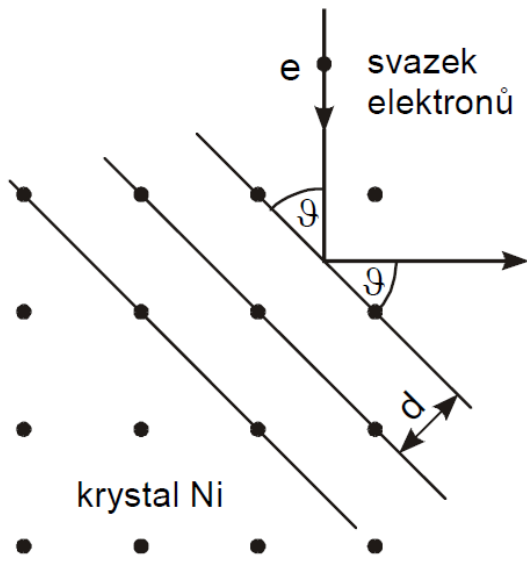


Difrakce elektronů

$$2d \sin \Theta = n \lambda \quad n=1,2,3\dots$$



$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \lambda = \frac{h}{m v} \quad v = \sqrt{\frac{2 e U}{m_e}}$$

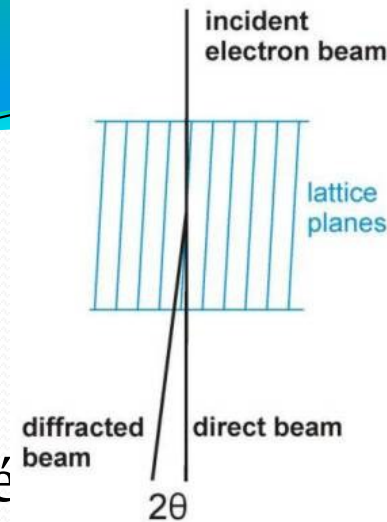


$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

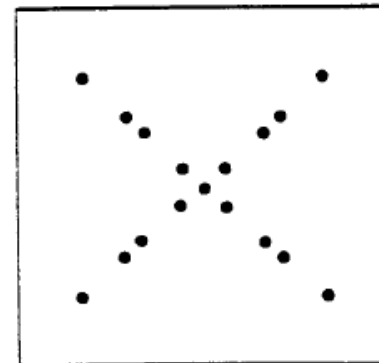
• Podstata difrakce –

- „Rozptyl“ elektronů na elektronovém obalu a jádrech
- Duální povaha elektronového paprsku – Louis de Broglie
- Primární monoenergetický svazek elektronů s vlnovou délkou λ kratší než je obvyklá mřížková konstanta pevných látek
 - λ dána urychlujícím napětím elektronové trysky

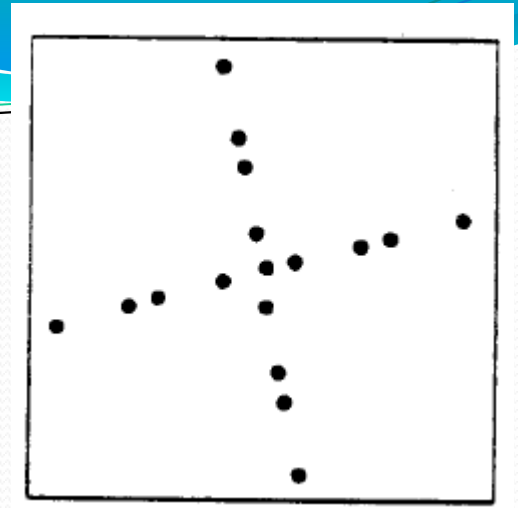
Difrakce elektronů



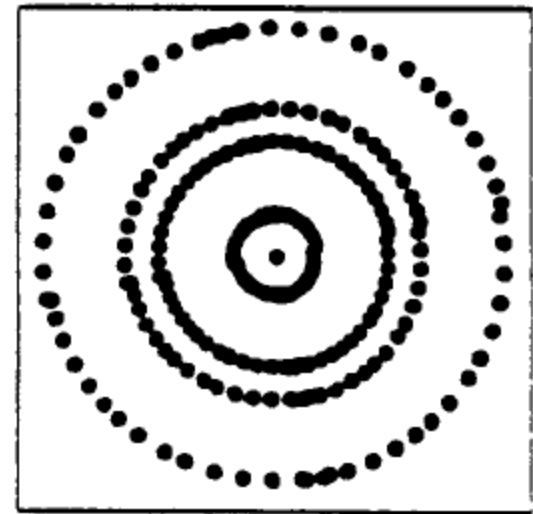
- Odhad difrakčních úhlů–
 - $\lambda_{el} = 0.00197 \text{ nm}$ (1.97 pm) pro 300 kV urychlované elektrony
 - „typická“ hodnota pro vzdálenost krystalových rovin $d = 0.2 \text{ nm}$
 - dosazením do Braggovy rovnice – hodnota difrakčního úhlu $\Theta = 0.28^\circ$
 - Difrakční úhly v ED (elektronové difrakci) $0 < \Theta < 2$
 - Rovina mřížky skoro paralelní se směrem paprsku
- Mohou být analyzovány velmi malé krystaly
- „Silná“ Coulombická interakce elektronů s látkou



Difrakce elektronů



- Obdobně jako u RTG difrakce – odlišnost záznamu pro monokrystal a polykrystalický vzorek
 - Proměňování monokrystalu při jeho rotaci podél tří os – detailní informace o struktuře a orientaci
 - Polykrystalický vzorek – superpozice signálů od různě orientovaných krystalů – typ krystalové struktury a mřížkové parametry

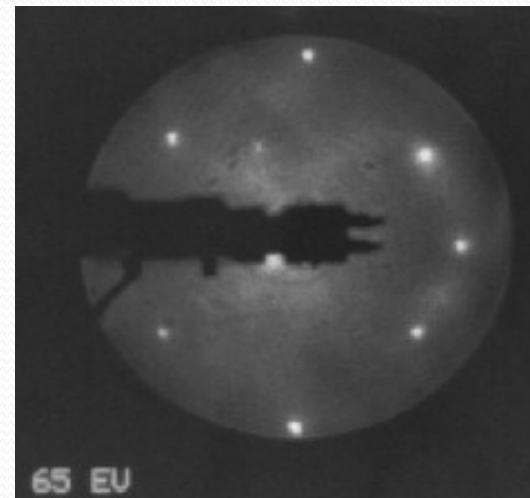
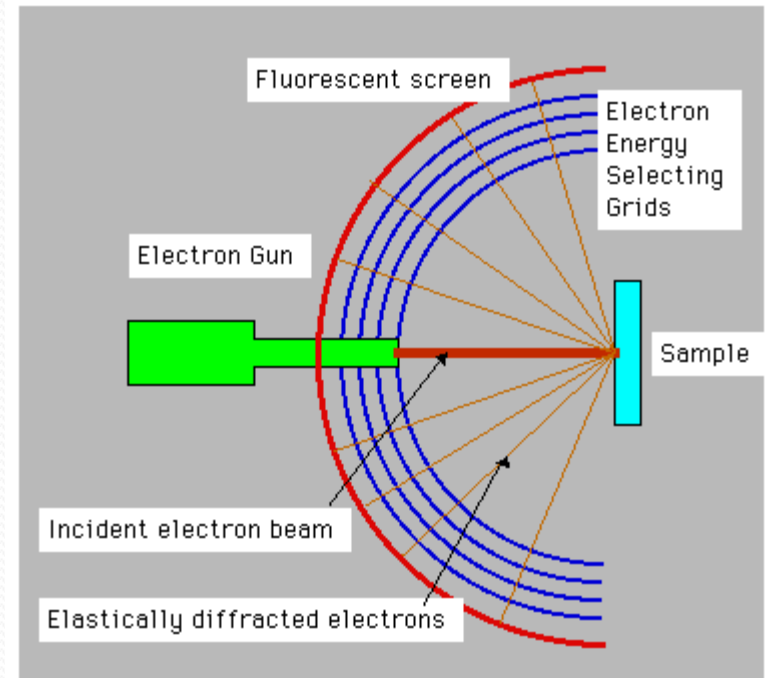


Difrakce elektronů

- LEED (Low-Energy Electron Diffraction) – difrakce elektronů s nízkou energií – 50 – 500 eV – kolmo na povrch
 - Charakterizace povrchů a povrchových struktur v laboratorních podmínkách
- RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction – difrakce elektronů s vysokou energií (měřená) na odraz – energie 10 – 100 keV, malý úhel dopadu (např. 30 mrad)
 - Charakterizace povrchů – např. studium epitaxního růstu, polovodičové materiály - sledování povrchu během procesů
- THEED (Transmission High-Energy Electron Diffraction) – difrakce elektronů s vysokou energií měřená v procházejícím paprsku
 - Kombinace s TEM

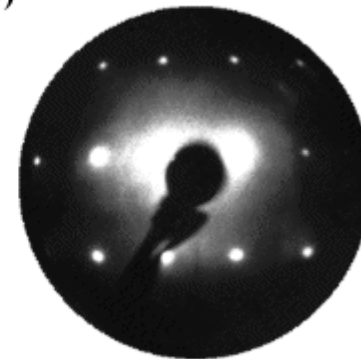
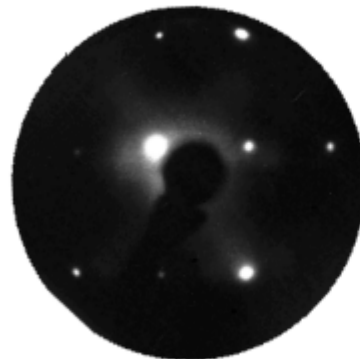
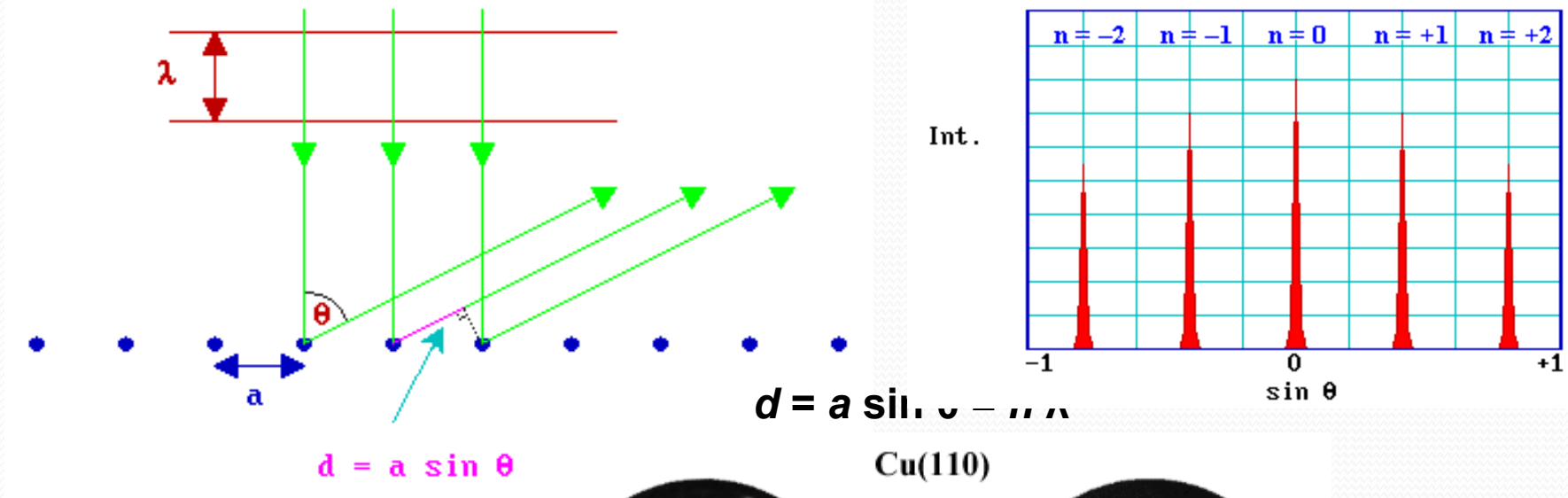
Difrakce elektronů

- LEED (Low-Energy Electron Diffraction) – difrakce elektronů s nízkou energií – 30 – 500 eV (0,22 – 0,05 nm) – kolmo na povrch
- Elektricky nabitě mřížky – výběr je elasticky „rozptýlených“ elektronů
- Informace o struktuře a uspořádanosti povrchu, informace o meziatomových vzdálenostech



Difrakce elektronů

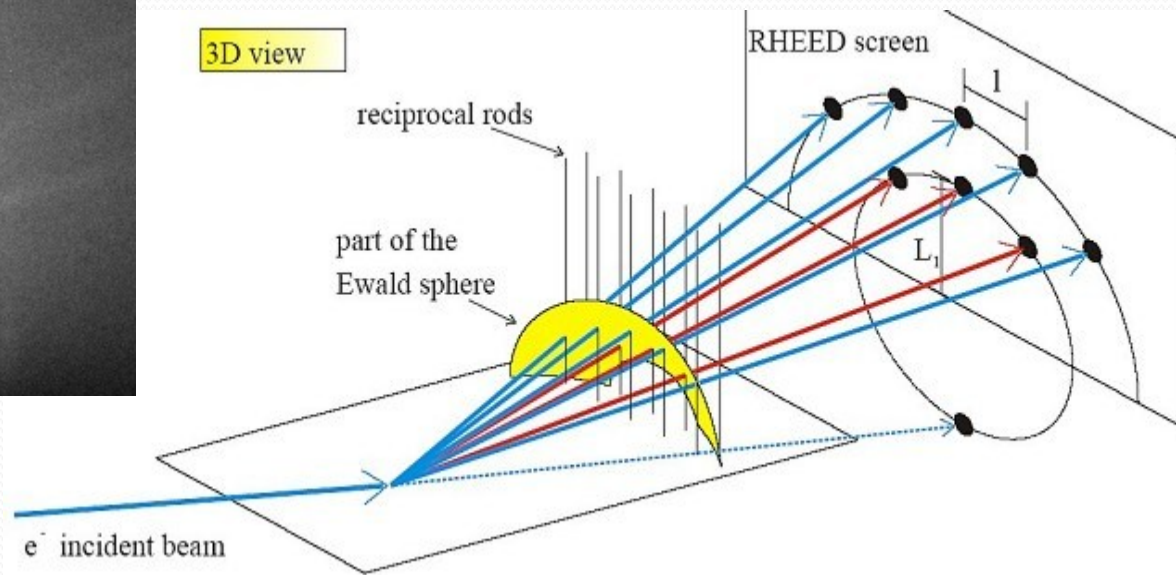
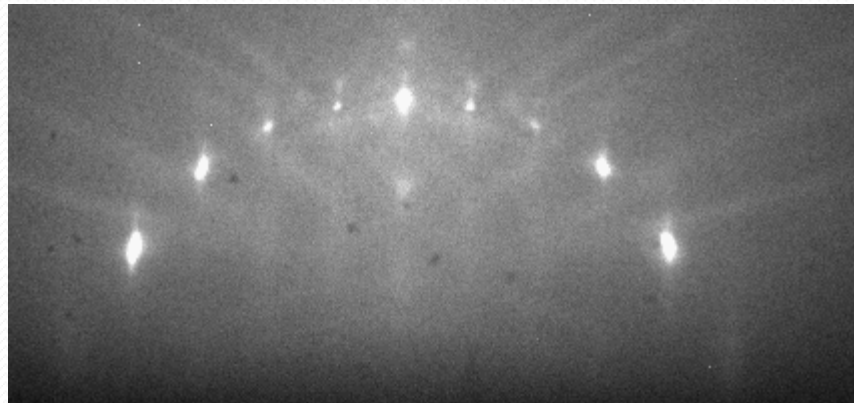
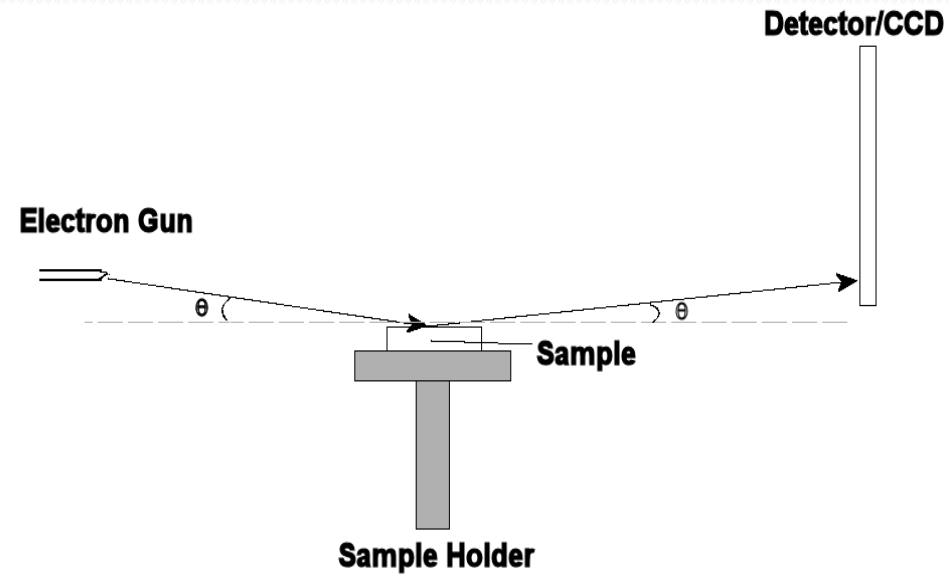
- LEED (Low-Energy Electron Diffraction) – difrakce elektronů s nízkou energií – 30 – 500 eV (0,22 – 0,05 nm)
- Jednoduchý model – řada atomů (na povrchu)



Cu(110)

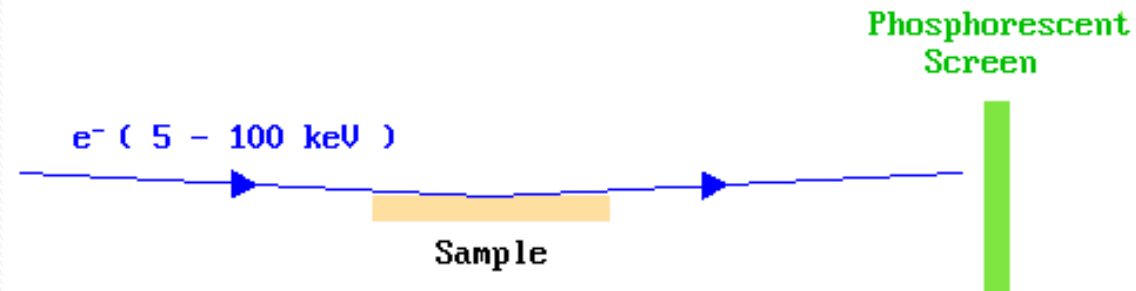
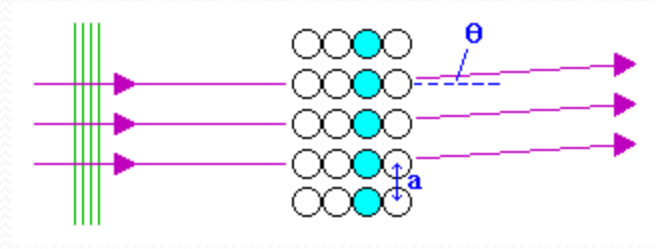
Difrakce elektronů

- RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction - difrakce elektronů s vysokou energií (měřená) na odraz - energie 10 – 100 keV, malý úhel dopadu (např. 30 mrad)



Difrakce elektronů

- RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction) – difrakce elektronů s vysokou energií (měřená) na odraz – energie 10 – 100 keV, malý úhel dopadu (např. 30 mrad)



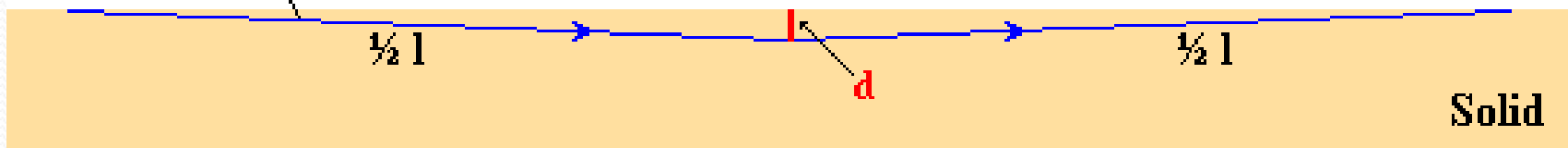
For an incidence angle of 88 degrees

$$d / l = 0.017$$

eg. $d < 0.2 \text{ nm}$ when $l = 10 \text{ nm}$

Vacuum

Electron trajectory



Difrakce elektronů

- Reflection high-energy electron diffraction (RHEED) is a standard diffraction method: in surface science, but contrary to low-energy electron diffraction (LEED) the analysis of morphology and defect structure is not as reliable due to inelastic scattering and a more complicated scattering geometry. These difficulties are mastered by adequate instrumentation and measuring procedures as done with a novel high-resolution, energy-filtered RHEED instrument.

Comparison of reflection high-energy electron diffraction and low-energy electron diffraction using high-resolution instrumentation

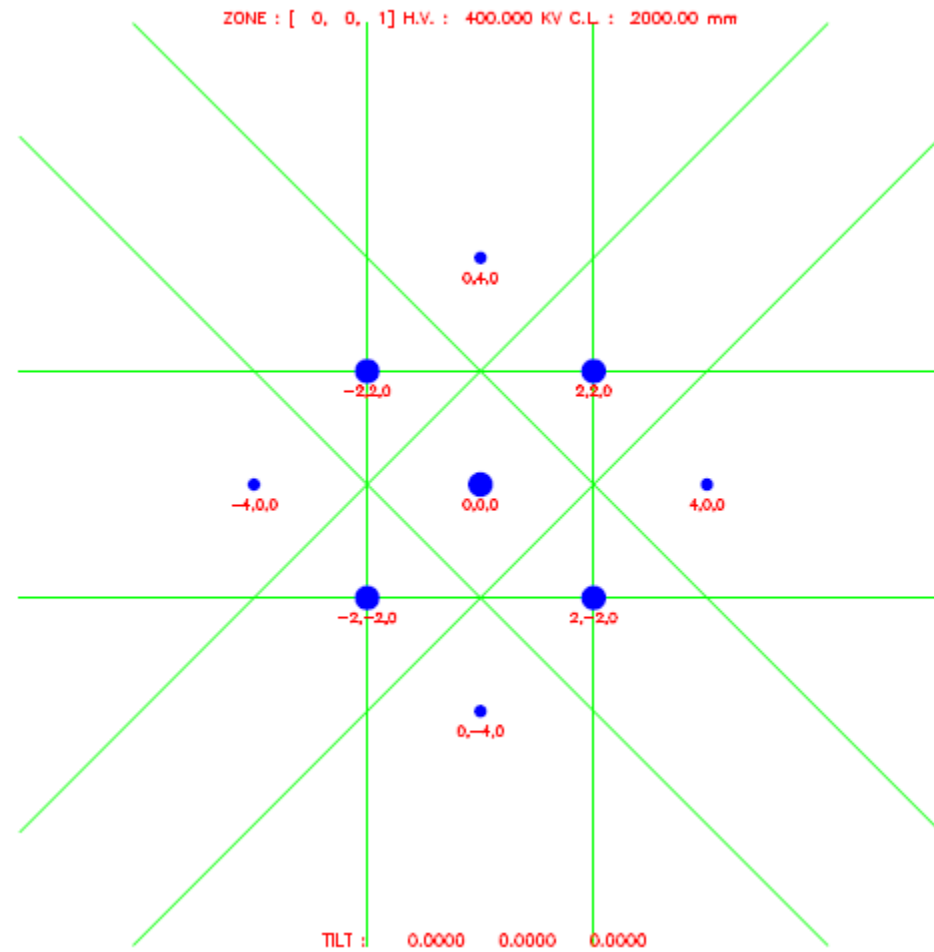
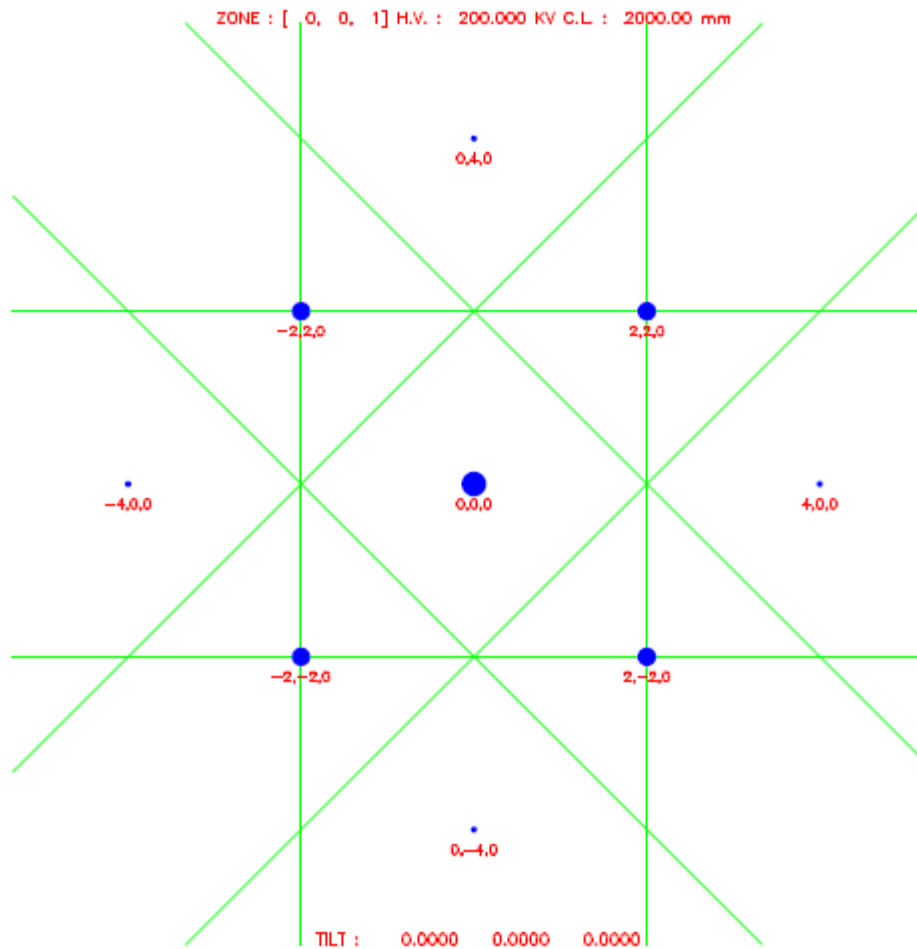
Bert Müller ^{a,b,*}, Martin Henzler ^a

^a *Institut für Festkörperphysik, Universität Hannover, Appelstr. 2, D-30167 Hannover, Germany*

^b *Institut für Quantenelektronik, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, CH-8093 Zürich, Switzerland*

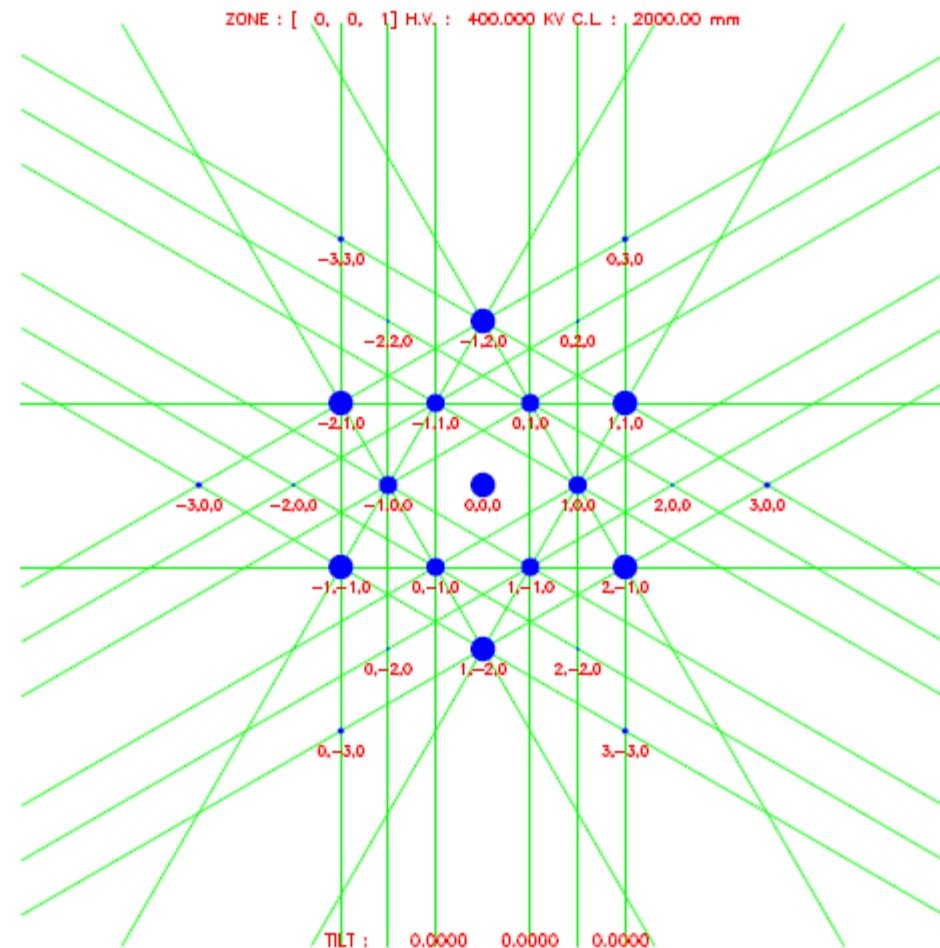
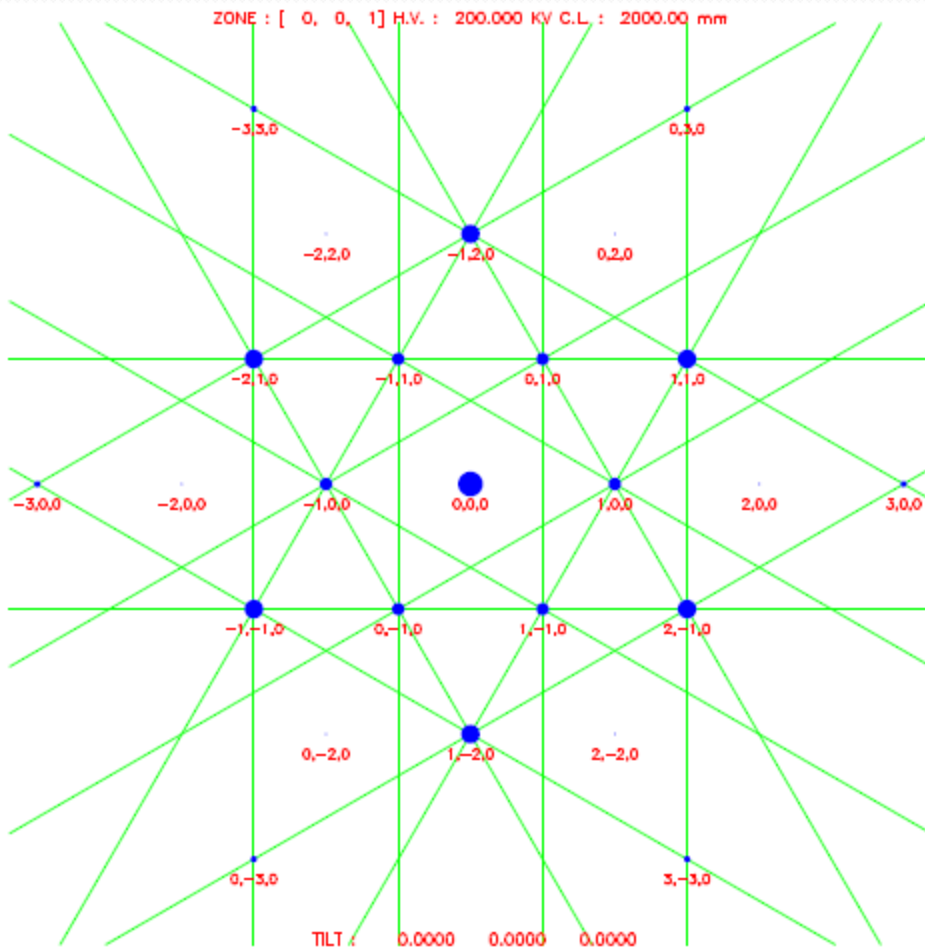
Surface Science 389 (1997) 338–348

Difrakce elektronů - diamant



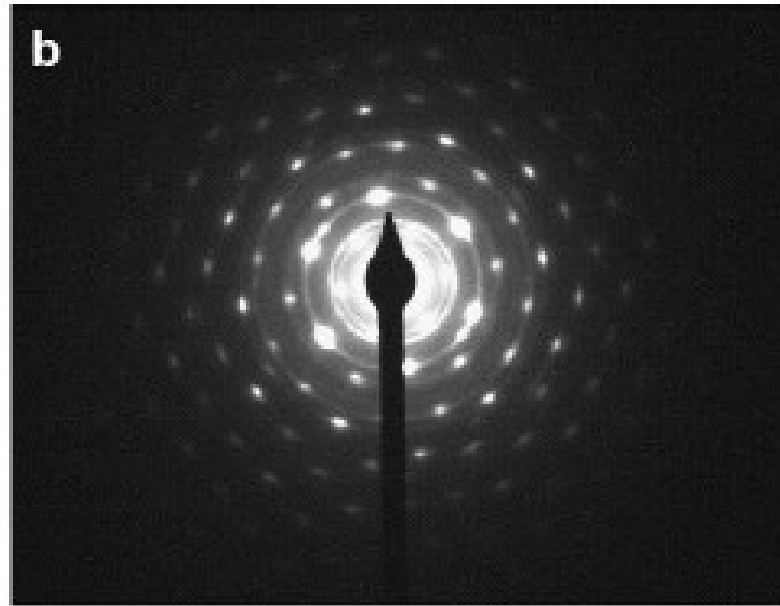
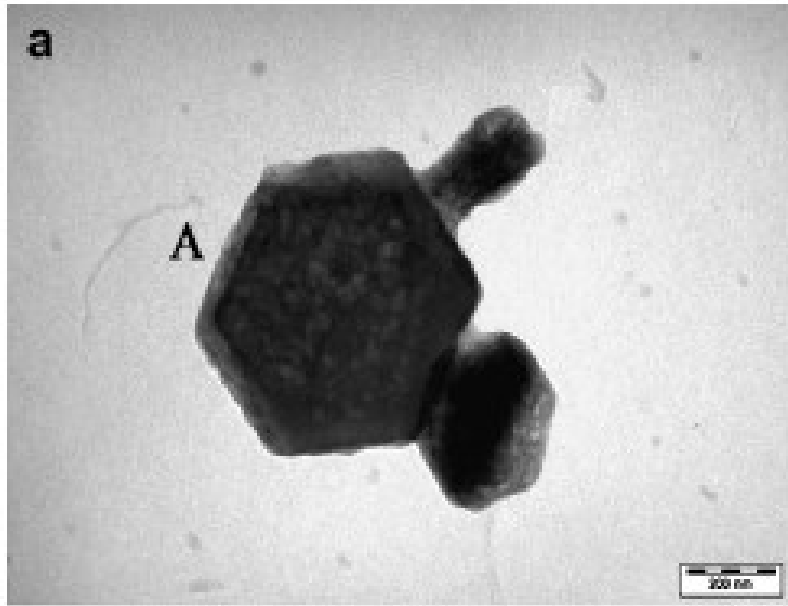
- J.M. Zuo and J.C. Mabon, Web-based Electron Microscopy Application Software: Web-EMAPS, Microsc Microanal 10(Suppl 2), 2004;
URL: <http://emaps.mrl.uiuc.edu/>

Difrakce elektronů - grafit



- J.M. Zuo and J.C. Mabon, Web-based Electron Microscopy Application Software: Web-EMAPS, Microsc Microanal 10(Suppl 2), 2004;
URL: <http://emaps.mrl.uiuc.edu/>

Difrakce elektronů



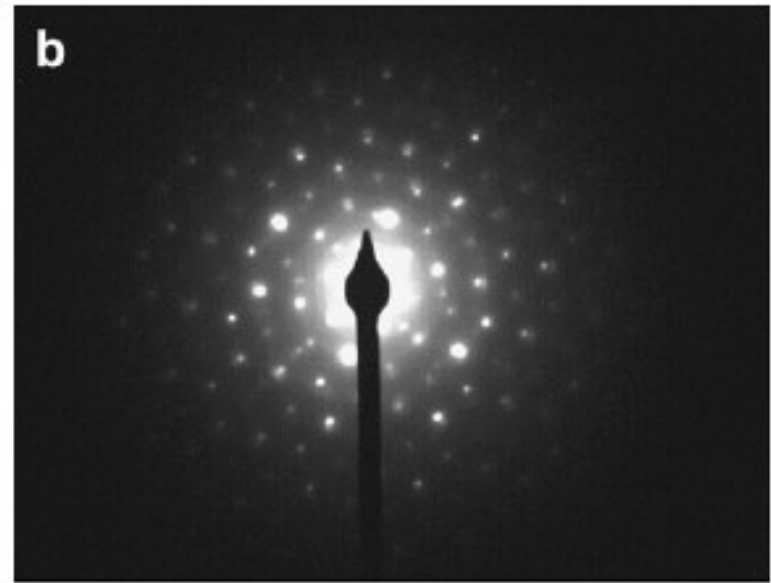
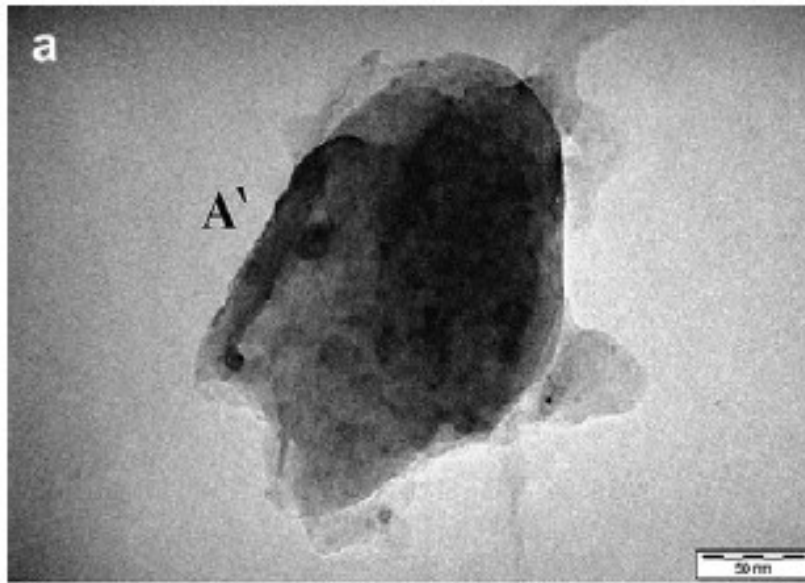
(a) TEM image of a group of nanolime particles (WS sample);
(b) electron diffraction image on A particle

The nanolimes in Cultural Heritage conservation: Characterisation
and analysis of the carbonatation process

Valeria Daniele, Giuliana Taglieri*, Raimondo Quaresima

Journal of Cultural Heritage 9 (2008) 294–301

Difrakce elektronů



- (a) TEM image of a group of small single particles;
(b) electron diffraction image on A' particle

The nanolimes in Cultural Heritage conservation: Characterisation and analysis of the carbonatation process

Valeria Daniele, Giuliana Taglieri*, Raimondo Quaresima

Journal of Cultural Heritage 9 (2008) 294–301

Difrakce elektronů

Microchim Acta (2008) 161: 363–369

Van Gogh's painting grounds: an examination of barium sulphate extender using analytical electron microscopy – SEM/FIB/TEM/EDX

R. Haswell¹, U. Zeile², K. Mensch¹

¹ Shell Global Solutions International B.V., Amsterdam, The Netherlands

² Carl-Zeiss NTS GmbH, Oberkochen, Germany

The morphology seen in this section is typical of the three sections prepared, namely: the sections are single crystals with electron-diffraction patterns that match barite. In the section from F 546=9 some internal structure is visible mainly in the form of striations,.

Difrakce neutronů

- 1. pokusy - 1936
- Počátky ve světě - po roce 1946 – intenzivní zdroje neutronů – jaderné reaktory – výzkumné reaktory, pulsní neutronové zdroje
- 60. léta – Řež - uvedení do provozu prvního neutronového difraktometru SPN-100 u výzkumného reaktoru VVR-S



Obr. 1. První neutronový difraktometr SPN-100 vybudovaný vlastními silami pro experimenty s polarizovanými tak i nepolarizovanými termálními neutrony který je instalovaný u horizontálního kanálu HK-4.

Difrakce neutronů

- Fyzikální podstata
- Neutrony - vysoce pronikavé většinou materiálů
- Málo citlivé na povrchové vrstvy, informace o stavu „vnitřních“ vrstev materiálů (nedestruktivně) - průniková vzdálenost v dokonalém krystalu je $\sim 10^{-4}$ cm ve směru Braggova úhlu dané reflexní roviny (hkl)
- Rozptyl neutronů je jadernou interakcí
- Intenzita signálu není monotónní funkcí atomového čísla - přednost – lokalizace lehkých prvků , rozlišení i izotopů – např. vodík, deuterium – např. při studiu struktury makromolekulárních látek
- Neutronový rozptyl má i magnetickou složku. - studium magnetických struktur – důležitá oblast využití neutronového rozptylu

Difrakce a rozptyl neutronů

- Fyzikální podstata
- Vnějškově podobné RTG difrakci
- Ovšem „rozptyl“ na jádrech
- Vlnová délka termálních neutronů – cca 10^{-10} m
- Tepelné neutrony - energie v oblasti 10^{-2} až 10^{-1} eV
 - Srovnatelná s energií kmitů krystalové mříže
 - Studium nejen statické struktury krystalů, ale i tepelný pohyb atomů
- Chladné neutrony - ohraničeny energií $5 \cdot 10^{-3}$ eV
- Spektrometr – zdroj neutronů, kolimační systém, stíněný monochromátor, vlastní difraktometr s jedním či dvěma rameny, detektor

Difrakce a rozptyl neutronů

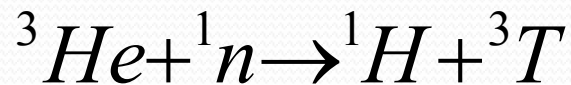
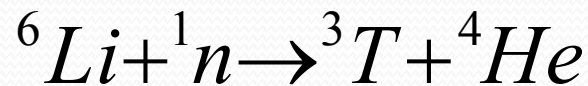
- Spektrometr – zdroj neutronů, kolimační systém, stíněný monochromátor, vlastní difraktometr s jedním či dvěma rameny, detektor
- Přístroje pracující s konstantní vlnovou délkou monochromatického svazku. Jedná se o tzv. konvenční nebo též klasické uspořádání pro neutronovou difraktografii.
 - Z polychromatického spektra vlnových délek vysílaných neutronovým zdrojem vybereme pomocí monochromátoru požadovanou vlnovou délku, po rozptylu na vzorku je difraktovaný svazek registrován detektorem umístěným na rameni přístroje, které buď krokově nebo kontinuálně probíhá oblast 2θ

Difrakce a rozptyl neutronů

- Spektrometr – zdroj neutronů, kolimační systém, stíněný monochromátor, vlastní difraktometr s jedním či dvěma rameny, detektor
- Přístroje pracující s konstantním úhlem rozptylu 2θ . Jedná se o difraktometry založené na průletové metodě (TOF).
- Polychromatické záření pulzního zdroje dopadá přímo na vzorek, rozptýlené neutrony jsou snímány detektorem pod fixním úhlem 2θ . Separace v závislosti na vlnové délce je prováděna měřením doby potřebné pro průlet neutronů vymezenou vzdáleností L . K registraci impulsu detektoru se používá časového analyzátoru, kde každému kanálu odpovídá vlnová délka.

Difrakce a rozptyl neutronů

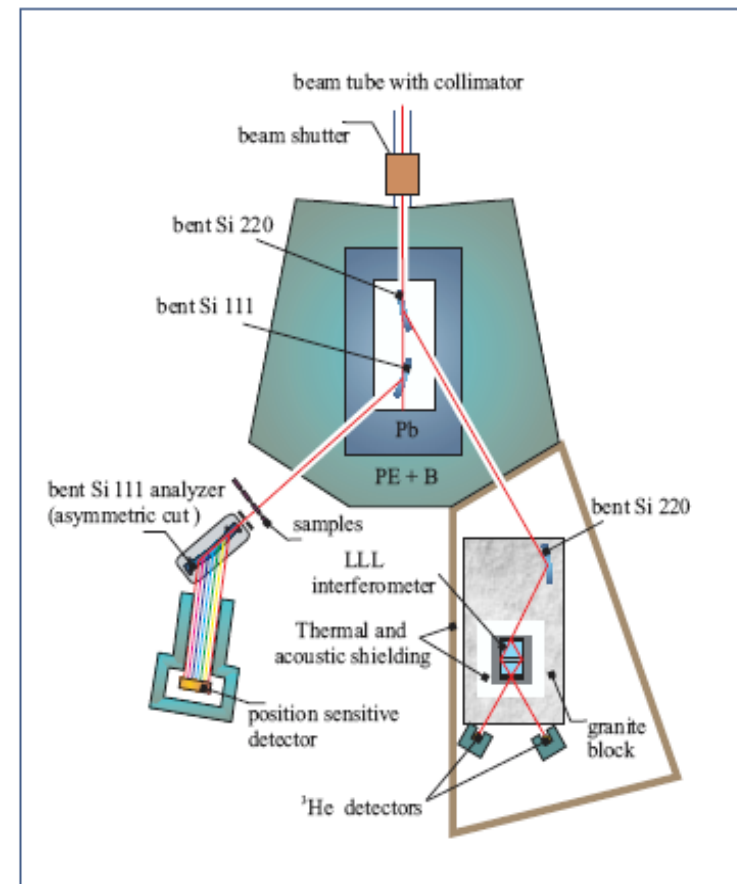
- Detektor - neutrony detegovány pomocí sekundárních produktů jaderných reakcí, které vyvolávají



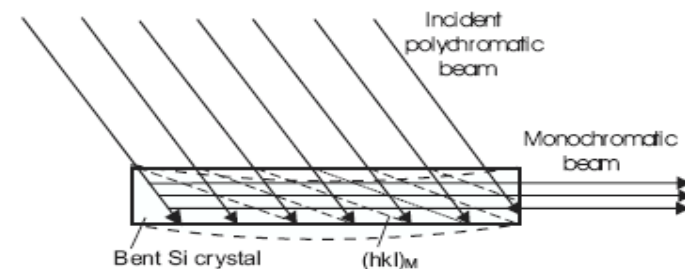
- BF₃ počítač - plněn plynem BF₃ obohaceným na 96% B¹⁰
- Heliový počítač - ³He (n,p) ³H
- Štěpné komory – elektrody potaženy vrstvou štěpného materiálu (obvykle U₃O₈) - produkty štěpení do plynné náplně a způsobí ionizaci

Difrakce neutronů

- 60. léta – Řež - uvedení do provozu prvního neutronového difraktometru SPN-100 - původně *Spektrometr polarizovaných neutronů*, později označen - *Dvouosý difraktometr SPN-100*
- Difrakční experimenty jak s polarizovanými, tak nepolarizovanými neutrony o vlnové délce $\lambda = (0.08-0.25)$ nm
 - *Difrakce na feromagnetických dokonalých monokrystalech*
 - *Difrakce neutronů na ultrazvukem buzených kmitajících monokrystalech*



Obr. 3. Schematické zobrazení dvoukrystalového difraktometru maléhoúhlového rozptylu DN-2 a zařízení pro neutronovou interferometrii, které jsou instalovány společně u HK-8.

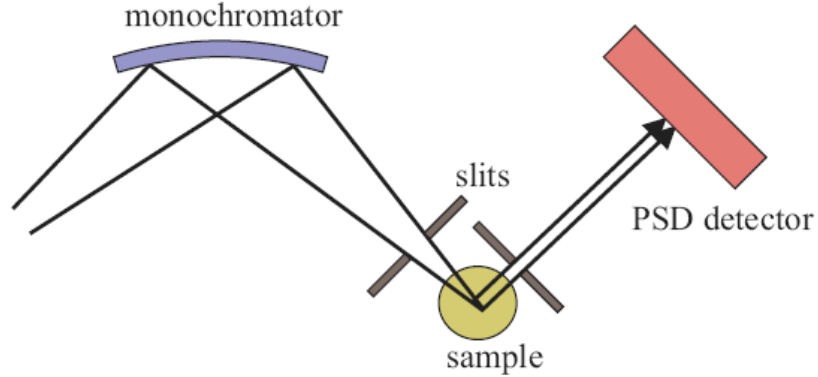


Obr. 10. Úplně asymetrická difrakční geometrie cylindricky ohnutého dokonalého monokrystalu křemíku jako neutronového monochromátoru.

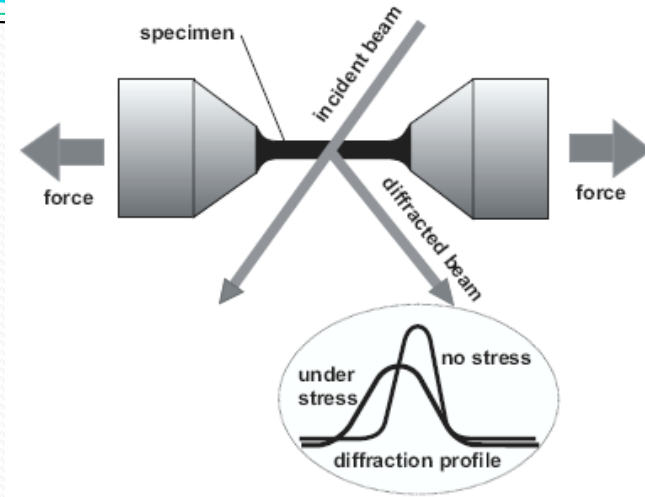
Difrakce neutronů a další efekty

1. *Diffraction*. This method has the largest user community. Experiments includes studies of crystal structure and microstructure, both on liquids and amorphous materials, polycrystalline materials, and single crystals.
2. *Engineering Diffraction*. Research in this field includes measurements and interpretations of internal strains in materials, and studies of crystalline textures in polycrystalline materials.
3. *Small-Angle Neutron Scattering (SANS)*. Users in this field have interests that span from biochemistry to solid-state magnetism. SANS research includes a large activity in polymer structure, and the structural evolution of polymers under temperature and flow.
4. *Reflectometry*, which measures the depth profile of neutron scattering near a surface. The science includes structures of large molecules at surfaces and interfaces, and surface magnetism probed with polarized neutrons.
5. *Inelastic scattering*, which studies dynamical processes such as the elementary excitations of phonons and magnons in solids, and vibrations and motions of molecules.

Difrakce neutronů



Obr. 16. Schematické znázornění fokusujícího difraktometru pro měření relativních změn mřížkového parametru polykrystalických látek.

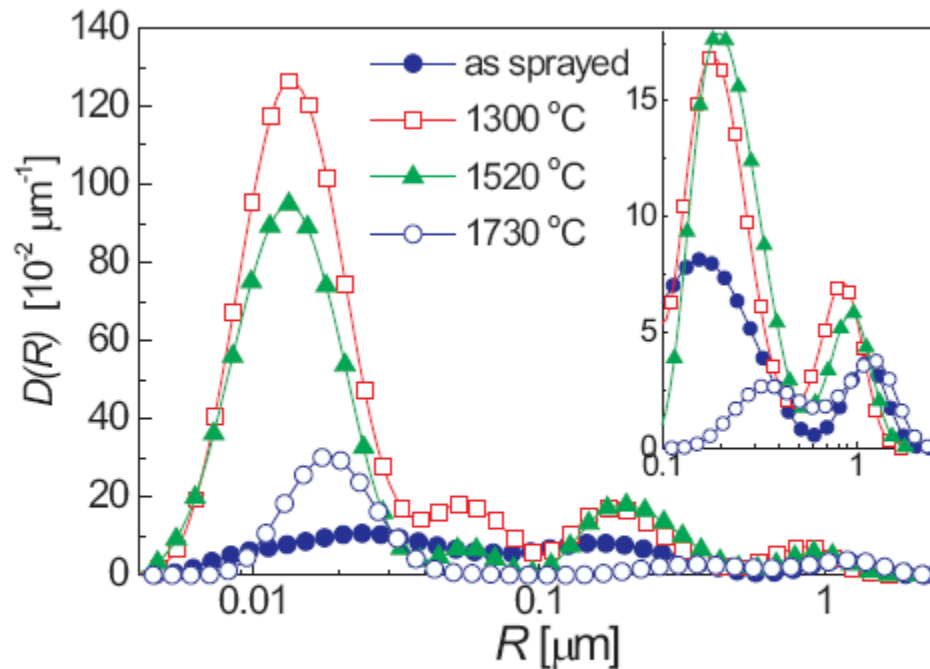


Obr. 17. Geometrie uložení vzorku v tahače a v neutronovém svazku pro měření *in-situ*.

- Maloúhlový rozptyl neutronů (SANS) patří k experimentálním technikám často využívaným k výzkumu nehomogenit o rozměrech od 10 Å do 10 μm a má široké uplatnění v chemii, biologii a fyzice pevných látek
- Předností je možnost nedestruktivní kvantitativní analýzy parametrů mikrostruktury, průměrovaných přes makroskopický objem vzorku a tudíž neovlivněných povrchovými artefakty a lokálními fluktuacemi

Difrakce neutronů

- Např. studium porozity plasmově nanášených keramických materiálů, které jsou charakteristické přítomností širokého spektra pórů a trhlin



Obr. 14. Distribuce velikosti pórů v plasmově stříkané keramice Al_2O_3 získaná z malouhlového rozptylu neutronů.

Difrakce neutronů

Archeometriai Műhely 2006/2.

NEUTRON DIFFRACTION IMAGING OF CULTURAL HERITAGE OBJECTS

WINFRIED KOCKELMANN^{1*} & ARMIN KIRFEL²

and the Ancient Charm Collaboration

¹ Rutherford Appleton Laboratory, ISIS Facility, Chilton, OX11 0QX, United Kingdom

² Mineralogisch-Petrologisches Institut, Universität Bonn, 53115 Bonn, Germany

The capabilities of neutron diffraction for studying archaeological ceramics and metals have been demonstrated on many occasions. The main advantages of thermal neutrons are deep penetration and non-destructive analysis of intact objects. Neutron diffraction provides information on structural properties which are often related to the past material treatments and historical fabrication techniques. Most neutron diffraction analyses are normally performed on one or several points of an object with a large neutron beam, hence without much spatial resolution. In this paper we review the existing options and future perspectives of the systematic mapping of phases and microstructures with a neutron beam.

NEUTRON DIFFRACTION IMAGING OF CULTURAL HERITAGE OBJECTS

WINFRIED KOCKELMANN^{1*} & ARMIN KIRFEL²

and the Ancient Charm Collaboration

¹ Rutherford Appleton Laboratory, ISIS Facility, Chilton, OX11 0QX, United Kingdom

² Mineralogisch-Petrologisches Institut, Universität Bonn, 53115 Bonn, Germany

- Neutron radiation is a versatile probe for obtaining information from the interior of undisturbed museum objects and archaeological findings.
- Neutrons penetrate easily through coatings and corrosion layers **deep into centimetre-thick artefacts**, a property that makes them suitable for non-destructive analyses. A particular attraction of neutron techniques for archaeologists and conservation scientists is the prospect of locating **hidden materials and structures** inside objects.

NEUTRON DIFFRACTION IMAGING OF CULTURAL HERITAGE OBJECTS

WINFRIED KOCKELMANN^{1*} & ARMIN KIRFEL²

and the Ancient Charm Collaboration

¹ Rutherford Appleton Laboratory, ISIS Facility, Chilton, OX11 0QX, United Kingdom

² Mineralogisch-Petrologisches Institut, Universität Bonn, 53115 Bonn, Germany

- Neutron analysis techniques are based on a simple principle. A material is placed in a beam of neutrons which can interact with the atomic nuclei in two ways: the neutrons are either *scattered or absorbed*. *These scattering and capture processes are material specific, that is, every material responds differently to neutron illumination.*
- Detectors can be used to measure the intensity of the transmitted or scattered radiation, the scattering angles, or the energies of both neutrons and gamma rays.

NEUTRON DIFFRACTION IMAGING OF CULTURAL HERITAGE OBJECTS

WINFRIED KOCKELMANN^{1*} & ARMIN KIRFEL²

and the Ancient Charm Collaboration

¹ Rutherford Appleton Laboratory, ISIS Facility, Chilton, OX11 0QX, United Kingdom

² Mineralogisch-Petrologisches Institut, Universität Bonn, 53115 Bonn, Germany

- **Scattered neutrons** may be exploited to give information on the **microscopic structure of a material in terms of the mineral or metal phase abundance, of the microstructure, of texture or porosity**, to name some examples.
- ***Neutron Activation Analysis*** - the capture of neutrons
- ***Neutron Diffraction*** - the elastic scattering of thermal neutrons
- ***Small Angle Neutron Scattering*** - the elastic neutron scattering of thermal neutrons. Porosity of a material, and size and surface characteristics of mineral aggregates
- **Inelastic neutron scattering** - atomic and molecular motion as well as magnetic and crystal field excitations

NEUTRON DIFFRACTION IMAGING OF CULTURAL HERITAGE OBJECTS

WINFRIED KOCKELMANN^{1*} & ARMIN KIRFEL²

and the Ancient Charm Collaboration

¹ Rutherford Appleton Laboratory, ISIS Facility, Chilton, OX11 0QX, United Kingdom

² Mineralogisch-Petrologisches Institut, Universität Bonn, 53115 Bonn, Germany

- ***Neutron Diffraction*** - the elastic scattering of thermal neutrons
- capable of determining many structural aspects of a material such as phase composition and crystallographic texture. These properties are often related to the deformation and treatment history of the material
- the use - a non-destructive archaeometric tool to study ceramic and metal artefacts - depending on sample thickness and neutron spot sizes, the typical time needed to achieve satisfactory data statistics and resolution for a quantitative analysis ranged from a few minutes up to several hours for metal and pottery samples
- a complete mapping of objects by neutron diffraction is rather the exception than the rule

NEUTRON DIFFRACTION IMAGING OF CULTURAL HERITAGE OBJECTS

WINFRIED KOCKELMANN^{1*} & ARMIN KIRFEL²

and the Ancient Charm Collaboration

¹ Rutherford Appleton Laboratory, ISIS Facility, Chilton, OX11 0QX, United Kingdom

² Mineralogisch-Petrologisches Institut, Universität Bonn, 53115 Bonn, Germany

- ***Neutron and X-ray diffraction – not competing but complementary methods***
- For non-destructive studies of archaeological objects or historic artefacts, X-ray diffraction is a choice for studying surfaces whereas neutron diffraction sees the bulk
- Neutron diffraction is a direct method for examining all structural aspects of archaeological materials. Many archaeological materials (e.g. pottery, marble, pigments, metals, alloys, corrosion products) are poly-crystalline and multi-phase opposed to single-crystalline and single-phase, respectively. The corresponding multi-phase diffraction pattern is a superposition of the single-phase patterns. The diffraction pattern of a pure metal with cubic or hexagonal symmetry may contain a rather small number of about 20 Bragg peaks. A multi-mineralic piece of pottery generates thousands of peaks.

NEUTRON DIFFRACTION IMAGING OF CULTURAL HERITAGE OBJECTS

WINFRIED KOCKELMANN^{1*} & ARMIN KIRFEL²

and the Ancient Charm Collaboration

¹ Rutherford Appleton Laboratory, ISIS Facility, Chilton, OX11 0QX, United Kingdom

² Mineralogisch-Petrologisches Institut, Universität Bonn, 53115 Bonn, Germany

- The microscopic structure of a material often carries information about the mechanical deformation history. An important parameter is the crystallographic texture of a material.
- Polycrystalline samples are made of a large number of grains that are composed of tiny single crystals ('crystallites'). Each of the crystallites may have a size and orientation different from its neighbours.
- Often the grains are oriented at random, then the material is said to be free of texture. Otherwise, if the grains prefer certain orientations, e.g. from a particular mechanical treatment, then the material is said to exhibit texture.
- The presence and the absence of certain minerals in a piece of pottery, for example, and a quantitative assessment of the mineral mixture may provide information about the initial clay mixture and about firing temperatures and the firing atmosphere.

NEUTRON DIFFRACTION IMAGING OF CULTURAL HERITAGE OBJECTS

WINFRIED KOCKELMANN^{1*} & ARMIN KIRFEL²

and the Ancient Charm Collaboration

¹ Rutherford Appleton Laboratory, ISIS Facility, Chilton, OX11 0QX, United Kingdom

² Mineralogisch-Petrologisches Institut, Universität Bonn, 53115 Bonn, Germany

- It is important to underline that these structural features are obtained non-destructively. Neutron diffraction allows for separating corrosion and alteration phases from the alloy phases, and hence to obtain an unobstructed view onto the original alloy components, even in the presence of substantial surface corrosion and mineralisation.
- The experimental concepts presented in this paper are based on the time-of-flight (TOF) method, i.e. the energies of the neutrons are determined by a measurement of the flight times. The TOF techniques use a 'white neutron beam', containing neutrons with a wide range of velocities.

$$E = \frac{1}{2} m_n (v)^2 = \frac{1}{2} m_n \left(\frac{L}{TOF} \right)^2$$

Difrakce neutronů

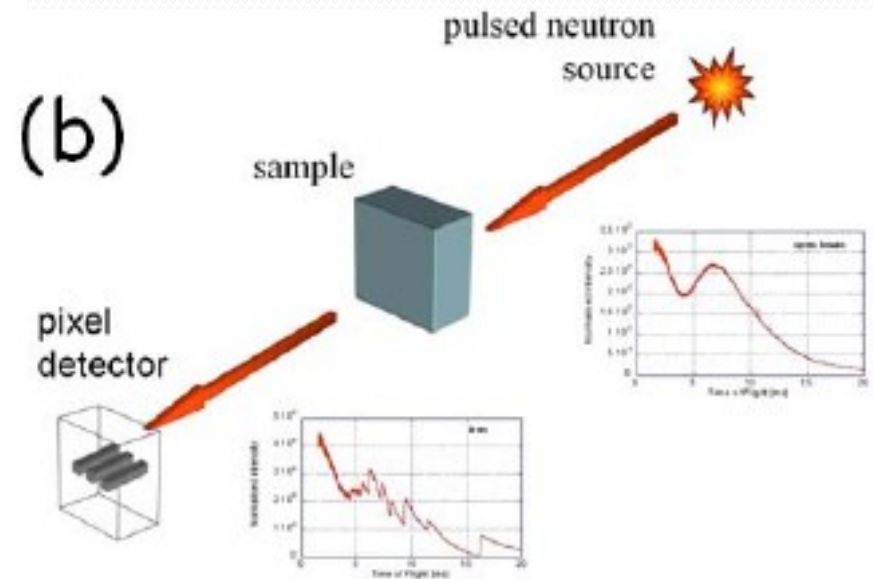
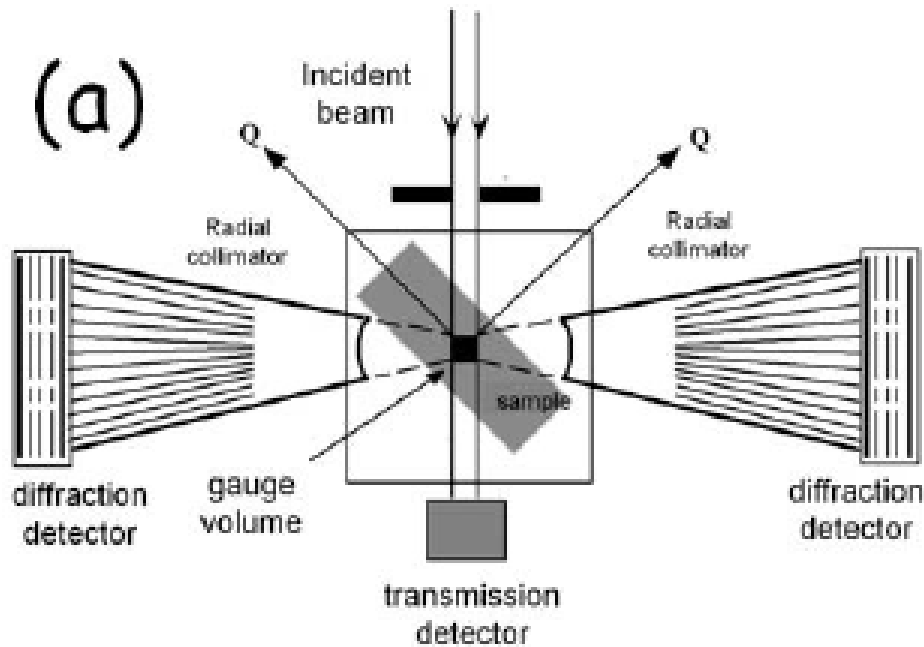
NEUTRON DIFFRACTION IMAGING OF CULTURAL HERITAGE OBJECTS

WINFRIED KOCKELMANN^{1*} & ARMIN KIRFEL²

and the Ancient Charm Collaboration

¹ Rutherford Appleton Laboratory, ISIS Facility, Chilton, OX11 0QX, United Kingdom

² Mineralogisch-Petrologisches Institut, Universität Bonn, 53115 Bonn, Germany



Difrakce neutronů

NEUTRON DIFFRACTION IMAGING OF CULTURAL HERITAGE OBJECTS

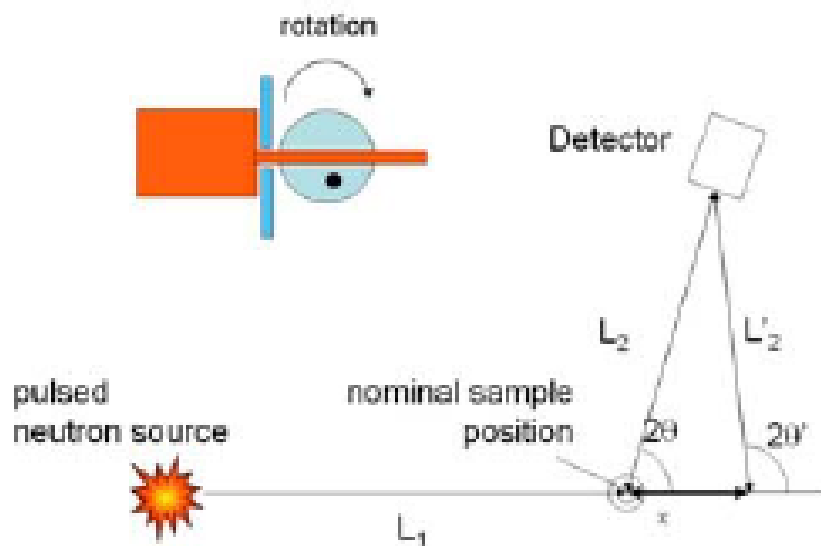
WINFRIED KOCKELMANN^{1*} & ARMIN KIRFEL²

and the Ancient Charm Collaboration

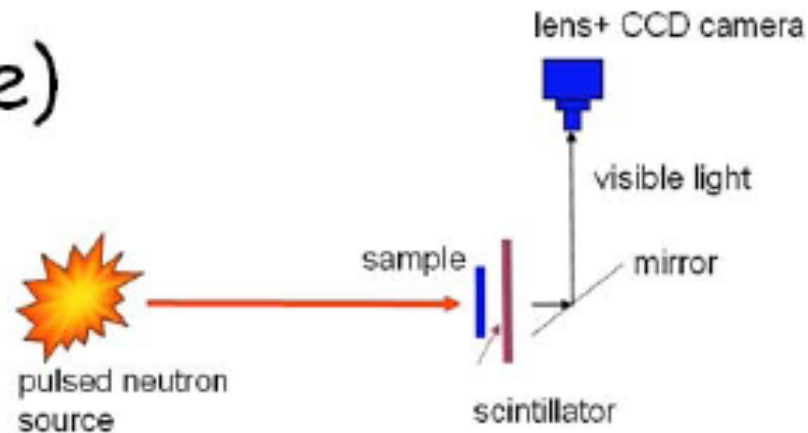
¹ Rutherford Appleton Laboratory, ISIS Facility, Chilton, OX11 0QX, United Kingdom

² Mineralogisch-Petrologisches Institut, Universität Bonn, 53115 Bonn, Germany

(d)



(e)





Rozptyl neutronů