

Určení struktury krystalické látky z práškového rtg.difrakčního záznamu

V této úloze si vyzkoušíte vyřešení krystalové struktury jednoduché anorganické látky z práškového difrakčního záznamu. Seznámíte se se základními kroky řešení struktury i s některými jejími úskalími.

Zopakujte si, prosím, tyto pojmy:

- Krystal, definice krystalu jako translačně symetrického objektu Jak je definován?
- Mřížka a hmotná báze
- Reciproká mřížka
- Difrakční podmínky
- Strukturní faktor
- Prášková rtg. difrakce
- Indexace rtg. záznamu

1 Pojem struktury krystalické látky

Pod pojmem *krystalická látka* rozumíme látku, ve které jsou atomy pravidelně uspořádány do periodické struktury. Základní motiv (perioda), která se v krystalu opakuje ve všech třech rozměrech se nazývá *základní* neboli *elementární* buňka. Polohu každé další elementární buňky můžeme popsat pomocí vztahu

$$\vec{R} = i\vec{a} + j\vec{b} + k\vec{c}, \quad (1)$$

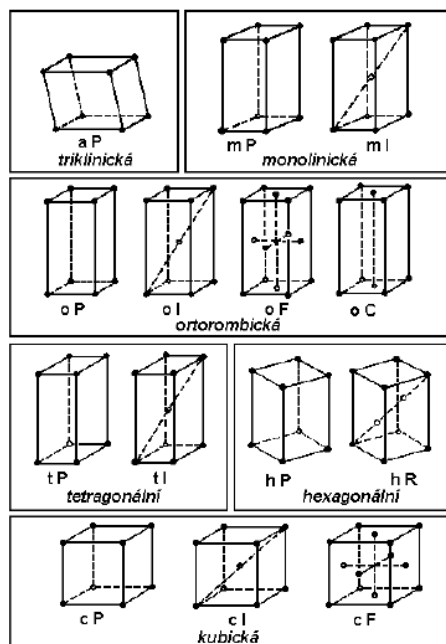
kde i, j, k jsou celá čísla a $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ jsou *mřížové* vektory základní buňky. Vztah 1 popisuje *translaci* elementární buňky v prostoru, proto označujeme krystal jako *translačně* symetrický.

Mřížka, resp. tvar a velikost elementární buňky, nemůže být libovolná. Lze ukázat, že v třírozměrném prostoru existuje jenom 14 typů mřížek, které vyhovují podmínce periodicity krystalu. Tyto mřížky odvodil francouzský matematik Auguste Bravais (1811–1863) a jsou zobrazeny na obr.1. Struktura však není určena jen mřížkou. Je třeba ji zaplnit atomy, tzv. *hmotnou bází*. Uspořádání atomů v mřížce nemůže být libovolné, musí splňovat určité podmínky *symetrie*, které jsou částečně dány i symetrií (tj. tvarem) elementární buňky. Lze ukázat, že takových způsobů jak umístit atomy do 14 Bravaisových mříží je právě 230. Každý z těchto způsobů splňuje určité prvky symetrie (rotační osa, rovina zrcadlení, inverze,...), které tvoří *grupu*. Tyto grupy se označují jako prostorové a jejich popis lze najít v Krystalografických tabulkách [1]. V těchto grupách jsou definovány "povolené" polohy atomů v základní buňce.

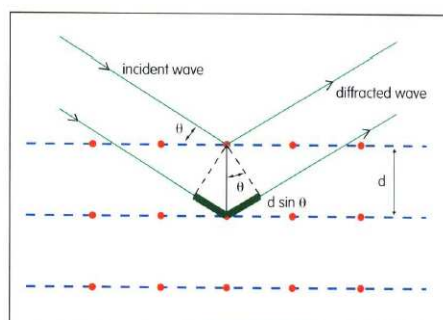
2 Difrakce na krystalu

Již víme, že krystal je *periodické* uspořádání atomů. Pokud na krystal, tj. periodický objekt, zasvítíme zářením vhodné vlnové délky, můžeme za určitých podmínek pozorovat ohyb, tj. difrakci, záření. Podmínka vzniku difrakce záření je dána Braggovým zákonem,

$$\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2)$$



Obrázek 1: Bravaisovy mřížky.

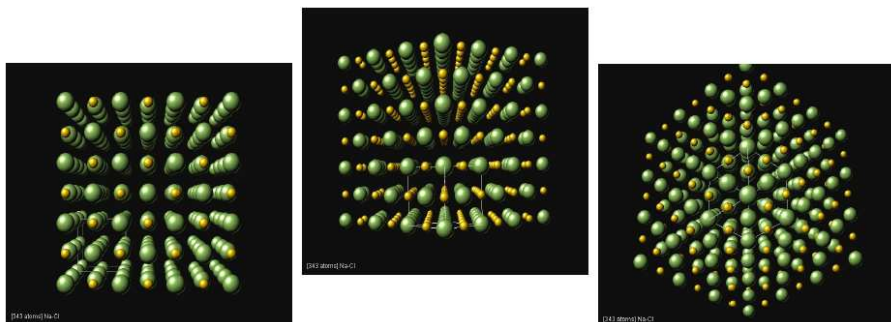


Obrázek 2: K odvození Braggovy rovnice.

kde λ je vlnová délka použitého záření, d je tzv. meziorovinná vzdálenost a θ je Braggův úhel, viz obrázek 2. Meziorovinná vzdálenost d je v případě optické mřížky rovna vzdálenosti vrypů. U trojrozměrně periodického krystalu je její představa malinko složitější. Na obrázku 2 jsou znázorněny tři pohledy na strukturu chloridu sodného NaCl z různých směrů. Vidíme, že atomy jsou uspořádány jakoby v rovinách a právě periodicitu rozložení atomů pomocí difrakce záření zkoumáme. Záleží však na tom, z jakého směru se na krystal díváme. Difrakce záření na mřížce nám však nepodává informaci o vlastnostech (tj. struktuře) mřížky přímo. Pozorujeme tzv. *difrakční* obraz, který je také periodický a s původní mřížkou je matematicky svázán Fourierovou transformací. V difrakčním periodickém obrazu lze podobně jako v přímém prostoru definovat její periodu, tzv. *reciprokovou mřížku*. Reciproká mřížka je podobně jako přímá mřížka translačně symetrická a platí tedy,

$$\vec{Q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad (3)$$

kde h, k, l jsou celá čísla a $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ jsou vektory reciproké mřížky. Lze snadno dokázat, viz. [2], že difrakce nastává jen tehdy, je-li velikost difrakčního vektoru rovna vektoru reciproké mřížky.



Obrázek 3: Pohled na strukturu NaCl v různých směrech.

Difrakční vektor je definován jako rozdíl vlnových vektorů dopadajícího a difraktovaného záření. V případě strukturní analýzy se jedná o rozptyl elastický, tj. délky vlnových vektorů se rozptylem nemění,

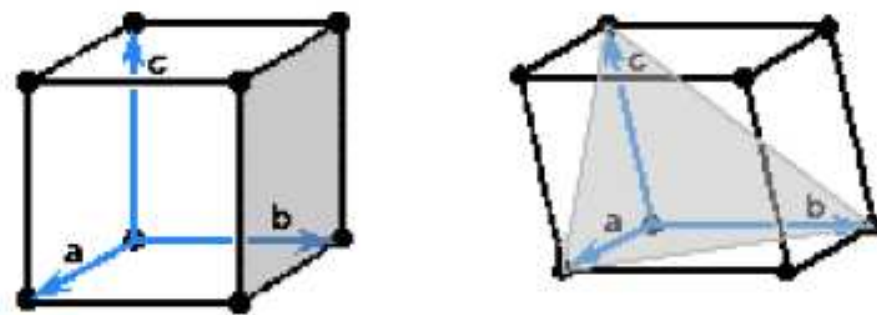
$$\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i, \quad (4)$$

$$|\vec{k}_f| = |\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (5)$$

Je-li tedy \vec{Q} vektorem reciproké mřížky můžeme pomocí Braggova zákona vyjádřit podmínku vzniku konstruktivní interference záření, tj. vzniku difrakce,

$$d_{hkl} = \frac{1}{|\vec{Q}|}, \quad (6)$$

kde h , k , a l jsou celá čísla, tzv. Millerovy indexy. Ty definují směr a velikost vektoru reciproké mřížky (viz vztah 3) a zároveň v přímém prostoru určují orientaci meziatomové roviny, viz obr. 2. Pro každou krystalografickou třídu lze odvodit vztah definující mezirovinnou vzdálenost rovin



Obrázek 4: Rovina s indexy $hkl=010$ v kubické (nalevo) a rovina 111 v monoklinické mřížce.

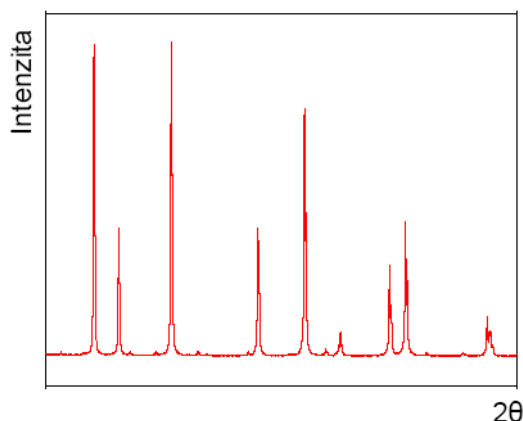
s danými indexy hkl . Pro výpočet budeme potřebovat parametry přímé mřížky (délky stran elementární buňky a , b , c a úhlů mezi nimi α , β a γ); např. pro kubickou látku dostáváme

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}. \quad (7)$$

Pro ostatní krystalografické třídy jsou vztahy uvedeny v [2].

2.1 Indexace difrakčního záznamu

V difrakčním experimentu měříme závislost intenzity difraktovaného záření na difrakčním úhlu 2θ , viz obr.2.1. Z poloh difrakčních maxim, které jsou dány Braggovou rovnicí (2) určíme mezirovinou vzdálenost difraktujících rovin d_{hkl} . Neznámé hodnoty Millerových indexů hkl určíme pomocí tzv. *indexace* záznamu. V úloze A19 jste si ji pro případ kubické látky vyzkoušeli ručně, pro méně symetrické mříže (tetragonální, hexagonální, ...) lze indexace také provést víceméně ručně, z časových důvodů ji u této úlohy svěříme indexovacím programům [3]. Výstupem procesu indexace jsou mřížové parametry elementární buňky. **Vidíme, že z poloh difrakčních maxim určíme geometrii základní buňky.**



Obrázek 5: Rtg.difrakční záznam práškového vzorku.

3 Řešení struktury z práškového difrakčního záznamu

Pro zdárné vyřešení krystalové struktury z práškového záznamu je třeba splnit několik podmínek:

1. naměřit kvalitní difrakční záznam, pokud možno jen jedné fáze
2. znát sumární chemický vzorec zkoumané látky
3. znát hustotu zkoumané látky
4. obrnit se trpělivostí

Splnění nebo nesplnění bodu jedna citelně ovlivní výsledek našeho snažení. Pod pojmem kvalitní difrakční rozumíme záznam, který má dostatečný odstup signál/šum a má co nejlepší rozlišení. V případě horšího rozlišení se mohou některá difrakční maxima překrývat nebo dokonce splývat. Otázkou je také vhodná volba vlnové délky záření a druh záření (např. rtg.záření nebo neutronové svazky). Na kvalitu difrakčního záznamu má vliv také kvalita vzorku samotného (homogenita, velikosti difraktujících oblastí a pod.). Další dva body potřebujeme znát pokud možno co nej přesněji, neboť s jejich znalostí určíme kolik strukturních jednotek je obsaženo v elementární buňce. Znalost tohoto čísla nám může pomoci přesněji určit prostorovou grupu, tj. umístění hmotné báze v základní buňce. Poslední bod je také velmi důležitý – jak se sami přesvědčíte, při řešení krystalové struktury je třeba trpělivosti a pečlivosti.

3.1 Strukturní faktor

Z poloh difrakčních maxim už známe geometrii základní buňky a k jednotlivým difrakcím máme přiřazené Millerovy indexy. Z hustoty, sumárního chemického vzorce a z objemu elementární buňky určíme počet strukturních jednotek v mřížce. Např. pro sloučeninu NaCl vyjde počet jednotek v mřížce $z = 4$, tj. v mřížce jsou 4 atomy sodíku a 4 atomy chloru.

Intenzita difraktovaného záření závisí na mnoha parametrech (použitá vlnová délka, ozářená plocha, absorpce vzorku,...). Pouze jediný však popisuje strukturu, tj. i hmotnou bázi. Tento parameter se nazývá *strukturní faktor* a je definován (vztah je pro difrakci rtg. záření)¹.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j}, \quad (8)$$

kde f_j je tzv. atomový rozptylový faktor a v případě elmag. záření jej můžeme v první aproximaci nahradit počtem elektronů j -tého atomu/iontu, \vec{q} je difrakční vektor definovaný pomocí indexů hkl (viz 3) a \vec{r}_j je polohový vektor j -tého atomu. Sčítání probíhá přes všechny symetricky neekvivalentní polohy atomů. Jednoduchou úpravou vztahu 8 – dosadíme za vektor \vec{q} vztah 3, polohu j -tého atomu v elementární mřížce vyjádříme pomocí zlomkových souřadnic x_j, y_j, z_j jako $\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$ – dostaneme

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}. \quad (9)$$

Vztahy 8-9 popisují strukturní faktor jako součet vln rozptýlených na jednotlivých atomech. Jak už znáte z úlohy A19, může za určitých podmínek být $F_{hkl} = 0$. Nastane-li takový případ je i intenzita difraktovaného záření rovna nule a hovoříme o *systematickém vyhasínání* difrakcí. Podmínky vyhasínání jsou dány polohami atomů v základní buňce. A už víme, že rozložení atomů v elementární buňce může být provedeno jen 230 možnými způsoby (prostorovými grupami). Existence systematických vyhasínacích pravidel (např. pro fcc mřížku budeme pozorovat jen difrakce, kde h, k, l jsou buď všechna sudá nebo lichá, difrakce se smíšenými indexy – 123, 100, ... – nebudeme pozorovat) pomáhá při určení prostorové grupy krystalové struktury. Díky vyhasíním můžeme určit prvky symetrie přítomné v mřížce.

Vztah 8 definuje strukturní faktor jako Fourierovu transformaci rozložení elektronů v elementární mřížce. Známe-li rozložení atomů v základní buňce, není složité určit hodnotu strukturního faktoru. Je možné řešit i opačnou úlohu – ze znalosti F_{hkl} určit hmotnou bázi.

Bohužel, v difrakčním experimentu nepozorujeme amplitudu rozptýleného záření, která je přímo úměrná F_{hkl} , ale intenzitu

$$I_{hkl} \approx |F_{hkl}|^2, \quad (10)$$

ztrácíme tedy informaci o fázi difraktované vlny a nemůžeme strukturu vyřešit jednoduše zpětnou Fourierovou transformací naměřené intenzity. Tomu se říká *fázový problém strukturní analýzy* a poněkud stěžuje určení krystalové struktury z difrakčních záznamů.

3.2 Metoda těžkého atomu, Pattersonova funkce

Fázový problém se zdá být neřešitelný. Pokud ovšem máme sloučeninu, ve které je jeden atom výrazně těžší, máme částečně vyhráno. Např. ve sloučenině $PbCl_2$ bude výraznější signál rozptýleného záření od atomů olova, které mají v neutrálním stavu 82 elektronů, než od atomů chloru, který mají elektronů jen sedmnáct. V takovémto případě můžeme použít tzv. metodu těžkého atomu. Ta je založena na konstrukci Pattersonovy funkce. Ukažme si použití metody

¹V případě použití neutronů se atomový rozptylový faktor nahradí tzv. rozptylovou délkou b_i

těžkého atomu na modelovém příkladě, pro jednoduchost se omezme na jednu dimenzi. Pattersonovu funkci určíme jako autokorelační funkci elektronové hustoty (viz [2], str. 301),

$$P(x) = \frac{1}{a} \int_0^a \rho(x') \rho(x' - x) dx', \quad (11)$$

kde elektronovou hustotu $\rho(x)$ vyjádříme pomocí strukturního faktoru²

$$\rho(x) = \frac{1}{a} \sum_n F_n e^{-2\pi i n \frac{x}{a}}. \quad (12)$$

a zde značí mřížovou konstantu lineární mřížky. Po dosazení za $\rho(x)$ do vztahu (11) dostaneme

$$P(x) = \frac{1}{a^2} \sum_m |F_m|^2 \cos\left(2\pi m \frac{x}{a}\right). \quad (13)$$

Pro třírozměrný krystal dostaneme analogicky

$$P(x, y, z) = \frac{1}{V^2} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos(2\pi(hx + ky + lz)), \quad (14)$$

kde x, y a z jsou tzv. zlomkové souřadnice poloh atomů v mřížce. Pattersonovu funkci dostaneme aplikací kosinové Fourierovy transformace na změřené intenzity. Jejím výsledkem není získání poloh těžkých atomů, na to nám chybí informace o fázi rozptýlené vlny. Získáme však informaci o vzdálenostech mezi atomy v mřížce – to plyne přímo z fyzikálního významu autokorelační funkce (11). Lze předpokládat, že pro vzdálenosti ostatních atomů od těžkých, dostaneme větší amplitudu Pattersonovy funkce. Metoda těžkého atomu nám může pomoci omezit výběr poloh, ve kterých se může daný atom v mřížce nacházet. V případě složitějších struktur s mnoha atomy v elementární buňce může být Pattersonova funkce poněkud nepřehledná a nalezení vhodné polohy těžkého atomu obtížné.

Poslední, co jsme zatím v tichosti přešli, je určení $|F_{hkl}|^2$ z intenzit difrakčních linií. Vztah pro intenzitu difrakčního záření pro difrakci hkl je dán vztahem

$$I_{hkl} = I_0 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 |F_{hkl}|^2 \frac{\lambda^3}{V^2} P(\theta) V_s, \quad (15)$$

kde V je objem elementární buňky, V_s je objem vzorku ozářený během experimentu a $P(\theta)$ je polarizační faktor použitého záření. Kromě strukturního faktoru jsou všechno ostatní faktory, které známe nebo určíme z experimentálních podmínek. Běžně se extrakce $|F_{hkl}|^2$ provádí bezstrukturní Rietveldovou metodou, tzv. LeBailovým fitováním. Rietveldově metodě bude věnován následující odstavec. V případě LeBailova fitu omezíme strukturní model na prostorovou grupu (stačí nejobecnější v dané krystalové třídě) a mřížové parametry. Přesnou prostorovou grupu poté určíme z vyhasínacích pravidel, které odvodíme ze získaných $|F_{hkl}|^2$.

3.3 Rietveldova metoda vypřesňování strukturního modelu

Protože známe vztah mezi strukturou a intenzitou difraktovaného záření (15) můžeme pomocí metody nejmenších čtverců (nebo jiné minimalizační metody) nalézt takovou strukturu látky, která se nejlépe shoduje s naměřeným difrakčním záznamem.

Rietveldova metoda bohužel neumí vyřešit strukturu látky bez potřebných informací. Je třeba zadat tzv. *strukturní model*, který obsahuje

²Strukturní faktor je Fourierovým obrazem rozložení elektronové hustoty, zde použijeme inverzní transformaci

- mřížové parametry $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$
- prostorovou grupu
- polohy atomů v mřížce
- vlnovou délku (délky) a typ použitého záření
- parametry experimentu – např. použití monochromátoru apod.

Poté postupně *upřesňujeme strukturu* tím, že fitujeme strukturní model na naměřený záznam.

V případě použití metody těžkého atomu bychom nejdříve zadali strukturní model omezený jen na těžký atom (Pb v případě PbCl_2). Poté bychom porovnali hodnoty naměřených strukturních faktorů s vypočtenými a těchto tzv. rozdílových map určili polohu/polohy dalších atomů, atd.

Výpočet ukončíme, až se bude – v rámci fyzikální reality – shodovat naměřený difrakční záznam s modelovaným.

Reference

- [1] International Tables for Crystallography, Volume A, ed.T. Hahn, IUCr, Boston, 1983
- [2] V.Valvoda, M.Polcarová, P.Lukáč, Základy strukturní analýzy, Univerzita Karlova Praha, 1992
- [3] Boulton, A., Louër, D., *Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method*, J. Appl. Cryst., **24**, pp.987-993, 1991.