

REVIEW: Single crystal methods with the film or other 2D registration media**MONOKRYSTALOVÉ METODY S REGISTRACÍ NA FILM NEBO
OBDOBNÁ PLOŠNÁ MEDIA (2D)**

Jiří Hybler

*Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i., Na Slovance 2, 182 21 Praha 8***Keywords:** Film methods, Laue, rotation, Weissenberg, precession, cone-axis, DeJong-Bouman, Gandolfi methods**Abstract**

The study presents a historical review and brief description of diffraction methods with a film registration. Principles, schemes, properties, operation, and orienting methods are described. Methods are subdivided as follows: With the stationary crystal and film: Laue method in front or back reflection arrangement; moving crystal, stationary film: rotation, oscillation, Gandolfi (providing powder diffraction pattern); moving crystal and film: Weissenberg, precession, DeJong-Bouman. A collapsed and distorted reciprocal lattice sections are provided by the stationary film methods, un-collapsed and distorted by Weissenberg, an un-collapsed and undistorted by precession and DeJong Bouman methods. Methods were used for decades for the orientation (mainly Laue), determining of lattice parameters, space groups, checking for polytypes, satellites, twins etc. Nowadays, undistorted reciprocal lattice sections as well as powder data can be received more quickly by processing sets of frames recorded by area detectors of modern diffractometers.

1. Úvod

Tento text si klade za úkol připomenout některé metody rentgenové difrakce, které již odešly nebo odcházejí do historie. Autor tohoto textu s některými těmito metodami během svého profesního života pracoval, a získal s nimi poměrně značné zkušenosti. Je to ovšem něco takového, jako být v dnešní době odborníkem na konstrukci a provoz parních lokomotiv. Občas se taková znalost hodí, ale nelze s ní vystát. Nicméně se domnívám, že není na škodu si tuto epochu občas připomenout, nebo tudy vedla cesta k těm bájeným difraktometrům v našich souasných laboratořích. Pro starší generace z doby nostalgické, pro mladší jako kus historie.

Před nástupem difraktometru představoval fotografický film jediné vhodné medium pro registraci paprsků difraktovaných na monokrystalech. Proto bylo vyvinuto několik dalších myšlených metod pro registraci difrakčního obrazu. Některé z nich se neujaly a záhy upadly v zapomnění, nebo, jak se ukázalo, představovaly cimrmanovskou slepou uličku vývoje. Jiné ale dosáhly značného rozšíření a příslušné komerční produkty byly komerčně produkovány.

Pokrok v diffraktometrii způsobil, že tyto metody byly postupně zatlačeny do pozadí a z našich laboratoří se, až na výjimky, vytratily. Tento proces ale trval několik desetiletí, během kterých koexistovaly s difraktometry. Nejprve ztratily význam pro měření intenzit. Pro to byly téměř žkopádné a nepříjemné. Byly ovšem ještě používány pro určení mřížkových parametrů, ale s přesností o jeden až dva řády

horší, než u difraktometru. Jako pomocné metody si svůj význam jistě udržely, zejména díky možnosti zobrazit určitou oblast (zpravidla část) recipročního prostoru „se vším všudy“, to jest například s difuzními pásy, satelitními difrakcemi, difrakčními stopami dvojat nebo epitaxních srovnání více fází. Získání odpovídající informace pomocí difraktometru s bodovým detektorem bylo velmi obtížné a pro většinu oblastí recipročního prostoru prakticky – z technických důvodů – nemožné. V době difraktometru s bodovými detektory bylo běžnou praxí nejprve posoudit kvalitu krystalu a jeho vhodnost pro další měření pomocí některých filmových metod, nebo měření, které bylo vzácným statkem.

Sluší se podotknout, že technický pokrok se dotkl i těchto ekonomických metod. Je možné digitalizovat filmový obraz pomocí scanneru a dále jej zpracovávat v počítači. Další možností je registrace difrakčního obrazu na speciální fólii – image plate, která je umístěna do kazety místo běžného filmu. Latentní obraz z folie lze pomocí speciální, ale bohužel nákladné techniky přenést přímo do počítače a posléze jej vymazat pro opětovné použití folie. Folie navíc dodává například firma Fuji nebo Molecular Dynamics.

V dalším textu bude pro zjednodušení použit nadále pojem „film“ v nejširším slova smyslu, to jest jak pro klasický film, tak pro speciální registrační folie.

Připomeneme si některé základní skutečnosti:

Každý difrakční obraz je obrazem určité části recipročného mřížky nebo obecně její recipročného prostoru. Jednotlivé metody se liší tím, jakou část recipročného prostoru zobrazují. Obraz recipročného mřížky (prostoru) může být navíc ještě **zkreslený**, a/nebo **zkolabovaný**. Protože recipročný prostor je trojrozměrný a registrační medium – film pouze dvojrozměrný, je principiálně možné zobrazit nezkolabovaný pouze dvojrozměrný část recipročného mřížky (prostorem). Obraz nějakého trojrozměrného výseku recipročného prostoru na dvojrozměrném filmu proto musí být nutně zkolabovaný. Nutnou podmínkou pro vznik nezkresleného obrazu recipročného mřížky je shodnost pohybu krystalu a filmu. Pokud je jejich pohyb rozdílný, například pokud film stojí, je obraz recipročného mřížky zkreslen.

Důležitou vlastností filmových metod je nutnost justace krystalu, to jest uvedení krystalu do takové polohy, aby významný vektor mřížky, nebo recipročného mřížky, například rovina recipročného mřížky byl(a) ztotožněn(a) s významnou osou nebo rovinou komerční produkce. Toho je nutné dosáhnout mechanicky, pomocí naklápění kolébků goniometrické hlavičky, nebo otáčením nosiče goniometrické hlavičky. Justační postupy pro jednotlivé metody jsou popsány v textu. Vzhledem k omezenému rozsahu pohybu goniometrické hlavičky je zpravidla nutno na ni umístit krystal již nahrubo orientovaný. To vyžaduje jistou zkušenost pracovníka. Zpravidla si lze pomocí morfologií krys-



Obrázek 1.

talů, šířek, nebo optickými vlastnostmi. U difrakto-
metru nic takového není třeba, orientace krystalu vzhledem
k souadnému systému přístroje je dána orientační maticí.

Tento text si klade za cíl seznámit čtenáře se základy
filmových metod a některými příklady použití z autorovy
praxe. Pro případné další studium odkazují například na
podrobný text Helliwela [1] a na monografie týkající se
jednotlivých metod, citované v příslušných kapitolách.

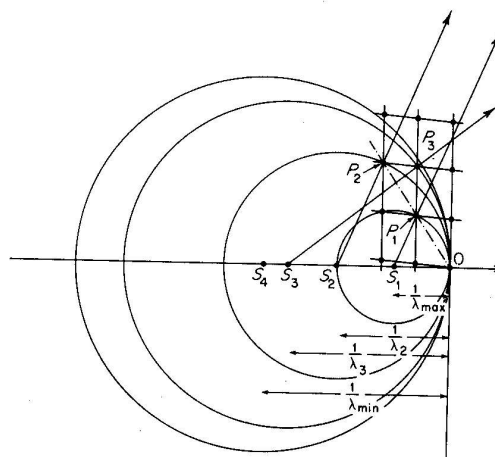
2. Metody se stacionárním krystalem

2.1 Metoda Laueho

2.1.1 Geometrie

Tato metoda je historicky nejstarší a byla nazvána po
objeviteli rentgenové difrakce Maxu von Laueovi. Jeho
portrét na poštovní známce ke 100. výročí narození je na
obr. 1. Podrobnému popisu metody je věnována monogra-
fie Amoróse Buergera a Amoróse [2].

Princip metody je následující: paprsek polychromatic-
kého záření dopadá na stacionární krystal. V praxi je
nejčastěji používána Mo rentgenka bez filtru, jejíž spek-
trum obsahuje kromě charakteristických čar i významný
podíl polychromatického záření. Difraktované paprsky
jsou zachycovány na rovinný, nebo válcovitý film. Při
dané mezivzrostkové vzdálenosti a fixovaném krystalu se
difrakce uskutečňuje za určité vlnové délky, pro kterou je splněna
Braggova podmínka. Ewaldova konstrukce je na obr. 2. Z
toho můžeme vyplývat, že difrakční stopa může být tvořena

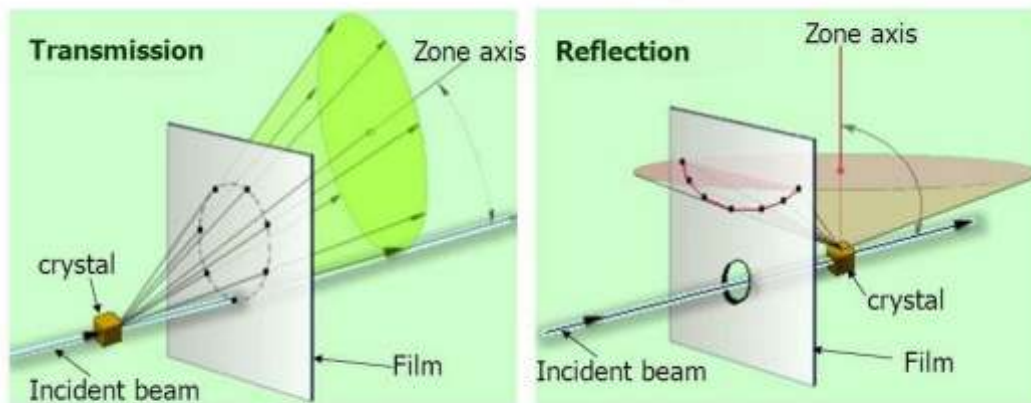


Obrázek 2.

superpozicí stop více řádů. Obraz reciproké mřížky je
zvolabovaný do radiusvektorů bodů reciproké mřížky a
zobrazený projekcí na plošný (včetně kterých případně i
válcový) film.

Obvykle se používá uspořádání s plošným filmem kol-
mým k primárnímu paprsku umístěným buď na průchod,
nebo na odraz. V prvním případě dopadají difraktované
paprsky na plošný film, umístěný v kazetě za krystalem. V
druhém případě je kazeta umístěna mezi rentgenkou a
vzorkem, přičemž kolimátor vymezující primární svazek
prochází otvorem v kazetě. Uspořádání na průchod vyža-
duje dostatečně malý krystal, a proto je používáno méně
často. Naopak uspořádání na odraz neklade žádná omezení
na velikost krystalu a proto je používáno pro orientaci
velkých monokrystalů - viz dále. V takovém případě se
ovšem difrakce uskutečňuje jenom malou částí krystalu v místě
dopadu paprsku.

Laueho snímky lze pořídit i na precizní komence (viz
níže). Snímek na průchod na běžnou kazetu při nastaveném
nulovém precisionsním úhlu a vypnutém pohybu komence.
Snímek na odraz lze pořídit pomocí malé kruhové kazety
nasazené na kolimátor.



Podle: http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_06-en.html

Obrázek 3.

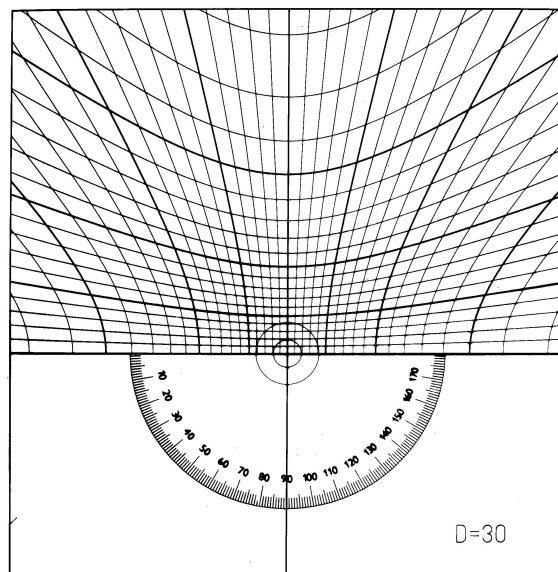


Obrázek 4.

2.1.2 Interpretace snímků

Rovinám recipročné mřížky (a tedy příslušným pásmům rovinných vln) odpovídají difraktované paprsky ležící na plochách Laueho kuželů. Pro obousměrné uspořádání je jeden z těchto kuželů znázorněn na obrázku 3. Praktické uspořádání na prchod je na obr. 4.

Na snímcích se roviny recipročné mřížky jeví jako girlandy difrakčních stop ve tvaru kuželosek – elips na snímcích na prchod (viz ukázky snímků na obr. 5) a hyperbol na snímcích na odraz. Ve speciálním případě, kdy je rovina recipročné mřížky rovnoběžná s primárním paprskem (a tedy kolmá k rovině filmu) degeneruje Laueho kužel na rovinnou plochu, jejíž projekcí je girlanda ve tvaru příčky. Difrakční stopy odpovídající významným bodům recipročné mřížky nacházíme v příseřících girland a tyto stopy se jeví jako poněkud izolované od ostatních. Intenzita difrakčních stop odvisí jednak od strukturního faktoru difraktujících mřížkových rovin, jednak od vlnové délky záření. Pokud je Braggova podmínka náhodou splněna pro charakteristickou zář, jeví se taková difrakční stopa – například,



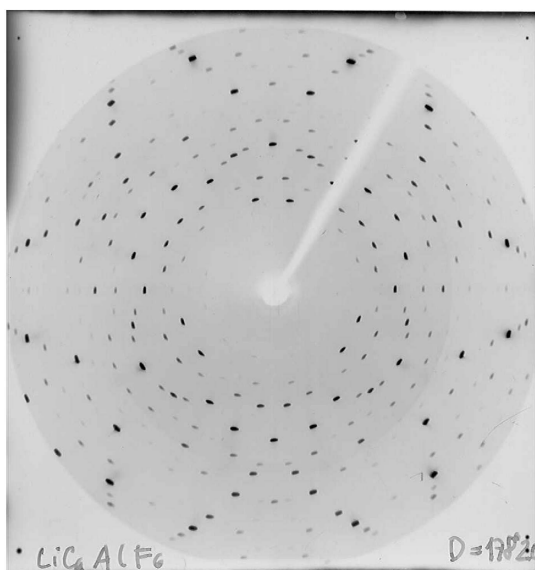
Obrázek 6.

vzhledem k určité divergenci paprsku, pouze její část – jako abnormálně silná.

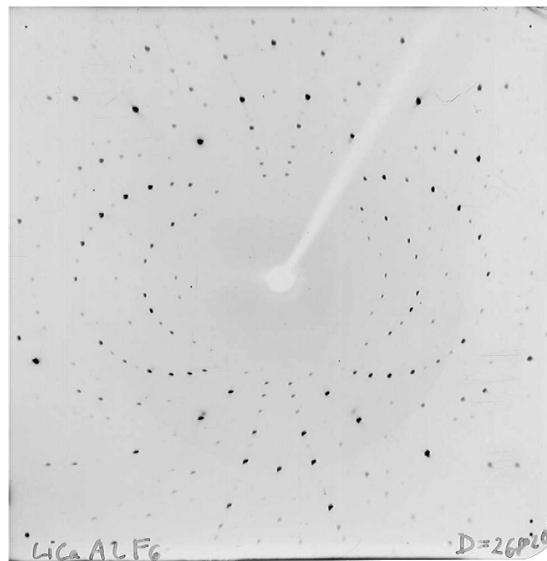
Jednotlivé roviny recipročné mřížky jsou zkolabovány do girland, které jsou až na zmíněné speciální případy zakřivené. Obraz recipročné mřížky je proto jak zkolabovaný, tak zkreslený.

Pro interpretaci lauegramů se používají speciální sítě – Dunnova pro snímky na prchod (viz [3, 4]) a Greningerova pro snímky na odraz (obr. 6). Vzhledem k praktickému využití uspořádání na odraz popíší použití Greningerovy sítě.

Greningerovu síť tvoří dva systémy hyperbol. Podle pravolevých hyperbol určíme odklon osy pásma (přímo vektoru) od roviny filmu, respektive odklon roviny recipročné mřížky od primárního paprsku. Pro normali-

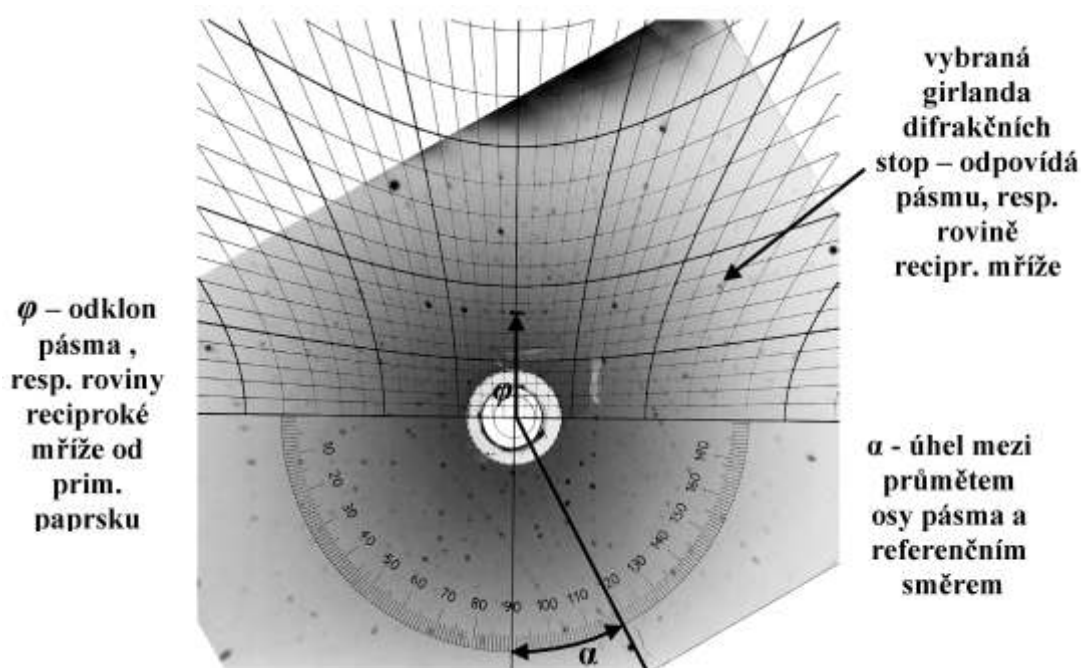


LiCaAlF₆, trigonální krystal, trojčetná osa kolmá k rovině snímku



LiCaAlF₆, trigonální krystal, trojčetná osa rovnoběžná s rovinou snímku (svislá)

Obrázek 5.



Obrázek 7.

zovanou vzdálenost vzorek – film 30 mm odpovídá rozte hyperbol úhlovému rozdílu 2° . Každá pátá hyperbola je vyznačena tuhou a odpovídá úhlovému rozdílu 10° . Vybranou girlandu ztotožníme s pravolevou hyperbolou (obr. 7). Po adí hyperboly nám určí úhlovou odchylku odpovídající roviny reciproké mříže od primárního paprsku. Odchylku odlišnou od násobku dvou stupňů určíme interpolací. Svislé hyperboly slouží k odečtení úhlové vzdálenosti vybraných difrakčních stop na girlandě, která odpovídá úhlu mezi reciprokými vektory. Úhlem α na spodní straně nám umožní odečíst úhlovou odchylku průmětu osy pásma (kolmice k rovině reciproké mříže) od zvoleného referenčního směru, například svislici vyznačenou na exponovanými dírkami v kazetě. Postup je podrobně popsán například v knize Baretta [3, 4].



Obrázek 8.

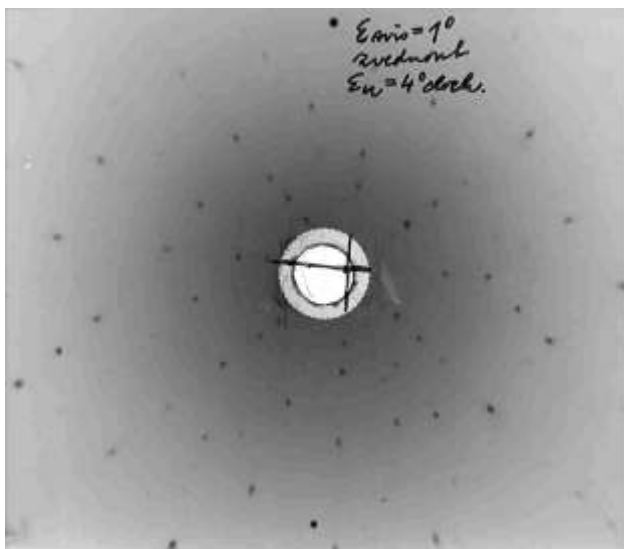
2.1.3 Orientace krystal pomocí Laueho metody na odraz

Laueho metoda na odraz se používá pro orientaci monokrystalů za účelem zhotovení orientovaných vzorků vhodných tvarů (destiček, hranolů, prismatických) potřebných pro známá fyzikální měření. Pro tento účel je nutno upevnit krystal do speciálního držáku, umožňujícího v potřebném rozsahu otáčení nejméně kolem dvou os a posuv vzorku ve dvou směrech. Musí být přesný na pilu pro provedení orientovaných měření. Držáky bývají obvykle konstruovány a vyráběny individuálně podle potřeb pracoviště a není výjimkou používání několika typů držáků na stejném pracovišti. Vesměs se používají držáky s geometrií podobnou goniometrické hlavici, držáky s omezeným naklápěním a otáčením (obr. 8), nebo se využívá Eulerovskými kruhy – úplným a neúplným (obr. 9).

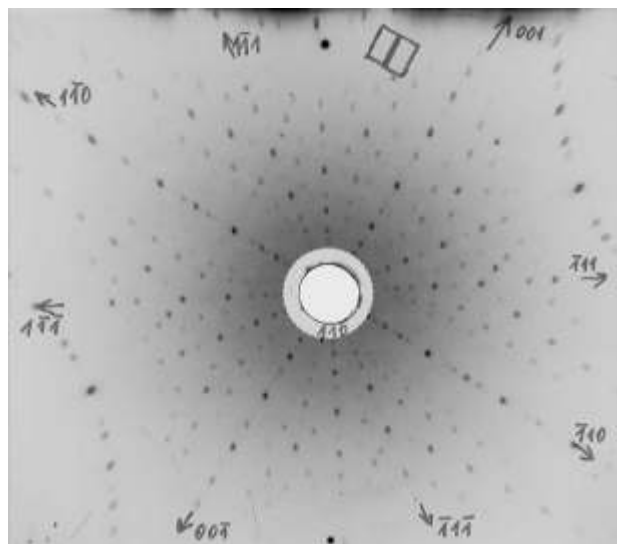
Postup orientace je následující: Upevníme krystal na držák, zpravidla natmelením, a zhotovíme zkušební snímek. V příznivém případě nalezneme difrakční stopu odpovídající některému význačnému směru. Jinak musíme



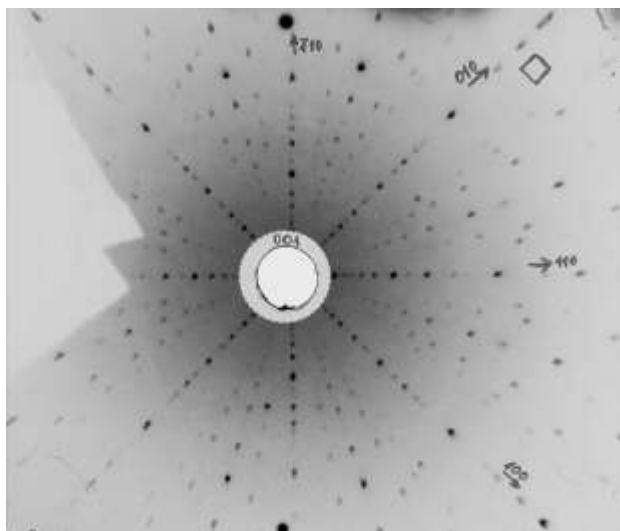
Obrázek 9.



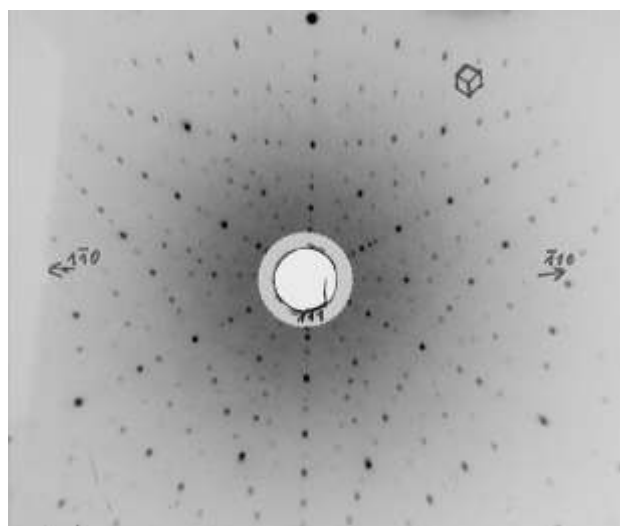
Obrázek 10.



Obrázek 12.



Obrázek 11.



Obrázek 13.

krystal zkoumáno pro případ nutnosti i opakovaně. V praxi lze často pro přesnější orientaci využít i další vlastnosti krystalu - morfologii, štěrpnost, optickou anizotropii. Pomocí Greningerovy sítě určíme odchylku vytipované difrakční stopy od středového snímku - otvoru pro kolimátor a spočítáme, o kolik je třeba otočit kruhy nebo kolébky držáku. Ukázka dosud neorientovaného snímku s význačnými opravami je na obr. 10. Provedeme potřebné opravy a zhotovíme nový snímek. Pokud nebylo dosaženo správné orientace, znovu změříme odchylku a postup opakujeme. Lauegram krystalu orientovaného podle význačného krystalografického směru má odpovídající symetrii.

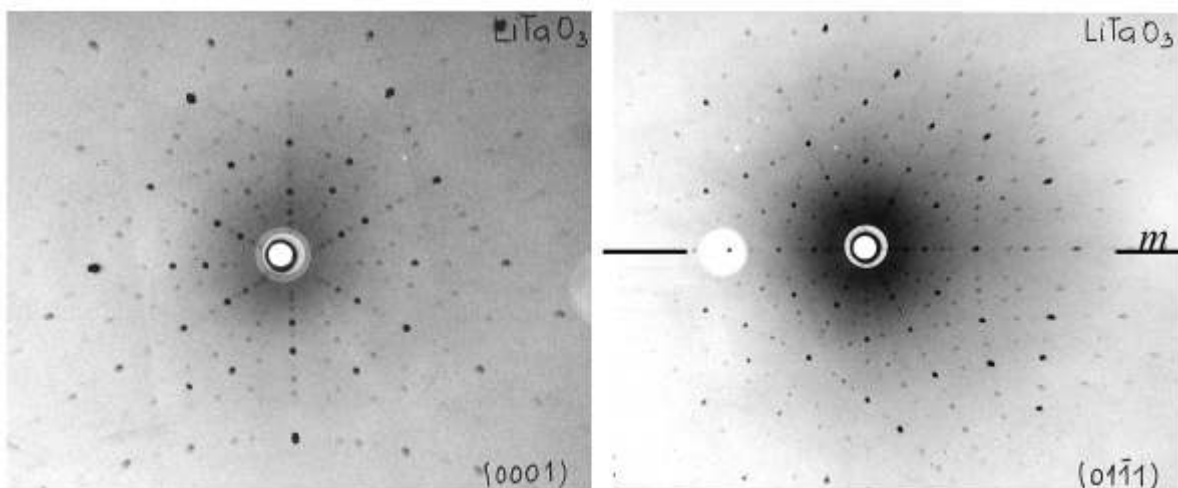
Pro zhotovení Laueho snímku používáme standartní nebo na míru zhotovené ploché kazety například na oslušném nosiči - u nás univerzálním držákem Chirana. V zahraničí byly používány kazety Polaroid, které lze kolimátorem prostě a jednoduše propíchnout.

Ukázky lauegramů na odraz kubického krystalu LiBaF_3 jsou na obr. 11, 12, 13 (dle trojčetné, dvojčetné a trojčetné osy).

2.1.4 Symetrie a pseudosymetrie lauegramů

Jakou informaci můžeme pomocí Laueho metody získat? V první řadě je nutno zdůraznit, že není principiálně možné obdržet žádný kvantitativní údaj, protože nelze určit, které vlnové délky se účastnily difrakce pro danou stopu. Pokud máme krystal správně orientován, to jest n kterým význačným krystalografickým směrem (reciproký vektor) je paralelní s primárním paprskem, má difrakční obraz odpovídající symetrii, například dvojčetnou, trojčetnou, čtyřčetnou. Těto symetrie je podléháno rozložení girland i distribuce intenzit difrakčních stop.

Pro správné určení symetrie je třeba, aby byl krystal co nej přesněji orientován. V praxi totiž můžeme pomíchat často narazit na pseudosymetrii. S ní musíme počítat u krystalu, jejichž struktura je odvozena deformací od některé výše symetrické ideální struktury. Příkladem je například LiNbO_3 nebo LiTaO_3 , které mají rhomboedricky deformovanou perovskitovou strukturu [5], nebo korund (Al_2O_3), jehož rhomboedrická struktura je odvozena od kubické s nejmenším smíšením. Rhomboedrickou deformací kubické bučky zmizí tři z trojčetných os. Lauegram krystalu orientovaného podle zmizelé trojčetné osy však vykazuje velmi výraznou pseudosymetrii a proto



**LiTaO₃, romboedrická
struktura, snímek podle
skutečné trojčetné osy.
(podle Studničky)**

**LiTaO₃, snímek podle směru
imitujícího trojčetnou osu.
Snímek má pouze bilaterální
souměrnost**

Obrázek 14.



Obrázek 15.

Jej na první pohled lze zamítnout s lauegramem podle skutečné trojčetné osy. Teprve bedlivým zkoumáním přesně orientovaného snímku lze rozpoznat, že difrakční obraz má ve skutečnosti pouze bilaterální symetrii – vzhledem k tomu, že zůstává zachována jedna z rovin symetrie z pravoúhelných, které se protínají v trojčetné ose (viz obr. 14). V takové struktuře lze rovněž nalézt i zmiňované trojčetné osy, ale žádnou skutečnou zachovalou. Ze šesti dvojčetných os zůstávají tři zachovány a tři další zmizí. Dalším příkladem jsou některé tetragonální struktury perovskitového typu, u kterých bývá obtížné rozpoznat zachovalou a zmiňovanou trojčetnou osu.

Kromě popsaného použití se Laueho metoda někdy používá k posouzení kvality krystalu a jeho vhodnosti pro další měření. Špatná kvalita krystalu se projeví na tvaru difrakčních stop a vysoká mozaicita způsobí jejich rozštěpení (obr. 15).

3. Metody s nestacionárním krystalem

Společným znakem těchto metod je, že ke splnění Braggovy podmínky dochází postupně, a za tímto účelem musí krystal vykonávat vhodný pohyb. Metody vyžadují monochromatické záření. V praxi postačí záření filtrované filtrem.

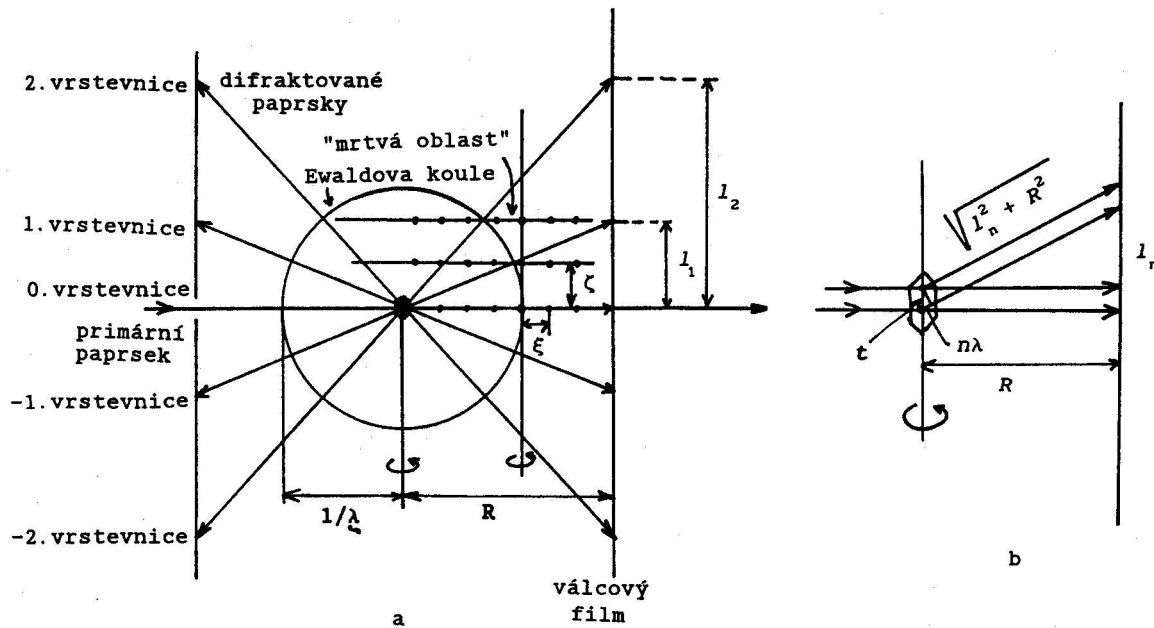
3.1 Metoda oscilace a rotace

3.1.1 Geometrie, interpretace

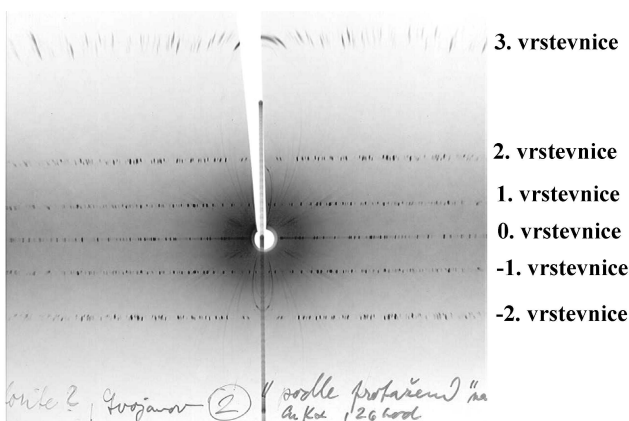
Krystal je upevněn na goniometrické hlavici v ose válcové kazety a vykonává rotační pohyb kolem osy hlavice. Na krystal dopadá ve směru kolmém k ose hlavice kolimátorem vymezený paprsek monochromatizovaného (filtrovaného) záření. Pokud krystal pouze osciluje ve vymezeném úhlovém oboru, jedná se o metodu oscilace, pokud se otáčí kolem osy o plných 360°, jedná se o metodu rotace. Existují speciálně konstruované rotační komory, ale účelnější je použít Weissenberg v goniometru, o kterém je pojednáno v další kapitole.

Krystal musí být nastaven tak, aby osa hlavice (a rotace) byla totožná s vektorem primárního směru, zpravidla s jednou z hran základní buňky. Na rotačním a oscilačním snímku jsou difrakční stopy soustředěny na rovnoběžných vrstevnicích, kolmých k ose hlavice a kazety. Z Ewaldovy konstrukce (obr. 16) vyplývá, že n -tá vrstevnice je obrazem n -té roviny recipročného směru, kolmých k vektoru primárního směru, kolem kterého je krystal otáčen. Ukázka rotačního snímku je na obr. 17. Experimentální uspořádání pro snímkování rotací metodou na Weissenbergov goniometru je na obr. 18.

Obraz recipročného směru na rotačním snímku je *zkreslený*, protože jsou difrakční stopy nejsou lineární funkcí souřadnic bodů recipročného směru, a *zkolabovaný*, protože jde o projekci trojrozměrného směru na dvojrozměrný film. Z Ewaldovy konstrukce dále vyplývá, že u nenulových



Obrázek 16.



Obrázek 17.



Obrázek 18.

rovin reciproké m íže existuje jistá „mrtvá“ oblast, nep ístupná pro difrakci.

D ležitým údajem který lze z rota ního snímku vypo ítat, je délka p ímého vektoru, podle kterého je krystal rotován. Je-li krystal najustován podle n kterého vektoru základní bu ky, ur íme tím p íslušný m ížkový parametr. Délku p ímého vektoru ur íme podle vzore ku:

$$t = (n / l_n) (l_n^2 + R^2) \quad (1)$$

kde t je hledaná délka vektoru (m ížková translace), l_n je kolmá vzdálenost n -té vrstevnice od nulté, R je polom r kazety a λ je vlnová délka použitého zá ení (viz obr. 16b).

Pro popis reciproké m íže pro tyto a následující metody je ú elné zavést popis pomocí válcových sou adnic , , a v reciprokém prostoru. je délka pr m tu radiusvektoru bodu reciproké m í e do roviny kolmé k ose otá ení. je úhel, který tento pr m t svírá se zvoleným referen ním vektorem ležícím v nulté rovin reciproké m íže. je kolmá vzdálenost bodu reciproké m íže od nulté roviny. Hodnoty a lze vyjád ít bu v absolutních jednotkách

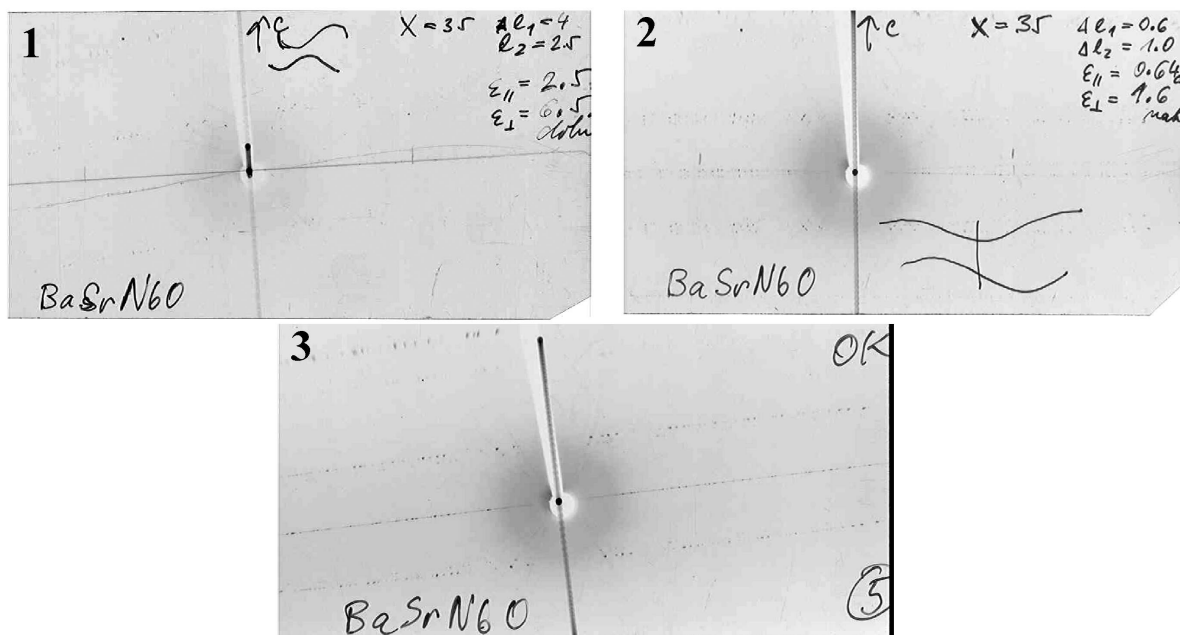
(\AA^{-1}), nebo jako bezrozm rné veli iny. P i studiu literatury je t eba dávat pozor, jakého zp sobu autor používá.

Z p edešlého vyplývá, že $t = n/\lambda$ (v absolutních jednotkách). Sou adnici (pro nultou vrstevnici) ur íme z modifikované Braggovy rovnice jako $t = (2 \sin \theta) / \lambda$. Pro hrubý ode et slouží Bernalova sí , uve ejn ná nap . v [6,7]. Nelze však ur ít sou adnici , protože chybí informace, p i kterém úhlovém nato ení krystalu došlo k difrakci.

Metoda je podrobn popsána v monografii Buergera [6], dále v [8, 7, 9].

3.1.2 Justace

Pro justování krystal pro metodu rota ní a Weissenbergovu se používá postup podle Umanského [10]. Krystal je nalepen na goniometrickou hlavi ku, zcentrován a nahrubo zjustován. Potom je po ízen oscila ní snímek (nefiltrovaným zá ením) tak, aby jedna kolébka hlavi ky byla p íbližn rovnob žná s paprskem a druhá k n mu kolmá. Je vhodné vyzna ít na snímku referen ní áru (nap . naexponováním stopy primáru p i posuvu vozí ku s kazetou).



Obrázek 19.

Je-li odchylka velká (zpravidla na polítku justa ní procedury) po ídíme oscila ní snímek pouze v dané poloze. Je-li odchylka malá, exponujeme snímek dvakrát, ve dvou polohách oto ených o 180° s r zn dlouhými expozicemi (2× až 3×). Výsledkem je zdeformovaný oscila ní snímek, na kterém jsou vrstevnice zk iveny, pop ípad dvojexpo- zice takového snímku (obr. 19). Ode teme, ve vzdá- lenostech x cca ±35 mm od st edu snímku, odchylky l_1 a l_2 deformované nulté vrstevnice od “ideální polohy vrstev- nice”. Je-li odchylka malá, ur íme tyto hodnoty jako polovinu vzdálenosti slab a siln exponované vrstevnice. P í velké odchylce, kdy je vhodné exponovat pouze v jedné poloze, odm íme hodnoty l_1 a l_2 od kolmice k referen- ní á e, vedené st edem snímku. St ed snímku ur íme bu jako bod, do kterého sm ůjí difúzní pásy od difrak ních stop, anebo si jej ozna íme naexponováním stopy primáru p í stojící kazet . V krajním p ípad lze “ideální polohu vrstevnice” ur ít zkusmo. P íslušné úhlové opravy \parallel a pro rovnob žnou, respektive kolmou kolébku (mín n sm r, kterým se kolébka posouvá) íní (ve stupních):

$$\parallel = (l_1 + l_2) (180/4 R \sin^2) \tag{2}$$

$$= (l_1 \pm l_2) (180/4 R \sin 2) \tag{3}$$

kde R je polom r kazety a Bragg v úhel, který ur íme jako $x/2R$. Znaménka + nebo – dosadíme do (2) a (3) podle toho, která složka rozjustování p evažuje. Smysl korekce ur íme tak, aby posun kolébky “srovnal” zk ivenou nultou vrstevnici. Po provedení p íslušné korekce celý postup opakujeme, v p ípad nutnosti i vícekrát, dokud se vrstev- nice exponované v obrácených polohách dokonale nep e- krývají.

Podrobn je justa ní postup popsán nap íklad v [9]. Je ú elné si pro danou kom rku tabelovat funkce $(180/4 R \sin^2)$ a $(180/4 R \sin 2)$ pro polom r používané kom rky. P íslušnými hodnotami t chto funkcí vynáso-

bíme $l_1 + l_2$ a $l_1 - l_2$ a dostaneme p íslušné hodnoty korekcí.

Další pom ckou používanou pro justáž krystal je Kulpeho “Kristalljustiergerat” neboli “Kulpeho kouzelná lampa” [11, 12]. Oscila ní snímek se omotá kolem sklen ného vále ku, uvnit kterého je sv telný zdroj a stínící clonka, která vymezuje rozhraní sv tlo-stín, které je nutno stav cími šrouby ztotožnit s deformovanou nultou vrstevnicí. Jakmile se to poda í, lze na stav cích šroubech ode íst hodnoty korekcí.

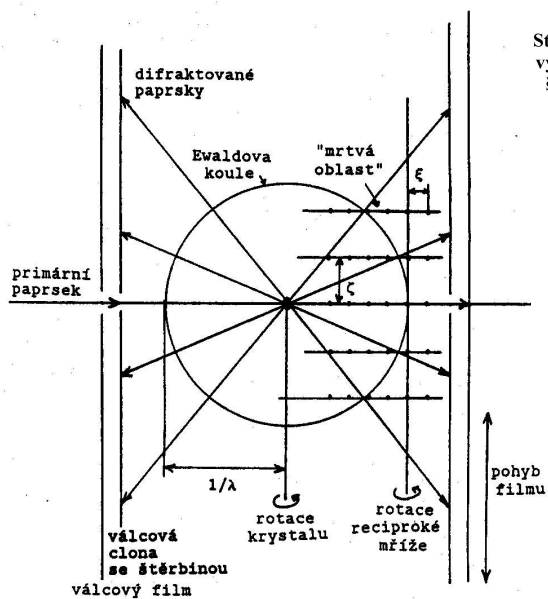
3.2 Weissenbergova metoda

3.2.1 Geometrie metody

Tato metoda pat í mezi metody s pohyblivým krystalem i filmem. Ú elem pohybu filmu je odlišení difrak ních stop, pro které nastala podmínka pro difrakci v r zném ase a p í r zné hodnot oto ení krystalu. Krystal je upevn n na goniometrické hlavici ce v ose válcové kazety, která pojíždí na vozíku ve sm ru osy hlaviky tak, že rotace krystalu je mechanicky sp ažena s pohybem vozíku. Pomocí válcov- ých clon vymezujících št rbinu je vymezena jedna vrstev- nice, viz Ewaldova konstrukce na obr. 20. Weissenberg v goniometr je zobrazen na obr. 21 (odkrytý), a na obr. 22 s nasazenou kazetou a stínícími válcovými clonami.

Difrak ní stopy náležející vybrané vrstevnici jsou rozprost eny po celé ploše filmu. Obraz reciproké m íže je nezkolabovaný, ale zkreslený. Jelikož reciproká m íž je útvar trojrozm rný a Weissenberg v snímek dvojroz- m rný, m žeme na jednom snímku zobrazit pouze jeden ez reciprokou m íží. Proto je t eba zpravidla nutno po ídit snímek více.

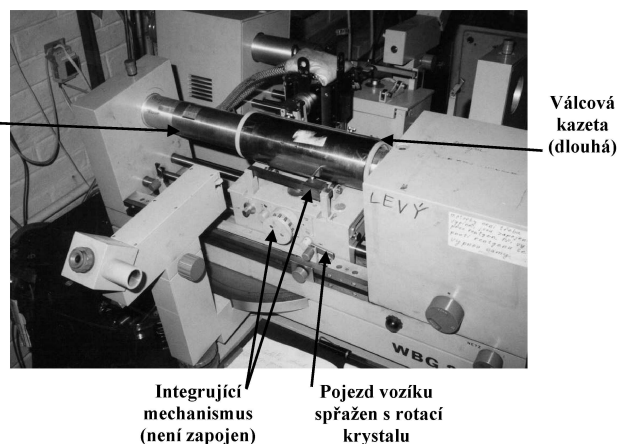
Zkreslení je zp sobeno r zností pohybu krystalu (rotace) a filmu (posun). Snímek nulté vrstevnice po izu- jeme v kolmém uspo ádání jako p í rota ní metod , to jest s primárním paprskem dopadajícím kolmo k ose rotace krystalu. U vyšších vrtevnic ale vzniká “mrtvá” oblast



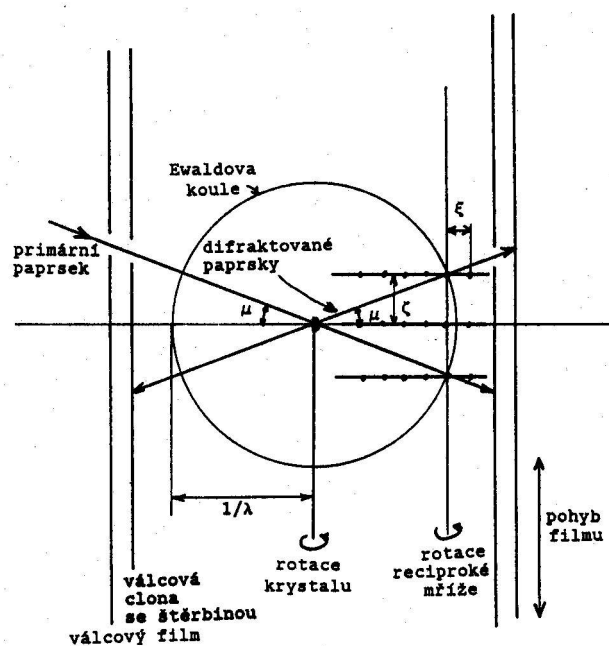
Obrázek 20.



Obrázek 21.



Obrázek 22.



Obrázek 23.

kolem μ m tu po átku do roviny reciproké m íže (srv. obr. 16 a 20).

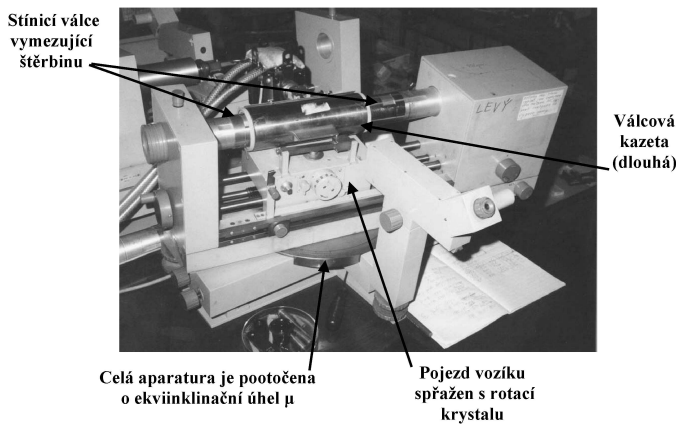
Mrtvou oblast lze snadno odstranit použitím ekviinklina ního uspo ádání viz obr. 23 (Ewaldova konstrukce) a obr. 24 (reálné uspo ádání). Celým p ístrojem pooto íme tak, aby primární paprsek svíral s rovinou reciproké m íže stejný úhel μ jako difraktované paprsky. Pro n -tou vrstevnici spo ítáme úhel μ ze vztahu:

$$\sin \mu = n / 2t \quad (4)$$

kde t je délka p ímého vektoru ze vztahu (1). St řbnu stínícího válce posuneme z nulové polohy o vzdálenost s , danou vztahem:

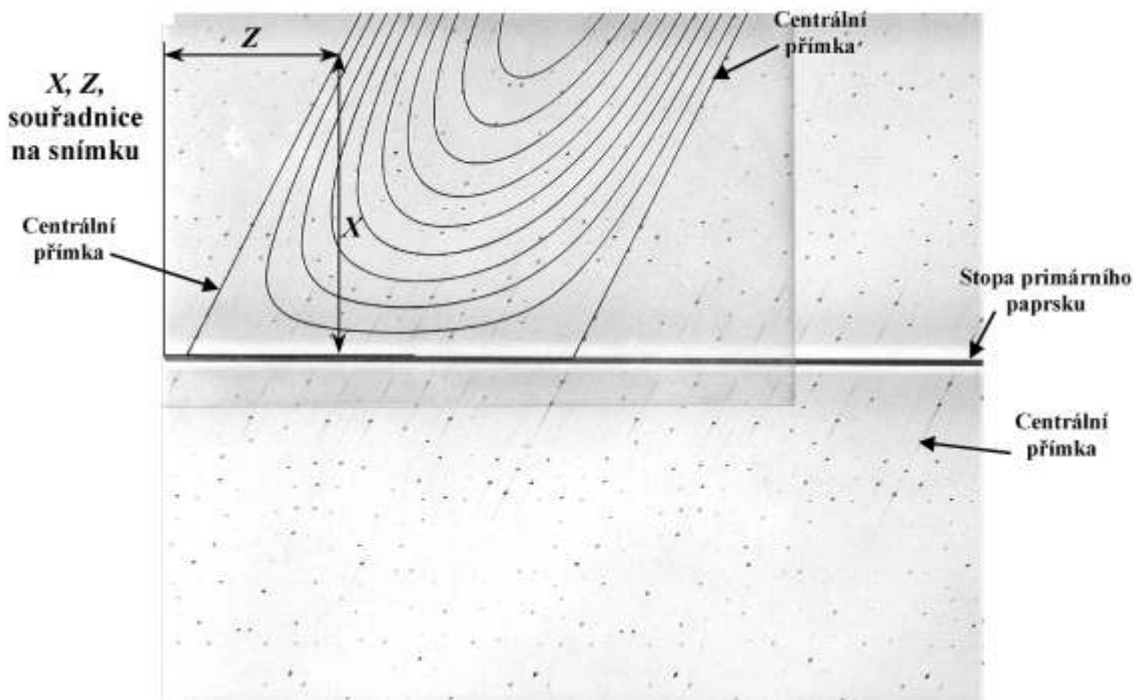
$$s = R_s \operatorname{tg} \mu \quad (5)$$

kde R_s je polom r stínícího válce. Weissenbergovy goniometry jsou uspo ádány tak, že toto pooto ení umož ůj.



Obrázek 24.

Ekviinklina nímu uspo ádáním nejen eliminujeme mrtvou oblast, ale odstraníme další nep íjemné zkreslení Weissenbergova snímku.



Obrázek 25.

3.2.2 Interpretace snímků

Na Weissenbergově snímku (viz obr. 25) se přímky reciproké mříže jeví jako křivky ve tvaru nakloněného U, které námžeme proložit difrakčními stopami. Přímky procházející po útku, resp. (u ekvivalentních snímků vyšších vrstevnic) přímky tím po útku do vrstevnice se jeví na Weissenbergově snímku jako šikmé přímky, které nazýváme přímky centrálními. Ty jsou vždy přítomné na snímku nulté vrstevnice, ale mohou chybět na vrstevnicích vyšších, samozřejmě s výjimkou triviálního případu centrální přímky obsazené jediným bodem. Stává se to v případě, když je síťová rovina vyšší vrstevnice posunuta v nulté, například u soustavy triklinické nebo u monoklinické (zde s výjimkou krystalu rotovaného dle dvojitě osy). Na Weissenbergově snímku konvenčně zavádíme dvě souřadnice X a Z. Souřadnice Z je rovnoběžná se směrem posuvu a její útok volíme na levém okraji snímku (křivky tvaru U se kloní doprava). Souřadnice X je k ní kolmá a její útok leží na myšlené pravolevé ose (v praxi její musíme určit jako průměr z X-ových souřadnic několika dvojic symetricky ekvivalentních stop na protilehlých polovinách snímku). Nejvhodnější určíme tyto souřadnice pomocí komparátoru s posuvným stolečkem se dvěma posuvy na sebe kolmými. Pro usnadnění proměření je vhodné naexponovat stopu primárního paprsku. Nelze ji sice brát jako útok souřadnice X, ale poslouží k správnému usazení snímku do komparátoru. Zavedeme si dvě konstanty C_1 a C_2 , které popisují úhly souřadnice X na úhel μ a Z na souřadnici λ . Pro poloměry kazety 28.6 mm a spázání posuvu s rotací 2°/mm platí $C_1 = C_2 = 2$. Pro výpočet difrakčního úhlu a válcových souřadnic bodů reciproké mříže platí následující vztahy:

$$2 = C_1 X \tag{6}$$

$$= (\sin \cos \mu) / (2) \tag{7}$$

$$= C_2 Z - \tag{8}$$

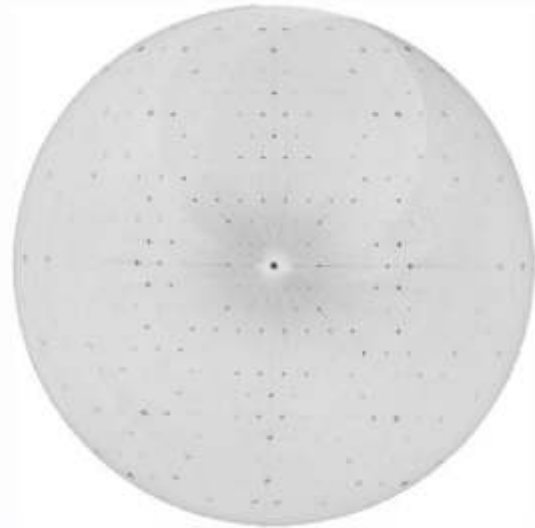
$$= (2 \sin \mu) / \tag{9}$$

Je evidentní, že souřadnice je konstantní pro celou rovinu reciproké mříže. Všimneme si dále, že volba souřadnice je odvislá od volby útku souřadnice Z na snímku. Souřadnice reprezentuje délku reciprokého vektoru. Ze souřadnic difrakčních stop na centrálních přímkách odpovídajících základním směrům námžeme, je-li splněna podmínka rovnoběžnosti přímky a reciprokého vektoru, spočítat příslušný mřížkový parametr jako $l/(n)$, kde n je řád difrakce. Z rozdílu souřadnic stop na centrálních přímkách, odpovídajícím významným směrům určíme reciprokový úhel. Nejsou-li vyšší vrstevnice v nulté posunuty, určíme i příčný úhel jako doplněk úhlu reciprokého do 180°.

Weissenbergova metoda v kombinaci s rotací nám má význam pro určení mřížkových parametrů a prostorové grupy z charakteristického vyhasínání. Metody jsou podrobně popsány v [6, 9], dále též v [13, 8]. Weissenbergova metoda nemá vlastní justační postup – používá se výše popsaný postup pro rotací metodu. Zpravidla byl používán rotační snímek a série Weissenbergových snímků při jednom nastavení.

3.2.3 Rektifikace Weissenbergových snímků

Interpretace Weissenbergových snímků vyžaduje vzhledem ke zkreslení určitou zkušenost a může být pro začátečníka obtížná. Proto se vyskytly snahy odstranit zkreslení a vytvořit plnohodnotný, nezkrácený obraz reciproké mříže, to je snímek rektifikovat. Pomocí primitivních způsobem se o toto pokusil Hybler et al. [14]. V poslední době


Původní Weissenbergův snímek

**Rektifikovaný obraz
reciproké mříže (podle Webera)**

Obrázek 26.

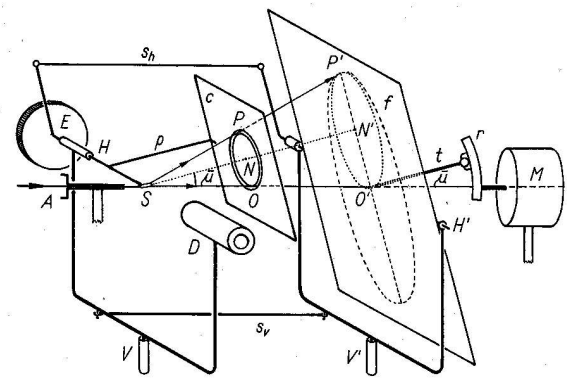
vytvořil Weber [15] program dwb99 pro rektifikaci Weissenbergova snímku sejmutého scannerem a uloženém do počítače ve vhodném grafickém formátu (např. tiff). Na obrázku 26 můžeme porovnat původní a rektifikovaný snímek. Výsledek je velmi podobný přesnému snímku. Program bohužel nebyl dosud doveden do podoby vhodné pro všeobecné použití, ale jeho autor je ochoten zaslat snímek rektifikovat sám.

3.3 Přesná metoda

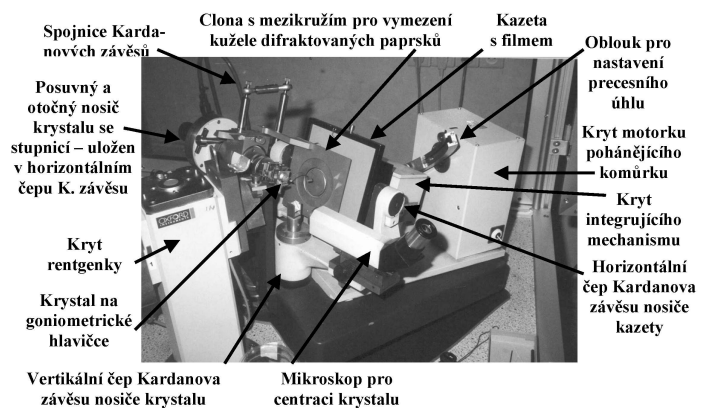
3.3.1 Popis metody

Tato metoda byla vyvinuta ve snaze získat nezkolabovaný a nezkrácený obraz reciproké mříže. Proto je nezbytné, aby krystal i film vykonávaly shodný pohyb. Jedním z požadavků, jak toho bez mechanické kolize dosáhnout, je pohyb přesný, při kterém libovolný mřížkový vektor opisuje plášť kužele.

Krystal je upevněn na goniometrické hlavici ve středě Kardanova závěsu. Tento je spojovacími prvky spojen s dalším Kardanovým závěsem, který nese plochu kazety s filmem. (viz schéma na obr. 27). Vzdálenost M mezi středem Kardanových závěsů nazýváme přístrojovou konstantou přesnosti komůrky. Nosič kazety je z opačné strany spojen s mechanismem, který zapadá do ložiska které je pevnou částí elementu. Ten je možné posouvat v drážce pomocí loblouku pevně spojeného s hnacím hřídelem a tím nastavit a aretací šroubem zafixovat přesný úhel μ . Se závěsem filmu je pevně spojen držák nesoucí kovovou clonku s mezikružím pro vymezení difraktovaných paprsků náležejících jedné rovině reciproké mříže. Motorek otáčí lobloukem, který nutí krystal i film vykonávat přesný pohyb. Goniometrická hlavička je nasazena na otočném držáku se stupnicí. Držák umožňuje jednak nastavení libovolné

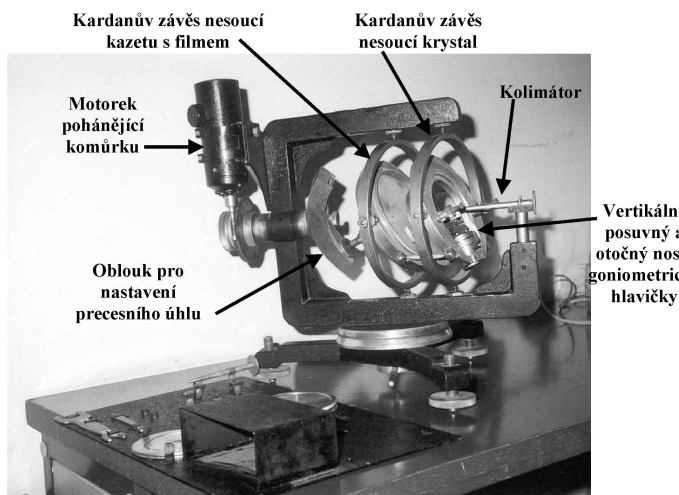


Obrázek 27.



Obrázek 28.

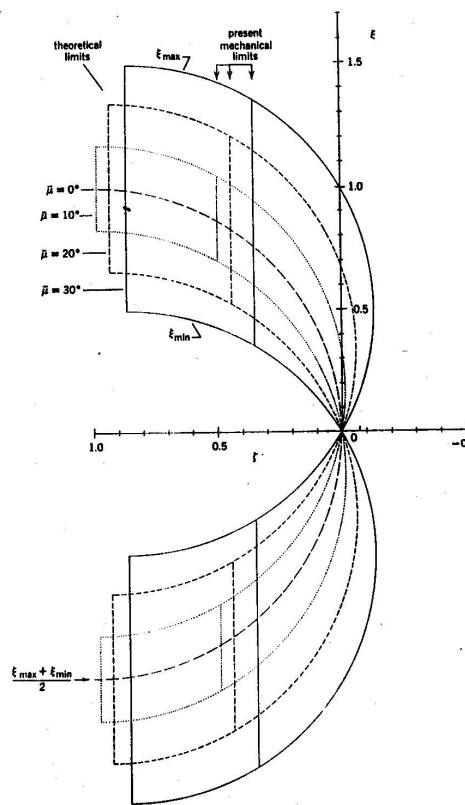
(nulté) roviny reciproké mříže rovnoběžné s osou hlavičky do polohy pro snímkování. Na obrázku 28 je klasické uspořádání dle Buergera [16] s vodorovnou osou hlavičky.



Obrázek 29.

Možné je i alternativní uspořádání se svislou osou hlavičky dle Hanice [17], viz obr. 29. Další modifikací je zprůměrovaná reflexní precesní komůrka dle Riedera [13, 18]

Pro registraci nulté roviny reciproké mřížky je kazeta s filmem umístěna tak, aby střed Kardanova závěsu - mrtvý bod byl ve středu filmu. Pro registraci vyšší roviny je třeba kazetu posunout směrem ke krystalu o M . Souadnice má stejný význam jako v předěšlé kapitole a u precesní metody se konvenčně volí kolmo ke snímkové rovině a v bezrozměrných jednotkách. Hodnotu μ určíme ze snímku cone-axis (viz dále) nebo z precesního snímku nulté vrstevnice krystalu otočeného o 90° . Na snímku vyšší vrstevnice vzniká kolem středu filmu oblast nepřístupná difrakci. Na obr. 30 je graficky znázorněna dostupnost reciprokého prostoru v závislosti na μ , β , a $\bar{\mu}$ (také v bezrozměrných jednotkách). Z tohoto mj. vyplývá zásadní nedostatek precesní metody - špatná dostupnost reciprokého prostoru. Tento nedostatek lze do jisté míry kompenzovat použitím kratší vlnové délky (např. MoK).

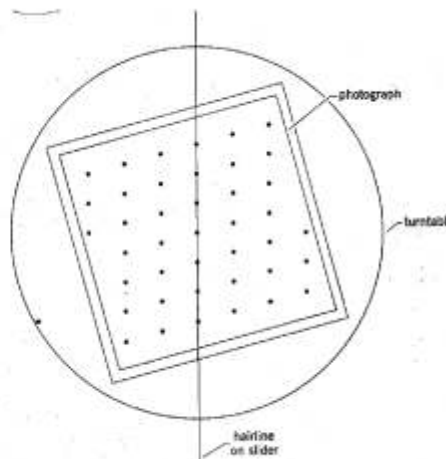


Obrázek 30.

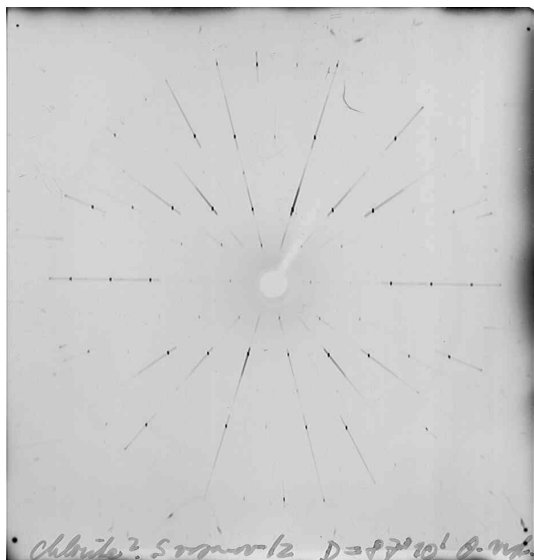
3.3.2 Interpretace precesních snímků

Interpretace precesních snímků je velmi jednoduchá, protože snímek je přesným obrazem reciproké mřížky v měřítku daném vlnovou délkou a precesní konstantou M - vzdáleností vzorek-film (viz obr. 31). U běžných komůrek je $M = 60$ mm. Souadnicí bodu reciproké mřížky určíme jako

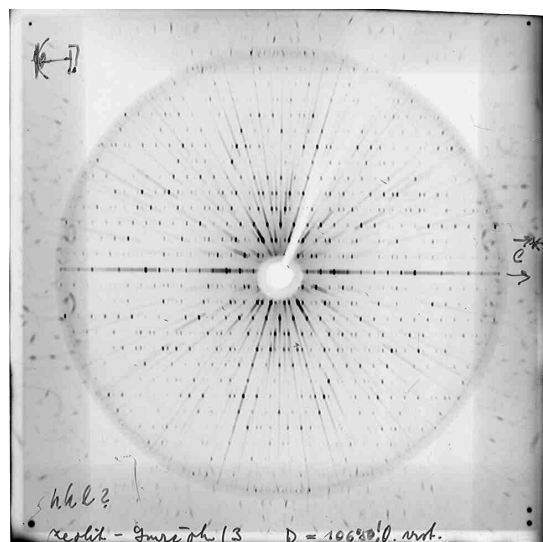
$$= x / (M) \tag{10}$$



Obrázek 31.



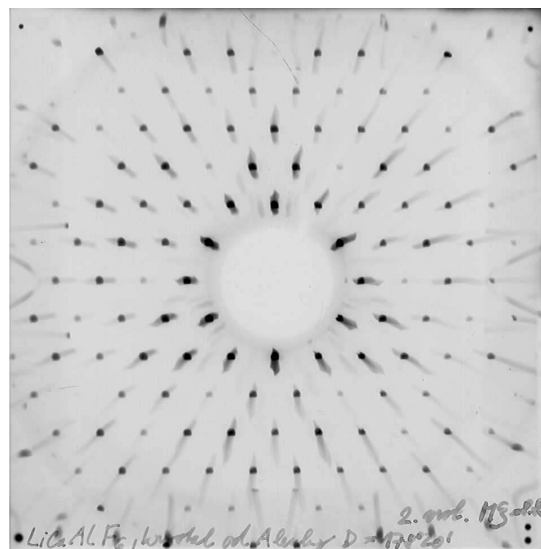
Obrázek 32.



Obrázek 33.



Obrázek 34.



Obrázek 35.

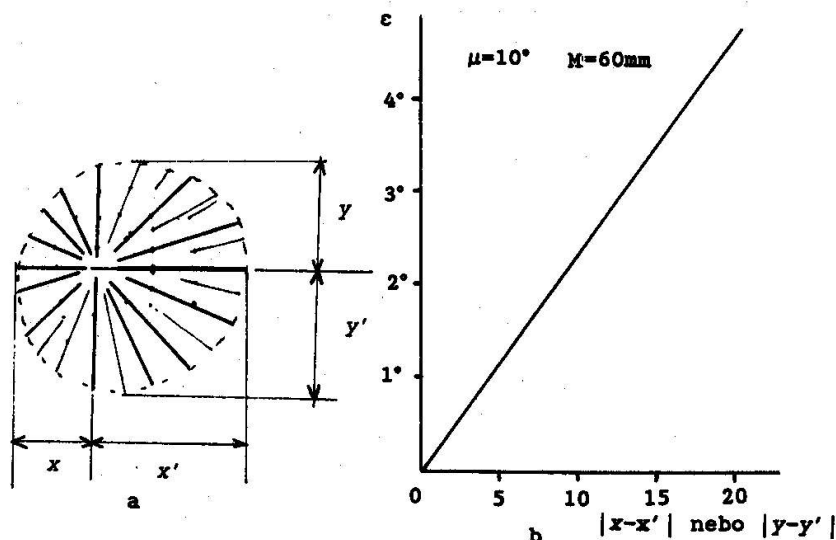
kde x je vzdálenost střed snímku-difrakční stopa. Souadnicí prosté odmítíme úhlem θ na snímku. Vztah (10) používá absolutní jednotky (\AA^{-1}), pro bezrozměrné platí $\theta = x / M$. V praxi se pro proměření precesních snímků používá zvláštní otočný stolek s kulatým okénkem, úhlovou stupnicí a skleněnou destičkou s rýskou, pevně na posuvném mítku. Snímek nalepíme na skleněné okénko a prosvítíme zespoda. Pomocí rýsky odmějeme kolmé vzdálenosti od difrakčních stop. Na úhlové stupnici odečteme úhlové polohy od difrakčních stop a z jejich rozdílů určíme úhel, který svírají. Je-li splněna podmínka, že vyšší vrstevnice není posunuta vůči nulté, (u orthorhombické a vyšší symetrie, též u monoklinické kolmo k dvojité ose), lze určit příslušný příslušný parametr jako M / d^* , kde d^* je příslušná rozteč. Není-li tato podmínka splněna, je interpretace mnohem složitější a přesahuje rámec této práce. Velmi vhodná je precesní metoda k určování prostorové grupy, pro studium dvojatých a orientovaných srstí.

Ukázky precesních snímků jsou na obrázku 32 (monoklinický amfibol), 33 (zeolit, rhomboedrický krys-

tal, tzv. obversní-reversní dvojité), 34 (část neznámého krystalu), 35 (LiCaAlF_6 , kubický krystal, dle této osy, snímek druhé vrstevnice s „mrtvou“ oblastí kolem počátku).

3.3.3 Justace a interpretace orientovaných snímků

Zde je popsán zjednodušený, avšak v praxi vyhovující postup. Je třeba aby byl krystal přibližně orientován tak, aby rovina recipročké mřížky, kterou chceme studovat byla přibližně rovnoběžná s jednou kolébkou goniometrické hlavičky. Nastavíme malý precesní úhel ($\mu = 10-12^\circ$) a naexponujeme zkušební snímek bez mezikruží a s nefiltrovaným zářením. Po vyvolání nalezneme na snímku přibližně kruhovou oblast, tvořenou pásy vzniklé difrakcí polychromatického záření směřujícími paprskovitě ze středů snímku do kraje oblasti, na které jsou ostře zakoněny (viz obr. 36). V pásích jsou patrné difrakční stopy hK a hK . Krystal je správně nastaven, když je tato oblast přesně kruhová a všechny paprsky končí ve stejné vzdálenosti od středů. Čím více je krystal rozjustován, tím více je tato oblast excentrická a deformovaná do tvaru srdíčka.



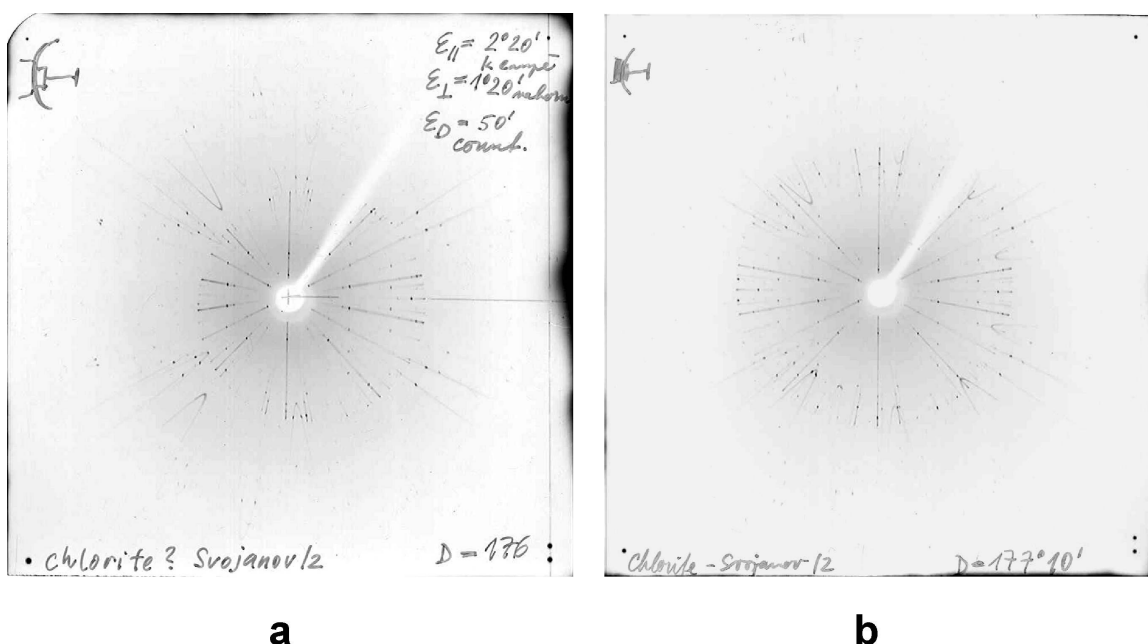
Obrázek 36.

Pro stanovení opravy je nutno nalézt i korekce: // kolébky rovnoběžné s paprskem, D pro korekci otočení držáku goniometrické hlavičky a konečně kolébky kolmé k paprsku. Prvními dvěma korekcemi uvedeme krystal do takové polohy, aby rovina recipročného řádu byla rovnoběžná s filmem a tudíž byla kruhová oblast na justním snímku přesně zcentrována. Tyto korekce slouží k tomu, abychom význačný vektor recipročného řádu dostali do osy hlavičky a umožnili snímkování dalších rovin recipročného řádu po patřném otočení hlavičky kolem tohoto vektoru, bez nutnosti dalšího dojustování.

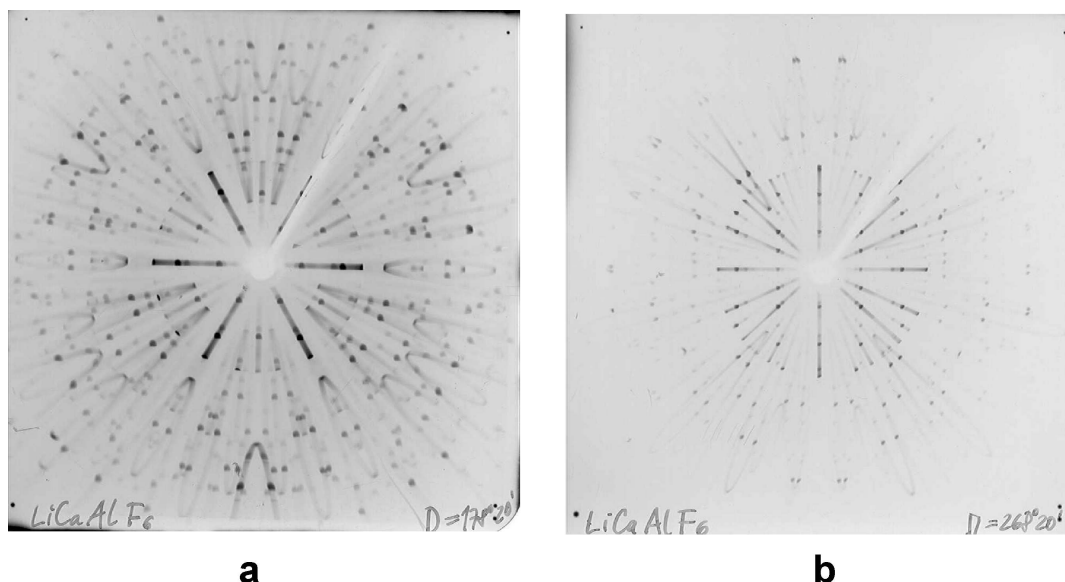
Další postup je ne zcela korektním zjednodušením postupu dle Buergera, který však v běžné praxi postačí. Změřme vzdálenosti x, x' a y, y' podle obr. 36a, a spočítáme hodnoty $|x-x'|$ a $|y-y'|$. Úhlové korekce odečteme z grafu na obr. 36b pro daný úhel μ . Pro uspořádání dle Buergera určíme // z $|x-x'|$, D z $|y-y'|$, u uspořádání

dle Hanice je tomu naopak. Krystalem musíme pootočit opačným směrem, než kterým je posunuta kruhová oblast. Poslední korekci určíme jednoduše úhlově, pokud je na filmu význačný směr osy hlavičky, například naexpozovaných stopami po dírkách v kazetě. Korektní justní postup je podrobně popsán Buergerem [16] a Riederem [13], který uvádí i variantu pro hlavičku s kolíčky v diagonálním uspořádání. Program pro počítač PC, umožňující spočítat korekce a najustovat krystal při jakémkoli nastavení hlavičky sestavil Rieder [19]. Reálnou ukázkou justních snímků je obr. 37. Vlevo je rozjustovaný snímek s poznamenanými opravami, vpravo snímek již najustovaného krystalu.

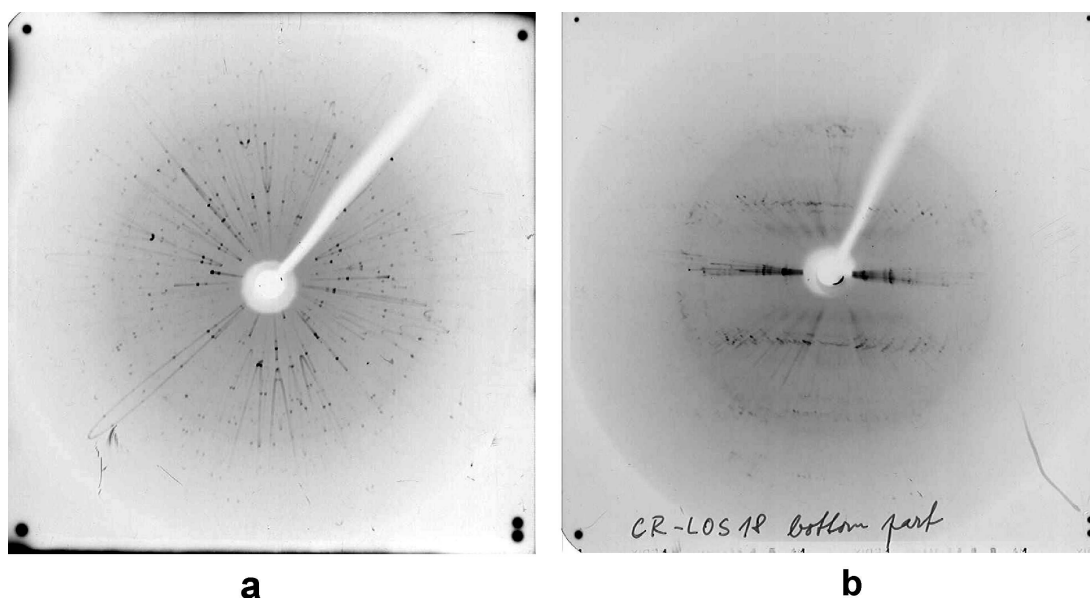
Všimněte si ještě některých vlastností justních snímků. Kromě kruhové oblasti odpovídající nulté rovině se na snímku mohou vyskytovat (není-li příliš velké) difrakční stopy z vyšších rovin. Zpravidla se vyskytují na



Obrázek 37.



Obrázek 38.



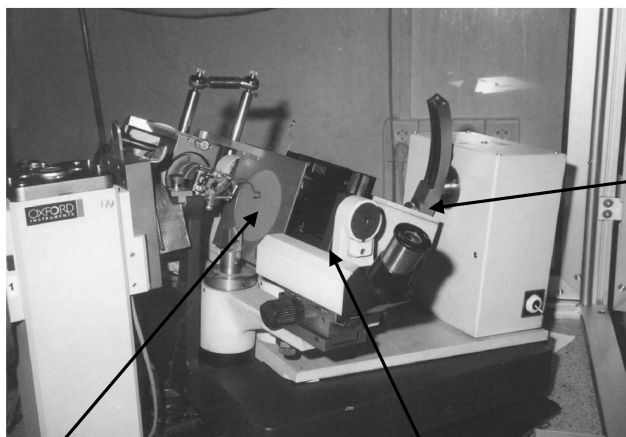
Obrázek 39.

difúzních páslech ve tvaru protáhlých smyček. Jejich rozložení na snímku již zorientovaného krystalu dává informaci o symetrii nenulových rovin reciproké mřížky, neovlivněnou, podobně jako u lauegramu a snímku cone-axis, Friedelovým zákonem. Na obr. 38a je justa ní snímek kubického krystalu s trojnou osou kolmou k rovině filmu, na obr. 38b s dvojnou osou kolmou k rovině filmu. Pomocí justa ního snímku lze rozpoznat například hexagonální soustavu od trigonální, nebo monoklinickou od triklinické.

Vn kterých případech mohou nastat potíže při justaci. N kdy je justa ní snímek nepřehledný – nelze vymezit správně přibližně kruhovou oblast (obr. 39a), nebo se nám překrývá více takových oblastí, a je problém, které se chytit. To se stává, je-li reciproká mřížka příliš hustá. N kdy pomůže otočit krystal o 90° . Problém může přispívat i příliš řídká reciproká mřížka, u krystalu s vysokou symetrií, například u magnetitu. Pochopitelně nelze správně najarovat nekvalitní krystal (obr. 39b).

3.3.4 Snímky cone-axis

Jako pomocná metoda pro precesní je používána metoda cone-axis. Uspořádání je shodné, ale film je ve speciální kazetě umístěn místo clonky s mezikružím v držáku pevně spojeným se závěsem krystalu (obr. 40). Během precesního pohybu difrakční kužely nekloužou po filmu, ale zůstávají zafixovány. Na snímku tvoří difrakční stopy soustředné kroužky, odpovídající jednotlivým difrakčním kuželům, které zase odpovídají rovinám reciproké mřížky. Tyto kroužky jsou obdobou vrstevnic na rotačním snímku a proto je vypovídací schopnost metody obdobná. Kroužek nulté vrstevnice je zpravidla intenzivnější než ostatní. Vzhledem k dosažitelnosti reciprokého prostoru (srv. obr. 30) převažují kroužky vnější nultého, kroužky uvnitř nultého se vyskytují vzácně, při dostatečně malém úhlu. Z rozložení stop na nenulovém kroužku lze usoudit na symetrii příslušné roviny reciproké mřížky. Friedelův zákon se neuplatní, protože difrakční stopa na n -tém kroužku má svého



Clona s mezikružím je sejmuta a nahrazena improvizovanou kazetou s filmem

Standartní kazeta chybí

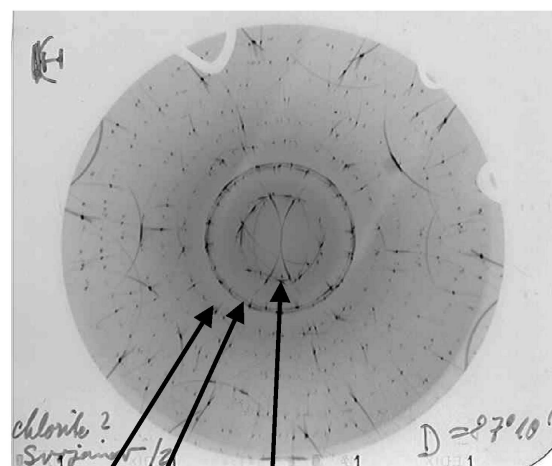
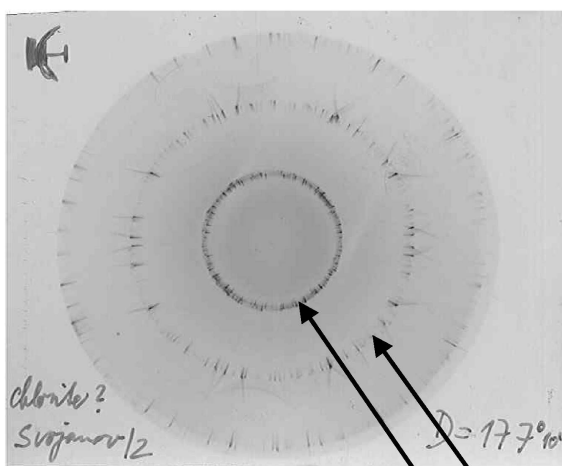
Nastaven přiměřený precesní úhel $\mu \approx 20^\circ$

Obrázek 40.

Friedelovského dvojníka na $-n$ -tém kroužku (zpravidla nezobrazeném). Ukázka snímku je na obr. 41. Snímek cone-axis tedy může poskytnout obdobnou informaci o symetrii jako lauegram. Dále z něj lze spočítat souadnice (v \AA^{-1}) pro n -tou rovinu recipročné mřížky podle vztahu:

$$= \{ \cos \mu - \cos[\arctg(r_n/s)] \} / \quad (11)$$

kde r_n je polom n -tého kroužku a s vzdálenost vzorek-film (prakticky se používá $s = 30 \text{ mm}$ při $\mu = 20^\circ$). Píome me, že $t = 1/$ je délka p ímého vektoru kolmého k soustav rovin reciproké mřížky, na které máme najustováno. Oproti rota ní metod je výpo et mén p esný – chyba je v tší zhruba o jeden ád. Problém íní zejména velmi nepravidelný tvar difrak ních stop. Prakticky se tato metoda používala pro ov ení správnosti zvolené bu ky – jestli nebyly p ehlédnuty vložené vrstevnice, které by vyžadovaly zdvoj- i zvicenásobení n které její hrany.



+1. kroužek
Nultý kroužek

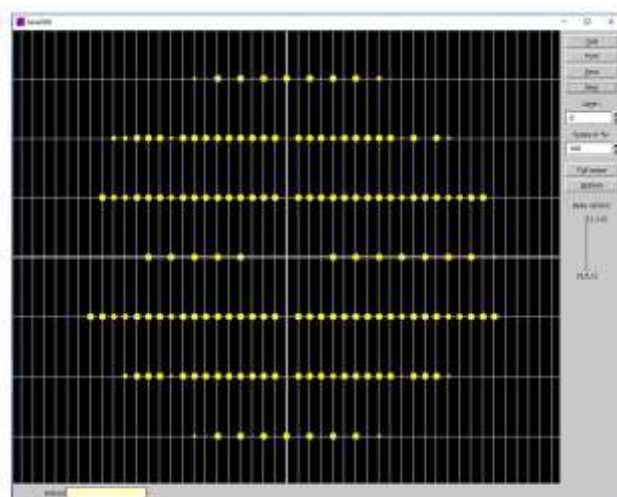
-1. kroužek

Obrázek 41.

3.3.5 Simulace precesních snímků z difraktometrických dat

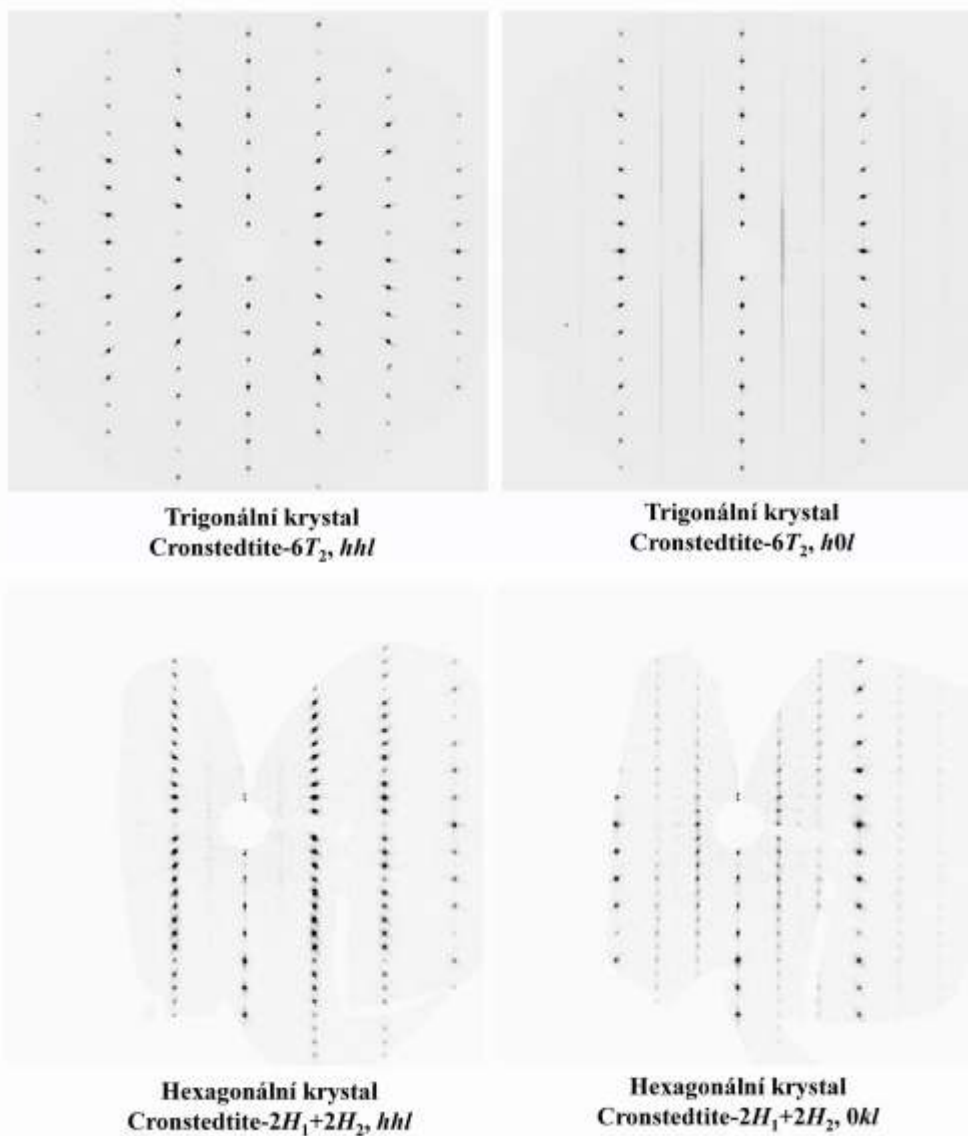
Pokrok v difraktometrii a v rozvoji softwaru umožnil vytvořit nezkrácený obraz recipročné mřížky pomocí počítačové rekonstrukce a tímto způsobem precesní metodu nejen nahradit, ale i překonat. Jednou z možností je schematická simulace precesního snímku ze souboru měřených diffrakcí, kde jsou difrakční stopy znázorněny plnými kroužky jejichž velikost odpovídá intenzitě difrakce. Takto je vybaven mj. soubor program JANA2006 [20]. Ukázka je na obr. 42.

Mnohem dokonalejší a komfortnější způsob získání vybraného řezu recipročnou mřížky je počítačová rekonstrukce z obrazů (frames) zaznamenaných pomocí plošných



Trigonální krystal
Cronstedtite-2H, hhl
Funkce „Reciprocal lattice viewer“

Obrázek 42.



Obrázek 43.

citlivého detektoru. Toto umožňuje například program CrysAlis zpracovávající data z difraktometru Xcalibur, Gemini, nebo SuperNova od firmy Oxford Diffraction, nyní Rigaku Oxford Diffraction [21]. Tímto způsobem lze získat plnohodnotnou obdobu precizního snímku, včetně difúzních pásů, satelitů, superstrukturních reflexí a podobných jevů. Ukázky takových rekonstrukcí jsou na obr. 43. Uživatel si může definovat libovolnou rovinu recipročného mřížky, v případě vyšších rovin bez mrtvých oblastí kolem počátku. Obraz recipročného mřížky je také omezen od radiálních pásů vzniklých difrakcí dlouhovlnného polychromatického záření. Důležitý je také faktor času – soubor dat i rekonstrukce recipročného mřížky lze oproti zdlouhavé expozici precizních snímků provádět velmi rychle a lze tak prozkoumat velké množství krystalů.

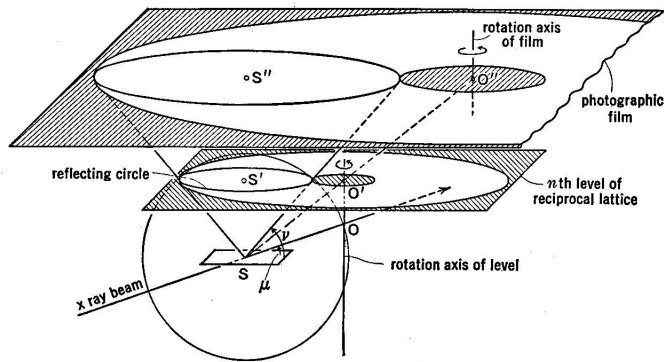
3.4 Ostatní metody: DeJong -Boumanova, Sauterova a Schieboldova

Metoda DeJong-Boumanova představuje druhou možnost registrace nezakresleného obrazu rovin recipročného mřížky. Uspořádání je obdobné jako při ekvivalentní Weis-

senbergově metodě (srv. obr. 23), ale difraktované paprsky vymezené mezikružím jsou zachycovány na plošný film kolmý k ose rotace a otáčející se synchronně s krystalem. Při registraci nulové vrstevnice by však došlo k mechanické kolizi – film by musel ležet ve stejné rovině jako krystal – a proto se v tomto případě používá uspořádání anti-ekvivalentní. Schéma metody a Ewaldova konstrukce je na obr. 44

Tato metoda, a jednodušší, je daleko méně rozšířená nežli precizní. Jistou oblibu získala v bývalém SSSR, kde posloužila v poválečném rozvoji krystalografie a kde byla i komerčně produkována pod názvem: "Kamera dlja fotografirovanija obratnoj rešetki" (obr. 45). Existuje též kombinovaná precizní a DeJong-Boumanova komerční, tzv. „Reciprocal lattice explorer“, který vyrábí firma Stoe (obr. 46).

DeJong-Boumanova metoda nemá vlastní justování postupu. Lze ale použít krystal najustovaný na rotační komerční, nebo – v případě Reciprocal lattice exploreru – najustovaný v precizním uspořádání.



Obrázek 44.

Metody Sautera a Schiebolda byly vyvinuty ve 30. letech a z dnešního hlediska se jeví jako slepá ulička vývoje. Obě poskytují nezkolabovaný, avšak zkreslený obraz roviny reciproké mřížky. Princip Sauterovy metody je následující: krystal se otáčí jako u rotační metody a difraktované paprsky vybrané roviny reciproké mřížky vymezené štrbinou jsou registrovány na plochý film v kruhové kazetě, otáčející se podle osy kolmé k ose otáčení hlavičky (obr. 47a). Metoda trpí zkreslením obrazu reciproké mřížky a špatnou dostupností reciprokého prostoru. U Schieboldovy metody se kruhový film otáčí ve zakřivené (válcové) ploše koaxiální s osou rotace krystalu, což činí problémy například s tenkým filmem (obr. 47b). Podrobnosti o těchto metodách naleznete například v [6] a [13]. K malému úspěchu Sauterovy metody přispěla také skutečnost, že zkreslení obrazu reciproké mřížky poněkud připomíná hákový křivý (srv. ukázkou snímku na obr. 48).

3.5 Integrovaný komponent

Ve snaze zlepšit kvalitu měřených intenzit získaných pomocí filmových metod byly některé přesnější a Weissenbergovy komponenty vybaveny integrovanými mechanismy.

Je známo, že správná intenzita reflexe musí být získána integrací přes její profil. U difraktometru s bodovým detektorem se tak děje pomocí nebo 2-scanu, při zpracování dat z plošného detektoru integrací v prostoru. Fotometrické skenování difrakční stopy na filmu by ovšem bylo obtížné. Pomocí integrovaného mechanismu se difrakční stopa „rozmaže“ tak, že její intenzita uprostřed reprezentuje součet příspěvků od celého profilu stopy, ve dvou rozměrech. Pro získání správné hodnoty intenzity stačí jedno fotometrické měření uprostřed stopy. Princip metody je patrný z obrázku 49. Ukázkou neintegrovaného a integrovaného přesnějšího snímku je na obr. 50.

Rozvoj difraktometru ale rychle zatlačil tento způsob měření intenzit do pozadí.

Integrovaným mechanismem byly vybaveny přesnější komponenty Enraf-Nonius a Weissenberg v goniometru

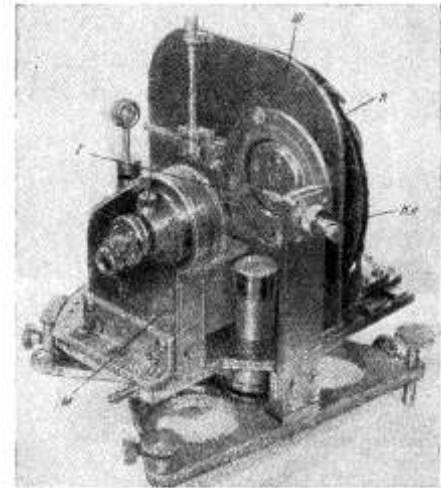
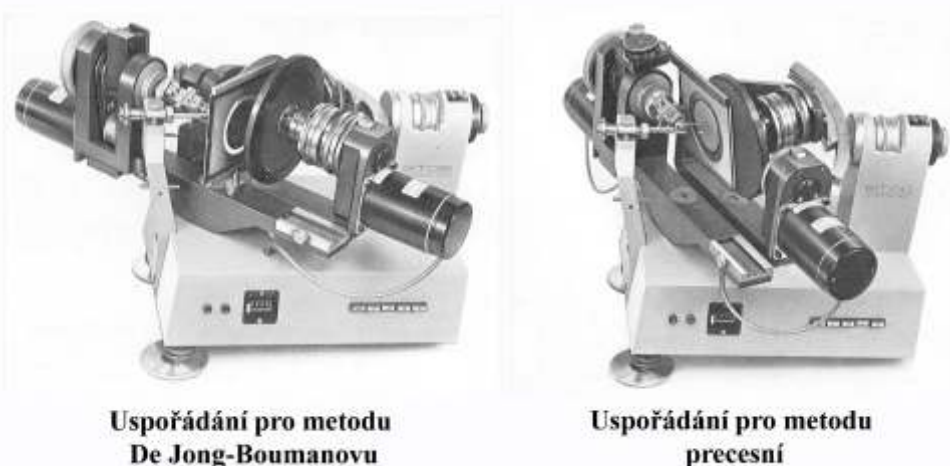


Рис. 236. Камера фотографирования обратной решетки КФОР:
Кл — коллиматор; Г — гониометрическая головка с кристаллом; Ш — ширма; К — кассета; М — мотор

Obrázek 45.

Reciprocal lattice explorer firmy Stoe (podle firemní literatury)



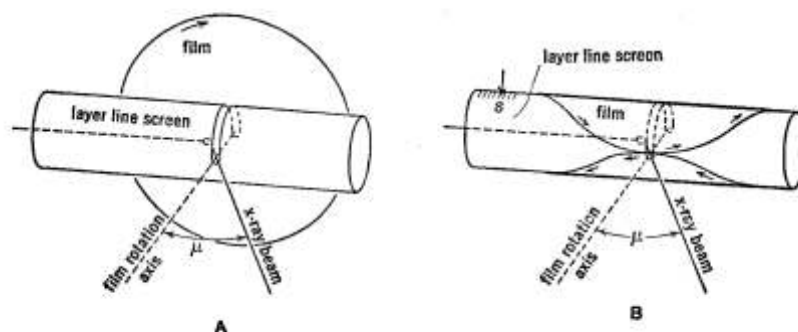
Uspořádání pro metodu
De Jong-Boumanovu

Uspořádání pro metodu
přesnější

Obrázek 46.

Metody Sauterova a Schieboldova

Schema (podle Buergera)

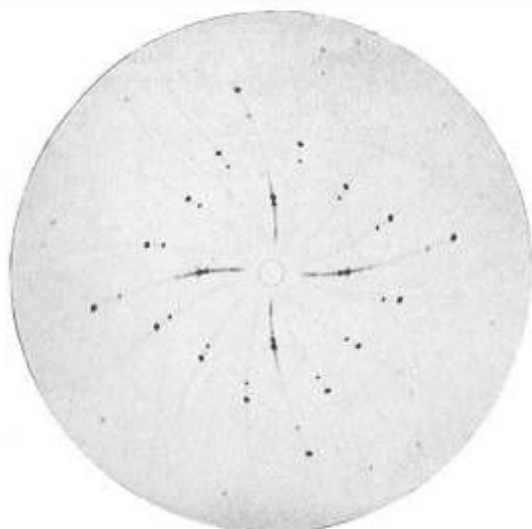


Relation between Sauter method, A, and Schiebold method, B.

Obrázek 47.

Metoda Sauterova

Ukázka snímku (podle Buergera)



Močovina, tetragonální krystal,
podle osy c , nultá vrstevnice

Obrázek 48.

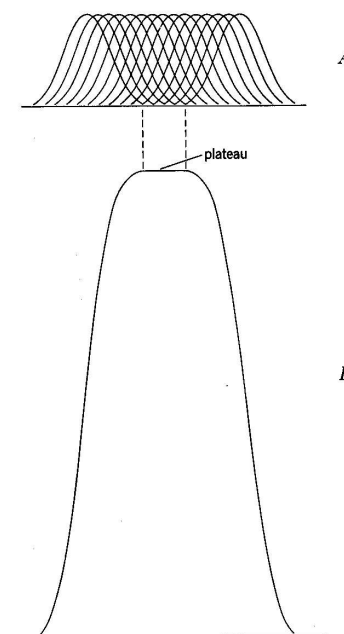
WBG2 od firmy Freiburger Präzisionsmechanik. Autor tohoto příspěvku byl takto vybavené komrkou k dispozici, ale nikdy integrující mechanismus nepoužil.

3.6 Gandolfiho metoda

3.6.1 Popis metody

Všechny dosud popsané metody si kladly za cíl registrovat difrakce jednotlivých mřížkových rovin a pokud možno je separovat. Gandolfiho metoda řeší jiný problém – jak pořídit práškový snímek, pokud je k dispozici pouze monokrystal. S takovou situací se často setkávají mineralogové zápasící s nedostatkem studijního materiálu.

Podstata klasické Debye–Scherrerovy metody spočívá v tom, že se v polykrystalickém vzorku předpokládá dostatečné množství zrn v dostatečném počtu orientací na to, aby



Obrázek 49.

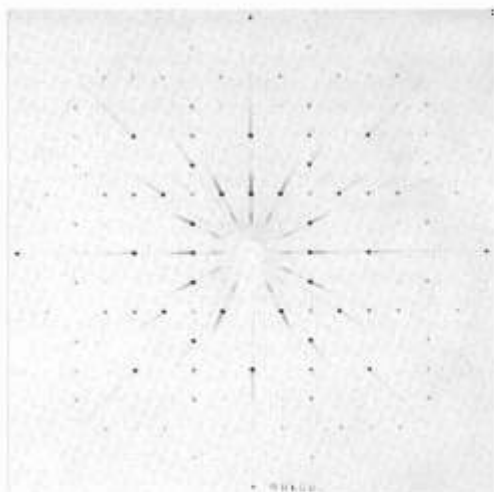
koncové body každého recipročního vektoru soustředěny do souvislé kulové plochy. Tyto plochy potom protínají Ewaldovu kulovou plochu v soustavě kružnic, takže difraktované paprsky vytvoří soustavu koaxiálních kuželů, které protnou cylindrický film v charakteristických Debyeových „kroužcích“. Gandolfiho metoda dosahuje stejného efektu i při použití jediného monokrystalu, který se pomocí dynamického mechanismu dostává do potřebných orientací postupně. Dochází tedy k úmyslnému kolapsu reciproční mřížky do jediného radiusvektoru a ke zkrácení projekce na válcovou plochu.

Technicky je komrkována tak, že namísto běžného nosiče kapiláry s práškovým vzorkem je umístěn otáčivý nosič, na kterém je umístěn vzorek tak, že její osa svírá s osou komrkou úhel 45° (viz schéma na obr. 51).

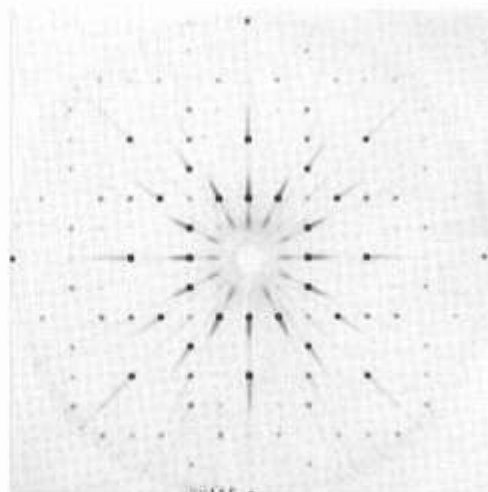
Na které komrkou novější konstrukce jsou vybaveny nosičem standardní goniometrické hlavičky (obr. 52). Ty inka se vzorkem se otáčejí kolem své osy, nebo osy goniometrické hlavičky a soustředěně vykonávají přesný pohyb kolem



Srovnání běžného a integrovaného snímku (podle Buergera)

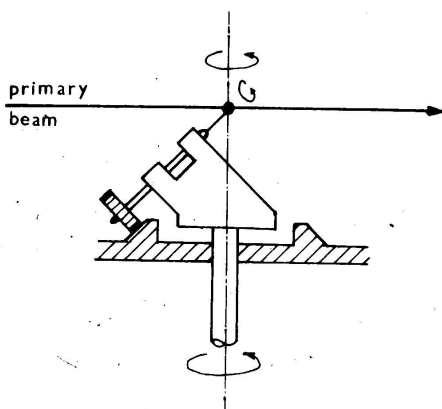


Granát, podle osy *a*,
nultá vrstevnice,
běžný snímek



Granát, podle osy *a*,
nultá vrstevnice,
integrovaný snímek

Obrázek 50.



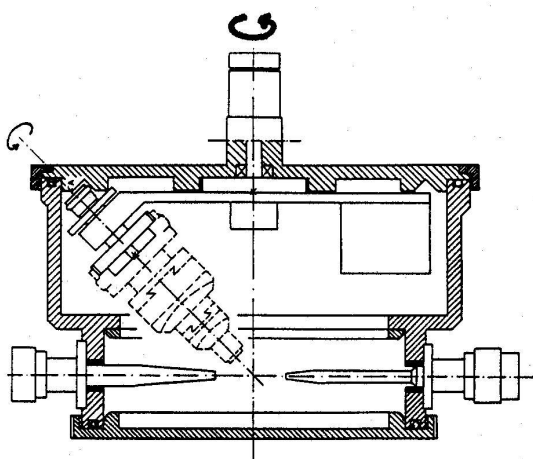
Obrázek 51.

expozice p i dvou extrémních polohách spodní kolébky goniometrické hlavi ky. Podrobn je metoda popsána a diskutována v [22]. Vzorek samoz ejm nemusí být nutn monokrystal, metodu lze s výhodou použít, pokud je k dispozici nap . shluk malých krystal , nebo malé množství prášku.

Pro Gandolfiho metodu byly adaptovány také práškové kom rky Chirana. B žn byly používány v rentgenové laborato i eské geologické služby. Tato kom rka je zobrazena na obr. 53 a detail mechanismu je na obr. 54.

3.6.2 Simulace práškových snímk z difraktometrických dat

V sou asné dob lze po ídit práškový snímek i na monokrystalovém difraktometru s plošn citlivým detektorem pomocí speciálního experimentu a procedu e pro zpracování dat. Umož ují to mj. difraktometry Xcalibur, Gemini, nebo SuperNova od firmy Rigaku Oxford Diffraction ve spojení s programem CrysAlis [21]. Výsledná prášková data ale svojí kvalitou vesm s pokulhávají za kvalitou dat po ízených p ímo na práškovém difraktometru z práškového vzorku, nicmén umož ují vyhov t požadavk m Mezinárodní komise pro nové minerály IMA. Nep íjemným omezením je fakt, že sou asná verze softwaru CrysAlis neumož uje zachytit reflexe s úhlem $2\theta < 5.95^\circ$. Ukázka „hrubého“ difraktogramu minerálu coffinitu, sejmutého difraktometrem v Gandolfiovském režimu je na obr. 55, výsledný práškový difraktogram získaný integrací je na obr. 56 [23].



Obrázek 52.

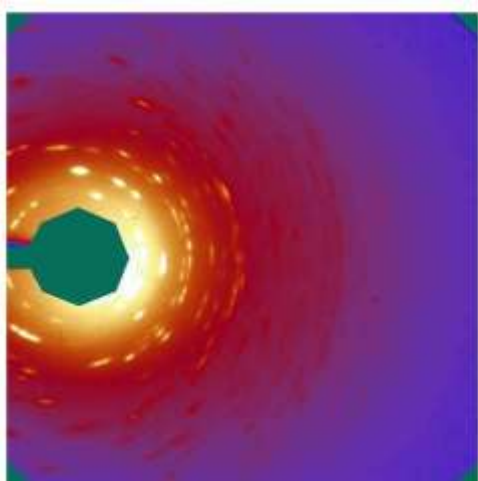
osy kom rky. I p i tomto složitém uspo ádání z stává ást recipoké m íže nep ístupná pro difrakci a proto je nutné exponovat snímek nejmén nadvakrát. Toho lze dosáhnout bu p elepením krystalu, nebo po ízením první a druhé



Obrázek 53.



Obrázek 54.

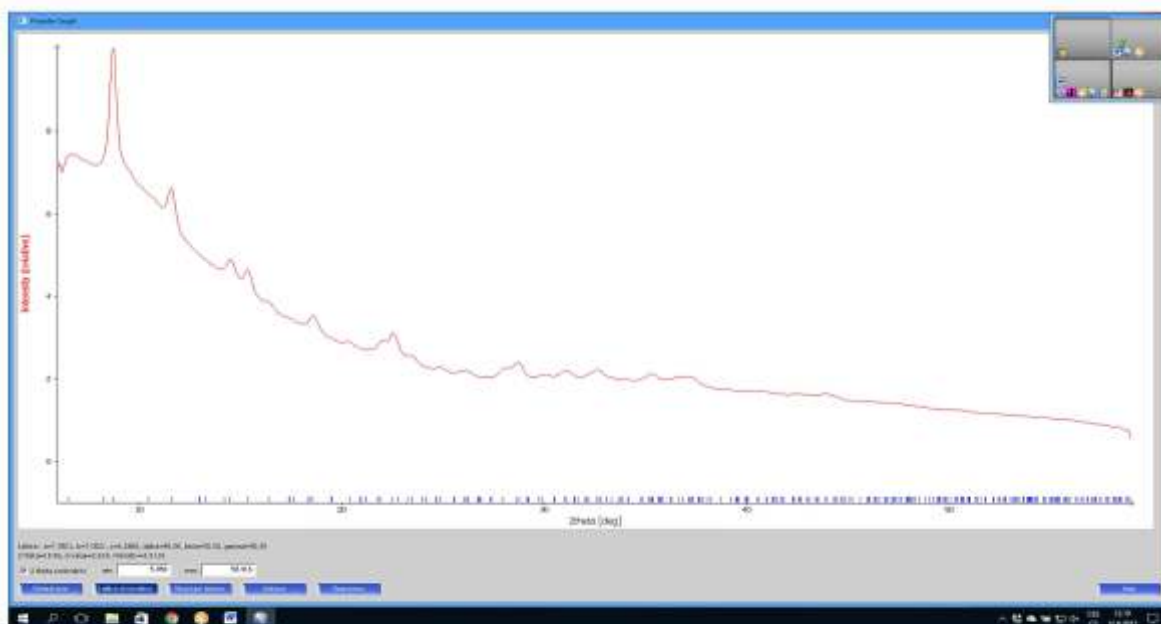


Hrubý difraktogram nasnímaný „Gandolfiovskou“ procedurou
Minerál coffinit, lok. Lengenbach (CH), data pořídil Jakub Plášil

Obrázek 55.

Literatura

1. Helliwel, J.R.: Single Crystal X-ray Techniques. In: International Tables for Crystallography, Vol. D, 2-nd ed., pp. 24-41, Dordrecht/Boston/London 1999, Kluwer Academic Publishers.
2. Amorós, J.L., Buerger, M.J., Amorós, M.C. de: The Laue Method. New York-San Francisco-London 1975, Academic Press.
3. Barrett, Ch. S.: Structure of Metals. New York- Toronto-London 1952, McGraw Hill Book Company.
4. Barrett, Ch. S.: Struktura kov . Praha 1959, Nakl. SAV (P eklad p edešlé knihy).
5. Studni ka, V.: Hodnocení základních materiál elektroniky použitím rtg metod. Výzkumná zpráva . 1620 13 712/3, TESLA VÚST A.S.Popova, Praha 1982.
6. Buerger, M.J.: X-Ray Crystallography. London 1942, Wiley & Sons.



Výsledný práškový difraktogram získaný integrací předešlého snímku
Minerál coffinit, lok. Lengenbach (CH), data pořídil Jakub Plášil

Obrázek 56.



7. Chojnacki, J.: Základy chemické a fyzikální krystalografie. Praha 1979, Academia.
 8. Slavík, F., Novák, J., Kokta, J.: Mineralogie. Praha 1974, Academia (5. přepracované vydání).
 9. Valvoda, V., Polcarová, M., Lukáš, P.: Základy strukturní analýzy. Praha 1992, Univerzita Karlova.
 10. Umanskij, M. M.: Zavodskaja laboratorija 13 (1950) 696.
 11. Kulpe, S., Schulz, B.: Kristall und Technik 7 (1972) 463-481.
 12. Kulpe, S.: Acta Cryst. 16 (1963) 837-838.
 13. Rieder, M.: Přístroje s pohyblivým filmem. Sborník kolokvia "Experimentální techniky v rentgenové a neutronové analýze" Bechyn 1981.
 14. Hybler, J., Synek V., Marek V.: Czech. Journ. Phys. B27 (1977) 1129-1138.
 15. Weber, T. dwb99. Program to rectify Weissenberg-photographs to reciprocal space coordinates. Laboratorium für Kristallographie, Universität Bern, Schweiz, 1999.
 16. Buerger, M. J.: The Precession Method in X-ray Crystallography. New York-London-Sydney 1964, John Wiley & Sons.
 17. Hanic, F.: Matematicko-fyzikální časopis SAV 6 (1956) 21-29.
 18. Rieder, M.: Z. Kristallogr. 151 (1980) 153-168.
 19. Rieder, M.: (1993) PREORI, program pro justáž krystal pro precesní metodu.
 20. Petříček, V., Dušek, M., Palatinus, L.: JANA2006, Crystallographic computer program for standard, modulated and composite structures. Z. Kristallogr. 229(5) (2014) 345-352. DOI 10.1515/zkri-2014-1737.
 21. RIGAKU OXFORD DIFFRACTION: CrysAlis Pro, Data collection and data reduction GUI. Version 171.38.41q, (2015).
 22. Gandolfi, G.: Mineral. Petrogr. Acta 13 (1967) 67-74.
 23. Plášil, J. (2017) Soukromé sdělení.
- Autor děkuje Václavu Studničkovi, který poskytl lauegramy pro demonstraci symetrie a pseudosymetrie. František Laufek pohotov pořídl snímky Gandolfiho komrky.*
- Martin Nikl, Alena Beitlerová, Lubomír Smrček, Karel Melka, Viktor Venclík poskytli krystaly použité k pořízení prezentovaných difrakčních snímků. Jakub Plášil dodal Gandolfiovské difraktogramy z monokrystalového difraktometru. Pavel Fejdi umožnil autorovi vyfotografovat p vodní Hanicovu precesní komrku. Bohužel Lubomír Smrček, Karel Melka, a Pavel Fejdi již nejsou mezi námi.*