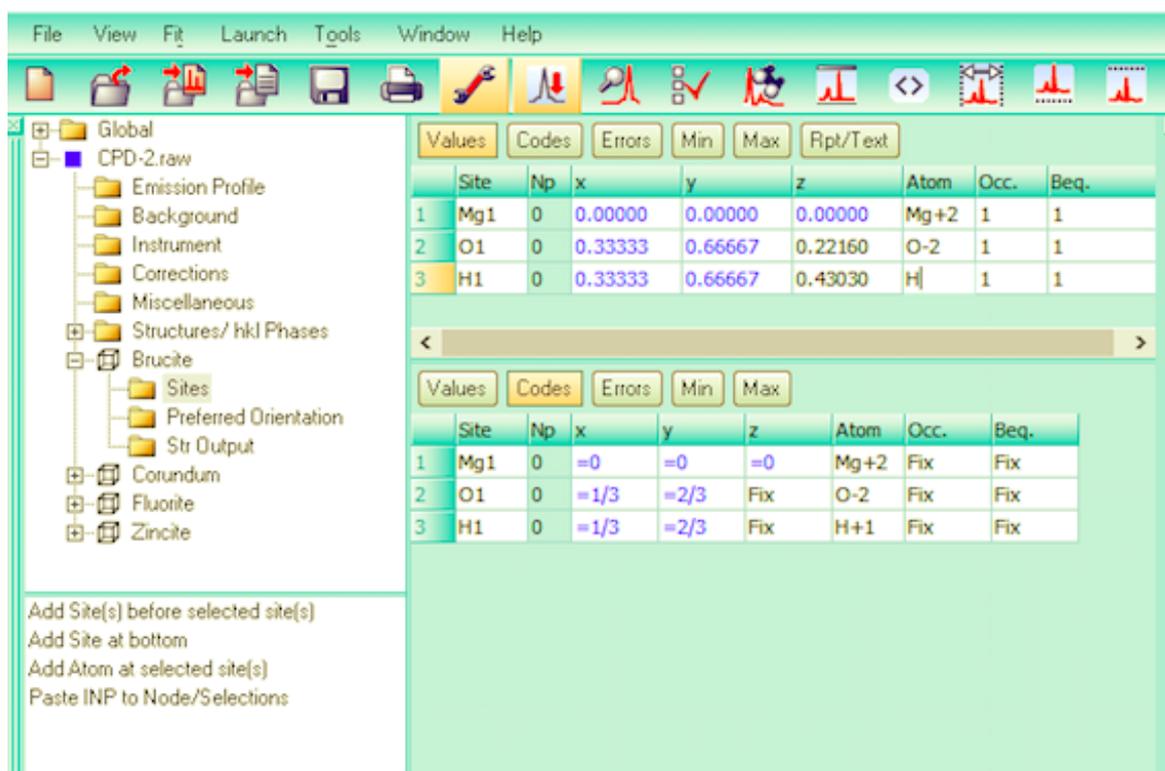
		Use	
Set as Defaults			
Chart Title / Font Size	<input type="checkbox"/>	CPD-2.raw	16 ◀ ▶
Chart Area Font Size			10 ◀ ▶
Show Legend	<input type="checkbox"/>		
X-Axis			
Title / Font Size	<input type="checkbox"/>	2Th Degrees	180 ◀ ▶
▶ Minimum/Maximum		15	50
Labels Min Step / Font Size		0.01	8 ◀ ▶
Y-Axis			
Title / Font Size	<input type="checkbox"/>	Counts	16 ◀ ▶
Minimum/Maximum		10	11793
Labels Min Step / Font Size		0.01	8 ◀ ▶

Obrázek 32: Úprava možností grafu.

6. Proved'te jediný krok zpřesňování zmáčknutím tlačítka *Step* (krok). TOPAS okamžitě počítání zastaví a na obrazovce se objeví chybová hláška: "Atom H+1 nebyl nalezen v atmecat.cpp". Tato chybová hláška se objeví, protože krystalové strukturní databáze často označují atom vodíku jako H+1. Přestože z chemického hlediska je to v pořádku, zpřesňování nemůže pokračovat, protože data o rozptylu rentgenového záření na protonu neexistují. Přejděte tedy zpátky k položce brucitu, vyberte položku *Sites* a vložte správný rozptylový faktor pro vodík tím, že do okénka napíšete H nebo vyberete z nabídky atom vodíku.

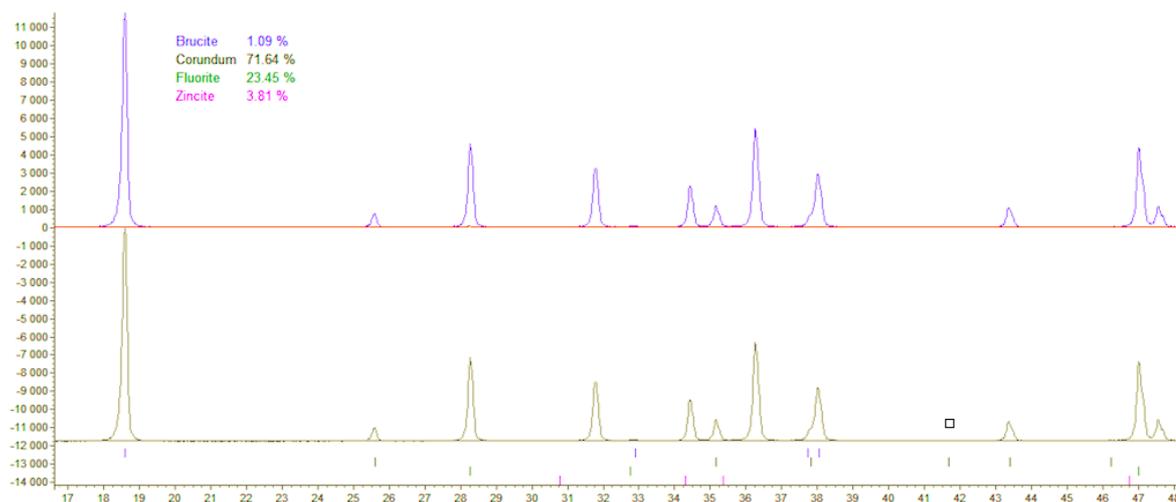


Obrázek 33: Chybová hláška.



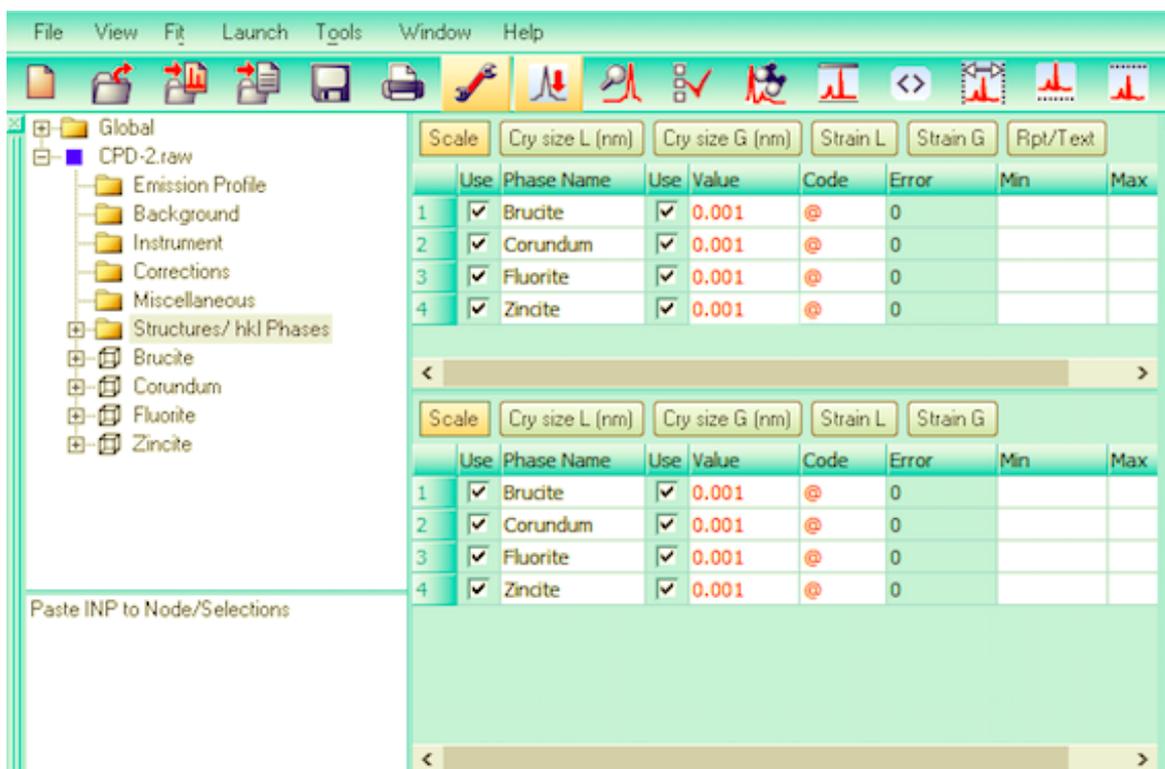
Obrázek 34: Úprava rozptylového faktoru.

7. Proved'te jediný krok zpřesňování zmáčknutím tlačítka *Step*.



Obrázek 35: Fitovaný profil s nesprávnými počátečními hodnotami škálových faktorů.

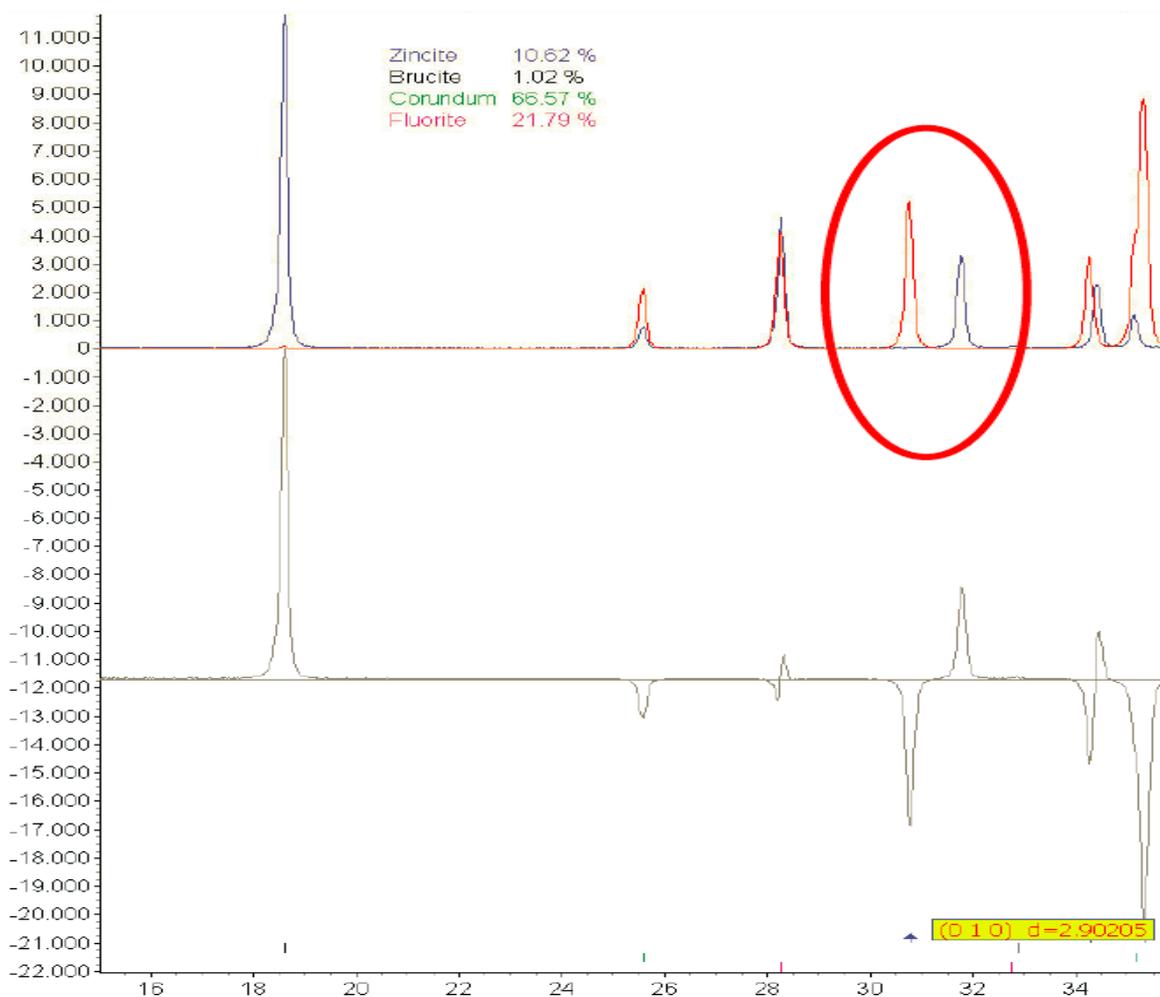
8. Prohlédněte si spočítaný profil na obrázku 35. Je na první pohled viditelné, že intenzity všech píků jsou velmi nízké, což je důsledkem nesprávně zvolených počátečních hodnot pro škálové faktory. Přeruš'te zpřesňování a zvýšte všechny škálové faktory z $1 \cdot 10^{-5}$ na 0,001 podle obrázku 36.



Obrázek 36: Nastavení škálových faktorů.

Smyslem škálových faktorů je vyrovnat rozdíl intenzit mezi naměřeným a spočítaným profilem. Škálové faktory jsou přímo závislé na vnějších faktorech jako je intenzita rentgenového paprsku a doba měření. Škálové faktory jsou lineární a velmi stabilní parametry a mohou být odlišné i o několik řádů. Nesprávné počáteční hodnoty škálových faktorů znemožňují vizuální kontrolu kvality výsledků.

9. Přerušete zpřesňování a znovu proved'te jediný zpřesňovací krok.



Obrázek 37: Fit naměřeného profilu po prvním kroku.

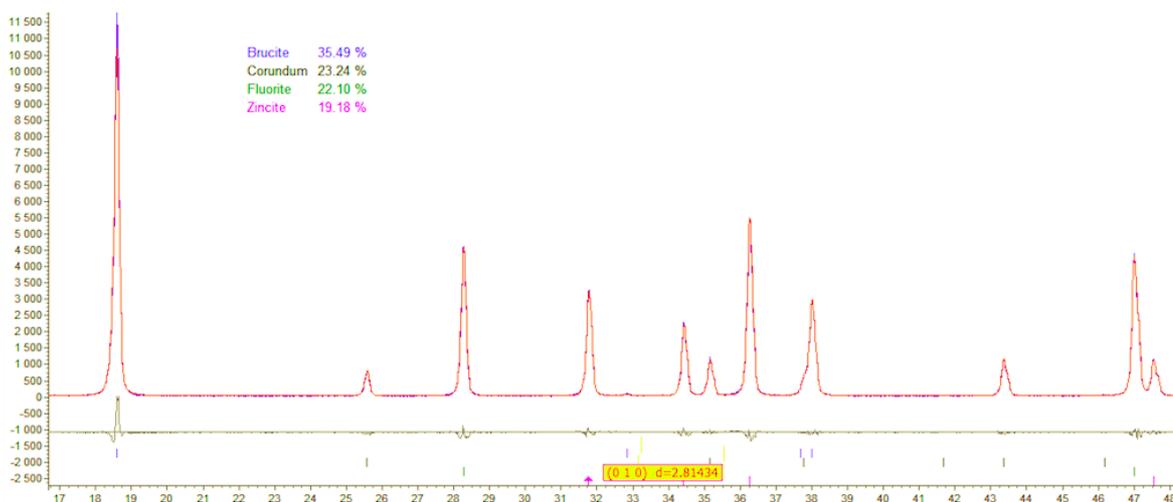
10. Prohlédněte si nyní spočítaný profil. Je patrné, že spočítané intenzity některých pík souhlasí s naměřeným profilem, ale stále nedošlo k celkové shodě. Spočítaná pozice píku oxidu zinečnatého je vychýlena přibližně o $1^\circ 2\theta$ oproti naměřené pozici, což je způsobeno špatnými počátečními hodnotami mřížkových parametrů. Pokračujte se zpřesňováním krok po kroku a pozorujte pík oxidu zinečnatého. Zatímco se maximální intenzita píku zmenšuje, šířka píku se výrazně zvětšuje – hrozí velké riziko výrazné odchylky parametrů od jejich opravdových hodnot. V tomto konkrétním případě fitování konverguje a spočítaná pozice píku souhlasí s naměřenou pozicí píku. Přestože v tomto konkrétním případě fit proběhl správně, neznamená to, že se to stane vždy. Proto se doporučuje nejdříve najít lepší počáteční hodnoty. Nejelegantnější způsob, jak to provést je tento:

- Přerušete zpřesňování.
- Změňte osu x z 2θ závislosti na d (mezirovinnou) závislost.
- Najděte h00 nebo 0k0 a 001 píky a určíte jejich mezirovinnou vzdálenost kurzorem myši.

- V tomto případě se 100/010 pík nachází na $31,7^\circ 2\theta$ ($d = 2,81$) a pík 002 se nachází na $34,4^\circ 2\theta$ ($d = 2,60$). Z těchto údajů lze spočítat mřížkové parametry:

$$a = \frac{2,81}{\sin(120^\circ)} = 3,245, b = 2,60 \times 2 = 5,2 \quad (96)$$

- Spusťte fitování s novými mřížkovými parametry.

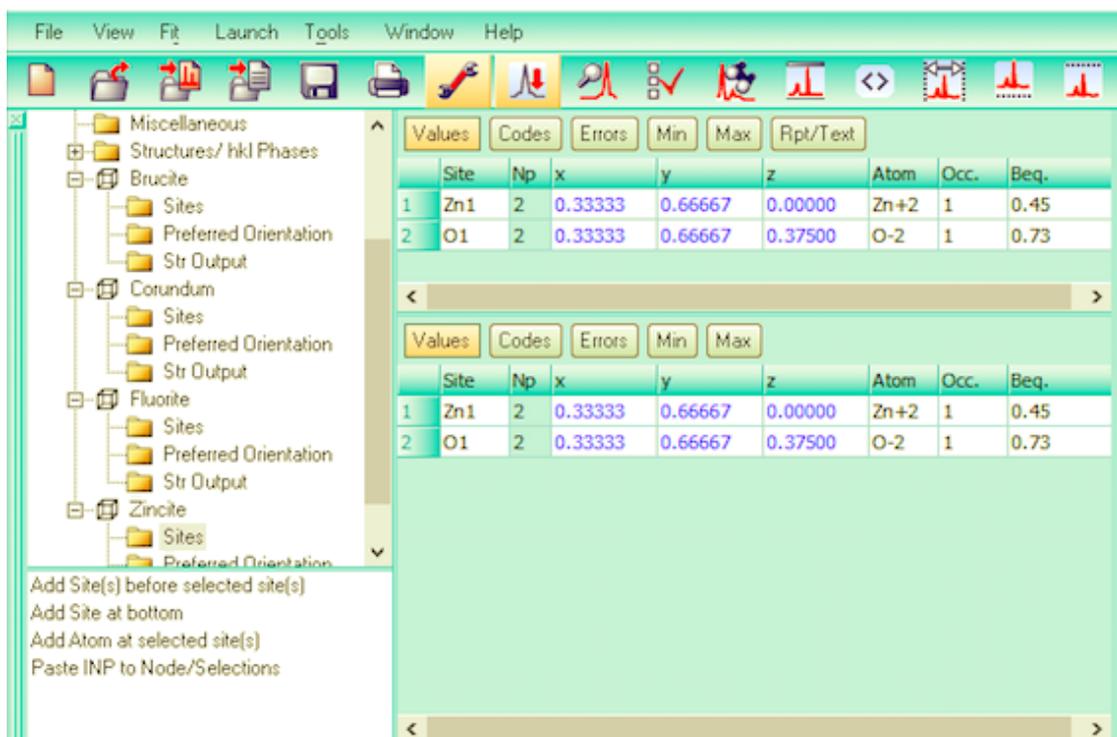


Obrázek 38: Fitovaný profil.

11. Porovnejte kvantitativní výsledky. Přesnost, které bylo dosaženo je přibližně $\pm 2\%$. Tento výsledek je znatelně horší než výsledek v podkapitole 3.1.2., který dosáhl přesnosti $\pm 1\%$. Přestože bylo použito stejné nastavení pozadí a stejné instrumentální nastavení. Důvodem musí být nekvalitní informace o krystalové struktuře. Prohlédněte si soubor .CIF v textovém editoru a povšimněte si, že chybí jakékoliv údaje o izotropních termálních faktorech. Pokud tyto parametry chybí, TOPAS automaticky používá 1 \AA^2 jako výchozí hodnotu. Rozklikněte postupně každou z fází a vyberte položku *Sites*. Termální faktory se nachází v posledním sloupci *Beq*. Standartní postup je nalézt tyto faktory v literatuře. Protože se jedná o stejné fáze jako v kapitole 3.1.2., můžeme použít hodnoty, které byly přítomny ve strukturních souborech .SRT. Hodnoty termální faktorů jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6: Izotropní termální faktory.

Brucite	Mg:	0,43	O:	1,00	H	1,00
Corundum	Al:	0,32	O:	0,33		
Fluorite	Ca:	0,41	F:	0,62		
Zincite	Zn:	0,45	O:	0,73		



Obrázek 39: Izotropní termální faktoru oxidu zinečnatého.

12. Restartujte zpřesňování a porovnejte získané výsledky. Dosažená přesnost je nyní opět $\pm 1\%$. Kromě toho, že bylo dosaženo excelentní přesnosti, jsme získali také optimální krystalografické strukturní data pro každou z fází. Klikněte pravým tlačítkem na jednotlivé fáze a uložte si strukturní soubory jako .STR. Tímto způsobem můžete začít tvořit svou vlastní krystalografickou strukturní databázi. Finální porovnání naleznete v tabulce 7.

Tabulka 7: Finální porovnání naváženého a spočítaného množství

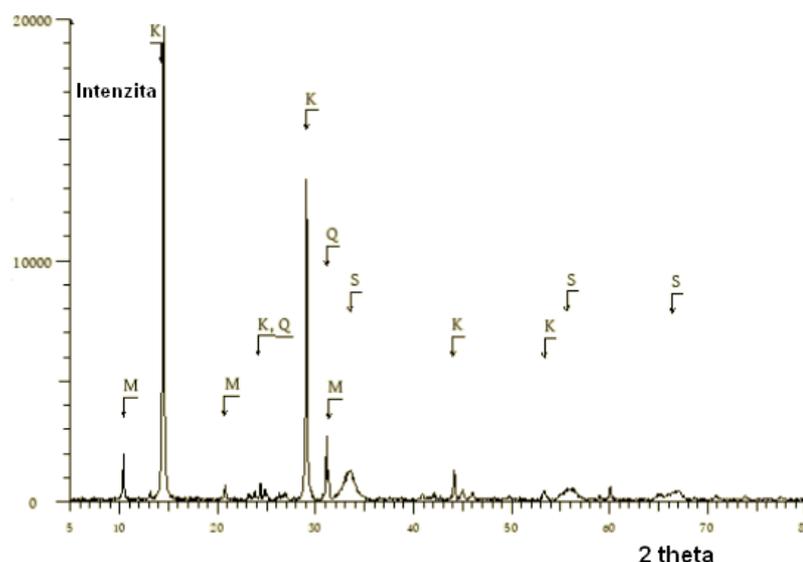
CPD-2	Brucite [%]	Corundum [%]	Fluorite [%]	Zincite [%]
Naváženo	36,26	21,27	22,53	19,94
Spočítáno (3.1.2.)	36,11	22,41	21,94	19,54
Spočítáno (3.1.3.) Před zavedením <i>Beq</i>	35,49	23,34	22,10	19,18
Spočítáno (3.1.3.) Po zavedení <i>Beq</i>	36,30	22,18	22,23	19,28

Cílem předchozích tří kapitol bylo ukázat, že je možné s výslednou srovnatelnou přesností pracovat s již hotovými strukturními soubory .STR i nekompletními a nepřesnými daty souboru .CIF. Tabulka 7 tuto skutečnost názorně dokazuje. Přestože každé zpřesňování

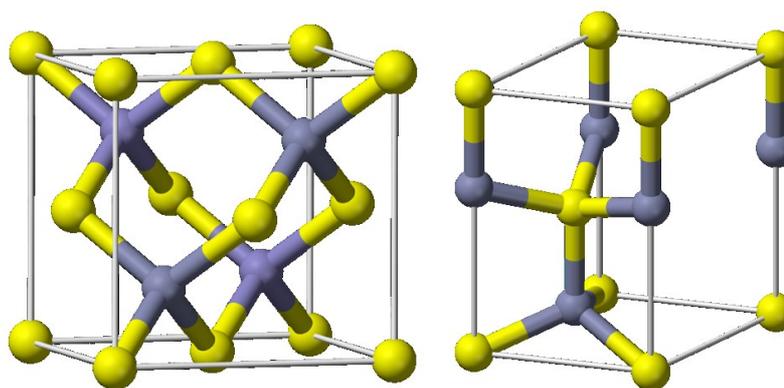
vyžaduje individuální přístup, uživatelský manuál vystihuje všechny podstatné aspekty, se kterými se uživatel běžně setkává.

3.2. Kaolinit/ZnS

Kapitola je věnována zpřesňování difrakčního profilu práškového nanokompozitu kaolinit/ZnS, který byl připraven bc. Daliborem Hrochem v rámci diplomové práce na téma „*Optimalizace laboratorního postupu přípravy nanočástic ZnS a jejich charakterizace*“. Nanokompozit kaolinit/ZnS obsahuje 50 wt % kaolinitu. Tato tvrzení je v kapitole 3.2.2. potvrzeno. Difrakční záznam nanomateriálu kaolinit/ZnS se nachází na obrázku 40. První část kapitoly je zaměřena na zpřesňování sulfidu zinečnatého, který je v práškovém vzorku obsažen. Sulfid zinečnatý je anorganická sůl sulfanu a hydroxidu zinečnatého a existuje ve dvou krystalografických uspořádáních, v kubickém a hexagonálním. Tento dualismus je jedním z příkladů polymorfismu. Stabilnější kubická forma se nazývá sfalerit, méně stabilní hexagonální struktura se nazývá wurtzit. K přeměně sfaleritu na wurtzit dochází okolo 1020 °C. Druhá část kapitoly je zaměřena na zpřesňování nanokompozitu kaolinit/ZnS.



Obrázek 40: Difrakční záznam kaolinit/ZnS. M = muskovit, K = kaolinit, Q = křemen, S = sfalerit.



Obrázek 41: Krystalová struktura sfaleritu (vlevo), wurtzitu (vpravo) [39].

3.2.1. Zpřesňování krystalografické struktury sulfidu zinečnatého

Difrakční data byla získána pomocí rentgenového práškového difraktometru Bruker D8 Advance. Instrumentální nastavení difraktometru použité během měření je uvedeno v tabulce 8.

Tabulka 8: Instrumentální nastavení difraktometru.

Zdroj záření	CoK(alfa)
Primární poloměr	285 mm
Sekundární poloměr	285 mm
Šířka štěrbiny	0,6 mm
Natočení primární Sollerovy clony	2,3 °
Natočení sekundární Sollerovy clony	2,3 °
Lorentzův polarizační faktor	0 (Beta – filtr)

Pomocí softwaru Diffrac.EVA bylo stanoveno, že naměřený difrakční profil vykazuje největší míru shody při porovnání se sfaleritem a 8H polytypem wurtzitu. V této podkapitole jsou porovnány výsledky zpřesňování pro tyto dvě krystalografické struktury.

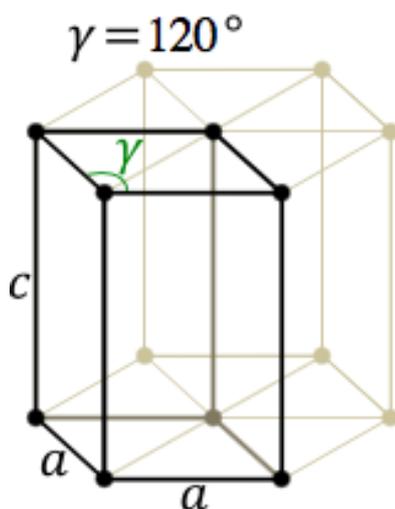
8H-Wurtzit

8H polytyp wurtzitu je vzácný minerál, který se přirozeně téměř nevyskytuje, může však být syntetizován. Pro 8H polytyp jsou typické substituce Fe a Mn atomů za atom Zn. 8H polytyp lze dobře rozlišit pomocí výrazného píku, který odpovídá mezivinné vzdálenosti 3,802 Å a pomocí méně výrazných píků, které odpovídají mezivinným vzdálenostem 2,766; 1,876; 1,666 a 1,341 Å. V tabulkách 9 a 10 se nachází výchozí hodnoty použité při

zpřesňování. Informace o izotropních termální faktorech nejsou k dispozici, jejich hodnota je nastavena na 1.

Tabulka 9: 8H-Wurtzit – Krystalografická data [40].

Krystalová soustava	Hexagonální	
Prostorová grupa	186	P ₆ mc
Mřížkové parametry	a (Å)	3,8286
	c (Å)	25,041
	Alfa (°)	90
	Beta (°)	90
	Gama (°)	120



Obrázek 42: Hexagonální krystalová soustava [41].

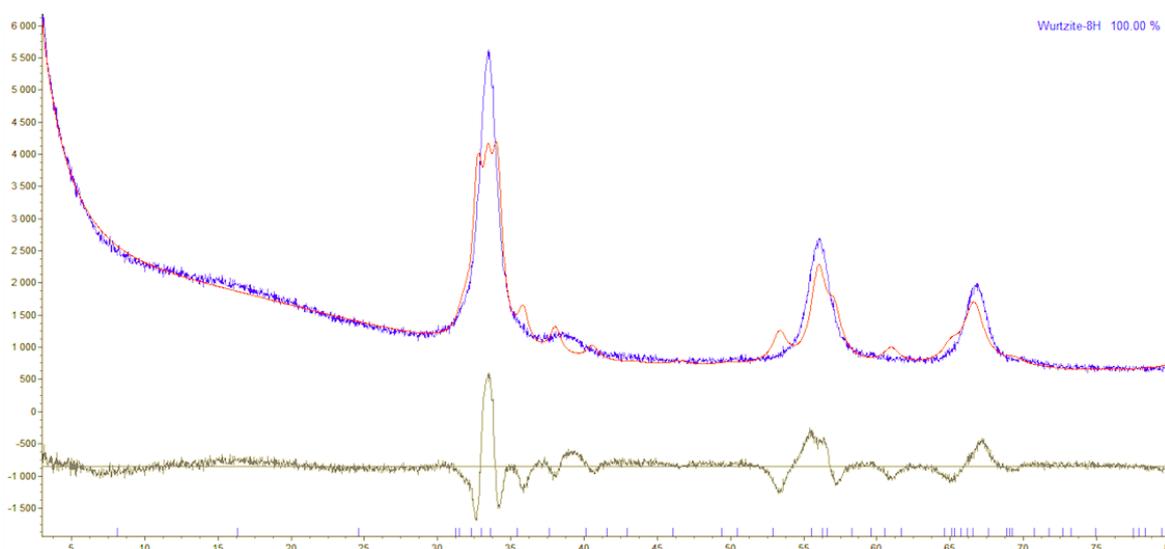
Tabulka 10: Atomové souřadnice 8H-Wurtzitu [42].

Poloha	x	y	z	Atom	Okupace	Beq.
P1	0,0000	0,0000	0,0000	Zn	1	1
P2	0,3333	0,6666	0,1250	Zn	1	1
P3	0,3333	0,6666	0,3750	Zn	1	1
P4	0,3333	0,6666	0,7500	Zn	1	1
P5	0,0000	0,0000	0,0938	S	1	1
P6	0,3333	0,6666	0,2188	S	1	1
P7	0,3333	0,6666	0,4688	S	1	1
P8	0,3333	0,6666	0,8437	S	1	1

V kapitole 3.1.1. bylo ukázáno, jak vytvořit krystalografickou strukturu manuálním vkládáním dat. Aplikujeme-li postup s předpokladem, že se jedná o 8H-Wurtzit, získáme výsledky, které se nachází v tabulce 11.

Tabulka 11: Výsledky zpřesňování 8H-Wurtzitu.

R_{wp}	9,71	
GOF	3,74	
Mřížkové parametry	a (Å)	3,8388
	c (Å)	25,195
Objem buňky (Å³)	321,5510	



Obrázek 43: Výsledek kvantitativní fázové analýzy zpřesňování 8H-Wurtzitu.

Po zhodnocení výsledků (R_{wp} a GOF) a po vizuální kontrole fitu lze s velkou jistotou říci, že se o wurtzit nejedná. Další zpřesňování je provedeno s předpokladem, že se jedná o sfalerit.

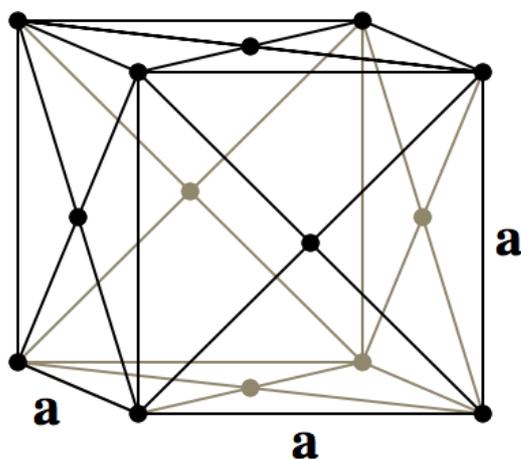
Sfalerit

Sfalerit (Zn,Fe)S je hlavní zinkovou rudou. Složen je zejména ze zinku a síry, ale téměř vždy obsahuje také příměsi železa. Čistý sfalerit má bílou barvu, čím je obsah železa vyšší, tím černější se stává. Krystalizuje v kubické krystalové soustavě. Atomy Zn a S tvoří tetraedrická uspořádání. Sfalerit je dobře rozpoznatelný podle velmi intenzivního píku, který odpovídá mezirovinné vzdálenosti 3,123 Å, dále podle méně výrazných píků, které odpovídají mezirovinným vzdálenostem 1,912; 1,561 a 2,705 Å. V tabulkách 12 a 13 se

nachází výchozí hodnoty použity při zpřesňování. Informace o izotropních termální faktorech nejsou k dispozici, jejich hodnota je nastavena na 1.

Tabulka 12: Sfalerit – krystalografická data [43].

Krystalová soustava	Kubická–plošně centrovaná	
Prostorová grupa	216	$F\bar{4}3m$
Mřížkové parametry	a (Å)	5,408
	Alfa (°)	90
	Beta (°)	90
	Gama (°)	90



Obrázek 44: Kubická – plošně centrovaná krystalová soustava [44].

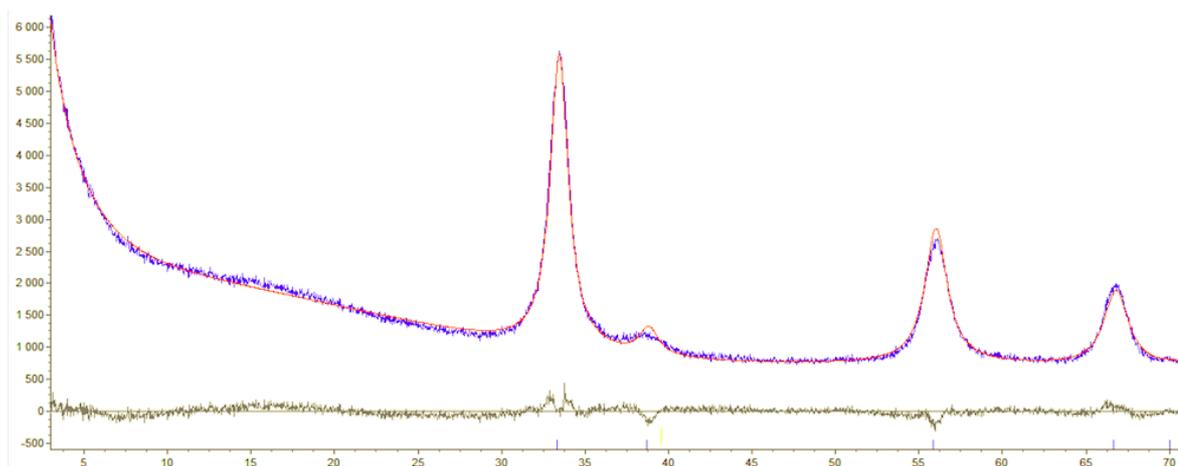
Tabulka 13: Atomové souřadnice sfaleritu.

Pozice	x	y	z	Atom	Okupace	Beq
P1	0,2500	0,2500	0,2500	Zn	1	1
P2	0,0000	0,0000	0,0000	S	1	1

Po aplikaci postupu z kapitoly 3.1.1. obdržíme výsledky, které jsou shrnuty v tabulce 14.

Tabulka 14: Výsledky zpřesňování sfaleritu.

R_{wp}	4,00
GOF	1,54
Mřížkové parametry	a (Å) 5,3989
Objem buňky (Å³)	157,371



Obrázek 45: Výsledek kvantitativní fázové analýzy zpřesňování sfaleritu.

Kromě téměř bezchybného fitu stojí za povšimnutí také minimální odchylka tabulkové hodnoty od spočítané hodnoty mřížkového parametru. S téměř absolutní jistotou se dá říci, že se jedná o sfalerit. Při porovnání výsledků obou zpřesňování je možné se o té skutečnosti dále přesvědčit.

Tabulka 15: Závěrečné srovnání zpřesňování.

	R_{wp}	GOF	R-Bragg
Sfalerit	4,00	1,54	1,867
8H-Wurtzit	9,71	3,74	5,819

3.2.2. Rietveldova kvantitativní fázová analýza nanokompozitu kaolinit/ZnS

Cílem podkapitoly je provést kvantitativní fázovou analýzu práškového vzorku nanokompozitu kaolinit/ZnS, který se skládá z předem stanovených fází: kaolinit, muskovit, křemen a ZnS. Jak bylo zjištěno v kapitole 3.2.1., sulfid zinečnatý se v nanokompozitu nachází ve formě sfaleritu.

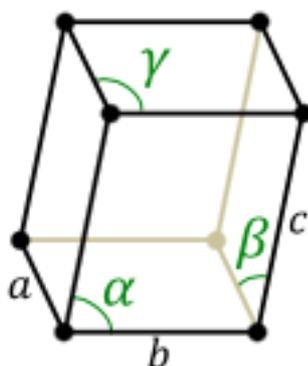
Kaolinit

Kaolinit je jílový minerál s chemickým vzorcem $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Je to vrstevnatý silikát, který je tvořen vrstvou SiO_4 tetraedrů a vrstvou AlO_6 oktaedrů. Vrstvy jsou spojené přes atomy kyslíku. Kaolinit se vyskytuje téměř ve všech geologických prostředích, jeho vznik je spjatý s nízkým pH (4) a vysokou aktivitou hliníku. Typické jsou pro jeho vznik vlhká a

teplá klimata (vlhké tropy). Vznikají rozkladem živců, slíd a sopečného skla. Kaolinit může vznikat i transformací montmorillonitu a jiných jílových minerálů. Nejintenzivnější píky difrakčního záznamu korespondují s mezivinnou vzdáleností 7,17 a 3,579 Å.

Tabulka 16: Kaolinit – zpřesněná krystalografická data [45].

Krystalová soustava	Triklinická	
Prostorová grupa	1	P 1
Mřížkové parametry	a (Å)	5,1539
	b (Å)	8,9527
	c (Å)	7,3997
	Alfa (°)	91,751
	Beta (°)	104,852
	Gama (°)	89,817



Obrázek 46: Triklinická krystalová soustava.

Tabulka 17: Kaolinit – zpřesněné atomové souřadnice a termální faktory.

Pozice	x	y	z	Atom	Okupace	Beq
P1	0,9942	0,3393	0,0909	Si+4	1	0,44
P2	0,5064	0,1665	0,0913	Si+4	1	0,44
P3	0,2971	0,4957	0,4721	Al+3	1	0,83
P4	0,7926	0,3300	0,4699	Al+3	1	0,83
P5	0,0501	0,3539	0,3170	O-2	1	0,71
P6	0,1214	0,6604	0,3175	O-2	1	0,71
P7	0,0000	0,5000	0,0000	O-2	1	0,71
P8	0,2085	0,2305	0,0247	O-2	1	0,71
P9	0,2012	0,7657	0,0032	O-2	1	0,71

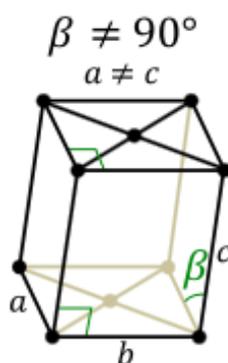
P10	0,0510	0,9698	0,3220	O-2	1	0,90
P11	0,9649	0,1665	0,6051	O-2	1	0,90
P12	0,0348	0,4769	0,6080	O-2	1	0,90
P13	0,0334	0,8570	0,6094	O-2	1	0,90

Muskovit

Muskovit (obecná slída, draselná slída, bílá/světlá slída) je minerál krystalizující v monoklinické soustavě. Jedná se o běžný horninotvorný minerál a patří do skupiny slíd. Muskovit vytváří tabulkovité hexagonální nebo pseudohexagonální krystaly, velmi často zdvojené. Má tvrdost 2,5 – 4 v závislosti na směru. Je snadno identifikovatelný pomocí výrazného píku, který odpovídá mezirovinné vzdálenosti 10,2 Å a nachází se okolo $10^\circ 2\theta$ v závislosti na použité anodě.

Tabulka 18: Muskovit – zpřesněná krystalografická data.

Krystalová soustava	Monoklinická	
Prostorová grupa	15	C 1 2/c 1
Mřížkové parametry	a (Å)	5,2056
	b (Å)	8,9079
	c (Å)	20,0527
	Alfa (°)	90
	Beta (°)	95,957
	Gama (°)	90



Obrázek 47: Monoklinická krystalová soustava [46].

Tabulka 19: Muskovit – zpřesněné atomové souřadnice a termální faktory.

Pozice	x	y	z	Atom	Okupace	Beq
P1	0,2510	0,0838	0,0004	Al+3	0,965	0,74

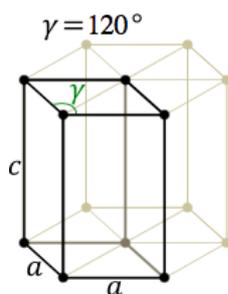
				Fe+3	0,035	0,74
P2	0,0000	0,0986	0,2500	K+1	0,790	1
P3	0,0345	0,4295	0,3646	Si+4	0,750	0,71
P4	0,0345	0,4295	0,3646	Al+3	0,250	0,71
P5	0,4514	0,2582	0,1355	Si+4	0,750	0,49
P6	0,4514	0,2582	0,1355	Al+3	0,250	0,49
P7	0,0429	0,0617	0,4501	O-2	1	1
P8	0,3836	0,2511	0,0536	O-2	1	1
P9	0,0380	0,4447	0,4463	O-2	1	0,88
P10	0,4128	0,0925	0,1682	O-2	1	0,8
P11	0,2516	0,3726	0,1688	O-2	1	0,88
P12	0,2469	0,3083	0,3426	O-2	1	0,4

Křemen

Křemen je minerál s chemickým vzorcem SiO₂ (oxid křemičitý), hojně se vyskytující v litosféře, kde tvoří jeden z nejdůležitějších minerálů. Krystaluje v klencové soustavě a na Mohsově stupnici tvrdosti má tvrdost 6–7. Je průhledný, zřídka bílý. Typický tvar krystalu je šestiboký hranol s dvěma klenci, u kterého bývají plochy hranolu vodorovně rýhované. Běžně však dochází ke dvojčatění nebo růstu polykrystalů, ale setkáváme se také s monokrystalu. Nejintenzivnější pík křemene odpovídá mezivířinné vzdálenosti 3,343 Å a nachází se okolo 25 ° 2θ v závislosti na použité anodě.

Tabulka 20: Křemen – zpřesněná krystalografická data.

Krystalová soustava	Trigonální	
Prostorová grupa	154	P3 ₂ 21
Mřížkové parametry	a (Å)	4,91465
	b (Å)	-
	c (Å)	5,40980
	Alfa (°)	90
	Beta (°)	90
	Gama (°)	120



Obrázek 48: Trigonální krystalová soustava [47].

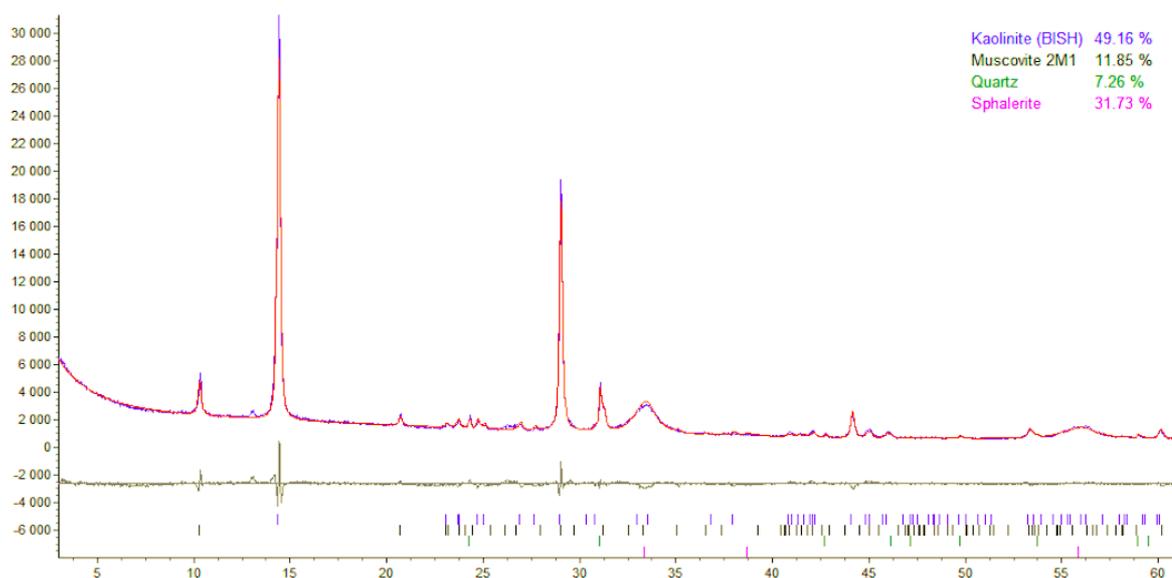
Tabulka 21: Křemen – zpřesněné atomové souřadnice a termální faktory.

Pozice	x	y	z	Atom	Okupace	Beq
P1	0,4700	0,0000	0,6667	Si+4	1	0,56
P2	0,4150	0,2680	0,7860	O-2	1	0,96

V případě kaolinitu, muskovitu a křemene jsou k dispozici i izotropní termální faktory, což vede ke zvyšování přesnosti výsledku. Výsledky kvantitativní fázové analýzy jsou uvedeny v tabulce 22.

Tabulka 22: Výsledky kvantitativní fázové analýzy.

Fáze	R _{wp}	GOF	R-Bragg	Zastoupení (%)
Kaolinit	5,70	2,26	6,592	49,16
Muskovit	5,70	2,26	3,583	11,85
Křemen	5,70	2,26	3,617	7,26
Sfalerit	5,70	2,26	4,056	31,73



Obrázek 49: Kvantitativní fázová analýza.

Z výsledků v tabulce 22 a z vizuální kontroly obrázku 49 plyne, že zpřesňování proběhlo velmi dobře a kvantitativní zastoupení jednotlivých směsí se pohybuje v rozmezí ± 1 % od skutečných navážených hodnot. Výsledky potvrzují předpoklad, že se sulfid zinečnatý v nanokompozitu nachází ve formě sfaleritu.

4. Závěr

V diplomové práci jsou ukázány základní teoretické i praktické poznatky a využití Rietveldovi metody. Je vypracován uživatelský manuál, který názorně ukazuje, že zpřesňovat struktury lze za pomoci manuálního vkládání strukturních dat, a tedy tvorbou struktury od nuly pomocí dat nacházejících se v literatuře. Dalším způsobem je import strukturního souboru, který obsahuje již většinu podstatných informací anebo import neúplného strukturního souboru, který po sléze vyžaduje pokročilejší znalosti o fyzikálních a chemických možnostech daného vzorku. Uživatelský manuál je i pro začínajícího uživatele srozumitelný a značně usnadňuje počáteční proces seznamování se s softwarem Diffraction Topas a kvantitativní fázovou analýzou.

Ve spolupráci s bc. Daliborem Hrochem, jehož diplomová práce je zaměřena na: „*Optimalizace laboratorního postupu přípravy nanočástic ZnS a jejich charakterizace*“, je v druhé polovině diplomové práce provedeno zpřesňování strukturních parametrů nanokompozitu kaolinit/ZnS. V případě zpřesňování vzorku sulfidu zinečnatého bylo ukázáno, že se jedná o sfalerit, možnost 8H-Wurtzit byla vyloučena. Zpřesňování nanokompozitu kaolinit/ZnS proběhlo úspěšně, o čemž svědčí skvělé hodnoty $GOF = 2,26$ a $R_{wp} = 5,70$. Bylo potvrzeno, že se v nanokompozitu kaolinit/ZnS nachází 50 wt % kaolinitu a tedy, že se zvoleným laboratorním postupem přípravy podařilo připravit kompozit, který obsahoval požadované množství kaolinitu.

Výsledky bakalářské práce a navazující diplomové práce byly aktivně prezentovány na mezinárodní konferenci NOM 2017, Nano Ostrava 2017, Nanomaterials and Nanotechnology Meeting, May 22-25, 2017. Výsledky se rovněž podařilo publikovat v impaktovaném zahraničním časopise Journal of Nanoscience and Nanotechnology (JNN) s názvem „*Photoactive and Non-hazardous Kaolinite/ZnO Nanocomposite: Characterization and Reproducibility of the Preparation Process*“.

5. Zdroje

- [1] HERMAN, L. *DIFFRACplus TOPAS, software pro profilovou a strukturní analýzu práškových difrakčních dat*. Ostrava, 2016. Bakalářská práce. VŠB – Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce K. Mamulová Kutláková. Počet stran: 53.
- [2] SAGNAC G., *Sur la transformation des rayons X par les métaux*, *Comptes Rendus Acad. Sci.*, vol. 125, p. 230-232, 1897.
- [3] THOMSON J.J., *On the diffuse reflection of Röntgen rays*, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, vol. 9, no. 8, p. 393-397, 1898.
- [4] GUINEBRETIERE, Rene. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*, p. 4. Newport Beach, CA: ISTE, 2007. ISBN 978-1-905209-21-7.
- [5] GUINEBRETIERE, Rene. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*, p. 6. Newport Beach, CA: ISTE, 2007. ISBN 978-1-905209-21-7.
- [6] COMPTON A.H., *A quantum theory of the scattering of x-rays by light elements*, *Phys. Rev.*, vol. 21, p. 483-502, 1923.
- [7] P. CHRISTILLIN. *Nuclear Compton scattering*. *J. Phys. G: Nucl. Phys.* 12 (9): p. 837–851., 1986, doi:10.1088/0305-4616/12/9/008.
- [8] GUINEBRETIERE, Rene. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*, p. 10. Newport Beach, CA: ISTE, 2007. ISBN 978-1-905209-21-7.
- [9] GUINEBRETIERE, Rene. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*, p. 11. Newport Beach, CA: ISTE, 2007. ISBN 978-1-905209-21-7.
- [10] ED. BY THEO HAHN. *International tables for crystallography*. [versch. Aufl.]. Dordrecht, Holland: D. Reidel Pub. Co, 1984. ISBN 9780470685754.
- [11] GUINEBRETIERE, Rene. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*, p. 17. Newport Beach, CA: ISTE, 2007. ISBN 978-1-905209-21-7.
- [12] BENEDIKTOVITCH A., FERANCHUK I., ULYANENKOV A. *X-Ray Diffraction in Ideal Crystals*. In: *Theoretical Concepts of X-Ray Nanoscale Analysis*. Springer Series in Materials Science, vol 183. Springer, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [13] HAZEWINKEL, Michiel. *Encyclopaedia of mathematics: an updated and annotated translation of the Soviet "Mathematical encyclopaedia"*. Norwell, MA, U.S.A.: Sold and distributed in the U.S.A. and Canada by Kluwer Academic Publishers, 1994. ISBN 978-1-55608-010-4.
- [14] FRIEDRICH W., KNIPPING P., von LAUE M., *Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen*, *Sitzungsberichte der Königlich Bayerischen Akademie der*

- Wissenschaften*, p. 303-322, June 1912, reprinted in „Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen“, *Annalen der Physik*, vol. 41, p. 971-990, 1913.
- [15] SCHERRER P., *Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloiteilchen mittels Röntgenstrahlen*, *Nachrichten von der Gessellschaft der Wissenschaften zu Gottingen Mathematisch Physikalische*, vol. 1-2, p. 96-100, 1918.
- [16] GUINEBRETIERE, Rene. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*, p. 21. Newport Beach, CA: ISTE, 2007. ISBN 978-1-905209-21-7.
- [17] KITTEL, Charles. *Introduction to solid state physics*. 5th ed. New York: Wiley, c1976. ISBN 0-471-49024-5.
- [18] GUINEBRETIERE, Rene. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*, p. 28. Newport Beach, CA: ISTE, 2007. ISBN 978-1-905209-21-7.
- [19] MARY C., LENORMAND P., GUINEBRETIERE R., LECOMTE A., DAUGER A., „Diffraction des rayons X sur couches minces polycristallines ou épitaxiées. Utilisation d’un montage en réflexion asymétrique équipé d’un détecteur courbe à localisation“, *J. Phys. IV*, vol. 10, p. 377-386, 2000.
- [20] GUINEBRETIERE, Rene. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*, p. 29. Newport Beach, CA: ISTE, 2007. ISBN 978-1-905209-21-7.
- [21] BRAGG W.H., BRAGG W.L., *The reflection of x-rays by crystals*, *Proc. Roy. Soc. Lond. A.*, vol 88, p. 428-438, 1913.
- [22] WARREN B.E., *X-ray diffraction*, Addison-Wesley, 1969.
- [23] COWEN, Jonatan. *X-ray Diffraction and EBSD: Swagelok center for the surface Analysis of Materials*. In: *Slide Player*[online]. Case Western Reserve University, October 27, 2014 [cit. 2018-05-10]. Dostupné z: <http://slideplayer.com/slide/3307996/>.
- [24] GUINEBRETIERE, Rene. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*, p. 35. Newport Beach, CA: ISTE, 2007. ISBN 978-1-905209-21-7.
- [25] DEBYE, P., *Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung*. *Ann. Phys.* 348, 49–95], 1913.
- [26] GUINEBRETIERE, Rene. *X-ray diffraction by polycrystalline materials*, p. 38. Newport Beach, CA: ISTE, 2007. ISBN 978-1-905209-21-7.
- [27] RIETVELD H. M., *A profile refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*, *J. Appl. Cryst.* 2, 65–71 (1969).
- [28] CAGLIOTI G., PAOLETTI A., RICCI F.P., *Nucl. Instrum.* 3, 223, 1958.
- [29] HALPERN O., JOHNSON M. H., *Phys. Rev.* 55, 898, 1939.
- [30] RIETVELD H. M., *Reactor Centrum Nederland Research Report RCN-67*, 1967.

- [31] Kendall E. Atkinson, *An Introduction to Numerical Analysis*, John Wiley & Sons, Inc, ISBN 0-471-62489-6, 1989.
- [32] MARQUARDT, D. *An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters*. SIAM Journal on Applied Mathematics. 11 (2): 431–441. doi:10.1137/0111030, 1963.
- [33] SMITH, ALICE E.; COIT D. W., *Penalty functions Handbook of Evolutionary Computation, Section C 5.2.*, Oxford University Press and Institute of Physics Publishing, 1996.
- [34] WEISSTEIN, E. W. *Normal Equation*. From MathWorld--A Wolfram Web Resource. <http://mathworld.wolfram.com/NormalEquation.html>.
- [35] TOBY, Brian H. R. *factors in Rietveld analysis: How good is good enough? Powder Diffraction* [online]. 2006, 21(01), 67-70 [cit. 2018-05-10]. DOI: 10.1154/1.2179804. ISSN 0885-7156. Dostupné z: http://journals.cambridge.org/abstract_S0885715600003250.
- [36] HILL, R. J. *Analysis of standard x-ray and neutron data for PbSO4: Rietveld Refinement Round Robin. International Union of Crystallography: Commission on Powder Diffraction* [online]. CSIRO Division of Mineral Products, PO Box 124, Port Melbourne, Victoria 3207, Australia, Received 27 September 1991; accepted 21 April 1992, , J. Appl. Cryst. (1992). 25, 589-610 [cit. 2018-05-10]. Dostupné z: <http://journals.iucr.org/j/issues/1992/05/00/gl0234/gl0234.pdf>.
- [37] RIVLIN, THEODORE J. *The Chebyshev polynomials. Pure and Applied Mathematics. Wiley-Interscience [John Wiley & Sons]*, New York-London-Sydney, Chapter 2, "Extremal Properties", pp. 56-123, 1974.
- [38] IDA, TAKESHI, *Effect of Preferred Orientation in Synchrotron X-Ray Powder Diffraction*, Annual Report of the Advanced Ceramics Research Center: Nagoya Institute of Technology, 2013, http://www.crl.nitech.ac.jp/ar/2013/0711_acrc_ar2013_review.pdf.
- [39] J, Ben. *Sphalerite unit cell 3D balls, Wurtzite unit cell 3D balls* [online]. In: [cit. 2018-05-10]. Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sphalerite-unit-cell-3D-balls.png> <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Wurtzite-unit-cell-3D-balls.png>.
- [40] CHAO, G. Y. a R. A. GAULT. *THE OCCURRENCE OF TWO RARE POLYTYPES OF WURTZITE, 4H AND 8H, AT MONT SAINT.HILAIRE, QUEBEC* [online]. 1998, Vol. 36, pp. 175-177 [cit. 2018-05-10]. Dostupné z: http://rruff.info/doclib/cm/vol36/CM36_775.pdf.
- [41] *Hexagonal Lattice* [online]. In: [cit. 2018-05-10]. Dostupné z: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/1b/Hexagonal_latticeFRONT.svg.

- [42] EVANS, H. T. a E. T. MCKNIGHT. *New wurtzite polytypes from Joplin, Missouri*. Mineralatlas [online]. [cit. 2018-05-10]. Dostupné z: <https://mineralatlas.eu/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Wurtzite-8H>.
- [43] *Sphalerite*. Mindat [online]. [cit. 2018-05-10]. Dostupné z: <https://www.mindat.org/min-3727.html>.
- [44] *Face centered cubic lattice* [online]. In: [cit. 2018-05-10]. Dostupné z: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/bd/Lattice_face_centered_cubic.svg.
- [45] BISH, D. L. a R. B. VON DREELE. *Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite Note: clay*. Mineralatlas [online]. [cit. 2018-05-10]. Dostupné z: <https://mineralatlas.eu/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Kaolinit>.
- [46] *Base centered monoclinic* [online]. In: [cit. 2018-05-10]. Dostupné z: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/4f/Monoclinic-base-centered.svg>.
- [47] *Hexagonal lattice front* [online]. In: [cit. 2018-05-10]. Dostupné z: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/1b/Hexagonal_latticeFRONT.svg.