

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Václav Valvoda

Rentgenová difraktometrie včera a dnes

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 41 (1996), No. 2, 95--101

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/139434>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1996

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Jako živý odkaz díla profesora Dolejška zůstal po válce Fyzikální výzkum s poměrně dobře vybavenými laboratořemi a dílnami a s kolektivem zkušených vědeckých pracovníků ve fyzice, který se po několika změnách začlenění v rámci našeho průmyslu stal od 1. 7. 1950 jako Ústřední ústav fyzikální při Ústředí vědeckého výzkumu celostátním centrem vědecké práce ve fyzice a od r. 1951 také prvním střediskem výchovy aspirantů v tomto oboru. Připomeňme si, že zásluhou tohoto ústavu bylo uspořádání celostátní konference československých fyziků ve dnech 9. – 11. 11. 1951 v Liblicích, na níž byly jako perspektivní obory vědecké práce v naší fyzice dohodnuty fyzika pevných látek a jaderná fyzika (později ještě fyzika plazmatu) vedle oborů důležitých pro průmysl. Ústřední ústav fyzikální byl po zřízení Československé akademie do ní zařazen od 1. 1. 1953 jako Ústav technické fyziky, který se od 1. 1. 1962 změnil na Ústav fyziky pevných látek. Ten pak společně s Fyzikálním ústavem a Laboratoří nízkých teplot Ústavu jaderné fyziky ČSAV vytvořil od 1. 1. 1979 nový Fyzikální ústav ČSAV, dnes začleněný do Akademie věd České republiky, jímž vyvrcholil více než 60 let trvající vývoj od založení Dolejškova Spektroskopického ústavu. Do nedávné doby v něm pracovalo ještě několik žáků prof. Dolejška a pamětníků jeho práce.

Památku profesora Dolejška uctilo město Praha pojmenováním jedné z ulic ve středisku ústavů Akademie věd v Praze 8 jeho jménem a tehdejší Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy pamětní deskou v historické budově Fyzikálního ústavu odhalenou dne 7. 5. 1947.

Rentgenová difraktometrie včera a dnes

Václav Valvoda, Praha

Počátky rentgenové difraktometrie u nás

Pokusím se co nejstručněji načrtnout obraz fascinujícího historického rozvoje jedné vědní disciplíny, u jejíchž počátků u nás stál profesor Václav Dolejšek. Vzhledem ke svým omezeným zkušenostem se však v dalším zaměřím převážně na současnost. Aby tento obraz byl kontrastnější, dovoluji mi úvodem citovat paní profesorku Adélu Kochanovskou, co říká o svých prvních krocích v laboratoři profesora Václava Dolejška, kam nastoupila v prosinci roku 1935: „Úkoly, které mně Dolejšek ve své skupině přidělil, vycházely z aplikace rentgenové difrakce na studium kovových materiálů. Počátky

Prof. RNDr. VÁCLAV VALVODA, CSc. (1937), Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy, Praha.

byly velmi těžké, protože jsem až do té doby pracovala výhradně ve spektroskopii a pro řešení technických problémů difrakčními metodami mi chyběla nejen praxe, ale i teoretická průprava. Nebylo také, kam se jít poradit. Jako jedinou dostupnou literaturu jsem měla první vydání Glockerovy knihy Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Do experimentálního vybavení patřily zpočátku jen dvě odtavené rentgenky s wolframovou a molybdenovou anodou a jediná klasická Debyeova komůrka“ [1].

Dnes bychom se mohli shovívavě pousmát nad nedostatečným vybavením a neprávem se domnívat, že s takovou technikou nemohli naši předchůdci získat žádné kvalitní výsledky. Byl by to hluboký omyl. Oni měli dvě výhody. Jednak byli první, to znamená, že cokoliv změřili, byl to buď objev nebo přinejmenším cenný experimentální poznatek. Za druhé pak jejich jednoduché technické vybavení přímo vyžadovalo přistupovat k měřením s rozmyslem a kriticky zvažovat důsledky každého kroku. Jejich pochopení fyzikální podstaty jevů tak bylo na mnohem vyšší úrovni, než je průměrně běžné dnes. Srovnáváme-li například přesnost a správnost měření mřížových parametrů z této doby s výsledky, které jsme nedávno vyhodnocovali v rámci mezilaboratorních testů typu Round Robin, můžeme říci, že chyby způsobené nezasvěceným používáním moderních přesných přístrojů v hodnotě několika milionů korun mohou být větší, než chyby dané technickými omezeními prastarých zařízení. V tom jsou pro nás naši průkopníci i dnes vzorem.

Oddělení strukturní analýzy na Matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy v Praze

Vlastně všichni „rentgenáři“, jak se mezi sebou familiárně nazýváme, jsme pokračovateli práce průkopníků jako byl prof. Dolejšek, prof. Posejpal, dr. Skulari, prof. Ulrych a další, kteří začínali ve třicátých letech v laboratořích Fyzikálního, Spektroskopického a Mineralogického ústavu Karlovy univerzity. My, kteří pracujeme v historických budovách univerzitních pracovišť, pociťujeme tuto sounáležitost a zodpovědnost ještě o něco intenzivněji. Dovolte mi proto, abych vás ve stručnosti nejprve zpravil o stavu rentgenové difraktometrie na matematicko-fyzikální fakultě. Vynechám-li výčet různých organizačních začlenění rentgenových laboratoří v toku let, pak mohu sdělit, že v současné době je oddělení strukturní analýzy součástí katedry fyziky polovodičů a pracuje v něm šest vysokoškolsky vzdělaných pracovníků s hlavním zaměřením na difrakci na práškových a polykrystalických materiálech. Toto zaměření je dáno především přístrojovým vybavením a historickým vývojem výzkumu v tomto oddělení. Přístrojový park tvoří pět práškových difraktometrů s různou specializací (měření při vysokých a nízkých teplotách, měření napětí, studium tenkých vrstev, různé vlnové délky záření apod.). Čtyři z těchto difraktometrů jsme vlastními silami doplnili automatickým ovládním pomocí osobních počítačů, pátý zapůjčený difraktometr má automatické ovládní již od výrobce. Další vybavení tvoří dva zdroje vysokého napětí pro běžnou práci s fotografickou registrací záření, převážně využívaných pro výukové účely a pro servisní orientace krystalů. Neodmyslitelnou součástí vybavení současné laboratoře jsou dnes již také osobní počítače, kterých je v oddělení instalováno sedm

a přístup k výkonnějším počítačům je umožněn přes počítačovou síť. K unikátním softwarovým vybavením laboratoře patří databáze PDF2 na disku ROM, používaná pro identifikaci krystalických látek srovnáváním naměřených difrakčních záznamů se standardními záznamy této mezinárodní databáze.

Na rozdíl od klasického určování struktury látek difrakcí na monokrystalech byla naše vědecká práce zaměřena na studium fyzikálních jevů, jako jsou teplotní kmitů atomů, deformace elektronového rozdělení atomů v důsledku vazeb a difuzní procesy. Další významnou součástí našich aktivit je studium struktury tenkých vrstev a multivrstev a studium tzv. mikrostruktury nebo pikostruktury látek. Z hlediska výběru materiálů se jednalo o materiály práškové metalurgie (především karbidy a nitridy přechodových kovů), kovy, slitiny, polovodiče, odporové materiály, interkaláty, jíly, cermety, fullerény, supravodiče a řadu dalších materiálů. Tento výčet může vypadat na první pohled chaoticky. Ve skutečnosti se zpravidla jednalo o zcela přirozený vývoj. Jako příklad bych uvedl následující posloupnost. Ze spolupráce s průmyslovým výzkumem a vývojem tvrdých materiálů připravovaných slinováním jsme se dostali i ke kubickým karbidům a nitridům přechodových kovů. Kromě měření velikosti částic a zbytkových vnitřních napětí nás zajímala otázka, proč jsou tyto keramické materiály tak pevné a mají tak vysoké teploty tání ve srovnání s kovy, z nichž byly vyrobeny. Stejný typ struktury má například i kamenná sůl, jejíž vlastnosti jsou s výše uvedenými nesouměřitelné. Tím se naše pozornost posunula k otázkám atomových vazeb, které jsme studovali přímo měřením rozdělení elektronové hustoty a také nepřímým měřením teplotních kmitů atomů, jejichž amplitudy jsou tím menší, čím je pevnost meziatomových vazeb větší. Z experimentálního hlediska bylo třeba zvládnout metodiku přesného měření intenzity reflexí. Tím jsme zjistili, jak velkou roli hrají i malé odchylky distribuce orientací krystalitů ve vzorku od náhodného uspořádání. Při řešení tohoto problému jsme se museli vypořádat s otázkou, jak korigovat měřené hodnoty intenzit na zbytkové efekty způsobené tímto nenáhodným rozdělením orientací. Když se potom v osmdesátých letech objevily publikace o využívání tenkých vrstev nitridu titanu jako otěruvzdorných a antikoročních povlaků na nástroje a součástky strojů, nebylo pro nás velkým problémem zapojit se do tohoto výzkumu na základě předchozích zkušeností. Podobně snadno jsme pak přešli i ke studiu struktury kovových magnetických multivrstev. Podobných vazeb mezi jednotlivými výzkumnými tématy by se dalo vysledovat více. Kdybych měl jmenovat aktivity, které byly nejúspěšnější, pak bych podle počtu ohlasů v literatuře zřejmě musel zmínit tři oblasti: jedno z prvních měření antisymetrických kmitů atomů (v krystalech CuCl), komplexní výzkum pikostruktury tenkých vrstev TiN a z metodických prací korekční postupy pro respektování přednostní orientace krystalitů (tzv. texturní korekce).

Vzhledem k tomu, že jsme vysokoškolské pracoviště, je naší hlavní povinností výuka. V současné době zajišťujeme výuku krystalografie pro posluchače 3. ročníku několika směrů přednáškou „Struktura látek a difrakce záření“ (3 hodiny týdně přednáška po dobu jednoho semestru, se dvěma hodinami cvičení), kurzovní přednáškou „Experimentální metody biofyziky I“ (2/0) a praktickými cvičeními z rentgenové strukturní analýzy (0/3). Kromě toho nabízíme 4 výběrové přednášky a seminář ze strukturní analýzy pro posluchače 4. a 5. ročníku. Pro naše studenty jsme vydali čtyři tituly

skript a učebnici „Základy strukturní analýzy“ (Karolinum, Praha 1992). Jednou kapitolou jsme přispěli do učebnice „Experimentální metody biofyziky“ (Academia, Praha 1989). Samozřejmě zajišťujeme experimenty i konzultace pro diplomanty a doktorandy z několika studijních směrů, jakož i servis pro naše kolegy z jiných pracovišť.

Rád bych ještě vzpomněl dvou našich kolegů, kteří se věnují teoretické krystalografii mimo naše oddělení. Je to matematik doc. Boris Gruber, který je světové komunitě krystalografů znám svými pracemi o podmínkách a algoritmech jednoznačné volby tzv. redukované základní buňky prostorových mříží krystalů, a dr. Václav Frei, který přednáší velice krásně o teorii grup symetrie krystalů a sám se věnuje problémům supermříží a tzv. šikmých mříží.

Česká krystalografie dnes

Je obtížné vyjmenovat na tak malém prostoru všechny rentgenové laboratoře v naší republice a dokonce nepřislušně pokoušet se je jakkoliv hodnotit. Proto se v dalším omezím jen na povšechnou charakteristiku našich pracovišť na základě vnějších znaků a případných úspěchů. Přesto bych rád zmínil jména alespoň pěti našich kolegů, kteří patří k naší nejbližší předchozí generaci a kteří se výrazně zasloužili o rozvoj krystalografie u nás. Jsou to Allan Línek, Růžena Bubáková, Karel Toman, Vladimír Syneček a Martin Černohorský. Dr. Línek u nás zavedl metody řešení struktury látek difrakcí na monokrystalech a dlouhé roky se věnoval organizační práci v naší komunitě, dr. Bubáková založila školu zaměřenou na studium téměř dokonalých krystalů měřením na dvoukrystalových difraktometrech, dr. Toman je naším nejuznávanějším teoretikem v oblasti rentgenové difrakce a zasloužil se o rozšíření tzv. dynamické teorie difrakce u nás v době, kdy ještě zdaleka nebyla její role všeobecně oceněna, doc. Syneček byl encyklopedický člověk s hlubokými znalostmi teorie difrakce a s citem pro experiment, který publikoval řadu originálních prací o struktuře slitin a o jejich fázových transformacích, a prof. Černohorský je nestorem moravské krystalografie, známý především svými pracemi o přesném měření mřížových parametrů. Všichni byli rovněž vynikajícími učiteli a svým vlivem poznamenali celou naši generaci.

Dnes jsou „rentgenáři“ sdruženi v Krystalografické společnosti, která má přibližně 400 členů a každý rok pořádá zhruba pět seminářů a jedno týdenní kolokvium. Tato společnost zatím organizovala dvě mezinárodní konference nazvané „Advanced Methods in X-ray and Neutron Structure Analysis of Materials“, které se setkaly s velkým zájmem zahraničních účastníků i přednášejících. Z obou konferencí byl vydán vázaný sborník příspěvků. Jako zlatá nit se vinou celou poválečnou historií naší krystalografie Rozhovory o aktuálních otázkách strukturní rentgenografie, založené profesorkou Kochanovskou a v nejbližší době konané již po 226. Tyto Rozhovory tak procházejí už třetí generací krystalografů a svědčí o kompaktnosti a spolehlivé definovatelnosti tohoto oboru u nás, navzdory interdisciplinární povaze dílčích podoborů. Novým počinem Krystalografické společnosti je vydávání bulletinu-časopisu *Materials Structure in Chemistry, Biology, Physics and Technology*.

O světovém uznání naší krystalografie svědčí i členství v mnoha komisích Mezinárodní krystalografické unie (J. Fiala — prášková difrakce, J. Hašek — krystalografické výpočty, J. Hrdý — synchrotronové záření, V. Kopský — nomenklatura, J. Kulda — rozptyl neutronů, J. Ševčík — biologické makromolekuly), dvojnásobné předsednictví K. Humla ve výboru evropských krystalografických mítinků a přijetí dvou příspěvků do naší „bible“, *International Tables for Crystallography* (V. Valvoda — *Radiations used in crystallography*, S. Ďurovič — *Layer stacking in general polytypic structures*).

Současná krystalografie

Světový adresář krystalografů organizovaných v Mezinárodní krystalografické unii (IUCr) z roku 1990 (8. vydání) obsahuje jména téměř 10 000 vědců ze 70 zemí, mezi nimiž je i 116 jmen členů z České republiky a Slovenska (obě republiky jsou zde vedeny pod jedním regionálním označením, v souladu s pokračující organizační jednotou členů z obou zemí, i v rámci Krystalografické společnosti). Od objevu rentgenového záření byly za práce v oblasti krystalografie uděleny Nobelovy ceny 21 vědcům, což rovněž svědčí o významném postavení krystalografie v rámci ostatních věd. Mezinárodní krystalografická unie organizuje každý třetí rok světový kongres, v letech mezi kongresy jsou organizovány Evropské krystalografické mítinky a Evropské konference o práškové difrakci a řada dalších speciálních konferencí a symposií.

Je obtížné rozhodnout, co je hlavní příčinou úspěšného rozvoje krystalografie v jeden z vážených vědních oborů, a je velmi pravděpodobné, že těch příčin je víc. Následující momenty však lze v každém případě pokládat za momenty závažných změn nebo rozšíření metod krystalografie, či za příčiny jejich úspěchů:

1) *Nové druhy záření.* V současné době není krystalografie závislá pouze na rentgenovém záření. Jako difrakční média se používají elektrony, neutrony, ionty, atomy a nové zdroje záření v oboru rentgenových vlnových délek, jako jsou synchrotronové záření a záření gama. Strukturální informace se získávají i ze spekter pozitronů a mionů nebo z absorpce záření různých energií. Každý z nových druhů záření přináší nové možnosti a nabízí speciální využití. Například pomocí neutronů lze studovat magnetickou strukturu jako doplněk struktury krystalografické. Elektrony se zase uplatňují při identifikaci struktury difrakcí ve velmi malých objemech jednotlivých částic materiálů nebo při mikroskopii s velkým rozlišením.

2) *Nové detektory záření.* Původní fotografická registrace difrakčního obrazu je dnes téměř zcela nahrazována registrací pomocí detektorů scintilačních, proporcionálních, polohových, plošných nebo energeticky disperzivních. Jako příklad nových aplikací uveďme třeba výhody polohových detektorů, které registrují difrakční obraz současně v úhlovém rozsahu 120° , což je výhodné při rychle probíhajících dějích, například při fázových transformacích se změnou teploty.

3) *Použití počítačů.* Počítače se dnes využívají ve všech oblastech lidské činnosti. Přesto v historii krystalografie sehrály důležitou roli již v šedesátých letech, kdy řešení složitých krystalových struktur biologických látek naráželo na technické možnosti současných výpočetních médií. Jako příklad uveďme výpočet elektronové hustoty

v jednom bodě základní buňky. Tato veličina se počítá pomocí Fourierových řad s počtem členů dosahujícím až 10 000, v nichž vystupující koeficienty jsou dány intenzitami změřených 10 000 reflexí. Takovýchto bodů v základní buňce je třeba vybrat nejméně 100 000. Při Fourierově transformaci se tak transformují ohromné matice a bez rychlých počítačů nebyly tyto výpočty vůbec možné. Jako další příklad uveďme základní problém zobrazení nějaké složité struktury. Opět se ukazuje, že bez počítačové grafiky je to velice obtížné. Rovněž problémy vzájemné interakce různých molekul, například virů a léčiv, nelze bez počítačů vyřešit.

4) *Vývoj přímých metod.* Tento název nese jedna skupina velice efektivních metod řešení tzv. fázového problému při určování atomové struktury krystalů. Za jejich vývoj byli Hauptman a Karle odměněni Nobelovou cenou v roce 1985. Bez zacházení do podrobností lze říci, že mnoho z náročných práce kvalifikovaných krystalografů nyní dokážou řešit statistické metody maximálně využívající informací skrytých v relativních intenzitách reflexí a řešení struktury středně velkých molekul se tak může téměř automatizovat.

5) *Široká škála aplikací.* Dnes se setkáte s aplikací krystalografie ve fyzice, chemii, mineralogii, metalurgii, elektronice, keramickém průmyslu, farmaceutickém průmyslu, biologii, archeologii, muzejnictví, restaurátérství, kriminalistice, ve výzkumu životního prostředí a v řadě dalších aplikací. V některých případech se krystalografie podstatně zasloužila o vznik nových vědních oborů; například dnes si již ani neumíme představit vznik molekulární biologie bez objevu struktury molekul DNA a dalších životně důležitých molekul. Tato širší použití je jistě jedním z mohutných renovačních zdrojů krystalografie a přináší i ekonomické a technické podněty pro další rozvoj.

6) *Nevyčerpatelné bohatství struktur hmoty.* Příroda je tak štědrá v rozmanitosti svých produktů, že spolu s lidskou vynalézavostí tvorby umělých struktur se zřejmě nemusíme obávat nedostatku objektů pro naše zkoumání. Vedle nekončící řady organických a anorganických krystalů s „normální“ strukturou, denně připravovaných chemiky, se krystalografům podařilo objevit i velice zvláštní struktury, o jejichž existenci jsme ještě donedávna neměli tušení. Jako příklad uveďme třeba kvazikrystaly, nesouměřitelně modulované struktury, interkaláty, fullerény nebo uměle vytvářené supermříže. V případě kvazikrystalů jsme se poučili, že pravidelná, ale neperiodická uspořádaná struktura může být vytvářena skládáním dvou rozdílných základních buněk, na rozdíl od klasické krystalografické představy periodického opakování jednoho identického mnohostěnu. Jedním z důsledků je pak výskyt pětičetné symetrie, opět vybočující z postulátů klasické krystalografie.

Všechny tyto momenty, a možná ještě další, kterým by dali přednost mí kolegové, jistě sehrály a hrají významnou roli v historii krystalografie. Proto jsme vděční našim průkopníkům za první kroky v tomto směru a naší radostí, ale i povinností je v tomto započatém díle pokračovat. Uvedená širší aplikací je jistě výhodou, ale i nevýhodou krystalografie. Výhoda spočívá ve snadném uplatnění v dalších oborech, nevýhoda v tom, že řada těchto oborů se pak snaží pokládat krystalografii za jeden ze svých podoborů. To však krystalografie nemůže akceptovat, aniž by ztratila jeden ze svých hlavních rysů, jímž je interdisciplinární uplatnění. Doufám, že s tímto pohledem se za

čas ztotožní jak organizátoři výuky v postgraduálním studiu, tak i manažeři našich grantových agentur.

L i t e r a t u r a

[1] I. KRAUS: Pokroky MFA, 22 (1977) 21.

Postmoderní myšlení a fyzika

Otakar Jelínek, Praha

Na stránkách denního i odborného tisku — zejména v Lidových novinách a ve Vesmíru — je dnešní čtenář často konfrontován s tzv. postmodernismem. Díky pohotovým překladům základního díla Jeana-François Lyotarda „La condition postmoderne“ z roku 1979, které bylo vydáno Filozofickým ústavem AV ČR v roce 1993 [1], a knihy Wolfganga Welsche „Naše postmoderní moderna“ [2], bylo možno seznámit se s hlavními tezemi tohoto směru.

Postmoderna, která se konstituovala v oblasti umění jako literárněvědný pojem, v architektuře, malířství a v sociologii, nakonec svými tendencemi zasáhla i filozofii a vědu. Těmto tendencím je společné odmítání velkých univerzálních konceptů moderny, neboli typů racionality s nárokem na monopol, jakými byly sny o jednotě, které sahají od konceptu mathesis universalis, přes projekty filozofie dějin (Hegelova filozofie ducha), teorii vědeckého socialismu podle Marxe, neopozitivismus Vídeňského kruhu a jeho pokračovatelů i racionalitu vědecko-technicko-ekonomického komplexu. Na jejich místo klade postmoderna programově radikální pluralismus jako množinu tvůrčím způsobem experimentujících projektů, jež koexistují vedle sebe bez nároku na výlučnost, přičemž žádný typ racionality si nemůže činit monopolní nárok na rozum [3]. Jean-François Lyotard říká: „Moderní vědění mělo vždy formu jednoty. Pro současnou situaci je naproti tomu charakteristické to, že se tento svorník jednoty rozpadá, je třeba bez výhrad přijmout pluralitu... Vydeme-li z popisu vědecké pragmatiky, musíme napříště klást důraz na dissensus. Konsensus je jen určitý stav diskusí, nikoliv jejich cíl.“ [1] Hlavní úkoly postmoderní filozofie dle Lyotarda jsou [1]:

1. legitimovat rozchod s posedlostí jednotou;
2. objasňovat strukturu reálné plurality;
3. vysvětlovat interní problémy radikální plurality.

Doc. RNDr. OTAKAR JELÍNEK, CSc. (1941), Fyzikální ústav Karlovy univerzity, Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2.