

RÖNTGENOVÁ DIFRAKČNÁ KOMÓRKA NA FOTOGRAFICKÚ REGISTRÁCIU NEDEFORMOVANÉHO OBRAZU RECIPROKEJ MRIEŽKY

F. HANIC—J. MADĀR

Ústav technické fyziky ČSAV v Prahe, Fyzikálny ústav Prírodovedeckej fakulty Uni-
verzity Komenského v Bratislave

Opisuje sa röntgenová difrakčná komôrka skonštruovaná na princípe pre-
cesnej 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
reflexii h , k , l , jednoznačné indexovanie (prípisanie 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 mono-
kryštálických látok sú: metóda otáčaného monokryštálu, metóda Weissen-
bergova a precesná metóda. Posledná z menovaných metód nebola u nás do-
siaľ použitá.

Pri porovnaní jednotlivých metód [1] metóda otáčaného monokryštálu ne-
umožňuje jednoznačné indexovanie a separovanie jednotlivých reflexii h , k , l .
Metóda Weissenbergova túto možnosť poskytuje, registruje sa však pri tom
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 recipro-
kej mriežky, ako aj indexovanie dá sa urobiť priamo na filme; 2. mriežkové
konštanty dajú sa určiť z difrakčného záznamu s presnosťou 0,04%; 3. expo-
zičná doba sa v porovnaní s Weissenbergovou metódou skracuje 7—10-ná-

sohne; 4. tvar difrakčných stop je pravideľný a veľmi vhodný na určenie integrahých intenzít; 5. „pozadie“, ktoré pôsobí rúšivo pri odčítaní intenzít difrakčných stop, je v dôsledku krátkych expozíčných dob značne zoslabené. Zrejme výhody precesenej metódy oproti metóde otáčaného monokryštálu a Weissenbergovej metóde viedli nás ku konštrukcii difrakčnej komôrky založenej na princípe precesenej metódy.

I. Princíp precesenej metódy

Na získanie difrakčného záznamu, ktorý predstavuje nedeformovaný obraz roviny „väzanej“ reciprokej mriežky, nie je nutné udržovať konštantnú orientáciu reciprokej roviny vzhľadom na primárny zväzok, ako tomu je napr. [1] pri Jong—Boumanovej metóde. Orientácia reciprokej roviny vzhľadom na primárny zväzok môže sa ľubovoľne meniť, rovina filmu musí však pri tom zostávať stále rovnobežná s reciprokou rovinou a nesmie sa meniť vzdialenosť F „stredú“ filmu (miesto, v ktorom pretne spojnica stredú reflexnej gule a počiatku reciprokej mriežky roviny filmu) od kryštálu. Buenger [2] zistil, že je najvhodnejšie voľiť precesený pohyb, pretože tento pohyb dovoľuje mimo iného podstatné skrátenie expozíčných dob. Precesená metóda, ktorú navrhol, založená je na týchto princípoch:

1. Normála reciprokej roviny (racionálny smer kryštálovej mriežky), zvierajúca so smerom primárneho zväzku uhol $\bar{\mu}$ a vykonáva precesený pohyb. Na preceseňom uhle $\bar{\mu}$ závisí, aký veľký objem reciprokej mriežky sa dostáva do reflexnej polohy. Prakticky sa voľí vždy taký sklon $\bar{\mu}$, aby sa do reflexnej polohy dostala len tá časť reciprokej mriežky, ktorá poskytne difrakčované zväzky s merateľnou intenzitou. V dôsledku obmedzeného pohybu reciprokej mriežky zotravnávajú jednotlivé reciproké body v reflexnej polohe po dobu značne dlhšiu, ako je tomu pri Weissenbergovej metóde, čím sa úmerne skráti expozíčná doba, potrebná pre nasnímkovanie reciprokej roviny.

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

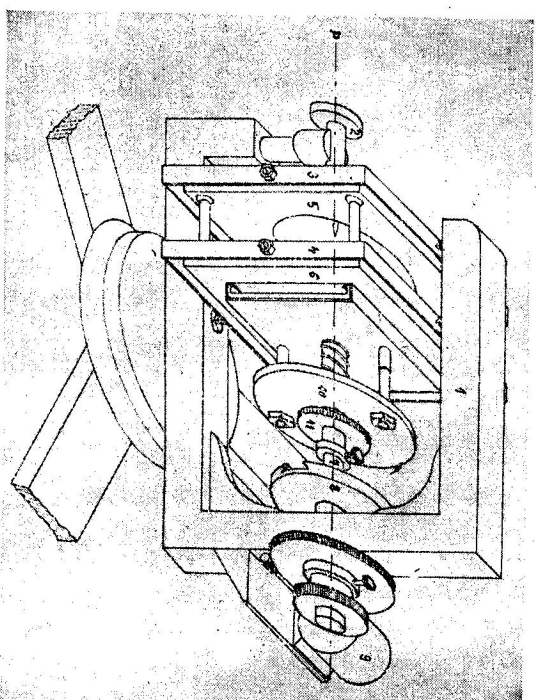
3. Primárny zväzok musí prechádzať dvoma „nepohyblivými“ bodmi, z ktorých jeden sa nachádza v strede kryštálu a druhý v „strede“ filmu. Poloha týchto bodov sa počas preceseného pohybu nesmie meniť. Sú to body, v ktorých precesená os kryštálu a filmu pretínajú smer primáru.

II. Zostava konštrukcie a jej činnosť

Obr. 1 predstavuje schematický náčrt precesenej komôrky, obr. 2—5 sú fotografické snímky modelu precesenej komôrky, ktoré zachycujú precesenú komôrku v rozličných fázach preceseného pohybu.

Precesená 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 (osi kolimátora) p a pretína predĺženú os kolimátora. Vzdialenosť



Obr. 1. Schematický náčrt modelu precesenej komôrky. V náčrte nie je vyznačené tieňidlo pre vymedzenie difrakčného kužela n -tej vrstevnice. Tieňidlo 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 protilahlých 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. Príeseňníky zvislých a horizontálnych výkyvných osí deňnujú „nehýbné“ body predného a zadného rámu.

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

Precesný pohyb obstaráva vysuvateľná oska 7, opatrená fixovacou skrutkou, ktorej jeden koniec je pevne spojený so zadným vnútorným rámom a vysuvateľný koniec je uložený v kľbovom ložisku na poháňacom kotúči 8. Kľbové 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 hnačím motorom 9. Skrutkový prevod dá sa odhľadovať, 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 kľbovými výklyvnými ložiskami umožňuje najjustovať nehybné body presne do smeru predĺženej osi kolimátora p a prakticky vylúčiť mŕtve chody.

Filmovú kazetu je možné posunúť v smere precesnej osi na nastavenie roviny filmu presne do „nehybného“ bodu zadného vnútorného rámu pri snímkovaní „nultej“ reciprokej roviny a na nastavenie roviny filmu do vhodnej polohy pri snímkovaní „vyšších“ reciprokových rovin. 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 zbokou 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.

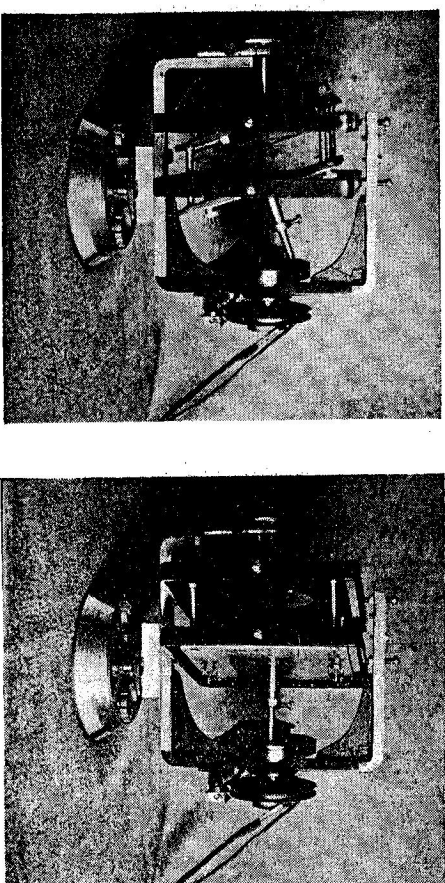
Medzi kryštálom a filmom je umiestnené kovové tienidlo s kruhovou štrbinou pre vymedzenie difrakčného kužela n -tej vrstevnice. Je pripravené k dvom oskám, ktoré sú posuvné v rúrkach, pevne spojených s doskou predného vnútorného rámu, opatrených fixovacou skrutkou. Osky majú milimetrové delenie pre nastavenie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

Rozmery filmu: Difrakčný záznam získaný na precesnej komôčke predtáva vuje neskrtený obraz roviny reciprokej mriežky, ktorá sa registruje s faktorom zväčšenia F . Pri precesnom pohybe, ktorý vykonáva reciproká rovina, dosťáva sa však do reflexnej polohy iba časť reciprokej roviny. Difrakčný záznam je omeščený kružnicou, ktorej polomer r sa zväčšuje s rastúcim uhlom μ . Pri registrácii nultej reciprokej roviny je tento polomer daný vzťahom

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

kde F je faktor zväčšenia v cm (vzdialenosť „stredú“ filmu od kryštálu) a μ je precesný uhol. Konštantne zvolená vzdialenosť F je pri precesnej komôčke

6 cm, pričom μ je nastaviteľné do 30° . Rozmery 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.



Obr. 2.

Obr. 3.

Zvolenej kryštalografickej osi musí byť zhodný so smerom precesnej osi. Z tým účelom sa robí „centrovane“ a „justácia“ monokryštálu. Na „nacentrovane“ a na približné „najustovanie“ kryštálu slúži umiestenie kryštálu na goniometrickej hlavici a optické zaradenie. „Dojustovanie“ kryštálu sa robí pomocou röntgenových snímok.

Goniometrická hlavica je bežného typu, aký sa používa pri metóde otáčateľného monokryštálu. Je otočná okolo osi, ktorá je pri nulovom precesnom uhle presne zhodná so zvislou výklyvnou osou predného rámu (os Y). Ďalšie dva oblúky goniometrickej hlavice umožňujú pootočenie kryštálu okolo osi kolmých na vertikálnu os Y . Pri základných polohách oblúkov (pri nulovom nastavení stupnic) je jedna z osí zhodná s horizontálnou výklyvnou osou predného vnútorného rámu (os X) a druhá so smerom primáru (os Z). Pootočením dá sa sledovať na nóniových stupnicach s presnosťou na $0,1^\circ$.

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

Príbližné „najustovanie“ kryštálu sa robí v prípade, že je kryštal ohraničený pravidielnymi plochami, pomocou jeho vonkajšieho tvaru a „dojustovanie“ nepravidelne ohraničeného monokryštálu sa dá urobiť iba pomocou rôntgenových snímok. „Rozjustovanie“ kryštálu prejaví sa na difrakčnej snímke tým spôsobom, že stred difrakčného záznamu je excentricky vysunutý zo „stredného“ 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 Δ :

$$\Delta = \frac{r_1 - r}{F}, \quad (2)$$

Z hodnoty Δ dá sa určiť azimut e výchyľky kryštalografickej osi zo smeru precesnej osi podľa vzťahu:

$$\cotg 2e = \frac{1}{\Delta} \sec \bar{\mu} + \tg \bar{\mu}. \quad (3)$$

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

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

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

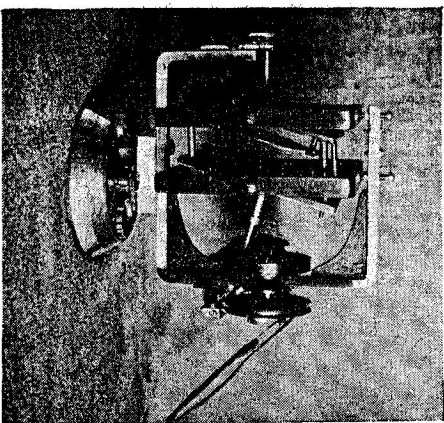
„Najustovanie“ sa urobí tak, aby sa kompenzovala výchyľka e . α je uhol, ktorý zvierá smer r_1 so smerom vertikálneho okraja filmu.

b) Meria sa vzdialenosť okrajov difrakčného záznamu od stredného filmu v smere rovnobežnom s horizontálnym a vertikálnym okrajom filmu. Rozdiel vzdialenosti určí nám hodnoty $2F\Delta_x$ a $2F\Delta_y$. Dosađením Δ_x a Δ_y do vzťahu (3) dá sa vypočítať zložka uhlovej odchýľky 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“.

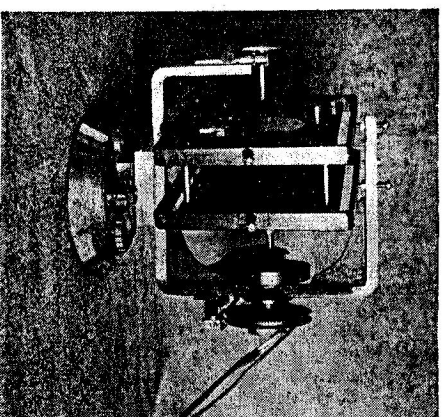
Pre získanie údajov na „najustovanie“ je potrebné mať na difrakčnej snímke predovšetkým jasne ohraničený difrakčný záznam. Je preto lepšie použiť nefiltrované žiarenie antikatódy, aby vzniklo na okrajoch záznamu ukončenie rádiových pásov „spojitého“ začernenia a voliť menší precesný uhol, čím sa skrátia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

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

Registrácia „vyšších“ recipročných rovin: Pomocou precesnej komôrky je možné registrovať nedeformovaný obraz „vyšších“ recipročných rovin, rovno-
bežných s nulou reciprokov roviny, s rovniakým faktorom zväčšenia F . Pre



Obr. 4.



Obr. 5.

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

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

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

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

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

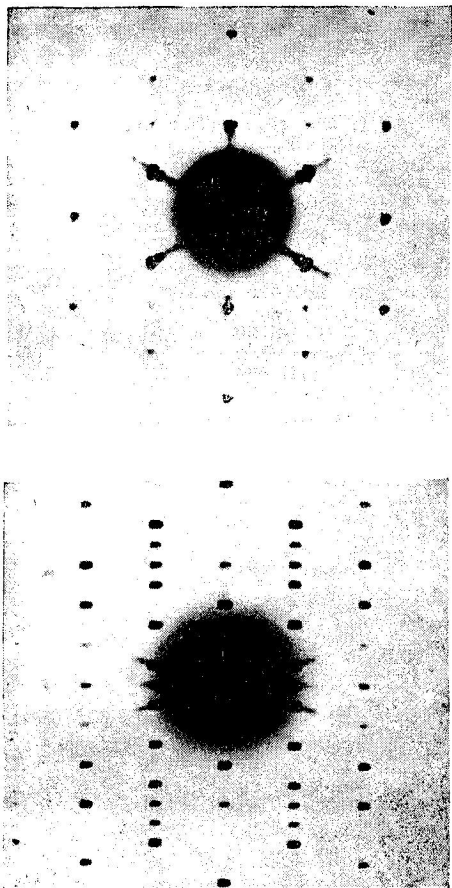
Súradnica ζ , potrebná na určenie polohy filmu i tienidla, dá sa určiť zo zná-

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 recipročných 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 nultej reciprokej roviny. Pro-chamazulenogén, $\mu = 0^\circ$, $F = 6$ cm, CuK žiarenie, expozícia 3 hod.

Obr. 7. Difrakčný záznam nultej 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 recipročných rovín na systéme sústreďných kružníc (nulťá reciproka rovina splyva so stopou primáru). Z polomeru n -tého kružku r_n dá sa počítať mriežková konštanta d^* pomocou vzťahu [2]:

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

kde $\bar{\mu}$ je precesný uhol, s je vzdialenosť tienidla od kryštálu.

Pri snímkovaní recipročných 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 $\bar{\mu}$ vystačí sa prakticky s polomermi štrbín 0,75, 1,50, 3,00 a 4,75 cm, pričom je treba mať na zreteľ, 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 nultej 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 recipročné roviny o súradnici $\xi = 0,0-0,3$ dovoľuje registrovať pri precesnom uhle 30° štrbina o polomere 3,00 cm, recipročné roviny o súradnici $\xi = 0,2-0,5$ 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 konstrukcii. 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, ASSURED Monograph No 1, 1944.