MATEMATICKO-FYZIKÁLNY ČASOPIS SAV, VI, 1 — 1956

PRÍSPEVOK K URČOVANIU MRIEŽKOVÝCH KONŠTÁNT METÓDOU DEBYEOVOU A SCHERREROVOU

SLAVOMIL ĎUROVIČ
Katedra mineralógie a petrografie Fakulty geologicko-geografických vied Univerzity Komenského v Bratislave

Za predpokladu, že máme k dispozícii goniometrické údaje o skúmanom kryštále, z ktorých možno vypočítať pomer mriežkových konštánt (tzv. základný pomer parametrov) a medziosové uhly, redukuje sa všeobecne šesť neznámych parametrov na jediný a úlohu nájsť rozmery mriežky možno jednoducho riešiť pomocou priamkového grafu.

Úvod

Meranie mriežkových konštánt sa dnes robí spravidla pomocou snímok obdržaných metódou otáčaného kryštálu — meranie medziosových uhlov sa dá previesť pomerne presne pomocou Weissenbergových snímok. Je však známe, že pre obidve tieto metódy treba použiť monokryštál primeraných rozmerov (okolo 0,5 mm) a primeraného tvaru, aby sa zachovali teoretické predpoklady oboch týchto metód. Niekedy sa však vyskytne aj prípad, že máme k dispozícii unikátny monokryštál väčších rozmerov, ktorý dovoľuje goniometrické meranie, takže možno zistiť i pomer poloosí i medziosové uhly. Ukazuje sa, že v tomto prípade možno na riešenie danej úlohy použiť práškovú snímku. Odoberanie vzorky pre ňu prakticky nijako náš kryštál nepoškodí, pretože na tento účel úplne postačuje 0,5 mg vzorky. Metódu ďalej možno aplikovať aj tam, kde niet možnosti pracovať na uvedených prístrojoch, ktoré u nás doteraz nie sú prístupné, zatiaľ čo Debye—Scherrerove komôrky sú dnes už bežné medzi prístrojmi našich laboratórií.

Existuje celý rad prác, ktoré sa zaoberajú danou úlohou, pravda, bez použitia goniometrických údajov [1]. Tieto sú však spravidla prakticky použiteľné iba na látky vyšších symetrií, aj keď podľa teoretických podkladov majú všeobecnú platnosť. Predkladaná práca má byť príspevkom k riešeniu uvedenej problematiky, ak sú splnené predpoklady jej použitia, a jej platnosť je pritom úplne všeobecná, takže ju možno aplikovať i na látky dvoch najnižších sústav, teda sústavy triklinickej a monoklinickej.

I. Teoretická časť

Ako je známe, je absolútna hodnota reciprokého vektora $\mathbf{H}_{hkl}$ rovná obrátenej hodnote vzdialenosti d_{hkl} atómových rovín hkl:

$$\mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* = \frac{\vec{1}}{d_{hkl}}, \tag{1}$$

pričom $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ sú známe reciproké vektory a h, k, l symboly atómových rovín. Rozpíšme teraz rovnicu (1) v zmysle definície reciprokých vektorov. Dostávame

$$\frac{\vec{1}}{d_{hkl}} = h\,\frac{\mathbf{b}\times\mathbf{c}}{[\mathbf{abc}]} + k\,\frac{\mathbf{c}\times\mathbf{a}}{[\mathbf{abc}]} + l\,\frac{\mathbf{a}\times\mathbf{b}}{[\mathbf{abc}]}; \tag{2}$$

$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ sú teraz už vektory definujúce priamu kryštálovú mriežku. Vydeľme teraz absolútnu hodnotu každého z týchto vektorov absolútnou hodnotou vektora $\mathbf{b}$:

$$\frac{\vec{1}}{d_{hkl}} = h\,\frac{\mathbf{B}\times\mathbf{C}}{b[\mathbf{ABC}]} + k\,\frac{\mathbf{C}\times\mathbf{A}}{b[\mathbf{ABC}]} + l\,\frac{\mathbf{A}\times\mathbf{B}}{b[\mathbf{ABC}]} = \frac{1}{b}\cdot\frac{\vec{1}}{d_{hkl}}; \tag{3}$$

a teda

$$d_{hkl} = b\,.\,D_{hkl}. \tag{4}$$

$\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ sú vektory rovnobežné s $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, pravda, o absolútnej hodnote b - krát menšej, numericky rovnej pomeru polosí, získaného z goniometrického merania. D_{hkl} je vzdialenosť uzlových rovín v mriežke budovanej na vektoroch $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{C}$.

Rovnica (4) hovorí, že ak zväčšíme mriežkové konštanty n - krát, zväčší sa i vzdialenosť uzlových rovín odpovedajúcich si osnov n - krát. Tento výsledok je konečne samozrejmý, pretože obidve uvažované mriežky sú navzájom podobné.

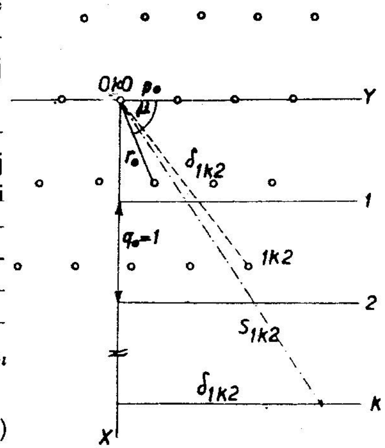
Získaný výsledok použijeme teraz takto: Pre každú trojicu indexov hkl nakreslíme do grafu o vhodnej mierke priamku v súhlase s rovnicou (4), pričom použijeme hodnoty A, B, C ($B = 1$), α, β, γ získané goniometricky. Z debyegramu vyšetrovanej látky zistíme rad hodnôt d a vynesieme v mierke osi úsečiek nášho grafu na prúžok papieru. Posúvaním tohto prúžku rovnobežne s osou úsečiek nájdeme polohu, pri ktorej možno všetkým bodom na prúžku priradiť čiaru grafu, teda aj trojicu indexov hkl. Poloha prúžku nám potom priamo udáva hodnotu mriežkovej konštanty b[1]. Podobný graf sa dnes bežne používa v kubickej sústave, kde má univerzálne použitie, pretože tu $A = B = C = 1$, a javí sa teda ako špeciálny prípad vyše opísanej metódy, ktorá má úplne všeobecnú platnosť, pravda, vyžaduje pre každú látku osobitný graf.

II. Praktická časť

Aby sme mohli narysovať graf, potrebujeme poznať všetky teoretické hodnoty D_{hkl}. Tieto možno síce zistiť numericky pomocou príslušnej kvadratickej formy, ale tento spôsob vyžaduje enormne veľa času. Účelnejšie je preto priame vymeriavanie týchto vzdialeností z reciprokej mriežky, ako to opisuje Peacock [2].

Podstatou Peacockovej práce je nultá rovina reciprokej mriežky, rysovaná v takej mierke, aby jej horizontálne vrstvy mali vzdialenosť jednotkovú; takou je napr. rovina gnómonickej projekcie, takže k jej konštrukcii možno použiť Goldschmidtove polárne elementy (obr. 1). Pomocou tejto konštrukcie možno potom zistiť ľubovoľné d_{hkl} podľa vzťahu

$$d_{hkl} = \frac{c_0}{s_{hkl}}, \tag{5}$$



Obr. 1. Schéma Peacockovej metódy p_0, r_0, μ, — polárne elementy gnomonickej projekcie v monoklinickej sústave; s_{hkl} značí vzdialenosť bodu reciprokej mriežky od počiatku, aδ_{hk} jej ortogonálny priemet do roviny 010. Zobrazená je rovina 010 reciprokej mriežky.

v ktorom c_0 je skutočná hodnota mriežkovej konštanty c a s_{hkl} je vzdialenosť bodu reciprokej mriežky, budovanej na polárnych elementoch.

Hodnoty s_{hkl}, ak index vzťahujúci sa na os, kolmú na rovinu obrázku je nulový, možno z obrázku priamo vymerať; pre nenulové hodnoty tohto indexu sa použije metóda bežná v kótovanom premietaní. Pre sústavy, v ktorých aspoň jeden reciproký vektor je kolmý na ďalšie dva, splývajú vyššie roviny reciprokej mriežky v priemete s nultou, takže počiatok tejto je pre konštrukciu všetkých hodnôt s_{hkl} spoločný. Pre triklinickú sústavu sa nekreslia priemety všetkých vyšších rovín reciprokej mriežky, čím by sa graf skomplikoval, ale sa pracuje s jej najvyššou horizontálnou rovinou (ktorá ešte leží v limitnej sfére) a do nej sa premietnu všetky počiatky nižších rovín čím sa docieli rovnaký efekt. Peacock potom konštruuje všetky oporné troj

[1] Okrem toho dáva zistenie systematiky vo vyhasínaní jednotlivých difrakčných stôp možnosť určiť priestorovú grupu skúmanej látky, pričom túto úlohu značne zjednodušuje fakt, že na základe goniometrického merania máme určenú bodovú grupu takže ostáva rozhodnúť sa pre jednu spomedzi izomorfných grúp.

uholníky na osi X, ako vidieť z obrázku 1 (v podrobnostiach odkazujeme na pôvodnú prácu).

Túto metódu použijeme na riešenie našej úlohy. Pravda, pretože potrebujeme rad hodnôt D_{hkl}, ktoré odpovedajú jednotkovej hodnote vektora **b**, nakreslíme graf v ľubovoľnej mierke a vzdialenosť odpovedajúcu elementu q_0, $1_{\varepsilon 0}$ považujeme za jednotkovú.

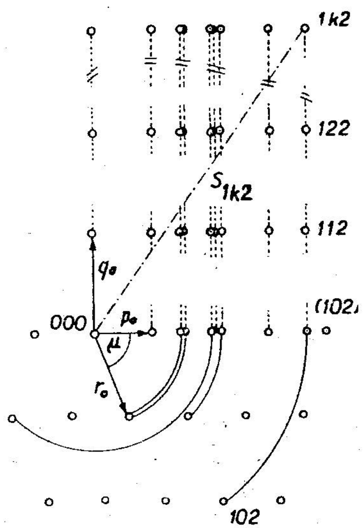
$$D_{hkl} = \frac{1_{\varepsilon 0}}{s_{hkl}}. \qquad (6)$$

Napr. pre D_{010} dostaneme zo vzťahu (6)

$$D_{010} = \frac{1_{\varepsilon 0}}{s_{010}} = \frac{1_{\varepsilon 0}}{1_{\varepsilon 0}} = 1,$$

čo súhlasí s predpokladom.

Jednako sa však ukázalo výhodným Peacockovu metódu trocha modifikovať, pretože prenášanie hodnôt δ_{hkl} by pri väčších polomeroch robilo ťažkosti, zaťažovalo meranie novými chybami a konštrukcia by zaplňala graf.[2] Preto sme všetky hodnoty δ_{hkl} preniesli pomocou kruhových oblúkov na jednu os a kolmo na ňu sme naniesli hodnotu tretieho elementu (úmernú absolútnej hodnote patričného reciprokého vektora). Hľadanie hodnôt s_{hkl} je zrejmé z obr. 2.

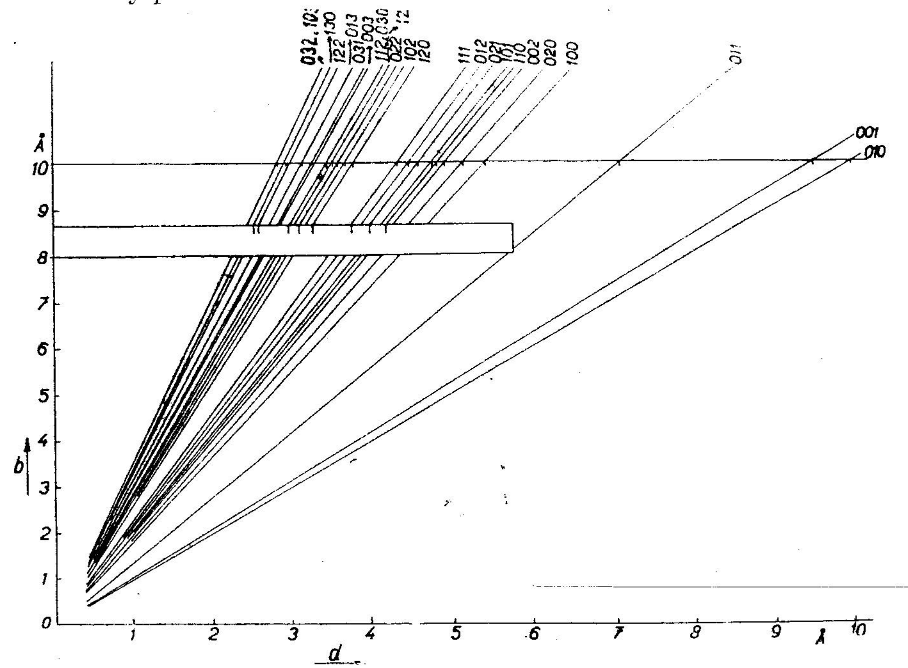


Obr. 2. Modifikácia Peacockovej metódy. Všetky body reciprokej mriežky sú otočené do roviny PQ, takže v priemete splývajú s bodmi $h0k$. Rovina PQ je potom sklopená. Pre prehľadnosť nie sú indexované všetky body. Význam symbolov ako na obr. 1.

Tento modifikovaný spôsob možno použiť vo všetkých prípadoch vyjmúc triklinickú sústavu, kde sa treba držať originálnej metódy.

Hodnoty s_{hkl} získané uvedeným spôsobom, prevedieme teraz na hodnoty D_{hkl} pomocou rovnice (6) a tieto vynesieme — z konštrukčných dôvodov v desaťnásobnom zväčšení do grafu — na rovnobežku s osou úsečiek. Príslušnú poradnicu okótujeme potom hodnotou 10 a všetky body spojíme s počiatkom (obr. 3). Na prúžok papieru nanesieme teraz údaje d vyčíslené z debyegramu. Za predpokladu, že mriežková konštanta b snímkovanej látky nepresahuje maximálnu kótu osi poradníc, dosiahneme pri tejto hodnote zhodu čiar na prúžku s niektorými priamkami grafu, ak tento budeme posúvať rovnobežne s osou úsečiek. Tým priradíme líniám debyegramu symboly a presnú hodnotu mriežkovej konštanty možno vypočítať pomocou rovnice (4). Zo všetkých hodnôt vezmeme potom aritmetický priemer.

² Pre rozlíšenie D_{hkl} pri vyšších symboloch hkl, treba odčítať s_{hkl} aspoň na štyri cifry a na to treba vziať za jednotku grafu aspoň 5 cm.



Obr. 3. Príklad použitia metódy na topáse. Pre malé rozmery grafu nie sú zakreslené priamky odpovedajúce vyšším hodnotám hkl.

III. Overenie metódy

Uvedená metóda bola verifikovaná na topáse, kryštalizujúcom v rombickej sústave (bodová grupa 2/mmm, $a : b : c = 0{,}5285 : 1 : 0{,}9539$). [3] Debyegram bol pripravený v komôrke CHIRANA ⌀ 64 mm žiarením $CoK\alpha_1$, s prísadou NaCl ako ciachovacej látky. Pomocou grafu rozmerov 40×25 cm sa podarilo oindexovať prvých 11 jeho línií, dávajúcich hodnotu mriežkovej konštanty $b = 8{,}74$ Å, čo je v dobrej zhode s údajmi N. A. Alstona a J. Westa [4], ktorí našli $b = 8{,}78$ Å. Boli identifikované tieto línie: 110, 021, 111, 120, 022, 112, 122, 130, 103, 023, 200, z ktorých skutočne ani jedna neodporuje priestorovej grupe topásu Pbnm (D_{2h}^{16}). Pri pokuse identifikovať všetky línie na debyegrame pomocou veľkého grafu, čo je potrebné pre precízne určenie mriežkových konštánt použitím línií o vysokých difrakčných uhloch Θ a aj pre určenie priestorovej grupy, sme narazili na obtiaže vyplývajúce z nepresnosti pokusného zariadenia. Bude preto zrejme nutné použiť komôrku o veľkom polomere. O výsledkoch tejto práce budeme ešte pozdejšie referovať, pričom uvedieme aj diskusiu presnosti metódy a ďalšie pracovné podrobnosti.*

LITERATÚRA

1. Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Bd. II. Borntraeger, Berlin 1935. 2. Peacock, M. A., Z. Kristallogr., 100, 1939, 93. 3. Goldschmidt, V. M., Winkeltabellen, Springer, Wien 1897. 4. Alston, N. A., West, J., Z. Kristallogr. 69, 1928, 149.

* Kol. Vl. Kupčíkovi, posl. III. roč. chem. inž., ďakujem za ochotnú pomoc pri práci.