

Matematicko-fyzikálny časopis

František Hanic; J. Maďar

Röntgenová difrakčná komôrka na fotografickú registráciu nedeformovaného obrazu reciprokej mriežky

Matematicko-fyzikálny časopis, Vol. 6 (1956), No. 1, 21--29

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/126775>

Terms of use:

© Mathematical Institute of the Slovak Academy of Sciences, 1956

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>

RÖNTGENOVÁ DIFRAKČNÁ KOMÓRKA NA FOTOGRAFICKÚ REGISTRÁCIU NEDEFORMOVANÉHO OBRAZU RECIPROKEJ MRIEŽKY

F. HANIC — J. MAĎAR

Ústav technickej fyziky ČSAV v Prahe, Fyzikálny ústav Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave

Opisuje sa röntgenová difrakčná komôrka skonštruovaná na princípe precesnej metódy, ktorá dovoľuje registrovať na rovinný film nedeformovaný obraz roviny reciprokej mriežky v skrátených expozičných dobách.

Úvod

Každá röntgenová difrakčná metóda, ktorá má poskytovať materiál na určenie kryštálovej štruktúry látok, musí umožňovať separovanie jednotlivých reflexií h, k, l , jednoznačné indexovanie (pripísanie indexov h, k, l jednotlivým reflexiám), pričom tvar difrakčných stôp pri fotografických metódach musí umožňovať určenie integrálnych intenzít difrakčných stôp. V súčasnej dobe najznámejšie a najčastejšie používané fotografické difrakčné metódy monokryštálických látok sú: metóda otáčaného monokryštálu, metóda Weissenbergova a precesná metóda. Posledná z menovaných metód nebola u nás dosiaľ použitá.

Pri porovnaní jednotlivých metód [1] metóda otáčaného monokryštálu neumožňuje jednoznačné indexovanie a separovanie jednotlivých reflexií h, k, l . Metóda Weissenbergova túto možnosť poskytuje, registruje sa však pritom deformovaný obraz roviny reciprokej mriežky v expozičných dobách 10 až 50 hodín.

Buerger navrhol r. 1944 [2] precesnú metódu, ktorá má oproti predošlým metódam tieto výhody: 1. umožňuje registrovať nedeformovaný obraz roviny reciprokej mriežky. Meranie medziosových uhlov elementárnej bunky reciprokej mriežky, ako aj indexovanie dá sa urobiť priamo na filme; 2. mriežkové konštanty dajú sa určiť z difrakčného záznamu s presnosťou 0,04%; 3. expozičná doba sa v porovnaní s Weissenbergovou metódou skracaje 7—10-násobne.

sobne: 4. tvar difrakčných stôp je pravidelný a veľmi vhodný na určenie integrálnych intenzít: 5. „pozadie“, ktoré pôsobí rušivo pri odčítaní intenzít difrakčných stôp, je v dôsledku krátkych expozičných dôb značne zoslabené.

Zrejme výhody precesnej metódy oproti metóde otáčaného monokryštálu a Weissenbergovej metóde viedli nás ku konštrukcii difrakčnej komôrky založenej na princípe precesnej metódy.

I. Princíp precesnej metódy

Na získanie difrakčného záznamu, ktorý predstavuje nedeformovaný obraz roviny „váženej“ reciprokej mriežky, rie je nutné udržiavať konštantnú orientáciu reciprokej roviny vzhľadom na primárny zväzok, ako tomu je napr. pri Jonž—Boumanovej metóde. Orientácia reciprokej roviny vzhľadom na primárny zväzok môže sa ľubovoľne meniť, rovina filmu musí však pri tom zostať stále rovnobežná s reciprokou rovinou a nesmie sa meniť vzdialenosť F „stred“ filmu (miesto, v ktorom pretne spojnice stred reflexnej gule a počiatku reciprokej mriežky rovinu filmu) od kryštálu. Buerger [2] zistil, že je najvhodnejšie voliť precesný pohyb, pretože tento pohyb dovoľuje mimo iného podstatné skrátenie expozičných dôb. Precesná metóda, ktorú navrhol, založená je na týchto princípoch:

1. Normála reciprokej roviny (racionálny smer kryštálovej mriežky), zvierajúca so smerom primárneho zväzku uhol μ a vykonáva precesný pohyb. Na precesnom uhle μ závisí, aký veľký objem reciprokej mriežky sa dostáva do reflexnej polohy. Prakticky sa volí vždy taký sklon μ , aby sa do reflexnej polohy dostala len tá časť reciprokej mriežky, ktorá poskytne difraktované zväzky s merateľnou intenzitou. V dôsledku obmedzeného pohybu reciprokej mriežky zotrávajú jednotlivé reciproké body v reflexnej polohe po dobu značne dlhšiu, ako je tomu pri Weissenbergovej metóde, čím sa úmerne skrátia expozičná doba, potrebná pre nasnímkovanie reciprokej roviny.

2. Počas precesného pohybu musí zostať reciproká rovina stále rovnobežná s rovinou filmu.

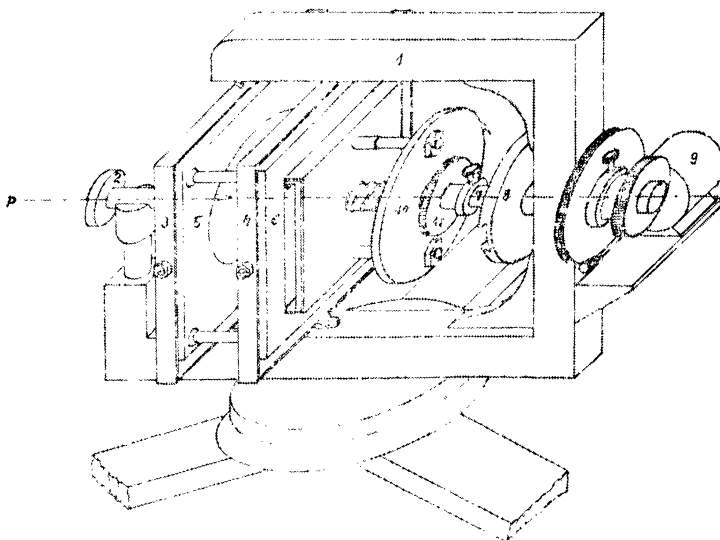
3. Primárny zväzok musí prechádzať dvoma „nepohyblivými“ bodmi, z ktorých jeden sa nachádza v strede kryštálu a druhý v „strede“ filmu. Poloha týchto bodov sa počas precesného pohybu nesmie meniť. Sú to body, v ktorých precesná os kryštálu a filmu pretínajú smer primáru.

II. Zostava konštrukcie a jej činnosť

Obr. 1 predstavuje schematický náčrt precesnej komôrky, obr. 2—5 sú fotografické snímky modelu precesnej komôrky, ktoré zachycujú precesnú komôrku v rozličných fázach precesného pohybu.

Precesná komôrka je uložená v masívnom kovovom ráme 1, ktorý je otočný

o 90° a spočíva na trojnožke s nastavovacími skrutkami. V prednej časti rámu nachádza sa kolimátor 2 pre vymedzenie rovnobežného zväzku röntgenových lúčov, ktorý je vymeniteľný optickým zariadením pre optickú justáciu. V ráme sú ďalej uložené štyri hroty hrotových ložísk: dva hroty v hornej časti rámu, dva v dolnej, presne proti sebe. Myslená spojnica hrotov je kolmá na smer primáru (osí kolimátora) p a pretína predĺženú os kolimátora. Vzďialenosť



Obr. 1. Schematický náčrt modelu precesnej komôrky. V náčrte nie je vyznačené tienidlo pre vymedzenie difrakčného kužela n -tej vrstevnice. Tienidlo dobre vidieť na obr. 2 a 4.

hrotov F je fixná, horná dvojica je však nastavovateľná v smere rovnobežnom so smerom primáru a v smere zvislom. Hroty sú zasadené v hrotových ložiskách na horizontálnych častiach predného kovového rámu 3 a zadného kovového rámu 4, takže rámy sú veľmi ľahko výkyvné okolo zvislých osí. Vo zvislých častiach predného a zadného rámu sú ďalšie dve dvojice protitiahlych hrotov, zasadených do hrotových ložísk vnútorných rámov, z ktorých predný 5 nesie goniometrickú hlavicu s kryštálom a zadný 6 kazetu s filmom. Hrotové ložiská sú nastavené v takej výške, že vnútorné rámy sú výkyvné okolo horizontálnych osí, pretínajúcich predĺženú os kolimátora p , v bode, v ktorom pretína túto os zvislá výkyvná os. Priesečníky zvislých a horizontálnych výkyvných osí definujú „nehybné“ body predného a zadného rámu.

Aby roviny predného a zadného vnútorného rámu, v ktorých ležia reciproká rovina kryštálu a rovina filmu, zostávali počas precesného pohybu presne rovnobežné, spojené sú vnútorné rámy v štyroch bodoch oskami s výkyvnými ložiskami.

Precesný pohyb obstaráva vysúvateľná oska 7, opatrená fixovacou skrutkou, ktorej jeden koniec je pevne spojený so zadným vnútorným rámom a vysúvateľný koniec je uložený v kĺbovom ložisku na poháňacom kotúči 8. Kĺbové ložisko je posuvné v rybinovitej drážke na kotúči, aby bolo možné meniť precesný uhol. Kotúč je fixne spojený s oskou uloženou v základnom ráme prístroja, na ktorej sa z druhej strany nachádza skrutkový prevod spojený s hnacím motorom 9. Skrutkový prevod dá sa odfixovať, aby sa umožnilo ručné otáčanie pri justácii kryštálu. Skrutkový prevod je zostrojený tak, že poháňací kotúč sa otáča rýchlosťou jednej otočky za dve minúty. Rovnomerný rotačný pohyb poháňacieho kotúča, uloženie rámov v nastaviteľných hrotových ložiskách a spojenie vnútorných rámov pomocou osiek s kĺbovými výkyvnými ložiskami umožňuje najustovať nehybné body presne do smeru predĺženej osi kolimátora p a prakticky vylúčiť mítnve chody.

Filmovú kazetu je možné posunúť v smere precesnej osi na nastavenie roviny filmu presne do „nehybného“ bodu zadného vnútorného rámu pri snímokovaní „nultej“ reciprokej roviny a na nastavenie roviny filmu do vhodnej polohy pri snímokovaní „vyšších“ reciprokových rovín. Rovnobežného posuvu dosiahne sa presným rúrkovým vedením. Rúrky, v ktorých sa posunujú osky filmovej kazety, sú fixne spojené so zadnou stenou zadného vnútorného rámu. Osky sú po jednej strane pevne spojené s nosníkom filmovej kazety, ktorá je z boku zasúvateľná a po druhej strane sú naskrutkované na kovovú doštičku 10. Na kovovú doštičku z jednej strany tlačí pero, z druhej strany nastavovacia skrutka 11. Posuv skrutky sa dá sledovať na milimetrovom delení vyznačenom na jednej oske.

Medzi kryštálom a filmom je umiestené kovové tienidlo s kruhovou štrbinou pre vymedzenie difrakčného kužela n -tej vrstevnice. Je pripravené k dvom oskám, ktoré sú posuvné v rúrkach, pevne spojených s doskou predného vnútorného rámu, opatrených fixovacou skrutkou. Osky majú milimetrové delenie pre nastavenie tienidla. Rovina kovového tienidla zostáva počas precesného pohybu rovnobežná s reciprokou rovinou, pričom precesná os tvorí os kruhovej štrbiny. Kovové tienidlo slúži súčasne ako nosník filmovej kazety pre zhotovenie tzv. „cone-axis“ snímok.

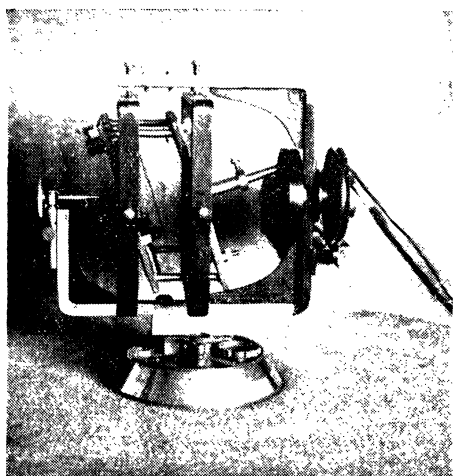
Rožmery filmu: Difrakčný záznam získaný na precesnej komôrke predstavuje neskreslený obraz roviny reciprokej mriežky, ktorá sa registruje s faktorom zväčšenia F . Pri precesnom pohybe, ktorý vykonáva reciproká rovina, dostáva sa však do reflexnej polohy iba časť reciprokej roviny. Difrakčný záznam je omedzený kružnicou, ktorej polomer r sa zväčšuje s rastúcim uhlom $\bar{\mu}$. Pri registrácii nultej reciprokej roviny je tento polomer daný vzťahom

$$r = 2F \sin \bar{\mu}, \quad (1)$$

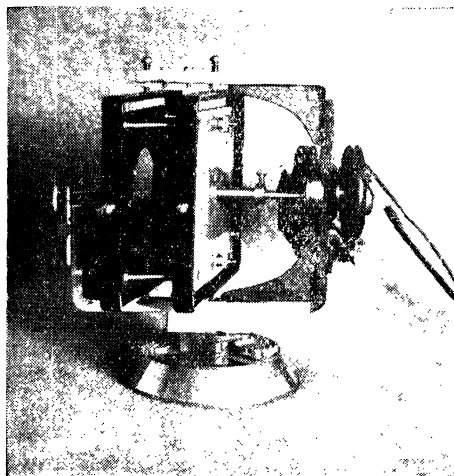
kde F je faktor zväčšenia v cm (vzdialenosť „stredú“ filmu od kryštálu) a $\bar{\mu}$ je precesný uhol. Konštantne zvolená vzdialenosť F je pri precesnej komôrke

6 cm. pričom μ je nastaviteľné do 30° . Rozmiery filmu zvolili sme tak, aby sa pri maximálnom precesnom uhle μ zaznamenal celý reflektujúci obor nultej reciprokej roviny, čo pri štvorcovom filme predpokladá dĺžku strany 12 cm.

Centrovanie a justácia monokryštálu: Princíp precesnej metódy vyžaduje umiestenie kryštálu presne v nehybnom bode predného rámu, pričom smer



Obr. 2.



Obr. 3.

zvolenej kryštalografickej osi musí byť zhodný so smerom precesnej osi. Za tým účelom sa robí „centrovanie“ a „justácia“ monokryštálu. Na „nacentrovanie“ a na približné „najustovanie“ kryštálu slúži umiestenie kryštálu na goniometrickej hlavici a optické zariadenie. „Dojustovanie“ kryštálu sa robí pomocou röntgenových snímok.

Goniometrická hlavica je bežného typu, aký sa používa pri metóde otáčaného monokryštálu. Je otočná okolo osi, ktorá je pri nulovom precesnom uhle presne zhodná so zvislou výkyvnou osou predného rámu (os Y). Ďalšie dva oblúky goniometrickej hlavice umožňujú pootočenie kryštálu okolo osí kolmých na vertikálnu os Y . Pri základných polohách oblúkov (pri nulovom nastavení stupnice) je jedna z osí zhodná s horizontálnou výkyvnou osou predného vnútorného rámu (os X) a druhá so smerom primáru (os Z). Pootočenie dá sa sledovať na nóniových stupniciach s presnosťou na 0.1° .

Na „nacentrovanie“ kryštálu slúžia translačné posuvy goniometrickej hlavice v smeroch osí X , Y a Z . Kolimátor dá sa pri centrovaní vymeniť mikroskopom, opatreným nitkovým krížom. Pri základných polohách oblúkov goniometrickej hlavice a nulovom nastavení precesného uhla je zvislá os nitkového kríža zhodná so zvislou výkyvnou osou, horizontálna os s horizontálnou výkyvnou osou predného rámu a stred nitkového kríža súhlasí s nehybným bodom predného rámu.

Približné „najustovanie“ kryštálu sa robí v prípade, že je kryštál ohraničený pravidelnými plochami, pomocou jeho vonkajšieho tvaru a „dojustovanie“ nepravidelne ohraničeného monokryštálu sa dá urobiť iba pomocou röntgenových snímok. „Rozjustovanie“ kryštálu prejaví sa na difrakčnej snímke tým spôsobom, že stred difrakčného záznamu je excentricky vysunutý zo „stredy“ filmu. Smer a veľkosť excentrického vysunutia je mierou „rozjustovania“ kryštálu.

Pre najustovanie kryštálu pomocou difrakčných snímok navrhol Buerger [2] dva spôsoby:

a) Meria sa maximálny polomer r_1 difrakčného záznamu a polomer r v smere kolmom. Z rozdielu polomerov vypočíta sa A :

$$A = \frac{r_1 - r}{F}. \quad (2)$$

Z hodnoty A dá sa určiť azimut ε výchylky kryštalografickej osi zo smeru precesnej osi podľa vzťahu:

$$\cotg 2\varepsilon = \frac{1}{A} \sec \mu + \tg \mu. \quad (3)$$

„Najustovanie“ sa urobí pootočením kryštálu presne proti smeru výchylky o uhol ε . Pri „justácii“ pomocou goniometrickej hlavice, ako je to v prípade precesnej komôrky, ktorej oblúky boli pri snímkaní nastavené na nulových polohách, sa urobí „najustovanie“ okolo osi X o uhol ε_x , okolo osi Y o uhol ε_y , pričom

$$\varepsilon_x = \varepsilon \cos \alpha \quad (4a)$$

$$\varepsilon_y = \varepsilon \sin \alpha. \quad (4b)$$

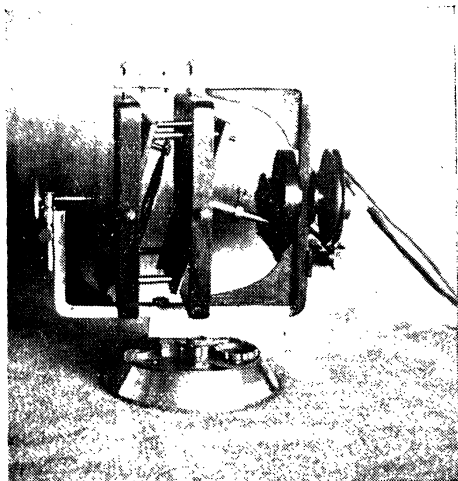
„Najustovanie“ sa urobí tak, aby sa kompenzovala výchylka ε , α je uhol, ktorý zvierá smer r_1 so smerom vertikálneho okraja filmu.

b) Meria sa vzdialenosť okrajov difrakčného záznamu od stredu filmu v smere rovnobežnom s horizontálnym a vertikálnym okrajom filmu. Rozdiel vzdialeností určí nám hodnoty $2FA_x$ a $2FA_y$. Dosadením A_x a A_y do vzťahu (3) dá sa vypočítať zložka uhlovej odchýlky kryštalografickej osi od smeru precesnej osi ε_x a ε_y vo vertikálnej, resp. horizontálnej rovine, prechádzajúcej primárom. Príslušná oprava urobí sa okolo osi X a Y tak, aby sa kompenzovalo „rozjustovanie“.

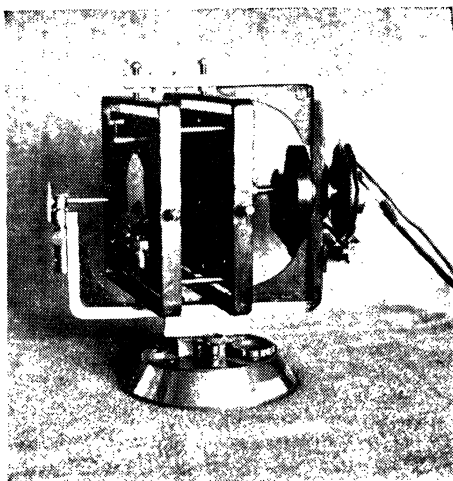
Pre získanie údajov na „najustovanie“ je potrebné mať na difrakčnej snímke predovšetkým jasne ohraničený difrakčný záznam. Je preto lepšie použiť nefiltrované žiarenie antikatódy, aby vyniklo na okrajoch záznamu ukončenie radiálnych pásov „spojitého“ začernenia a voliť menší precesný uhol, čím sa skrátia expozičné doby. Primárny zväzok sa pri „justovaných“ snímkach nemusí odtieniť. Nepresná poloha filmu, t. j. jeho vysunutie z „nehybného“

bodu zadného rámu smerom k antikatóde röntgenovej lampy, resp. v smere opačnom, prejaví sa na difrakčnom zázname rozdvojením difrakčných stôp.

Registrácia „vyšších“ recipročných rovín: Pomocou precesnej komôrky je možné registrovať nedeformovaný obraz „vyšších“ recipročných rovín, rovnobežných s nulťou recipročnou rovinou, s rovnakým faktorom zväčšenia F . Pre



Obr. 4.



Obr. 5.

registráciu n -tej reciprokej roviny o vzdialenosti ζ od počiatku je potrebné rovinu filmu paralelne posunúť smerom k antikatóde röntgenovej lampy o vzdialenosť $F \cdot \zeta$ cm z polohy, ktorú zaujímal pri snímkovaní nultej reciprokej roviny [2].

Difraktované zväzky, prislúchajúce jedinej reciprokej rovine, tvoria povrchy plášťa difrakčného kužela, ktorého os sleduje pri precesnom pohybe smer precesnej osi. Dajú sa preto izolovať pomocou rovinného kovového tienidla, opatreného kruhovou štrbinou, ktorou pri určitom nastavení tienidla prejdú len difraktované zväzky uvažovanej reciprokej roviny. Vzdialenosť s roviny tienidla od kryštálu závisí pri snímkovaní nultej reciprokej roviny iba od precesného uhla $\bar{\mu}$ a polomeru tienidla r , [2]:

$$s = \frac{r_s}{\operatorname{tg} \bar{\mu}}. \quad (5)$$

Pri snímkovaní vyšších recipročných rovín závisí nastavenie tienidla s okrem toho od reciprokej súradnice ζ príslušnej reciprokej roviny [2]:

$$s = \frac{r_s}{\operatorname{tg} \cos^{-1}(\cos \bar{\mu} - \zeta)}. \quad (6)$$

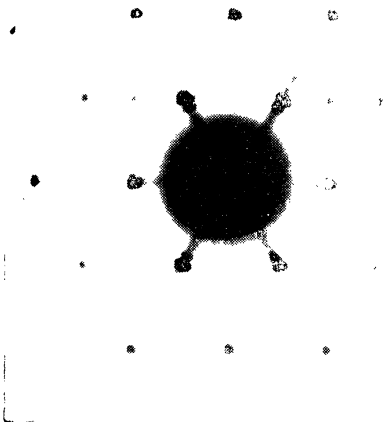
Súradnica ζ , potrebná na určenie polohy filmu i tienidla, dá sa určiť zo zná-

mej periódy identity L pozdĺž kryštalografickej osi, najustovanej do smeru precesnej osi:

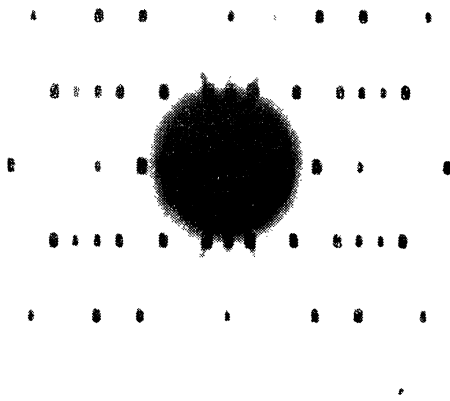
$$\xi = \frac{n\lambda}{L} = nd^* \quad (7)$$

n je poradie reciprokej roviny v systéme rovnobežných ekvidistantných rovín (počítané od počiatku reciprokej mriežky), d^* je mriežková konštanta systému reciprokových rovín.

Mriežková konštanta d^* dá sa určiť metódou otáčaného monokryštálu alebo priamo na precesnom prístroji, zhotovením tzv. „cone-axis“ snímky. Ak sa



Obr. 6. Difrakčný záznam nulte reciprokej roviny. Prochamazulenogén, $\mu = 0^\circ$, $F = 6$ cm, CuK žiarenie, expozícia 3 hod.



Obr. 7. Difrakčný záznam nulte reciprokej roviny. Komplexná berylnatá soľ kyseliny benzoovej, $\mu = 0^\circ$, $F = 6$ cm, CuK žiarenie, expozícia 4 hod.

použije tienidlo ako nosič rovinného filmu, zaznamenajú sa difrakčné stopy jednotlivých reciprokových rovín na systéme sústredných kružníc (nultá reciproká rovina splýva so stopou primáru). Z polomeru n -tého krúžku r_n dá sa počítať mriežková konštanta d^* pomocou vzťahu [2]:

$$d^* = \cos \mu = \cos \text{tg}^{-1} \frac{r_n}{s} \quad (8)$$

kde μ je precesný uhol, s je vzdialenosť tienidla od kryštálu.

Pri snímkovaní reciprokových rovín o rozličných súradniciach ξ pri rôznom nastavení precesného uhlu $\bar{\mu}$ nevystačí sa s jediným polomerom kruhovej štrbiny kovového tienidla. Vložka s kruhovou štrbinou je vymeniteľná a pri rozličných hodnotách ξ a μ vystačí sa prakticky s polermi štrbín 0,75, 1,50, 3,00 a 4,75 cm, pričom je treba mať na zreteli, že goniometrická hlavica do-

voľuje nastavenie tienidla zhruba do vzdialenosti 2 cm od kryštálu a nosič filmovej kazety na 1 cm od roviny filmu. Pre nasnímkovanie nulte reciprokej roviny je štrbina o polomere 0,75 cm vhodná pre obor precesných uhlov 10 až 20°. štrbina o polomere 1,50 cm pre precesné uhly 20—30°. Vyššie reciproke roviny o súradnici $\zeta = 0,0—0,3$ dovoľuje registrovať pri precesnom uhle 30° štrbina o polomere 3,00 cm, reciproke roviny o súradnici $\zeta = 0,2—0,5$ štrbina o polomere 4,75 cm.

Na obr. 6 a 7 sú reprodukované difrakčné záznamy získané na modele precesnej komôrky.

Model precesnej komôrky bol zhotovený a preskúšaný na Fyzikálnom ústave Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave.

Záverom ďakujeme dielenskému učiteľovi p. A. Kissovi za starostlivé vyhotovenie modelu precesnej komôrky a za iniciatívne návrhy pri jeho konštrukcii. Za poskytnutie monokryštálov pro-chamazulenogénu ďakujeme akademikovi F. Šormovi, za poskytnutie komplexnej berylnatej soli kyseliny benzoovej dr. J. Šmogrovičovi.

LITERATÚRA

1. Buerger, M. J.; X-Ray Crystallography, New York, Wiley, 1942, str. 92—465.
2. Buerger, M. J.; The Photography of the Reciprocal Lattice, ASXRED Monograph No 1, 1944.