



Závěr

Pro dobře krystalický standardní materiál (korund) nanesený na relativně velké ploše mikrodifrakční technika rozhodně zaostává pro relativně vyšší hodnoty pološířky difrakcí. Pokud je však k dispozici pouze malé množství vzorku, dosahuje mikrodifrakce lepších výsledků co se týče počtu identifikovaných fází. Cenou jsou však výrazně delší načítací doby. Přestože se zdá lákavé použití klasické Bragg-Brentanovy geometrie s vycloněným svazkem i v případě malých vzorků pro její relativně menší časovou náročnost, bylo prokázáno, že mikrodifrakční techniku nenahradí.

Literatura

1. M. Kotrlý: in: Kriminální věda a forenzní disciplíny, Praha, 2005, pp. 355-358

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory projektu v rámci výzkumného programu „Bezpečnostní výzkum - Testování možností použití a vytvoření metodických postupů pro práškovou rentgenovou mikrodifrakci jako komplementární metody k tradičním mikroanalytickým postupům ve

Tabulka 1. Výsledky vyhodnocení mikrodifrakčních a makrodifrakčních záznamů série forenzních vzorků. Ve všech záznamech se vyskytují navíc difrakce kovového hliníku (nosiče vzorku).

Vz.	Mikrodifrakce	Makrodifrakce
13	amorfní fáze, neident. kryst. příměs	amorfní fáze, neident. kryst. příměs
21	Mg-chlorit > muskovit, příměsi: křemen (?), willemmit (?)	Mg-chlorit + willemmit + křemen
23	křemen, chlorit > muskovit + další fylosilikát (mastek?)	křemen + chlorit
2188	sádrovec (92 %), křemen (8%)	sádrovec

forenzní oblasti“ č. VD20062008B11 a Výzkumného záměru MSM0021620855.

The paper was presented at Struktura 2007.

LABORATORIES

Application of X-ray Diffraction Methods on the Department of Inorganic Chemistry, Institute of Chemical Sciences, Faculty of Science, P. J. Safarik University in Košice

APLIKÁCIA METÓD RTG. DIFRAKČIE NA KATEDRE ANORGANICKEJ CHÉMIE ÚSTAVU CHEMICKÝCH VIED PRÍRODOVEDECKEJ FAKULTY UNIVERZITY P. J. ŠAFÁRIKA V KOŠICIACH

Juraj Černák

Katedra anorganickej chémie vznikla v roku 1965 rozdelením spoločnej Katedry chémie [1]. Vlastné priestory získala rekonštrukciou budovy na Moyzešovej ulici č. 11 v Košiciach, kam sa presťahovala v akademickom roku 1966/7 a tu sídli do dnešného dňa.

Počiatky používania difrakčných metód štúdia je možné položiť do roku 1971, keď sa začal prednášať predmet Štruktúrna analýza. Tento predmet v tom čase viac rokov zabezpečoval externý učiteľ katedry, ešte stále aktívny pán prof. Ing. Ján Garaj, DrSc. Neskôr v roku 1979 ho v pozícii externého učiteľa nahradil pán doc. Ing. Dunaj-Jurčo, CSc., obaja z Katedry anorganickej chémie CHT STU v Bratislave. Od roku 1982 predmet zabezpečovali interní učitelia katedry, najprv doc. RNDr. Jozef Chomič, CSc. a o rok neskôr ho začal zabezpečovať prof. RNDr. Juraj Černák, CSc., od roku 1998 v spolupráci s doc. RNDr. Ivanom Potočňákom, PhD. V roku 2000 k základnému predmetu pribudol aj nastavbový predmet určený predovšetkým pre diplomantov katedry s názvom Výpočtové metódy v štruktúrnej analýze, ktoré mali charakter interaktívneho seminára spojeného s využitím kryštalografického softvéru a prácou na počítači. Oba tieto predmety sa vyučujú doteraz.

Experimentálne vybavenie vzhľadom na jeho finančnú náročnosť bolo dlhodobo na katedre skromné. V Laboratóriu štruktúrnej analýzy sa nachádzal štandardný práškový difraktometer Mikrometa 2 s goniometrom GON 3, ktorý umožnil osvojiť si experimentálnu prácu spojenú s rtg. difrakciou. Prístroj sa využíval hlavne na stanovenie fázevej identity medzi produktmi a konečných produktov termického rozkladu.

Neskôr k tejto Mikromete v roku 1978 pribudol druhý vysokonapäťový zdroj s rtg. lampou, na ktorý sa ako nastavba použil Weissenbergov goniometer. Tento sa využíval na overenie monokryštalového charakteru pripravených kryštálov a získanie predbežných kryštalografických údajov študovaných kryštálov (mriežkové parametre, priestorová grupa, spresnenie vzorcovej jednotky). S tým súvisela aj prevádzka tmavej komory, v ktorej sa spracovávali exponované filmy (z finančných dôvodov sa používali filmy pre lekárske účely). Takto študované kryštály sa spočiatku odosiľali na zber dát (intenzít) na difraktometer Syntex P21 na Katedre anorganickej chémie Chemickotechnologickej fakulty STU v Bratislave, alebo sa snímokovanie realizovalo na zahraničných pracoviskách v rámci vedeckej spolupráce. Prvou takto študovanou



látkou bola komplexná zlúčenina $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [2]. Namerané dáta sa nakoniec spracovávali, teda riešenie štruktúry a jej upresňovanie sa realizovalo na počítačoch najprv v Bratislave, neskôr od roku 1980 aj v Košiciach na počítačoch SMEP na UPJŠ, resp. EC 1045 na TU v Košiciach po príslušnej implementácii kryštalografického softvéru. Podmienky na používanie kryštalografického softvéru sa výrazne zlepšili po nástupe éry PC počítačov. Uvedené prinieslo implementáciu sady kryštalografických programov SHELX do každého PC a on-line prístup do Cambridgskej kryštalografickej databázy (od roku 2001).

Metódy štruktúrnej analýzy sa hojne využívali aj v pedagogickom procese pri vypracovaní diplomových prác. V ďalšom období sa postupne zlepšovala know-how zamestnancov katedry, keď viacerí absolvovali zahraničné študijné pobyty, počas ktorých sa zdokonalili v používaní difrakčných metód a počas ktorých sa merali difrakčné dáta. Rozvinula sa aj vedecká spolupráca, najmä s partnerskou Katedrou anorganickej chémie CHTF STU v Bratislave (doc. Ing. M. Dunaj-Jurčo, CSc.), ako aj ďalšími pracoviskami: KACH MU v Brne (prof. Z. Žák), s FZÚ AVČR v Prahe (Dr. Petříček, Dr. Dušek), s Univerzitami v Poitiers (prof. C. Kappenstein), Parme (prof. P. Domiano), MLU Halle (prof. Steinborn) s Karlovou univerzitou v Prahe (Dr. I. Císařová), s Univerzitou v Gainesville, Florida (Dr. K. Abboud), s Palackého Univerzitou v Olomouci (prof. Z. Trávníček), s Philipps-Universität v Marburgu (prof. W. Massa, Dr. K. Harms), s Universidad de Zaragoza (prof. L.R. Falvello) a ďalšími. V spolupráci s týmito pracoviskami sa publikovalo podľa výsledkov rešerše v databáze WoK vyše 100 pôvodných vedeckých prác v karentovaných časopisoch, v ktorých sa prezentovali výsledky štruktúrnych analýz.

Od roku 1998 Katedra získala právo uskutočňovať doktorandské štúdium. Prakticky každý študent doktorandského štúdia použil vo svojej dizertačnej práci röntgenové difrakčné metódy; niektorí používali túto metódu okrajovo, ale väčšina prác bola výrazne orientovaná na

používanie difrakčných metód štúdia, najmä na kompletne stanovenie kryštálovej štruktúry na báze monokryštálov. S využitím difrakčných prác bolo obhájených 7 dizertačných prác vypracovaných na katedre a v súčasnosti sa realizuje doktorandské štúdium 10 študentov.

Výrazná zmena experimentálneho vybavenia Laboratória štruktúrnej analýzy nastala v roku 2007, keď Dr. V. Petříček z Fyzikálního ústavu AV ČR v Prahe ponúkol starší monokryštálový difraktometer Oxford Diffraction s CCD detektorom. Po jeho inštalácii, s výraznou pomocou Dr. Duška z toho istého ústavu výrazne narástol počet študovaných kryštálov. Metóda štruktúrnej analýzy sa stala štandardnou metódou používanou v rámci magisterských a doktorandských záverečných prác, ako aj pri riešení grantových projektov zameraných na štúdium nových koordinačných zlúčenín s biologickou aktivitou, nízko-rozmerných magnetík, mikro- a mezopórovitých látok ako aj organických zlúčenín. Z personálneho hľadiska merania na difraktometri zabezpečujú kolegovia doc. RNDr. Ivan Potočňák, PhD., RNDr. Juraj Kuchár, PhD. a RNDr. Martin Vavra, PhD. Už v tomto roku by sa malo dôjsť k výraznému vylepšeniu podmienok zberu dát inštaláciou chladiča kryštálov z prostriedkov Operačného programu Výskum a veda, čím by sa umožnilo štúdium pri nízkych teplotách a rozšíril diapazón študovaných látok o tie, ktoré pri laboratórnej teplote sú nestále.

Podakovanie. Táto práca vznikla s podporou grantu č.ITMS26220120005 z finančných prostriedkov ERDF EÚ (Európsky fond regionálneho rozvoja Európskej Únie).

Literatúra:

1. A. Sopková, Schematizmus katedier chémie za prvých tridsa rokov existencie fakulty, UPJŠ, Košice, 1993.
2. Černák, J., Chomič, J., Dunaj-Jurčo, M., Kappenstein, C.: Inorganica Chimica Acta, 85, 219-26 (1984). The Crystallochemistry of Tetracyanocomplexes. The Crystal and Molecular Structures of $\text{Zn}(\text{en})_3\text{Ni}(\text{CN})_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}(\text{en})_3\text{Ni}(\text{CN})_4$.