

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 AVČR, 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 vystačit. Nicméně se domnívám, že není na škodu si tuto epochu občas připomenout, nebo tudy vedla cesta k těm báječným difraktometrům v našich současných laboratořích. Pro starší generace z důvodů nostalgie, pro mladší jako kus historie.

Před nástupem difraktometrů představoval fotografický film jediné vhodné medium pro registraci paprsků difraktovaných na monokrystalech. Proto bylo vyvinuto několik důmyslných 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 komůrky byly komerčně produkovány.

Pokrok v difraktometrii 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 těžkopádné a nepřesné. 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 jistý čas podržely, zejména díky možnosti zobrazit určitou oblast (zpravidla řez) reciprokého prostoru „se vším všudy“, to jest například s difuzními pásy, satelitními difrakcemi, difrakčními stopami dvojčat nebo epitaxních srovnání více fází. Získání odpovídající informace pomocí difraktometru s bodovým detektorem bylo velmi obtížné a pro větší oblast reciprokého prostoru prakticky - z časových důvodů - nemožné. V éře difraktometrů s bodovými detektory bylo běžnou praxí nejprve posoudit kvalitu krystalu a jeho vhodnost pro další měření pomocí některé filmové metody, nebo měřicí čas byl vzácným statkem.

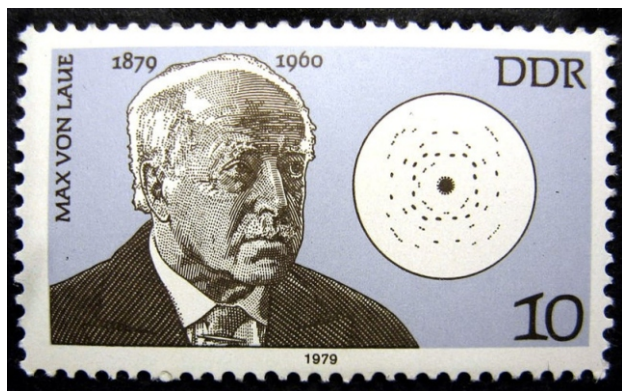
Sluší se podotknout, že technický pokrok se dotkl i těchto překonaných metod. Je možné digitalizovat filmový obraz pomocí scanneru a dále jej zpracovávat v počítači. Další možností je registrace difrakčního obrazu na speciální fólii - image plate, která je umístěna do kazety místo běžného filmu. Latentní obraz z folie lze pomocí speciální, ale bohužel nákladné čtečky přenést přímo do počítače a posléze jej vymazat pro opětné použití folie. Folie a čtečky dodává např. 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.

Připomeňme si některé základní skutečnosti:

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

Důležitou vlastností filmových metod je nutnost justace krystalu, to jest uvedení krystalu do takové polohy, aby významný vektor přímé, nebo reciproké mřížky, popřípadě rovina reciproké mřížky byl(a) ztotožněn(a) s významnou osou nebo rovinou komůrky. Toho je nutné dosáhnout mechanicky, pomocí naklápění kolébek 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, štěpností, nebo optickými vlastnostmi. U difrakto-
metru nic takového není třeba, orientace krystalu vzhledem
k souřadnému 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 důkladnější studium odkazují např. na
podrobný text Helliwela [1] a na monografie týkající se
jednotlivých metod, citované v příslušných kapitolách.

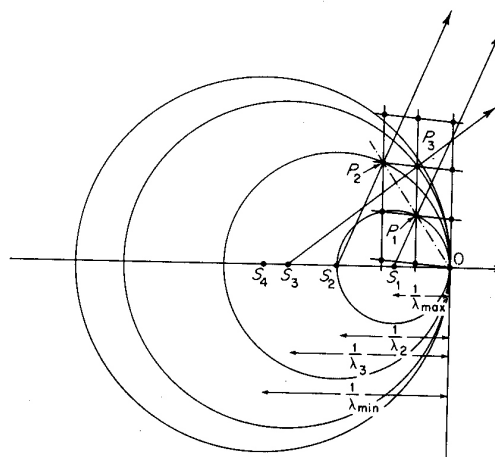
2. Metody se stacionárním krystalem

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, někdy válcovitý film. Při
dané mezivzrostné vzdálenosti a fixovaném krystalu se
difrakce zúčastňuje ta vlnová délka, pro kterou je splněna
Braggova podmínka. Ewaldova konstrukce je na obr. 2 Z
toho mj. vyplývá, že difrakční stopa může být tvořena

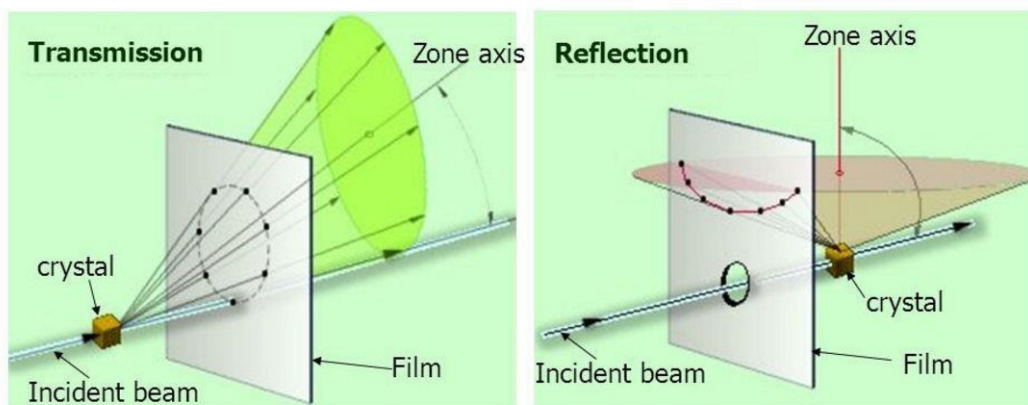


Obrázek 2.

superpozicí stop více řádů. Obraz reciproké mříže je
zkolabovaný do radiusvektorů bodů reciproké mříže a
zkreslený projekcí na plošný (v některých případech i
válcový) film.

Běžně 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 účastní jenom malá část krystalu v místě
dopadu paprsku.

Laueho snímky lze pořídit i na precizní komůrce (viz
níže). Snímek na průchod na běžnou kazetu při nastaveném
nulovém precizním úhlu a vypnutém pohybu komůrky.
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.

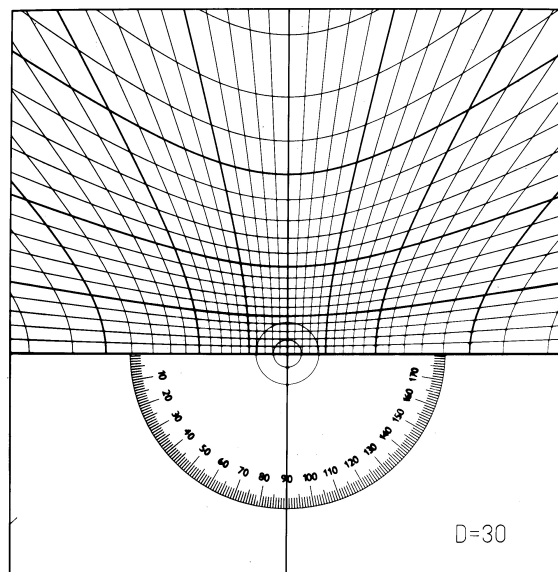


Obrázek 4.

2.1.2 Interpretace snímků

Rovinám reciproké mříže (a tedy příslušným pásmům rovin v přímé mříži) odpovídají difraktované paprsky ležící na plochách Laueho kuželů. Pro obě uspořádání je jeden z těchto kuželů znázorněn na obrázku 3. Praktické uspořádání na průchod je na obr. 4.

Na snímcích se roviny reciproké mříže jeví jako girlandy difrakčních stop ve tvaru kuželoseček – elips na snímcích na průchod (viz ukázky snímků na obr. 5) a hyperbol na snímcích na odraz. Ve speciálním případě, kdy je rovina reciproké mříže rovnoběžná s primárním paprskem (a tedy kolmá k rovině filmu) degeneruje Laueho kužel na rovinou plochu, jejíž projekcí je girlanda ve tvaru přímky. Difrakční stopy odpovídající význačným bodům reciproké mříže nacházíme v průsečících 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 čáru, jeví se taková difrakční stopa – popřípadě,



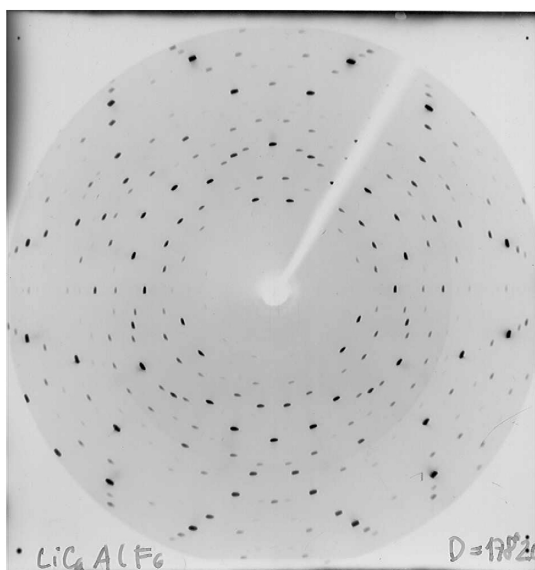
Obrázek 6.

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

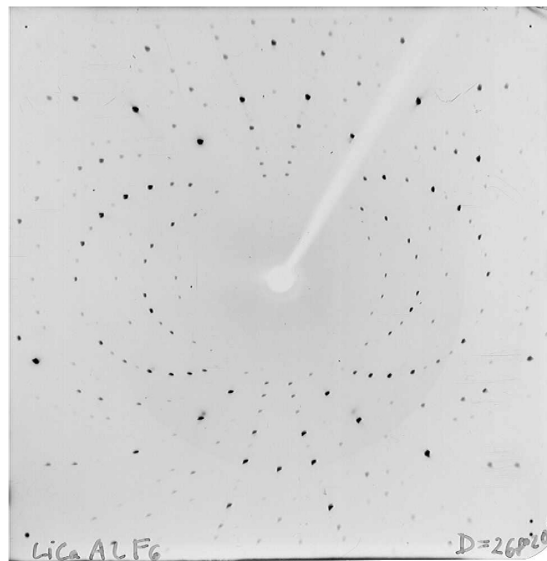
Jednotlivé roviny reciproké mříže jsou zkolabovány do girland, které jsou až na zmíněné speciální případy zakřivené. Obraz reciproké mříže je proto jak zkolabovaný, tak zkreslený.

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

Greningerovu síť tvoří dva systémy hyperbol. Podle pravolevých hyperbol určujeme odklon osy pásma (přímého vektoru) od roviny filmu, respektive odklon roviny reciproké mříže od primárního paprsku. Pro normali-

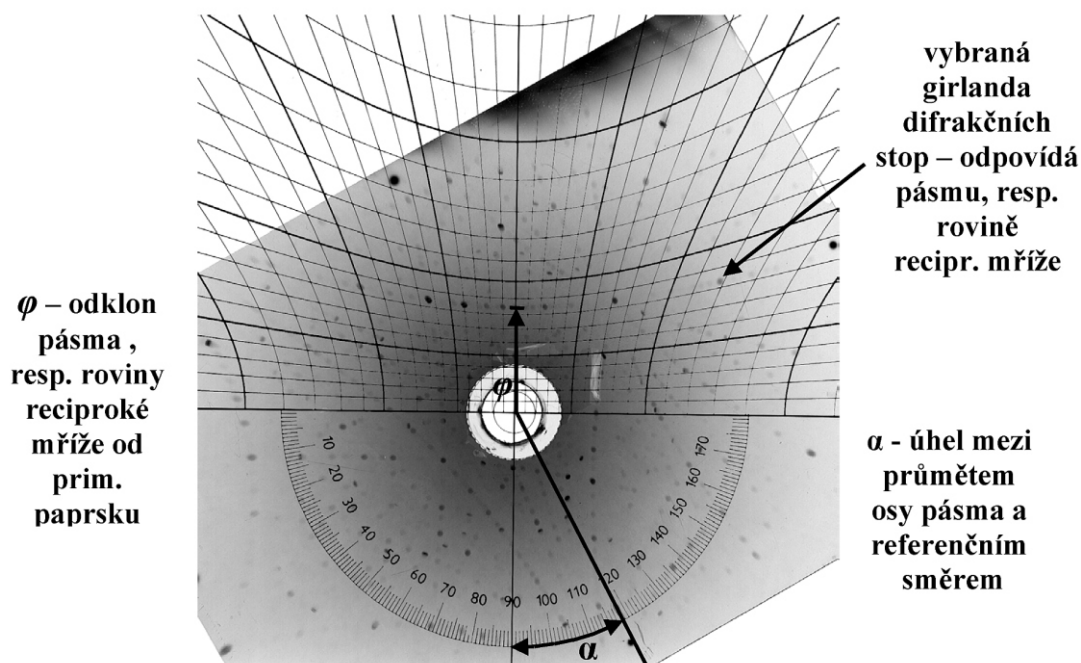


LiCaAlF₆, trigonální krystal, trojčetná osa kolmá k rovině snímku



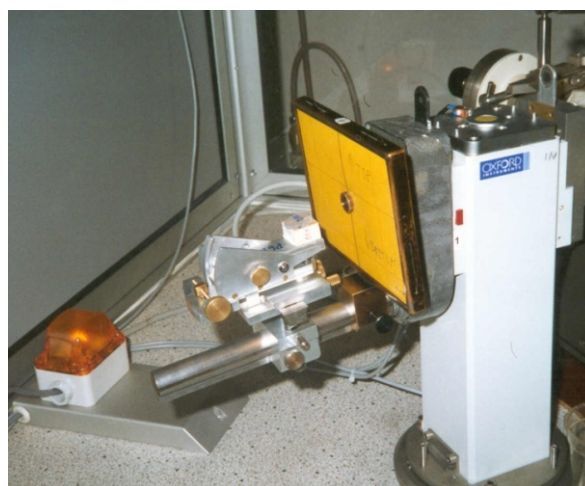
LiCaAlF₆, trigonální krystal, trojčetná osa rovnoběžná s rovinou snímku (svíslá)

Obrázek 5.



Obrázek 7.

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

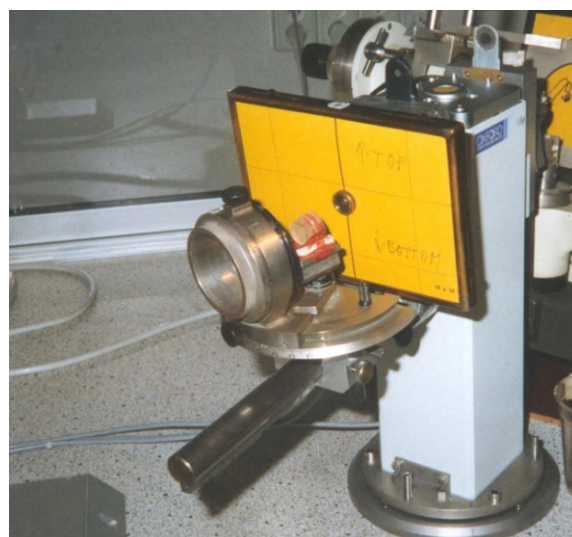


Obrázek 8.

2.1.3 Orientace krystalů pomocí Laueho metody na odraz

Laueho metoda na odraz se používá pro orientaci monokrystalů za účelem zhotovení orientovaných vzorků vhodných tvarů (destiček, hranolků, prismatic) potřebných pro různá 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 přenosný na pilu pro provedení orientovaných řezů. Držáky bývají obvykle konstruovány a vyráběny individuálně podle potřeb pracovišť a není výjimkou používání několika typů držáků na stejném pracovišti. Vesměs se používají držáky s geometrií podobnou goniometrické hlavičce, držáky s omezeným naklápěním a otáčením (obr. 8), nebo se dvěma Eulerovskými kruhy - úplným a neúplným (obr. 9).

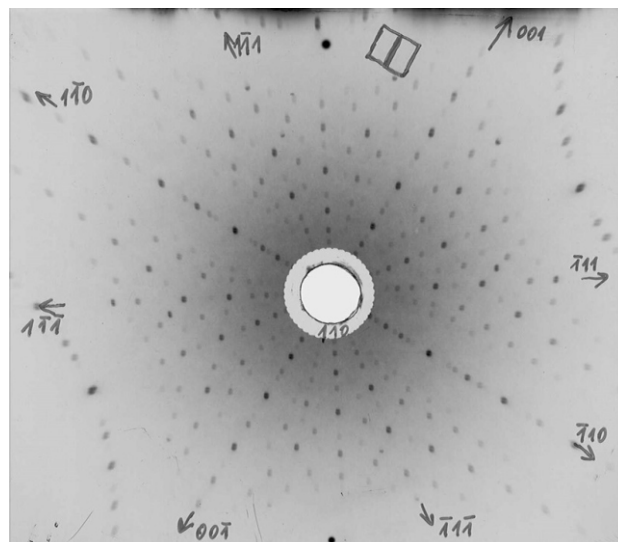
Postup orientace je následující: Upevníme krystal na držák, zpravidla natmelením, a zhotovíme zkušební snímek. V příznivém případě nalezneme difrakční stopu odpovídající některému význačnému směru. Jinak musíme



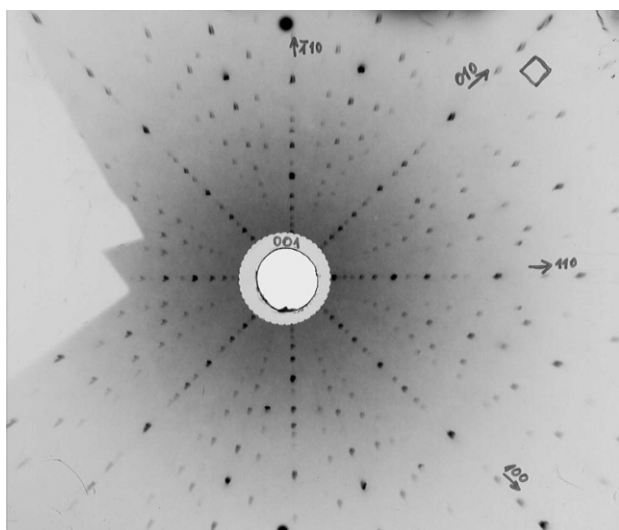
Obrázek 9.



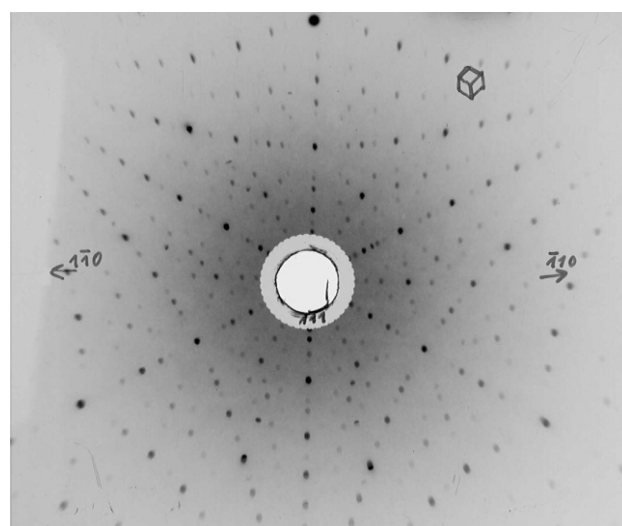
Obrázek 10.



Obrázek 12.



Obrázek 11.



Obrázek 13.

krystal zkusmo přelepit, v případě nutnosti i opakovaně. V praxi lze často pro předběžnou orientaci využít i další vlastnosti krystalu - morfologii, štěpnost, optickou anizotropii. Pomocí Greningerovy sítě určíme odchylku vytipované difrakční stopy od středu snímku – otvoru pro kolimátor a spočítáme, o kolik je třeba otočit kruhy nebo kolébky držáku. Ukázka dosud neorientovaného snímku s vyznačenými 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.

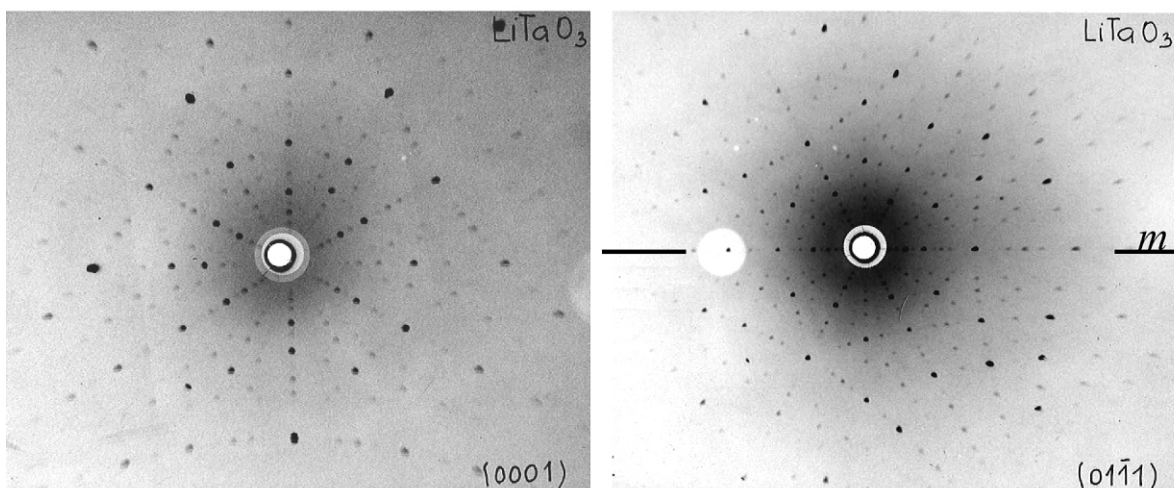
Pro zhotovení Laueho snímků používáme standartní nebo na míru zhotovené ploché kazety přizpůsobené příslušným nosičům – u nás univerzálním držákům Chirana. V zahraničí byly používány kazety Polaroid, které lze kolimátorem prostě a jednoduše propíchnout.

Ukázky lauegramů na odraz kubického krystalu LiBaF_3 jsou na obr. 11, 12, 13 (dle čtyřčetné, 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 některý význačný krystalografický směr (reciproký vektor) je paralelní s primárním paprskem, má difrakční obraz odpovídající symetrii, například dvojčetnou, trojčetnou, čtyřčetnou. Této symetrii je podřízeno rozložení girland i distribuce intenzit difrakčních stop.

Pro správné určení symetrie je třeba, aby byl krystal co nejpřesněji orientován. V praxi totiž můžeme poměrně často narazit na pseudosymetrii. S ní musíme počítat u krystalů, 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 nejtěsnějším směstnáním. Rhomboedrickou deformací kubické buňky zmizí tři ze čtyř 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 zaměnit 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 původních tří, které se protínaly v trojčetné ose (viz obr. 14). V takové struktuře lze rovněž nalézt tři zmizelé čtyřčetné osy, ale žádnou skutečně 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 zmizelou čtyřčetnou 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.

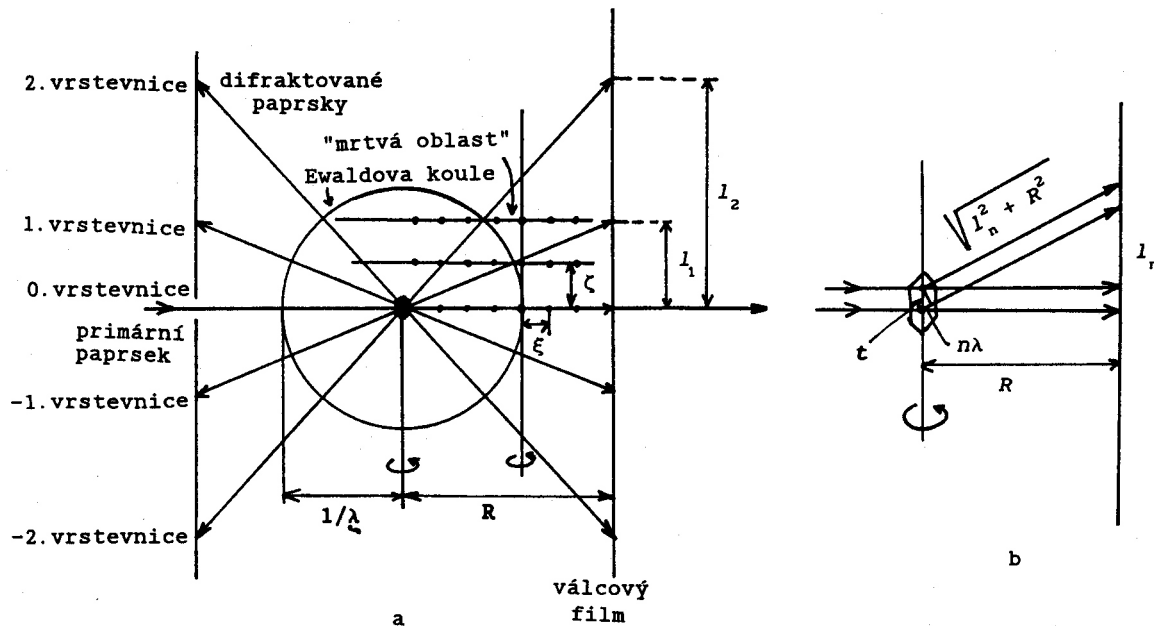
3.1 Metoda oscilační a rotační

3.1.1 Geometrie, interpretace

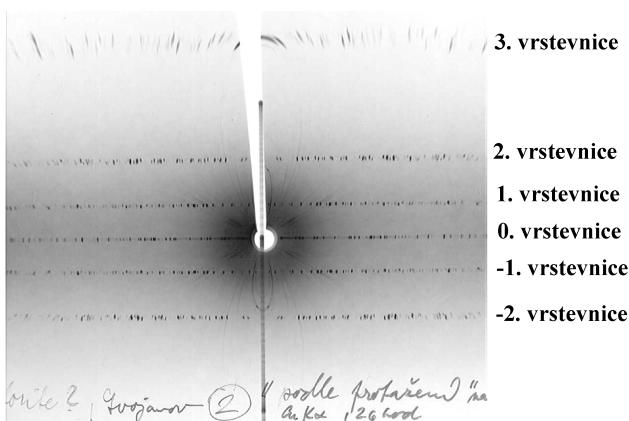
Krystal je upevněn na goniometrické hlavičce v ose válcové kazety a vykonává rotační pohyb kolem osy hlavičky. Na krystal dopadá ve směru kolmém k ose hlavičky kolimátorem vymezený paprsek monochromatizovaného (filtrovaného) záření. Pokud krystal pouze osciluje ve vymezeném úhlovém oboru, jedná se o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

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

Obraz reciproké mříže na rotačním snímku je *zkreslený*, protože souřadnice difrakčních stop nejsou lineární funkcí souřadnic bodů reciproké mříže, a *zkolabovaný*, protože jde o projekci trojrozměrné mříže na dvojrozměrný film. Z Ewaldovy konstrukce dále vyplývá, že u nenulových



Obrázek 16.



Obrázek 17.



Obrázek 18.

rovin reciproké mříže existuje jistá „mrtvá“ oblast, nepřístupná pro difrakci.

Důležitým údajem který lze z rotačního snímku vypočítat, je délka přímého vektoru, podle kterého je krystal rotován. Je-li krystal najustován podle některého vektoru základní buňky, určíme tím příslušný mřížkový parametr. Délku přímého vektoru určíme podle vzorečku:

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

kde t je hledaná délka vektoru (mřížková translace), l_n je kolmá vzdálenost n -té vrstevnice od nulté, R je poloměr kazety a λ je vlnová délka použitého záření (viz obr. 16b).

Pro popis reciproké mříže pro tyto a následující metody je účelné zavést popis pomocí válcových souřadnic (R, θ, z) , a (l_n, ϕ, t) v reciprokém prostoru. l_n je délka průmětu radiusvektoru bodu reciproké mříže do roviny kolmé k ose otáčení. θ je úhel, který tento průmět svírá se zvoleným referenčním vektorem ležícím v nulté rovině reciproké mříže. ϕ je kolmá vzdálenost bodu reciproké mříže od nulté roviny. Hodnoty R a λ lze vyjádřit buď v absolutních jednotkách

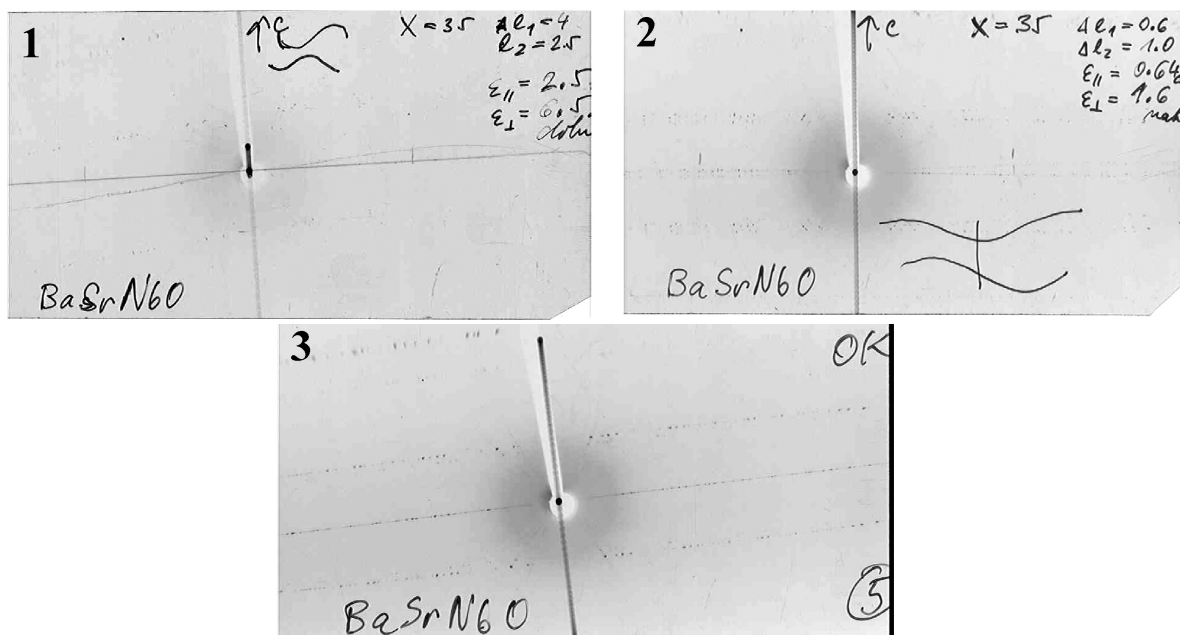
(\AA^{-1}), nebo jako bezrozměrné veličiny. Při studiu literatury je třeba dávat pozor, jakého způsobu autor používá.

Z předešlého vyplývá, že $t = n/\lambda$ (v absolutních jednotkách). Souřadnici (l_n, ϕ) (pro nultou vrstevnici) určíme z modifikované Braggovy rovnice jako $l_n = (2 \sin \theta) / \lambda$. Pro hrubý odečet slouží Bernalova síť, uveřejněná např. v [6,7]. Nelze však určit souřadnici (l_n, ϕ) , protože chybí informace, při kterém úhlovém natočení krystalu došlo k difrakci.

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

3.1.2 Justace

Pro justování krystalů pro metodu rotační a Weissenbergovu se používá postup podle Umanského [10]. Krystal je nalepen na goniometrickou hlavičku, zcentrován a nahrubo zjustován. Potom je pořízen oscilační snímek (nefiltrovaným zářením) tak, aby jedna kolébka hlavičky byla přibližně rovnoběžná s paprskem a druhá k němu kolmá. Je vhodné vyznačit na snímku referenční čáru (např. naexponováním stopy primáru při posuvu vozíčku s kazetou).



Obrázek 19.

Je-li odchylka velká (zpravidla na počátku justační procedury) pořídíme oscilační snímek pouze v dané poloze. Je-li odchylka malá, exponujeme snímek dvakrát, ve dvou polohách otočených o 180° s různě dlouhými expozicemi (2 až 3). Výsledkem je zdeformovaný oscilační snímek, na kterém jsou vrstevnice zkriveny, popřípadě dvojexpozice takového snímku (obr. 19). Odečteme, ve vzdálenostech x cca 35 mm od středu snímku, odchylky l_1 a l_2 deformované nulté vrstevnice od "ideální polohy vrstevnice". Je-li odchylka malá, určíme tyto hodnoty jako polovinu vzdálenosti slabě a silně exponované vrstevnice. Při velké odchylce, kdy je vhodné exponovat pouze v jedné poloze, odměříme hodnoty l_1 a l_2 od kolmice k referenční čáře, vedené středem snímku. Střed snímku určíme buď jako bod, do kterého směřují difúzní pásy od difrakčních stop, anebo si jej označíme naexponováním stopy primáru při stojící kazetě. V krajním případě lze "ideální polohu vrstevnice" určit zkusmo. Příslušné úhlové opravy \parallel a pro rovnoběžnou, respektive kolmou kolébku (míněný směr, kterým se kolébka posouvá) činí (ve stupních):

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

$$= (l_1 \pm l_2) (180/4 R \sin 2) \quad (3)$$

kde R je poloměr kazety a Braggův úhel, který určíme jako $x/2R$. Znaménka + nebo - dosadíme do (2) a (3) podle toho, která složka rozjustování převažuje. Smysl korekce určíme tak, aby posun kolébky "srovnal" zkrivenou nultou vrstevnici. Po provedení příslušné korekce celý postup opakujeme, v případě nutnosti i vícekrát, dokud se vrstevnice exponované v obrácených polohách dokonale nepřekrývají.

Podrobně je justační postup popsán například v [9]. Je účelné si pro danou komůrku tabelovat funkce $(180/4 R \sin^2)$ a $(180/4 R \sin 2)$ pro poloměr používané komůrky. Příslušnými hodnotami těchto funkcí vynáso-

bíme $l_1 + l_2$ a $l_1 - l_2$ a dostaneme příslušné hodnoty korekcí.

Další pomůckou používanou pro justáž krystalů je Kulpeho "Kristalljustiergerat" neboli "Kulpeho kouzelná lampa" [11, 12]. Oscilační snímek se omotá kolem skleněného válečku, uvnitř kterého je světelný zdroj a stínící clonka, která vymezuje rozhraní světlo-stín, které je nutno stavěcími šrouby ztotožnit s deformovanou nultou vrstevnicí. Jakmile se to podaří, lze na stavěcích šroubech odečíst hodnoty korekcí.

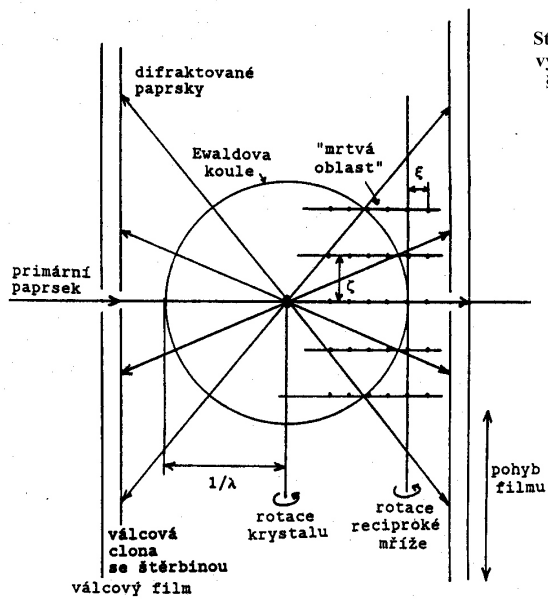
3.2 Weissenbergova metoda

3.2.1 Geometrie metody

Tato metoda patří mezi metody s pohyblivým krystalem i filmem. Účelem pohybu filmu je odlišení difrakčních stop, pro které nastala podmínka pro difrakci v různém čase a při různých hodnotě otočení krystalu. Krystal je upevněn na goniometrické hlavičce v ose válcové kazety, která pojíždí na vozíku ve směru osy hlavičky tak, že rotace krystalu je mechanicky spřažena s pohybem vozíku. Pomocí válcových clon vymezujících štěrbinu je vymezena jedna vrstevnice, viz Ewaldova konstrukce na obr. 20. Weissenbergův goniometr je zobrazen na obr. 21 (odkrytý), a na obr. 22 s nasazenou kazetou a stínícími válcovými clonami.

Difrakční stopy náležející vybrané vrstevnici jsou rozprostřeny po celé ploše filmu. Obraz reciproké mříže je nezkolabovaný, ale zkreslený. Jelikož reciproká mříž je útvar trojrozměrný a Weissenbergův snímek dvojrozměrný, můžeme na jednom snímku zobrazit pouze jeden řez reciprokou mříží. Proto je třeba zpravidla nutno pořídít snímeků více.

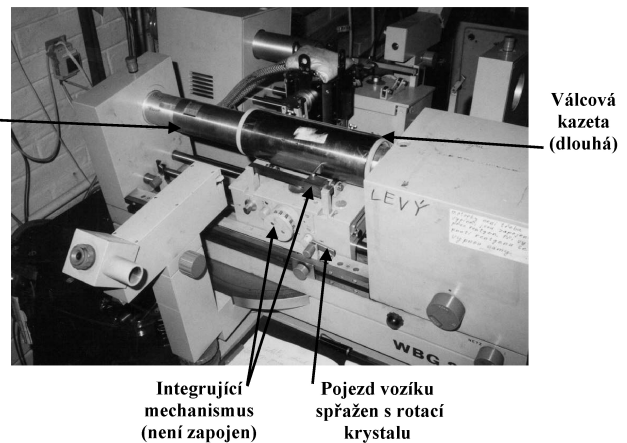
Zkreslení je způsobeno růzností pohybu krystalu (rotace) a filmu (posun). Snímek nulté vrstevnice pořizujeme v kolmém uspořádání jako při rotační metodě, to jest s primárním paprskem dopadajícím kolmo k ose rotace krystalu. U vyšších vrstevnic ale vzniká "mrtvá" oblast



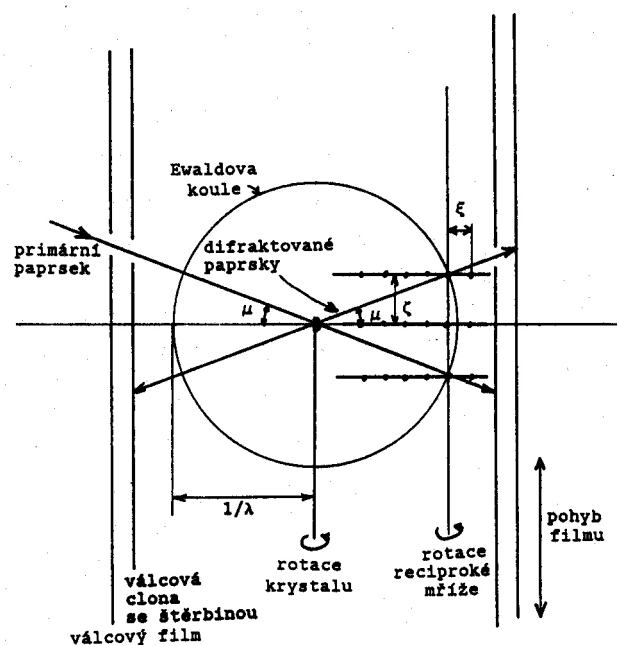
Obrázek 20.



Obrázek 21.



Obrázek 22.



Obrázek 23.

kolem průmětu počátku do roviny reciproké mříže (srv. obr. 16 a 20).

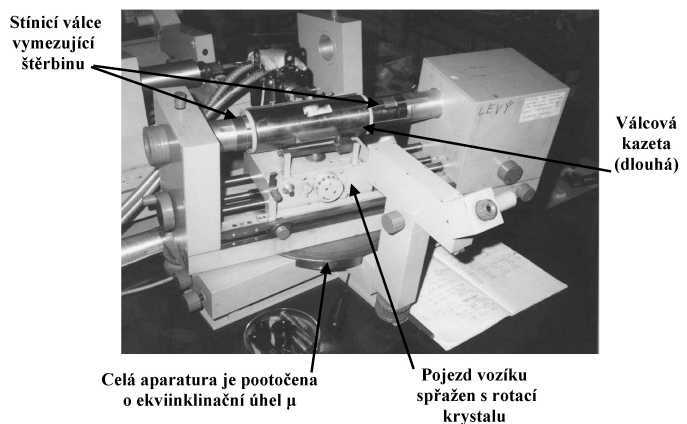
Mrtvou oblast lze snadno odstranit použitím ekviinklačního uspořádání viz obr. 23 (Ewaldova konstrukce) a obr. 24 (reálné uspořádání). Celým přístrojem pootočíme tak, aby primární paprsek svíral s rovinou reciproké mříže stejný úhel jako difraktované paprsky. Pro n -tou vrstevnici spočítáme úhel μ ze vztahu:

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

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

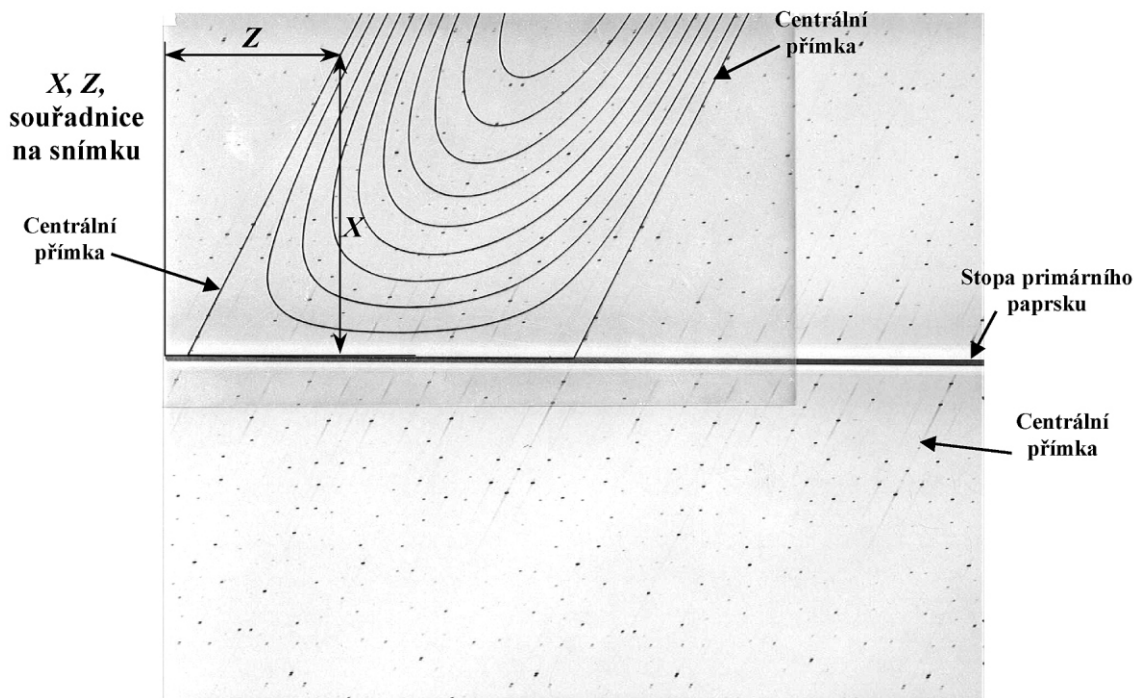
$$s = R_s \operatorname{tg} \mu$$

kde R_s je poloměr stínícího válce. Weissenbergovy goniometry jsou uspořádány tak, že toto pootočení umožňují.



Obrázek 24.

Ekviinklačním uspořádáním nejen eliminujeme mrtvou oblast, ale odstraníme další nepříjemné 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 můžeme proložit difrakčními stopami. Přímky procházející počátkem, resp. (u ekvivalentních snímků vyšších vrstevnic) průmětem počátku do vrstevnice se jeví na Weissenbergově snímku jako šikmé přímky, které nazýváme přímkami 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 sí bodů vyšší vrstevnice posunuta vůči nulté, například u soustavy triklinické nebo u monoklinické (zde s výjimkou krystalu rotovaného dle dvojčetné osy). Na Weissenbergově snímku konvenčně zavádíme dvě souřadnice X a Z . Souřadnice Z je rovnoběžná se směrem posuvu a její počátek volíme na levém okraji snímku (křivky tvaru U se kloní doprava). Souřadnice X je k ní kolmá a její počátek leží na myšlené pravolevé ose (v praxi jej musíme určit jako průměr z X -ových souřadnic několika dvojic symetricky ekvivalentních stop na protilehlých polovinách snímku). Nejpohodlněji určíme tyto souřadnice pomocí komparátoru s posuvným stolečkem se dvěma posuny na sebe kolmými. Pro usnadnění proměrování je vhodné naexponovat stopu primárního paprsku. Nelze ji sice brát jako počátek souřadnice X , ale poslouží k správnému usazení snímku do komparátoru. Zavedme si dvě konstanty C_1 a C_2 , které přepočítávají souřadnice X na úhel α a Z na souřadnici z . Pro poloměr kazety 28.6 mm a sprážení posuvu s rotací $2^\circ/\text{mm}$ platí $C_1 = C_2 = 2$. Pro výpočet difrakčního úhlu a válcových souřadnic bodů reciproké mříže platí následující vztahy:

$$2z = C_1 X \quad (6)$$

$$= (\sin \cos \alpha) / (2 \lambda) \quad (7)$$

$$= C_2 Z - \alpha \quad (8)$$

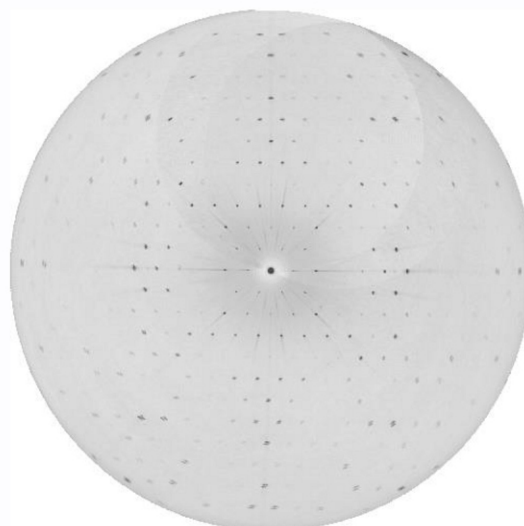
$$= (2 \sin \alpha) / \lambda \quad (9)$$

Je evidentní, že souřadnice α je konstantní pro celou rovinu reciproké mříže. Všimněme si dále, že volba souřadnice α je odvislá od volby počátku souřadnice Z na snímku. Souřadnice α reprezentuje délku reciprokého vektoru. Ze souřadnic difrakčních stop na centrálních přímkách odpovídajících základním směrům můžeme, je-li splněna podmínka rovnoběžnosti přímého a reciprokého vektoru, spočítat příslušný mřížkový parametr jako $1/(n \lambda)$, kde n je řád difrakce. Z rozdílu souřadnic stop na centrálních přímkách, odpovídajícím význačným směrům určíme reciprokový úhel. Nejsou-li vyšší vrstevnice vůči nulté posunuty, určíme i přímý úhel jako doplněk úhlu reciprokého do 180° .

Weissenbergova metoda v kombinaci s rotační měla 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 rotační metodu. Zpravidla byl pořizován rotační snímek a serie Weissenbergových snímků při jednom najustování.

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 jest snímek rektifikovat. Poměrně primitivním způsobem se o toto pokusil Hybler et al. [14]. V poslední době


Původní Weissenbergův snímek

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

Obrázek 26.

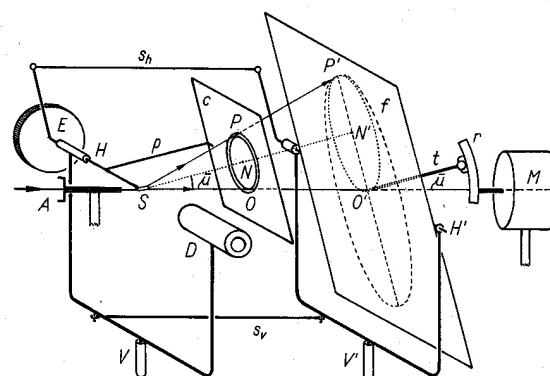
vytvořil Weber [15] program dwb99 pro rektifikaci Weissenbergova snímku sejmutého scannerem a uloženém do počítače ve vhodném grafickém formátu (např. tiff). Na obrázku 26 můžeme porovnat původní a rektifikovaný snímek. Výsledek je velmi podobný precesním snímkům. Program bohužel nebyl dosud doveden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

3.3 Precesní metoda

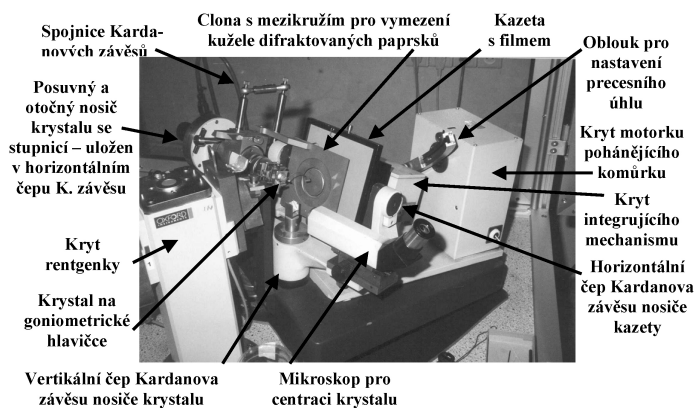
3.3.1 Popis metody

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

Krystal je upevněn na goniometrické hlavici ve středu Kardanova závěsu. Tento je spojovacími elementy spřažen s dalším Kardanovým závěsem, který nese plochou kazetu s filmem. (viz schéma na obr. 27). Vzdálenost M mezi středy Kardanových závěsů nazýváme přístrojovou konstantou precesní komůrky. Nosič kazety je z opačné strany spojen s čepem, který zapadá do ložiska které je pevnou částí elementu. Ten je možné posouvat v drážce půloblouku pevně spojeného s hnacím hřídelem a tím nastavit a aretačním šroubem zafixovat precesní úhel. Se závěsem filmu je pevně spojen držák nesoucí kovovou clonku s mezikružím pro vymezení difraktovaných paprsků náležejících jedné rovině reciproké mříže. Motorek otáčí půlobloukem, který nutí krystal i film vykonávat precesní pohyb. Goniometrická hlavička je nasazena na otočném držáku se stupnicí. Držák umožňuje jednak justaci (viz dále) a jednak nastavení libovolné

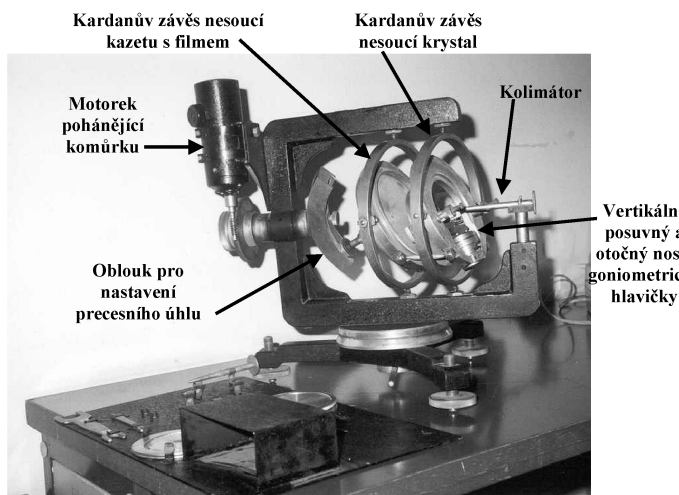


Obrázek 27.



Obrázek 28.

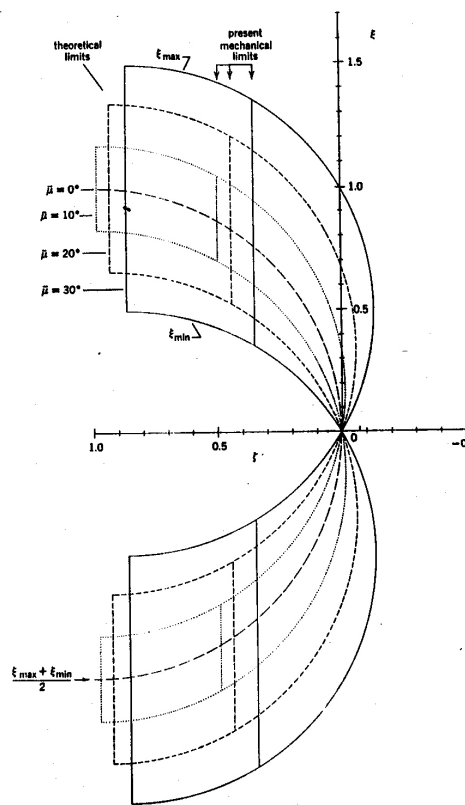
(nulté) roviny reciproké mříže rovnoběžné s osou hlavičky do polohy pro snímkování. Na obrázku 28 je klasické uspořádání dle Buergera [16] s vodorovnou osou hlavičky.



Obrázek 29.

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

Pro registraci nulté roviny reciproké mříže 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 . Souřadnice má stejný význam jako v předešlé 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 γ (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).

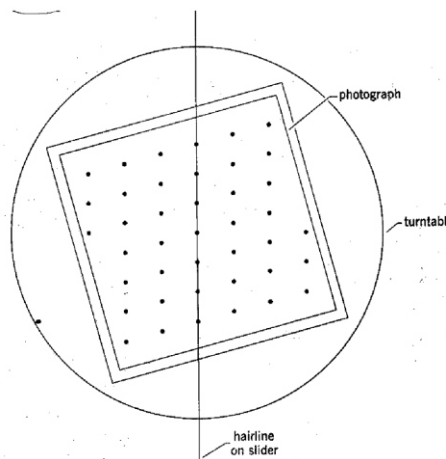
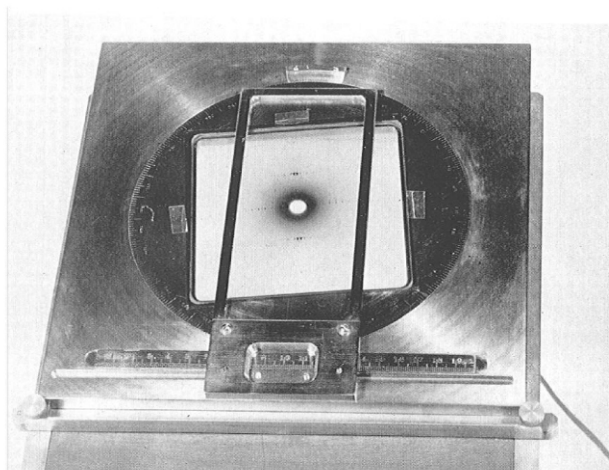


Obrázek 30.

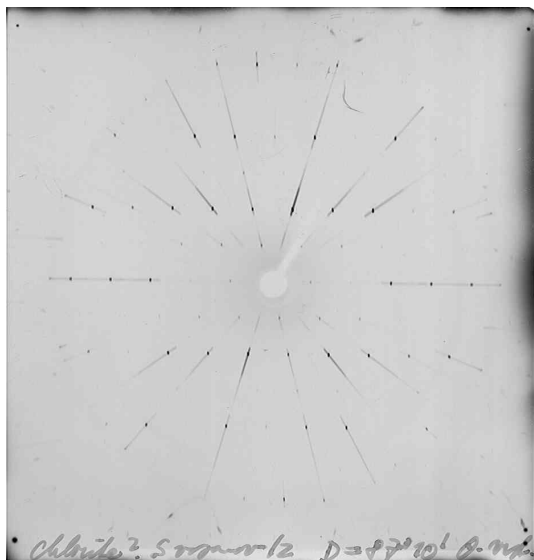
3.3.2 Interpretace precesních snímků

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

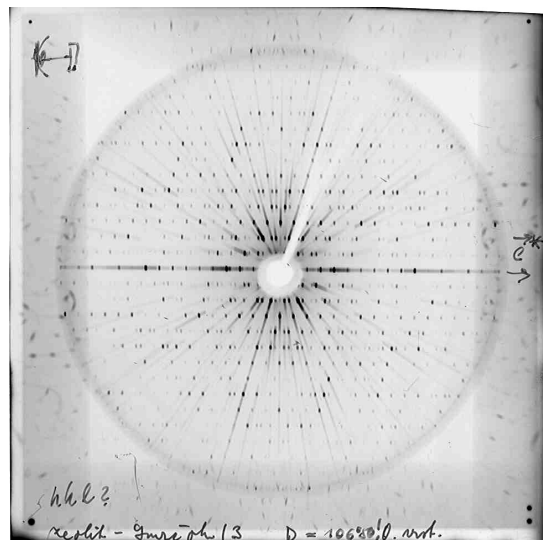
$$x = x' / (M) \tag{10}$$



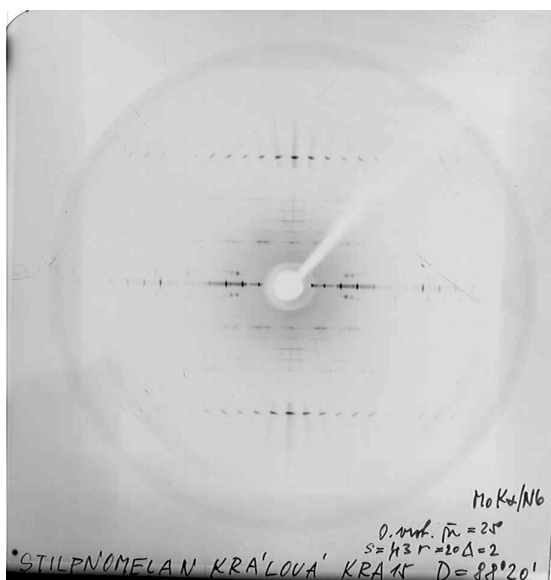
Obrázek 31.



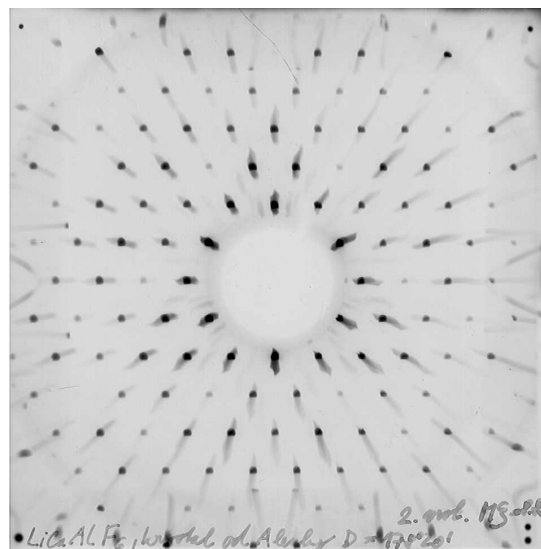
Obrázek 32.



Obrázek 33.



Obrázek 34.



Obrázek 35.

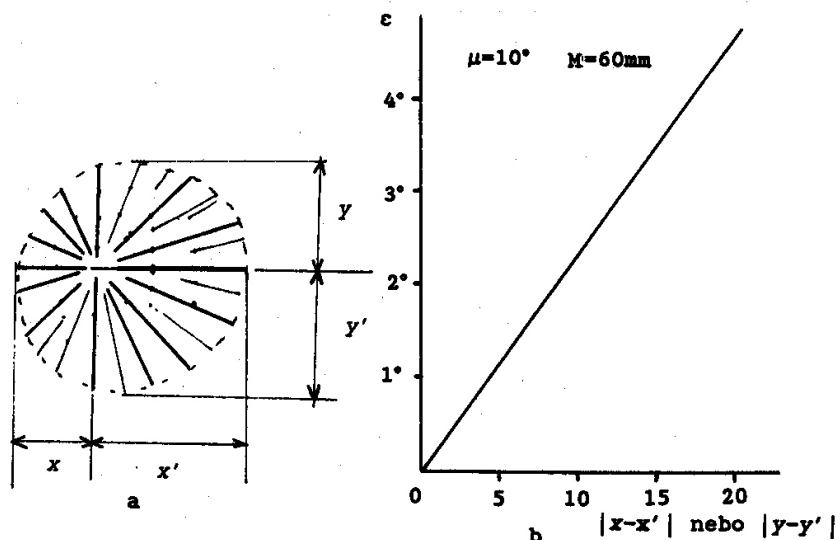
kde x je vzdálenost střed snímku-difrakční stopa. Souřadnici prostě odměříme úhloměrem na snímku. Vztah (10) používá absolutní jednotky (\AA^{-1}), pro bezrozměrné platí $= x / M$. V praxi se pro proměřování precesních snímků používá zvláštní otočný stoleček s kulatým okénkem, úhlovou stupnicí a skleněnou destičkou s rýskou, připevněnou na posuvném měřítku. Snímek nalepíme na skleněné okénko a prosvětíme zespoda. Pomocí rýsky odměřujeme kolmé vzdálenosti řad difrakčních stop. Na úhlové stupnici odečteme úhlové polohy řad 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 dvojčetné ose), lze určit příslušný přímý mřížkový 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 dvojčatění a orientovaných srůstů.

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

tal, tzv. obversně-reversní dvojče), 34 (částečně neuspořádaný krystal), 35 (LiCaAlF_6 , kubický krystal, dle čtyřčetné osy, snímek druhé vrstevnice s „mrtvou“ oblastí kolem počátku).

3.3.3 Justace a interpretace orientačních snímků

Zde je popsán zjednodušený, avšak v praxi vyhovující justační postup. Je potřebné aby byl krystal přibližně orientován tak, aby rovina reciproké mříže, kterou chceme studovat byla přibližně rovnoběžná s jednou kolébkou goniometrické hlavičky. Nastavíme malý precesní úhel ($\sim 10-12^\circ$) 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 středu snímku do kraje oblasti, na které jsou ostře zakončeny (viz obr. 36). V pásích jsou patrné difrakční stopy čar K i K' . Krystal je správně najustován, když je tato oblast přesně kruhová a všechny paprsky končí ve stejné vzdálenosti od středu. Čím více je krystal rozjustován, tím více je tato oblast excentrická a deformovaná do tvaru srdíčka.



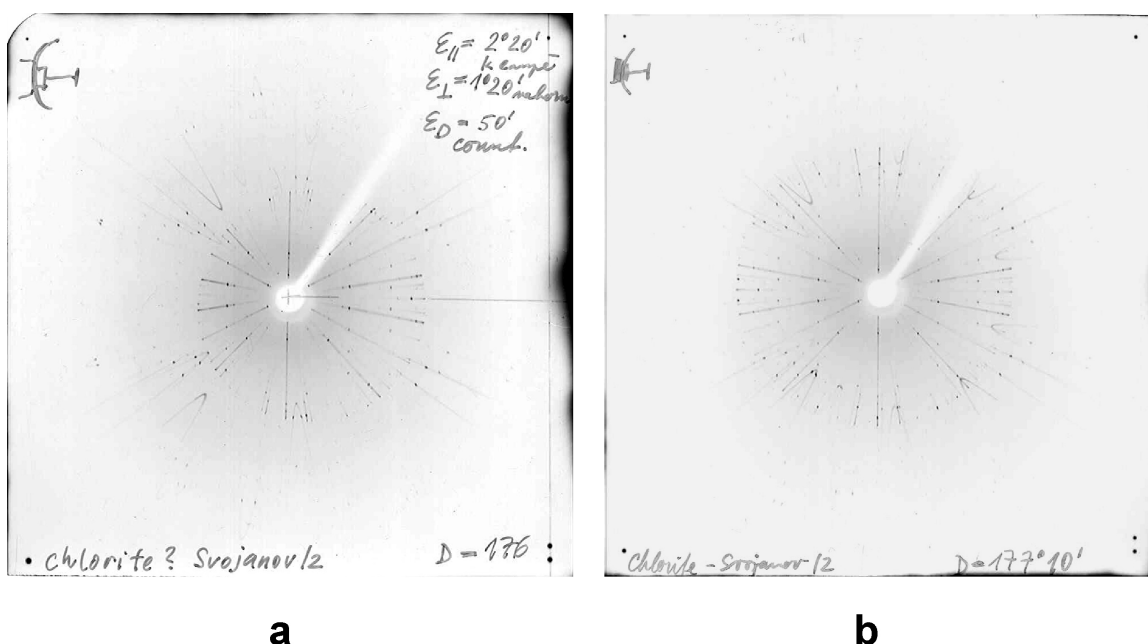
Obrázek 36.

Pro stanovení opravy je nutno nalézt tři 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 reciproké mřížky byla rovnoběžná s filmem a tudíž byla kruhová oblast na justačním snímku přesně zcentrována. Třetí korekce slouží k tomu, abychom význačný vektor reciproké mřížky dostali do osy hlavičky a umožnili snímkování dalších rovin reciproké mřížky po patřičném otočení hlavičky kolem tohoto vektoru, bez nutnosti dalšího dojustování.

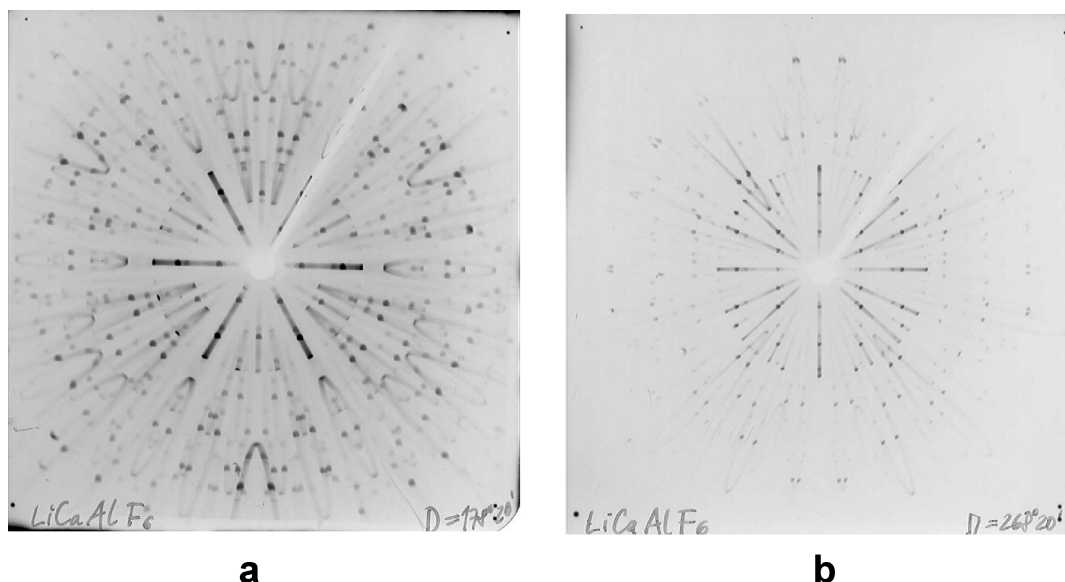
Další postup je ne zcela korektním zjednodušením postupu dle Buergera, který však v běžné praxi postačí. Změřme vzdálenosti x, x' a y, y' podle obr. 36a, a spočteme hodnoty $x-x'$ a $y-y'$. Úhlové korekce odečteme z grafu na obr. 36b pro daný úhel. Pro uspořádání dle Buergera určíme // z $x-x'$, D z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

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

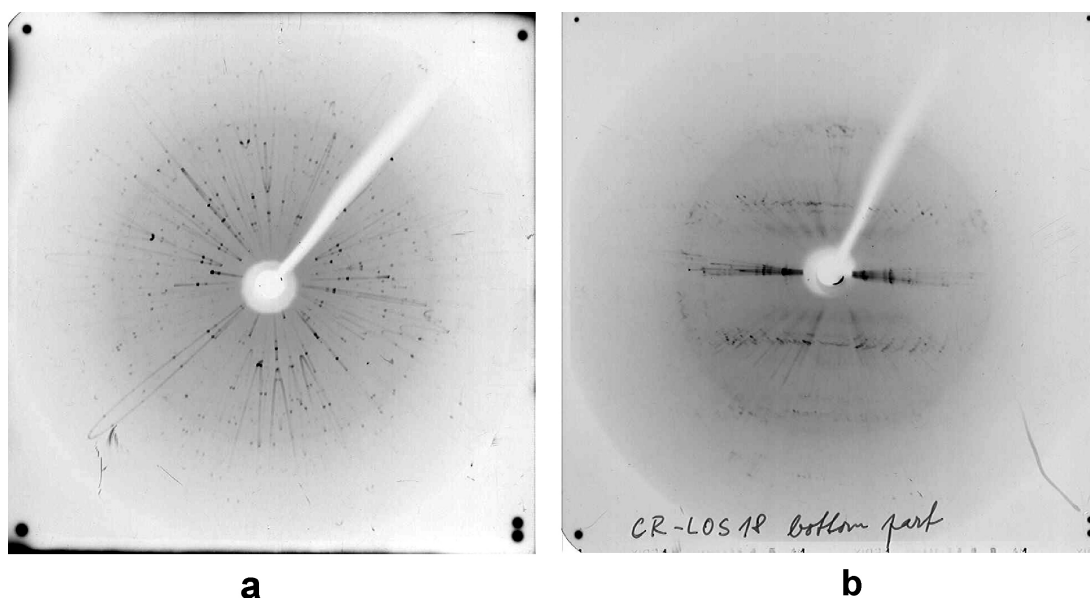
Všimněme si ještě některých vlastností justačních snímků. Kromě kruhové oblasti odpovídající nulté rovině se na snímku mohou vyskytovat (není-li příliš velké) difrakční stopy z vyšších rovin. Zpravidla se vyskytují na



Obrázek 37.



Obrázek 38.



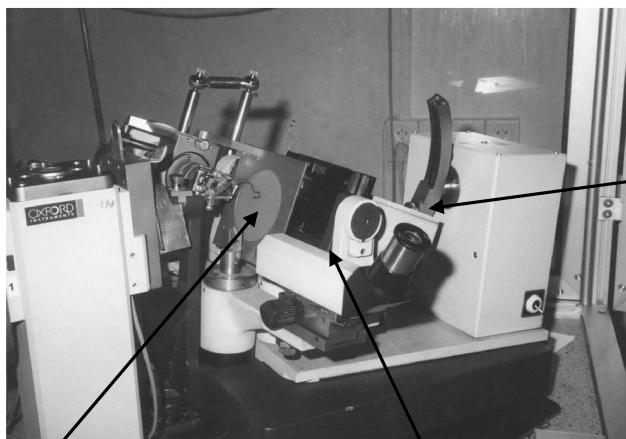
Obrázek 39.

difúzních páslech ve tvaru protáhlých smyček. Jejich rozložení na snímku již zorientovaného krystalu dává informaci o symetrii nenulových rovin reciproké mříže, neovlivněnou, podobně jako u lauegramů a snímků cone-axis, Friedelovým zákonem. Na obr. 38a je justiční snímek kubického krystalu s trojčetnou osou kolmou k rovině filmu, na obr. 38b s dvojčetnou osou kolmou k rovině filmu. Pomocí justičního snímku lze rozpoznat např. hexagonální souměrnost od trigonální, nebo monoklinickou od triklinické.

V některých případech mohou nastat potíže při justaci. Někdy je justiční 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. Někdy pomůže otočit krystal o 90°. Problém může působit i příliš řídká reciproká mřížka, u krystalů s vysokou symetrií, např. 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 umístěné 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 mříže. 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 vně nultého, kroužky uvnitř nultého se vyskytují vzácně, při dostatečně malém . Z rozložení stop na nenulovém kroužku lze usoudit na symetrii příslušné roviny reciproké mříže. 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

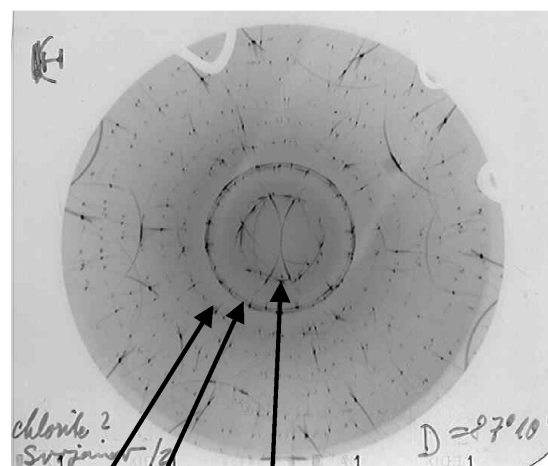
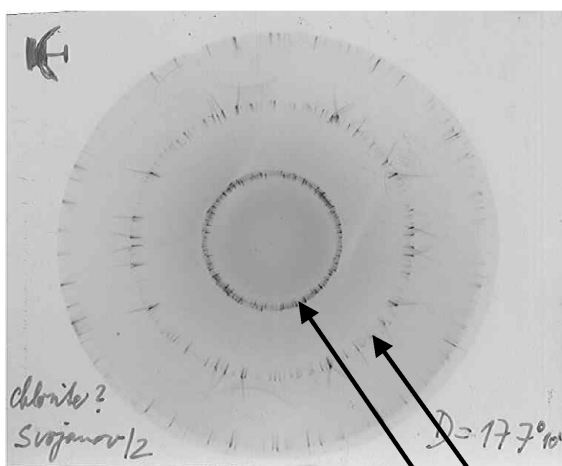
Nastaven přiměřený přesnosti úhel $\mu \approx 20^\circ$

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 souřadnici (v \AA^{-1}) pro n -tou rovinu reciproké mřížky podle vztahu:

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

kde r_n je poloměr n -tého kroužku a s vzdálenost vzorek-film (prakticky se používá $s = 30 \text{ mm}$ při $\mu = 20^\circ$). Připomeňme, že $t = 1/\mu$ je délka přímého vektoru kolmého k soustavě rovin reciproké mřížky, na které máme najustováno. Oproti rotační metodě je výpočet méně přesný – chyba je větší zhruba o jeden řád. Problém činí zejména velmi nepravidelný tvar difrakčních stop. Prakticky se tato metoda používala pro ověření správnosti zvolené buňky – jestli nebyly přehlédnuty vložené vrstevnice, které by vyžadovaly zdvoj- či zvicenasobení některé její hrany.



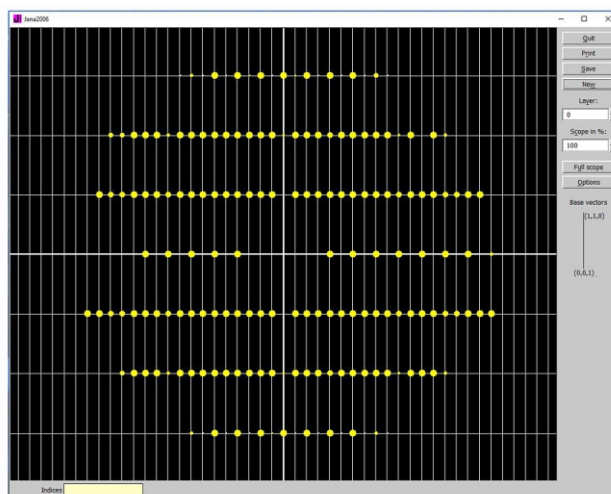
+1. kroužek
Nultý kroužek
-1. kroužek

Obrázek 41.

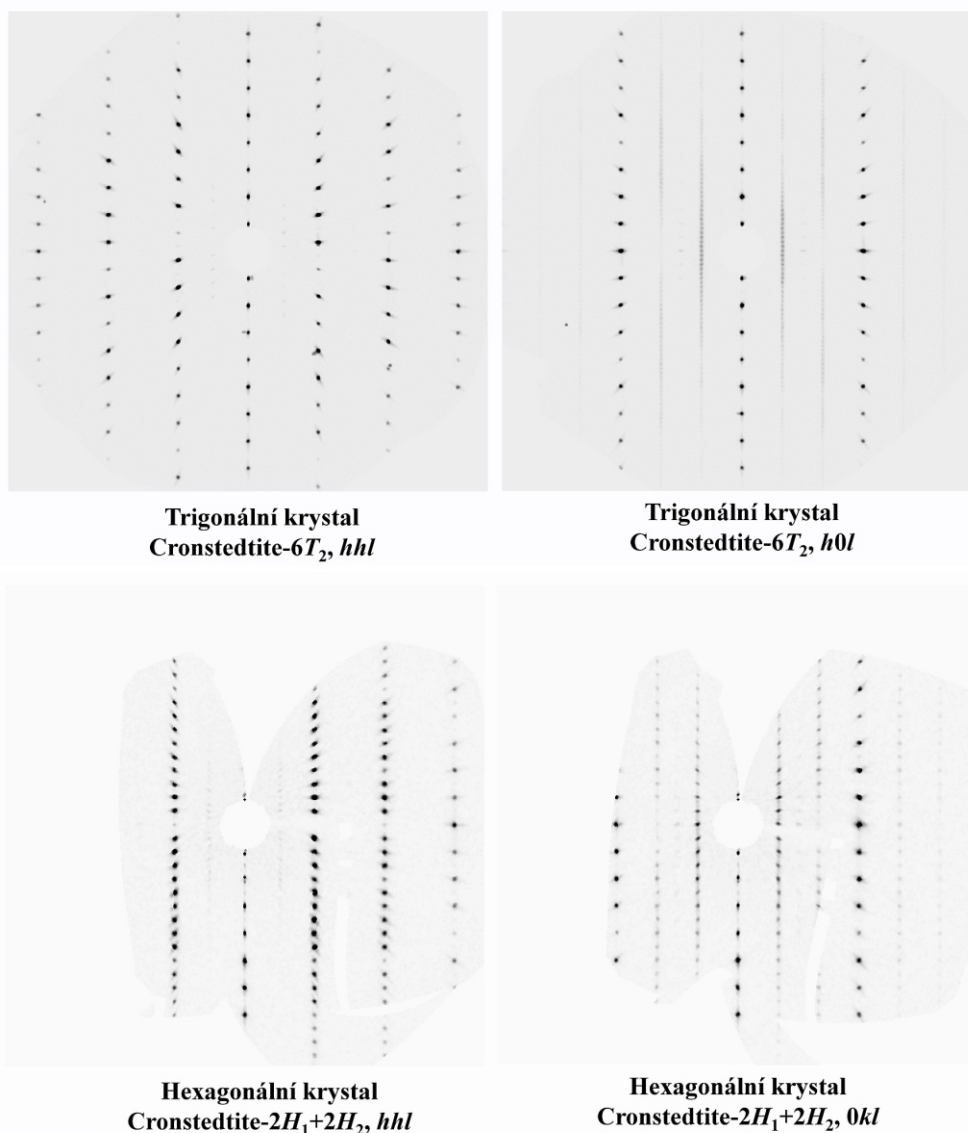
3.3.5 Simulace precesních snímků z difraktometrických dat

Pokrok v difraktometrii a v rozvoji softwaru umožnil vytvořit nezkraslený obraz reciproké 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 difrakcí, kde jsou difrakční stopy znázorněny plnými kroužky jejichž velikost odpovídá intenzitě difrakce. Takto je vybaven mj. soubor programů JANA2006 [20]. Ukázka je na obr. 42.

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



Trigonální krystal
Cronstedtite-2H, hhl
Funkce „Reciprocal lattice viewer“
Obrázek 42.



Obrázek 43.

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

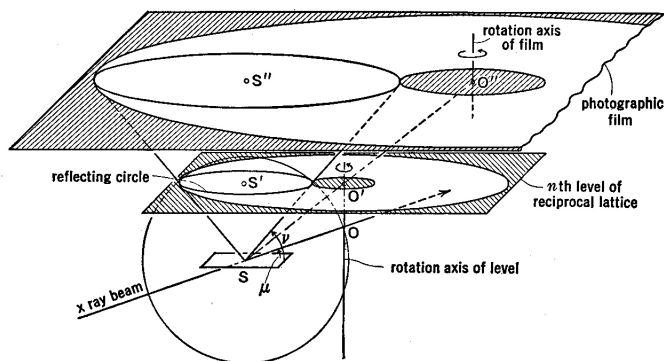
3.4 Ostatní metody: DeJong -Boumanova, Sauterova a Schieboldova

Metoda DeJong-Boumanova představuje druhou možnost registrace nezakresleného obrazu rovin reciproké mříže. Uspořádání je obdobné jako při ekviinklinaci 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 nulté 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-ekviinklinaci. Schéma metody a Ewaldova konstrukce je na obr. 44

Tato metoda, ač jednodušší, je daleko méně rozšířena nežli precesní. 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 precesní a DeJong-Boumanova komůrka, tzv. „Reciprocal lattice explorer“, který vyráběla firma Stoe (obr. 46).

DeJong-Boumanova metoda nemá vlastní justiční postup. Lze ale použít krystal najustovaný na rotační komůrce, nebo – v případě Reciprocal lattice exploreru najustovaný v precesním 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 mříže. Princip Sauterovy metody je následující: krystal se otáčí jako u rotační metody a difraktované paprsky vybrané roviny reciproké mříže vymezené štěrbinou jsou registrovány na plochý film v kruhové kazetě, otáčející se podle osy kolmé k ose otáčení hlavičky (obr. 47a). Metoda trpí zkreslením obrazu reciproké mříže a špatnou dostupností reciprokého prostoru. U Schieboldovy metody se kruhový film otáčel v zakřivené (válcové) ploše koaxiální s osou rotace krystalu, což činilo problémy např. s třením filmu (obr. 47b). Podrobnosti o těchto metodách nalezne čtenář v [6] a [13]. K malému úspěchu Sauterovy metody prý přispěla také skutečnost, že zkreslení obrazu reciproké mříže poněkud připomíná hákový kříž (srv. ukázkou snímku na obr. 48).

3.5 Integrující komůrky

Ve snaze zlepšit kvalitu měřených intenzit získaných pomocí filmových metod byly některé precusní a Weissenbergovy komůrky vybaveny integrujícími mechanismy.

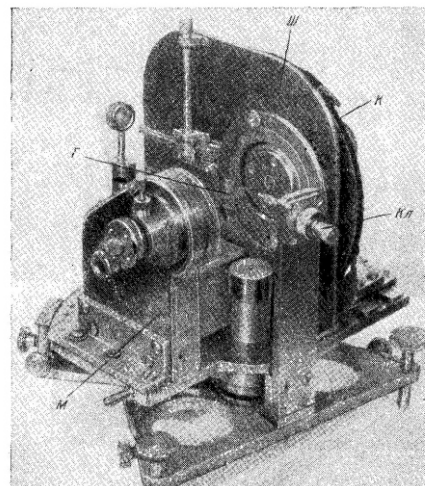


Рис. 236. Камера фотографирования обратной решетки КФОР: К — коллиматор; Г — гониометрическая головка с кристаллом; Ш — ширма; К — кассета; М — мотор

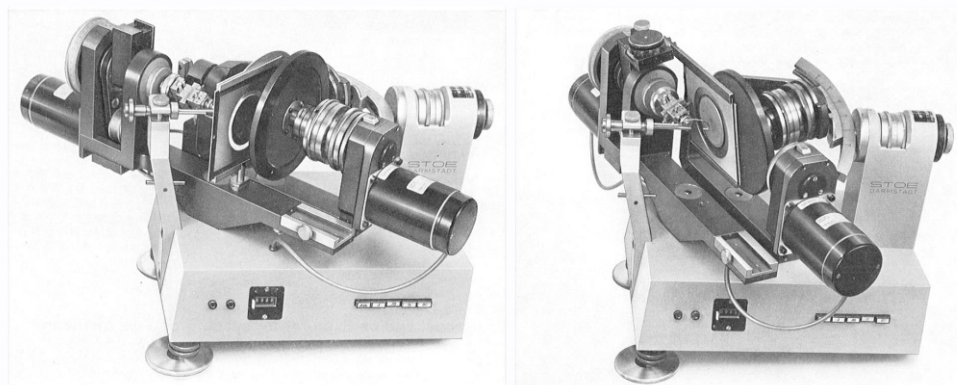
Obrázek 45.

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 integrujícího 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. Ukázka neintegrovaného a integrovaného precusního snímku je na obr. 50.

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

Integrujícím mechanismem byly vybaveny precusní komůrky Enraf-Nonius a Weissenbergův goniometr

Reciprocal lattice explorer firmy Stoe (podle firemní literatury)



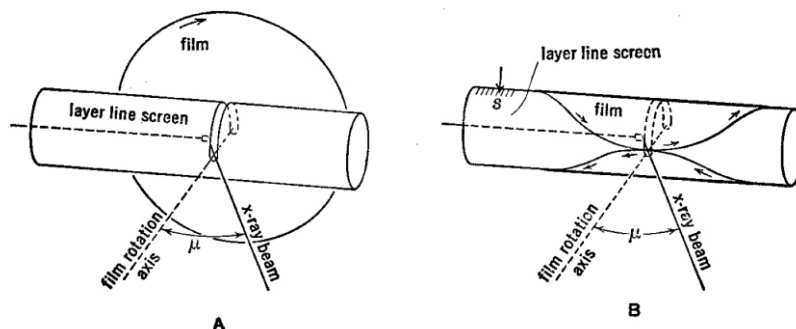
Uspořádání pro metodu De Jong-Boumanovu

Uspořádání pro metodu precusní

Obrázek 46.

Metody Sauterova a Schieboldova

Schema (podle Buergera)

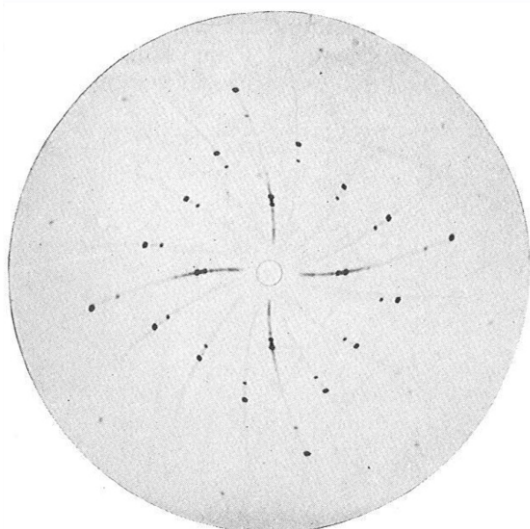


Relation between Sauter method, A, and Schiebold method, B.

Obrázek 47.

Metoda Sauterova

Ukázka snímku (podle Buergera)



Močovina, tetragonální krystal,
podle osy c , nultá vrstevnice

Obrázek 48.

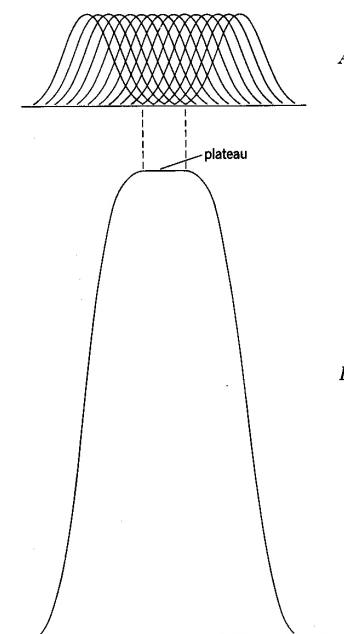
WBG2 od firmy Freiburger Präzisionsmechanik. Autor tohoto příspěvku měl takto vybavené komůrky k dispozici, ale nikdy integrující mechanismus nepoužil.

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 pořídít 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.

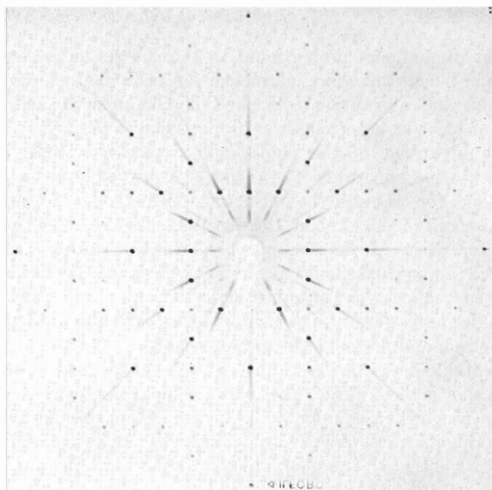
koncové body každého recipročního vektoru současně vytvořily souvislou kulovou plochu. Tyto plochy potom protínají Ewaldovu kulovou plochu v soustavě kružnic, takže difraktované paprsky vytvoří soustavu koaxiálních kuželů, které protnou cylindrický film v charakteristických debyeovských “kroužcích”. Gandolfiho metoda dosahuje stejného efektu při použití jediného monokrystalu, který se pomocí důmyslného mechanismu dostává do potřebných orientací postupně. Dochází tedy k úmyslnému kolapsu recipročné mřížky do jediného radiusvektoru a ke zkruslení projekcí na válcovou plochu.

Technicky je komůrka řešena tak, že namísto běžného nosiče kapiláry s práškovým vzorkem je umístěn otáčivý nosič, na kterém je umístěna tyčinka se vzorkem tak, že její osa svírá s osou komůrky úhel 45° (viz schéma na obr. 51).

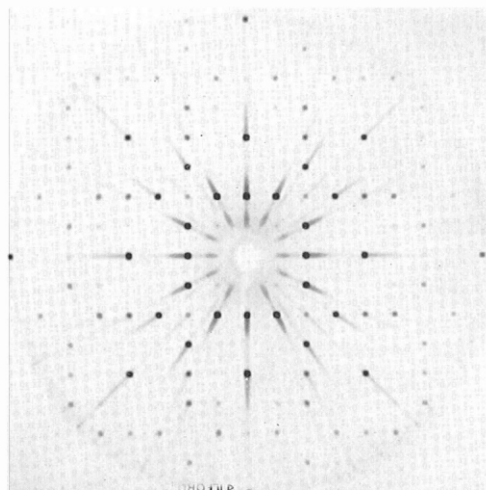
Některé komůrky novější konstrukce jsou vybaveny nosičem standardní goniometrické hlavičky (obr. 52). Tyčinka se vzorkem se otáčí kolem své osy, nebo osy goniometrické hlavičky a současně vykonává precizní pohyb kolem



Srovnání běžného a integrovaného snímku (podle Buergera)

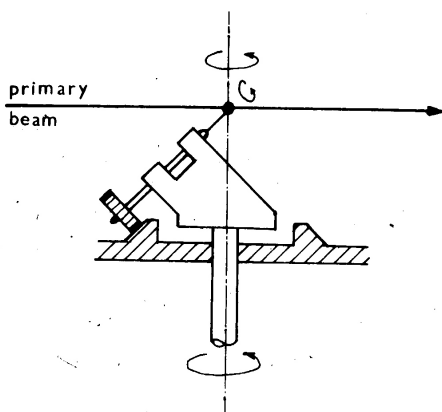


Granát, podle osy a ,
nultá vrstevnice,
běžný snímek

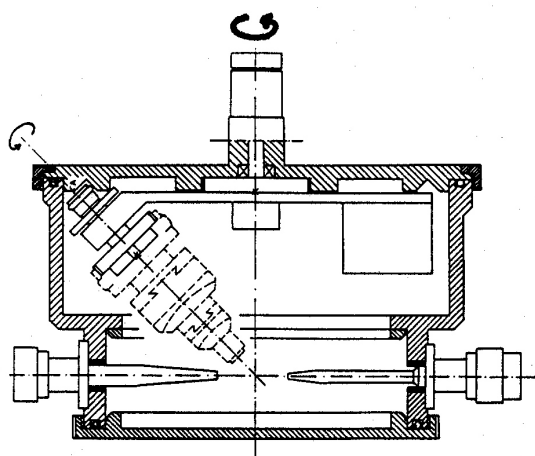


Granát, podle osy a ,
nultá vrstevnice,
integrovaný snímek

Obrázek 50.



Obrázek 51.



Obrázek 52.

expozice při dvou extrémních polohách spodní kolébky goniometrické hlavičky. Podrobně je metoda popsána a diskutována v [22]. Vzorek samozřejmě nemusí být nutně monokrystal, metodu lze s výhodou použít, pokud je k dispozici např. shluk malých krystalů, nebo malé množství prášku.

Pro Gandolfiho metodu byly adaptovány také práškové komůrky Chirana. Běžně byly používány v rentgenové laboratoři České geologické služby. Tato komůrka je zobrazena na obr. 53 a detail mechanismu je na obr. 54.

3.6.2 Simulace práškových snímků z difraktometrických dat

V současné době lze pořídit práškový snímek i na monokrystalovém difraktometru s plošně citlivým detektorem pomocí speciálního experimentu a procedury pro zpracování dat. Umožňují to mj. difraktometry Xcalibur, Gemini, nebo SuperNova od firmy Rigaku Oxford Diffraction ve spojení s programem CrysAlis [21]. Výsledná prášková data ale svojí kvalitou vesměs pokulhávají za kvalitou dat pořízených přímo na práškovém difraktometru z práškového vzorku, nicméně umožňují vyhovět požadavkům Mezinárodní komise pro nové minerály IMA. Nepříjemným omezením je fakt, že současná verze softwaru CrysAlis neumožňuje 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].

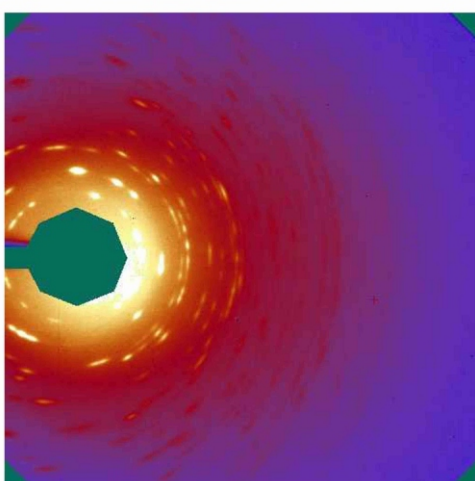
osy komůrky. I při tomto složitém uspořádání zůstává část reciproké mříže nepřístupná pro difrakci a proto je nutné exponovat snímek nejméně nadvokrát. Toho lze dosáhnout buď přelepením krystalu, nebo pořízením první a druhé



Obrázek 53.



Obrázek 54.

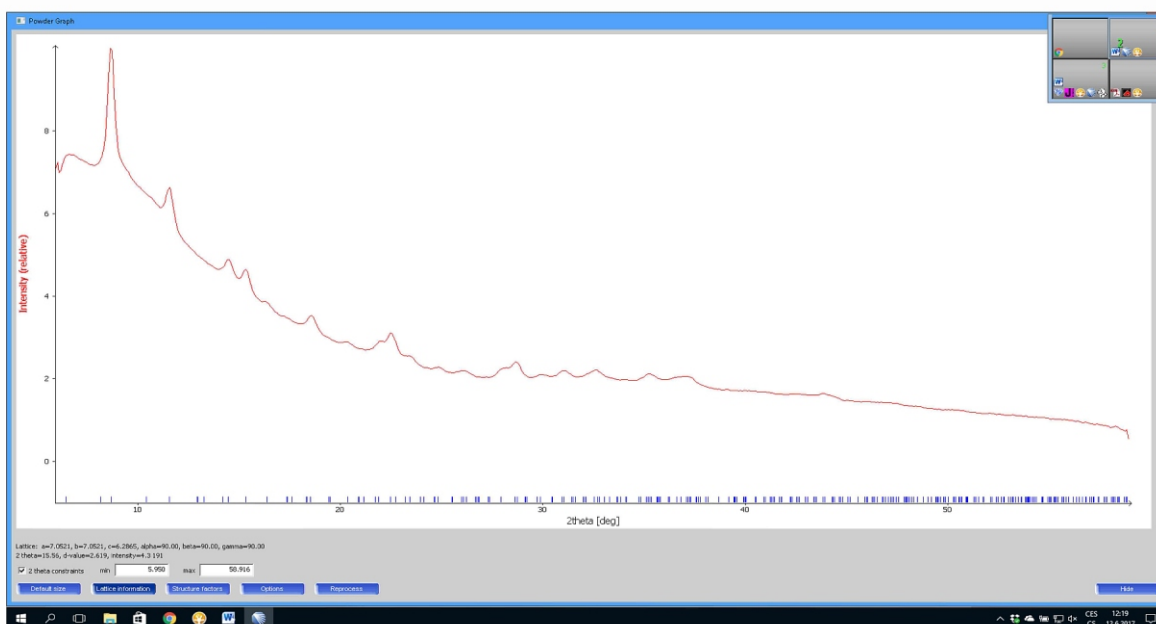


Hrubý difraktogram nasnímaný „Gandolfiovskou“ procedurou
Minerál coffinit, lok. Lengenbach (CH), data pořídil Jakub Plášil

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 kovů. Praha 1959, Nakl. ČSAV (Překlad předešlé knihy).
5. Studnička, V.: Hodnocení základních materiálů elektroniky použitím rtg metod. Výzkumná zpráva č. 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., Lukáč, 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" Bechyně 1981.
14. Hybler, J., Syneček 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-fyzikálny časopis SAV 6 (1956) 21-29.
18. Rieder, M.: Z. Kristallogr. 151 (1980) 153-168.
19. Rieder, M.: (1993) PREORI, program pro justáž krystalů 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 Studničkoví, který poskytl lauegramy pro demonstraci symetrie a pseudosymetrie. František Laufek pohotově pořídil snímky Gandolfiho komůrky.

Martin Nikl, Alena Beitlerová, Lubomír Smrčok, 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 původní Hanicovu precesní komůrku. Bohužel Lubomír Smrčok, Karel Melka, a Pavel Fejdi již nejsou mezi námi.