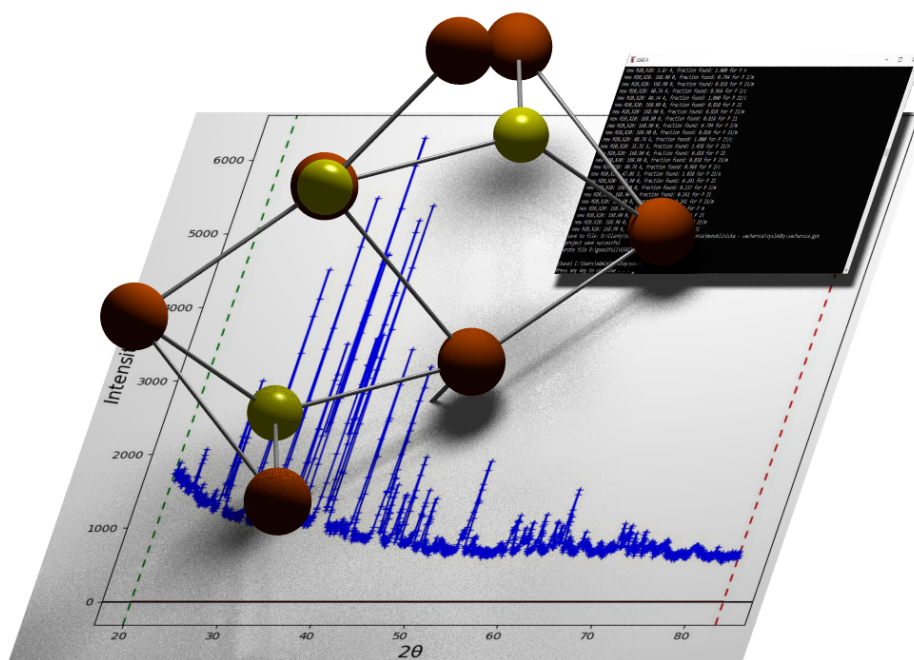


# Praktické cvičenia z röntgenovej difraktometrie II

indexácia práškových difrakčných záznamov

riešenie a spresňovanie kryštálových štruktúr

Košice 2022



**doc. Ing. Karel Saksl, DrSc.**

Ústav materiálového výskumu SAV

Prírodovedecká fakulta UPJŠ

Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie TUKE

ksaksl@saske.sk

**UNIVERZITA PAVLA JOZEFA ŠAFÁRIKA V KOŠICIACH**  
**Prírodovedecká fakulta**  
**Katedra**



## **Praktické cvičenia z röntgenovej difraktometrie II**

Karel Saksl

**Košice 2022**

# Praktické cvičenia z röntgenovej difraktometrie II

*Vysokoškolský učebný text*

## **Autor:**

doc. Ing. Karel Saksl, DrSc.

*Ústav fyzikálnych vied Prírodovedecká fakulta UPJŠ v Košiciach*

## **Recenzenti:**

doc. Ing. Juraj Ďurišin, PhD.

*Technická univerzita v Košiciach*

RNDr. Štefan Michalik, PhD.

*Diamond Light Source Ltd, Oxfordshire UK*

Tento text je publikovaný pod licenciou Creative Commons 4.0 - CC BY NC ND („Uveďte pôvod – Nepoužívajte komerčne - Nespracováajte“)



Za odbornú a jazykovú stránku tejto publikácie zodpovedá autor. Rukopis neprešiel redakčnou ani jazykovou úpravou.

Dostupné od: 05.04.2022

Umiestnenie: [www.unibook.upjs.sk](http://www.unibook.upjs.sk)

DOI: <https://doi.org/10.33542/CRD2022-0090-5>

ISBN 978-80-574-0090-5 (e-publikácia)

# *Venovanie*

mojim drahým deťom Hadidovi, Petre, Karelovi, Richardovi a Krištofovi.

---

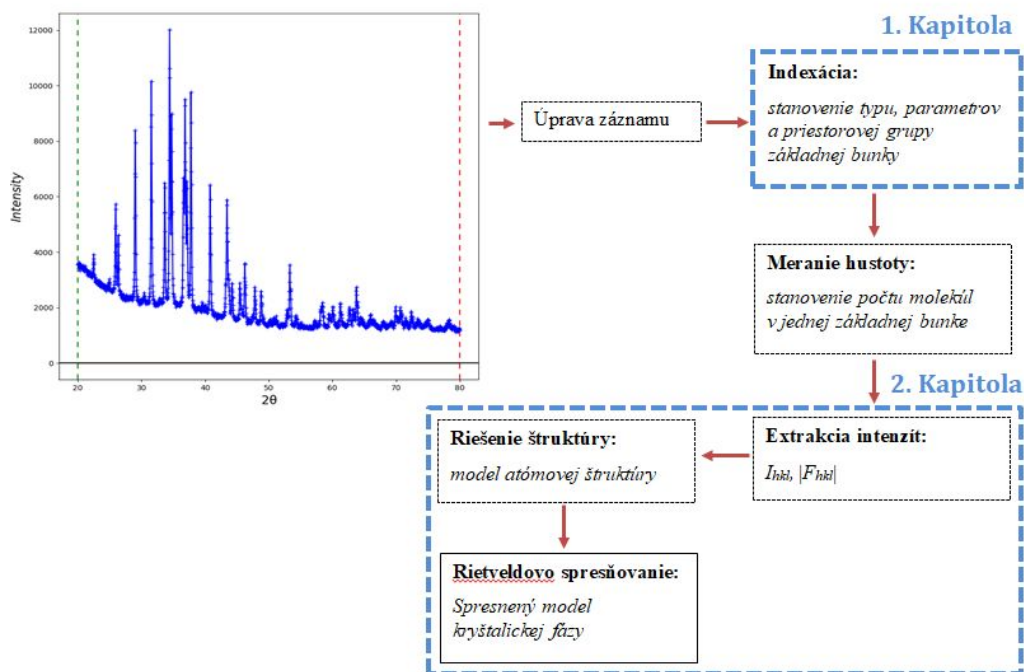
K.S.



<b>Úvod</b>	<b>1</b>
<b>1. Indexácia práškoveho difrakčného záznamu</b>	<b>3</b>
1.1. CeO <sub>2</sub> . . . . .	4
1.2. LaB <sub>6</sub> . . . . .	12
1.3. Kubický kryštálový systém - U <sub>3</sub> Ni <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> . . . . .	16
1.4. Hexagonálny kryštálový systém – LaNi <sub>4.85</sub> Sn <sub>0.15</sub> . . . . .	21
1.5. Tetragonálny kryštálový systém – CeRhGe <sub>3</sub> . . . . .	26
1.6. Ortorombický kryštálový systém α-Síra . . . . .	29
1.7. Monoklinický kryštálový systém – minerál Jadarit . . . . .	33
1.8. Monoklinický kryštálový systém – sacharóza (cukor) . . . . .	37
1.9. Monoklinický kryštálový systém – chalkogenid β-Ag <sub>2</sub> S . . . . .	41
<b>2. Riešenie a spresňovanie kryštálových štruktúr</b>	<b>45</b>
2.1. CeO <sub>2</sub> . . . . .	48
2.2. LaB <sub>6</sub> . . . . .	61
2.3. Kubický kryštálový systém - U <sub>3</sub> Ni <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> . . . . .	71
2.4. Hexagonálny kryštálový systém – LaNi <sub>4.85</sub> Sn <sub>0.15</sub> . . . . .	81
2.5. Tetragonálny kryštálový systém – CeRhGe <sub>3</sub> . . . . .	90
2.6. Ortorombický kryštálový systém α-Síra . . . . .	98
2.7. Monoklinický kryštálový systém – minerál Jadarit . . . . .	108
2.8. Monoklinický kryštálový systém – sacharóza (cukor) . . . . .	119
2.9. Monoklinický kryštálový systém – chalkogenid β-Ag <sub>2</sub> S . . . . .	129

## Úvod

Riešenie kryštálových štruktúr je kráľovskou disciplínou röntgenografie. Jej primárnou úlohou je (s výnimkou defektov) popísať atómovú štruktúru motívu, ktorý svojim opakovaním vyplňa objem celého kryštálu, resp. kryštalickej fázy. Táto úloha je dnes viac menej rutinná pre röntgenovú difrakciu z monokryštálov, ktorá dokáže lokalizovať stovky až tisíce ne-vodíkových atómov v základných bunkách s veľkými rozmermi<sup>1</sup>. V reálnej praxi však často namiesto monokryštálov máme k dispozícii materiál iba vo forme prášku. Z jeho röntgenovo difrakčných dát je riešenie atómovej štruktúry netriviálne, predovšetkým z toho dôvodu, že trojrozmerný difrakčný priestor monokryštálu sa meraním veľkého množstva náhodne orientovaných monokryštálikov (kryštalitov) redukuje na jednorozmerný. Samotné riešenie si následkom toho vyžaduje okrem správnej metodiky merania výber vhodných nástrojov, postupov a stratégií, ktoré procesom optimalizácie povedú k vyriešeniu a spresneniu danej kryštalickej fázy. Súčasný limit tejto metódy je ~ 100 nevodíkových atómov v asymetrickej časti základnej bunky, čo však pre väčšinu anorganických materiálov postačuje.



**Obr. 1:** Diagram popisujúci postup pri riešení a spresňovaní atómových štruktúr kryštalických fáz.

<sup>1</sup> Zatiaľ rekordom je atómová štruktúra baktérie *Achromobacter cycloclastes*, v ktorej objeme  $85000\text{\AA}^3$  bolo s rozlíšením  $0.87\text{\AA}$  lokalizovaných 3639 atómov [15].

---

Obr.1 Zobrazuje postupnosť pri riešení kryštálových štruktúr z práškových difrakčných dát. Časť indexácie difrakčného záznamu je predmetom 1. kapitoly týchto skrípt a riešenie a spresňovanie 2. kapitoly.

Cieľom týchto učebných textov je poskytnúť študentom druhého a tretieho stupňa vysokoškolského štúdia konkrétny návod na riešenie kryštálových štruktúr z práškových röntgenovo difrakčných dát. Tieto skriptá nadväzujú na moju prvú monografiu [2] a vyžadujú praktickú znalosť jej obsahu.

Podobne ako v predošlej mojej monografii ponúkam bez hlbokého teoretického úvodu vyriešené príklady, na ktorých v prostredí voľne dostupného programu GSAS II [3] demonštrujem postupy a stratégie vedúce k správne vyriešeniu kryštalických fáz. Príklady sú zoradené od jednoduchších k zložitejším, pričom veľa užitočných informácií čitateľ nájde aj v odkazoch na literatúru ako aj komentároch pod čiarou. Súčasťou týchto skrípt sú dáta určené, pre vaše individuálne precvičenie popísaných postupov.

Prajem Vám veľa zdaru a zábavy pri štúdiu týchto vysokoškolských učebných textov.

*Karel Saksl*

---

## 1. Indexácia práškoveho difrakčného záznamu

Prvou, často nie jednoduchou úlohou pri riešení kryštálových štruktúr z práškových röntgenovo difrakčných záznamov je určiť typ základnej bunky, stanoviť jej parametre (rozmery bunky  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , a uhly  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) a určiť zodpovedajúcu priestorovú grupu. Tento proces sa označuje ako indexácia difrakčného záznamu.

Popis procesu indexácie s uvedením celého matematického aparátu je podrobne a prehľadne popísaný napr. v 5. kapitole monografie [1], respektíve bude predmetom aj mojej budúcej vysokoškolskej učebnice. Účelom týchto skrípt nie je nahrádzať tieto texty, ale podobne, ako to bolo v predchádzajúcich mojich skriptách [2] ponúknuť konkrétny návod na realizáciu indexácie v prostredí programu GSAS II [3].

Postupy demonštrujem na 9 vyriešených príkladoch u každého s detailným opisom postupu. Odporúčam ich študovať v postupnosti, ako sú v týchto skriptách uvedené a venovať pozornosť aj dôležitým odkazom pod čiarou.

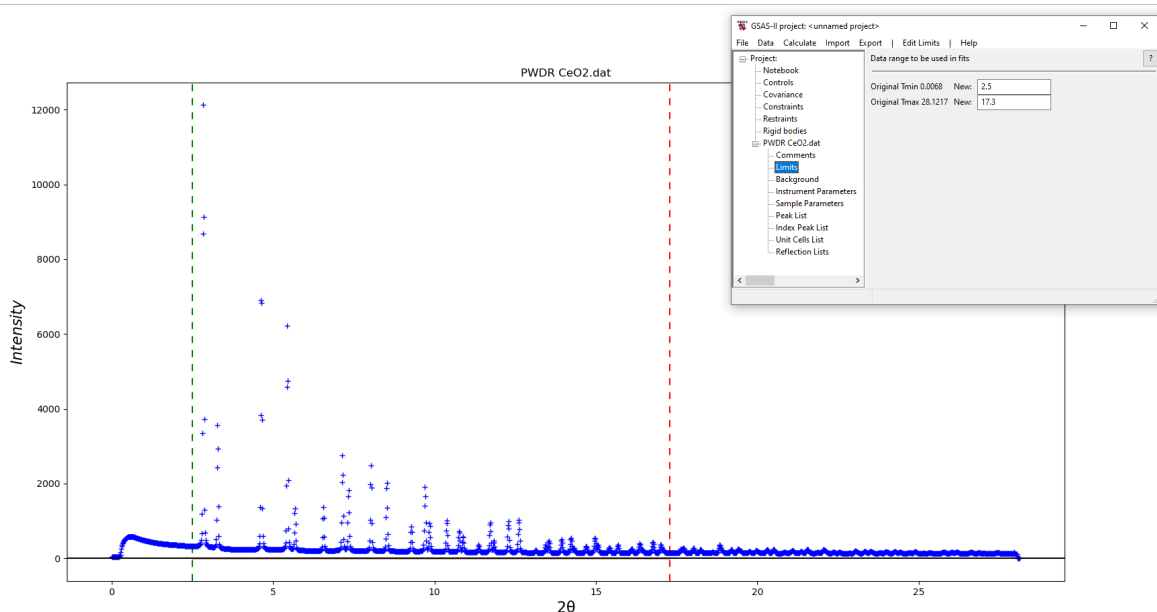
## 1.1. CeO<sub>2</sub>

Oxid ceričitý (CeO<sub>2</sub>) spolu s hexaborid lantanitý (LaB<sub>6</sub>) je najčastejšie používaným referenčným materiálom röntgenovo difrakčných pracovísk. Meraním týchto materiálov sa overuje nastavenie difraktometrov, respektíve sa spresňujú parametre experimentu (napr. vlnová dĺžka použitého žiarenia, vzdialenosti detektora od vzorky, kolmost detektora voči primárnemu lúču a iné).

Kryštalická prášková vzorka CeO<sub>2</sub> bola umiestnená do tenkostennej kremennej kapiláry. Röntgenovo difrakčný záznam bol nameraný v transmisnom móde na experimentálnom stanovišti I12 v Diamond Light Source [4], použitím tvrdého röntgenového žiarenia o vlnovej dĺžke 0.15469 Å.

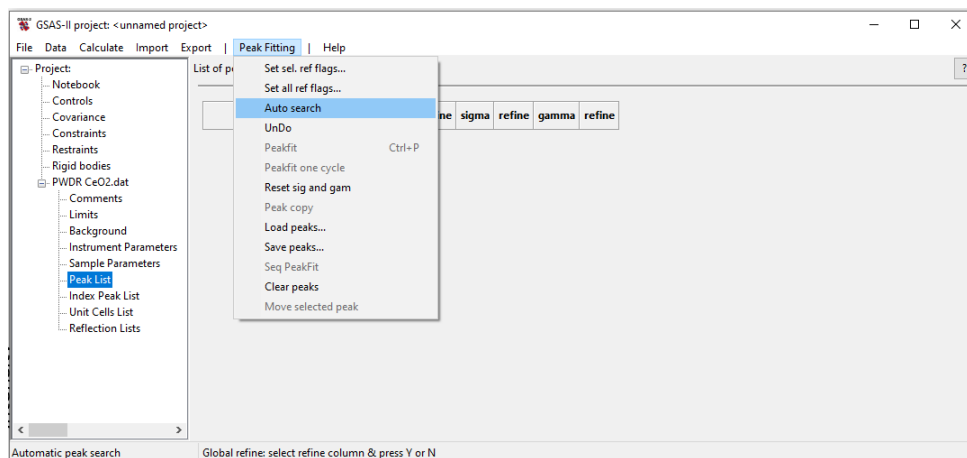
### Príprava:

- Spustíte program GSAS II a importujete do neho rtg. difrakčné dáta *CeO2.dat* z priečinka *.../Cvičenia/1. Kapitola/1. CeO2/data*. Použite výber formátu **guess format from file**.
- Ako inštrumentálny súbor vyberte *DLS synchrotron.instprm*, ktorý sa nachádza v tom istom priečinku.
- V záložke **Limits** zvolíte rozsah záznamu, v ktorom sú Braggove maximá výrazné, napr. 2.5 až 17.3°, vid' Obr. 2.



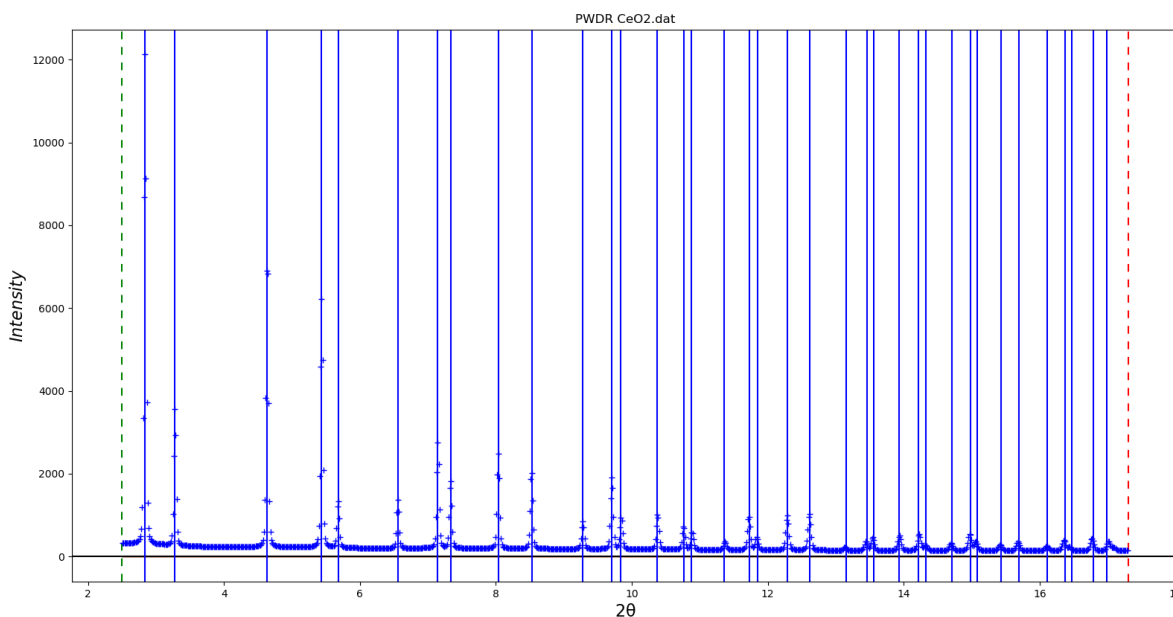
Obr. 2: Výber oblasti rtg. záznamu CeO<sub>2</sub>, ktorý bude použitý pre auoindexáciu.

- Po výbere **Peak List** dajte vyhľadať maximá záznamu pomocou funkcie **Auto search**.  
Obr. 3.



**Obr. 3:** Vykonanie automatického vyhľadania difrakčných maxím.

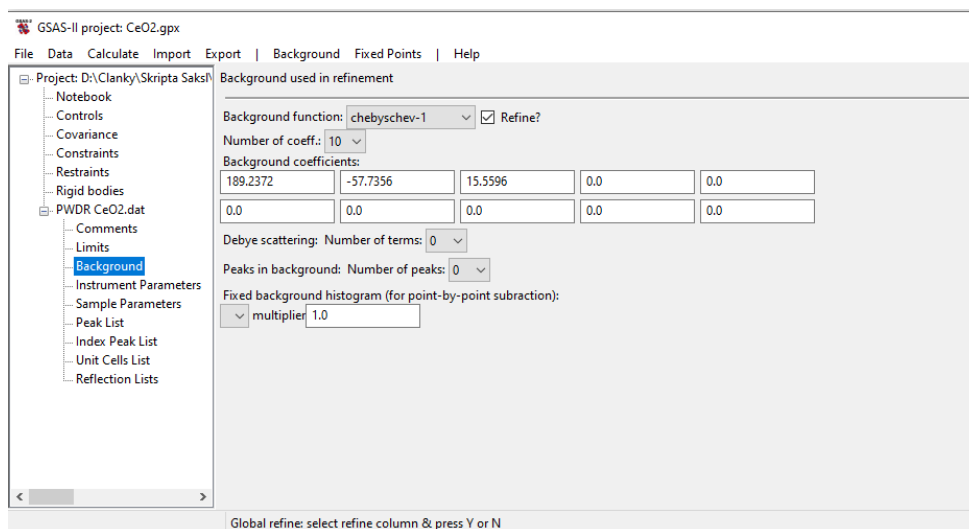
- Algoritmus automatického vyhľadávania neoznačil všetky maximá, preto je potrebné do zoznamu zostávajúce pridať ručne - kliknutím ľavého tlačidla myši na vrchol zodpovedajúceho píku. Výsledok by mal potom vyzeráť podobne ako na Obr. 4.



**Obr. 4:** Označenie polôh vrcholov difrakčných maxím.

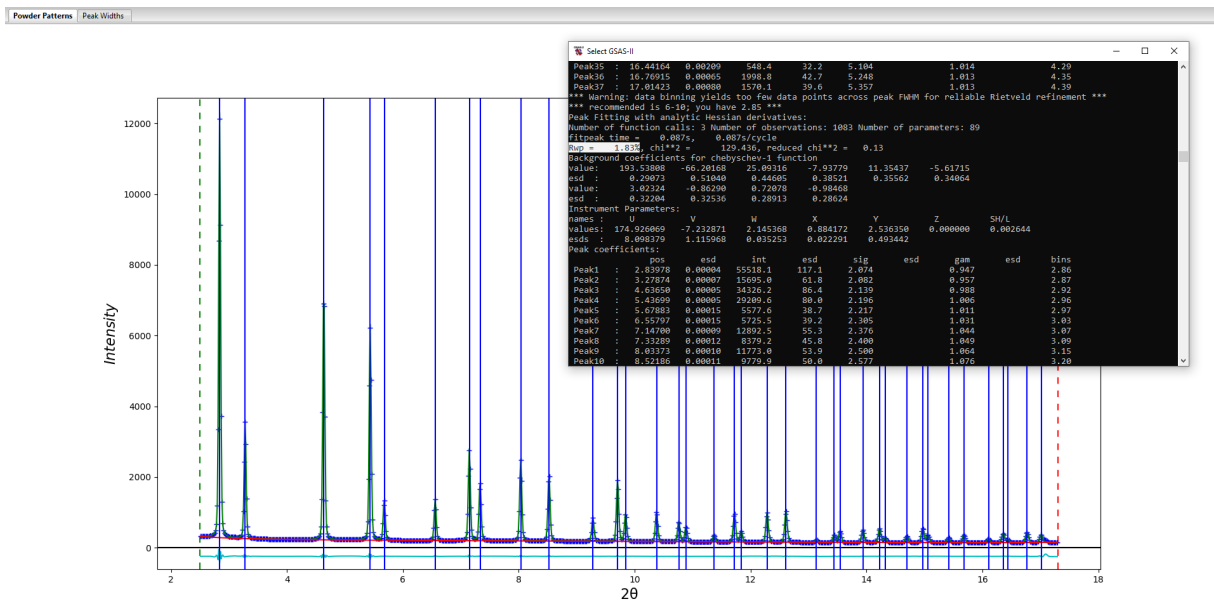
- Vo výbere **Peak Fitting** vykonajte prvé spresnenie kliknutím na **Peakfit**. Uložte projekt pod názvom CeO2.

- Uvoľnite parametre polôh vrcholov 2x kliknutím na stĺpec **refine**, vedľa stĺpca **position** a potvrdením **Y vary all** a vykonajte spresnenie voľbou **Peakfit**.
- Vo výbere **Instrument Parameters** uvoľnite profilové parametre **U, V, W, X, Y**, vráťte sa do **Peak List** a vykonajte **Peakfit**.
- Vo výbere **Background** zvýšte počet koeficientov Čebyševovho polynómu z 3 na 10, Obr. 5 a vykonajte **Peakfit**.



**Obr. 5:** Navýšenie počtu koeficientov Čebyševovho polynómu z 3 na 10.

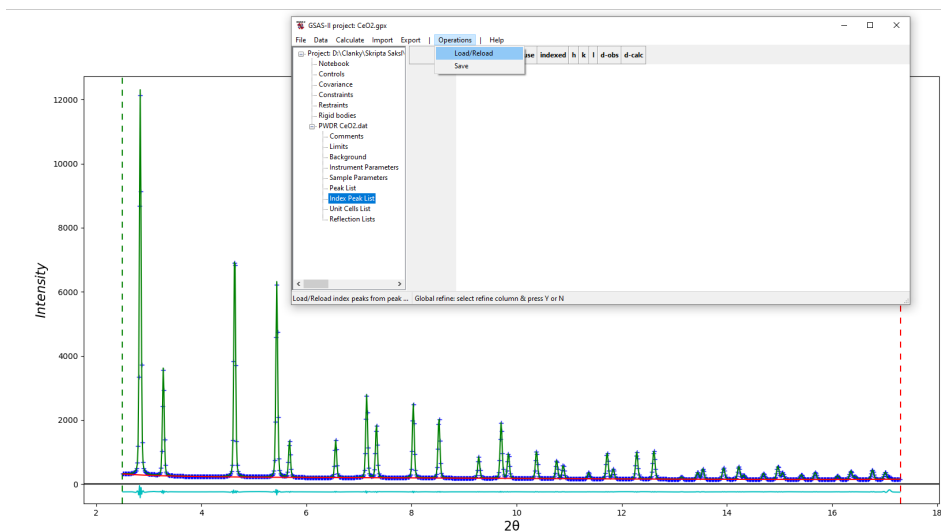
- Miera zhody medzi experimentálnymi dátami a matematickým modelom vyjadrená parametrom  $R_{wp}$  je 1.83%, čo je veľmi dobrá zhoda, Obr. 6. Potom môžeme pristúpiť k samotnej indexácii difrakčného záznamu.



Obr. 6: Miera zhody medzi nameraným záznamom z  $CeO_2$  a matematickým modelom, ktorého parametre boli spresnené fitovaním.

### Autoindexácia záznamu:

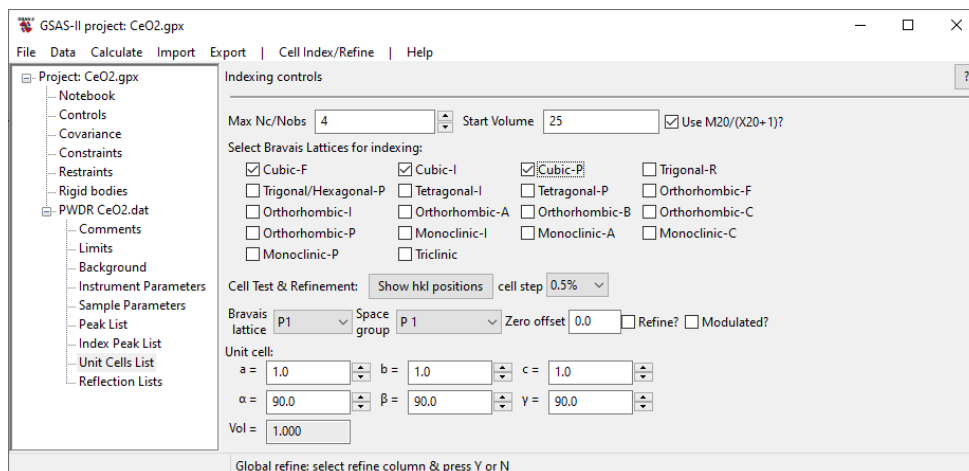
- Prejdite do záložky Peak List a nahrajte parametre jednotlivých difrakčných maxím, kliknutím na Load/Reload, Obr.6.



Obr. 7: Vloženie parametrov difrakčných maxím do zoznamu.

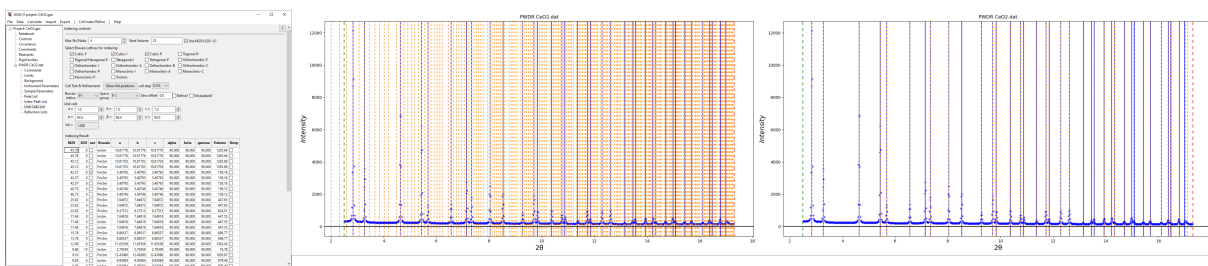
- Vo výbere Unit Cells List označte všetky typy kubických Bravaisových mriežok, vid' Obr. 8.





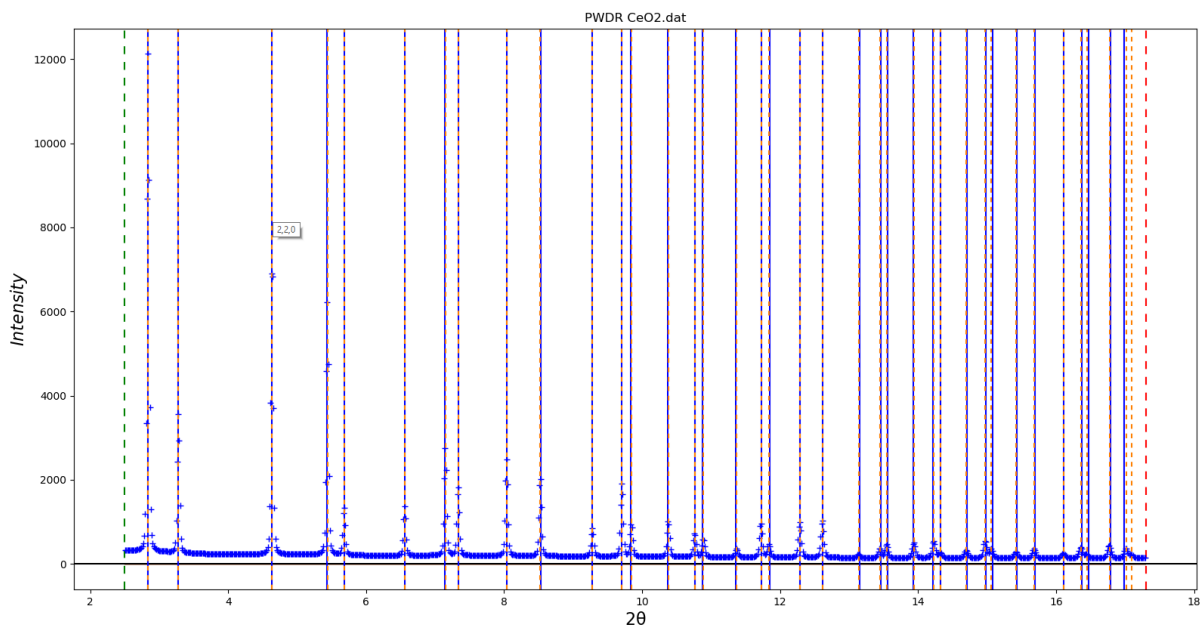
Obr. 8: Výber kubických Bravaisových mriežok.

- V hornom výbere **Cell Index/Refine** zvolíte **Index Cell**. Po chvíľke výpočtov algoritmus ponúkne zoznam najvýhodnejších kandidátov základnej bunky, zoradených podľa tzv. Wolffovho kritéria (M20).



Obr. 9: Výsledky automatickej indexácie práškoveho difrakčného záznamu  $\text{CeO}_2$ , vľavo: zoznam najpravdepodobnejších fáz, v strede: polohy maxim najpravdepodobnejšej základnej bunky podľa Wolffovho (M20) kritéria, vpravo: polohy maxim základnej bunky s malým objemom.

- Ako je z porovnania na Obr. 9 zrejmé, správnym výberom je v poradí až 5. základná bunka, ktorá má výrazne menší objem oproti predchádzajúcim. Po jej označení v grafickom okne pozorujeme, že všetkým nameraným maximám sú priradené indexy. Priblížením sa k jednotlivým vertikálnym čiarom kurzorom myši sa zobrazia aj zodpovedajúce Millerove indexy tejto základnej bunky, viď 10.



**Obr. 10:** Výsledok indexácie záznamu  $\text{CeO}_2$  po výbere základnej bunky s malým objemom.

- Parametre tejto mriežky ešte môžeme spresniť tým, že ju nakopírujeme v **Cell Index/Refine** výberom **Copy Cell** a zaškrtnutím **Refine?**, tak ako na obrázku 11. Potom zvolíte v **Cell Index/Refine Refine Cell**.

GSAS-II project: CeO2.gpx

File Data Calculate Import Export Cell Index/Refine Help

Project: D:\Clanky\Skrpta Saks\

Indexing controls

Max Nc/Nobs: 4 Start Volume: 25  Use M20/(X20+1)?

Select Bravais Lattices for indexing:

Cubic-F  Cubic-I  Cubic-P  Trigonal-R  
 Trigonal/Hexagonal-P  Tetragonal-I  Tetragonal-P  Orthorhombic-F  
 Orthorhombic-I  Orthorhombic-A  Orthorhombic-B  Orthorhombic-C  
 Orthorhombic-P  Monoclinic-I  Monoclinic-A  Monoclinic-C  
 Monoclinic-P  Triclinic

Cell Test & Refinement: Show hkl positions cell step 0.5%

Bravais lattice: Fm3m Space group: F m 3 m Zero offset: -0.0007  Refine?  Modulated?

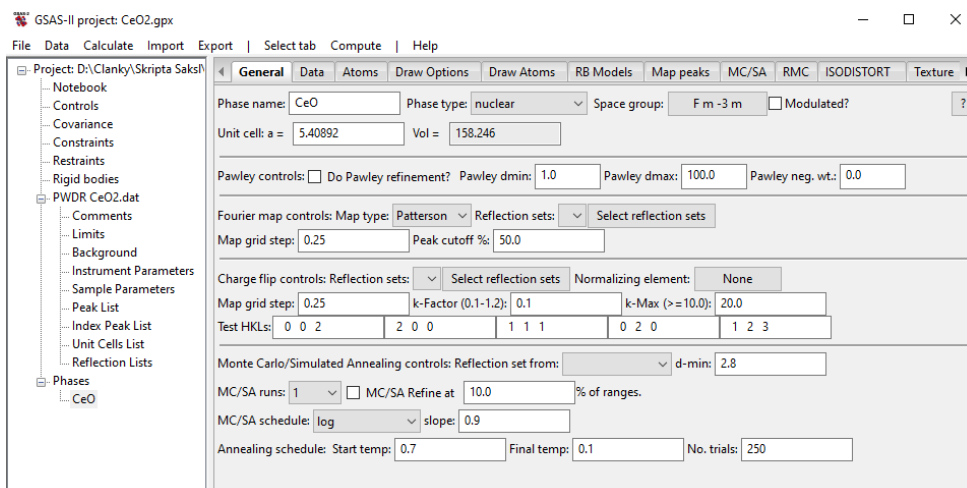
Unit cell:  
a = 5.40892 Vol = 158.246

Indexing Result:

M20	X20	use	Bravais	a	b	c	alpha	beta	gamma	Volume	Keep
733.83	0	<input checked="" type="checkbox"/>	Fm3m	5.40892	5.40892	5.40892	90.000	90.000	90.000	158.25	<input type="checkbox"/>
580.20	0	<input type="checkbox"/>	Fm3m	5.40906	5.40906	5.40906	90.000	90.000	90.000	158.26	<input type="checkbox"/>
580.20	0	<input type="checkbox"/>	Fm3m	5.40906	5.40906	5.40906	90.000	90.000	90.000	158.26	<input type="checkbox"/>
329.92	0	<input type="checkbox"/>	Fm3m	10.81770	10.81770	10.81770	90.000	90.000	90.000	1265.92	<input type="checkbox"/>
213.19	13	<input type="checkbox"/>	Im3m	2.70459	2.70459	2.70459	90.000	90.000	90.000	19.78	<input type="checkbox"/>
151.54	0	<input type="checkbox"/>	Pm3m	5.40835	5.40835	5.40835	90.000	90.000	90.000	158.20	<input type="checkbox"/>
151.54	0	<input type="checkbox"/>	Pm3m	5.40835	5.40835	5.40835	90.000	90.000	90.000	158.20	<input type="checkbox"/>
52.38	0	<input type="checkbox"/>	Pm3m	7.64996	7.64996	7.64996	90.000	90.000	90.000	447.69	<input type="checkbox"/>
52.38	0	<input type="checkbox"/>	Pm3m	7.64996	7.64996	7.64996	90.000	90.000	90.000	447.69	<input type="checkbox"/>
20.54	0	<input type="checkbox"/>	Im3m	7.64674	7.64674	7.64674	90.000	90.000	90.000	447.13	<input type="checkbox"/>
20.54	0	<input type="checkbox"/>	Im3m	7.64674	7.64674	7.64674	90.000	90.000	90.000	447.13	<input type="checkbox"/>
8.14	0	<input type="checkbox"/>	Im3m	9.92364	9.92364	9.92364	90.000	90.000	90.000	977.27	<input type="checkbox"/>
7.40	0	<input type="checkbox"/>	Pm3m	6.91553	6.91553	6.91553	90.000	90.000	90.000	330.73	<input type="checkbox"/>
7.40	0	<input type="checkbox"/>	Pm3m	6.91553	6.91553	6.91553	90.000	90.000	90.000	330.73	<input type="checkbox"/>
6.42	0	<input type="checkbox"/>	Pm3m	7.13996	7.13996	7.13996	90.000	90.000	90.000	363.99	<input type="checkbox"/>
6.42	0	<input type="checkbox"/>	Pm3m	7.13996	7.13996	7.13996	90.000	90.000	90.000	363.99	<input type="checkbox"/>
6.18	0	<input type="checkbox"/>	Pm3m	6.20810	6.20810	6.20810	90.000	90.000	90.000	239.26	<input type="checkbox"/>
6.18	0	<input type="checkbox"/>	Pm3m	6.20810	6.20810	6.20810	90.000	90.000	90.000	239.26	<input type="checkbox"/>
5.77	0	<input type="checkbox"/>	Fm3m	10.46573	10.46573	10.46573	90.000	90.000	90.000	1146.33	<input type="checkbox"/>
5.77	0	<input type="checkbox"/>	Fm3m	10.46573	10.46573	10.46573	90.000	90.000	90.000	1146.33	<input type="checkbox"/>
3.54	1	<input type="checkbox"/>	Im3m	8.78451	8.78451	8.78451	90.000	90.000	90.000	677.88	<input type="checkbox"/>
3.54	1	<input type="checkbox"/>	Im3m	8.78451	8.78451	8.78451	90.000	90.000	90.000	677.88	<input type="checkbox"/>
2.43	2	<input type="checkbox"/>	Fm3m	8.83841	8.83841	8.83841	90.000	90.000	90.000	690.43	<input type="checkbox"/>
2.43	2	<input type="checkbox"/>	Fm3m	8.83841	8.83841	8.83841	90.000	90.000	90.000	690.43	<input type="checkbox"/>
2.13	0	<input type="checkbox"/>	Fm3m	6.66496	6.66496	6.66496	90.000	90.000	90.000	296.07	<input type="checkbox"/>
2.13	0	<input type="checkbox"/>	Fm3m	6.66496	6.66496	6.66496	90.000	90.000	90.000	296.07	<input type="checkbox"/>
2.00	1	<input type="checkbox"/>	Pm3m	4.48343	4.48343	4.48343	90.000	90.000	90.000	90.12	<input type="checkbox"/>

Obr. 11: Základná bunka so spresneným parametrom.

**Záver:** Oxid ceričitý  $\text{CeO}_2$  kryštalizuje do centrosymetrickej plošne-centrovanej kubickej mriežky o Laueho symetrii  $m3m$ , priestorovej grupy  $Fm-3m$  s mriežkovým parametrom 5.40892Å. V prostredí GSAS II si môžeme automaticky vytvoriť novú fázu, ktorej základná bunka bude o týchto parametroch. Vo výbere Cell Index/Refine zvolíme Make new phase. Nazveme ju CeO2. Výsledok je potom taký, ako na Obr. 12.



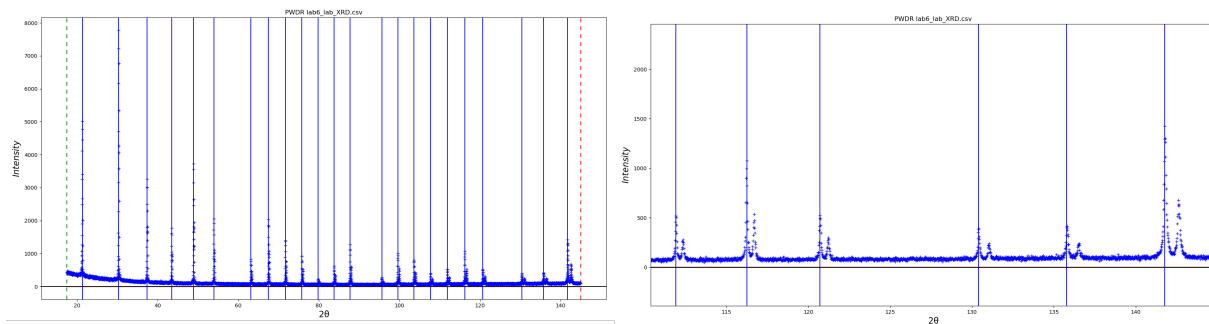
Obr. 12: Výsledok indexácie záznamu  $\text{CeO}_2$  po výbere základnej bunky s malým objemom.

## 1.2. LaB<sub>6</sub>

Röntgenovo difrakčný záznam prášku LaB<sub>6</sub> o veľkosti častíc ~ 1μm bol nameraný pomocou difraktometra Philips X'Pert Pro, s použitím rtg. žiarenia Cu anódy, v rozsahu 10-145°, s krokom 0.033°.

### Príprava:

- Spustíte program GSAS II a importujete do neho rtg. difrakčné dáta *lab6\_lab\_XRD.csv* z priečinka *.../Cvičenia/1. Kapitola/2. LaB6/data*. Použite výber formátu **guess format from file**.
- Ako inštrumentálny súbor vyberte *Lab XRD.instprm*, ktorý sa nachádza v tom istom priečinku.
- V záložke **Limits** zvolíte rozsah záznamu  $2\theta$  napr. 17.5-145°.
- Nakoľko pri tomto meraní bolo použité žiarenie Cu lampy bez monochromatizácie, jednotlivé difrakčné maximá vykazujú dvojice (dublety), pričom maximum vľavo je od emisie Cu  $K\alpha_1$  a vpravo od  $K\alpha_2$ . Je to viditeľné hlavne pri vyšších difrakčných uhloch. Z toho dôvodu nemôžeme pristúpiť k automatickému vyhľadávaniu vrcholov, ale je potrebné všetky ľavé maximá označiť manuálne, vid' Obr. 13.<sup>2</sup>

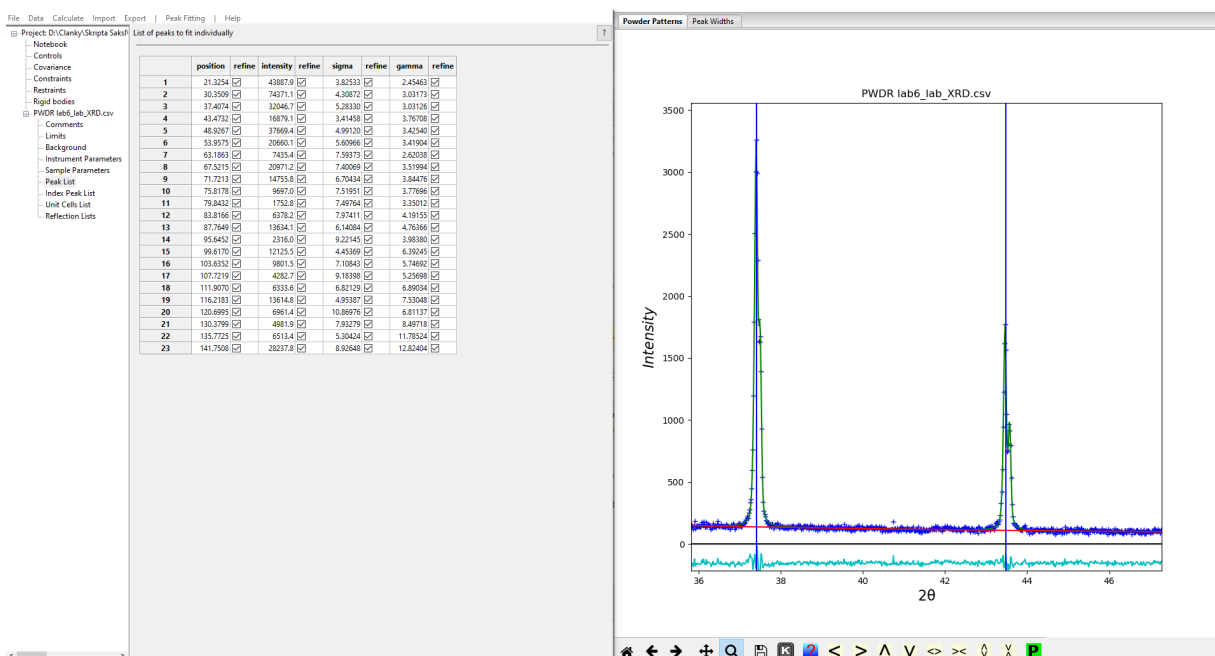


**Obr. 13:** Ručné označenie vrcholov na zázname z LaB<sub>6</sub>. vľavo: celý záznam, vpravo: časť záznamu pri vyšších  $2\theta$  uhloch s viditeľnými dubletami difrakčných maxim.

- Vykonáme prvé spresnenie parametrov označených maxim, kliknutím na **Peakfit** a dáta si uložíme pod názvom napr. LaB6.
- Uvoľníme parametre spresnenia polôh vrcholov a vykonáme druhé spresnenie.

<sup>2</sup> Postup vid' moje skriptá [2] napr. v kapitole 3b.

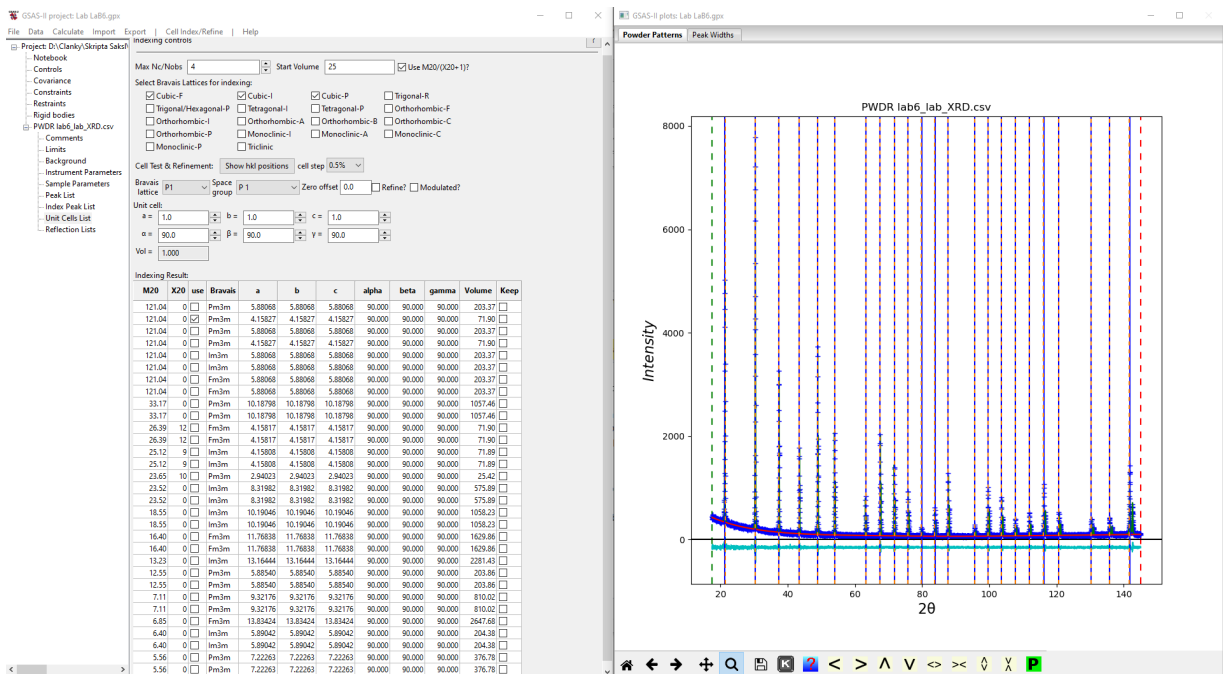
- Vo výbere **Background** zvýšte počet koeficientov Čebyševovho polynómu z 3 na 10. Po návrate do **Peak List** vykonajte **Peakfit**. Miera zhody by mala byť teraz blízka hodnote  $R_{wp} = 12\%$ .
- Vo výbere **Instrument Parameters** uvoľnite profilové parametre **U, V, W, X, Y**, vráťte sa do **Peak List** a vykonajte **Peakfit**,  $R_{wp}$  je teraz ~ 9%.
- Uvoľníme parametre **sigma** a **gamma** a vykonáme **Peakfit**. Miera zhody  $R_{wp} \sim 8.8\%$  je veľmi dobrá, čo dokazuje aj grafické porovnanie matematického modelu s nameranými dátami, vid' Obr. 14.



**Obr. 14:** *vľavo: spresnené parametre všetkých označených difrakčných maxím LaB6, vpravo: grafické porovnanie modelu a experimentálnych dát.*

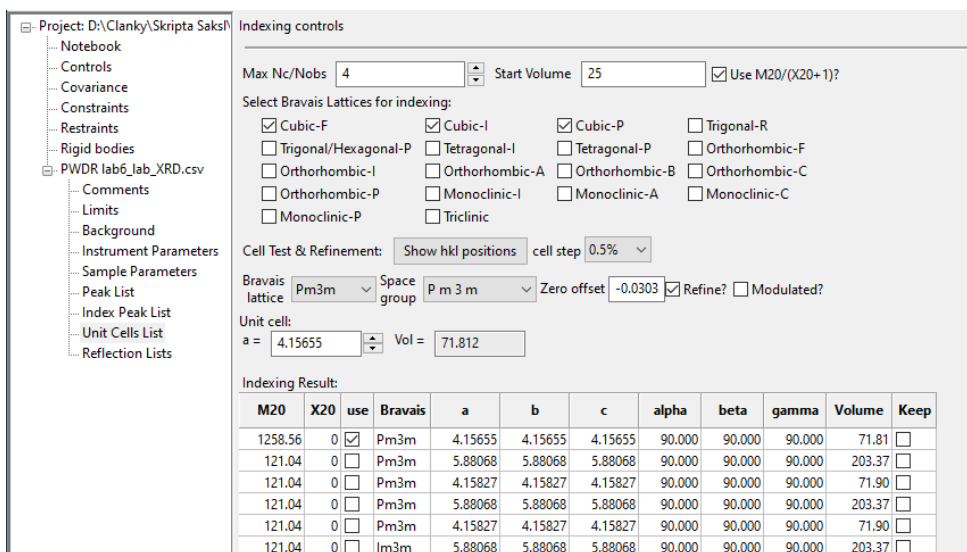
- Dáta nahráme do **Index Peak List** v záložke **Operations** voľbou **Load/Reload**.
- V **Unit Cell List** označíme všetky kubické mriežky a vykonáme indexovanie výberom **Cell Index/Refine** a kliknutím na **Index cell**.

Podobne ako v predchádzajúcom prípade, správna základná bunka je tá, ktorá má najvyššiu hodnotu M20 a najmenší objem, vid' Obr. 15.



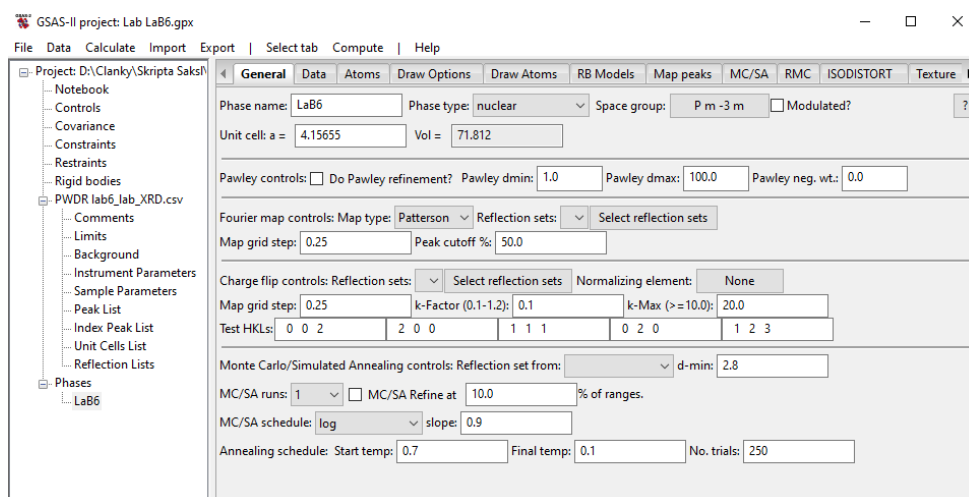
Obr. 15: Výsledok indexácie difrakčného záznamu z LaB<sub>6</sub>.

- Označený výsledok skopírujeme voľbou Cell Index/Refine spresníme mriežkové parametre označením Refine? a voľbou Refine Cell v Cell Index/Refine.
- Výsledkom spresnenia je základná bunka s vysokou mierou zhody M20 k dátam, vid' Obr.16.



Obr. 16: Výsledok indexácie difrakčného záznamu z LaB<sub>6</sub>.

**Záver:** Hexaborid lantánu  $\text{LaB}_6$  kryštalizuje do centrosymetrickej primitívnej kubickej mriežky o Laueho symetrii  $m\bar{3}m$ , priestorovej grupe  $Pm\bar{3}m$  (221), so spresneným mriežkovým parametrom  $4.15655\text{\AA}$ . Z tejto základnej bunky si môžeme vytvoriť novú fázu výberom na hornej lište **Cell Index/Refine**, kde zvolíme **Make new phase**. Nazveme ju  $\text{LaB}_6$ . Výsledok je potom taký, ako na obrázku 17.



**Obr. 17:**  $\text{LaB}_6$  fáza vytvorená z indexovanej a spresnenej základnej bunky.



---

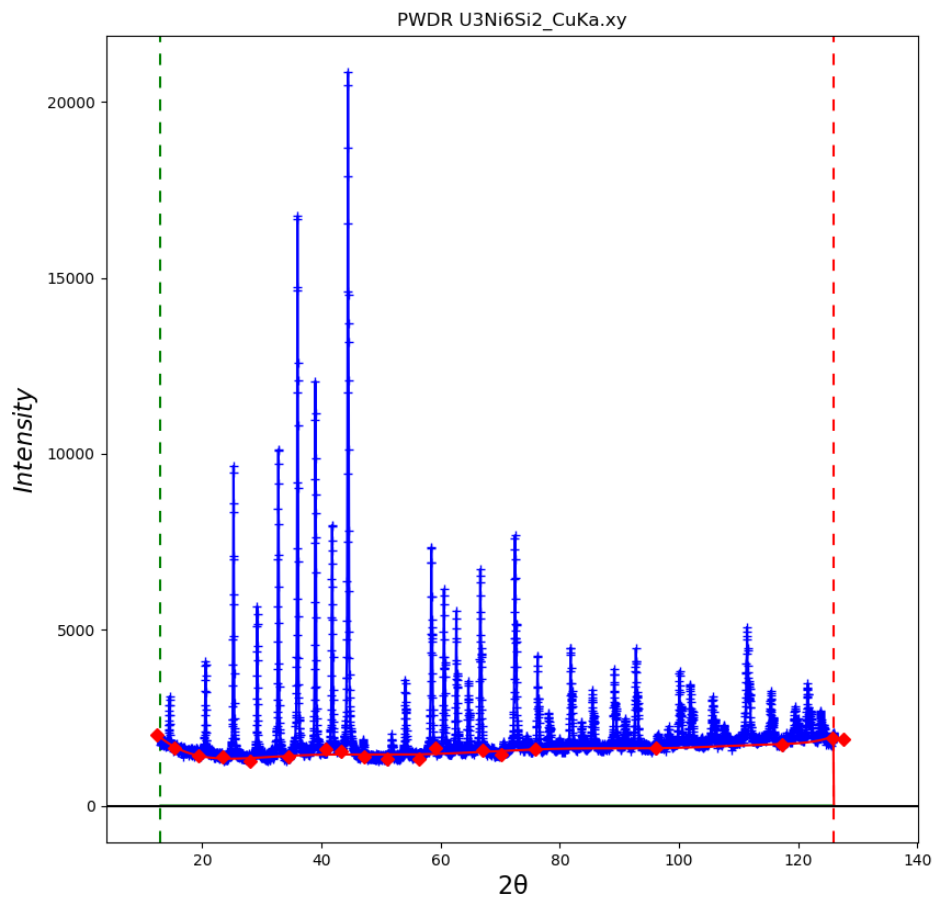
### 1.3. Kubický kryštalový systém - $U_3Ni_6Si_2$

Nasledovať bude niekoľko zložitejších prípadov indexácie. Ako prvý je silicid  $U_3Ni_6Si_2$ , ktorý patrí medzi kubické kryštalové systémy. Príklad bol prevzatý z [1].

Röntgenovo difrakčný záznam bol získaný pomocou práškového difraktometra HZG-4a, s použitím žiarenia Cu anody.

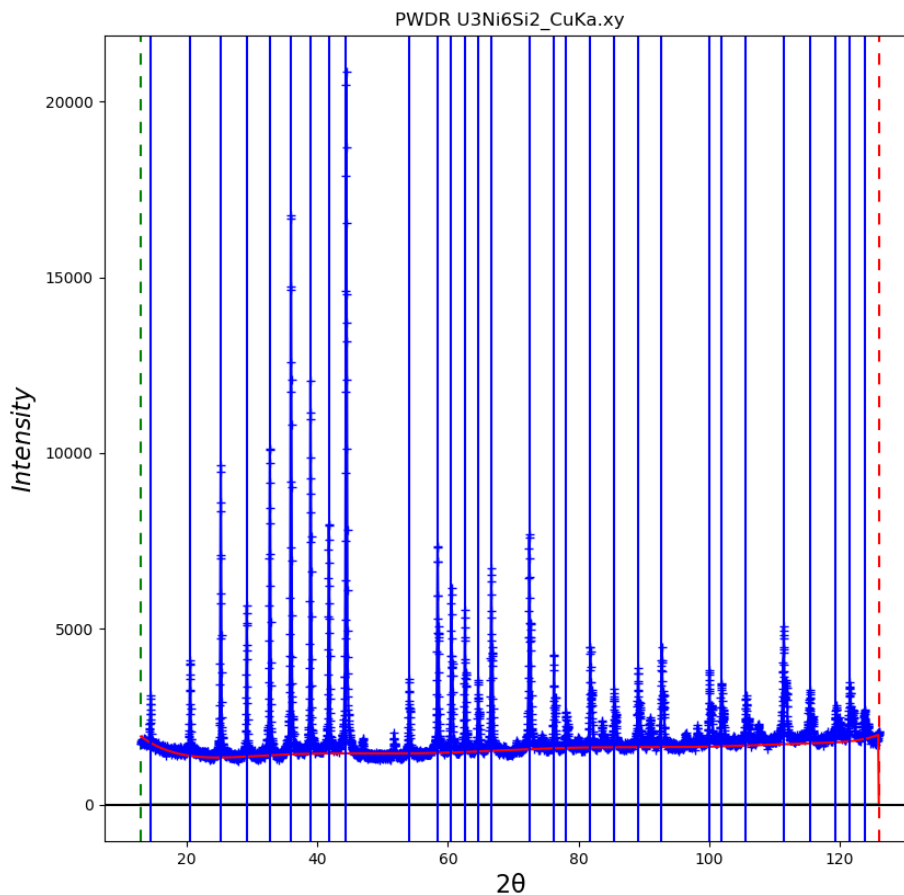
- Do prostredia GSAS II importujte rtg. difrakčné dáta *U3Ni6Si2\_CuKa.xy* z priečinka *.../Cvičenia/1. Kapitola/3. U3Ni6Si2/data*. Použite výber formátu **guess format from file**.
- Ako inštrumentálny súbor vyberte *Lab XRD Cu.instprm*, ktorý sa nachádza v tom istom priečinku.
- V grafickom okne stlačením klávesy **+** zmeňte zobrazenie záznamu z bodového na body spojené čiarami.
- V záložke **Limits** zvolte rozsah záznamu  $2\theta$  napr. 13-126°.
- Nakoľko pozadie tohto záznamu má členitý tvar v záložke **Background**, ručne zadajte body pozadia a preložte nimi Chebyshevov polynom o 10 koeficientoch<sup>3</sup>, Obr. 18. Spresňovanie koeficientov pozadia vypneme.

<sup>3</sup> Vid' kapitola 3c v mojich predchádzajúcich skriptách [2]



Obr. 18: Manuálne volené pozadie na zázname z  $U_3Ni_6Si_2$ .

- Ručne označte vrcholy intenzívnych difrakčných maxím pochádzajúcich od  $K\alpha_1$ , vid' Obr. 19 a vykonajte prvé spresnenie, **Peakfit**. Projekt uložte pod názvom  $U_3Ni_6Si_2$ .



Obr. 19: Výber dominantných píkov záznamu  $U_3Ni_6Si_2$ .

- Uvoľnite spresnenie polôh vrcholov a vykonajte Peakfit.
- Uvoľnite parameter sigma, Peakfit.
- Uvoľnite Background, Peakfit.
- Vo výbere Instrument Parameters uvoľnite profilové parametre U, V, W, X, Y, vráťte sa do Peak List a vykonajte Peakfit.
- Uvoľnite parameter gamma, Peakfit. Môj výsledok je zobrazený na Obr. 20, červené políčka nie sú problémom, snažil som sa čo najlepšie vystihnúť tvar a predovšetkým polohu jednotlivých difrakčných maxím.

GSAS-II project: U<sub>3</sub>Ni<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>.gpx

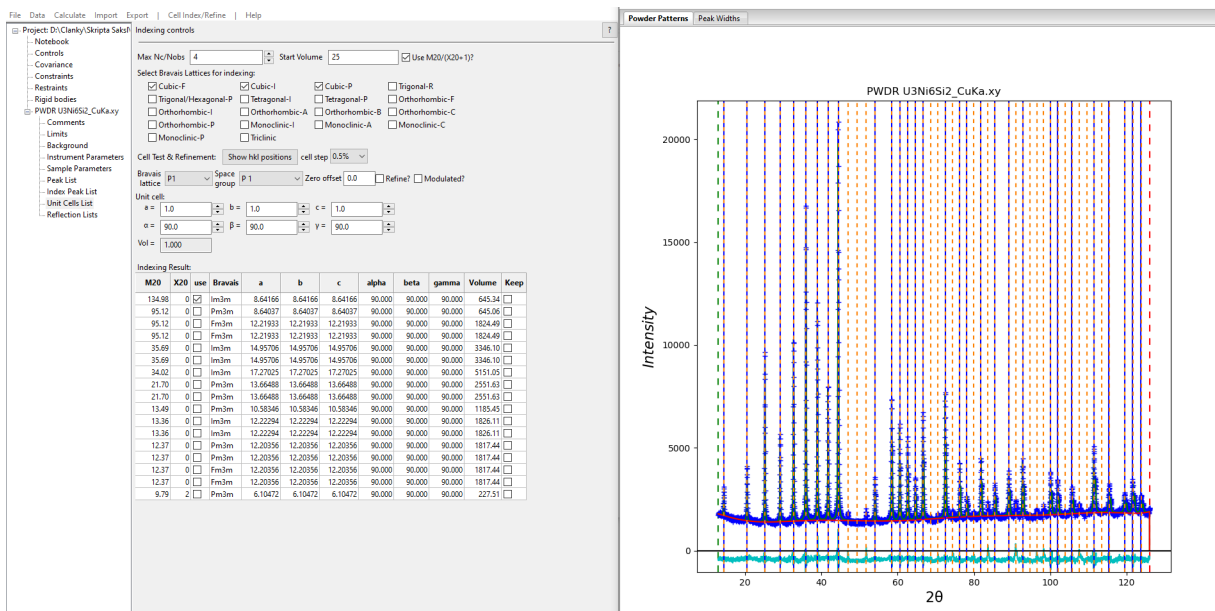
File Data Calculate Import Export Peak Fitting Help

Project: D:\Clanky\Skrpta Saks\ List of peaks to fit individually

	position	refine	intensity	refine	sigma	refine	gamma	refine
1	14.5052	<input checked="" type="checkbox"/>	19615.2	<input checked="" type="checkbox"/>	-4.54550	<input checked="" type="checkbox"/>	7.73558	<input checked="" type="checkbox"/>
2	20.5574	<input checked="" type="checkbox"/>	40508.6	<input checked="" type="checkbox"/>	-0.13731	<input checked="" type="checkbox"/>	9.99018	<input checked="" type="checkbox"/>
3	25.2431	<input checked="" type="checkbox"/>	114495.1	<input checked="" type="checkbox"/>	-1.83239	<input checked="" type="checkbox"/>	9.23705	<input checked="" type="checkbox"/>
4	29.2248	<input checked="" type="checkbox"/>	60231.1	<input checked="" type="checkbox"/>	2.17278	<input checked="" type="checkbox"/>	8.76576	<input checked="" type="checkbox"/>
5	32.7554	<input checked="" type="checkbox"/>	142742.4	<input checked="" type="checkbox"/>	4.02601	<input checked="" type="checkbox"/>	10.23074	<input checked="" type="checkbox"/>
6	35.9820	<input checked="" type="checkbox"/>	240532.5	<input checked="" type="checkbox"/>	-0.77688	<input checked="" type="checkbox"/>	10.68555	<input checked="" type="checkbox"/>
7	38.9736	<input checked="" type="checkbox"/>	164327.0	<input checked="" type="checkbox"/>	-0.10602	<input checked="" type="checkbox"/>	10.49484	<input checked="" type="checkbox"/>
8	41.7966	<input checked="" type="checkbox"/>	119502.7	<input checked="" type="checkbox"/>	8.62804	<input checked="" type="checkbox"/>	11.71748	<input checked="" type="checkbox"/>
9	44.4556	<input checked="" type="checkbox"/>	349868.5	<input checked="" type="checkbox"/>	6.02408	<input checked="" type="checkbox"/>	12.21808	<input checked="" type="checkbox"/>
10	54.0720	<input checked="" type="checkbox"/>	39602.5	<input checked="" type="checkbox"/>	2.89338	<input checked="" type="checkbox"/>	12.35836	<input checked="" type="checkbox"/>
11	58.4430	<input checked="" type="checkbox"/>	124967.1	<input checked="" type="checkbox"/>	4.76812	<input checked="" type="checkbox"/>	13.63386	<input checked="" type="checkbox"/>
12	60.5570	<input checked="" type="checkbox"/>	95390.3	<input checked="" type="checkbox"/>	3.30473	<input checked="" type="checkbox"/>	13.86001	<input checked="" type="checkbox"/>
13	62.6292	<input checked="" type="checkbox"/>	83154.1	<input checked="" type="checkbox"/>	1.66162	<input checked="" type="checkbox"/>	14.27642	<input checked="" type="checkbox"/>
14	64.6503	<input checked="" type="checkbox"/>	44889.7	<input checked="" type="checkbox"/>	7.35953	<input checked="" type="checkbox"/>	14.19479	<input checked="" type="checkbox"/>
15	66.6532	<input checked="" type="checkbox"/>	112447.8	<input checked="" type="checkbox"/>	5.19137	<input checked="" type="checkbox"/>	13.74999	<input checked="" type="checkbox"/>
16	72.4765	<input checked="" type="checkbox"/>	149195.6	<input checked="" type="checkbox"/>	7.78276	<input checked="" type="checkbox"/>	15.07526	<input checked="" type="checkbox"/>
17	76.2563	<input checked="" type="checkbox"/>	51887.2	<input checked="" type="checkbox"/>	-5.55265	<input checked="" type="checkbox"/>	12.92293	<input checked="" type="checkbox"/>
18	78.1257	<input checked="" type="checkbox"/>	24438.2	<input checked="" type="checkbox"/>	9.21175	<input checked="" type="checkbox"/>	14.40295	<input checked="" type="checkbox"/>
19	81.8117	<input checked="" type="checkbox"/>	69225.7	<input checked="" type="checkbox"/>	5.76328	<input checked="" type="checkbox"/>	14.89787	<input checked="" type="checkbox"/>
20	85.4726	<input checked="" type="checkbox"/>	39585.2	<input checked="" type="checkbox"/>	8.97980	<input checked="" type="checkbox"/>	15.36235	<input checked="" type="checkbox"/>
21	89.1177	<input checked="" type="checkbox"/>	58334.7	<input checked="" type="checkbox"/>	5.72268	<input checked="" type="checkbox"/>	17.39113	<input checked="" type="checkbox"/>
22	92.7536	<input checked="" type="checkbox"/>	74894.0	<input checked="" type="checkbox"/>	10.09653	<input checked="" type="checkbox"/>	17.17258	<input checked="" type="checkbox"/>
23	100.0509	<input checked="" type="checkbox"/>	58031.1	<input checked="" type="checkbox"/>	3.14118	<input checked="" type="checkbox"/>	19.43451	<input checked="" type="checkbox"/>
24	101.8917	<input checked="" type="checkbox"/>	50396.5	<input checked="" type="checkbox"/>	12.38589	<input checked="" type="checkbox"/>	18.62181	<input checked="" type="checkbox"/>
25	105.6375	<input checked="" type="checkbox"/>	42870.9	<input checked="" type="checkbox"/>	30.72651	<input checked="" type="checkbox"/>	20.33518	<input checked="" type="checkbox"/>
26	111.3914	<input checked="" type="checkbox"/>	115472.6	<input checked="" type="checkbox"/>	26.85935	<input checked="" type="checkbox"/>	22.96438	<input checked="" type="checkbox"/>
27	115.3552	<input checked="" type="checkbox"/>	48784.5	<input checked="" type="checkbox"/>	21.36024	<input checked="" type="checkbox"/>	23.14246	<input checked="" type="checkbox"/>
28	119.4617	<input checked="" type="checkbox"/>	41980.7	<input checked="" type="checkbox"/>	33.44994	<input checked="" type="checkbox"/>	28.42533	<input checked="" type="checkbox"/>
29	121.5700	<input checked="" type="checkbox"/>	70321.6	<input checked="" type="checkbox"/>	26.21996	<input checked="" type="checkbox"/>	28.95985	<input checked="" type="checkbox"/>
30	123.7309	<input checked="" type="checkbox"/>	35089.4	<input checked="" type="checkbox"/>	26.45924	<input checked="" type="checkbox"/>	27.05605	<input checked="" type="checkbox"/>

Obr. 20: Výsledok upresňovania difrakčných maxím U<sub>3</sub>Ni<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>.

- Parametre maxím nakopírujeme do **Index Peak List**.
- V **Unit Cells List** zaškrtneme kubické Bravisové mriežky a vykonáme indexáciu.
- Na Obr. 21 môžeme vidieť, že najpravdepodobnejšou je objemovo centrovaná kubická základná bunka o priestorovej grupe Im3m. Parametre tej to mriežky ešte spresníme.



Obr. 21: Výber a spresnenie základnej bunky silicidu  $U_3Ni_6Si_2$ .

**Záver:** Silicid  $U_3Ni_6Si_2$  kryštalizuje do centrosymetrickej objemovo centrovanej kubi-ckej mriežky o priestorovej grupe  $Im\bar{3}m$  (229), ktorej mriežkový parameter  $a$  je  $8.64952\text{Å}$ .

---

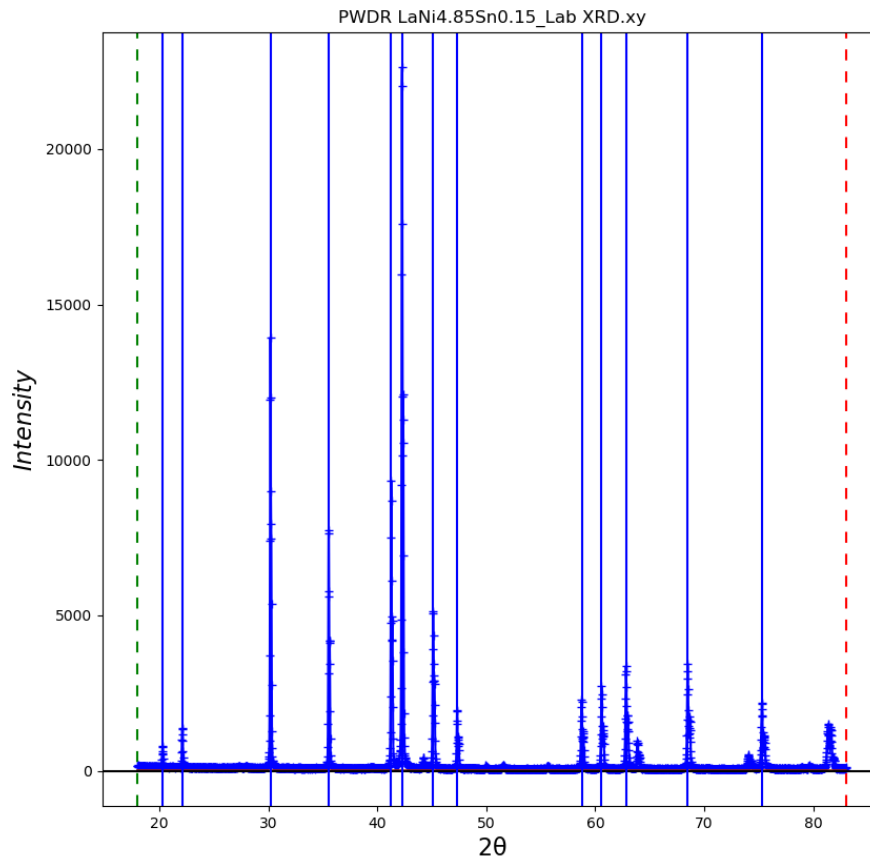
#### 1.4. Hexagonálny kryštálový systém – $\text{LaNi}_{4.85}\text{Sn}_{0.15}$

Zliatina  $\text{LaNi}_{4.85}\text{Sn}_{0.15}$  patrí do skupiny materiálov typu  $\text{LaNi}_5$ , ktoré našli využitie pri reverzibilnom absorpčnom uskladňovaní vodíka. Difrakčné dáta boli prevzaté z [1], a ako autori monografie uvádzajú, tento záznam obsahuje aj malé množstvo inej kontaminujúcej fázy.

Samotný röntgenovo difrakčný záznam bol získaný použitím práškového difraktometra Rigaku TTRAX s Cu rotačnou anódou.

##### **Príprava:**

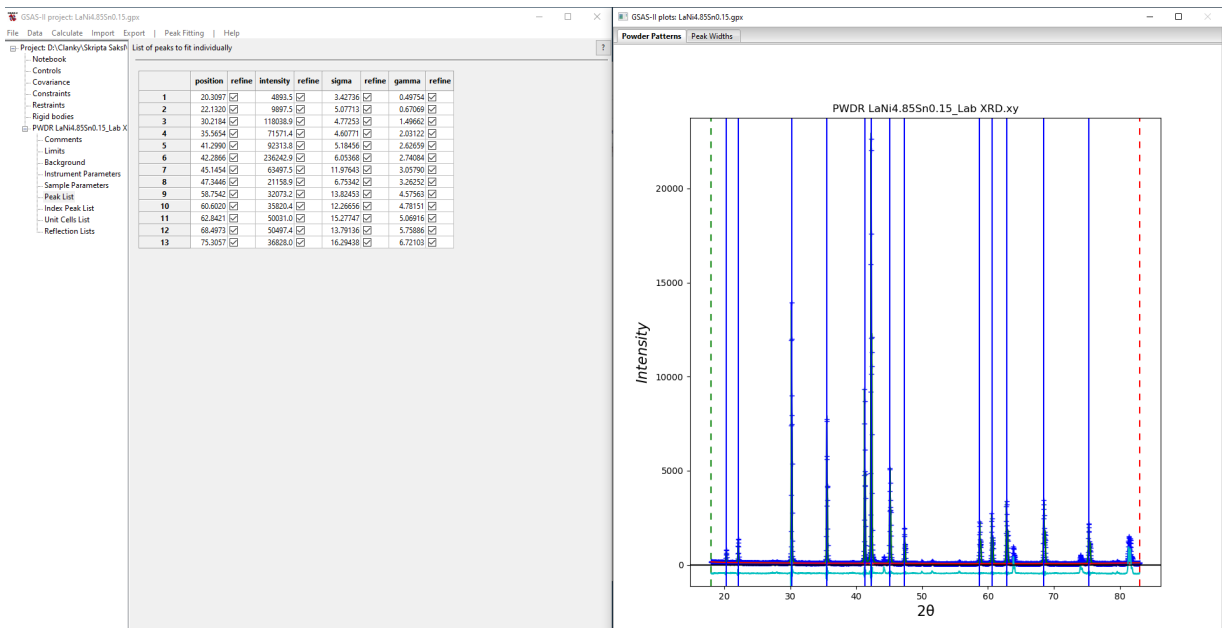
- Do prostredia GSAS II importujte rtg. difrakčné dáta *LaNi4.85Sn0.15\_Lab XRD.xy* z priečinka *.../Cvičenia/1. Kapitola/ 4. LaNi4.85Sn0.15/data*. Použite pritom výber formátu **guess format from file**.
- Ako inštrumentálny súbor vyberte *Lab XRD Cu.instprm*, ktorý sa nachádza v tom istom priečinku.
- V grafickom okne stlačením klávesy **+** zmeňte zobrazenie záznamu z bodového na body spojené čiarami.
- Budeme pracovať so záznamom v celom jeho rozsahu  $2\theta$ .
- Ručne označte vrcholy iba intenzívnych difrakčných maxím, vid' Obr. 22. Neoznačujte malé nízko-intenzívne píky. Vykonajte prvé spresnenie pomocou **Peakfit**. Projekt uložte pod názvom  $\text{LaNi}_{4.85}\text{Sn}_{0.15}$ .



Obr. 22: Označenie dominantných píkov na rtg. difrakčnom zázname z  $\text{LaNi}_{4.85}\text{Sn}_{0.15}$ .

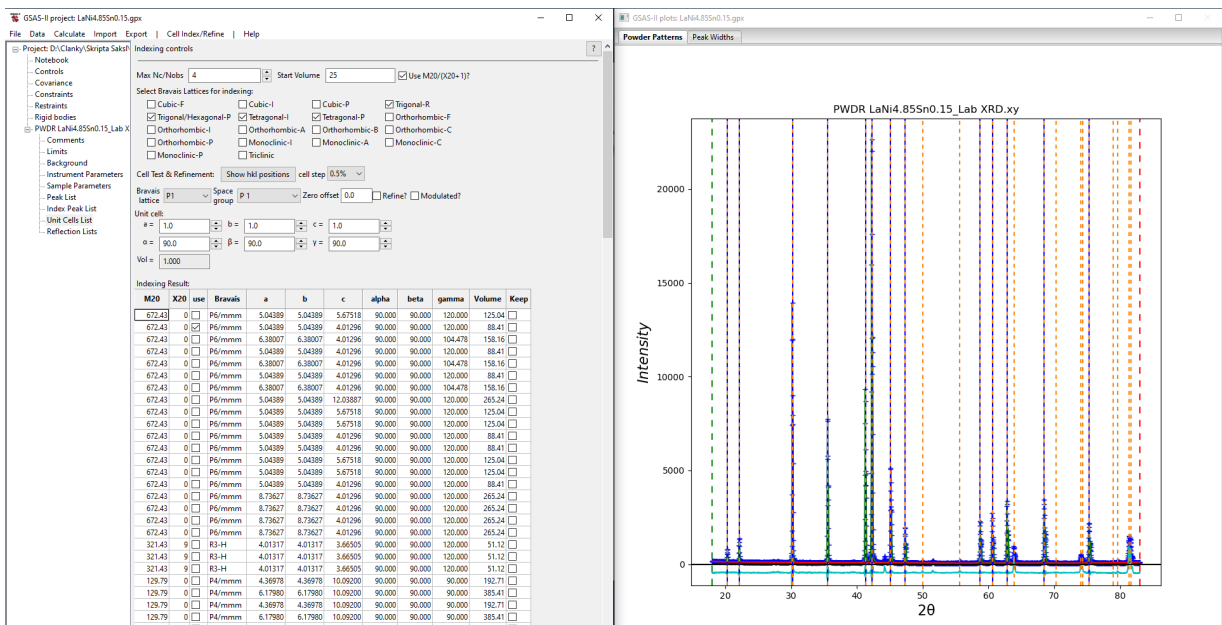
- Uvoľnite spresnenie polôh píkov a Peakfit.
- Vo výbere Instrument Parameters uvoľnite profilové parametre U, V, W, X, Y, vráťte sa do Peak List a vykonajte Peakfit.
- Zvýšte počet koeficientov v Background z 3 na 10, Peakfit.
- Uvoľnite parameter sigma, Peakfit.
- Uvoľnite parameter gamma, Peakfit.

Výsledok spresňovania parametrov jednotlivých vrcholov je na Obr. 23.



Obr. 23: Výsledok spresňovania intenzívnych difrakčných vrcholov záznamu  $\text{LaNi}_{4.85}\text{Sn}_{0.15}$ .

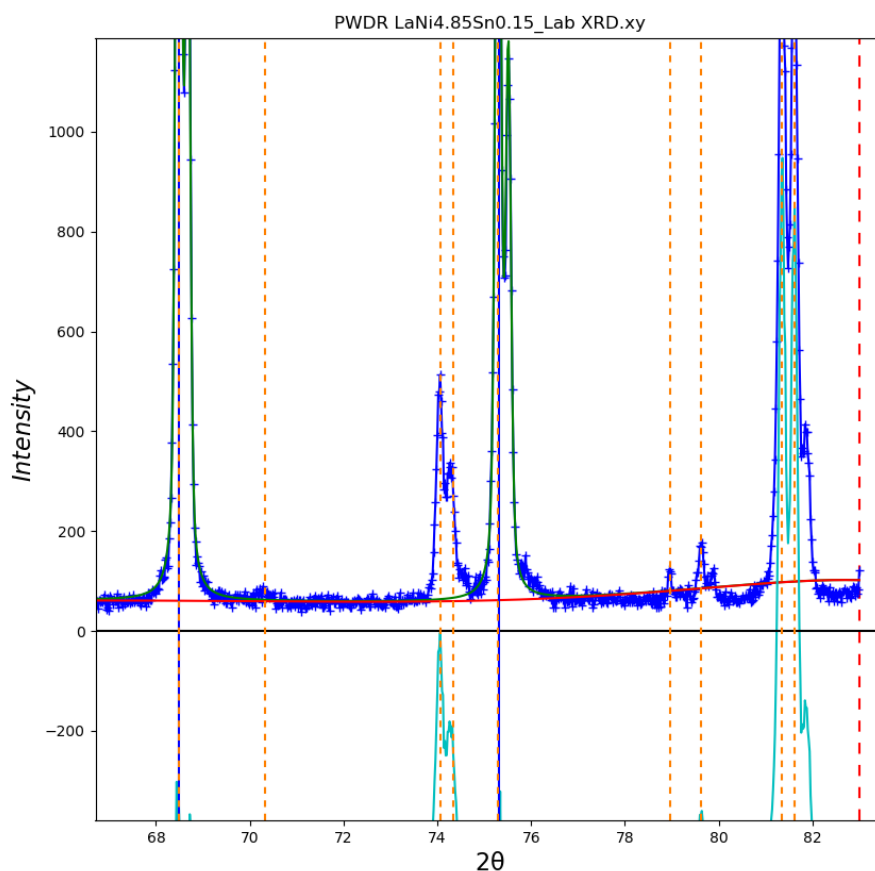
- Parametre maxím nakopírujeme do Index Peak List.
- V Unit Cells List zaškrtneme trigonálne a tetragonálne Bravisové mriežky, vid' Obr. 24 a vykonáme indexáciu.



Obr. 24: Označenie trigonálnych a tetragonálnych mriežok a výsledok indexácie.

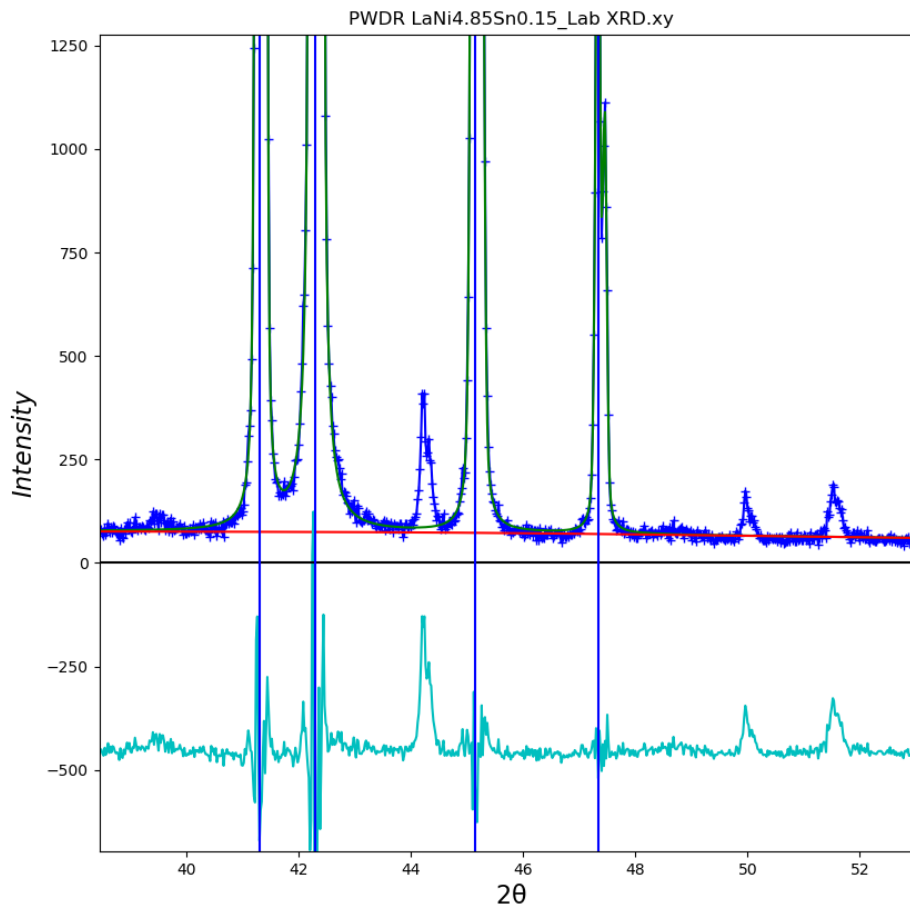


- Na Obr. 24 môžeme vidieť, že najpravdepodobnejšou základnou bunkou je hexagonálna P6/mmm, ktorá má najmenší objem ~ 88,4Å. Túto fázu ešte spresníme.
- Po zväčšení zadnej časti záznamu, Obr. 25 môžeme pozorovať, že k niektorým vrcholom, ktoré neboli pôvodne označené boli v procese indexovania priradené Milerove indexy.



**Obr. 25:** Zväčšená zadná časť záznamu, kde aj pôvodne neoznačeným vrcholom boli priradené indexy (reprezentované oranžovou prerušovanou čiarou).

- Na inej časti (v strede záznamu), Obr. 26 sú však vidieť neoznačené píky a tie pochádzajú od cudzej kontaminujúcej fázy.



**Obr. 26:** Neoznačené (neindexované) difrakčné vrcholy pochádzajú od inej fázy.

Na tomto mieste je potrebné vysloviť dôležité upozornenie. Pri kryštálových systémoch s vysokou mierou symetrie (kubické, hexagonálne, tetragonálne) a pri podozrení na kontamináciu záznamu inou fázou, je pri označovaní vrcholov potrebné vyberať len tie, ktoré sú intenzívne, pričom nízkointenzívne radšej nedávať do prvotného výberu. Pôvodne neoznačené vrcholy, ktoré patria danej fáze budú dodatočne indexované. Na druhej strane tie, ktoré nepatria tejto fáze, budú jednoznačne rozpoznané. Pokiaľ by sme do nášho indexačného algoritmu vniesli všetky maximá, vrátane tých od kontaminujúcej fázy, nedošlo by pravdepodobne k správne mu výberu základnej mriežky.

**Záver:** Zliatina  $\text{LaNi}_{4.85}\text{Sn}_{0.15}$  kryštalizuje v centrosymetrickej primitívnej hexagonálnej mriežke o priestorovej grupe  $P6/mmm$  (191), ktorej mriežkové parametre sú  $a=5.04355\text{\AA}$  a  $c=4.01301\text{\AA}$ .

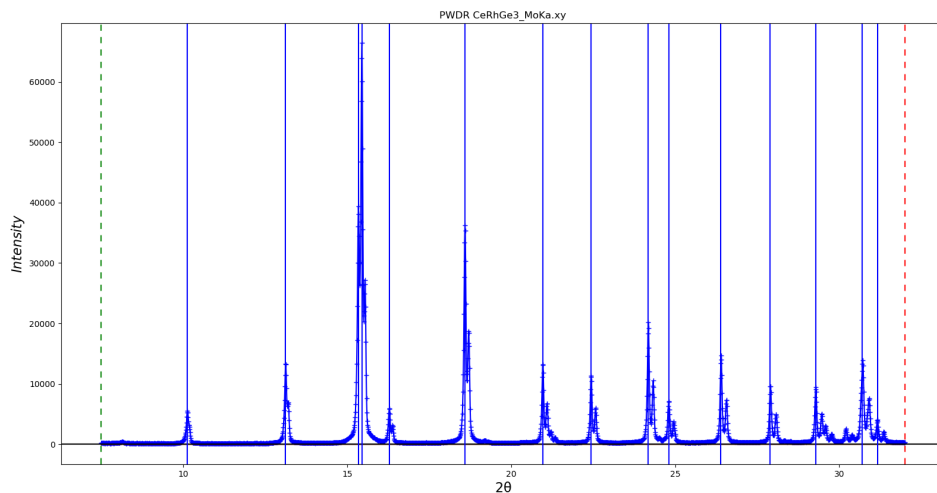
## 1.5. Tetragonálny kryštálový systém – CeRhGe<sub>3</sub>

Zliatina CeRhGe<sub>3</sub> vykazuje zaujímavé supravodivé správanie. Pri bežnom tlaku je anti-feromagnetickou a ani pri veľmi nízkych teplotách nevykazuje prechod do supravodivého stavu. Avšak pri zvýšenom tlaku (> 5.5GPa) prechádza do supravodivého stavu pod teplotou < 21K. Tento efekt je neobvyklý, nakoľko vonkajší tlak väčšinou pôsobí proti prechodu do supravodivého stavu.

Zliatina kryštalizuje v tetragonálnej kryštálovej sústave. Röntgenovo difrakčné dáta boli prevzaté z [1] a samotný záznam bol nameraný použitím práškoveho difraktometra Rigaku TTRAX s Mo rotačnou anódou.

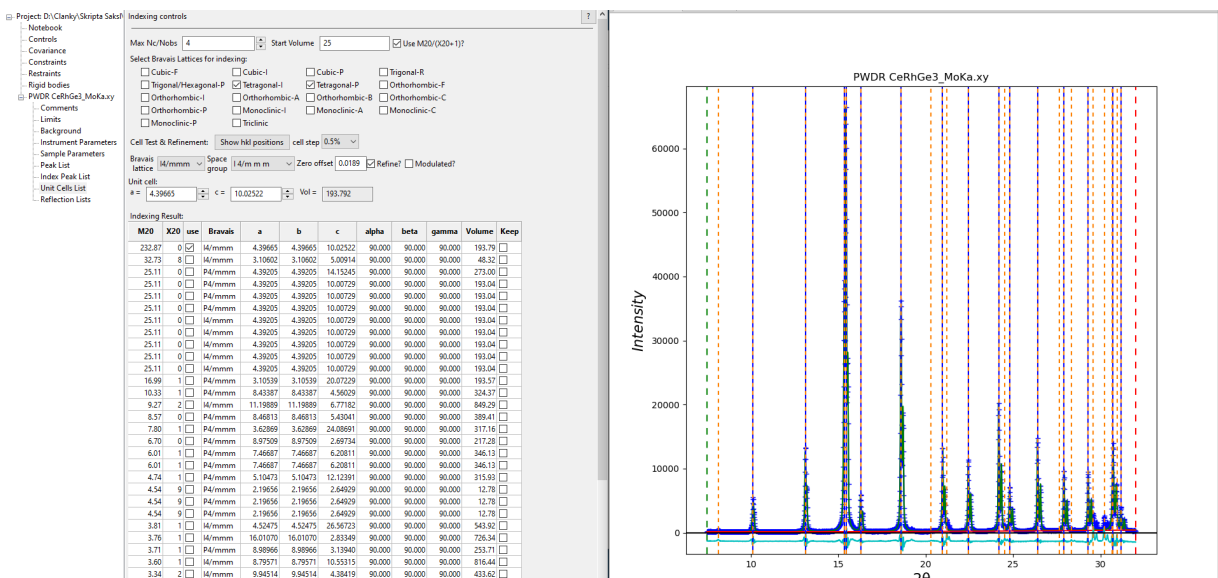
### Príprava:

- Do prostredia GSAS II importujte rtg. difrakčné dáta *CeRhGe3\_MoKa.xy* z priečinka *.../Cvičenia/1. Kapitola/5. CeRhGe3/data*. Použite výber formátu **guess format from file**.
- Ako inštrumentálny súbor vyberte *Mo.instprm*, ktorý sa nachádza v tom istom priečinku.
- V grafickom okne stlačením klávesy **+** zmeňte zobrazenie záznamu z bodového na body spojené čiarami.
- V záložke **Limits** zvolte rozsah záznamu  $2\theta$ : 7.5-32°.
- Ručne označte iba vrcholy intenzívnych difrakčných maxím, vid' Obr. 27. Neoznačujte malé nízko-intenzívne píky. Vykonajte prvé spresnenie, **Peakfit**. Projekt uložte pod názvom CeRhGe3.



Obr. 27: Označenie difrakčných vrcholov záznamu CeRhGe<sub>3</sub>.

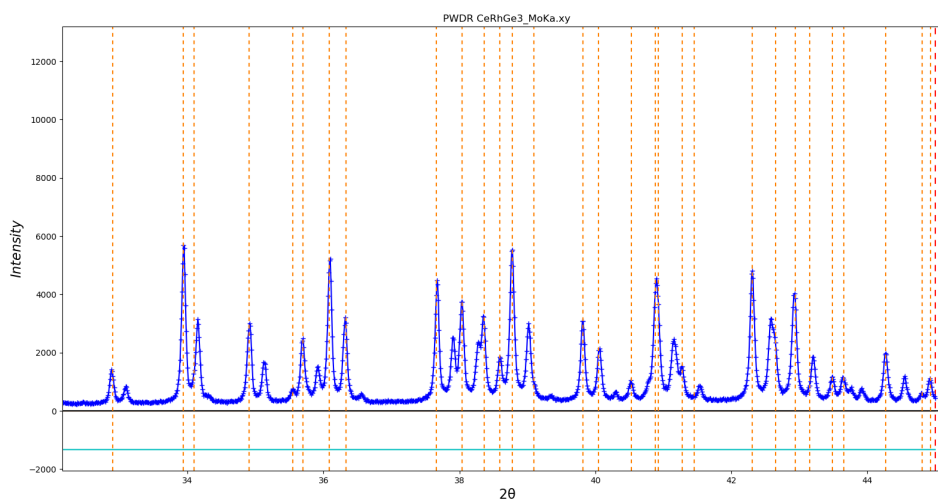
- Uvoľnite spresnenie polôh píkov a vykonajte Peakfit.
- Uvoľnite parameter sigma, Peakfit.
- Vo výbere Instrument Parameters uvoľnite profilové parametre U, V, W, X, Y, vráťte sa do Peak List a vykonajte Peakfit.
- Uvoľnite parameter gamma, Peakfit.
- Výsledný  $R_{wp}$  by mal byť ~ 13.25%.
- Parametre maxím nakopírujeme do Index Peak List.
- V Unit Cells List zaškrtneme tentokrát iba tetragonálne Bravisové mriežky, vid' Obr. 28 a vykonáme indexáciu.



Obr. 28: Výsledok indexácie záznamu  $CeRhGe_3$ .

- Prvou z možností s najvyšším M20 parametrom je mriežka, ktorá neindexuje až 8 vrcholov, druhá je Bravisová mriežka P4/mmm, tá má však mnoho indexov bez vrcholov. Správnu je mriežka až 6. v poradí : I4/mmm.
- Po spresnení parametrov tejto mriežky (refine) dostaneme M20 ~ 230, vid' 28.
- Do úvahy pripadá až 8 objemovo centrovaných priestorových grúp: I4/mmm, I-4m2, I-42m, I4mm, I422, I4/m, I-4, alebo I4. Všetky majú dvoj- aj štvor-početnú rotačnú os, všetky sú preto rovnako pravdepodobné a žiadna z nich sa na základe tejto analýzy nedá vylúčiť. V 2. kapitole týchto skript si ukážeme, ako riešením atómovej štruktúry tejto kryštálovej sústavy sa dá vybrať tá správna.

- Pokiaľ rozšírime **Limits** až do  $45^\circ$  môžeme vidieť, že aj vrcholom, ktoré neboli pôvodne zahrnuté do indexovania mriežky, boli priradené indexy, vid' Obr. 29.

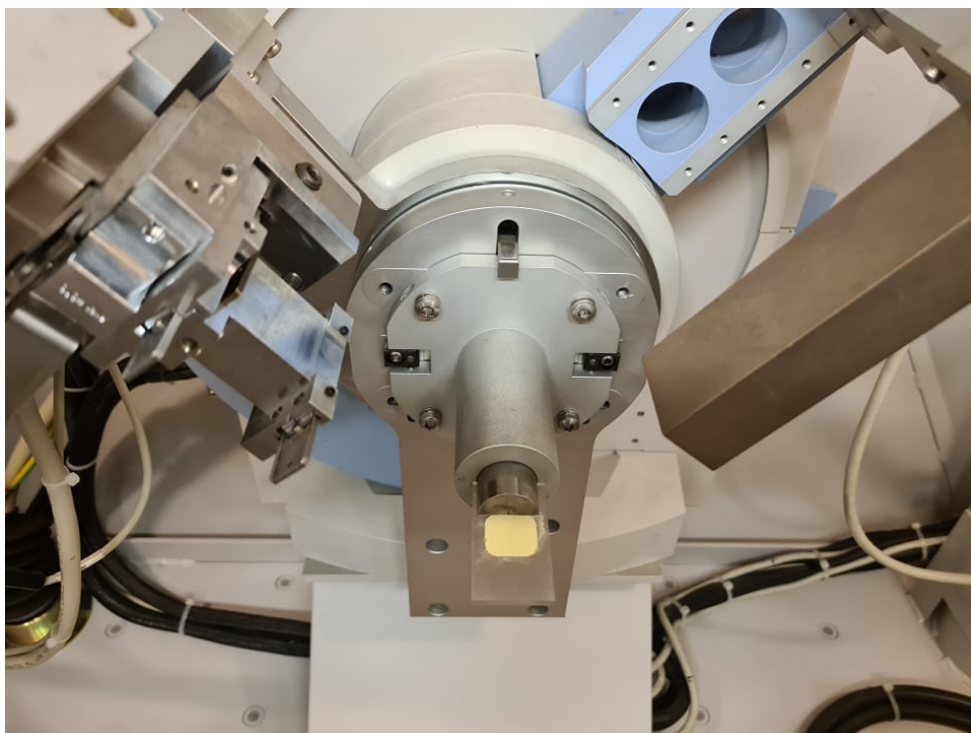


**Obr. 29:** Zadná časť záznamu CeRhGe<sub>3</sub> s indexovanými vrcholmi.

**Záver:** Zliatina CeRhGe<sub>3</sub> kryštalizuje v tetragonálnej mriežke, ktorej parametre sú  $a=4.39665\text{\AA}$  a  $c=10.02522\text{\AA}$ . Priestorová grupa sa nedala jednoznačne určiť, ale je to jedna z týchto:  $I4/mmm$  (139),  $I-4m2$  (121),  $I-42m$  (119),  $I4mm$  (107),  $I422$  (97),  $I4/m$  (87),  $I-4$  (82), alebo  $I4$  (79).

## 1.6. Ortorombický kryštálový systém $\alpha$ -Síra

Reprezentantom ortorombického kryštálového systému je  $\alpha$  fáza síry. Síra sa vyskytuje v niekoľkých alotropických modifikáciách, pričom najbežnejšou je práve  $\alpha$ -S. Záznam  $\alpha$ -S bol meraný na difraktometri Philips X'Pert Pro, s použitím rtg. žiarenia Cu lampy. Vzorka v držiaku difraktometra je zobrazená na Obr. 30.

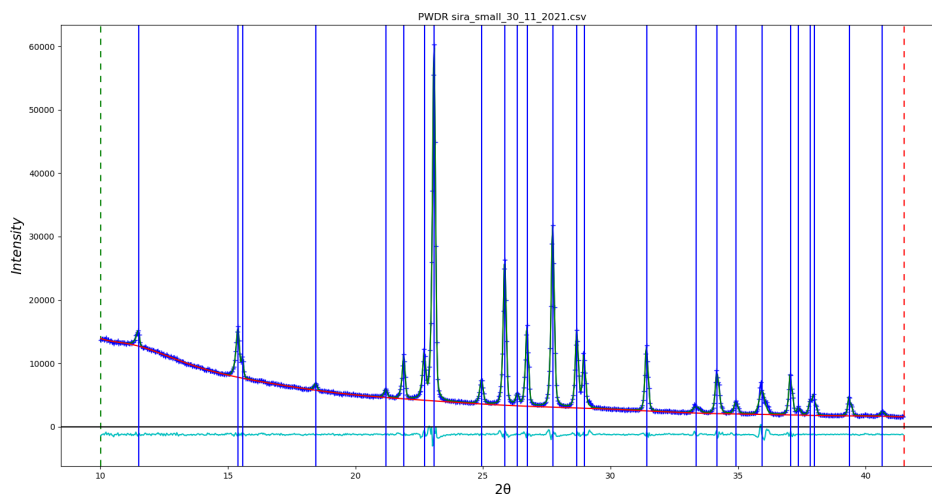


**Obr. 30:** Prášková síra v  $\alpha$ -ortorombickej modifikácii, meraná pomocou difraktometra Philips X'Pert Pro.

### **Príprava:**

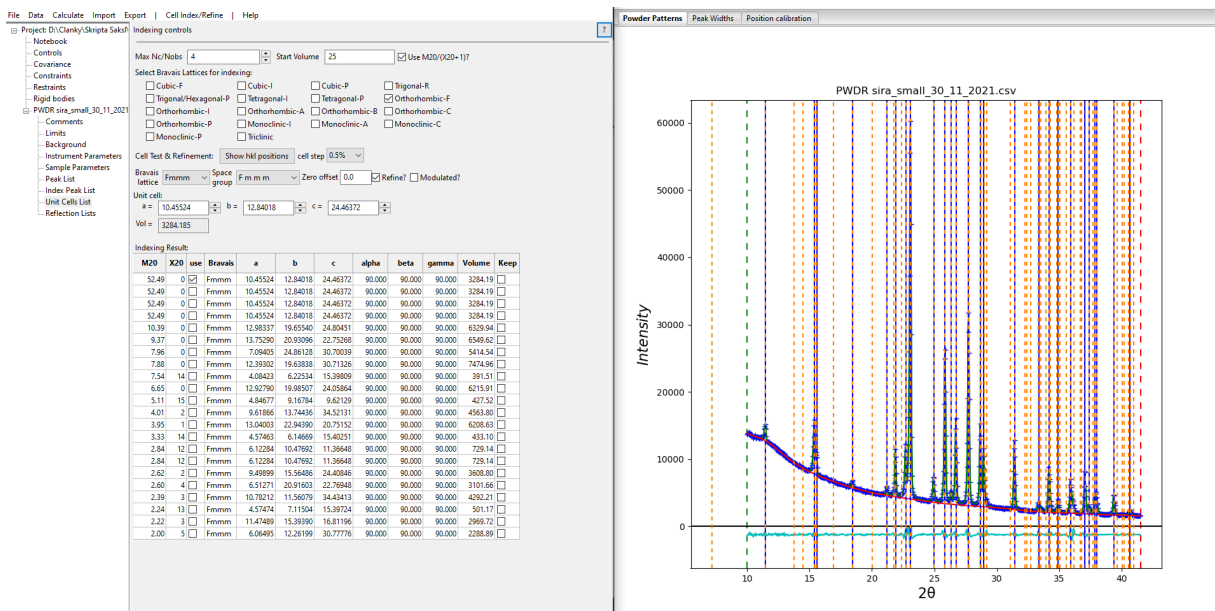
- Do prostredia GSAS II importujte rtg. difrakčné dáta *sira\_small\_30\_11\_2021.csv* z priečinka *.../Cvičenia/1. Kapitola/6. Sira/data*. Použite výber formátu **guess format from file**.
- Ako inštrumentálny súbor vyberte *Lab XRD Cu.instprm*, nachádzajúci sa v tom istom priečinku.
- V grafickom okne stlačením klávesy **+** zmeňte zobrazenie záznamu z bodového na body spojené čiarami.
- V záložke **Limits** zvolte rozsah záznamu  $2\theta$  na oblasť len predných píkov  $2\theta$ : 10-41.5°.

- Nakoľko pozadie tohto záznamu nie je lineárne v záložke **Background**, manuálne označíme body pozadia a preložíme nimi Chebyshevov polynom o 10 koeficientoch.
- Meraná síra je materiálom o vysokej čistote > 99.9%, preto ručne označíme vrcholy všetkých aj malých difrakčných maxím a vykonáme prvé spresnenie, **Peakfit**.
- Uvoľnite spresnenie polôh pík a vykonajte **Peakfit**.
- Uvoľnite parameter **sigma**, **Peakfit**.
- Vo výbere **Instrument Parameters** uvoľnite profilové parametre **U, V, W, X, Y**, vráťte sa do **Peak List** a vykonajte **Peakfit**.
- Uvoľnite parameter **gamma**, **Peakfit**.
- Výsledný  $R_{wp}$  je 3.17% a grafická miera zhody je zobrazená na Obr. 31.



**Obr. 31:** Výsledok spresňovania (fitovania) parametrov jednotlivých difrakčných maxím  $\alpha$ -S.

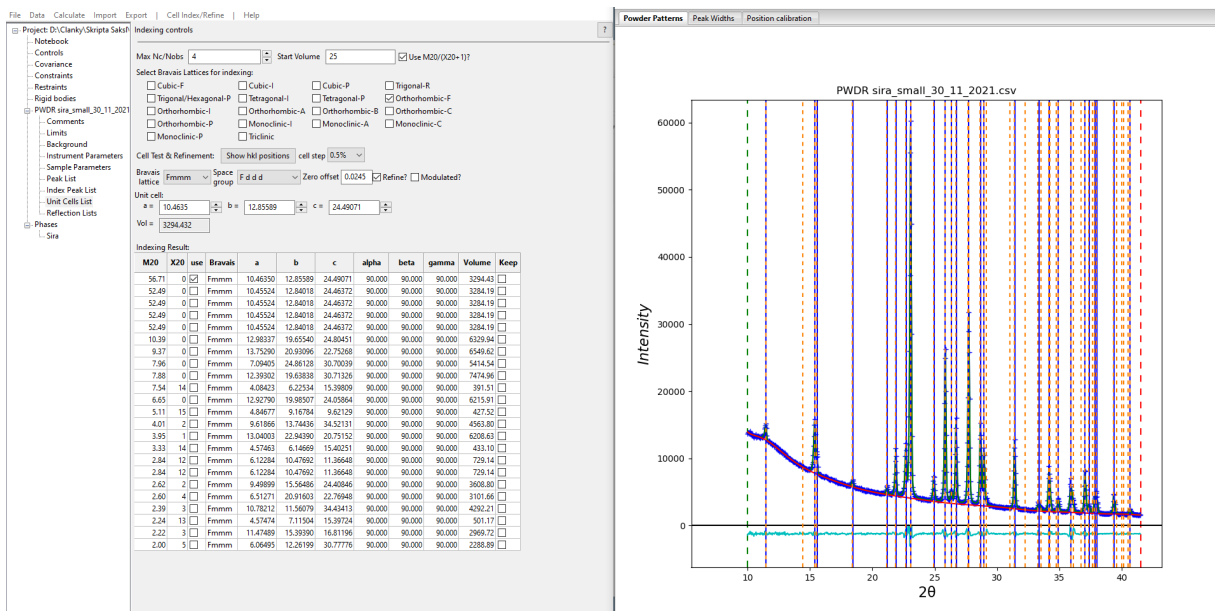
- Parametre maxím nakopírujeme do **Index Peak List**.
- Nakoľko vieme, že  $\alpha$ -S kryštalizuje v ortorombickej plošne centrovanej mriežke, pre skrátenie výpočtového času zvolíme iba **Orthorombic-F**.
- Výsledok indexácie je zobrazený na Obr.32.



Obr. 32: Výsledok automatickej indexácie záznamu z  $\alpha$ -S.

- Pri voľbe priestorovej grupy do úvahy pripadajú dve priestorové grupy a to Fmmm a Fddd.
- Analýzou absentujúcich reflexií hlavne pri nízkych uhloch bolo zistené, že na zázname chýbajú vrcholy od reflexií Millerových indexov (020), (004), (200), (024) a (204). Dá sa preto konštatovať, že pre  $(h00)$  platí  $h \neq 2n$ , pre  $(0k0)$   $k \neq 2n$ , pre  $(0kl)$   $k, l \neq 2n$  a pre  $hkl$ :  $h+l \neq 2n$ . Tieto podmienky určujú za správnu priestorovú grupu Fddd.
- Po jej zvolení a spresnení parametrov s posunom (Zero offset) dostaneme výber s ešte vyšším M20 koeficientom 56.71. Výsledok vid' na Obr. 33.





Obr. 33: Výsledok po výbere priestorovej grupy a spresnení mriežkových parametrov.

**Záver:** Síra kryštalizuje do plošne centrovanej ortorombickej mriežky o priestorovej grupe Fddd, ktorej parametre sú  $a=10.4635\text{Å}$ ,  $b=12.85589\text{Å}$  a  $c=24.49071\text{Å}$ .

## 1.7. Monoklinický kryštálový systém – minerál Jadarit

V ďalších príkladoch už budeme pracovať so skutočne zložitými kryštálovými systémami, ktoré sa vyznačujú nízkou mierou symetrie a relatívne veľkými objemami základných buniek. Prvým z príkladov je zaujímavý minerál Jadarit. Tento minerál bol objavený iba v roku 2004 v povodí rieky Jadar, v blízkosti mesta Loznica v Srbsku pri hraniciach s Bosnou a Hercegovinou. Jeho chemické zloženie je  $\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$  a ako je vidieť, tento minerál obsahuje veľké množstvo strategicky dôležitého kovu lítia, ktoré je potrebné pre Li-iónové batérie, ako aj bóru, ktorý má zase využitie v oceliarenstve, výrobe keramiky, moderátorových tyčí na kontrolu štíepnych reakcií v jadrových elektrárnach. Banská spoločnosť Rio Tinto označila nálezisko lítia v oblasti rieky Jadar za jedno z najvýznamnejších na svete. Srbská republika však s ohľadom na ekologické dopady ťažbu tohto minerálu odmieta. Istou kuriozitou je, že tento minerál sa svojím zložením podobá na fiktívny minerál kryptonit, ktorý bol predstavený vo filme "Superman sa vracia" z roku 2006. Skutočný Jadarit však napriek podobnému prvkovému zloženiu neobsahuje flór, je biely až sivý a nie žiariaci zelený Obr.34.

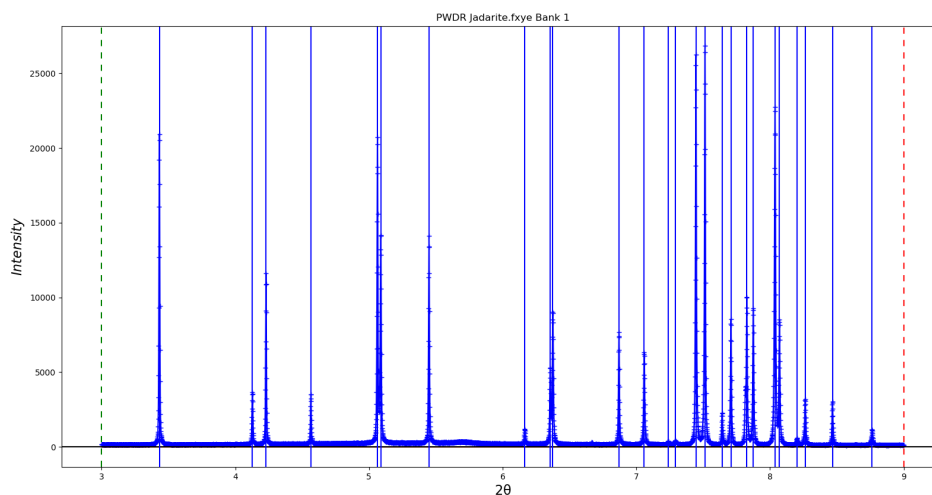


Obr. 34: vľavo: Minerál jadarit, vpravo: fiktívny kryptonit.

Röntgenový difrakčný záznam tohto minerálu bol nameraný na experimentálnom stanovišti 11BM-B, na synchrotronovom zdroji The Advanced Photon Source (APS) v USA. Záznam pochádza z tutoriálu programu GSAS II [5].

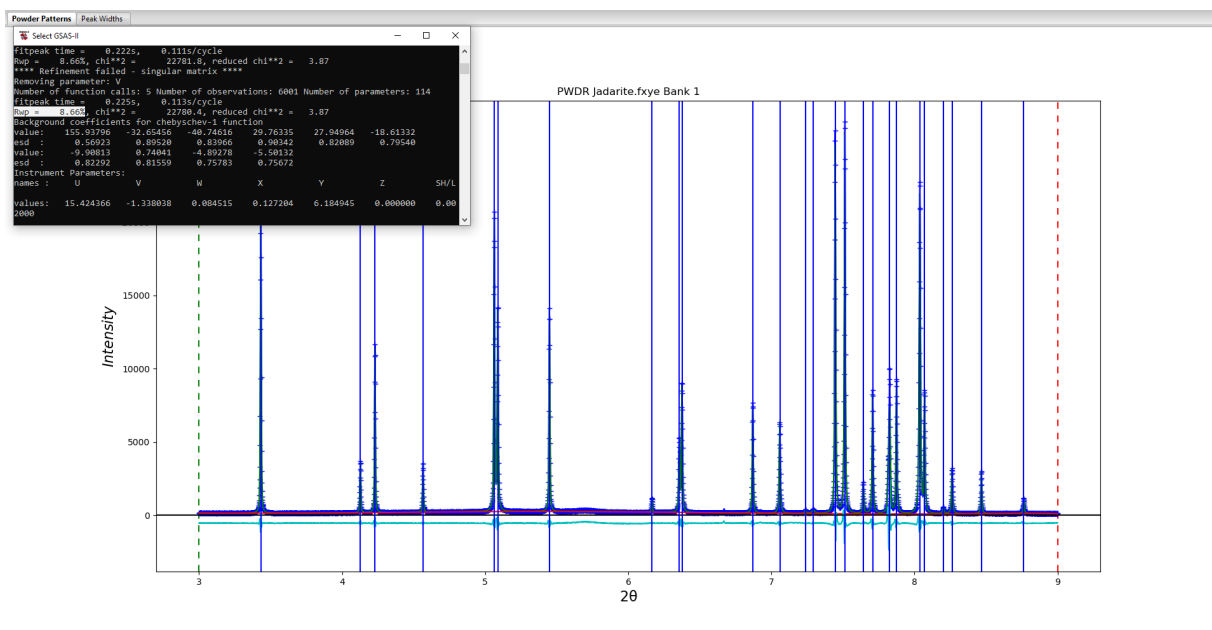
### Príprava:

- Do prostredia GSAS II importujte rtg. difrakčné dáta *Jadarite.fxye* z priečinka *.../Cvičenia/1. Kapitola/7. Jadarit/data*. Použite výber formátu **guess format from file**.
- Ako inštrumentálny súbor vyberte *11bmb\_6231.prm* nachádzajúci sa v tom istom priečinku.
- V grafickom okne stlačením klávesy **+** zmeňte zobrazenie záznamu z bodového na body spojené čiarami.
- V záložke **Limits** zvolte rozsah záznamu  $2\theta$  na oblasť predných vrcholov  $2\theta$ :  $3-9^\circ$ .
- Nakoľko pri meraní tohto minerálu bolo použité monochromatické žiarenie, vyhľadajte všetky hlavné maximá pomocou **Auto search** a manuálne doplňte zostávajúce. Výsledok by mal byť podobný tomu na Obr. 35. Môžete si všimnúť, že meraná vzorka je výrazne kryštalická, čo dokazujú intenzívne štíhle difrakčné maximá. Zároveň práškový difrakčný záznam bol vyhotovený na experimentálnom stanovišti, určenom na meranie röntgenovej difrakcie s vysokým uhlovým rozlíšením, s prísne monochromatickým žiarením synchrotrónového zdroja 3. generácie. Z pohľadu práškovej difrakcie je to teda to najlepšie, čo si kryštalograf dnes môže žiadať.



Obr. 35: Označené maximá na zázname z minerálu Jadarit.

- Vykonajte prvé spresnenie, **Peakfit**. Projekt uložte pod názvom Jadarit.
- Uvoľnite spresnenie polôh difrakčných vrcholov, **Peakfit**.
- Vo výbere **Instrument Parameters** uvoľnite profilové parametre **U, V, W, X, Y**, vráťte sa do **Peak List** a vykonajte **Peakfit**.
- Navýšte počet koeficientov pozadia z 3 na 10, **Peakfit**.
- Uvoľnite parameter **sigma**, **Peakfit**.
- Uvoľnite parameter **gamma**, **Peakfit**.
- Miera zhody modelu s experimentálnymi dátami  $R_{wp}$  je 8.66%, vid' Obr. 36.

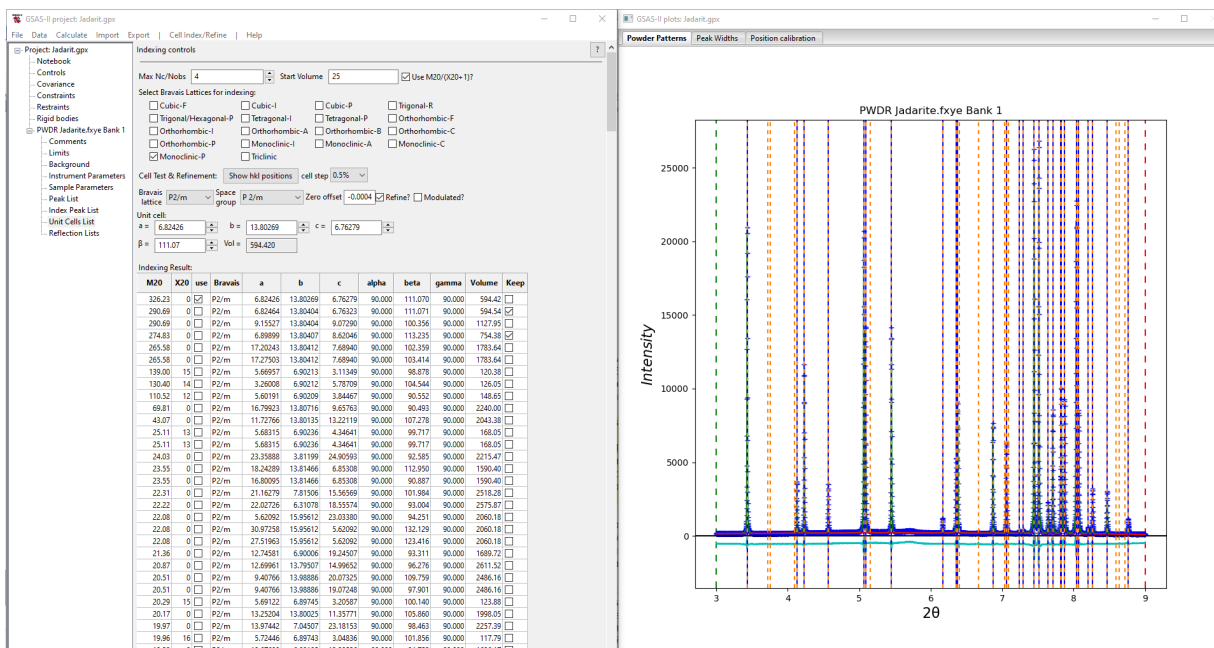


Obr. 36: Spresnené difrakčné vrcholy a miera zhody  $R_{wp}$ .

- Parametre maxím nakopírujeme do **Index Peak List**.
- Budeme predpokladať, že minerál kryštalizuje do primitívnej monoklinickej Bravaisovej mriežky. V reálnom indexovaní to samozrejme nevieme, preveríme preto všetky predchádzajúce kryštalové sústavy. **Monoclinic-P** sme si zvolili iba z dôvodu skrátenia výpočtového času, nakoľko so znižovaním prvkov symetrie čas potrebný na výpočet výrazne narastá. V **Unit Cells List** zaškrtneme teda iba **Monoclinic-P** a vykonáme indexáciu.
- V prípade takýchto nízkosymetrických kryštalových štruktúr je často potrebné vykonať indexáciu aj niekoľko krát. Po každom procese najlepších kandidátov

s vysokou hodnotou M20 ponecháme pre neskoršie porovnanie. Urobíte to tým, že pri danom výsledku zaškrtnete políčko **Keep**.

- Pri finálnom výbere zvolíme základnú bunku s najmenším objemom a uhlom  $\beta > 90^\circ$ . Ja som si vybral tú o objeme  $594.54 \text{ \AA}^3$  a  $\beta = 111^\circ$ . Tú som ešte spresnil a dostal bunku, ktorej  $M20 = 326$ , vid' Obr. 37.



Obr. 37: Výsledok indexácie difrakčného záznamu minerálu Jadarit.

- Určenie priestorovej grupy pre túto Bravaisovu mriežku nie je triviálne, správny výber je potrebné preveriť, s ohľadom na absentujúce reflexie. V tomto prípade Millerove indexy, pri ktorých nie sú viditeľné maximá, sú (010), (100), (001), (110), (030), (111), (20-1), (10-2), (041), (050), (21-2) a (23-1). Dá sa preto konštatovať, že pre indexy bez vrcholu tzv. absentujúce reflexie platí (0k0)  $k \neq 2n$  a (h0l)  $h+l \neq 2n$ . To nasvedčuje tomu, že správna priestorová grupa je P 1 21/n 1 (14), v GSAS zápise P21/n.

**Záver:** Jadarit kryštalizuje do centrosymetrickej primitívnej monoklinickej mriežky o priestorovej grupe P 1 21/n 1 (14), ktorej mriežkové parametre sú  $a=6.82426 \text{ \AA}$ ,  $b=13.80269 \text{ \AA}$ ,  $c=6.76279 \text{ \AA}$  a  $\beta=111.07^\circ$ .

---

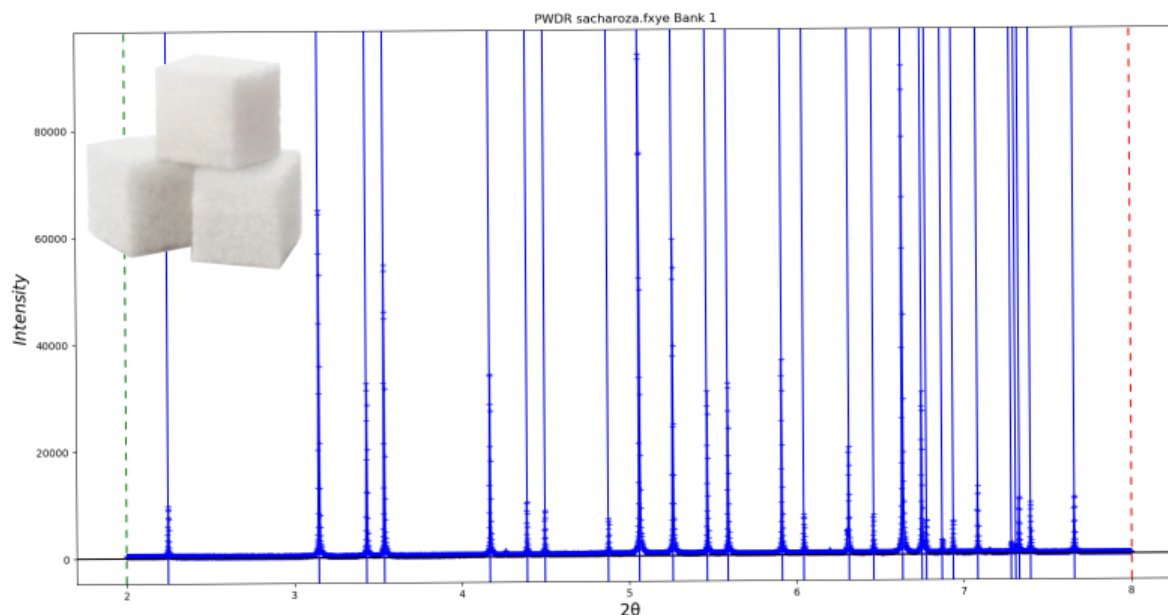
## 1.8. Monoklinický kryštálový systém – sacharóza (cukor)

Sacharóza je organická zlúčenina, bežne známa ako stolový cukor. Ročne sa jej vo svete vyrobí okolo 150 000 000 ton. V čistom stave je sacharóza biela kryštalická látka sladkej chuti. Jej základom je molekula disacharidu  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , ktorá sa skladá z dvoch submolekúl glukózy a fruktózy. Metabolickým spracovaním 1 gramu sacharózy sa v tele živých organizmov uvoľní až 16,7 kJ. Pre porovnanie, táto hodnota energetickej hustoty je podobná hodnote uhlia 10-20 kJ/g a iba 3x nižšia ako benzínu 46,4 kJ/g.

Röntgenový difrakčný záznam kryštalickej sacharózy bol meraný na experimentálnom stanovišti 11BM-B na synchrotronovom zdroji The Advanced Photon Source (APS) v USA. Dáta boli prevzaté z tutoriálu GSAS II [5].

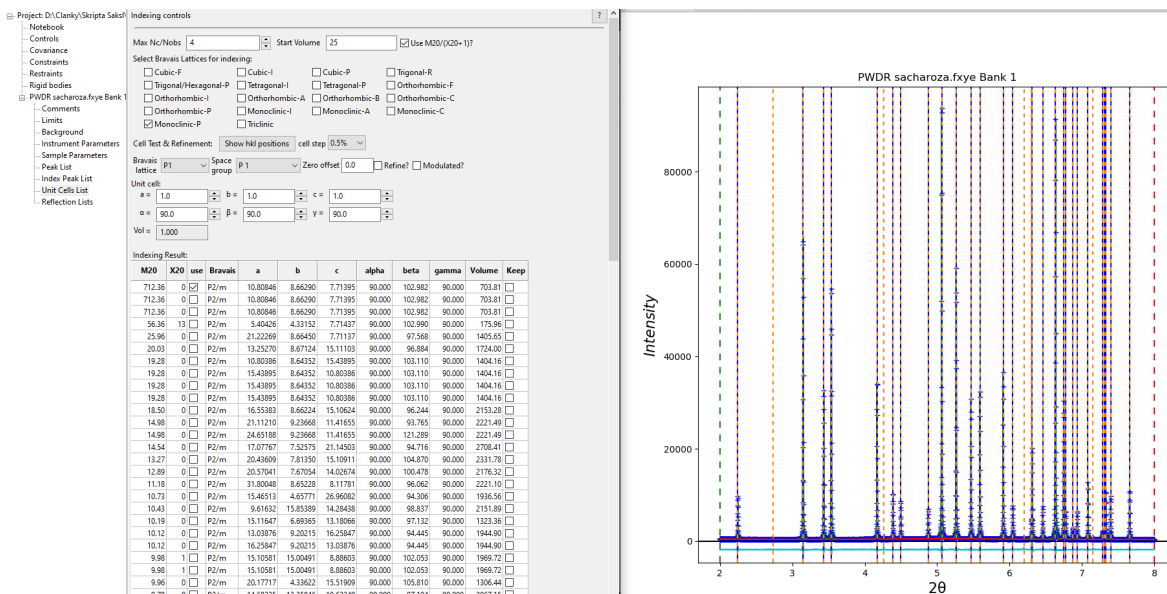
### Príprava:

- Do prostredia GSAS II importujte rtg. difrakčné dáta *sacharozafx* z priečinka *.../Cvičenia/1. Kapitola/8. Sacharozadata*. Použite výber formátu **guess format from file**.
- Ako inštrumentálny súbor vyberte *11bmb\_8716.prm*, nachádzajúci sa v tom istom priečinku.
- Z dôvodu väčšej prehľadnosti v grafickom okne stlačením klávesy **+** zmeňte zobrazenie záznamu z bodového na body spojené čiarami.
- V záložke **Limits** zvolte rozsah záznamu  $2\theta$  na oblasť predných píkov  $2\theta$ : 2-8°.
- Nakoľko ide o čistú syntetickú látku, na meranie ktorej bolo použité monochromatické žiarenie, môžeme použiť **Auto search** funkciu, ktorá vyhledá všetky hlavné vrcholy. Manuálne doplňte len tie, ktoré automatickým vyhľadávaním neboli označené. Výsledok je potom podobný tomu na Obr. 38.



Obr. 38: Označenie rtg. difrakčných vrcholov sacharózy.

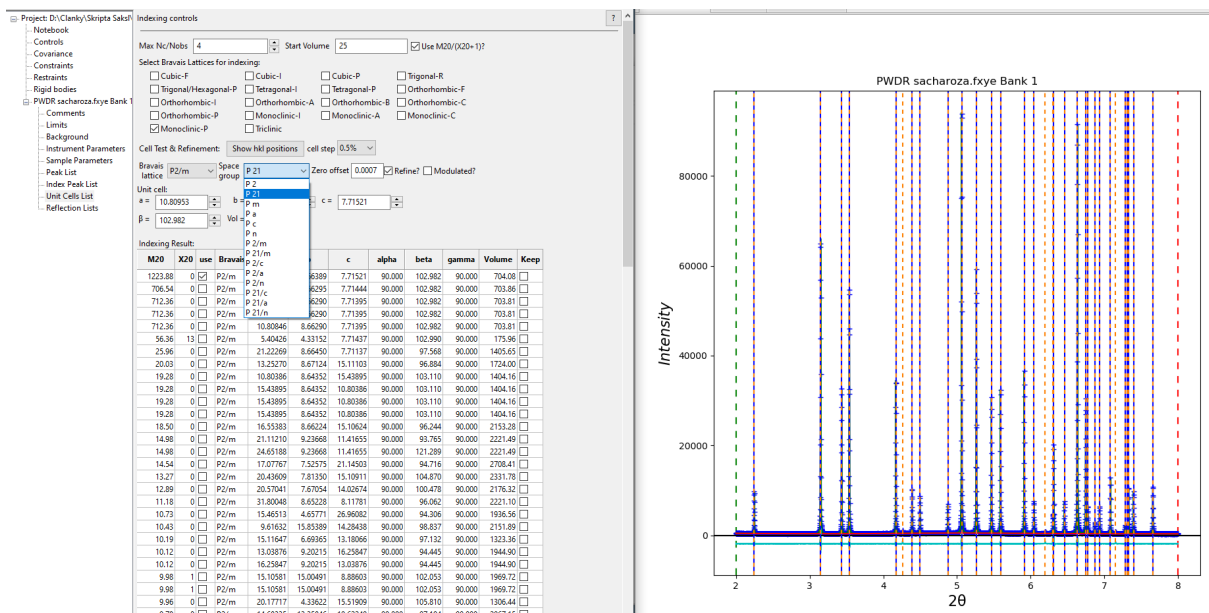
- Vykonať prvé spresnenie, **Peakfit**. Projekt uložte pod názvom sacharóza.
- Uvoľnite spresnenie polôh jednotlivých vrcholov a **Peakfit**.
- Vo výbere **Instrument Parameters** uvoľnite profilové parametre **U, V, W, X, Y** a po návrate do **Peak List** vykonajte **Peakfit**.
- Navýšte počet koeficientov pozadia z 3 na 10, **Peakfit**.
- Uvoľnite parameter **sigma**, **Peakfit**.
- Uvoľnite parameter **gamma**, **Peakfit**.
- Miera zhody modelu s experimentálnymi dátami  $R_{wp}$  je teraz 5.98%.
- Parametre maximálnokopírujeme do **Index Peak List**.
- Budeme predpokladať, že minerál kryštalizuje do primitívnej monoklinickej Bravaisovej mriežky. V reálnom indexovaní to samozrejme nevieme a vtedy je potrebné preveriť všetky predchádzajúce kryštalové sústavy. Primitívnu monoklinickú sústavu sme si vybrali iba z dôvodu skrátenia času výpočtu. V **Unit Cells List** zaškrtneme teda iba **Monoclinic-P** a vykonáme indexáciu.
- Pri finálnom výbere sa rozhodneme pre mriežku s čo najvyšším M20 parametrom, najmenším objemom a uhlom  $\beta > 90^\circ$ .
- Vidíme, že základná bunka, prvá v poradí spĺňa všetky požiadavky s vysokou mierou zhody M20~712, vid' 39.



Obr. 39: Označenie rtg. difrakčných vrcholov sacharózy.

- Parametre tejto bunky ešte spresníme a dostaneme bunku o miere zhody M20 ~ 1224.
- Výber správnej priestorovej grupy pre túto Bravaisovú mriežku vykonáme jednoduchým grafickým porovnaním. Vo výbere Space group volíme postupne zdola (od najvyššej symetrie) hore (k najnižšej) všetky priestorové grupy a vizuálne porovnáваме, pre ktoré dosiahneme najlepšiu zhodu s indexovanými vrcholmi. Špeciálnu pozornosť venujeme absentujúcim reflexiám, vid' Obr. 40.





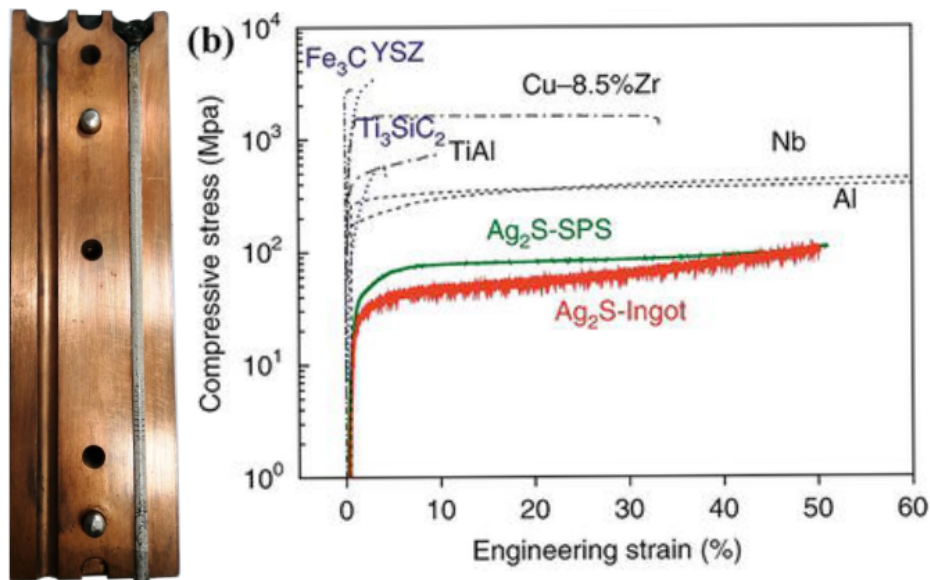
**Obr. 40:** Grafické porovnanie indexov priestorových grup s dátami nameraného záznamu.

- Mne z tohto porovnania vyšli najlepšie priestorové grupy P21 (4) a P21/m (11). Vyberieme tú priestorovú grupu s nižším stupňom symetrie P21 (4). Jej potvrdenie alebo vylúčenie bude predmetom riešenia a spresňovania atómovej štruktúry v 2. kapitole týchto skrípt.

**Záver:** Sacharóza (cukor) kryštalizuje do ne-centrosymetrickej primitívnej monoklinickej mriežky, pravdepodobne o priestorovej grupe P21 (4), ktorej mriežkové parametre sú  $a=10.80953\text{Å}$ ,  $b=8.66389\text{Å}$ ,  $c=7.71521\text{Å}$  a  $\beta=102.982^\circ$ .

## 1.9. Monoklinický kryštálový systém – chalkogenid $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$

Posledným príkladom v kapitole indexovania röntgenových difrakčných záznamov je polovodičový materiál vyrobený v našom laboratóriu na ÚMV SAV metódou tepelnej syntézy čistých prvkov. Ide o chalkogenid  $\text{Ag}_2\text{S}$  o  $\beta$  monoklinickej modifikácii, ktorého minerál je známy pod menom “akantit”.  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  po vhodnom dopovaní vykazuje veľmi zaujímavé termoelektrické vlastnosti (napr.  $\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.45}\text{Te}_{0.05}$  dosahuje pri izbovej teplote hodnotu  $zT$  až 0.44). Zároveň je to jeden z mála polovodičov, ktoré je možné plasticky deformovať (dokonca sa uvádza, že je kujný - malleable). Tento materiál má možné budúce využitie ako generátor elektrického prúdu pre nositeľnú elektroniku (wearable electronic).



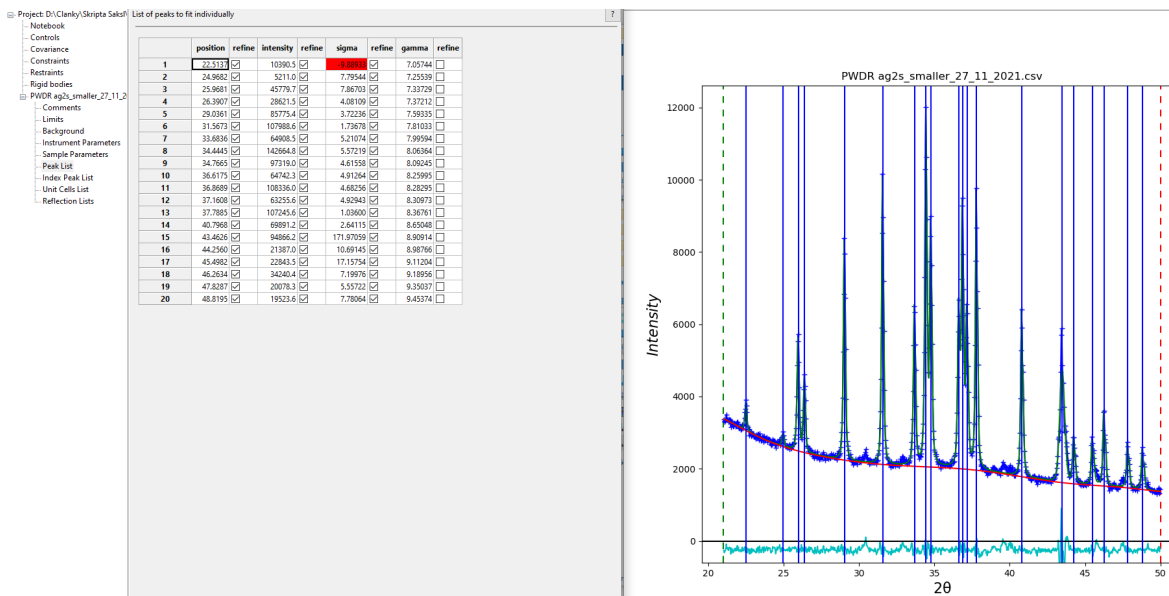
Obr. 41: vľavo: Odliatok  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  nachádzajúci sa v medenej forme, vpravo: deformácia pri zaťažení v jednoosovom tlaku  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ , obrázok bol prevzatý z [6].

Záznam  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  bol nameraný pomocou difraktometra Philips X'Pert Pro, použitím röntgenového žiarenia Cu anódy.

### Príprava:

- Do prostredia GSAS II importujte rtg. difrakčné dáta `ag2s_smaller_27_11_2021.csv` z priečinka `.../Cvičenia/1. Kapitola/9. Ag2S/data`. Použite výber formátu `guess format from file`.

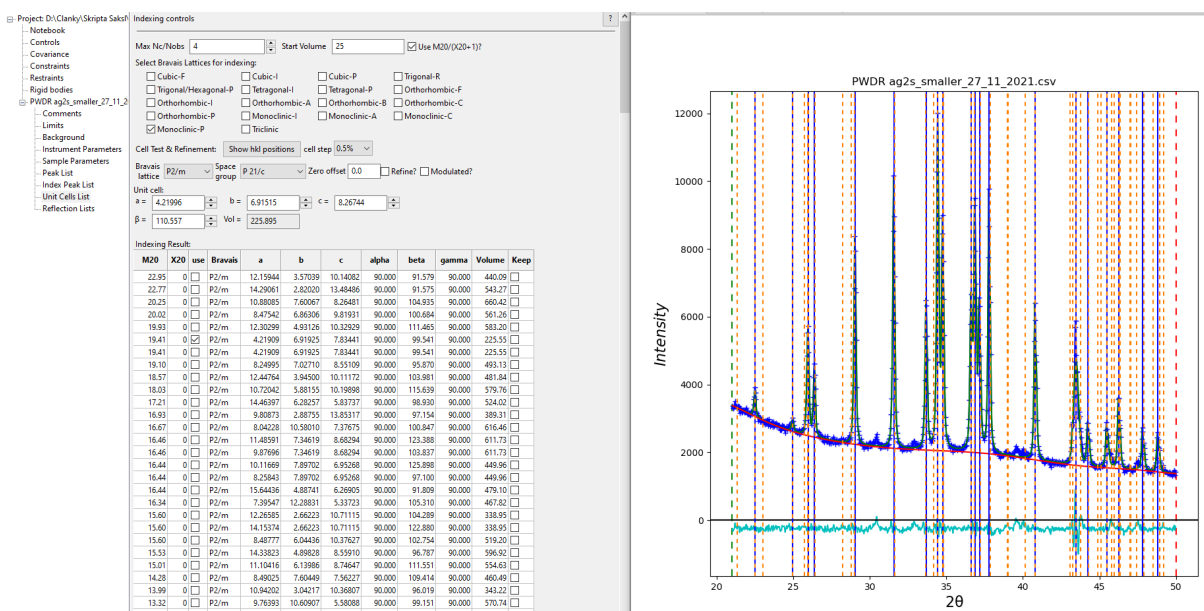
- Ako inštrumentálny súbor vyberte *Lab XRD Cu.instprm*, nachádzajúci sa v tom istom priečinku.
- V grafickom okne stlačením klávesy **+** zmeňte zobrazenie záznamu z bodového na prehľadnejší, body spojené čiarami.
- V záložke **Limits** zvolte rozsah záznamu  $2\theta$  na oblasť predných píkov  $21-50^\circ$ .
- Nakoľko pozadie tohto záznamu nie je lineárne v záložke **Background**, manuálne označme body pozadia a preložíme nimi Chebyshevov polynom o 10 koeficientoch.
- Uvažujeme s tým, že syntéza  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  nemusela prebehnúť úplne a je možné, že vzorka je mierne kontaminovaná inou fázou, označme preto iba hlavné (dominantné) vrcholy. Vykonaajte prvé spresnenie, **Peakfit**.
- Uvoľnite spresnenie polôh píkov a vykonajte **Peakfit**.
- Uvoľnite parameter **sigma**, **Peakfit**.
- Vo výbere **Instrument Parameters** uvoľnite profilové parametre **U, V, W, X, Y**, vráťte sa do **Peak List** a vykonajte **Peakfit**.
- Výsledný  $R_{wp}$  je 3.72% a grafická miera zhody je zobrazená na Obr. 42.



Obr. 42: Označenie a upresnenie parametrov  $rtg.$  difrakčných vrcholov  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$

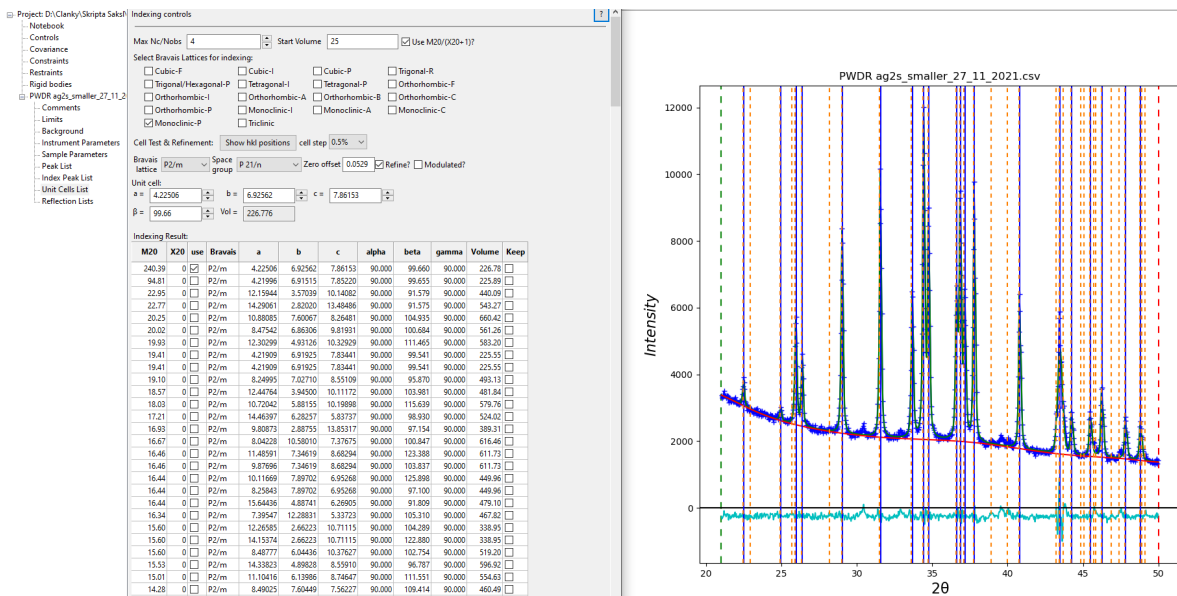
- Parametre maxim nakopírujeme do **Index Peak List**.
- Nakoľko vieme, že  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  kryštalizuje v monoklinickej primitívnej mriežke pre skrátenie výpočtového času zvolíme iba **Monoclinic-P**.

- Výsledok indexácie je zobrazený na Obr. 43.



Obr. 43: Výsledok indexácie označených rtg. difrakčných vrcholov  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S.

- Vyberieme si takú základnú bunku, ktorá má čo najvyšší parameter M20 a zároveň najmenší objem. Volíme taktiež takú bunku, pre ktorú platí, že  $a < b < c$ . V našom prípade je to šiesta v poradí o objeme  $225.55 \text{ \AA}^3$ . Po spresnení mriežkových parametrov a posunu (Zero offset) nám hodnota M20 vzrastie z ~19 na ~240.
- Je vidieť, že teraz sú priradené indexy aj difrakčným vrcholom, ktoré pôvodne neboli súčasťou indexovania. Na druhej strane niektoré malé vrcholy zostávajú neindexované. Ide o cudziu fázu. Preto pripomínam, že vždy je lepšie nekladať do indexačného algoritmu nízko-intenzívne vrcholy, špeciálne nie tie, ktoré sa od dominantných líšia tvarom alebo rozšírením (šírkou v polovičnej výške: FWHM).
- Výber priestorovej grupy: primitívne monoklinické priestorové grupy o bodovej grupe  $2/m$  sú:  $P2/m$ ,  $P2_1/m$ ,  $P2/c$  a  $P2_1/c$ . Množstvo prekrývajúcich sa píkov tu ale nedovoľuje určenie priestorovej grupy metódou absentujúcich vrcholov. Grafickým porovnaním indexov priestorových grúp voči záznamu je však možné určiť, že najpravdepodobnejšou priestorovou grupou je  $P2_1/c$  (14) podvýber P 1  $2_1/n$  1, v GSAS zápise  $P2_1/n$ , vid' Obr. 44.



**Obz. 44:** Priestorová grupa P 1 2<sub>1</sub>/n 1 (14) β-Ag<sub>2</sub>S.

**Záver:** Chalkogenid β-Ag<sub>2</sub>S (akantit) kryštalizuje do centrosymetrickej primitívnej monoklinickej mriežky o priestorovej grupe P 1 2<sub>1</sub>/n 1 (14), ktorej mriežkové parametre sú a = 4.2301Å, b = 6.92942Å, c = 7.8652Å a β = 99.648°.

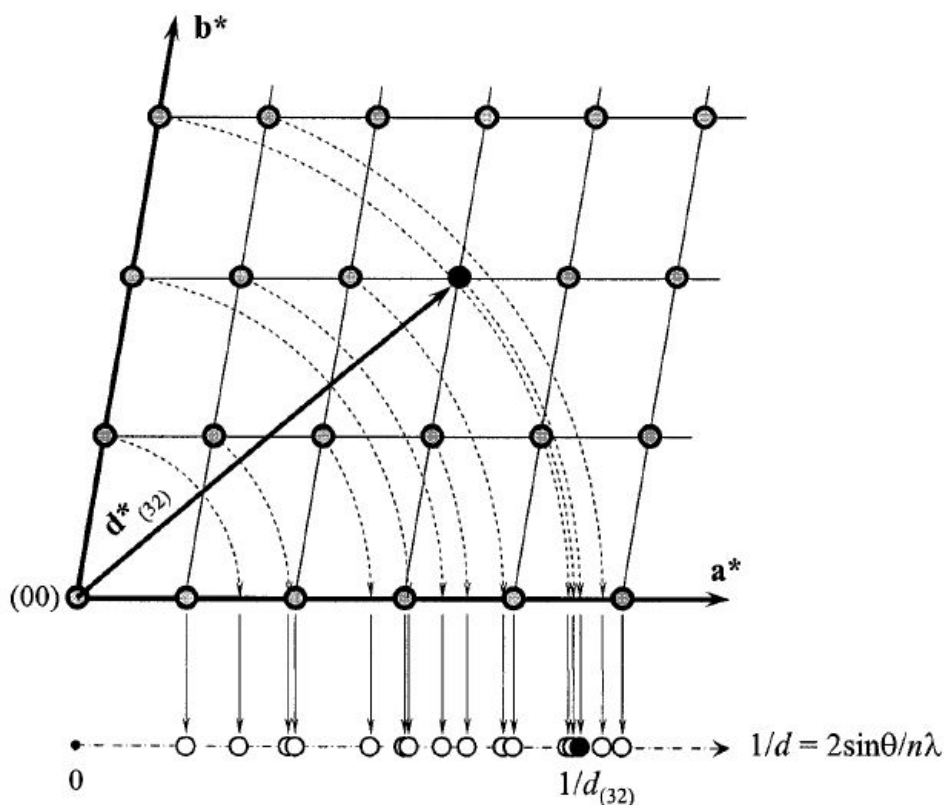
---

## 2. Riešenie a spresňovanie kryštálových štruktúr

Kryštalická fáza je popísaná vtedy a len vtedy, ak sú u nej stanovené: typ mriežky, mriežkové parametre, symetria vyjadrená priestorovou grupou, ako aj polohy všetkých atómov nachádzajúcich sa v asymetrickej časti základnej bunky. Po indexácii difrakčného záznamu, ktorý určí typ, parametre a priestorovú grupu základnej bunky, je možné pristúpiť k riešeniu kryštálových štruktúr. Pod samotným pojmom "riešenie" je myslené identifikovanie a lokalizovanie všetkých atómov, ktoré sa nachádzajú v asymetrickej časti základnej bunky. Riešením vznikne matematický model kryštalickej fázy, ktorej mikroštruktúrne parametre sa spresnia s ohľadom na namerané dáta.

Riešenia kryštálových štruktúr z práškových difrakčných záznamov nie je ani zďaleka triviálny proces. Je to spôsobené hlavne tým, že:

- Fáza rozptylu obsahujúca informáciu o rozložení atómov nie je súčasťou meraného signálu (hovoríme, že je stratená). V reálnom experimente nemeríme amplitúdu rozptylu žiarenia na atómov mriežky  $F(\mathbf{Q})$ , ale intenzitu ich rozptylu  $I(\mathbf{Q}) \approx |F(\mathbf{Q})|^2$ , čím dochádza k strate fázového člena komplexnej premennej  $F(\mathbf{Q})$ .
- Pri záznamoch z práškových vzoriek často dochádza k prekryvaniu sa difrakčných maxím. Podstata problému je znázornená na Obr. 45, kde v spodnej časti obrázka sú zobrazené priemety jednotlivých difrakčných maxím 2D monokryštálu do osi  $1/d$ , reprezentujúcej práškový difrakčný záznam. Táto skutočnosť významne limituje riešenie komplexných kryštálových štruktúr z röntgenovo difrakčných práškových záznamov a to hlavne kryštálových sústav s nízkou mierou symetrie.



**Obr. 45:** Ilustrácia dvojrozmernej reciprokej mriežky (hore) a jej jednorozmernej projekcie do osi  $1/d$  (dole). Mierky v oboch častiach obrázkov sú rovnaké, pretože  $1/d = d^*$ . Reciproký bod mriežky (32) s polohovým vektorom  $\mathbf{d}_{(32)}^*$  má priemet do jednorozmerného  $1/d$  priestoru, v ktorom dochádza k prekryvu aj s priemetmi od iných reflexií. Obrázok bol prevzatý z [1].

- Princíp riešenia kryštálových štruktúr je založený na extrakcii intenzít difrakovaného žiarenia z jednotlivých kryštalografických rovín. Prednostná orientácia (textúra) vzorky môže výrazne ovplyvniť tento proces a tým znemožniť správnu rekonštrukciu komplexnej fázy a v konečnom dôsledku rozmiestnenia atómov. Je preto potrebné pred samotným procesom merania zabezpečiť náhodnú orientáciu práškových častíc v skúmanom materiáli.

Napriek uvedeným skutočnostiam je riešenie kryštálových štruktúr z práškových materiálov dodnes najpoužívanejším<sup>4</sup>. Hlavným dôvodom je jednoduchosť prípravy vzo-

<sup>4</sup> V kryštalografickej databáze Pearson's Crystal Data - Crystal Structure Database for Inorganic Compounds z 2011/12 [7] z celkového počtu 212476 kryštalografických fáz bolo až 73954 vyriešených z práškových vzoriek. Pre porovnanie počet štruktúr vyriešených z monokryštálov je menší 53 324.

---

riek, bez nutnosti zdĺhavého, nákladného a v niektorých prípadoch až nemožného<sup>5</sup> pestovania bezdvojčatových monokryštálov dostatočnej veľkosti (rádovo až desiatok  $\mu\text{m}^3$ ), vhodných pre röntgenovo difrakčné experimenty. Tento limit v súčasnosti prekonávajú vysokointenzívne laserové zdroje koherentného röntgenového žiarenia pracujúce na princípe emisie z voľných elektrónov (XFEL), ktoré posúvajú tento veľkostný limit do nanometrickej oblasti.

Rovnako ako v predošlej kapitole, bez hlbokého teoretického úvodu ukážem na príkladoch postupy riešenia kryštálových štruktúr. Pre hlbšie štúdium tejto problematiky odkazujem čitateľa na [1] kapitola 6, prípadne na moju budúcu monografiu.

<sup>5</sup> Z viac ako 100 000 doteraz známych membránových proteínov je atómová štruktúra známa iba u ~ 600 [8].



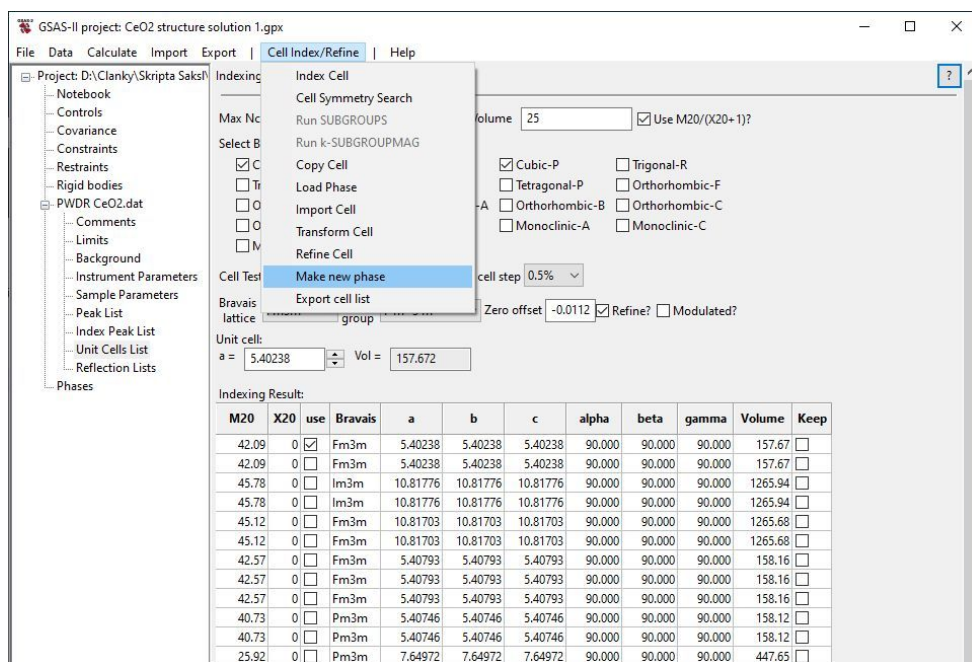
## 2.1. CeO<sub>2</sub>

V 1. kapitole týchto skrípt bolo procesom indexácie stanovené, že oxid ceričitý CeO<sub>2</sub> kryštalizuje v centrosymetrickej plošne-centrovanej kubickej mriežke o Laueho symetrii  $m\bar{3}m$ , priestorovej grupy Fm-3m, s mriežkovým parametrom 5.40892Å.

**Meranie:** Kryštalická prášková vzorka CeO<sub>2</sub> bola umiestnená do tenkostennej kremennej kapiláry. Röntgenovo difrakčný záznam bol nameraný v transmisnom móde na experimentálnom stanovišti I12 v Diamond Light Source[4], použitím tvrdého röntgenového žiarenia o vlnovej dĺžke  $\lambda=0.15469\text{Å}$ .

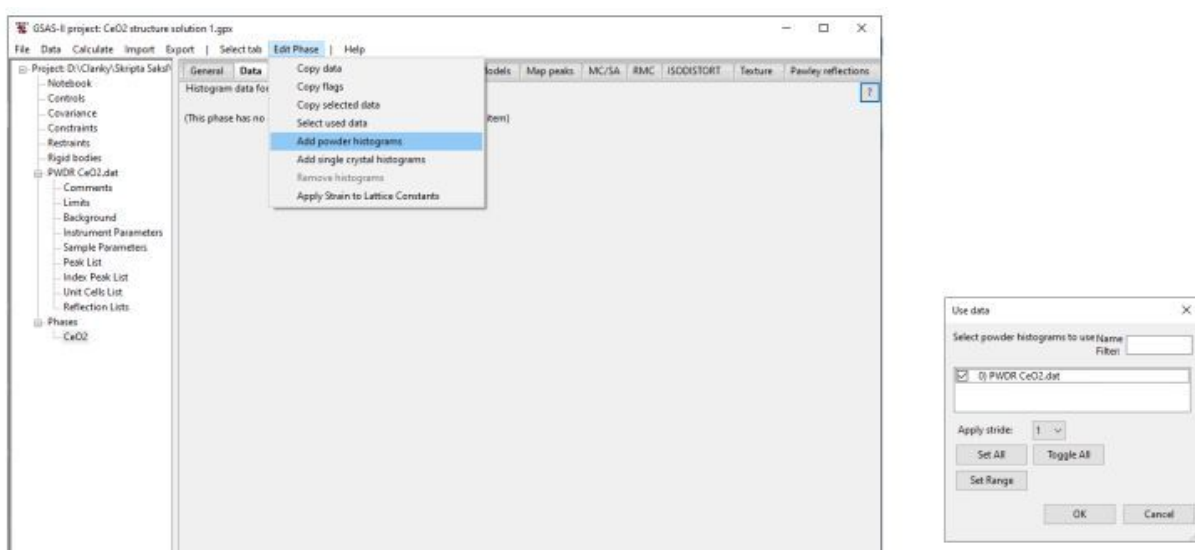
### Príprava:

- Z priečinka .../Cvičenia/2. Kapitola/1. CeO2/data vyberte GSAS súbor CeO2.gpx.
- V grafickom okne stlačením klávesy + zmeňte zobrazenie záznamu z bodového na body spojené čiarami.
- Po nastavení kurzora k hornému limitu záznamu (červená čiarkovaná čiara) odčítate v dolnej časti grafického okna, že rozsah záznamu, ktorý taktiež zodpovedá rozlíšeniu v priamom priestore je  $d \sim 0.514\text{Å}$ . To je dostatočné k lokalizácii atómov s vysokým rozlíšením ( $d < 1\text{Å}$ ).
- Vo výbere **Unit Cells List**, zo spresnenej základnej bunky vytvoríme fázu voľbou **Make new phase**, ktorú nazveme CeO2, vid' Obr. 46.



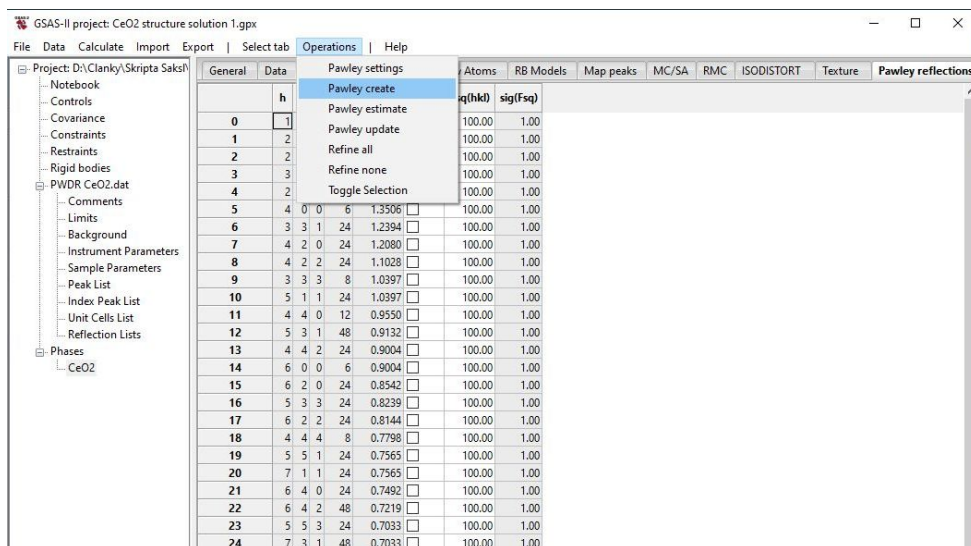
Obr. 46: Vytvorenie novej fázy zo spresnených parametrov základnej bunky.

- V nasledujúcom kroku je potrebné v **Instrumental Parameters** a **Sample Parameters** odznačiť (constrain) všetky voľné parametre, vrátane **Histogram scale factor**:
- V záložke **General** uvoľniť **Pawley controls**; nastaviť dolný limit indexácie **Pawley dmin**: na 0.514Å a parameter **Pawley neg. wt.**: na 0.001. Ten posledný parameter zabezpečí to, že extrahované intenzity budú len kladné.
- V záložke **Data** výberom **Edit Phase / Add powder histograms**, vid' Obr. 47 vľavo, priradíte k CeO<sub>2</sub> fáze histogram, zaškrtnutím **0) PWDR CeO<sub>2</sub>.dat** a stlačením **OK**, vid' obrázok 47 vpravo.



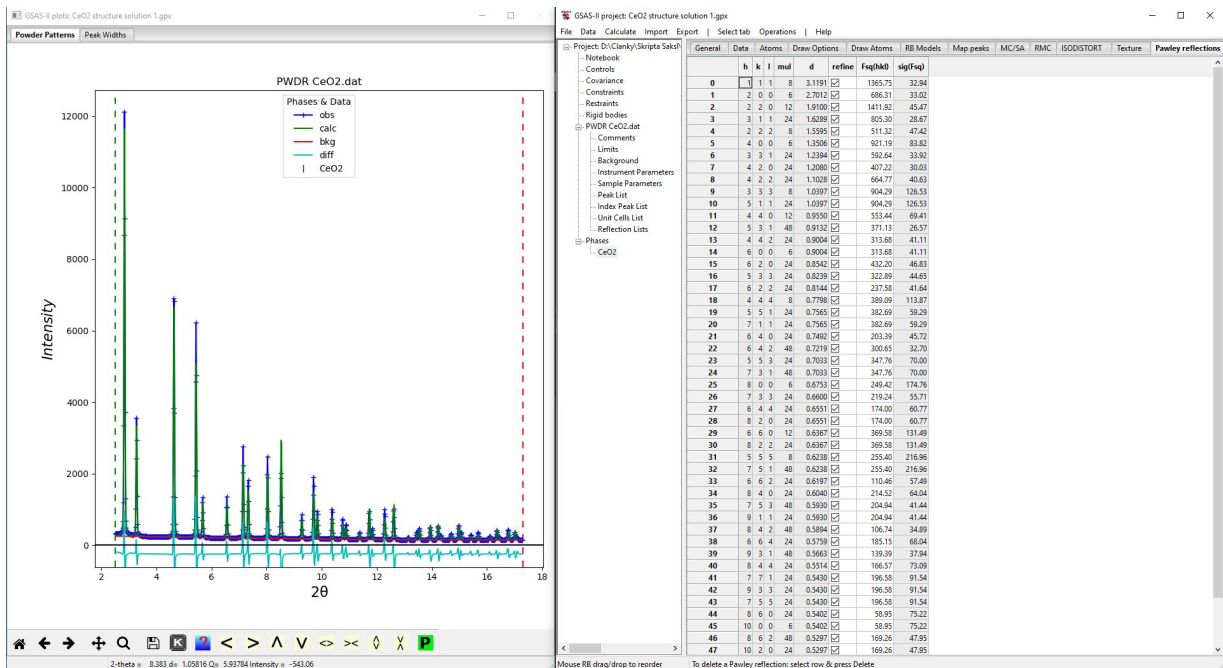
Obr. 47: Priradenie difrakčného záznamu (histogramu) k vytvorenej fáze CeO<sub>2</sub>.

- V záložke **Pawley reflections** vytvorte zoznam reflexií voľbou **Operation / Pawley create**, vid' 48.



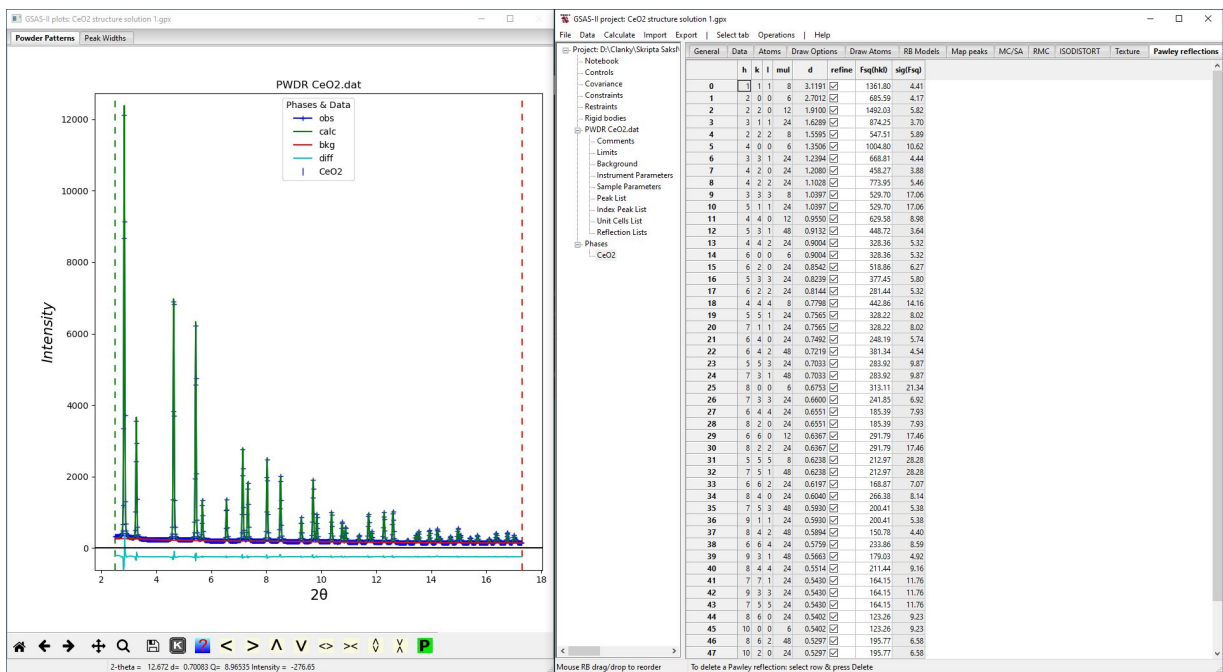
Obr. 48: Tvorba zoznamu reflexií s rovnakými intenzitami  $Fsq(hkl)$  pre všetky roviny 100.

- Uvoľnite parameter extrakcie intenzít tým, že kliknete na stĺpec **refine** a stlačte klávesu "y".
- Extrahujte intenzity voľbou **Calculate / Refine**, alebo klávesovou skratkou **Ctrl R**. Výsledok vid' obrázok 4. Miera zhody vyjadrená parametrom  $R_{wp} \sim 23\%$ . Z rozdielovej krivky je zrejmé, že v ďalšom procese lepšej extrakcie potrebujeme uvoľniť mriežkový parameter 49.



Obr. 49: Extrakcia intenzít jednotlivých reflexií bez uvoľnenia akýchkoľvek parametrov.

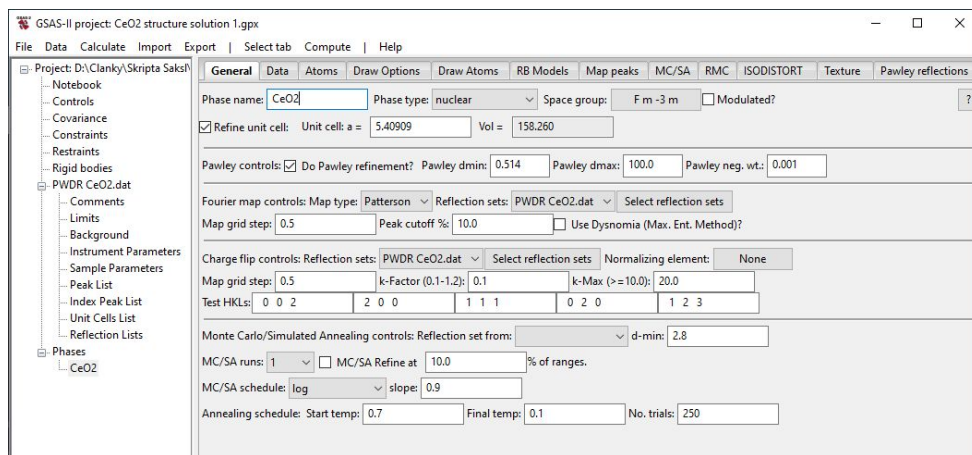
- V záložke **General** uvoľníme parameter **Refine unit cell:** a vykonáme extrakciu, stlačením **Ctrl R**.  $R_{wp}$  je teraz ~ 6.6%.
- V **Instrument Parameters** uvoľníme parametre **U, V, W, X, Y** a vykonáme extrakciu,  $R_{wp}$  ~ 3.9%.
- Zvýšime počet koeficientov pozadia z 3 na 10,  $R_{wp}$  ~ 3.5%.
- V **Sample Parameters** uvoľníme **Sample X displ. Perp. To beam (μm)**,  $R_{wp}$  ~ 2.9%, vid' Obr. 50.



Obr. 50: Extrakcia intenzít reflexií po uvoľnení všetkých uvedených parametrov.

Takáto miera zhody je postačujúca k riešeniu štruktúry tejto fázy.

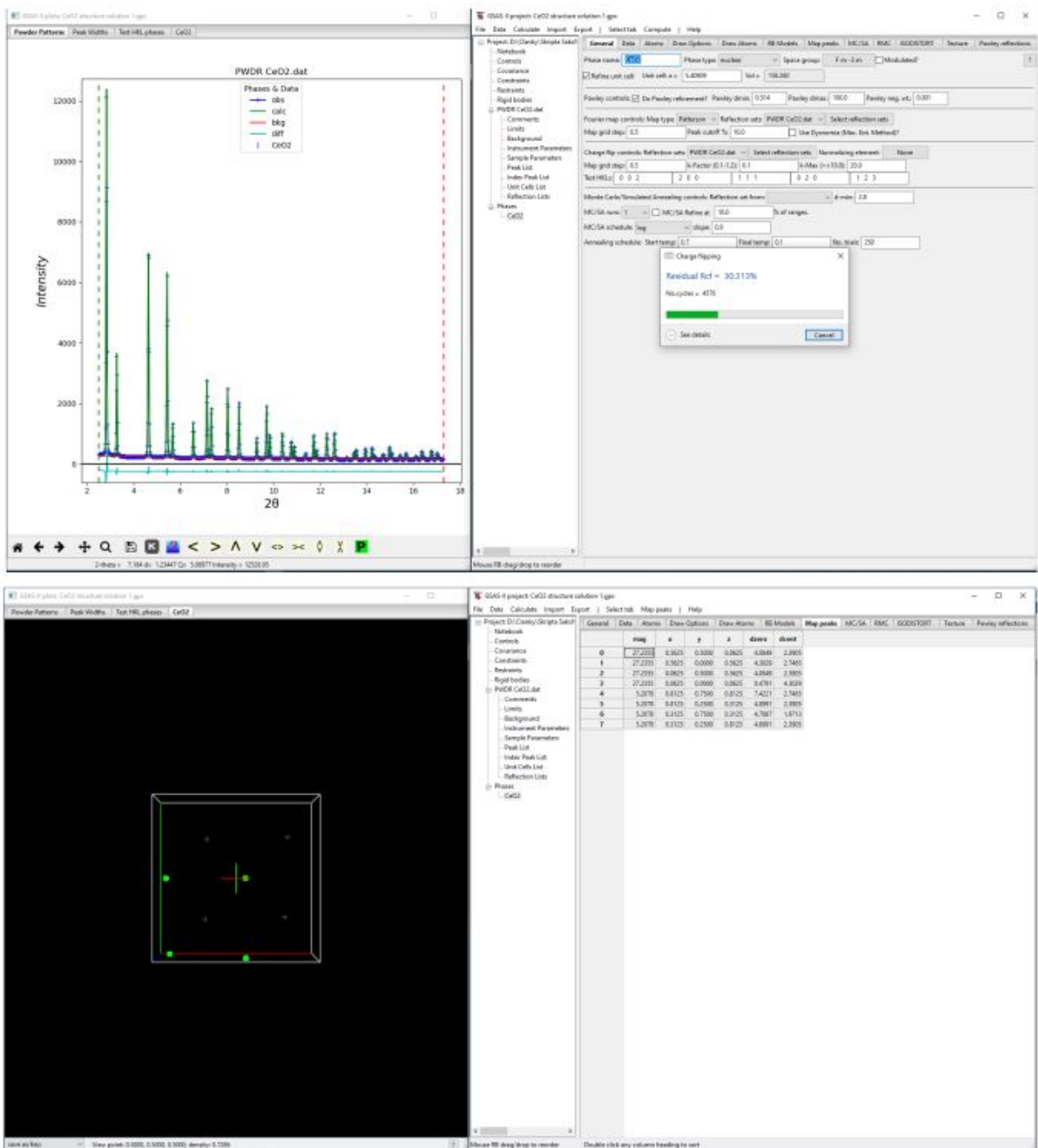
- Znovu sa vráťte do záložky **General** a v časti **Fourier map controls**, priradíte extrahované intenzity výpočtu Fourierovej (Pattersonovej) mapy kliknutím na **Select reflection sets** a výberom **0) PWDR CeO2.dat** a stlačením **OK**. Nastavte rozlíšenie mapy **Map grid step**: na **0.5Å** a citlivosť zobrazenia **Peak cutoff %**: na **10%**.
- V časti **Charge flip controls**: znova vložte extrahované intenzity kliknutím na **Select reflection sets** výberom **0) PWDR CeO2.dat** a stlačením **OK**. Rozlíšenie **Map grid step**: upravte tak, ako pri Fourierovej mape na hodnotu **0.5**. Parametre **k-Factor** a **k-Max** stanovujú dolný a horný limit algoritmu Výmeny náboja (Charge flipping) [9], ktorý budeme používať pri riešení všetkých našich kryštálových sústav. Prednastavené hodnoty oboch týchto parametrov **0.1** a **20** sú pre tento konkrétny príklad v poriadku, ale ak by sme mali kombináciu prvkov s malými rozdielmi atómových čísel, môže dochádzať k tomu, že sa fázovaním priradia všetky intenzity iba k jedinému vrcholu. Tento problém Charge flipping algoritmu je známy ako *“Uranium solution”*. Môžeme ho eliminovať tým, že znížime hodnotu **k-Max** z pôvodných **20** na **10-12**. Ale ako som uviedol, pre tento prípad nám vyhovujú prednastavené hodnoty.
- Po tomto všetkom nastavení by záložka **General** fázy **CeO2** mala vyzeráť tak, ako na Obr. 51.



Obr. 51: Záložka General fázy CeO<sub>2</sub> pred riešením metódou Charge flipping.

- Na hornej lište v časti **Compute** zvolíte **Charge flipping**, čím sa spustí algoritmus, vid' Obr. 52 hore, ktorý po krátkej chvíli konverguje k riešeniu zobrazenom na Obr. 52 dole. Ako je vidieť, v objeme tejto základnej bunky bolo identifikovaných celkovo až 8 maxím elektrónovej hustoty. Hodnoty v stĺpci **mag** reprezentujú hustotu elektrónov v danom mieste. Z porovnania je zrejmé, že vrcholy s hodnotou ~ 27 budú zodpovedať atómom Ce, zatiaľ čo tie ~ 5 kyslíkovým atómom.

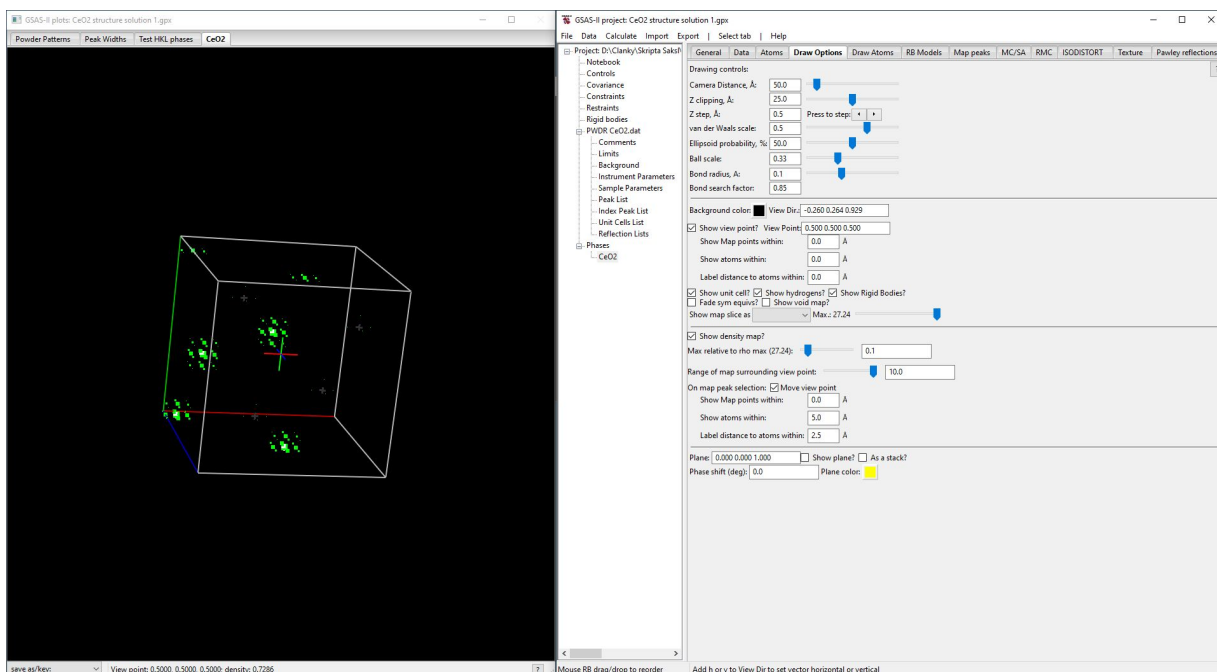




Obr. 52: *hore:* algoritmus Charge flipping, *dole:* riešenie s lokalizovanými maximami elektrónovej hustoty v objeme základnej bunky.

- 3D Pattersonovu mapu elektrónovej hustoty si môžeme zviditeľniť v záložke **Draw Options** zmenou nastavenia **Max relative to rho max** z 1 na ~ 0.1 a dostať zobrazenie podobné tomu, ako na obrázku 53. Po kliknutí na grafické okno je možné základnou bunkou ľubovoľne otáčať stlačením ľavého tlačidla myši a jej pohy-

bom. Do pôvodnej pozície bunku vrátite stlačením tlačidla “c”.

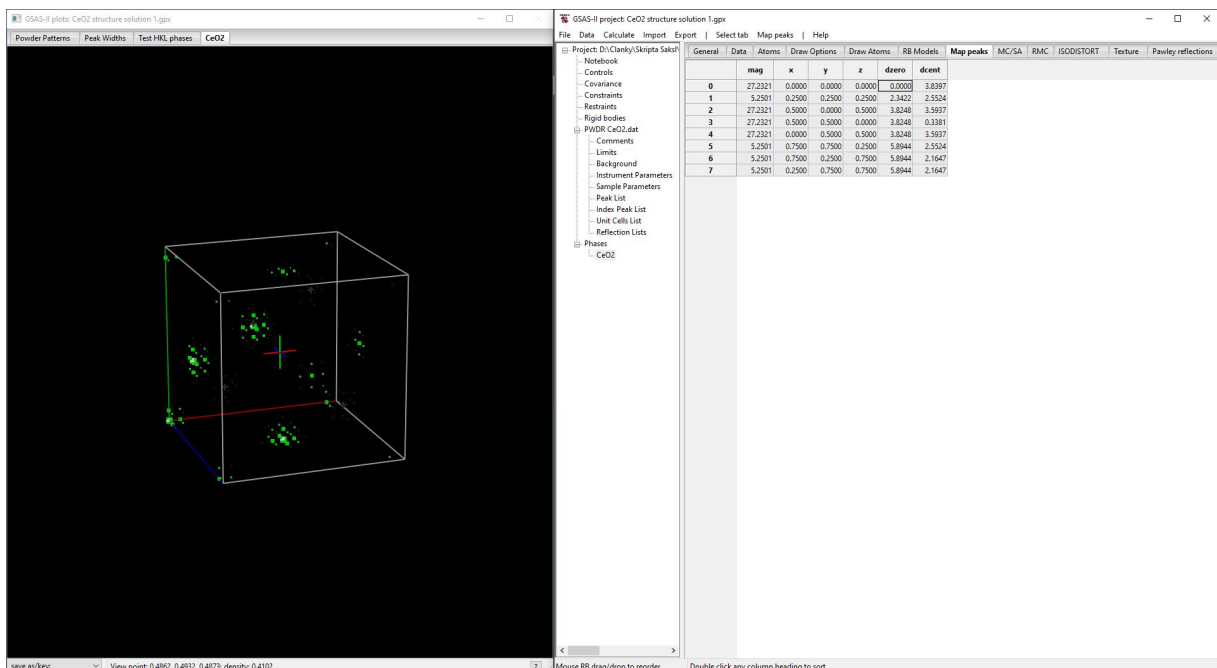


Obr. 53: 3D Pattersonová mapa rozloženia elektrónovej hustoty v objeme základnej bunky.

Na tomto mieste je dôležité poznamenať, že Charge flipping algoritmus vykoná konverziu signálu z reciprokeho (difrakčného) priestoru do reálneho bez ohľadu na symetriu základnej bunky. Je preto veľmi častým javom, že rekonštruovaná elektrónová mapa je posunutá voči prvkom symetrie danej základnej bunky. To je vidieť aj na tomto príklade. Polohy všetkých maxím sú mierne posunuté voči počiatku. Tento posun môžeme skorigovať dvoma spôsobmi. Na tomto mieste uvediem jeden a neskôr v texte aj druhý.

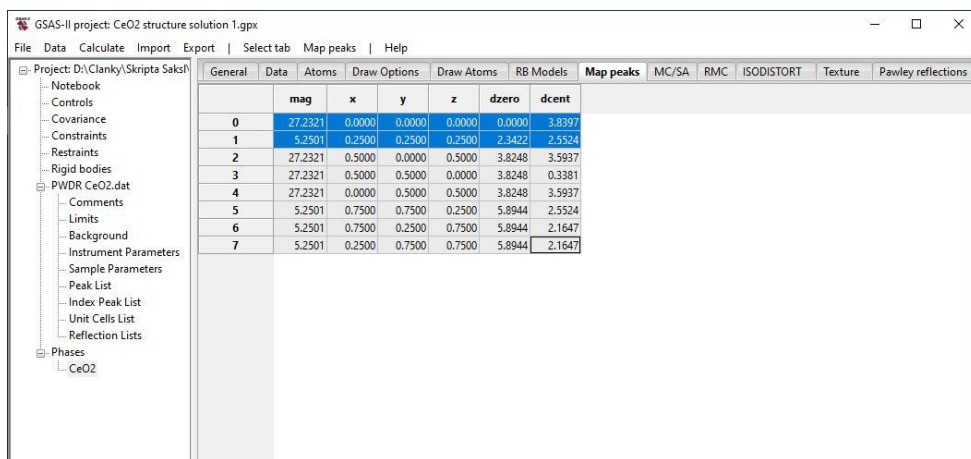
- Vzdialenosť jednotlivých maxím od počiatku súradnicovej osi je zobrazená v stĺpci **dzero**. Stlačením názvu tohto stĺpca sa nám maximá zoradia podľa vzdialenosti od stredu [0,0,0].
- V grafickom okne stláčaním tlačidiel **L, R, U, D** (left, right, up, down) posúvame elektrónovú mapu až dotedy, kým pozícia jedného z Ce atómov nebude v špeciálnej Wyckoffovej pozícii 4a s koordinatami  $x=0, y=0, z=0$ , vid' Obr. 54.





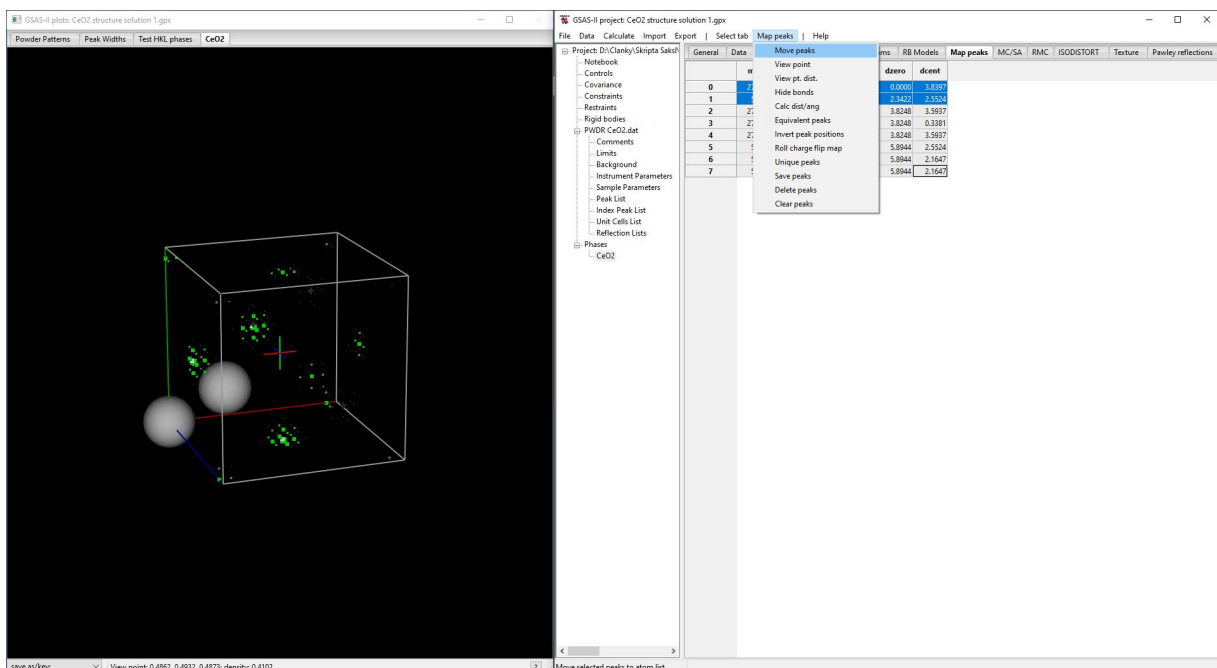
**Obr. 54:** Pattersonová elektrónová mapa korigovaná s ohľadom na symetriu základnej bunky.

- Nakoľko jednotlivé maximá sú symetricky ekvivalentné, vyberieme si z nich len tie, ktoré sa nachádzajú v asymetrickej časti základnej bunky. To urobíme označením všetkých riadkov kliknutím myši do ľavého horného prázdneho políčka (farba pozadia zoznamu sa zmení na sivú resp. modrú) a výberom v hornej lište **Map peaks / Unique peaks**. Tu zvolíme **Peaks closest to: origin**. Výsledok je taký, ako na obrázku 55.



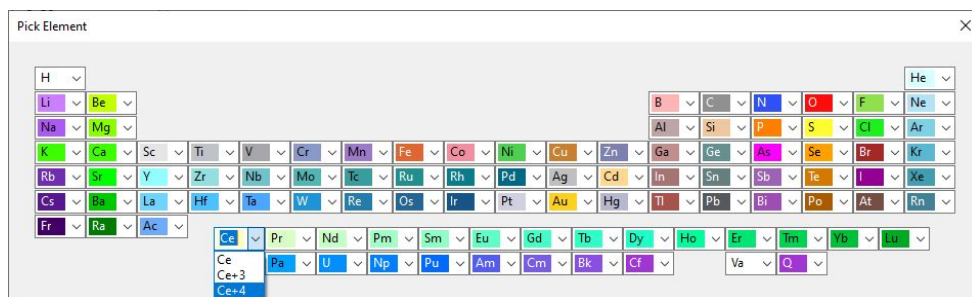
**Obr. 55:** Pattersonová elektrónová mapa korigovaná s ohľadom na symetriu základnej bunky.

- Z týchto maxím vytvoríme atómy voľbou **Map peaks/Move peaks**, Obr. 56.



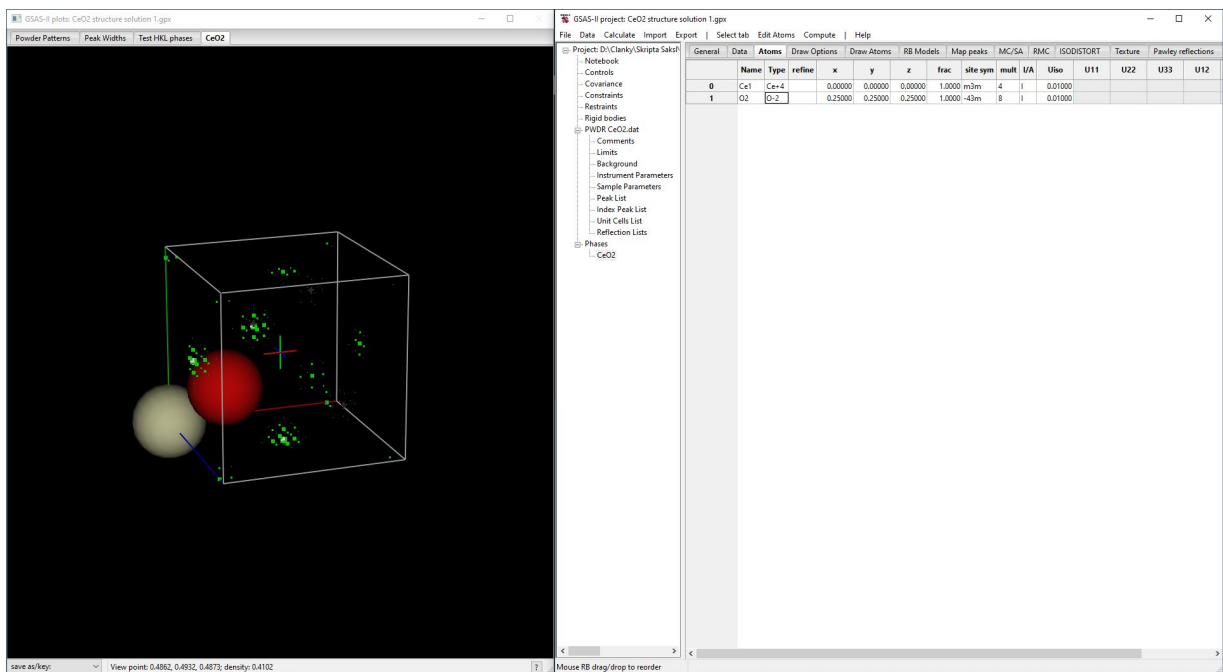
**Obr. 56:** Umiestnenie atómov do polôh maxím elektrónovej hustoty v asymetrickej časti základnej bunky.

- Tieto atómy sa vložili do záložky **Atoms**, kde pri jednom vidíme veľkosť/magnitúdu M 100, čo zodpovedá atómu céru, konkrétne katiónu  $\text{Ce}^{+4}$ , zatiaľ čo ten druhý M 19 aniónu  $\text{O}^{-2}$ . Dvojitým kliknutím na **Type** atómu M 100 sa otvorí periodická tabuľka prvkov a tam zvolíme  $\text{Ce}^{+4}$ , vid' Obr. 57.



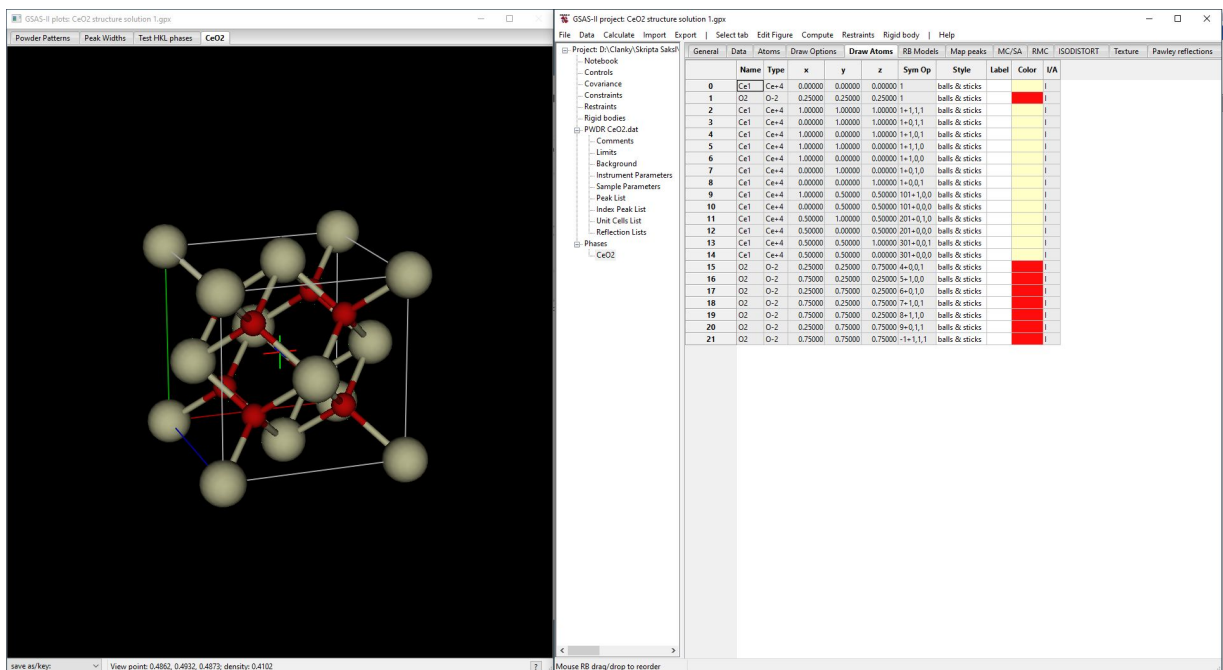
**Obr. 57:** Výber katiónu  $\text{Ce}^{+4}$  pre maximum s najväčšou elektrónovou hustotou.

- Obdobne urobíme aj pre anión kyslíka. Výsledok je potom taký, ako na Obr. 58.



**Obr. 58:** Priradenie typu k jednotlivým atómom.

- Pre vykreslenie celého obsahu základnej bunky prejdeme do záložky **Draw Atoms**, označíme oba atómy 2x kliknutím na ľavé horné prázdne políčko a voľbou **Edit Figure / Fill unit cell**. Štýl vykreslenia atómov môžeme ešte zmeniť 2x kliknutím na stĺpec **Style** a výberom **balls & stick**. Výsledok je potom taký, ako na Obr. 59.

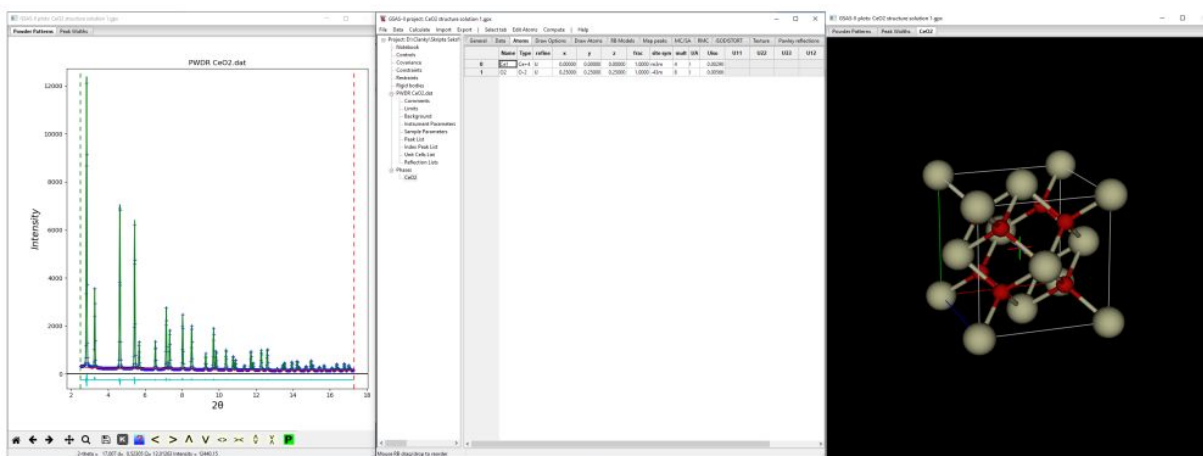


Obr. 59: Základná bunka fázy  $\text{CeO}_2$ . Sivé sú atómy katiónov  $\text{Ce}^{+4}$ , červené anióny  $\text{O}^{-2}$ .

Na záver je potrebné spresniť mikroštruktúrne parametre tohto matematického modelu základnej bunky voči experimentálnym dátam. Vykonáme to metódou Rietveldovho spresnenia. Postup detailne popisuje kapitola 3 mojich predchádzajúcich skript [2]. Tu iba skrátene a bez vysvetlenia vymenujem postupnosť jednotlivých krokov.

- V záložke **General** **odznačte Pawley controls!**
- V **Instrumental parameters** odznačte všetky voľné parametre.
- V **Sample Parameters** uvoľnite **Histogram scale factor**.
- Vykonajte prvé Rietveldovo spresňovanie voľbou **Calculate / Refine**, alebo klávesovou skratkou **Ctrl R**.
- Miera zhody  $R_{wp} \sim 10\%$ .
- Nakoľko oba atómy sa nachádzajú v špeciálnych Wyckoffových polohách  $4a$  pre  $\text{Ce}^{+4}$  a  $8c$  pre  $\text{O}^{-2}$ , uvoľnite preto iba izotropické teplotné koeficienty  $U_{iso}$  oboch atómov, **Ctrl R**.
- Miera zhody  $R_{wp}$  je teraz už veľmi dobrá 1.91% a teplotné koeficienty oboch atómov sú realistické:  $\text{Ce}^{+4}$   $0.003\text{\AA}^2$  a  $\text{O}^{-2}$   $0.005\text{\AA}^2$ .
- Spresniť by sa mohol ešte parameter **microstrain** a zvýšiť počet koeficientov polynómu pozadia z 10 na 20,  $R_{wp} \sim 1.76\%$ .

Výsledok riešenia a spresnenia štruktúry oxidu ceričitého z práškových difrakčných dát je zobrazený na obrázku 60. Detaily parametrov fázy sú v súbore *lst*, ktorý sa nachádza v tom istom priečinku, ako GSAS II *gsa* súbor.



Obr. 60: Výsledok riešenia a spresňovania štruktúry  $\text{CeO}^{+4}$  z práškových difrakčných dát.

## 2.2. LaB<sub>6</sub>

V ďalšom príklade budeme riešiť atómovú štruktúru hexaboridu lantánu, ktorý kryštalizuje do centrosymetrickej primitívnej kubickej mriežky, Laueho symetrie  $m\bar{3}m$ , priestorovej grupy Pm-3m (221) s mriežkovým parametrom  $a=4.15655\text{\AA}$ .

**Meranie:** Röntgenovo difrakčný záznam LaB<sub>6</sub> prášku bol nameraný pomocou difrakto-  
metra Philips X'Pert Pro, s využitím žiarenia Cu anódy v rozsahu 10-145° krokom 0.033°.

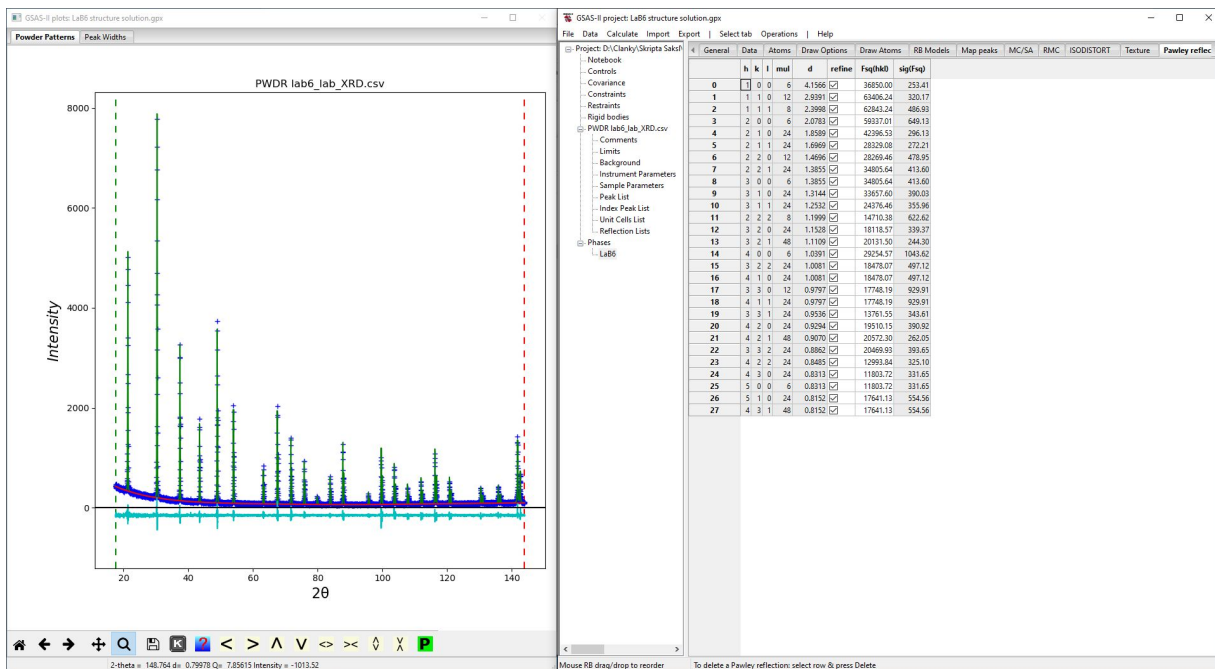
### Príprava:

- Z adresára .../Cvičenia/2. Kapitola/2. LaB6/data vyberte GSAS súbor LaB6.gpx.
- Po nastavení kurzora k hornému limitu záznamu (červená čiarkovaná čiara) odčítame, že rozsah  $2\theta = 145^\circ$  zodpovedá  $d \sim 0.8\text{\AA}$ , čo je dostatočné k lokalizácii atómov s vysokým rozlíšením<sup>6</sup>.
- Vo výbere Unit Cells List, zo spresnenej základnej bunky vytvoríme fázu voľbou Make new phase, ktorú nazveme LaB6.
- V nasledujúcom kroku je potrebné v Instrumental Parameters a Sample Parameters odznačiť (constrain) všetky voľné parametre, vrátane Histogram scale factor:.
- V záložke General zaškrtneme (uvoľníme) Pawley controls:, nastavíme dolný limit Pawley dmin: na 0.81Å a Pawley neg. wt.: nastavíme na 0.001.
- V záložke Data výberom Edit Phase / Add powder histograms, priradíme k LaB6 fáze zodpovedajúci histogram zaškrtnutím 0) PWDR lab6\_lab\_XRD.csv a stlačením OK.
- V záložke Pawley reflections vytvorte zoznam reflexií voľbou Operation / Pawley create. Touto operáciou bolo indexovaných celkovo 27 reflexií.
- Uvoľnite parameter extrakcie intenzít tým, že kliknete na stĺpec refine a stlačíte klávesu "y".
- Extrahujte intenzity voľbou Calculate / Refine, alebo klávesovou skratkou Ctrl R. Miera zhody vyjadrená parametrom  $R_{wp} \sim 26,8\%$ .
- Uvoľnite mriežkový parameter, Ctrl R,  $R_{wp} \sim 23.5\%$ .

<sup>6</sup> Pre potreby riešenia kryštálových štruktúr je potrebné mapovať čo najväčší reciproký priestor. Inými slovami použiť tvrdšie žiarenie a merať do čo najvyšších uhlov. Žiarenie lampy s Cu anódou je najpoužívanejšie, nakoľko poskytuje relatívne tvrdé žiarenie, pri stále dobrom uhlovom rozlíšení štandardných difraktometrov a ich detektorov.

- V **Sample Parameters** uvoľníte **Sample displacement( $\mu\text{m}$ )**, **Ctrl R**,  $R_{wp} \sim 17.5\%$ <sup>7</sup>.
- V **Instrument Parameters** uvoľníme parametre **U, V, W, X, Y** a niekoľkonásobne vykonáme extrakciu  $R_{wp} \sim 9.6\%$ .

Výsledok vid' na Obr. 61. Takáto hodnota miery zhody modelu reflexii s dátami je pre riešenie atómovej štruktúry postačujúca.



Obr. 61: Extrakcia intenzít reflexii po uvoľnení všetkých uvedených parametrov.

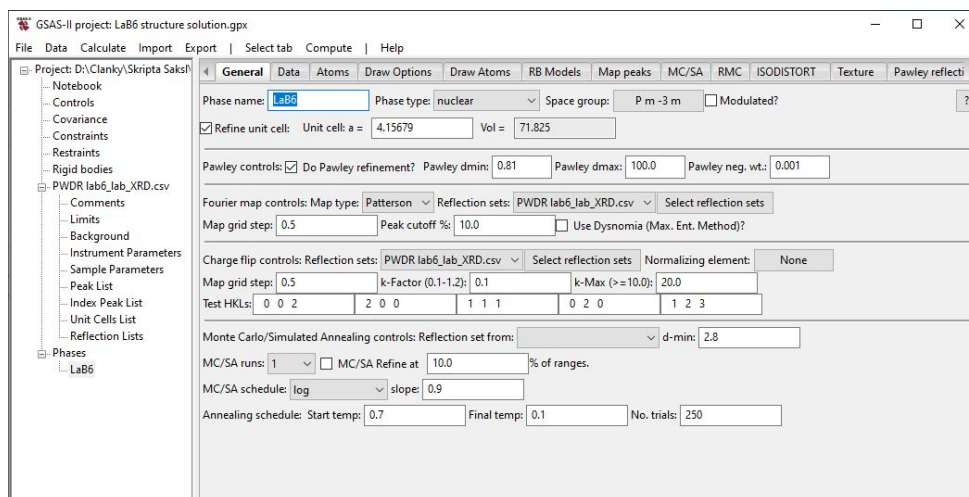
V ďalšom kroku pristúpime k riešeniu predmetnej štruktúry.

- V záložke **General** a v časti **Fourier map controls** priradíte extrahované intenzity výpočtu kliknutím na **Select reflection sets** a výberom **0) PWDR lab6\_lab\_XRD.csv**. Nastavte rozlíšenie Pattersonovej mapy elektrónovej hustoty **Map grid step**: na **0.5Å** a citlivosť zobrazenia **Peak cutoff %**: na **10%**.
- V časti **Charge flip controls**: znova vložte extrahované intenzity, kliknutím na **Select reflection sets** výberom **0) PWDR lab6\_lab\_XRD.csv** a stlačením **OK**. Rozlíšenie **Map grid step**: upravte na tú istú hodnotu **0.5** ako pri Fourierovej mape. Prednastavené parametre **k-Factor** a **k-Max** sú v poriadku, ponecháme ich.

<sup>7</sup> Záznamy z konvenčných Bragg-Brentano (odrazových) difraktometrov je vždy potrebné korigovať voči tzv. nulovému posunu (*Zerro shift*). Je to hlavne z toho dôvodu, že nie je možné vzorku umiestniť úplne do stredu parafokusačnej kružnice difraktometra. Korigovať tento posun môžeme parametrom *Sample displacement*( $\mu\text{m}$ ). Pokiaľ zadáme do riadka goniometer radius skutočnú hodnotu polomeru goniometra, v procese spresňovania dostaneme reálnu hodnotu posunu vzorky v  $\mu\text{m}$ . Panalytical XPert PRO má polomer 240 mm.



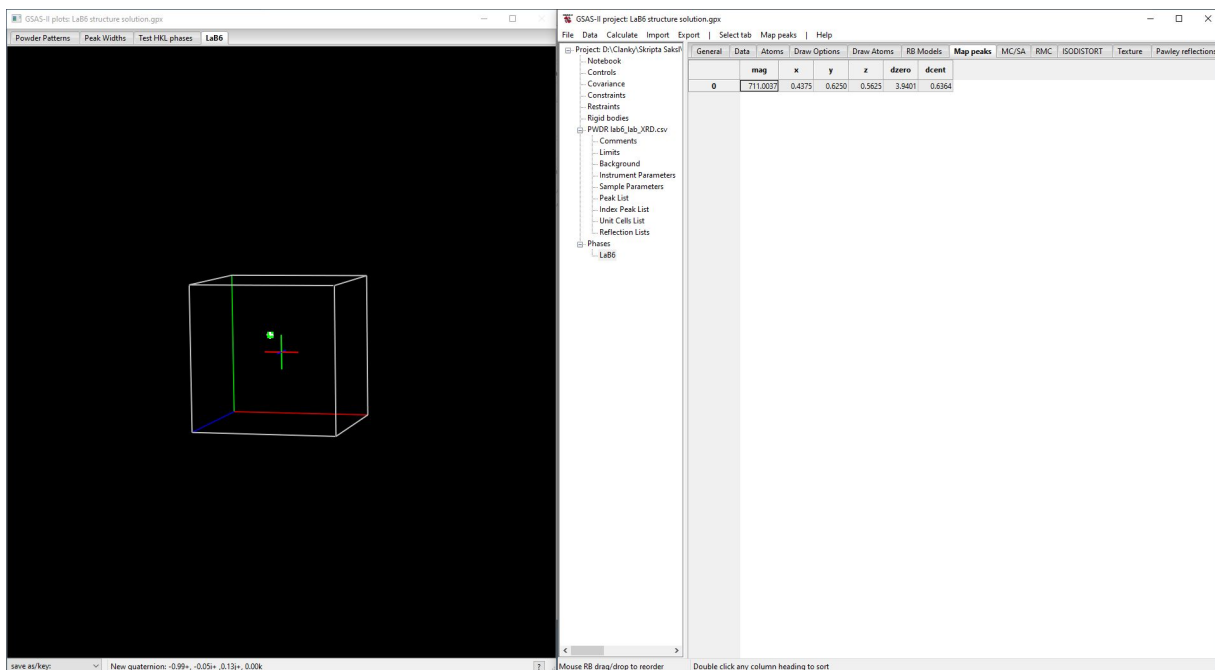
- Po nastavení by záložka **General** fázy LaB6 mala vyzerat tak, ako na obrázku 62.



**Obr. 62:** Záložka *General* fázy LaB6 pred riešením metódou *Charge flipping*.

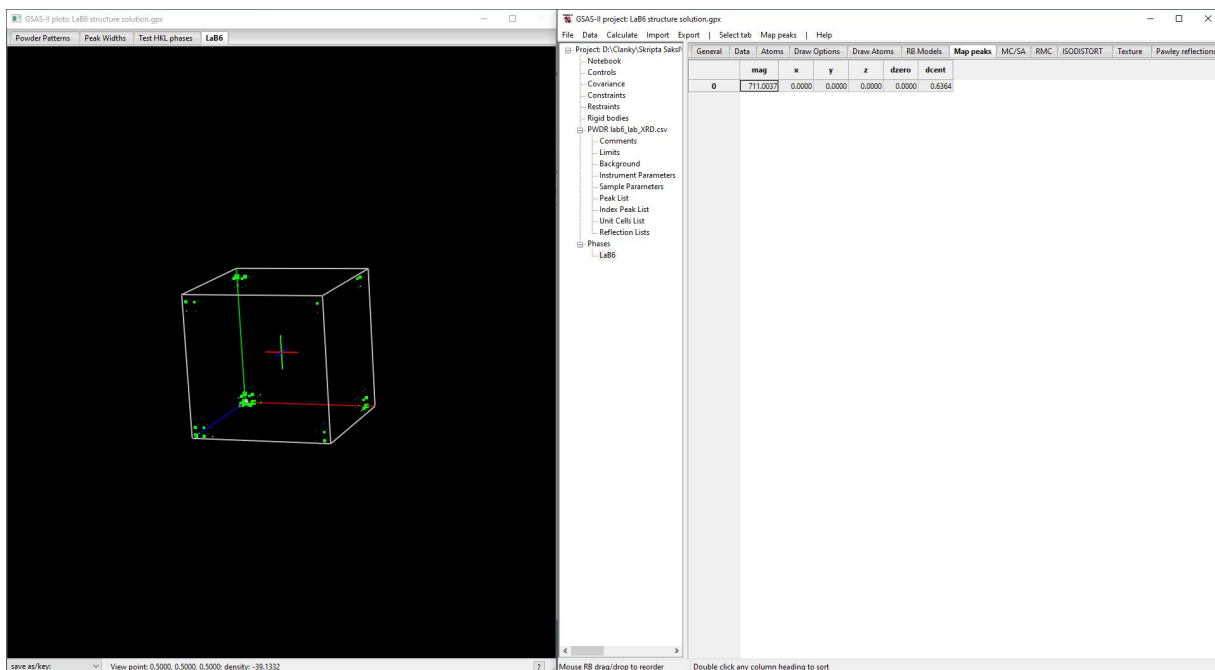
- Na hornej lište v časti **Compute** zvolíte **Charge flipping**, čím sa spustí algoritmus, ktorý po krátkej chvíli konverguje. Jedno z mojich riešení je zobrazené na Obr. 63. Ako je vidieť, v objeme tejto základnej bunky bolo identifikované iba jedno jediné maximum elektrónovej hustoty, ktoré s určitosťou patrí atómu La. Atómy bóru neboli z dôvodu nízkej elektrónovej hustoty pri tomto nastavení lokalizované.





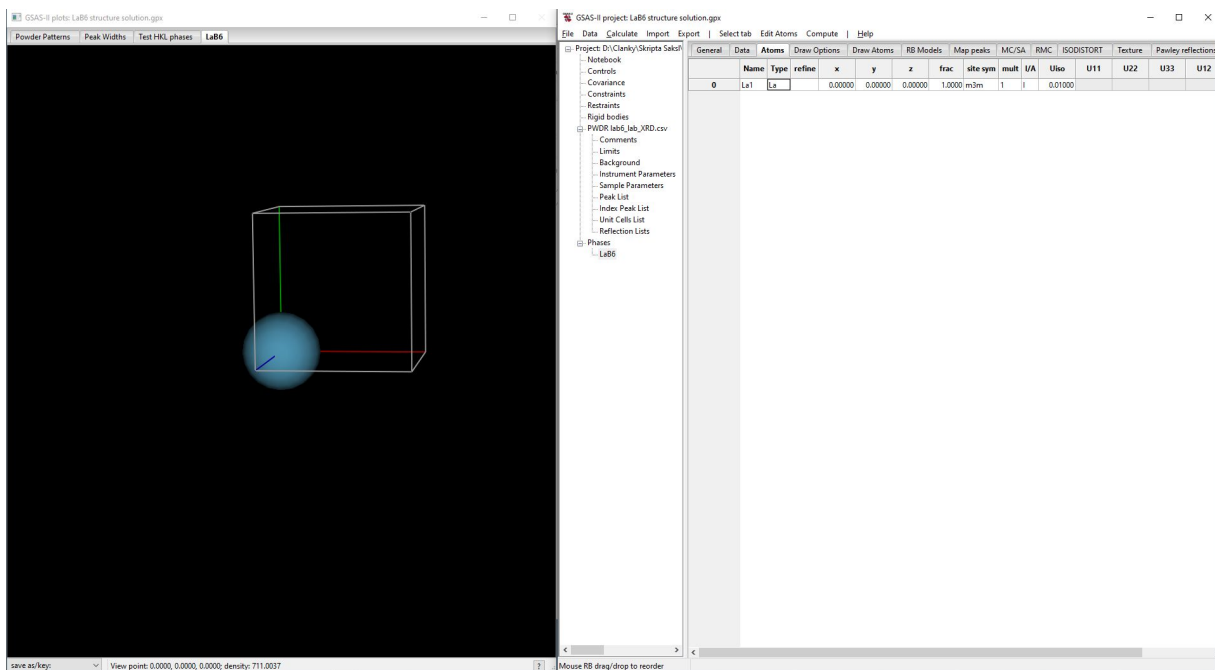
**Obr. 63:** Jedno z riešení s lokalizovaným jediným maximom elektrónovej hustoty, ktorá sa nachádza približne v strede základnej bunky.

- Ako už bolo spomenuté v predchádzajúcej časti, Charge flipping algoritmus rekonštruje objemovú distribúciu náboja (elektrónov) bez ohľadu na symetriu základnej bunky. Nakoľko poloha maxima je blízka stredu základnej bunky, je rozumné sa domnievať, že dané maximum je možné umiestniť do špeciálnej Wyckoffovej polohy pre túto priestorovú grupu  $Pm\bar{3}m$  s multiplicitou 1, ktorá je buď  $1b$ :  $1/2, 1/2, 1/2$ , alebo  $1a$ :  $0, 0, 0$  v počiatku súradnicovej sústavy.
- V záložke **Draw Options** zmeníme hodnotu **Max relative to rho max** z 1 na  $\sim 0.1$ . a tlačidlami **U, D, L, R** posunieme celú Pattersonovu elektrónovú mapu do pozície, kde sa toto maximum bude nachádzať v počiatku súradnicových osí. Výsledok je potom taký, ako na Obr. 64, kde vidíme, že atómy La sú v rohoch základnej bunky.



**Obr. 64:** Pattersonová 3D mapa rozloženia náboja v objeme kubickej základnej bunky.

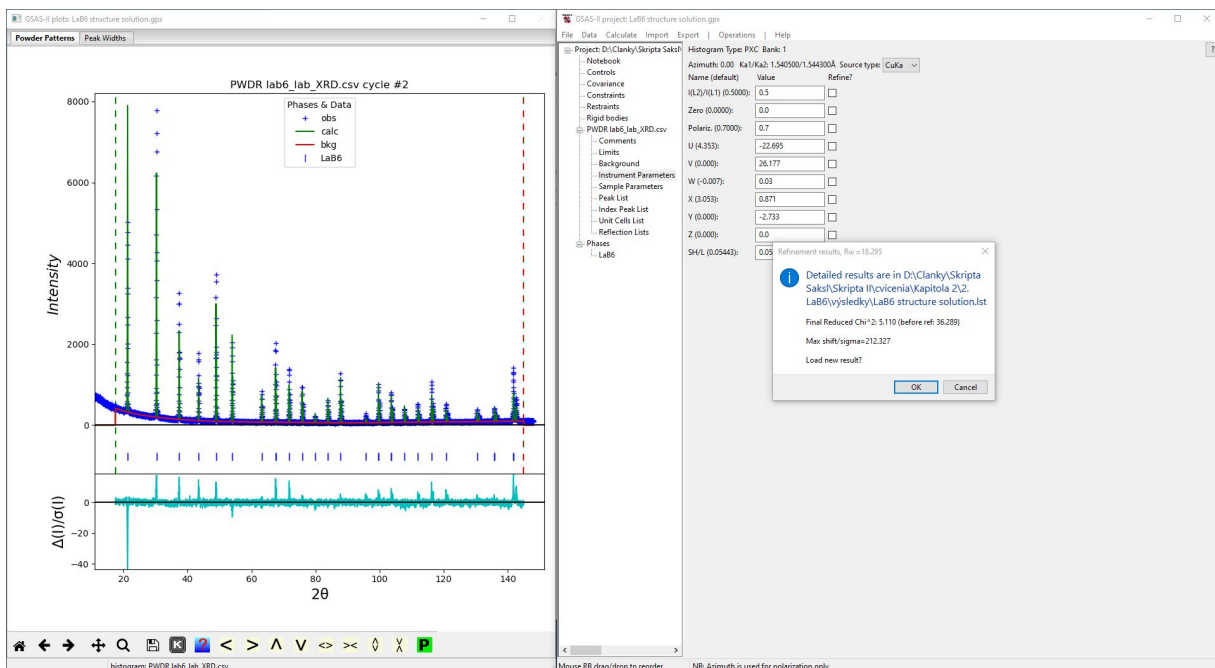
- V záložke **Map peaks** označíme riadok tohto jediného maxima a vytvoríme z neho atóm výberom **Map peaks/Move peaks**.
- Do záložky **Atoms** bol do polohy tohto maxima vložený atóm H. Zmeníme jeho **Type** na La, vid' Obr. 65.



Obr. 65: Atóm La v asymetrickej časti kubickej mriežky LaB<sub>6</sub>.

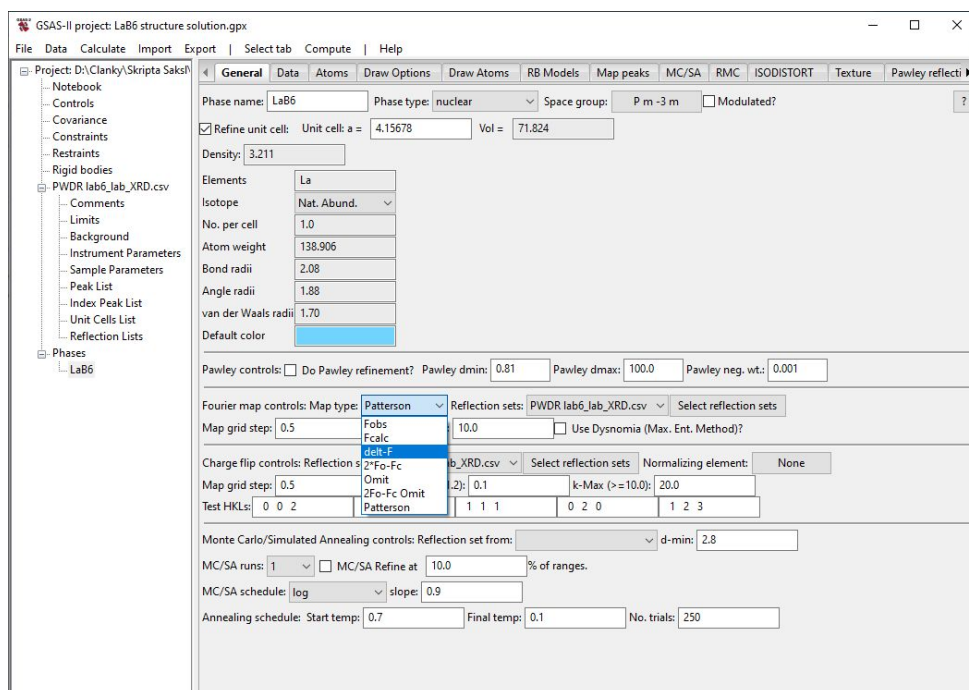
V ďalšej časti našej analýzy dohľadáme všetky ostatné, ľahké (bórové) atómy. V prvom kroku využijeme zatiaľ neúplný model kryštálovej štruktúry LaB<sub>6</sub> na prvé Rietveldovo spresnenie.

- V záložke **General** **vypneme Pawley controls!**
- V **Sample parameters** zapneme **Histogram scale factor**.
- V **Instrumental Parameters** odznačíme koeficienty **U, V, W, X, Y**. Vykonáme Rietveldovo spresnenie **Ctrl R**, s týmto zatiaľ neúplným modelom. Miera zhody vyjadrená parametrom  $R_{wp} \sim 18,3\%$ , vid' Obr. 66.



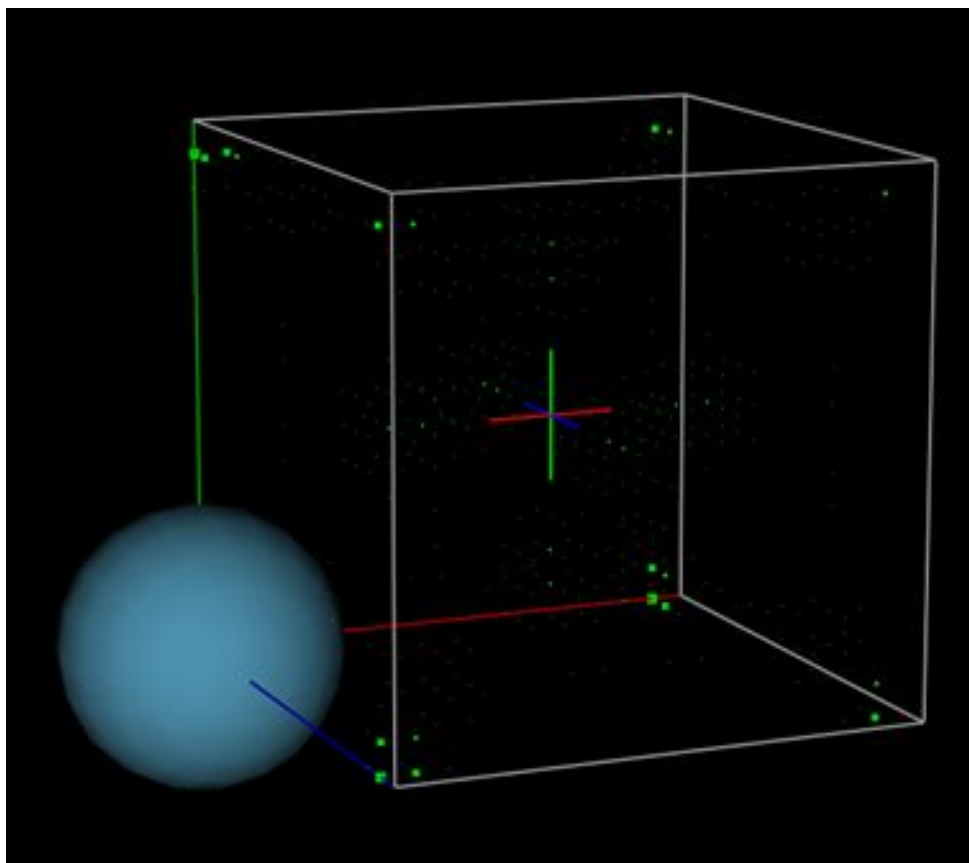
Obr. 66: Rietveldove spresnenie modelom obsahujúcim iba La atómy.

- Zapnutím U, V, W, X, Y sa  $R_{wp}$  vylepší iba trochu 18,1%.
- V druhom kroku v záložke General v časti Fourier map controls vyberieme Map type rozdielovú mapu  $\Delta F$ , vid' Obr. 67.



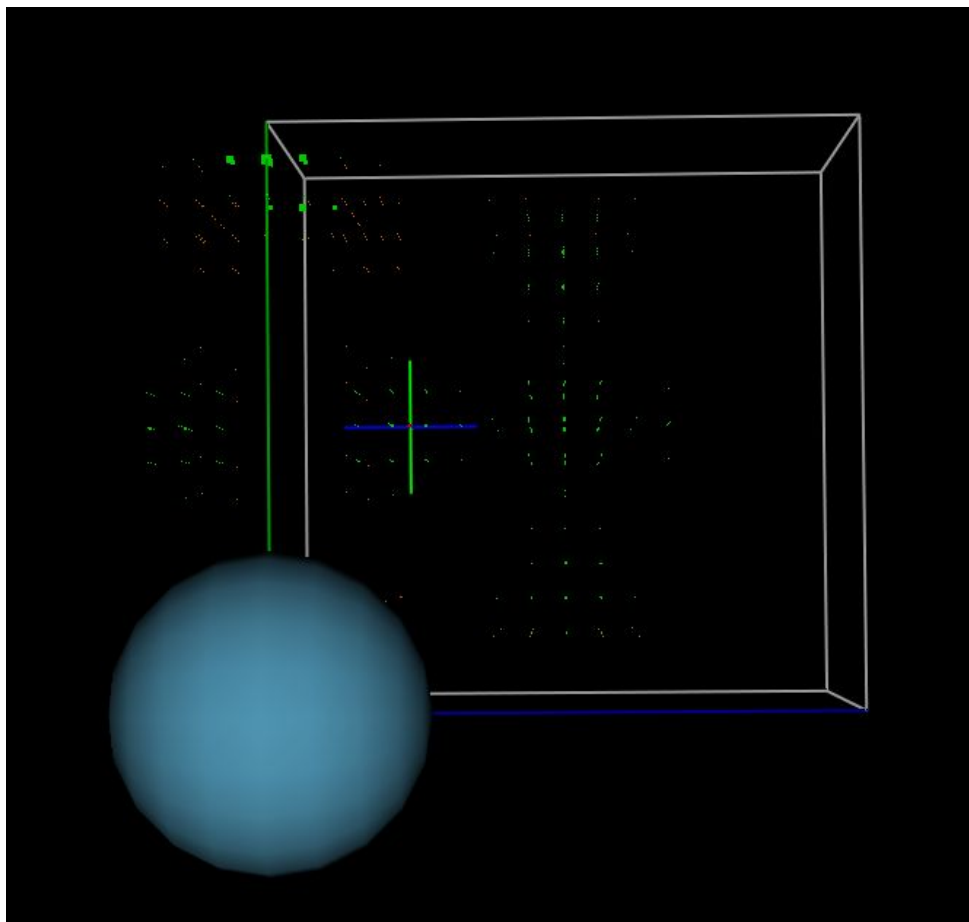
Obr. 67: Výber rozdielovej Fourierovej mapy

- Vykonajte teraz výpočet rozdielovej elektrónovej hustoty voľbou **Compute / Fourier map**.
- V záložke **Draw Options** zmeňte hodnotu **Max relative to rho max** z 1 na ~ 0.1. Pokiaľ je vaša mapa pootočená alebo posunutá, stlačte klávesu "c".
- Otáčaním základnej bunky môžeme vidieť v strede základnej bunky slabé, ale zreteľné miesta zvýšenej hustoty náboja. Tento oktaéder prináleží 6 atómom bóru, vid. Obr. 68, lepšie sú viditeľné otáčaním základnej bunky.



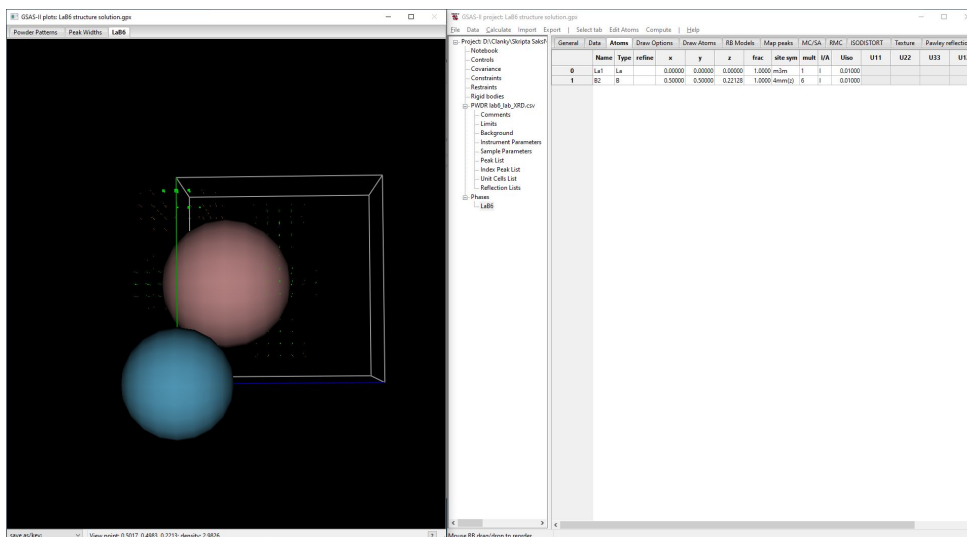
**Obr. 68:** Rozdielová Pattersonová mapa distribúcie náboja.

- Je viacero možností, ako na miesto jedného z týchto maxím vložiť atóm. Najjednoduchšie je nastaviť sa farebným krížom do stredu jednej z týchto oblastí. To urobíme stlačením pravého tlačidla myši a jej posunom. Nastavíme ho do stredu jednej z týchto lokálnych elektrónových hustôt. Pozíciu kontrolujeme otáčaním základnej bunky (stlačením ľavého tlačidla myši a jej pohybom). Moje nastavenie je také, ako na Obr. 69.



**Obr. 69:** Nastavenie stredového kríža do prostriedku oblasti jednej z elektrónových hustôt.

- Potom v záložke **Atoms** voľbou **Edit Atoms/Append view point** priradíme do tohto miesta atóm.
- V mojom prípade na Obr. 70 vpravo je vidieť, že dva z troch koordinátov tohoto nového atómu sú veľmi blízke hodnote 0.5, zmeníme ich na túto hodnotu a typ atómu zmeníme na bór vid' Obr. 70.

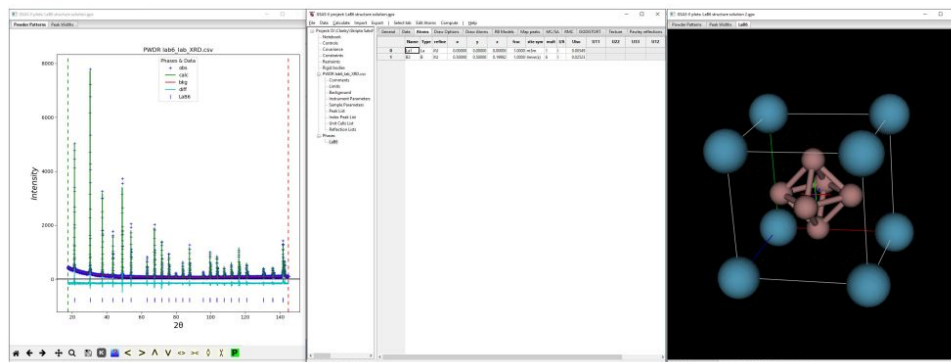


Obr. 70: Úplný štruktúrny model  $\text{LaB}_6$ .

Matematický model štruktúry fázy  $\text{LaB}_6$  už máme kompletný, pristúpime preto k jeho spresneniu.

- V **Instrumental parameters** odznačíme **U, V, W, X, Y**, vykonáme spresnenie, **Ctrl R**,  $R_{wp} = 11.3\%$ .
- Uvoľníme spresňovanie polôh a izotropických teplotných parametrov oboch atómov, **Ctrl R**,  $R_{wp} = 10.6\%$ .
- V záložke **Data** uvoľníme **microstrain**, **Ctrl R**,  $R_{wp} = 10.4\%$ .

Výsledok nášho riešenia a spresňovania atómovej štruktúry hexaboridu lantánu je taký, ako na obrázku 71, všetky detaily fázy sa dajú nájsť v priloženom súbore *lst*.



Obr. 71: Výsledok riešenia a spresňovania štruktúry  $\text{LaB}_6$ .

---

### 2.3. Kubický kryštalový systém - $U_3Ni_6Si_2$

Ďalším riešeným príkladom je ternárny kubický kryštalový systém, pozostávajúci z prvku s veľmi vysokým atómovým číslom U, prechodového prvku Ni a polokovu Si. Ako sme určili v predchádzajúcej kapitole, predmetný silicid kryštalizuje do centrosymetrickej objemovo centrovanej kubickej mriežky o priestorovej grupe  $Im\bar{3}m$  (229), ktorej mriežkový parameter je  $8.64952\text{\AA}$ . Jeho štruktúra bola vyriešená v roku 2004 pomocou röntgenovej difrakcie z monokryštálu a je popísaná vo vedeckej práci [10].

**Meranie:** Röntgenovo difrakčný záznam z tejto práškovej vzorky bol prevzatý z [1] a bol vyhotovený na HZG-4a práškovom difraktometri, s využitím žiarenia Cu anódy.

#### Príprava:

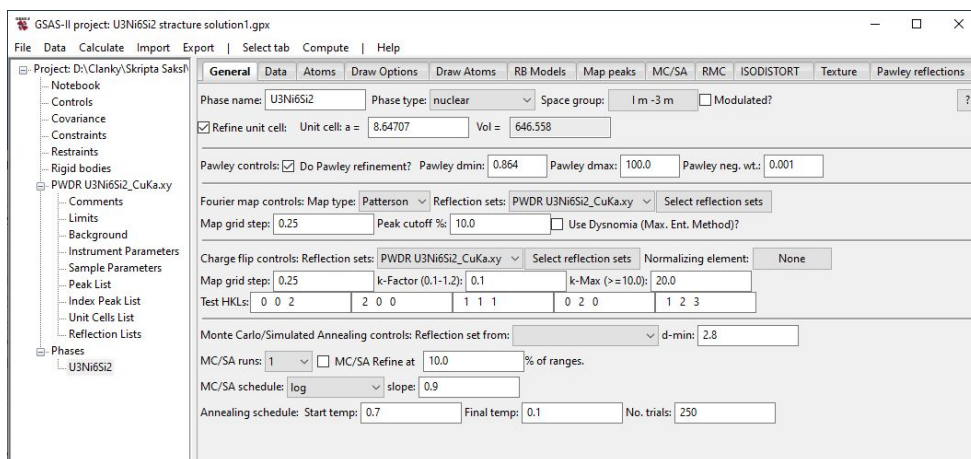
- Z priečinka *.../Cvičenia/2. Kapitola/3. U3Ni6Si2/data* vyberte GSAS súbor *U3Ni6Si2.gpx*.
- Po nastavení kurzora k hornému limitu záznamu (červená čiarkovaná čiara) odčítame, že rozsah  $2\theta = 145^\circ$  zodpovedá  $d \sim 0.864\text{\AA}$ , čo je dostatočné k lokalizácii atómov s vysokým rozlíšením.
- Vo výbere **Unit Cells List**, zo spresnenej základnej bunky vytvoríme fázu voľbou **Make new phase**, ktorú nazveme  $U_3Ni_6Si_2$ .
- V nasledujúcom kroku je potrebné v **Instrumental Parameters** a **Sample Parameters** odznačiť (constrain) všetky voľné parametre, vrátane **Histogram scale factor**:
- V záložke **General** zaškrtneme (uvoľníme) **Pawley controls**; nastavíme dolný limit **Pawley dmin**: na  $0.864\text{\AA}$  a **Pawley neg. wt.**: nastavíme na 0.001.
- V záložke **Data** výberom **Edit Phase / Add powder histograms**, priradíme k  $U_3Ni_6Si_2$  fáze zodpovedajúci histogram zaškrtnutím *0) PWDR U3Ni6Si2\_CuKa.xy*.
- V záložke **Pawley reflections** vytvorte zoznam reflexií voľbou **Operation/Pawley create**. Touto operáciou bolo indexovaných celkovo 71 reflexií.
- Uvoľnite parameter extrakcie intenzít tým, že kliknete na stĺpec **refine** a stlačíte klávesu "y".
- Extrahujte intenzity voľbou **Calculate / Refine**, alebo klávesovou skratkou **Ctrl R**. Miera zhody vyjadrená parametrom  $R_{wp} \sim 17.3\%$ .
- Uvoľnite mriežkový parameter, **Ctrl R**,  $R_{wp} \sim 11.4\%$ .
- V **Sample Parameters** uvoľnite **Sample displacement( $\mu\text{m}$ )**, **Ctrl R**,  $R_{wp} \sim 10.7\%$ .
- V **Instrument Parameters** uvoľníme parametre U, V, W, X, Y a niekoľkonásobne vykonáme extrakciu  $R_{wp} \sim 5.1\%$ .



- uvoľnite spresnenie koeficientov pozadia, odstránime z neho pevné body **Fixed Points/Clear**, zvýšime ich počet na 20,  $R_{wp} \sim 5.1\%$ .
- V **Instrument Parameters** uvoľnite ešte parameter, ktorý popisuje asymetriu difrakčných maxím, parametre **SH/L** a niekoľkokrát vykonajte extrakciu intenzít  $R_{wp} \sim 4.3\%$ .

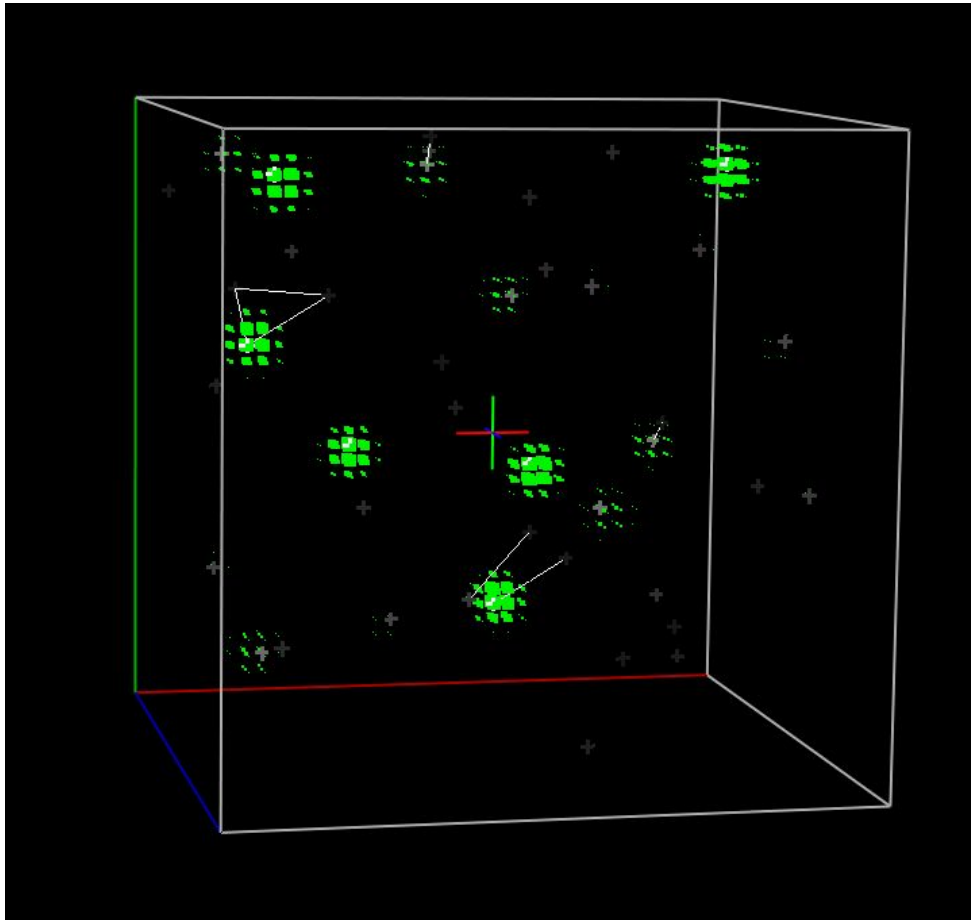
### Riešenie kryštálovej štruktúry:

- V záložke **General** a v časti **Fourier map controls** priradte extrahované intenzity výpočtu kliknutím na **Select reflection sets** a výberom 0) **PWDR U3Ni6Si2\_CuKa.xy**. Nastavte rozlíšenie Pattersonovej mapy elektrónovej hustoty **Map grid step**: na jemnejšie, ako sme doposiaľ používali na  $0.25\text{\AA}$  a citlivosť zobrazenia **Peak cutoff %**: na 10%.
- V časti **Charge flip controls**: znova vložte extrahované intenzity kliknutím na **Select reflection sets** výberom 0) **PWDR U3Ni6Si2\_CuKa.xy** a stlačením **OK**. Rozlíšenie **Map grid step**: upravte na tú istú hodnotu  $0.25$ , ako pri Fourierovej mape. Prednastavené parametre **k-Factor** a **k-Max** ponecháme.
- Po nastavení by záložka **General** fázy **U3Ni6Si2** mala vyzeráť tak, ako na obrázku 72.



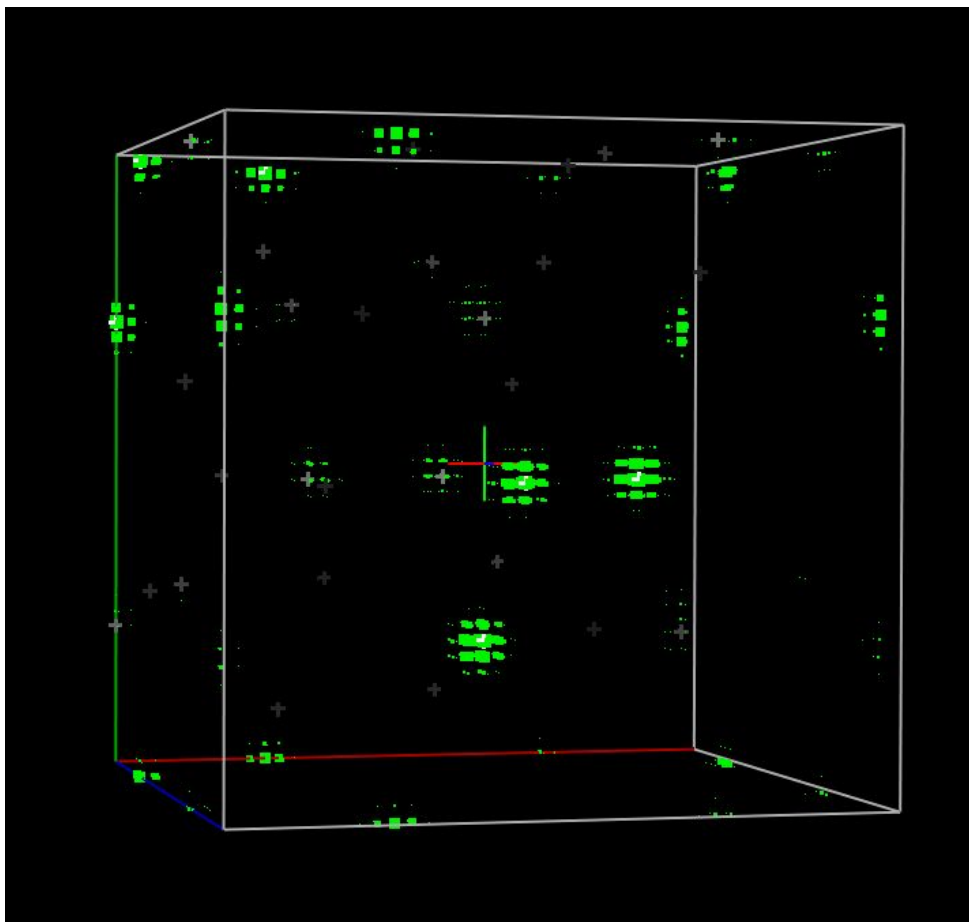
**Obr. 72:** Záložka *General* fázy *U3Ni6Si2* pred riešením metódou *Charge flipping*.

- Na hornej lište v časti **Compute** zvolte **Charge flipping**, čím sa spustí algoritmus rekonštrukcie fázy, pričom miera zhody *Residual Rcf* by mala byť  $\sim 40$ . Nechajte ho dobehnúť až dokonca 10 000 iterácií.
- V záložke **Draw Options** zmeňte hodnotu **Max relative to rho max** z 1 na  $\sim 0.2$ .
- V takejto 3D Pattersonovej mape veľmi zreteľne vidíme polohu uránových atómov, Obr. 73.



**Obr. 73:** Pattersonová mapa rozloženia hustoty náboja v základnej bunke. Jasně zelené miesta označujú polohy U atómov.

- Nakoľko táto základná bunka je centrosymetrická, klávesami U, D, L, R posunieme mapu do polohy, kde všetky maximá od atómov U budú symetrické voči stred (stred inverzie), ktorý sa nachádza v mieste farebného kríža, Obr. 74.



**Obr. 74:** Posunutá Pattersonová mapa so stredom symetrie vo farebnom kríži.

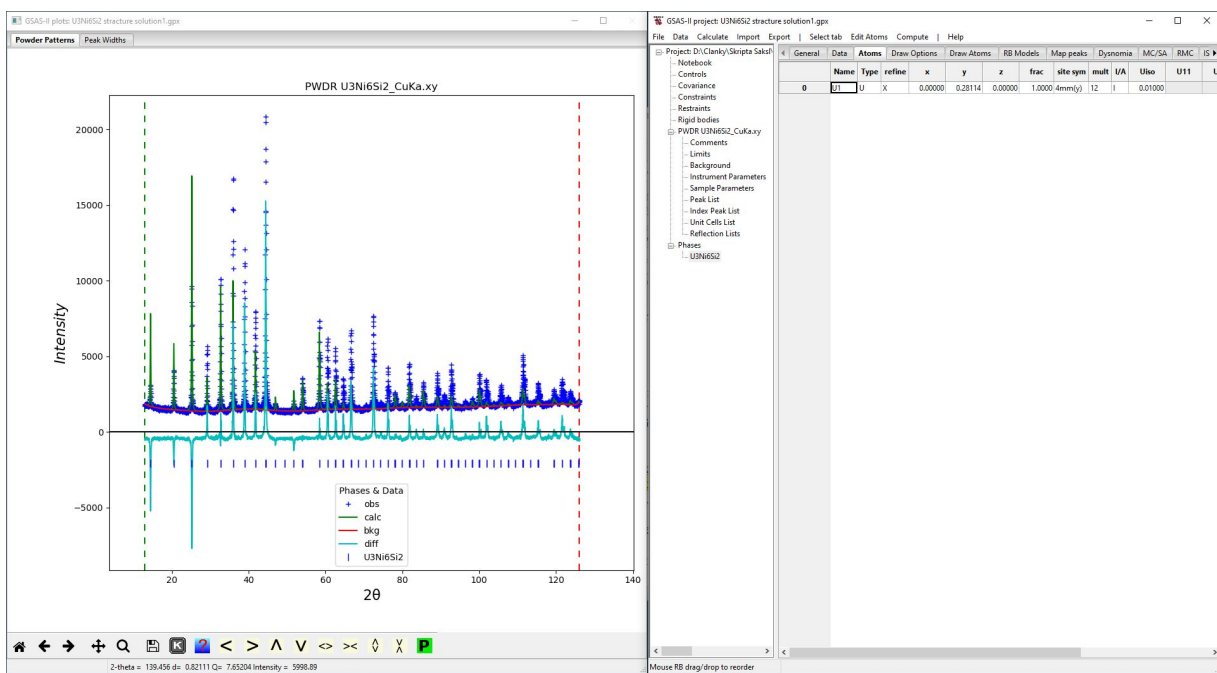
- Môžeme vidieť, že po posunutí mapy do stredu symetrie, uránové atómy v blízkosti stredu, vytvárajú oktaéder.
- V záložke **Map peaks** označíme všetky maximá kliknutím na ľavé horné prázdne políčko a voľbou **Map peaks/Unique peaks/Peaks closest to: origin** vyhľadáme všetky polohy maxim elektrónovej hustoty v asymetrickej časti základnej bunky.
- Vyberieme iba ten riadok s najvyššiou hodnotou magnitúdy ( $U$  atóm) a zvolíme **Map peaks/Move peaks**.
- V záložke **Atoms** zmeníme jeho "Type" na  $U$ .

V ďalšom postupe dohľadáme zostávajúce atómy výpočtom rozdielovej Fourierovej mapy.

- V **Instrument Parameters** odznačíme všetky voľné parametre, v **Sample Parameters** uvoľníme **Histogram scale factor**. V záložke **General** odznačíme **Pawley**

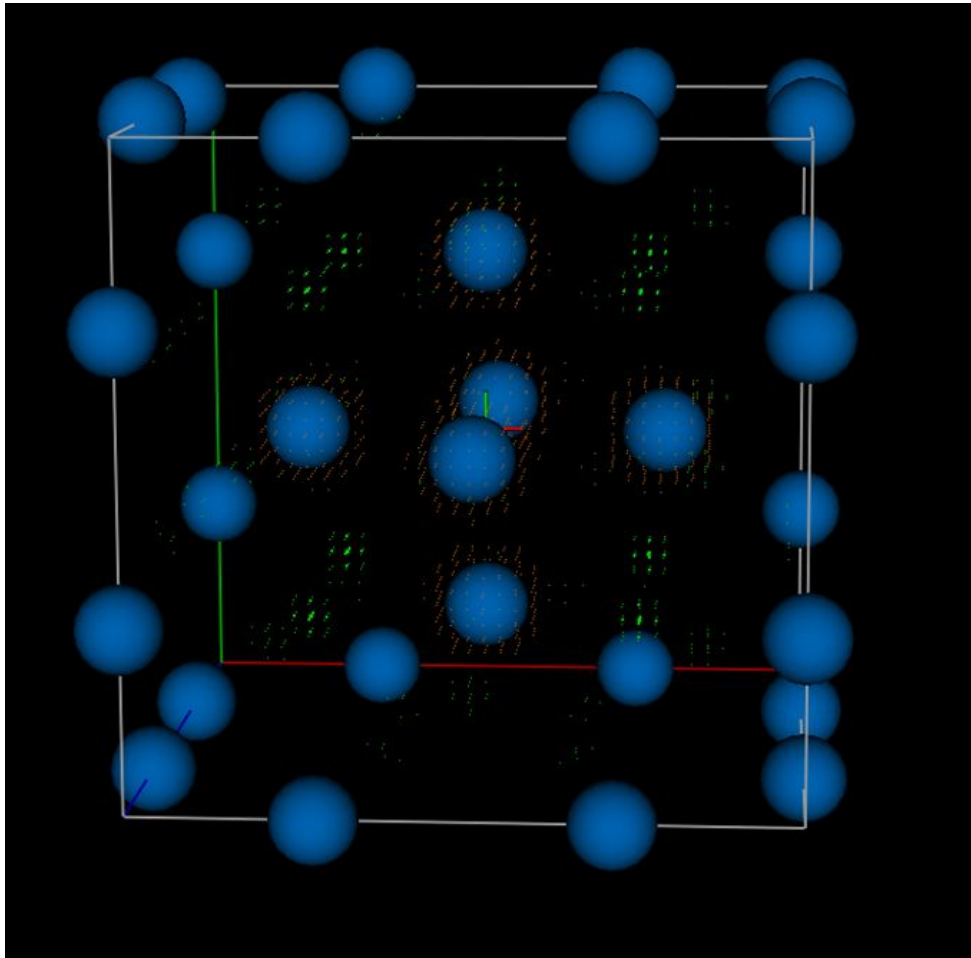
**controls!** Vykonáme Rietveldove spresnenie s týmto základom štruktúrneho modelu,  $R_{wp} \sim 30\%$ .

- Odznačíme spresňovanie koeficientov pozadia.
- V záložke **Atoms** uvoľníme spresňovanie polôh atómu "X" a po niekoľkonásobnom Rietveldovom spresnení dostaneme  $R_{wp} \sim 22.2\%$ . Na Obr. 75 môžeme vidieť príspevok atómov uránu k difrakčnému záznamu  $U_3Ni_6Si_2$ .



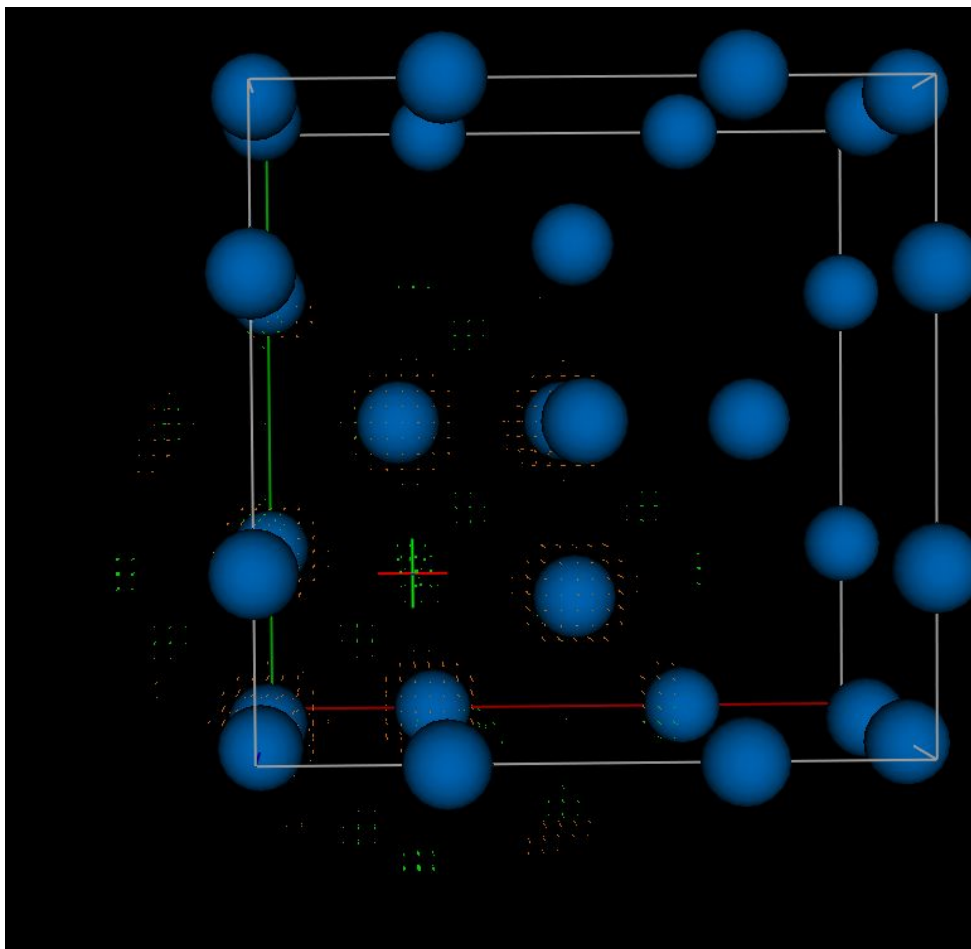
Obr. 75: Rietveldove spresnenie s modelom iba U atómov.

- V záložke **Draw Atoms** označíme atóm U a voľbou **Edit Figure/Fill unit cell** ho rozdistribuuujeme v celom objeme základnej bunky. Zmeníme štýl zobrazenia na **balls&stick**.
- V druhom kroku v záložke **General** vo **Fourier map controls** vyberieme v **Map type** rozdielovú mapu **delt-F**.
- Vykonáme výpočet rozdielovej elektrónovej hustoty v **Compute/Fourier map**.
- V záložke **Draw Options** zmeníme hodnotu **Max relative to rho max** z 1 na  $\sim 0.1$ . Pokiaľ je mapa posunutá, stlačte klávesu "c".
- Výsledok je taký, ako na obrázku 76.



**Obr. 76:** Rozdielová Pattersonová mapa ukazuje polohy ostatných atómov v základnej bunke.

- V základnej mriežke sú modrou vyznačené polohy U atómov, kde okrem nich sú viditeľné aj ďalšie lokálne maximá elektrónovej hustoty. Otáčaním a podrobným preskúmaním obrázka môžeme vidieť, že niektoré oblasti sú jasnejšie (viac zelené) ako iné. Tie viac zelené pravdepodobne zodpovedajú polohám Ni atómov, zatiaľ čo tie menej jasné Si.
- Postupom, ktorý je popísaný v predchádzajúcej kapitole, (t.j. stlačením pravého tlačidla myši a jej pohybom) nastavíme farebný kríž na “jasnejšie“ maximum, ktoré je najbližšie k počiatku súradnicových osí, vid’ Obr. 77.

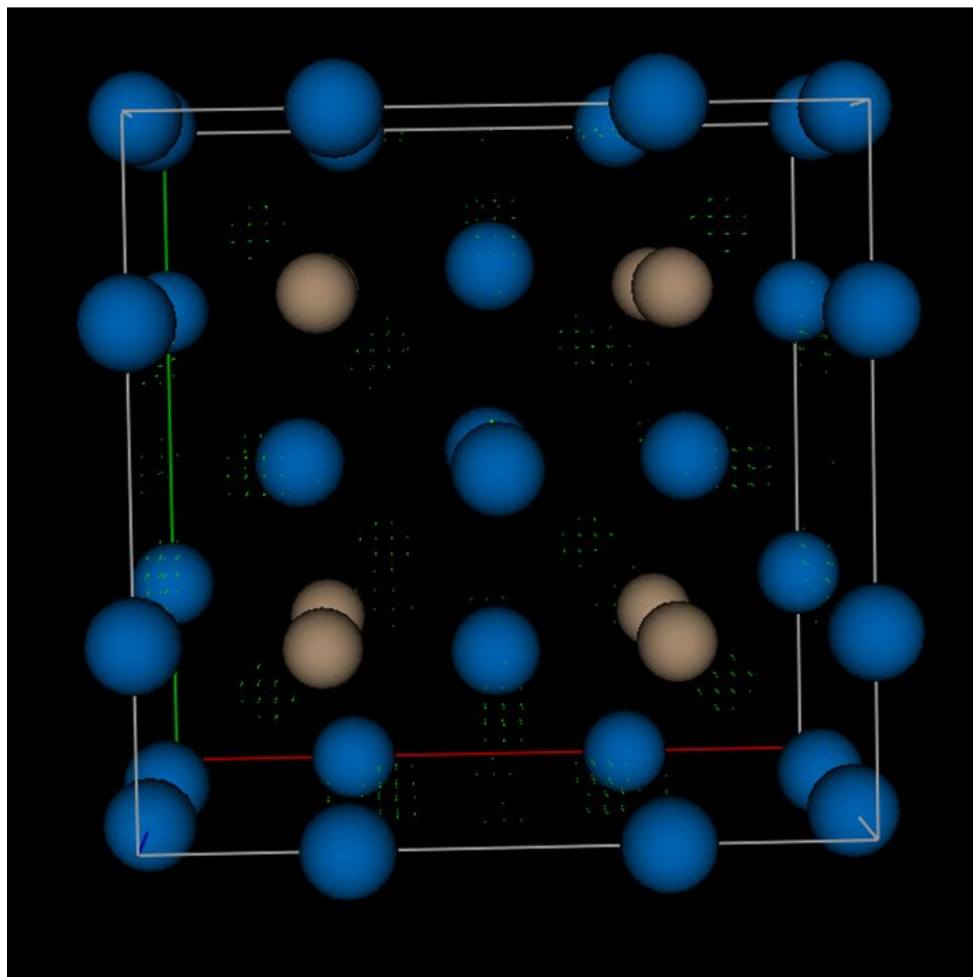


Obr. 77: Lokalizácia jasného maxima hustoty náboja v základnej mriežke  $U_3Ni_6Si_2$ .

- V záložke **Atoms** voľbou **Edit Atoms/Append view point**, vložíme druhý atóm do nášho modelu. Pri preskúvaní jeho koordinátov si môžeme všimnúť, že jeho polohy sú veľmi blízke špeciálnej Wyckoffovej polohe pre danú priestorovú grupu  $8c$ :  $1/4, 1/4, 1/4$ . Nastavíme preto koordináty do tejto hodnoty. Pôvodne sme predpokladali, že toto jasnejšie maximum je od atómu Ni, avšak táto pozícia má násobnosť (multiplicity) iba 8. Nakoľko počet U atómov je 12, pri zachovaní stechiometrického pomeru  $U_3Ni_6Si_2$  tieto maximá musia zodpovedať atómom kremíka a nie niklu<sup>8</sup>. Nastavíme preto **“Type“** tohto atómu na Si.
- Vykonáme Rietveldove spresnenie,  $R_{wp} \sim 21.5\%$ .
- Objem základnej bunky dáme vyplniť oboma týmito atómami.

<sup>8</sup> Pri analýze záznamov z práškových vzoriek meraných na laboratórnych difraktometroch je tento efekt žiaľ častý, preto je absolútne nevyhnutné porovnávať budovaný kryštalografický model s informáciami o chemickom zložení, získanom napr. pomocou energiovo disperznej mikroanalýzy EDX z riadkovacích elektrónových mikroskopov.

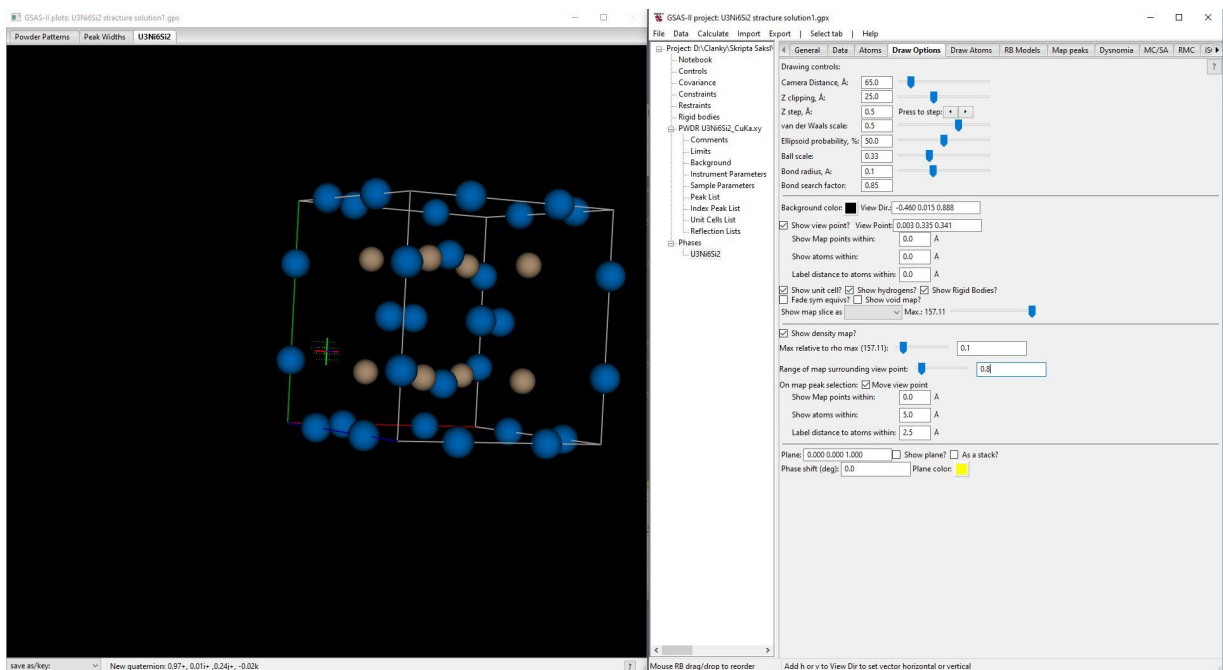
- Znovu vypočítame rozdielovú Pattersonovú mapu, ktorá nám odhalí polohu atómov niklu. Vidíme ich jasne na Obr. 78.



**Obr. 78:** Zobrazenie polôh atómov Ni v základnej mriežke  $U_3Ni_6Si_2$ .

- Rovnakým spôsobom sa nastavíme na stred lokálnej hustoty, ktorá je najbližšie k počiatku súradnicových osí. Potom, keď sme v blízkosti tejto oblasti, znížime hodnotu parametra **Range of map peak surrounding view point:** na  $\sim 0.8\text{\AA}$ , čím uvidíme iba blízke okolie, v ktorom stred je možné ľahšie a presnejšie lokalizovať, vid' Obr. 79.





**Obr. 79:** Zobrazenie stredy zostávajúceho maxima elektrónovej hustoty, ktoré je najbližšie k počiatku.

- Vložíme tento atóm do modelu (**Edit Atoms/Append view point**) a zmeníme jeho **“Type“** na Ni. Z koordinátov jeho polohy môžeme vidieť, že poloha jedného atómu je veľmi blízka 0, preto túto hodnotu nastavíme ručne.
- Ďalšie dve majú hodnoty skoro rovnaké. K dosiahnutiu násobností (multiplicity 24) potrebujeme, aby tieto hodnoty boli rovnaké, preto skopírujeme hodnotu z jedného políčka aj do druhého. Tým sme umiestnili atóm niklu do špeciálnej Wyckoffovej pozície 24h. Parameter násobností jednotlivých atómov je teraz správny U: 12, Si: 8 a Ni: 24, čo znamená, že v základnej bunke máme 44 atómov. Ak hodnoty násobností vydělíme  $4^9$ , dostaneme presne požadovanú stechiometriu  $U_3Ni_6Si_2$ .

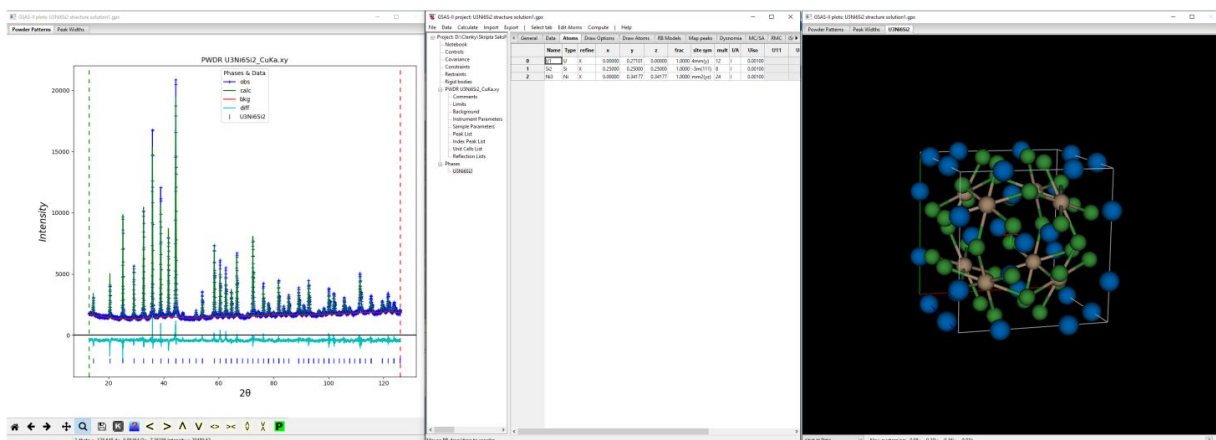
Model máme hotový a v závere pristúpime k jeho mikroštruktúrnemu spresneniu:

- Vykonáme Rietveldovo spresnenie kompletného modelu,  $R_{wp} \sim 8.3\%$ .
- Uvoľníme polohy všetkých atómov v modeli,  $R_{wp} \sim 8\%$ .
- Uvoľníme **microstrains** a **Background**,  $R_{wp} \sim 7.3\%$ .
- Znížime hodnotu  $U_{iso}$  všetkých atómov na  $0.001\text{Å}^2$ ,  $R_{wp} \sim 5.3\%$ .

<sup>9</sup> Tato konštanta je počet molekúl  $U_3Ni_6Si_2$  v základnej bunke.



Výsledok Rietveldovho spresnenia je zobrazený na Obr. 80.



Obr. 80: Výsledok riešenia a spresnenia štruktúry  $U_3Ni_6Si_2$ .

Žiaľ kvalita týchto dát nám neumožňuje získať relevantné hodnoty izotropických tepelných parametrov jednotlivých atómov. Ponúkam ale porovnanie nášho vyriešeného modelu s dátami publikovanými z monokryštálu.

Parameter	Model z tejto práce	Model z publikácie [10]
mriežkový parameter $a$ [Å]	8.647(5)	8.647(2)
koordináty atómu U (x; y; z)	0.2710; 0; 0	0.2708; 0; 0
koordináty atómu Ni (x; y; z)	0; 0.3418; 0.3418	0; 0.3413; 0.3413
koordináty atómu Si (x; y; z)	$1/4; 1/4; 1/4$	$1/4; 1/4; 1/4$

Ako je vidieť, oba štruktúrne modely sú prakticky totožné a to aj napriek tomu, že pri riešení z monokryštálu bolo extrahovaných celkom 4590 reflexií, zatiaľ čo v našom práškovom zázname, nie najvyššej kvality sme mali k dispozícii len 71, pri niektorých navyše dochádzalo aj k prekryvu.

*Uvedený príklad jasne demonštruje schopnosť popísaných postupov a algoritmov riešiť štruktúry "jednoduchých", kryštálových sústav z práškových röntgenovo difrakčných dát!*

## 2.4. Hexagonálny kryštálový systém – $\text{LaNi}_{4.85}\text{Sn}_{0.15}$

Na tomto príklade si ukážeme, že pri jednoduchých systémoch s vysokou mierou symetrie a malým objemom základnej bunky, je možné získať kvalitný model už z relatívne malého reciprokeho priestoru (v tomto prípade  $Q_{max}$  je len  $5.4\text{\AA}^{-1}$ , pokrývajúci iba 23 reflexií od tejto fázy). Zároveň ukážem, ako je možné určiť, ktorá z pozícií v kryštálovej mriežke je zdieľaná dvoma rôznymi typmi atómov.

Z analýzy vykonanej v predchádzajúcej kapitole vieme, že zliatina  $\text{LaNi}_{4.85}\text{Sn}_{0.15}$  kryštalizuje do centrosymetrickej primitívnej hexagonálnej mriežky o priestorovej grupe  $P6/mmm$  (191), ktorej mriežkové parametre sú  $a = 5.04355\text{\AA}$  a  $c = 4.01301\text{\AA}$ .

**Meranie:** Röntgenovo difrakčný záznam bol získaný použitím práškového difraktometra Rigaku TTRAX, vybaveného Cu rotačnou anódou a okrem signálu z predmetnej fázy obsahuje aj malý príspevok od kontaminujúcej fázy. Dáta boli prevzaté z [1].

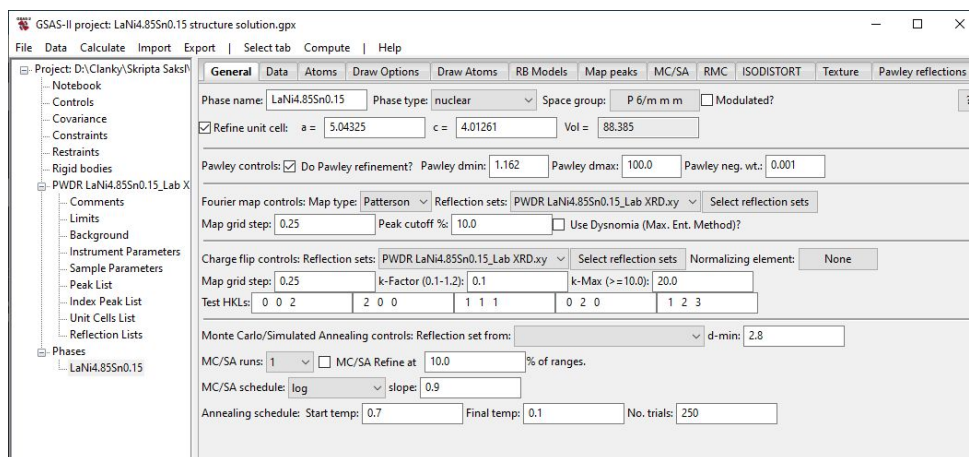
### Príprava:

- Z priečinka `.../Cvičenia/2. Kapitola/4. LaNi4.85Sn0.15/data` vyberte GSAS súbor `LaNi4.85Sn0.15.gpx`.
- Po nastavení kurzora k hornému limitu záznamu (červená čiarkovaná čiara) odčítame, že rozsah  $2\theta = 83^\circ$  zodpovedá  $d \sim 1.162\text{\AA}$ .
- Vo výbere **Unit Cells List**, zo spresnenej základnej bunky vytvoríme fázu voľbou **Make new phase**, ktorú nazveme `LaNi4.85Sn0.15`.
- V nasledujúcom kroku je potrebné v **Instrumental Parameters** a **Sample Parameters** odznačiť (constrain) všetky voľné parametre, vrátane **Histogram scale factor**.
- V záložke **General** zaškrtneme (uvoľníme) **Pawley controls**; nastavíme dolný limit **Pawley dmin**: na  $1.162\text{\AA}$  a **Pawley neg. wt.**: nastavíme na 0.001.
- V záložke **Data** výberom **Edit Phase/Add powder histograms**, priradíme k `U3Ni6Si2` fáze zodpovedajúci histogram zaškrtnutím `0) PWDR LaNi4.85Sn0.15_Lab XRD.xy`.
- V záložke **Pawley reflections** vytvorte zoznam reflexií voľbou **Operation/Pawley create**. Touto operáciou bolo indexovaných celkovo 23 reflexií.
- Uvoľnite parameter extrakcie intenzít tým, že kliknete na stĺpec **refine** a stlačíte klávesu "y".
- Extrahujte intenzity voľbou **Calculate/Refine**, alebo klávesovou skratkou **Ctrl R**. Miera zhody vyjadrená parametrom  $R_{wp} \sim 23\%$ .
- Uvoľnite mriežkový parameter, **Ctrl R**,  $R_{wp} \sim 22.8\%$ .

- V **Sample Parameters** uvoľnite **Sample displacement( $\mu\text{m}$ )**, **Ctrl R**,  $R_{wp} \sim 22.8\%$ .
- V **Instrument Parameters** uvoľníme parametre **U, V, W, X, Y** a niekoľkonásobne vykonáme extrakciu  $R_{wp} \sim 11.5\%$ .
- V **Instrument Parameters** uvoľníte ešte parameter **SH/L**, ktorý popisuje asymetriu difrakčných maxím a niekoľkokrát vykonáme extrakciu intenzít  $R_{wp} \sim 9.8\%$ .

### Riešenie kryštálovej štruktúry:

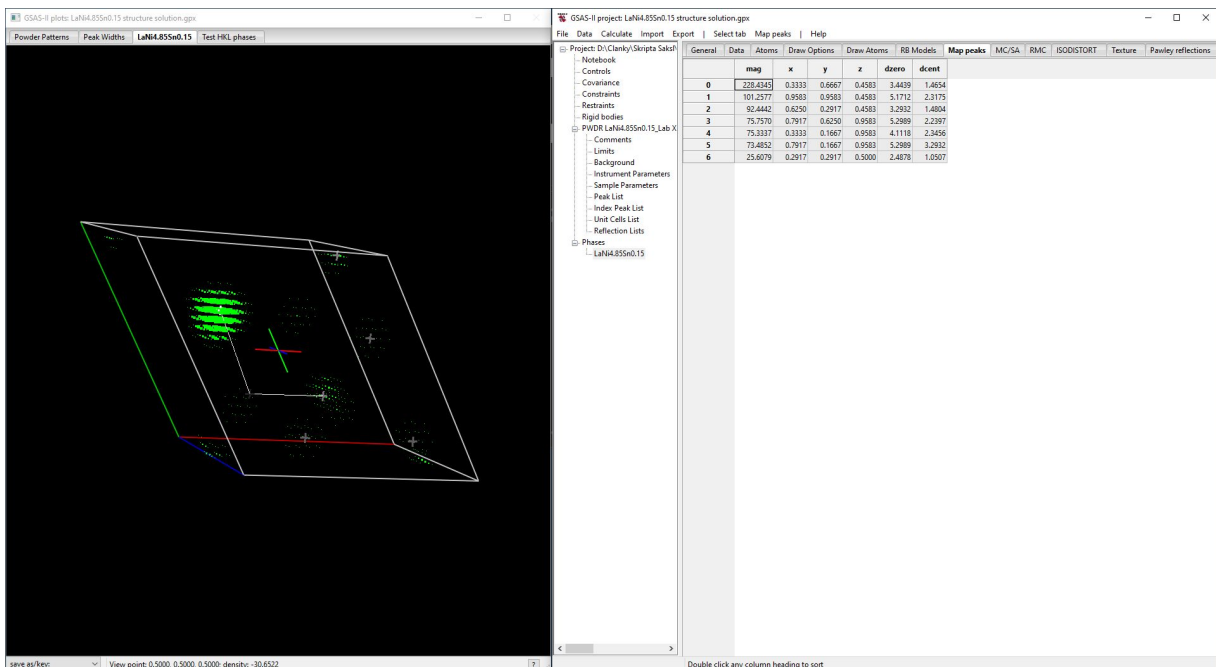
- V záložke **General** a v časti **Fourier map controls** priradíte extrahované intenzity výpočtu kliknutím na **Select reflection sets** a výberom **0) PWDR LaNi<sub>4.85</sub>Sn<sub>0.15</sub>\_Lab XRD.xy**. Nastavte rozlíšenie Pattersonovej mapy elektrónovej hustoty **Map grid step**: na **0.25Å** a citlivosť zobrazenia **Peak cutoff %**: na **10%**.
- V časti **Charge flip controls**: znova vložte extrahované intenzity, kliknutím na **Select reflection sets** výberom **0) PWDR LaNi<sub>4.85</sub>Sn<sub>0.15</sub>\_Lab XRD.xy** a stlačením **OK**. Rozlíšenie **Map grid step**: upravte na tú istú hodnotu **0.25** ako pri Fourierovej mape. Prednastavené parametre **k-Factor** a **k-Max** ponecháme.
- Po nastavení by záložka **General** fázy **LaNi<sub>4.85</sub>Sn<sub>0.15</sub>** mala vyzeráť tak ako na obrázku 81.



**Obr. 81:** Záložka **General** fázy **LaNi<sub>4.85</sub>Sn<sub>0.15</sub>** pred riešením metódou **Charge flipping**.

- Na hornej lište v časti **Compute** zvolíte **Charge flipping**, čím sa spustí algoritmus rekonštrukcie fázy, pričom miera zhody **Residual R<sub>cf</sub>** by mala byť  $\sim 30$ . Nechajte ho dobehnúť až dokonca **10 000** iterácií.
- V záložke **Draw Options** zmeňte hodnotu **Max relative to rho max** z **1** na  $\sim 0.2$ .
- Jedno z mojich riešení je zobrazené na Obr. 82. V takejto 3D Pattersonovej mape sivé krížiky označujú stredy lokálnych maxím náboja. Ten so zeleným okolím

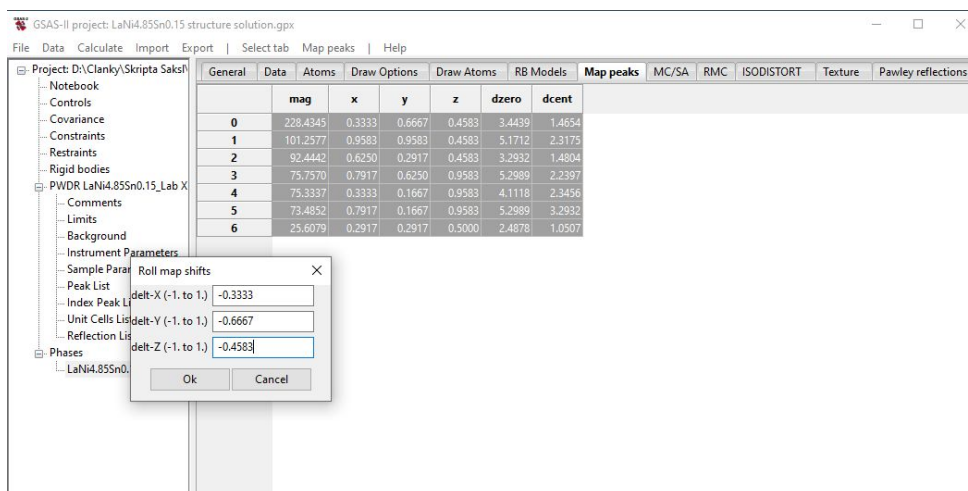
polohu maxima s najvyšším počtom elektrónov – v našom prípade atómu lan-tánu.



Obr. 82: Rekonštrukcia elektrónovej hustoty  $\text{LaNi}_{4.85}\text{Sn}_{0.15}$  algoritmom Charge flipping.

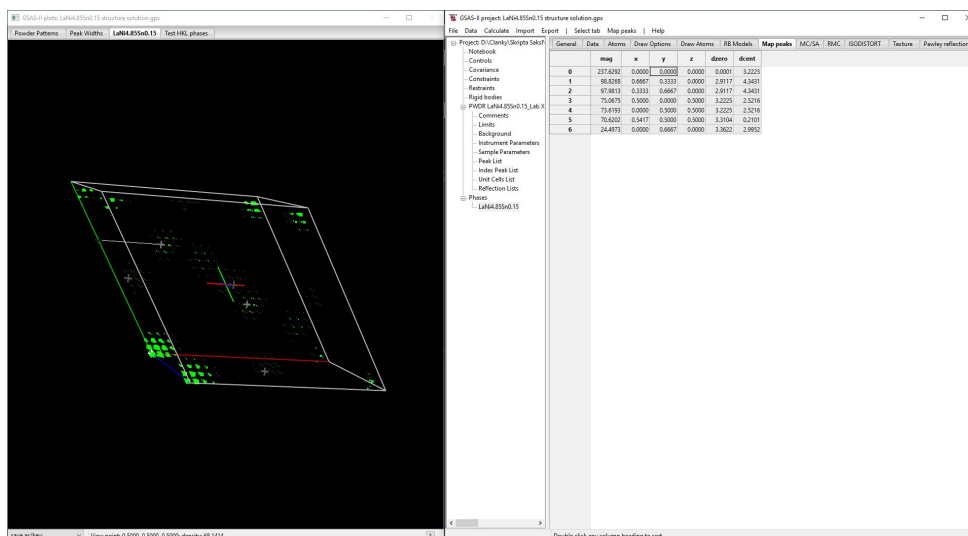
- Nakoľko v tomto prípade bola rekonštrukcia Pattersonovej mapy vykonaná iba z veľmi limitovaného reciprokeho priestoru  $2\theta=83^\circ$ , čomu zodpovedá  $Q_{max}=5.4\text{\AA}^{-1}$ ,  $d=1.162\text{\AA}$ , v ktorom je iba 23 reflexií, posun tejto mapy môže byť značný, preto pri hľadaní správneho riešenia musíme zohľadniť chemické zloženie (stechiometriu) tejto fázy, ako aj operácie symetrie danej priestorovej grupy.
- Vieme, že mriežka P6/mmm je centrosymetrická, má teda stred inverzie v strede svojho objemu. Pri uvážení relatívne malého objemu základnej bunky len  $\sim 88\text{\AA}^3$ , v ktorom sa musí nachádzať minimálne 6 atómov, je veľmi pravdepodobné, že celkový počet molekúl v nej obsiahnutých bude iba 1, čo znamená, že počet La atómov v objeme základnej bunky môže byť iba 1. Pre danú priestorovú grupu sú len dve špeciálne Wyckoffové pozície, do ktorých keď umiestníme atóm, jeho početnosť bude 1, jedná sa o  $1a$ ; s koordinátami 0,0,0 a  $1b$ ; s koordinátami 0,0,1/2. Zároveň platí, že v akejkoľvek inej polohe bude jeho početnosť nereálne vyššia.
- Posunieme preto celú elektrónovú mapu do pozície, v ktorej najintenzívnejšie elektrónové maximum (zodpovedajúce atómu La) bude v polohe 0,0,0. Môžeme to urobiť kombináciou kláves L, R, U, D, no v prípade tejto neortogónalnej hexagónalnej mriežky to nie je jednoduché. Výhodnejšie je to urobiť numericky. V záložke

Map peaks kliknutím na ľavé horné prázdne políčko označíme všetky vrcholy elektrónovej hustoty. Výberom **Map peaks/Roll charge flip map** sa nám zobrazí okno, v ktorom posun v súradniciach x,y,z môžeme zadefinovať ručne. Zadáme tam koordináty najintenzívnejšieho maxima, ale so záporným znamienkom, vid' Obr.83.



**Obr. 83:** Numerický posun celej elektrónovej mapy do polohy, v ktorom najintenzívnejšie maximum bude v pozícii 0,0,0.

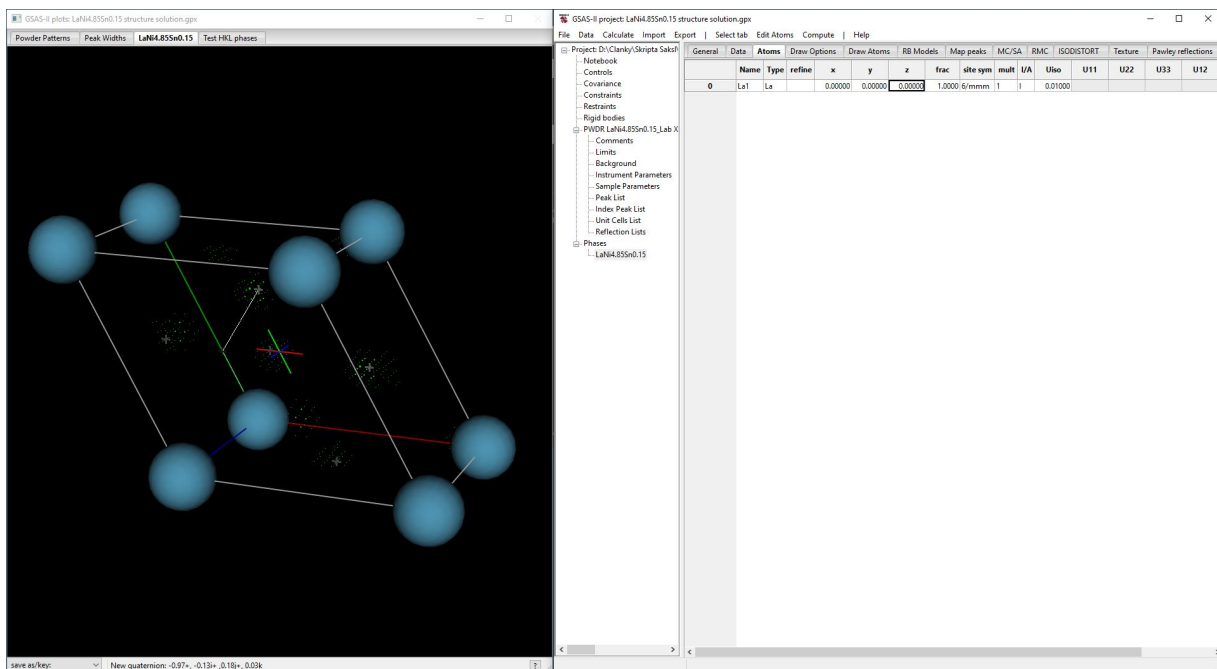
- Výsledok je potom taký ako na obrázku 84<sup>10</sup>.



**Obr. 84:** 3D elektrónová mapa po posunutí.

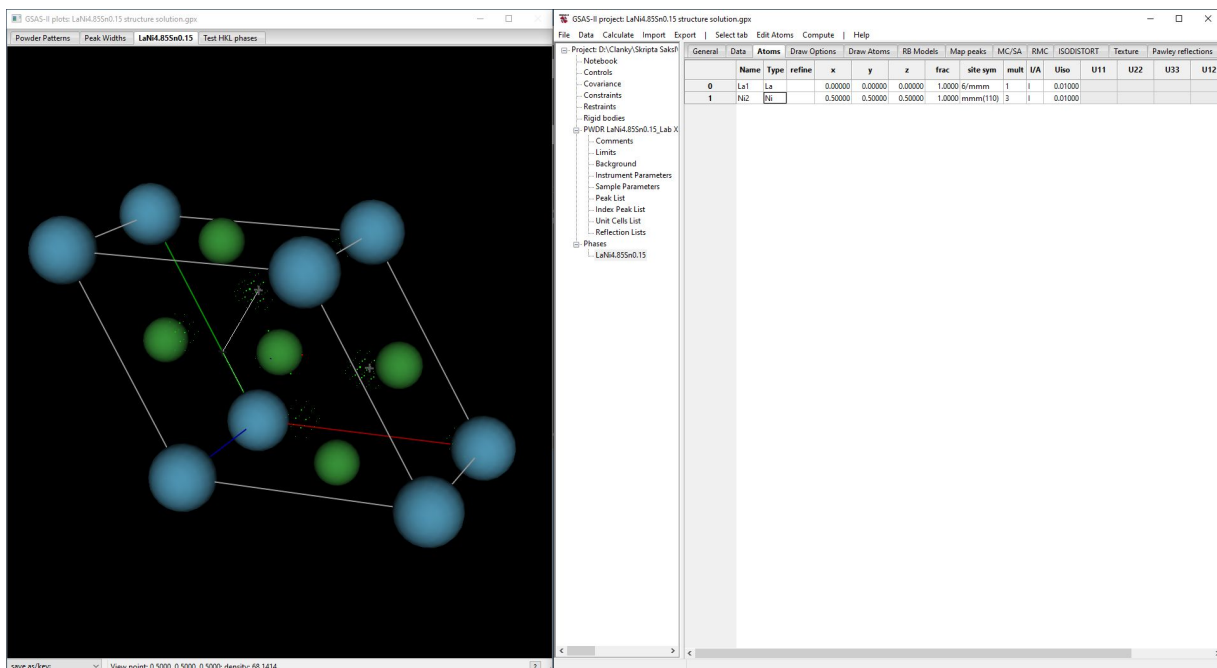
<sup>10</sup> Pokiaľ niektorý z koordinátov nemá hodnotu 0 ale 1 (čo je ekvivalent 0), znova označíme všetky vrcholy a zvolíme **Map peaks/Invert peak positions**.

- Označíme si najintenzívnejšie maximum a na jeho pozíciu umiestnime atóm, ktorého “Type” je La.
- Preveríme, či lokálna symetria v okolí tohto atómu je  $6/mmm$ , pokiaľ to tak nie je, ručne prepíšeme koordináty  $x,y,z$  na  $0,0,0$ .
- V záložke **Draw Atoms** rozdistribuuujeme La atóm operáciami symetrie, označením riadku atómu a voľbou **Edit Figure/Fill unit cell**. Štýl zobrazenia zmeníme na **balls & sticks**. Výsledok bude vyzeráť podobne ako na Obr. 85.



**Obr. 85:** Lokalizované atómy La, v objeme bunky, kde sú viditeľné aj ďalšie lokálne maximá hustoty náboja.

- V objeme základnej bunky je teraz možné vidieť aj ďalšie maximá náboja. Jedno veľmi jasné je v strede mriežky, ktorého koordináty sú  $1/2, 1/2, 1/2$ . Ide o špeciálnu Wyckoffovú pozíciu  $3g$ . To znamená, že atómy na tejto pozícii budú mať početnosť v základnej bunke 3.
- V záložke **Atoms** vyberme **Edit Atoms/Append atom**. Tým sa pridá nový atóm do zoznamu. Typ toho atómu je Ni a ako bolo uvedené, jeho koordináty sú  $1/2, 1/2, 1/2$ .
- Podobne ako v predchádzajúcom prípade, vyplníme základnú bunku, tentokrát ale oboma atómami, Obr. 86.



**Obr. 86:** Atómy La a Ni, pri ktorých sú viditeľné ďalšie lokálne maximá hustoty náboja.

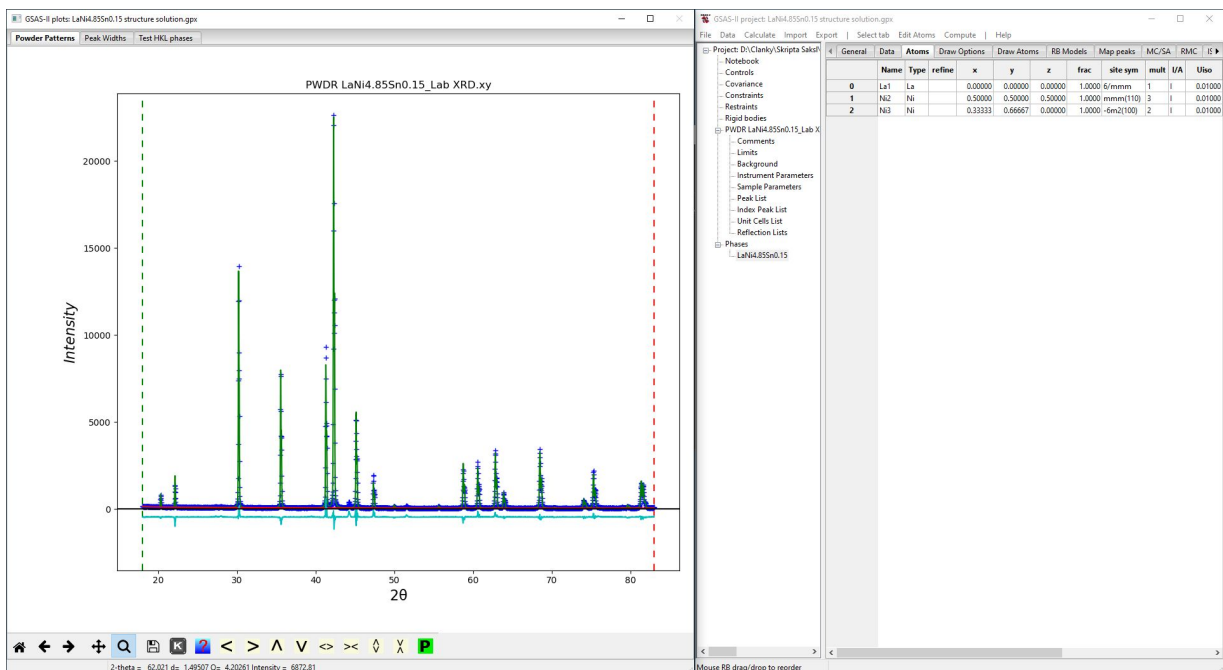
- Stále nám chýbajú ešte 2 atómy Ni, resp. Ni/Sn. Na novozískanej mape vidíme ešte ďalšie maximá. Na to najbližšie k počiatku súradnicových osí sa nastavíme farebným krížom (postup vid' v predchádzajúcich častiach tejto kapitoly) a v záložke **Atoms** zvolíme **Edit Atoms/Append view point**.
- Tento atóm bude tiež Ni a jeho graficky odčítané koordináty sú veľmi blízke  $1/3$ ,  $2/3$  a 0. Upravíme ich na tieto presné hodnoty. Lokálna symetria vzniknutej  $2c$  špeciálnej polohy je  $-6m2$ , ktorá prispieva 2 atómami do skoro kompletného modelu tejto kryštalickej fázy<sup>11</sup>.

Vykonáme teraz prvé Rietveldove spresnenie nášho skoro kompletného modelu.

- V záložke **General** odznačíme **Do Pawley refinement!**
- V **Instrument parameters** odznačíme všetky voľné parametre.
- V **Sample Parameters** uvoľníme **Histogram scale factor**: a **Sample displacement**.
- Vykonáme Rietveldovo spresnenie, miera zhody modelu s experimentálnymi dátami, vyjadrená  $R_{wp} = 11$  je už teraz veľmi dobrá, vid' Obr.87.

<sup>11</sup> Skoro kompletný model je preto, lebo sme ešte neurčili polohu, v ktorej sú zdieľané atómy Ni s Sn.



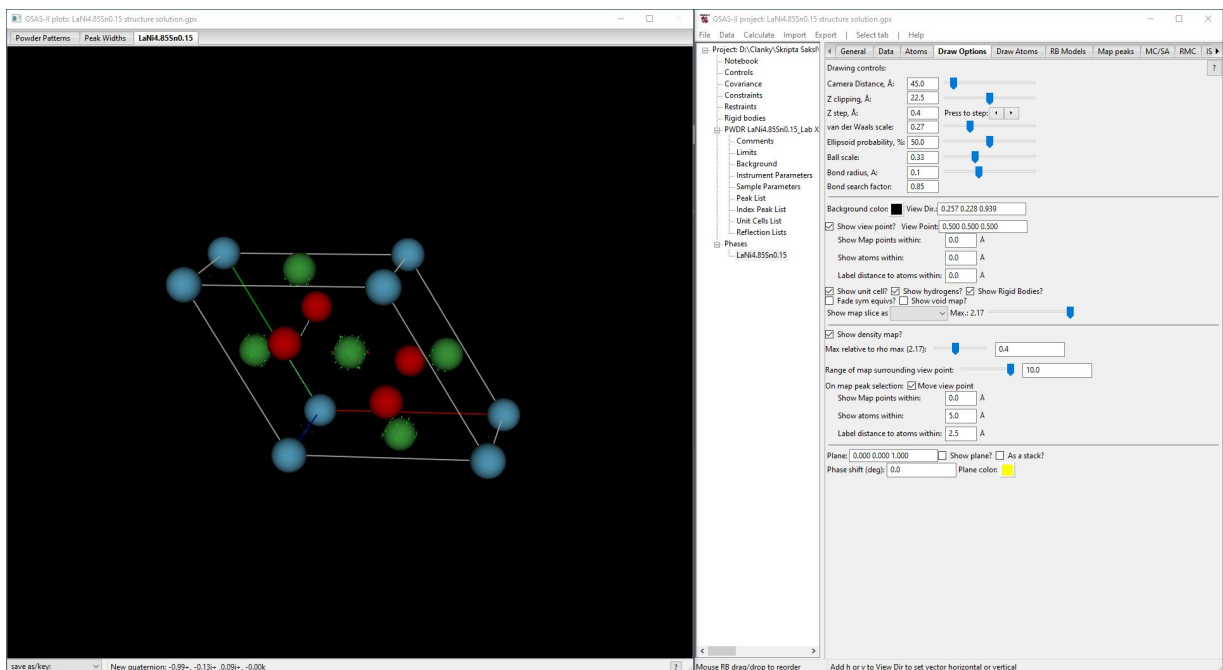


Obr. 87: Porovnanie modelu s experimentálnymi dátami.

Našou poslednou úlohou je určiť polohu, ktorá je zdieľaná atómami Ni aj Sn.

- V záložke **General** zmeníme typ Furierovej mapy na **delt-F** a vypočítame novú rozdielovú mapu **Compute/Fourier map**.
- V záložke **Draw Atoms** zmeníme farbu jednej z pozícií Ni (ja som zmenil farbu Ni1 zo zelenej na červenú) a rozdistribuuje všetky 3 atómy asymetrickej časti do celého objemu základnej bunky, označením všetkých atómov a voľbou **Edit Figure/Fill unit cell**.
- V záložke **Draw Options** zmeníme **Max relative to rho max** z 1 na ~ 0.2. Zároveň zmenšíme polomer atómov posunutím tiahla **van der Waals scale** na nižšiu hodnotu a to až dotedy, kým sa spoza niektorých z atómov nezačne zobrazovať elektrónová hustota, vid'. Obr.88.

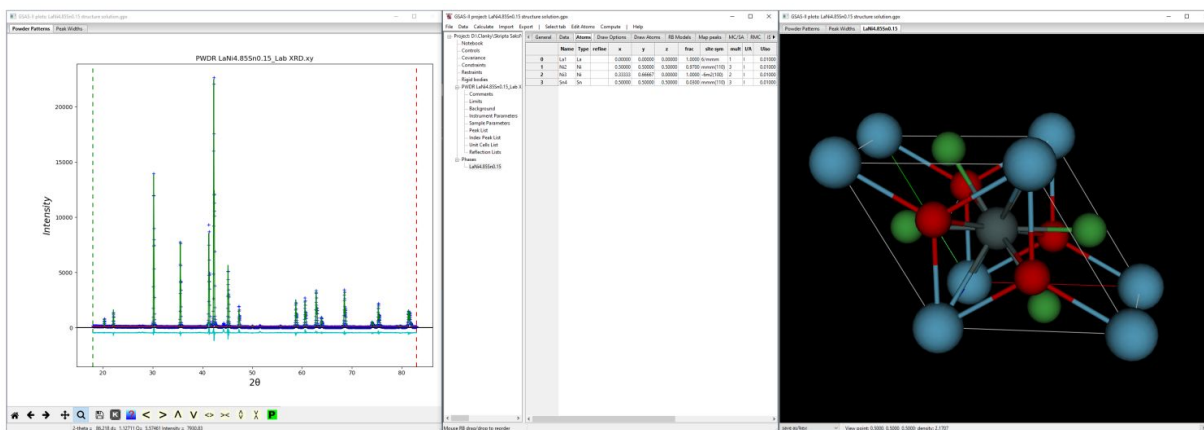




Obr. 88: Zobrazenie atómov spolu s rozdielovou elektrónovou hustotou.

- Nakoľko Sn má výrazne vyšší počet elektrónov 50 ako Ni 28, tak na tých pozíciách, ktoré sú zdieľané, bude vyššia akumulácia náboja. Z obrázku je zrejmé, že to je v okolí zelených atómov (Ni<sub>2</sub>), s pozíciami  $1/2, 1/2, 1/2$ .
- Do záložky **Atoms** pridáme preto ešte jeden atóm voľbou **Edit Atoms/Append atom**, ktorého "Type" bude Sn, s koordinátami  $1/2, 1/2, 1/2$ . Zároveň u neho v stĺpci **frac** zmeníme hodnotu stechiometrického podielu z 1 na 0.03 (0.15/5) a pri atóme Ni<sub>2</sub> tak isto z 1 na 0.97 (4.85/5), vid' Obr.89.
- Po Rietveldovskom spresnení teraz už kompletného modelu dostávame zlepšenú mieru zhody  $R_{wp} \sim 10.4\%$ . Pripomínam, že difrakčné dáta z LaNi<sub>4.85</sub>Sn<sub>0.15</sub> obsahujú aj malý podiel kontaminujúcej fázy, ktorá nedovolí väčšiu mieru zhody.

Výsledok riešenia kryštálovej štruktúry LaNi<sub>4.85</sub>Sn<sub>0.15</sub>, je zobrazený na Obr.89.



**Obr. 89:** Výsledok riešenia a spresňovania štruktúry  $\text{LaNi}_{4.85}\text{Sn}_{0.15}$ .

Tento príklad dokazuje robustnosť použitých postupov a algoritmov, ktoré dokážu vyriešiť a spresniť štruktúry a to aj zo skutočne veľmi limitovaného reciprokeho priestoru (len 23 reflexií).

Samotná rekonštrukcia by bola ale ďaleko jednoduchšia a priamočiarejšia, pokiaľ by sme mali dáta, ktoré sú bežne dostupné pre väčšinu difraktometrov do  $2\theta \sim 150^\circ$ ,  $d=0.8\text{\AA}$ . Pri tejto fáze by sme mali k dispozícii na miesto 23 reflexií až 56. Preto je veľmi dôležité vykonávať kvalitné meranie do čo najväčších difrakčných / rozptylových uhlov.

## 2.5. Tetragonálny kryštálový systém – CeRhGe<sub>3</sub>

Na tomto príklade ukážem, ako je možné z kvalitných dát s vysokým rozlíšením priameho priestoru zostrojiť model, ktorého priestorová grupa nebola vopred presne stanovená.

Zliatina CeRhGe<sub>3</sub> kryštalizuje v tetragonálnej mriežke, ktorej parametre sú  $a=4.39665\text{Å}$  a  $c=10.02522\text{Å}$ . Priestorová grupa nebola jednoznačne identifikovaná, ale je jednou z týchto:  $I4/mmm$  (139),  $I-4m2$  (121),  $I-42m$  (119),  $I4mm$  (107),  $I422$  (97),  $I4/m$  (87),  $I-4$  (82), alebo  $I4$  (79).

**Meranie:** Röntgenovo difrakčný záznam pochádza z monografie [1] a bol získaný použitím práškového difraktometra Rigaku TTRAX, vybaveného Mo rotačnou anódou. Hustota tejto zliatiny bola nameraná  $\rho=7.79\text{ g/cm}^3$ . Objem základnej bunky je  $193.8\text{Å}^3$ . Z týchto dát je možné vypočítať, aká bude početnosť molekúl CeRhGe<sub>3</sub> v jednej základnej bunke. Výsledná hodnota je 2, pričom podrobný postup výpočtu uvádzam v poznámke pod čiarou<sup>12</sup>.

### Príprava:

- Z priečinka *.../Cvičenia/2. Kapitola/5. CeRhGe3/data* vyberte GSAS súbor *CeRhGe3.gpx*.
- Po nastavení kurzora k hornému limitu záznamu (červená čiarkovaná čiara) odčítame, že rozsah  $2\theta = 46^\circ$ , čo pri použití žiarení Mo lampy zodpovedá  $d \sim 0.9\text{Å}$ . To by malo stačiť k riešeniu štruktúry s vysokým rozlíšením.
- Vo výbere **Unit Cells List** si vyberieme zo všetkých možností tú priestorovú grupu s najnižšou mierou symetrie  $I4$  (79) a vytvoríme z nej fázu voľbou **Make new phase**, ktorú nazveme CeRhGe3.

<sup>12</sup> Najskôr si vypočítame mólovú hmotnosť zliatiny podľa vzorca  $M_{zliatiny} = \sum_{i=1}^n c_i M_i$ , kde  $n$  je počet prvkov v zliatine,  $i$  je poradové číslo prvku,  $c_i$  koncentrácia prvku v zliatine a  $M_i$  je mólová hmotnosť prvku (tento posledný údaj je bežne dostupný v chemických tabuľkách alebo na internete). Pre zliatinu CeRhGe<sub>3</sub> mólová hmotnosť  $M_{CeRhGe_3}$  sa vypočíta takto:  $0.2 \cdot 140.13 + 0.2 \cdot 102.91 + 0.6 \cdot 72.59 = 92.162\text{ g/mol}$ . To znamená, že jeden mól zliatiny, ktorý reprezentuje  $6.022 \cdot 10^{23}$  atómov váži 92.162 gramov.

Ak delíme nameranú hustotu touto mólovou hmotnosťou  $\rho_{CeRhGe_3}/M_{CeRhGe_3} = 0.0845\text{ mol/cm}^3$  dostaneme, že jeden  $\text{cm}^3$  zliatiny obsahuje 0.0845 mólu zliatiny.

Ak podelíme Avogadrovu konštantu konštantou prevodu z  $\text{cm}^3$  na  $\text{Å}^3$   $6.022 \cdot 10^{23}/10^{24}$ , dostaneme stredný počet atómov v jednom  $\text{Å}^3$  0.6022.

Výsledok súčinu  $0.0845 \cdot 0.6022 = 0.05089$  je počet atómov tejto zliatiny v jednom  $\text{Å}^3$ .

Vieme, že naša základná bunka má objem  $193.8\text{Å}^3$ . Výsledok súčinu  $0.05089 \cdot 193.8 = 9.862$  zaokrúhlene 10, čo je počet atómov v jednej základnej bunke.

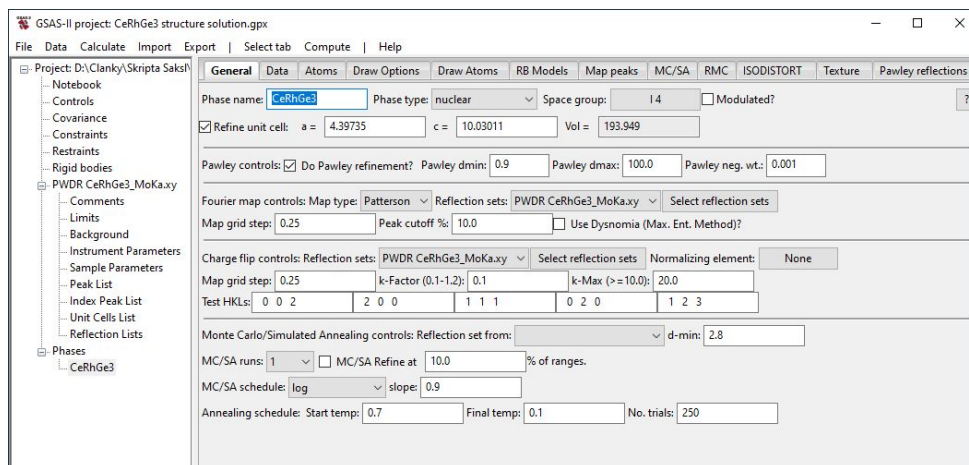
Na konci už stačí iba podeliť tento celkový počet atómov počtom atómov v jednej molekule CeRhGe<sub>3</sub>, čo je 5 a dostaneme 1.972, čo je hodnota veľmi blízka 2.

Výsledok: počet molekúl CeRhGe<sub>3</sub> v jednej základnej bunke je 2.

- V záložke **General** tejto fázy skontrolujeme, že zvolená priestorová grupa je I4.
- V nasledujúcom kroku je potrebné v **Instrumental Parameters** a **Sample Parameters** odznačiť (constrain) všetky voľné parametre, vrátane **Histogram scale factor**:
- V záložke **General** zaškrtneme (uvoľníme) **Pawley controls**., nastavíme dolný limit **Pawley dmin**: na 0.9Å a **Pawley neg. wt.**: nastavíme na 0.001.
- V záložke **Data** výberom **Edit Phase/Add powder histograms**, priradíme k CeRhGe3 fáze zodpovedajúci histogram zaškrtnutím 0) *PWDR CeRhGe3\_MoK.xy*.
- V záložke **Pawley reflections** vytvorte zoznam reflexií voľbou **Operation/Pawley create**. Touto operáciou bolo indexovaných celkovo 78 reflexií.
- Uvoľnite parameter extrakcie intenzít tým, že kliknete na stĺpec **refine** a stlačíte klávesu "y".
- Extrahujte intenzity voľbou **Calculate/Refine**, alebo klávesovou skratkou **Ctrl R**. Miera zhody vyjadrená parametrom  $R_{wp}$  je ~ 42%.
- Uvoľnite mriežkový parameter, **Ctrl R**,  $R_{wp}$  ~ 8.3%.
- V **Sample Parameters** uvoľnite **Sample displacement(μm)**, **Ctrl R**,  $R_{wp}$  ~ 8.2%.
- V **Instrument Parameters** uvoľníme parametre **U, V, W, X, Y** a niekoľkonásobne vykonáme extrakciu  $R_{wp}$  ~ 8%.
- V **Instrument Parameters** uvoľnite ešte parameter **SH/L**, ktorý popisuje asymetriu difrakčných maxím a niekoľkokrát vykonajte extrakciu intenzít  $R_{wp}$  ~ 7.7%.

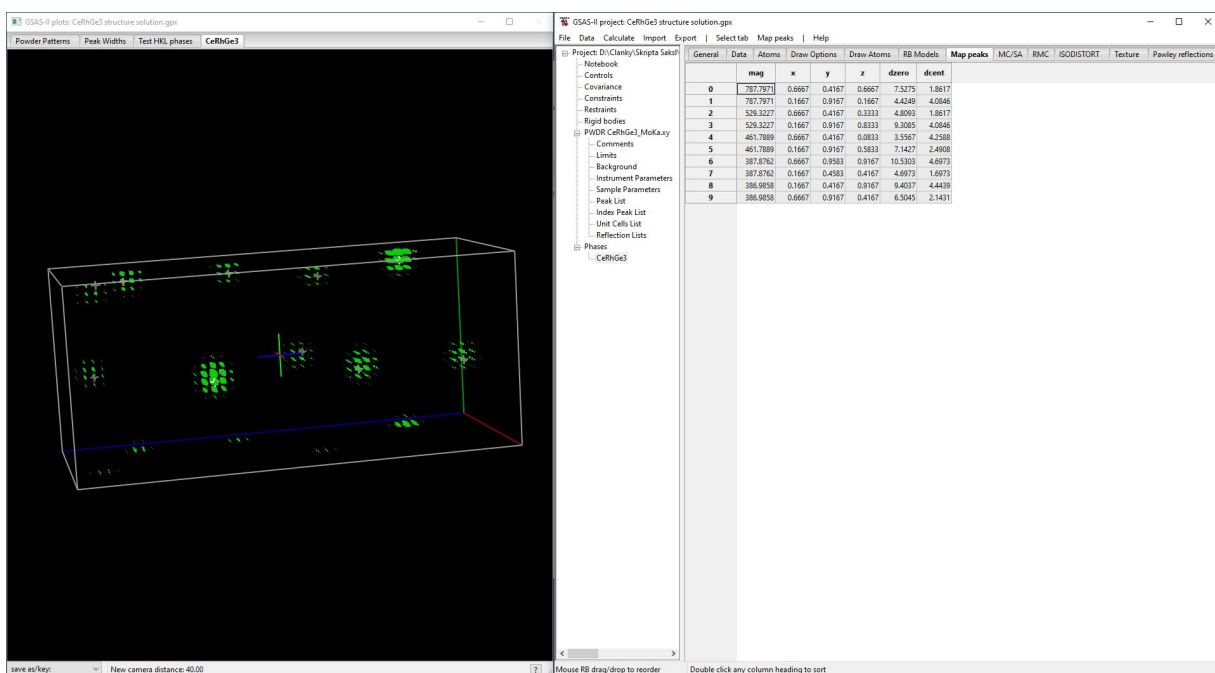
### Riešenie kryštálovej štruktúry:

- V záložke **General** a v časti **Fourier map controls** priradte extrahované intenzity výpočtu kliknutím na **Select reflection sets** a výberom *PWDR CeRhGe3\_MoK.xy*. Nastavte rozlíšenie Pattersonovej mapy elektrónovej hustoty **Map grid step**: na 0.25Å a citlivosť zobrazenia **Peak cutoff %**: na 10%.
- V časti **Charge flip controls**: znova vložte extrahované intenzity kliknutím na **Select reflection sets** výberom *PWDR CeRhGe3\_MoK.xy* a stlačením **OK**. Rozlíšenie **Map grid step**: upravte na tú istú hodnotu 0.25, ako pri Fourierovej mape. Prednastavené parametre **k-Factor** a **k-Max** ponecháme.
- Po tom všetkom nastavení by záložka **General** fázy CeRhGe3 mala vyzeráť tak, ako na obrázku 90.



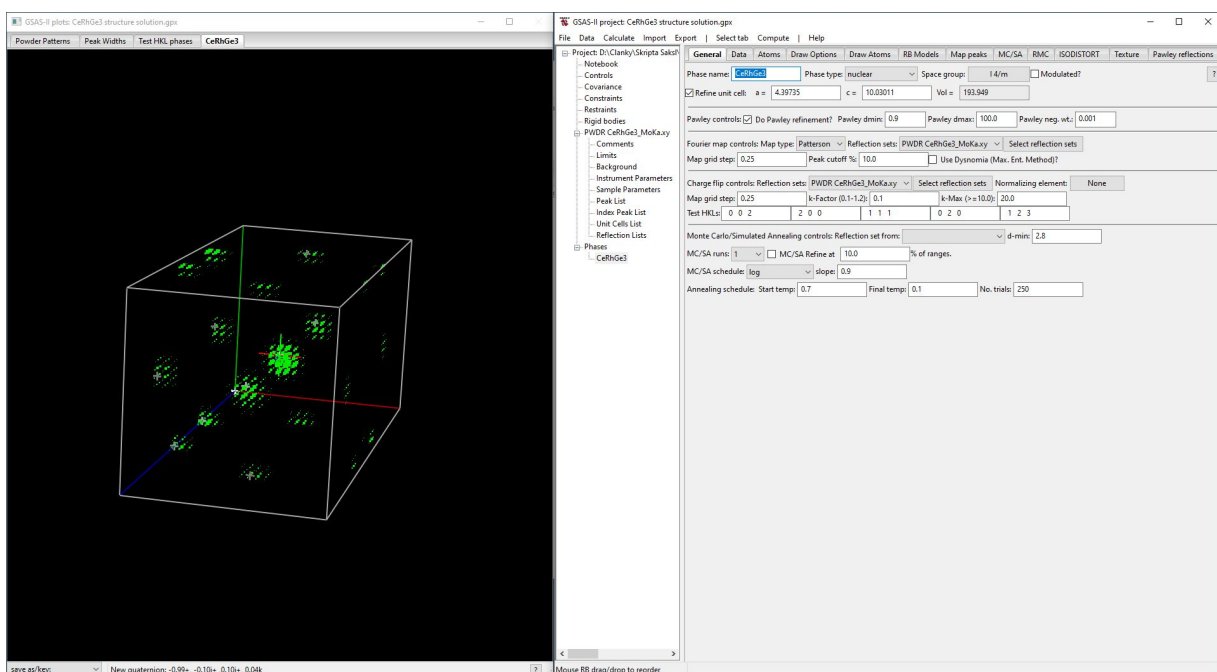
Obr. 90: Záložka General fázy  $CeRhGe_3$  pred riešením metódou Charge flipping.

- Na hornej lište v časti **Compute** zvolíte **Charge flipping**, čím sa spustí algoritmus rekonštrukcie fázy, kde miera zhody by po krátkej chvíli mala konvergovať *Residual Rcf* k ~ 28.
- V záložke **Draw Options** zmeňte hodnotu **Max relative to rho max** z 1 na ~ 0.2.
- Jedno z mojich riešení je zobrazené na Obr. 91, pričom tie najsilnejšie maximá zodpovedajú polohám atómov Ce.



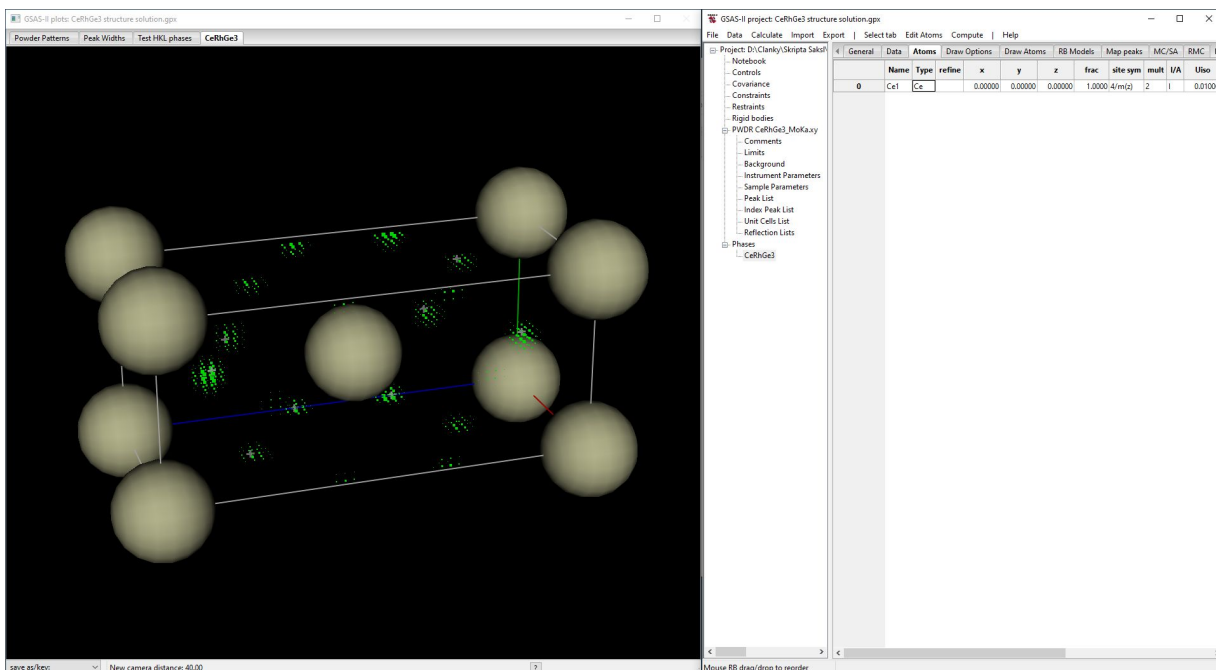
Obr. 91: Elektrónová hustota  $CeRhGe_3$ .

- Ako bolo uvedené, počet molekúl  $\text{CeRhGe}_3$  v jednej základnej bunke je 2 a to znamená, že počet Ce atómov bude tiež 2. Ak posunieme celú mapu do miesta, kde Ce atómy budú mať koordináty 0,0,0, potom počet Ce atómov v tejto objemovo centrovanej mriežke bude 2. Urobme to podobne ako v predchádzajúcom príklade, označením všetkých maxim elektrónovej mapy a voľbou **Map peaks/Roll charge flip map**, pričom vo vyskakovacom okne nastavíme negatívne hodnoty koordinátov jedného z vrcholov s najvyššou magnitúdou.
- Keď to tak urobíme, môžeme si všimnúť jednu zaujímavú skutočnosť. Otáčaním mapy sa zdá, akoby boli všetky lokálne maximá elektrónovej hustoty symetrické voči stredu. To nasvedčuje tomu, že naša štruktúra je centrosymetrická, vid' Obr. 92 vľavo.



**Obr. 92:** Zdanlivo centrosymetrické rozloženie náboja v objeme základnej bunky  $\text{CeRhGe}_3$ .

- Do pozície 0,0,0 vložíme atóm Ce a rozdistribuuujeme ho v celom objeme základnej bunky, vid' Obr 93 vľavo.



**Obr. 93:** Atómy Ce v objeme základnej bunky viditeľné aj s ďalšími maximami elektrónovej hustoty.

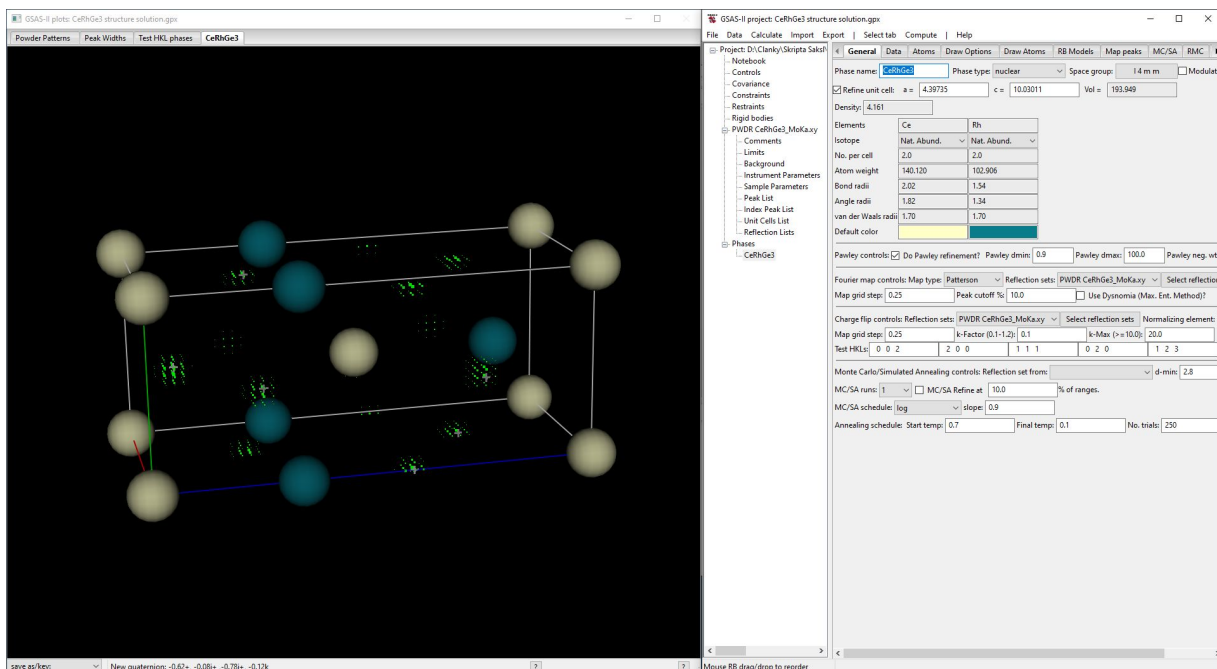
- Z pôvodného počtu 8 možných priestorových grúp sú centrosymetrické iba dve:  $I4/mmm$  (139),  $I4/m$  (87).
- Pri bližšej analýze týchto dvoch priestorových grúp však zistíme, že ďalší atóm s početnosťou 2 sa musí nachádzať v špeciálnej polohe  $2b$ , teda na pozícii  $0,0,1/2$ , avšak na tejto pozícii sa žiadna elektrónová hustota nenachádza, a preto hoci sa na prvý pohľad zdalo, že rozmiestnenie nábojov v objeme základnej bunky je centrosymetrické, v skutočnosti to tak nie je.
- Pristúpime teda k dohľadaniu ďalších vrcholov lokálnych elektrónových hustôt označením všetkých vrcholov a výberom **Map peaks/Unique peaks/origin**. Po tejto operácii nám okrem pozície Ce identifikovalo ešte ďalšie 3 maximá, vid' Obr.93 vpravo.
- Druhé najsilnejšie, ktoré by mohlo zodpovedať atómu Rh, sa nachádza v špeciálnej pozícii  $0,0,1/3$ .
- Dôkladným štúdiom zostávajúcich 6 nie-centrosymetrických priestorových grúp v *International Tables for Crystallography Volume A: Space-group symmetry* [11]<sup>13</sup> bolo zistené, že iba dve priestorové grupy  $I4mm$  (107) a  $I4$  (79) majú špeciálnu

<sup>13</sup> <https://www.lpl.arizona.edu/PMRG/sites/lpl.arizona.edu/PMRG/files/ITC-Vol.A%20%282005%29%28ISBN%200792365909%29.pdf>



pozíciu  $2a$ :  $0,0,z$ . Táto pozícia vyhotovuje ako atómom Ce, tak aj tomuto vrcholu s druhou najvyššou magnitúdou.

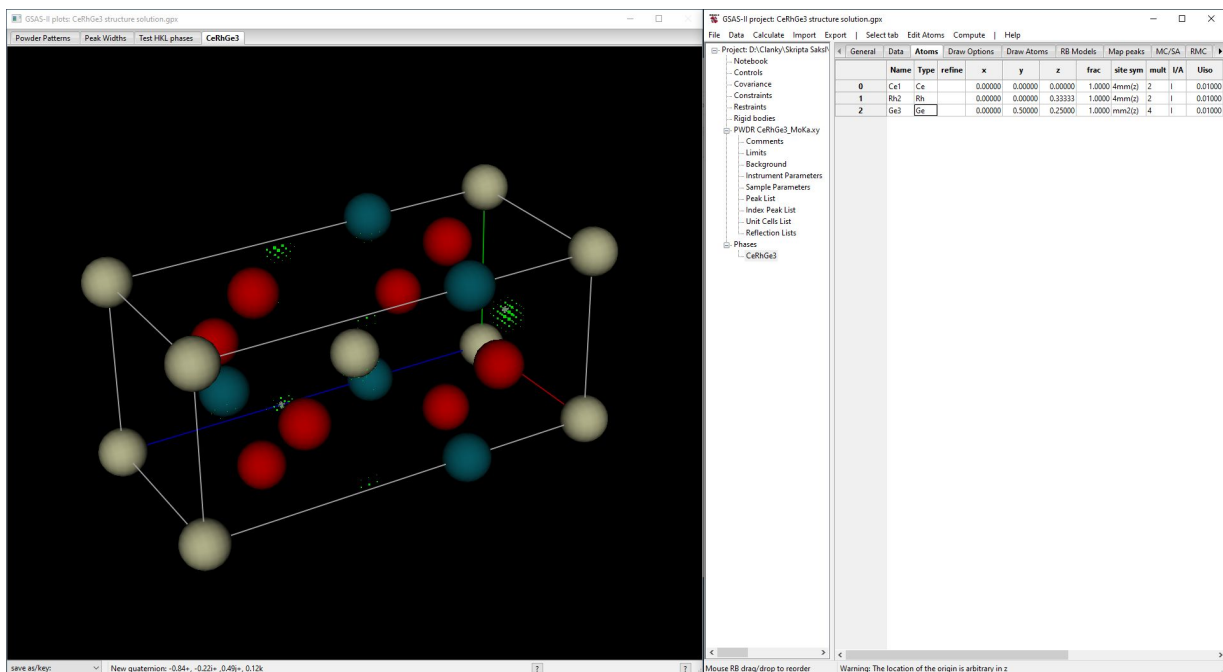
- Pre ďalšiu analýzu si vyberieme priestorovú grupu s vyššou mierou symetrie zmenou **Space group**, z pôvodnej  $I4$  na  $I4mm$ . Základná bunka s oboma atómami potom vyzerá tak, ako na Obr. 94.



**Obr. 94:** Atómy Ce a Rh v objeme základnej bunky viditeľné s maximami náboja zodpovedajúcim polohám Ge atómov.

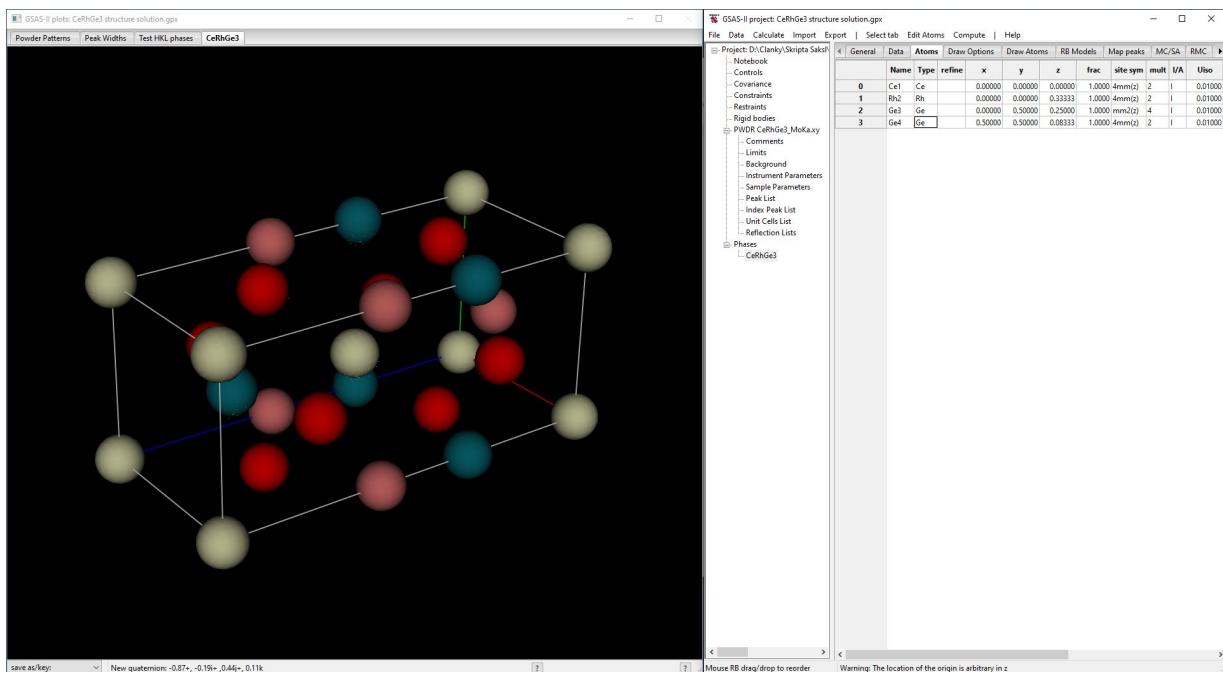
- Touto vylučovacou metódou bolo potvrdené, že zostávajúce maximá lokálneho náboja patria atómom Ge, ktorých v základnej bunke musí byť 6. Je dôležité poznamenať, že ani jedna z predvybraných priestorových grúp nemá špeciálnu pozíciu s početnosťou 3. Celkový počet atómov 6 je však možné vyskladať z dvoch pozícií a to  $2a$  a  $4b$ , čo je aj náš prípad.
- Poloha  $4b$  má koordináty  $0, \frac{1}{2}$ , čo v našom zozname maxim elektrónovej hustoty je tá 4. v poradí. Na túto pozíciu umiestnime atóm Ge, vid' Obr. 95.





**Obr. 95:** Atómy Ce, Rh a Ge v objeme základnej bunky, viditeľné so zostávajúcimi hustotami od druhej pozície atómov Ge.

- Posledná špeciálna pozícia  $1/2, 1/2, z$  je len posunutá  $2a$   $0, 0, z$ . Na toto miesto vložíme posledný atóm Ge a náš štruktúrny model je hotový, vid' Obr. 96.

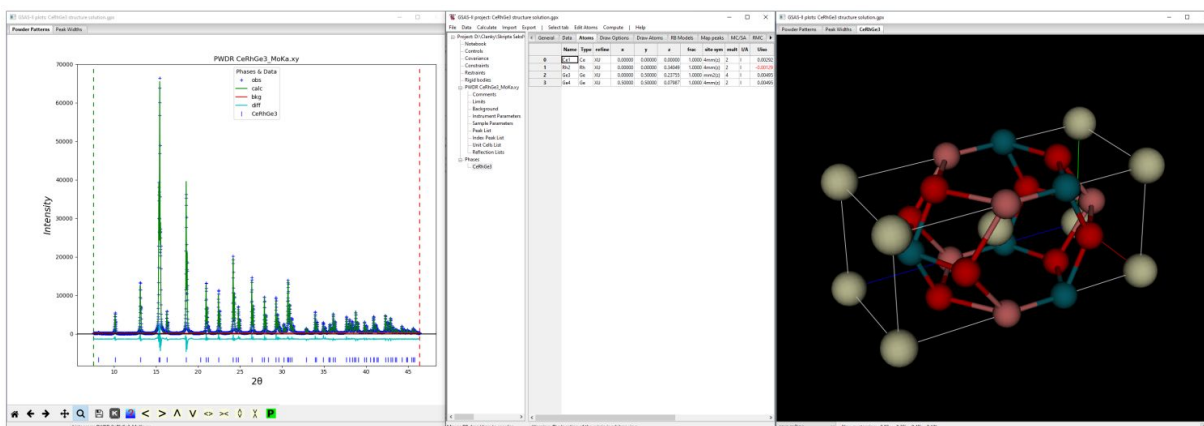


**Obr. 96:** Kompletný štruktúrny model  $CeRhGe_3$ .

Zostáva nám urobiť už iba jeho spresnenie Rietveldovou metódou.

- V záložke **General** odznačíme **Do Pawley refinement!**
- V **Instrument parameters** odznačíme všetky voľné parametre.
- V **Sample Parameters** uvoľníme **Histogram scale factor**: aj **Sample displacement**.
- Vykonáme Rietveldove spresnenie už s kompletným modelom,  $R_{wp} \sim 19.5\%$ .
- Uvoľníme polohy všetkých atómov v modeli,  $R_{wp} \sim 11.3\%$ .
- Uvoľníme **microstrains** a **Background**,  $R_{wp} \sim 10.9\%$ .
- Zadáme obmedzujúcu podmienku pre izotropické teplotné parametre, ktorú nastavíme rovnakú pre všetky Ge atómy<sup>14</sup> a s polohou atómov dáme spresňovať aj teplotné parametre všetkých atómov,  $R_{wp} \sim 8.9\%$ .

Výsledok Rietveldoveho spresnenia je zobrazený na Obr.97.



Obr. 97: Výsledok riešenia a spresňovania atómovej štruktúry CeRhGe<sub>3</sub>.

Na záver tejto časti by som chcel ešte poznamenať, že model s priestorovou grupou s nižšou symetriou I4 (79) bol tiež testovaný a vykazoval rovnakú mieru zhody s nameranými dátami. Pokiaľ máme možnosť výberu medzi dvoma priestorovými grupami s rovnakou mierou zhody, vždy vyberieme tú s vyššou mierou symetrie. Na tomto príklade som jasne demonštroval, že pokiaľ máme kvalitné dáta s rozlíšením v priamom priestore < 1Å, môžeme zrekonštruovať elektrónovú mapu aj metódou analýzy priameho priestoru a určiť správnu priestorovú grupu, ako aj celý model atómovej štruktúry.

<sup>14</sup> Postup vid' moje skriptá [2], kapitola 3e

---

## 2.6. Ortorombický kryštálový systém $\alpha$ -Síra

Na tomto príklade si ukážeme iný spôsob extrakcie intenzít ako Pawleyho metódou, ktorú sme doteraz používali [12]. Pri extrakcii intenzít Pawleyho spôsobom sú intenzity jednotlivých reflexií premennými v procese spresňovania voči experimentálnym dátam. V prípade síry však táto metóda zlyháva z dôvodu veľkého počtu prekryvajúcich sa reflexií veľkej ( $\sim 3300\text{\AA}^3$ ), ortorombickej základnej bunky. Na miesto Pawleyho spôsobu použijeme iný postup známy ako Le Bailov extrakčný algoritmus [13]. Ten je založený na princípe, že každý bod záznamu je tvorený jednou, alebo viacerými reflexiami, ktorých intenzita sa dá odhadnúť zo štruktúrneho faktora  $F_{calc}^2$  kryštálového modelu o známej priestorovej grupe a mriežkových parametrov. To vďaka tomu, že známa priestorová grupa má známy parameter multiplicity jednotlivých reflexií.

Riešenie kryštálovej štruktúry síry z práškového difrakčného záznamu, meraného konvenčným laboratórnym difraktometrom s polychromatickým žiarením, nie je vôbec triviálne predovšetkým z dôvodu už zmieneného veľkého počtu prekryvajúcich sa reflexií. Prevediem vás týmto náročným postupom krok po kroku a verím, že tento príklad bude vzorom analýzy vašich reálnych materiálov.

Z predchádzajúcej kapitoly vieme, že síra kryštalizuje do plošne centrovanej ortorombickej kryštálovej sústavy o priestorovej grupe Fddd, ktorej parametre sú  $a=10.4635\text{\AA}$ ,  $b=12.85589\text{\AA}$  a  $c=24.49071\text{\AA}$ . Objem základnej bunky je  $3294.4\text{\AA}^3$  a hustota je  $2.07\text{ g/cm}^3$ . Počet atómov v základnej bunke je až 128.

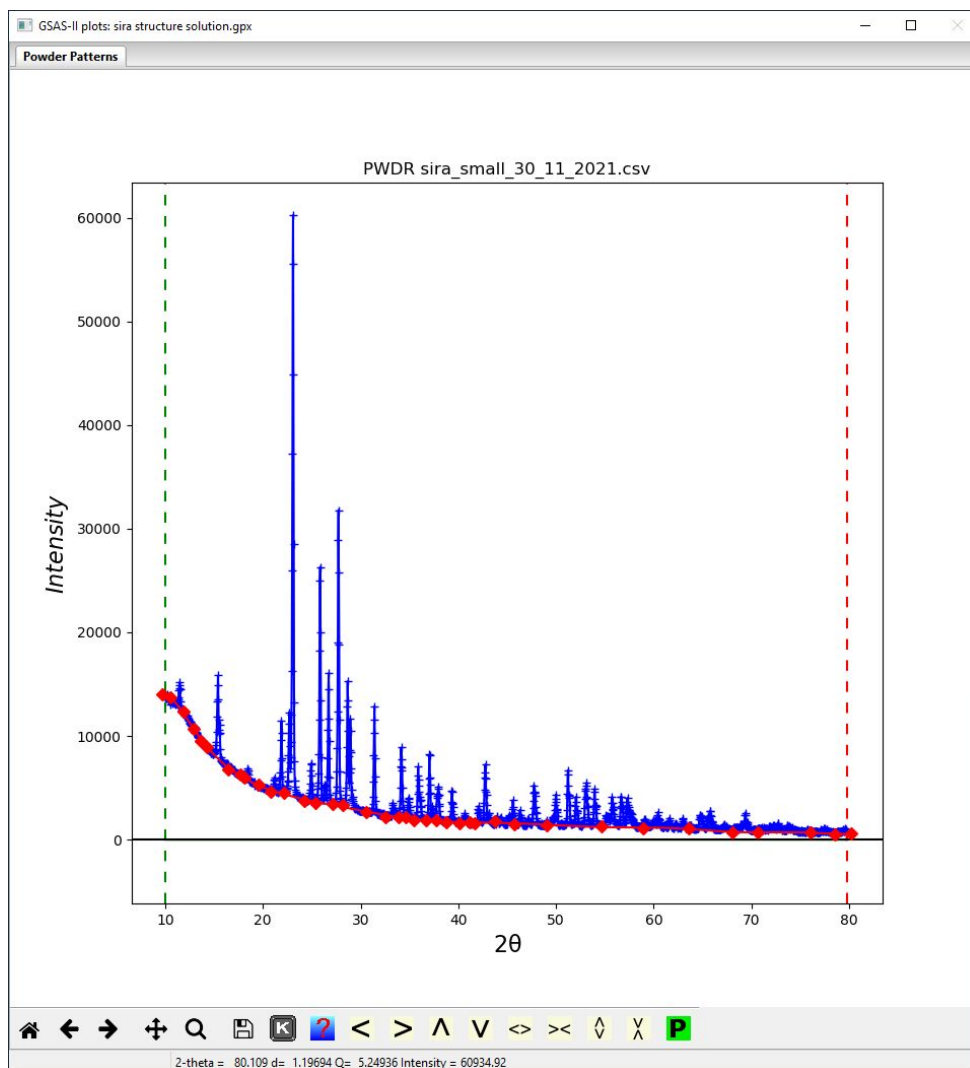
**Meranie:** Röntgenový difrakčný záznam bol nameraný na difraktometri Philips X'Pert Pro, s použitím rtg. žiarenia Cu lampy.

### Príprava:

- Z priečinka .../Cvičenia/2. Kapitola/6. Síra/data vyberte GSAS súbor *sira.gpx*.
- Po zmene **Limits** na maximálny rozsah a nastavení kurzora k hornému limitu záznamu (červená čiarkovaná čiara) odčítame, že rozsah je  $2\theta=80^\circ$ , čo pri použitom žiarení Cu lampy zodpovedá  $d\sim 1.2\text{\AA}$ . Nasledujúcou analýzou preveríme, či to bude stačiť k riešeniu tak komplikovanej štruktúry.
- Vo výbere **Unit Cells List** vytvoríme z najlepšieho kandidáta fázu voľbou **Make new phase**, ktorú nazveme Síra.
- V nasledujúcom kroku je potrebné v **Instrumental Parameters** a **Sample Parameters** odznačiť (constrain) všetky voľné parametre, vrátane **Histogram scale factor**.

Čitateľ si môže vyskúšať extrakciu intenzít Pawleyho spôsobom, ale ako zistí, ten z dôvodu veľkého počtu prekryvajúcich sa reflexií nebude konvergovať k lepšej zhode ako  $R_{wp} \sim 8$ . Pristúpime preto k extrakcii intenzít Le Bailovým spôsobom.

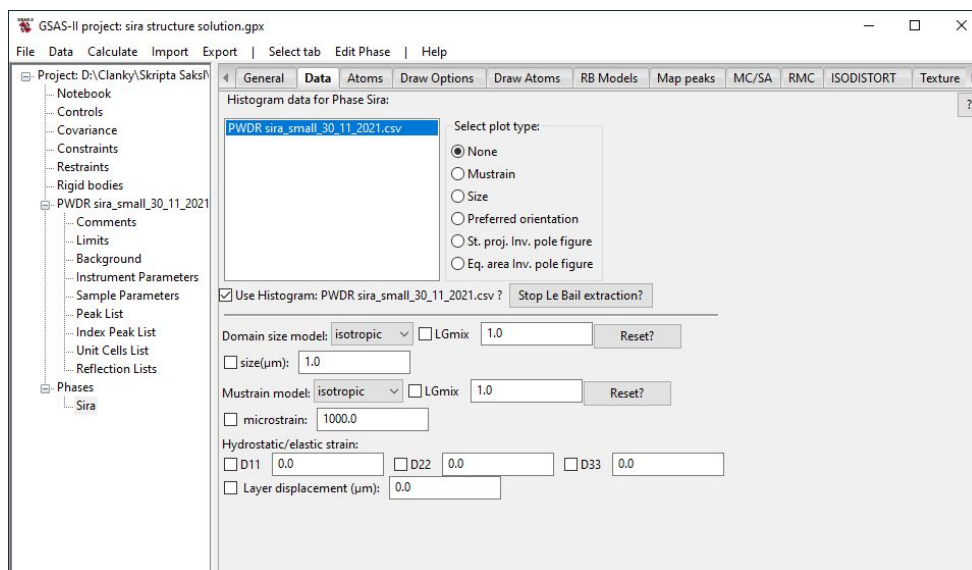
- Manuálne pridajte pevné body funkcii pozadia tak, aby vystihla tvar pozadia až k  $2\theta$   $80^\circ$  a preložte tými bodmi krivku o 15 koeficientoch, vid' Obr.30. Detailný postup tejto operácie je opísaný v mojich predošlých skriptách [2] v kapitole 3c. Pre nasledujúce kroky odznačte spresňovanie parametrov pozadia.



**Obr. 98:** Manuálny výber bodov/uzlov modelu pozadia, ktorými bol preložený Chebyshev polynóm o 15 koeficientoch.

- V záložke **Data** výberom **Edit Phase/Add powder histograms**, priradte k fáze Sira zodpovedajúci záznam 0) *PWDR sira\_small\_30\_11\_2021.csv*.

- V tej istej záložke stlačte tlačidlo **Start Le Bail extraction?**. Po tomto stlačení sa tvar záložky **Data** zmení a prestaví do módu extrakcie intenzít. Záložka by mala vyzeráť tak, ako na obrázku 99.



**Obr. 99:** Záložka Data pripravená na extrakciu intenzít reflexií La Bailovým algoritmom.

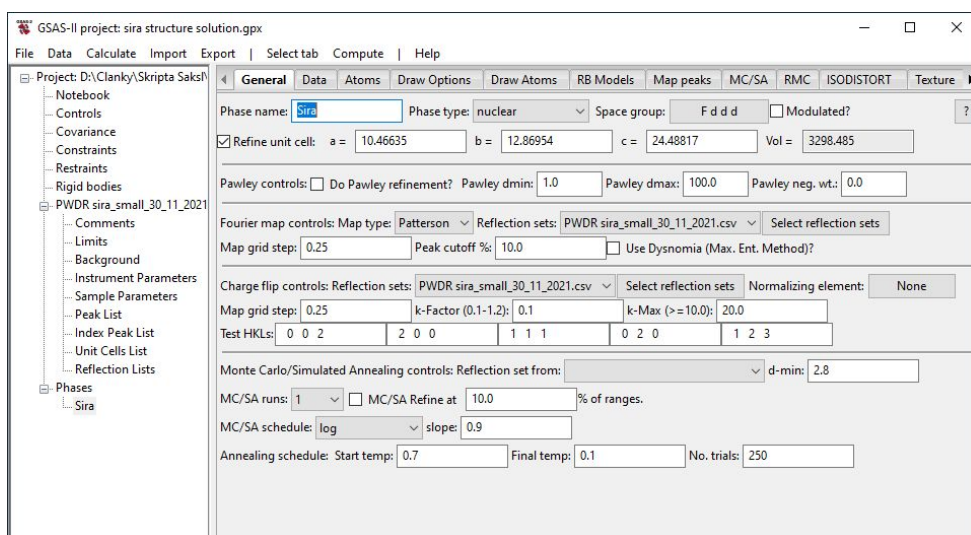
- Vykonáme prvú extrakciu intenzít Le Bailovým spôsobom voľbou **Calculate/Refine**, alebo klávesovou skratkou **Ctrl R**. Vo vyskakujúcom okne potvrdíte, aby algoritmus vykonal aj tzv. nultú iteráciu. Miera zhody na konci 1. iterácie je  $R_{wp} \sim 9.3\%$ .
- Uvoľnite mriežkový parameter, **Ctrl R**,  $R_{wp} \sim 7\%$ .
- V **Sample Parameters** uvoľnite **Sample displacement(μm)**, **Ctrl R**,  $R_{wp} \sim 5.9\%$ .
- V záložke **Data** uvoľnite parametre **size** aj **microstrains**,  $R_{wp} \sim 4.8\%$ .
- V **Instrument Parameters** uvoľníme parametre **U, V, W** a niekoľkonásobne vykonáme extrakciu,  $R_{wp} \sim 3.7\%$ .
- V **Instrument Parameters** uvoľníte ešte parameter **SH/L**, ktorý definuje asymetriu difrakčných maxím a znova niekoľkokrát vykonajte extrakciu intenzít  $R_{wp} \sim 3.3\%$ .
- Vymažeme všetky pevné body/uzly pozadia a dovoľte spresnovať 15 koeficientov polynómu pozadia. **Je dôležité uvoľniť koeficienty pozadia až v poslednom kroku!** Niekoľkokrát vykonáme spresnenie,  $R_{wp} \sim 3\%$ .

Tým sme extrahovali intenzity a môžeme prikročiť k výpočtu Pattersonovej mapy elektrónovej hustoty:

- V záložke **General** a v časti **Fourier map controls** priradíte extrahované intenzity výpočtu kliknutím na **Select reflection sets** a výberom **0) PWDR sira\_small\_30\_11\_2021.csv**.

Nastavte rozlíšenie Pattersonovej mapy elektrónovej hustoty **Map grid step**: na 0.25Å a citlivosť zobrazenia **Peak cutoff %**: na 10%.

- V časti **Charge flip controls**: znova vložte extrahované intenzity kliknutím na **Select reflection sets** výberom 0) *PWDR sir\_a\_small\_30\_11\_2021.csv* a stlačením **OK**. Rozlíšenie **Map grid step**: upravte na tú istú hodnotu 0.25, ako pri Fourierovej mape. Prednastavené parametre **k-Factor** a **k-Max** ponecháme.
- Po tom všetkom nastavení by záložka **General** fázy Sira mala vyzeráť tak, ako na obrázku 100.



Obr. 100: Záložka *General* pred rekonštrukciou elektrónovej hustoty.

- Na hornej lište v časti **Compute** zvolte **Charge flipping**, čím sa spustí algoritmus rekonštrukcie fázy, kde miera zhody by po krátkej chvíli mala konvergovať *Residual Rcf* k ~ 28-29. Vtedy je možné algoritmus prerušiť stlačením tlačidla **Cancel**.
- Rekonštrukciou som získal celkovo až 160 maxím. Nakoľko počet atómov v základnej bunke je len 128, znížime prah citlivosti Fourierovej mapy **Peak cutoff %**: na 15. Rekonštrukciou pri zníženej citlivosti som získal očakávaných 128 lokálnych maxím, čím som lokalizoval všetky atómy základnej bunky. Elektrónová mapa je však posunutá, čomu nasvedčuje aj počet jedinečných (unique) vrcholov, ktorých je celkovo až 12, vid' Obr.101.



	mag	x	y	z	dzero	dcent
0	152.5873	0.6042	0.2321	0.0577	7.1350	11.4180
1	151.7001	0.6458	0.0893	0.0577	7.0006	12.1476
2	134.3971	0.2917	0.5536	0.0096	7.7539	12.2235
3	132.6045	0.4583	0.2679	0.0096	5.9119	12.3814
4	132.5019	0.2917	0.2679	0.1827	6.4197	8.6051
5	122.9919	0.5417	0.1250	0.3942	11.3099	5.4942
6	120.2049	0.7917	0.4464	0.1442	10.6835	9.2566
7	105.1164	0.2917	0.3750	0.1346	6.5934	9.3482
8	100.2632	0.0417	0.3036	0.0192	3.9590	12.9610
9	99.4245	0.4583	0.4464	0.1346	8.1782	8.9840
10	93.2286	0.2083	0.0179	0.0192	2.2426	13.6529
11	89.3314	0.2917	0.0536	0.0865	3.7795	11.8431
12	152.7528	0.3542	0.3393	0.3077	9.4641	5.3648
13	152.7528	0.8542	0.8393	0.3077	15.9168	7.4148
14	152.7528	0.8542	0.3393	0.8077	22.1390	8.6477
15	152.7528	0.3542	0.8393	0.8077	22.8372	8.8407
16	152.5873	0.6042	0.7321	0.5577	17.7550	3.4798
17	152.5873	0.1042	0.7321	0.0577	9.5893	11.9745
18	152.5873	0.1042	0.2321	0.5577	14.0212	5.5715
19	151.7001	0.6458	0.5893	0.5577	17.0201	2.3761
20	151.7001	0.1458	0.5893	0.0577	7.8634	11.5048
21	151.7001	0.1458	0.0893	0.5577	13.7888	6.6085
22	149.6433	0.8958	0.9821	0.3077	17.4478	8.8224
23	149.6433	0.3958	0.9821	0.8077	23.8339	9.8209
24	149.6433	0.3958	0.4821	0.3077	10.6031	4.8389
25	149.6433	0.8958	0.4821	0.8077	22.7499	8.6013
26	141.2443	0.9583	0.5536	0.6827	20.7558	6.5955

Obr. 101: 12 jedinečných vrcholov Fourierovej mapy  $\alpha$ -S získaných rekonštrukciou fázy metódou charge flipping.

- Štúdiom priestorovej grupy Fddd (70) zistíme, že táto grupa je centrosymetrická, pričom najmenší počet atómov v jej asymetrickej časti je 4. Tieto atómy sú bez akéhokoľvek obmedzenia pozície, čiže ich koordinaty x,y,z môžu nadobúdať akékoľvek hodnoty v rozsahu od 0 do 1, čo zodpovedá všeobecným Wyckoffovým pozíciám typu 32h. Rozdistribúvaním týchto atómov operáciami symetrie sa vyplní objem základnej bunky  $4 \cdot 32 = 128$  atómov.
- Nakoľko v základnej bunke síry nemáme ťažké atómy (atómy s vysokým atómovým číslom), vďaka ktorým by sme mohli ľahšie posunúť mapu do centrosymetrickej pozície, budeme preto postupovať iným spôsobom.
- Všetky vrcholy Fourierovej mapy zoradíme podľa ich vzdialenosti od začiatku súradnicovej osi. To urobíme kliknutím na stĺpec **dzero**. Stláčaním kláves **L,R,U,D** v grafickom okne sa snažíme získať čo najmenšiu hodnotu **dzero** prvého vrcholu. Touto operáciou posúvame celú mapu čo najbližšie k počiatku súradnicových osí. Tým sme zredukovali počet jedinečných (unique) maxím z 12 na 8, vid' Obr. 102.

GSAS-II project: ss2.gpx

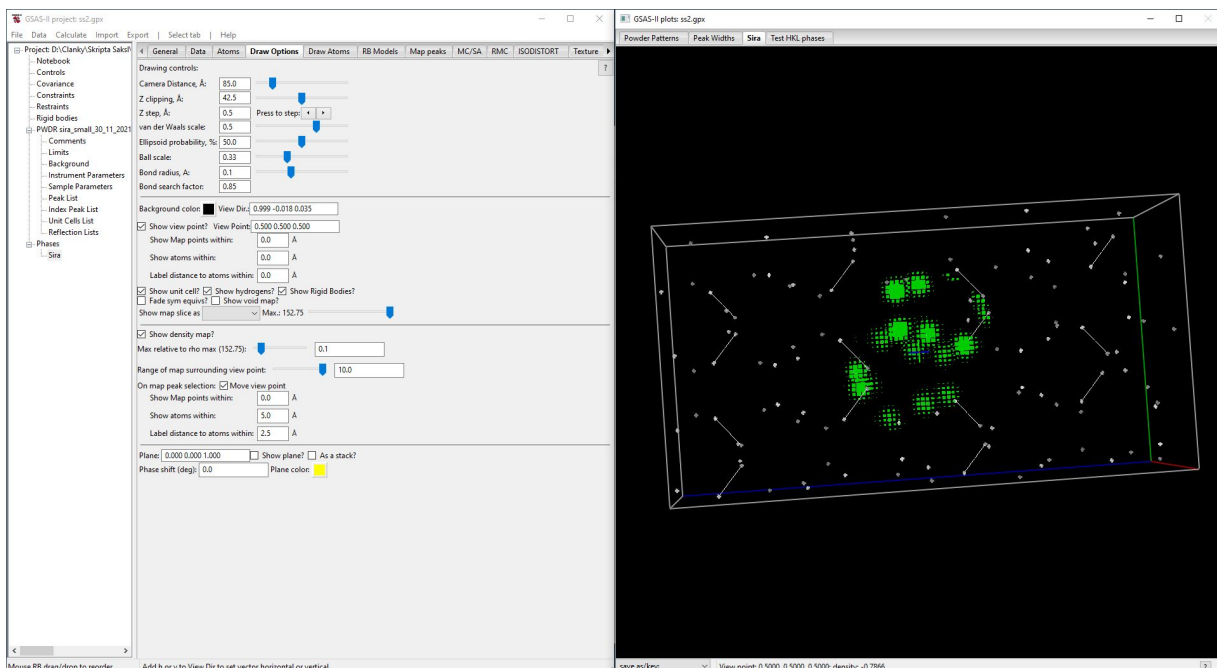
File Data Calculate Import Export | Select tab Map peaks | Help

Project: D:\Clanky\Skrpta Saksl

	mag	x	y	z	dzero	dcent
0	93.2286	0.2083	0.0179	0.0000	2.1926	13.6529
1	89.3314	0.2917	0.0536	0.0673	3.5371	11.8431
2	100.2632	0.0417	0.3036	0.0000	3.9309	12.9610
3	132.5019	0.2917	0.2679	0.1635	6.1010	8.6051
4	105.1164	0.2917	0.3750	0.1154	6.3710	9.3482
5	151.7001	0.6458	0.0893	0.0385	6.9210	12.1476
6	152.5873	0.6042	0.2321	0.0385	7.0568	11.4180
7	99.4245	0.4583	0.4464	0.1154	8.0000	8.9840
8	132.3714	0.0417	0.0179	0.2404	5.9067	9.8059
9	132.3415	0.2083	0.3036	0.2404	7.3934	7.0962
10	151.7001	0.1458	0.5893	0.0385	7.7926	11.5048
11	100.5686	0.4583	0.0536	0.2500	7.8078	8.0700
12	82.8903	0.6042	0.0893	0.1923	7.9675	8.8890
13	83.1607	0.6458	0.2321	0.1923	8.7631	8.0064
14	82.8903	0.1042	0.5893	0.1923	8.9928	8.2690
15	152.7528	0.3542	0.3393	0.2885	9.0937	5.3648
16	100.0089	0.0417	0.1964	0.3654	9.3074	6.8013
17	105.9810	0.2083	0.1250	0.3654	9.3482	6.3710
18	141.2443	0.4583	0.5536	0.1635	9.4753	7.8124
19	152.5873	0.1042	0.7321	0.0385	9.5313	11.9745
20	86.3680	0.5417	0.0000	0.3173	9.6182	7.5903
21	93.2286	0.7083	0.5179	0.0000	9.9688	11.9747
22	86.3680	0.0417	0.5000	0.3173	10.0975	6.2477
23	149.6433	0.3958	0.4821	0.2885	10.2739	4.8389

Obr. 102: Označených 8 jedinečných vrcholov Fourierovej mapy po posunutí k počiatku súradnicových osí.

- V Draw option zmeníme parameter Max relative to rho max z 1 na 0.1. Získame tým elektrónovú mapu len v okolí farebného kríža, ktorý leží v strede inverzie, vid' Obr.103.



Obr. 103: Lokálna elektrónová hustota v okolí stredu inverzie.

- Jej otáčaním vidíme, že blízke elektrónové hustoty reprezentované zelenými oblasťami



sú len mierne vychýlené od stredu. Upravíme preto ich polohy do centrosymetrických, pomocou kláves **L,R,U,D**.

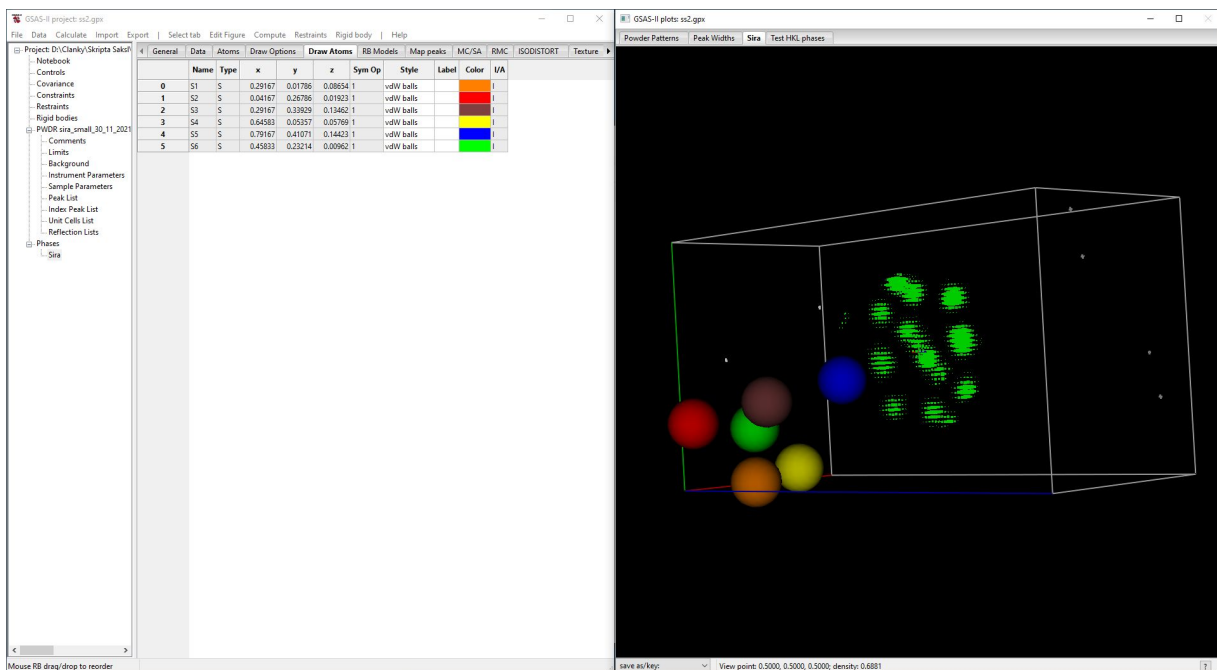
- Po tejto operácii sa počet jedinečných (unique) vrcholov zredukoval na 6, vid' Obr.104.

	mag	x	y	z	dzero	dcent
0	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
1	100.2632	0.0417	0.2679	0.0192	3.5062	12.9610
2	105.1164	0.2917	0.3393	0.1346	6.2648	9.3482
3	151.7001	0.6458	0.0536	0.0577	6.9400	12.1476
4	120.2049	-0.7917	0.4107	-0.1442	10.4435	9.2566
5	132.6045	0.4583	0.2321	0.0096	5.6562	12.3814
6	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
7	151.7001	0.6458	0.0536	0.0577	6.9400	12.1476
8	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
9	151.7001	0.6458	0.0536	0.0577	6.9400	12.1476
10	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
11	151.7001	0.6458	0.0536	0.0577	6.9400	12.1476
12	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
13	151.7001	0.6458	0.0536	0.0577	6.9400	12.1476
14	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
15	151.7001	0.6458	0.0536	0.0577	6.9400	12.1476
16	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
17	151.7001	0.6458	0.0536	0.0577	6.9400	12.1476
18	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
19	151.7001	0.6458	0.0536	0.0577	6.9400	12.1476
20	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
21	151.7001	0.6458	0.0536	0.0577	6.9400	12.1476
22	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
23	151.7001	0.6458	0.0536	0.0577	6.9400	12.1476
24	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
25	151.7001	0.6458	0.0536	0.0577	6.9400	12.1476
26	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
27	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
28	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
29	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
30	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
31	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
32	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
33	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
34	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
35	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
36	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
37	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
38	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
39	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
40	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
41	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
42	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
43	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
44	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
45	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
46	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431
47	89.3314	0.2917	0.0179	0.0865	3.7232	11.8431

Obr. 104: Označených 6 vrcholov Fourierovej mapy po korekcii, s ohľadom na stred inverzie.

- Očakávali sme 4 jedinečné maximá, no máme ich stále 6. Hlavným dôvodom je nízke rozlíšenie priameho priestoru, len 1.2Å.
- Preto je nutné eliminovať ešte 2 vrcholy, čo urobíme analýzou pozícií atómov, ktoré najskôr vsadíme do polôh týchto 6 jedinečných maxím elektrónovej hustoty, výberom **Map peaks/Move peaks**.

- V záložke **Atoms** zmeníme typ všetkých atómov na atómy síry.
- V záložke **Draw Atoms** zmeníme farby jednotlivých atómov. Ja som si zvolil farby také, ako na Obr. 105.



**Obr. 105:** Farby atómov umiestnených na pozície vrcholov lokálnej elektrónovej hustoty v asymetrickej časti základnej bunky.

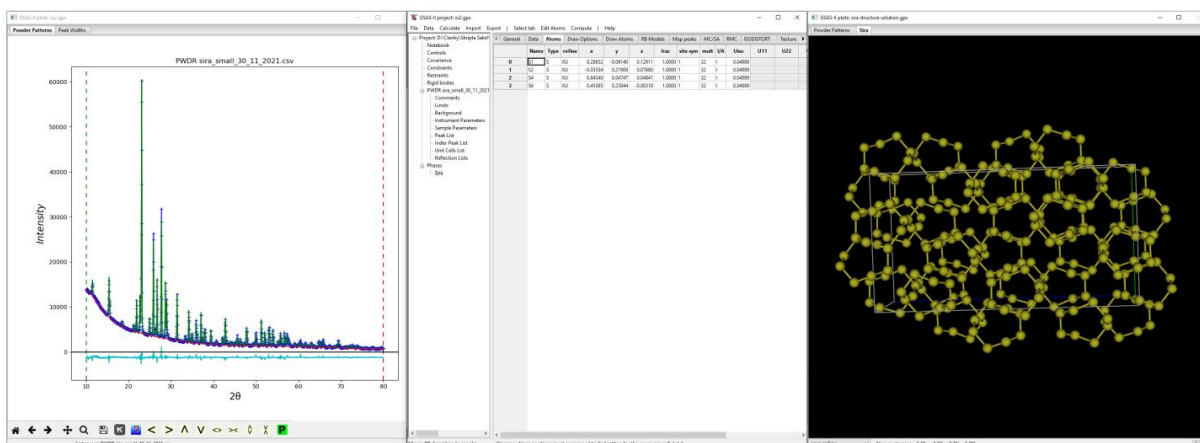
- Nakoľko máme stále viac (6) atómov ako očakávame (4), potrebujeme zo zoznamu odstrániť ešte 2 atómy. Z analýzy karty priestorovej grupy Fddd (70) vyplýva, že asymetrická časť tejto základnej bunky sa rozprestiera v rozmedzí  $0 \leq x \leq 1/8$ ;  $0 \leq y \leq 1/4$ ;  $0 \leq z \leq 1$ . Koordináty x a z môžu byť prehodené, čo je náš prípad. Dva atómy, ktoré sú výrazne mimo tohoto intervalu, sú atómy S5, znázornený modrou a S3 hnedou farbou. Aj atóm S2 nespĺňa y limit, jeho hodnota je ale blízka hranici a ostatné limity spĺňa.
- V záložke Atoms odstránime zo zoznamu atómy S3 a S5.

S týmto štartovacím modelom vykonáme prvé Rietveldove spresnenie:

- V záložke **Data** stlačíme **Stop Le Bail extraction?!**
- V záložke **General** odznačíme **Refine unit cell:**
- V **Background** odznačíme spresňovanie koeficientov pozadia.
- V **Instrument parameters** odznačíme všetky voľné parametre.

- V **Sample Parameters** uvoľníme **Histogram scale factor**.
- Vykonáme Rietveldove spresnenie s týmto modelom,  $R_{wp} \sim 25\%$ .
- Uvoľníme polohy všetkých atómov v modeli a po niekoľkonásobnom spresnení,  $R_{wp} \sim 8.14\%$ .
- Uvoľníme **Refine unit cell** a **Sample displacement**,  $R_{wp} \sim 8.1\%$ .
- Zadáme obmedzujúcu podmienku (constrain) pre izotropický teplotný parameter  $U_{iso}$ , ktorý nastavíme rovnaký pre všetky S atómy. Postup vid' moje predchádzajúce skriptá [2], kapitola 3e. Potom súčasne s polohou atómov dáme spresňovať aj ich teplotné parametre "XU",  $R_{wp} \sim 4.2\%$ .
- Uvoľníme microstrains a background,  $R_{wp} \sim 3.6\%$ .

Výsledok Rietveldoveho spresnenia je zobrazený na Obr.106.



Obr. 106: Výsledok riešenia a spresňovania atómovej štruktúry  $\alpha$ -S.

Analýza modelu a modifikácie síry:

**Dobrý súlad medzi experimentálnymi dátami a modelom nie je dôkazom toho, že model je správny!** Správny model bude len ten, ktorého atómová konfigurácia bude zároveň vyhovovať aj fyzikálnym a chemickým vlastnostiam materiálu. Základnými analýzami atómoveho modelu je analýza hustoty a medziatómovej vzdialenosti.

- V záložke **Atoms** zvolíme **Compute/Density** a program nám spočíta teoretickú hustotu fázy, ktorá je  $2.066 \text{ g/cm}^3$ . Táto hodnota je veľmi blízka nameranej hodnote  $2.07 \text{ g/cm}^3$ , ktorú udávajú aj chemické tabuľky.
- V záložke **Atoms** vyberieme všetky atómy základnej bunky, kliknutím na ľavé horné prázdne políčko a výberom **Compute/Show distances & Angles** nám program v

okne konzoly zobrazí výstup analýzy medziatómových vzdialeností, vid' Obr.107. Z nej vyplýva, že najkratšia vzdialenosť medzi atómami S-S je  $\sim 2.03\text{\AA}$ , čo je hodnota veľmi blízka dvojnásobku nominálneho atómovému polomeru síry  $1.04\text{\AA}$ . Preto z pohľadu hustoty a geometrie sa náš model zdá byť správny.

```

C:\WINDOWS\system32\cmd.exe
Interatomic Distances and Angles for phase Sira
-----
Space Group: F d d d
The lattice is centrosymmetric F-centered orthorhombic
The laue symmetry is mmm
The lattice point group is mmm
Multiplicity of a general site is 32
The inversion center is located at 0,0,0

The equivalent positions are:
(0,0,0; 0,1/2,1/2; 1/2,0,1/2; 1/2,1/2,0)+
( 1)  X,      Y,      Z      ( 2)  -X, 1/4+Y, 1/4+Z
( 3) 1/4+X,  -Y, 1/4+Z    ( 4) 3/4-X, 1/4-Y, 1/2+Z

Unit cell: a = 10.46669(14) b = 12.86985(20) c = 24.4874(4) alpha = 90 beta = 90 gamma = 90 Volume = 3298.56(5)

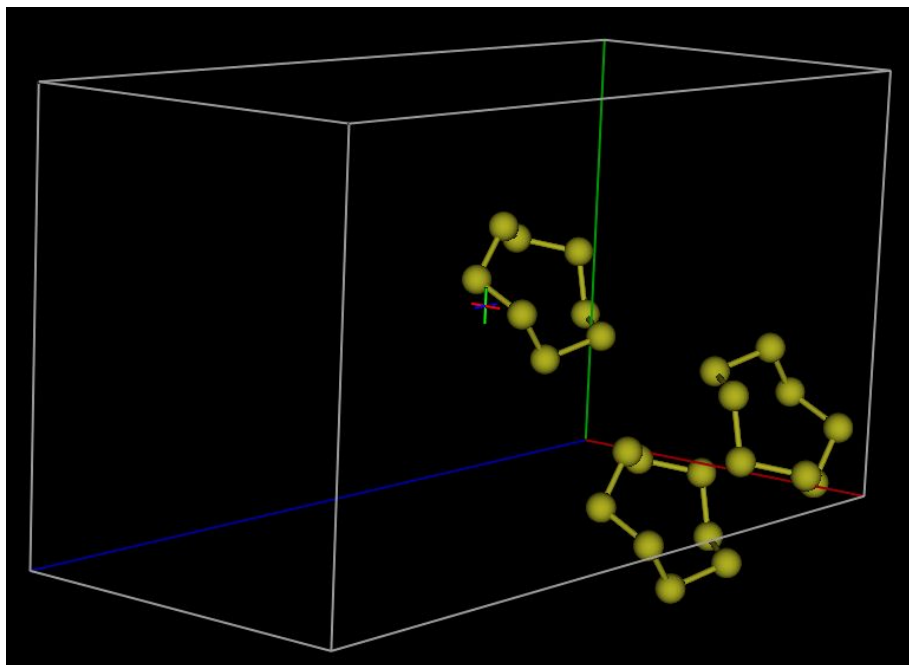
Distances & angles for S1 at  0.28652  -0.0914  0.12911
-----
To  cell +(sym. op.)  dist.  S1
S1  [ 0 -1 -1] +( 104)  2.044(5)
S2  [-1 0 -1] +( 204)  2.0295(29) 109.49(16)
-----
Bond Valence sums for: S+6: 0.00 S+4: 0.00

Distances & angles for S2 at  -0.03534  0.21909  0.0768
-----
To  cell +(sym. op.)  dist.  S1
S1  [-1 0 -1] +( 204)  2.0295(29)
S6  [ 0 0 0] +(-301)  2.089(4) 107.81(17)
-----

```

**Obr. 107:** Výstup z analýzy medziatómových vzdialeností

- Atómy síry v objeme kryštálu vytvárajú nepravidelné 3D útvary s 8 vrcholmi, ktoré sú znázornené na Obr. 108.



**Obr. 108:** Geometria lokálneho usporiadania atómov  $\alpha$ -S

---

## 2.7. Monoklinický kryštálový systém – minerál Jadarit

V ďalších dvoch príkladoch vytvoríme a spresníme štruktúrne modely komplexných monoklinických fáz z dát, ktoré boli získané na synchrotrónovom experimentálnom stanovišti 11BM-B v The Advanced Photon Source (APS) v USA [14]. Prvým je minerál Jadarit, ktorý kryštalizuje do centrosymetrickej primitívnej monoklinickej mriežky o priestorovej grupe P21/n (14), ktorej parametre sú  $a=6.82426\text{\AA}$ ,  $b=13.80269\text{\AA}$ ,  $c=6.76279\text{\AA}$  a  $\beta=111.07^\circ$ . Jeho chemické zloženie je  $\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$ , čo znamená, že v jednej molekule je 15 atómov. Hustota minerálu je  $2.45\text{ g/cm}^3$ , z čoho bolo spočítané, že v základnej bunke sa nachádza 60 atómov, resp. 4 molekuly.

**Meranie:** Röntgenový difrakčný záznam tohto minerálu bol nameraný na experimentálnom stanovišti, umožňujúci meranie s vysokým uhlovým rozlíšením, použitím monochromatického vysokointenzívneho synchrotronového žiarenia o energii fotónov  $E=29.981\text{keV}$  ( $\lambda=0.41353\text{\AA}$ ). Dáta boli prevzaté z tutoriálu programu GSAS II [5].

### Príprava:

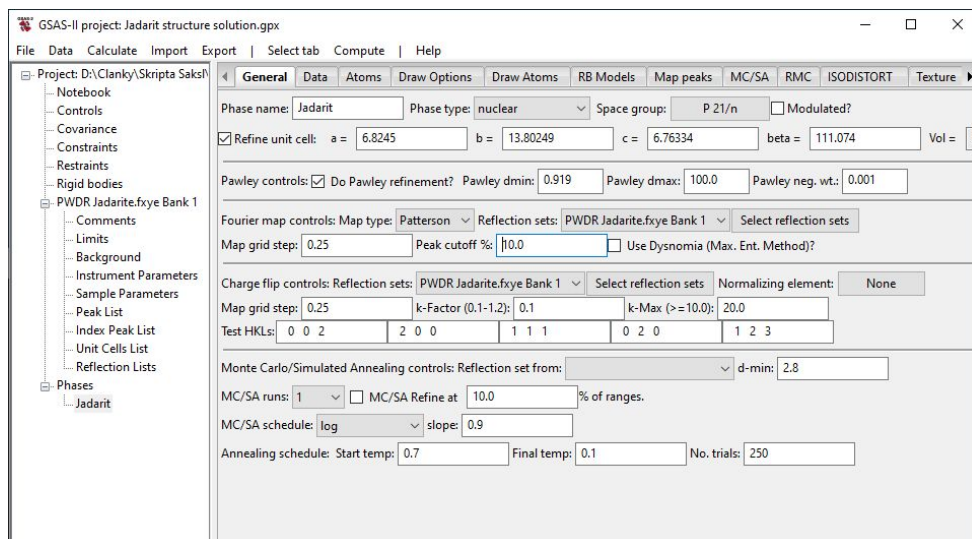
- Z priečinka .../Cvičenia/2. Kapitola/7. Jadarit/data vyberte GSAS súbor *Jadarit.gpx*.
- Nastavte horný limit dát až po  $2\theta=26^\circ$ .
- Po nastavení kurzora k hornému limitu záznamu (červená čiarkovaná čiara) odčítame, že  $d = 0.9\text{\AA}$ . To by malo stačiť k riešeniu štruktúry s vysokým rozlíšením.
- Vo výbere **Unit Cells List** vytvoríme fázu voľbou **Make new phase**, ktorú nazveme Jadarit.
- V nasledujúcom kroku je potrebné v **Instrumental Parameters** a **Sample Parameters** odznačiť (constrain) všetky voľné parametre, vrátane **Histogram scale factor**.
- V záložke **General** zaškrtneme (uvoľníme) **Pawley controls**; nastavíme dolný limit **Pawley dmin**: na  $0.9\text{\AA}$  a **Pawley neg. wt.**: nastavíme na 0.001.
- V záložke **Data** výberom **Edit Phase/Add powder histograms**, priradíme k fáze Jadarit histogram *0) PWDR Jadarite.fxyc Bank 1*.
- V záložke **Pawley reflections** vytvorte zoznam reflexií voľbou **Operation/Pawley create**. Touto operáciou bolo indexovaných celkovo 802 reflexií. Prvotný odhad ich intenzít urobíme pomocou **Operation/Pawley estimate**.
- Uvoľnite parameter extrakcie intenzít tým, že kliknete na stĺpec **refine** a stlačíte klávesu "y".



- Extrahujte intenzity voľbou **Calculate/Refine**, alebo klávesovou skratkou **Ctrl R**. Miera zhody vyjadrená parametrom  $R_{wp}$  je ~ 26%.
- Uvoľnite mriežkový parameter, **Ctrl R**,  $R_{wp}$  ~ 24%.
- V **Sample Parameters** uvoľnite **Sample displacement(μm)**, **Ctrl R**,  $R_{wp}$  ~ 9.7%.
- V **Instrument Parameters** uvoľnite parametre **U, V, W, X, Y** a niekoľkonásobne vykonáme extrakciu  $R_{wp}$  ~ 9.4%.
- V **Instrument Parameters** uvoľnite ešte parameter **SH/L**, ktorý popisuje asymetriu difrakčných maxím a niekoľkokrát vykonajte extrakciu intenzít  $R_{wp}$  ~ 9.2%.

### Riešenie kryštálovej štruktúry:

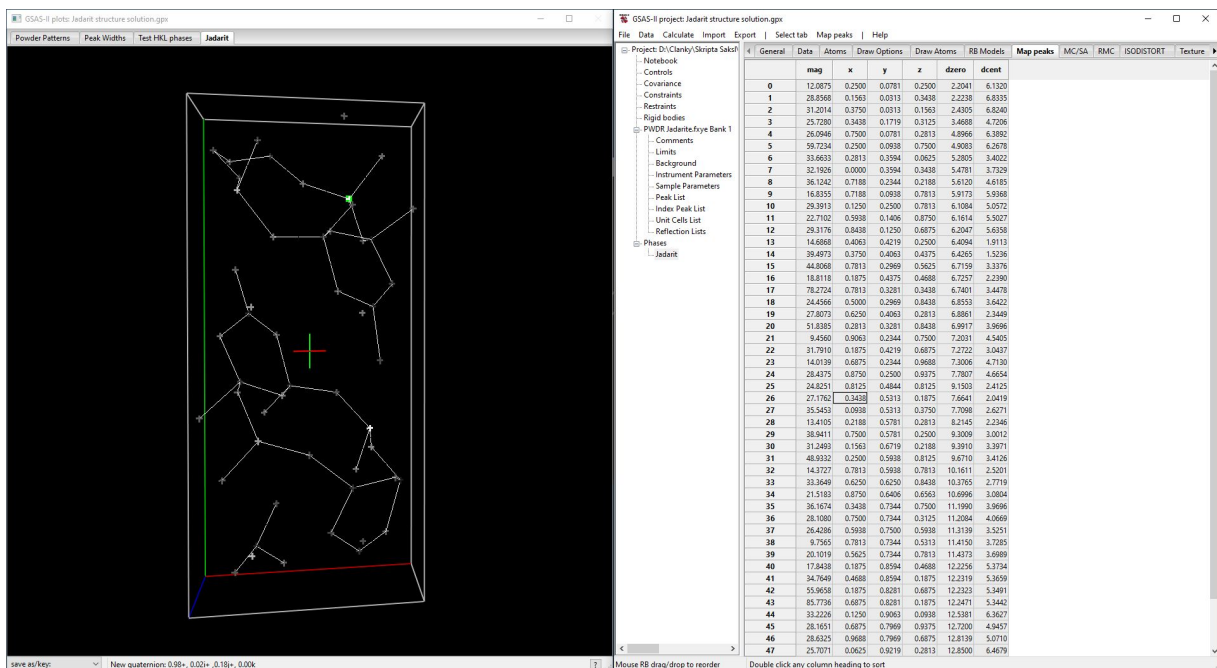
- V záložke **General** a v časti **Fourier map controls** priradte extrahované intenzity výpočtu kliknutím na **Select reflection sets** a výberom **0) PWDR Jadarite.fxye Bank 1**. Nastavte rozlíšenie Pattersonovej mapy elektrónovej hustoty **Map grid step**: na 0.25Å a citlivosť zobrazenia **Peak cutoff %**: na 10%.
- V časti **Charge flip controls**: znova vložte extrahované intenzity, kliknutím na **Select reflection sets** výberom **0) PWDR Jadarite.fxye Bank 1** a stlačením **OK**. Rozlíšenie **Map grid step**: upravte na tú istú hodnotu 0.25, ako pri Fourierovej mape. Prednastavené parametre **k-Factor** a **k-Max** ponecháme.
- Po nastavení by záložka **General** fázy Jadarit mala vyzeráť tak, ako na obrázku 109.



Obr. 109: Záložka **General** fázy Jadarit pred rekonštrukciou elektrónovej hustoty.

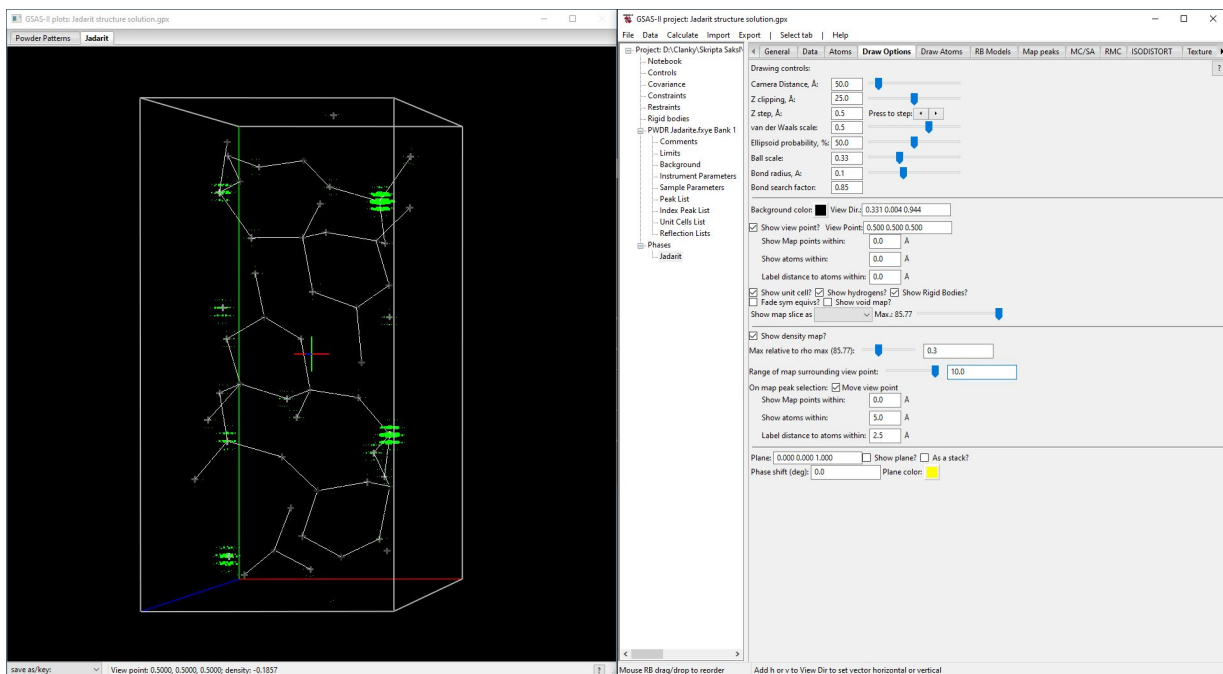
- Na hornej lište v časti **Compute** zvolte **Charge flipping**, čím sa spustí algoritmus rekonštrukcie fázy, kde miera zhody by po krátkej chvíli mala konvergovať k **Resid-**

ual Rcf~27-28. Vtedy je možné algoritmus prerušiť stlačením tlačidla **Cancel**. Jeden z mojich výsledkov je taký, ako na Obr.110.



Obr. 110: Rekonštrukcia Pattersonovej mapy hustoty náboja "viditeľných atómov".

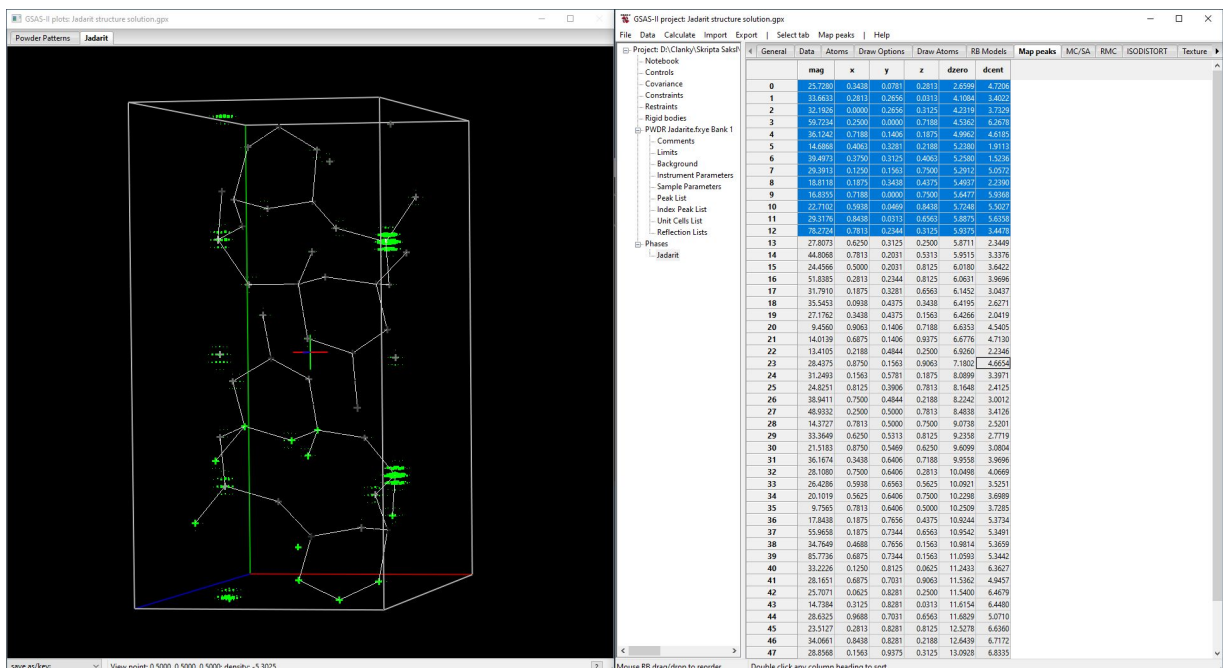
- Rekonštrukciou bolo získaných celkovo až 52 maxím. Počet atómov v základnej bunke je 60, ale nakoľko atómy Li a H nie sú z dôvodu nízkej rozptylovej mohutnosti rozpoznateľné, 52 maxím zodpovedá 4Si + 4Na + 32O + 12B atómom. Dá sa preto konštatovať, že na mape máme zobrazené maximá od všetkých "viditeľných" atómov. Zároveň vieme, že počet molekúl v základnej bunke je 4, a preto počet "viditeľných" atómov v asymetrickej časti nebude 15 ako v kompletnom modeli, ale len 13.
- V **Draw option** zmeňte parameter **Max relative to rho max** z 1 na 0.2. Zvýrazníme tým polohy atómov Si a Na, vid' Obr.111.



**Obr. 111:** Zviditeľnené pozície Si a Na atómov v základnej bunke minerálu Jadarit.

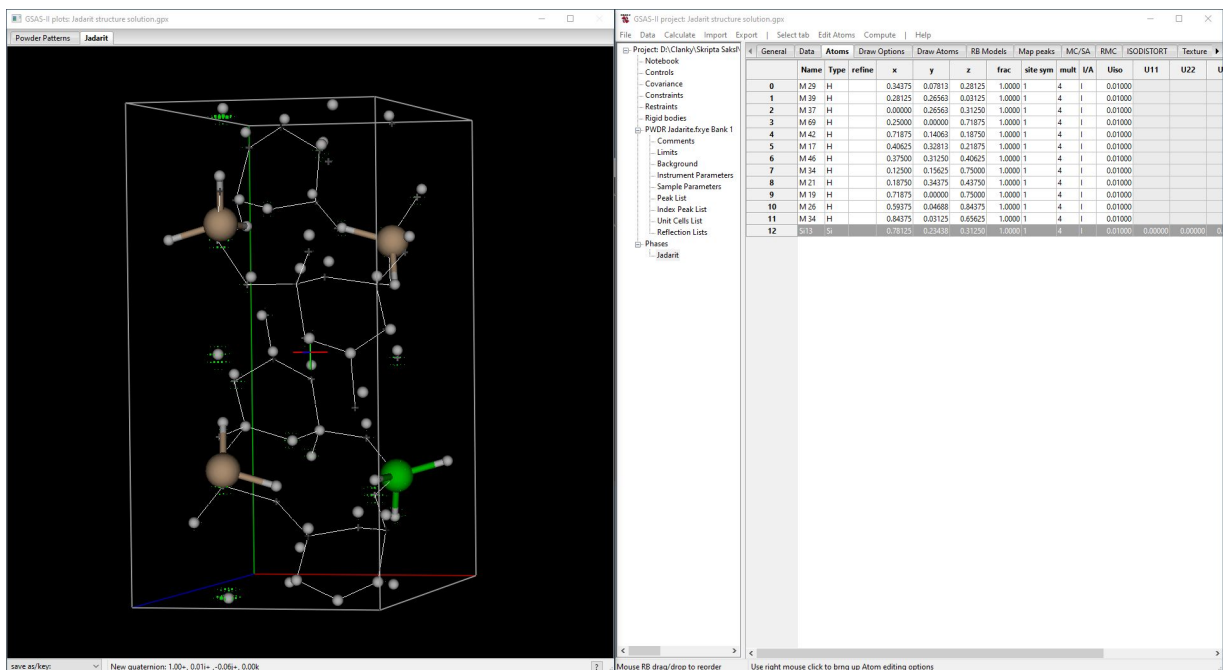
- Otáčaním porovnajete vrcholy jednotlivých lokálnych hustôt náboja a pomocou tlačidiel **U,D,L,R** posuňte mapu do takej polohy, v ktorej budú mať jednotlivé maximá voči stredy (farebnému krížu v strede inverzie) symetricky zodpovedajúce iné maximum.
- Po takomto posune celej mapy zoradíte vrcholy podľa vzdialenosti od počiatku (kliknutím na stĺpec **dzero**) a výberom **Map peaks/Unique peaks**, čím sa vyberú len tie jedinečné (unique) vrcholy, ktoré sa nachádzajú v asymetrickej časti základnej bunky, vid' Obr.112.





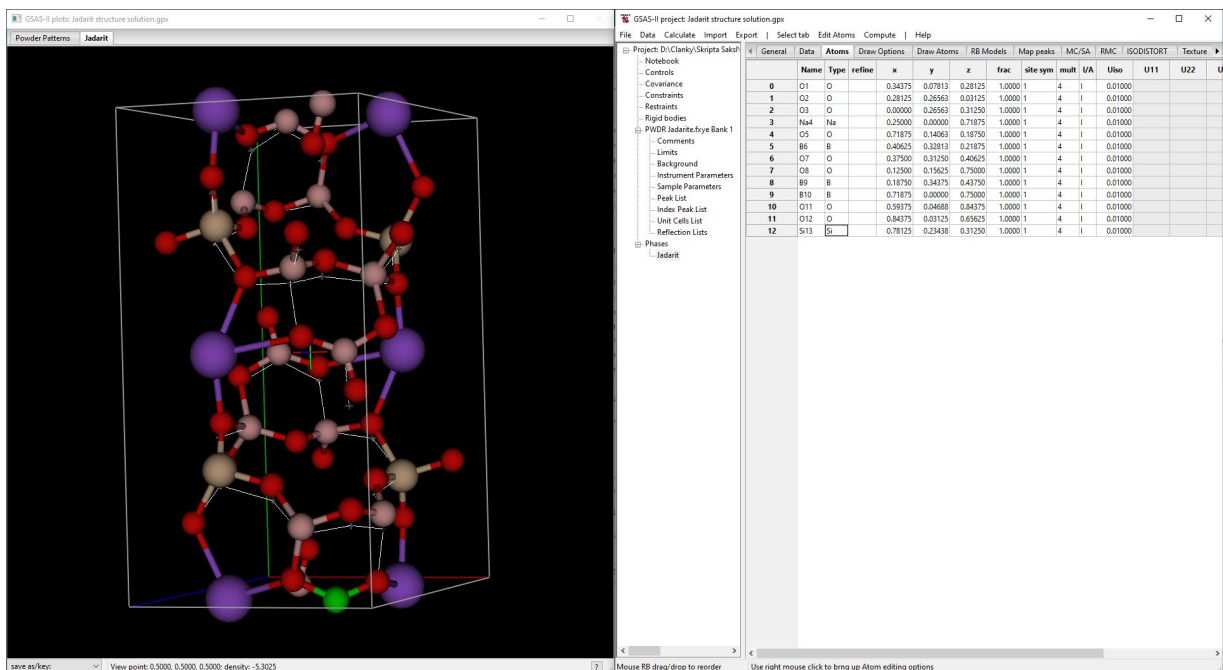
**Obr. 112:** Posunutie 3D elektrónovej mapy do pozície, kde inverzia je v strede základnej bunky. V takto upravenej mape bolo identifikovaných celkovo 13 jedinečných (unique) vrcholov, zodpovedajúcich 13 očakávaným atómom.

- Ako je vidieť, počet jedinečných (unique) vrcholov elektrónovej mapy je 13, čo zodpovedá očakávaným 13 “viditeľným” atómom v asymetrickej časti základnej bunky.
- Do polôh týchto vybraných maxím lokálnej elektrónovej hustoty vložíme atómy **Map peaks/Move peaks**.
- V **Draw Atoms** rozdistribuuje atómy v celom objeme základnej bunky označením všetkých atómov a voľbou **Edit Figure/Fill unit cell**.
- V záložke **Atoms** potom na pozícii s najvyššou magnitúdou (v mojom prípade M91) sa bude nachádzať atóm Si. Zmeňme preto typ tohto atómu na Si.
- Po označení riadku s atómom Si sa zmení farba Si atómu v asymetrickej časti základnej bunky na zelenú, vid' Obr.113.



**Obr. 113:** Základná bunka minerálu Jadarit so zvýrazneným atómom Si v asymetrickej časti.

- Preskúmaním blízkeho okolia tohto atómu je si možné všimnúť, že tento atóm je spojený s ďalšími 4 atómami, ktoré sa nachádzajú vo vrcholoch pomysleného tetraédera. Tieto atómy sú kyslíkové atómy, ktoré spolu s kremíkom vytvárajú silikátovú subštruktúru  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ . Zmeňte teda tieto atómy na O. Atóm s magnitúdou M69 bude Na a atómy s najnižšou magnitúdou M17, M19 a M21, ktorých polohy sú medzi atómami kyslíka, sú atómy bóru. Výsledok bude taký, ako na Obr.114.



Obr. 114: Základná bunka vyplnená "viditeľnými" atómami.

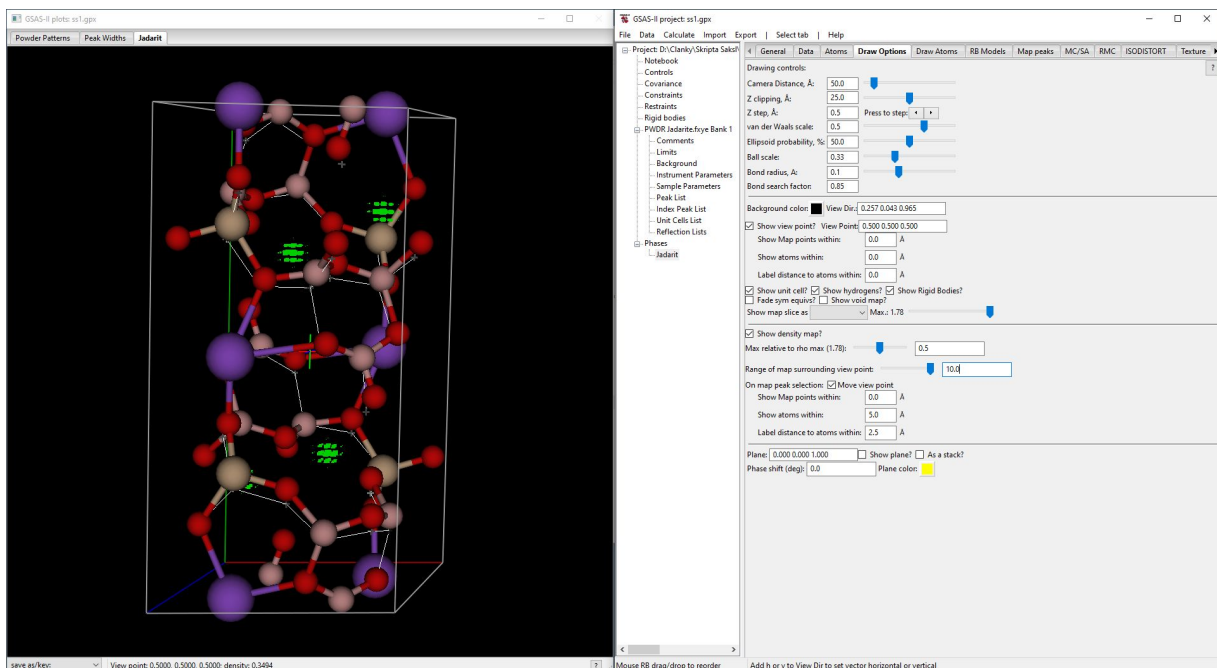
Po získaní takejto kostry modelu pristúpime k jeho spresneniu, s ohľadom na namerané dáta.

- V **Background** odznačíme spresňovanie koeficientov pozadia.
- V **Instrument parameters** odznačíme všetky voľné parametre.
- V **Sample parameters** uvoľníme **Histogram scale factor**.
- V záložke **General** fázy Jadarit odznačíme spresňovanie parametrov základnej bunky aj **Pawley controls**!
- Vykonáme prvé spresnenie,  $R_{wp} \sim 35\%$ .
- Uvoľníme mriežkové parametre a v **Sample Parameters** uvoľníme tiež **Sample X displ. Perp. To beam**,  $R_{wp} \sim 34.5\%$ .
- V záložke **Atoms** uvoľníme polohy všetkých atómov kliknutím na stĺpec **refine** a výberom **X - coordinates**. Po niekoľkonásobnom spresnení  $R_{wp} \sim 14.7\%$ .
- Nakoniec v **Instrument Parameters** uvoľníme parametre, vystihujúce profil difrakčných línií **U,V,W,X,Y**,  $R_{wp} \sim 14.6\%$ .

Vypočítame rozdielovú elektrónovú mapu:

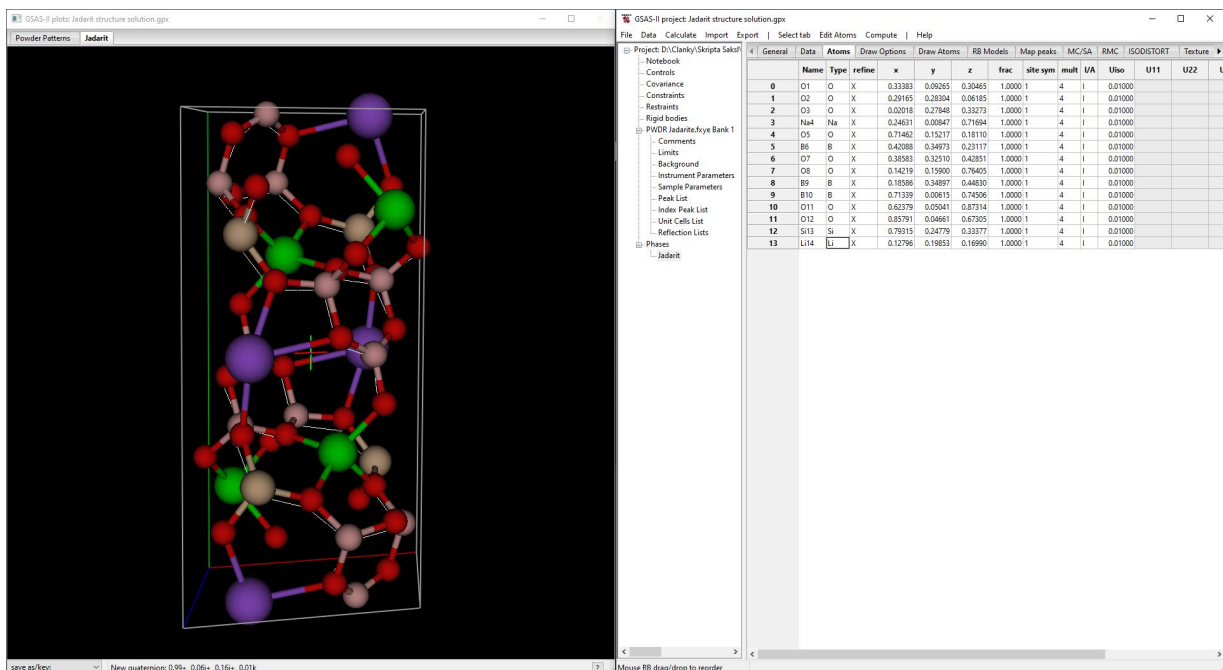
- V záložke **General** vo **Fourier map controls**: **Map type**: zvolíte **delt-F**. Výpočet vykonajte výberom **Compute/Fourier map**.

- V Draw option zmeníme parameter Max relative to rho max z 1 na 0.5. Zvýrazníme tým polohy Li atómov, ktoré sme doposiaľ nevideli, vid'. Obr. 115.



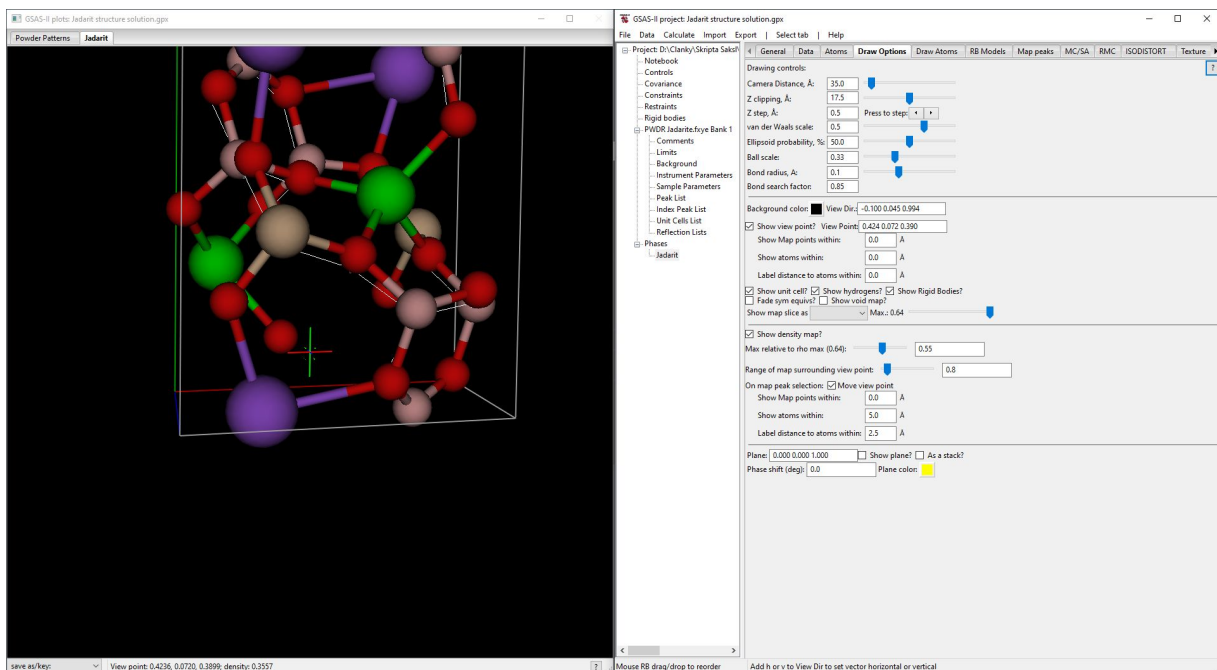
Obr. 115: Rozdielová elektrónová mapa zobrazuje polohy Li atómov.

- stlačením pravého tlačidla myši a jej posunom nastavíme farebný kríž do stredu maxima, ktoré je najbližšie k počiatku súradnicových osí.
- V záložke Atoms potom zvolíme Edit Atoms/Append view point.
- Doplnený model o atómy Li potom vyzerá tak, ako na Obr.116.



Obr. 116: Štruktúrny model doplnený o atómy Li.

- Vykonáme Rietveldovo spresnenie tohoto doplneného modelu o atómy Li,  $R_{wp} \sim 12$ .
- V ďalšej časti sa pokúsime lokalizovať aj atómy vodíka:
- Vypočítame rozdielovú Fourierovu mapu a po znížení Max relative to rho max z 1 na 0.55 uvidíme v okolí atómov kyslíka malé elektrónové hustoty, vid' Obr.117. Tieto môžu zodpovedať polohám H atómov.



**Obr. 117:** Malé lokálne elektrónové maximum, v strede ktorého sa nachádza farebný kríž, môže zodpovedať polohe H atómu.

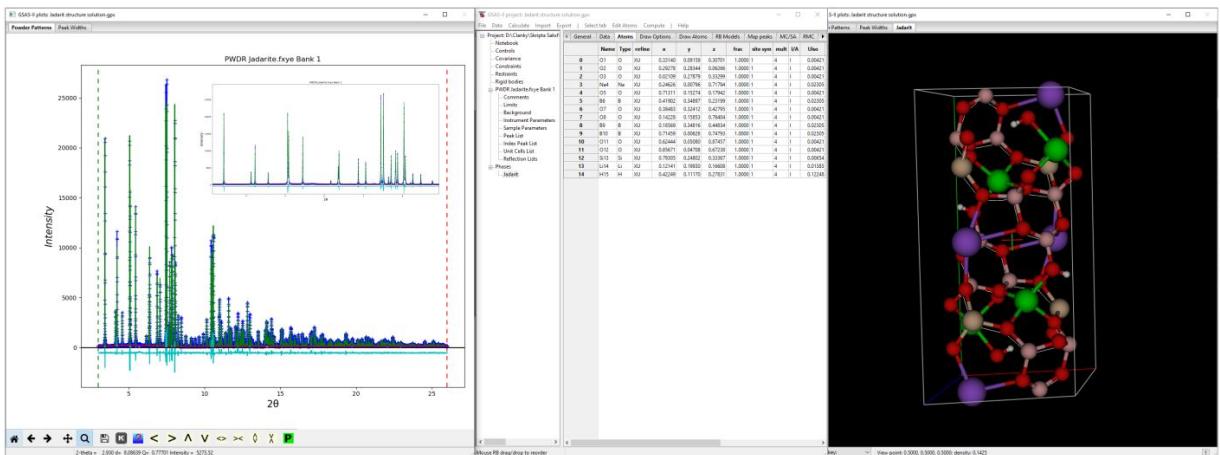
- Nastavíme farebný kríž do jednej z takýchto oblastí a v záložke **Atoms** zvolíme **Edit Atoms/Append view point**.

Vykonáme finálne spresnenie modelu:

- Uvoľníme polohy všetkých atómov,  $R_{wp} \sim 11.5\%$ .
- Zadáme dve obmedzujúce podmienky (constrain) izotropických teplotných parametrov  $U_{iso}$ . V prvej podmienke nastavíme, aby parameter  $U_{iso}$  bol pre všetky O atómy rovnaký. V druhej aby  $U_{iso}$  B atómov bol tiež rovnaký<sup>15</sup>.
- Po tomto nastavení obmedzujúcich podmienok dáme súčasne s polohami spresňovať aj teplotné parametre všetkých atómov "XU",  $R_{wp} \sim 10.7\%$ .
- Zvýšime počet koeficientov pozadia z 3 na 15,  $R_{wp} \sim 8.5\%$ .

Spresnený štruktúrny model minerálu Jadarit je zobrazený na Obr. 118.

<sup>15</sup> Postup ako zadať takéto obmedzujúce podmienky je popísaný v mojich predchádzajúcich skriptách [2] v kapitola 3e.



**Obr. 118:** Výsledok riešenia a spresňovania atómovej štruktúry minerálu Jadarite.

Tento model bolo možné zostrojiť iba vďaka tomu, že záznam, ktorý sme mali k dispozícii, bol nameraný na synchrotronovom experimentálnom stanovišti, určenom na meranie röntgenových difrakčných záznamov s vysokým uhlovým rozlíšením, vid' video na <https://www.youtube.com/watch?v=sowojkY7c4>.



## 2.8. Monoklinický kryštálový systém – sacharóza (cukor)

Ešte zložitejší príklad ako predošlý, je atómová štruktúra cukru. Ako už bolo v prvej kapitole spomenuté, disacharid  $C_{12}H_{22}O_{11}$  pozostáva zo submolekúl glukózy a fruktózy. Hustota čistej sacharózy je  $1.59 \text{ g/cm}^3$ , z čoho sa dá vypočítať (viď kapitola 5. *CeRhGe<sub>3</sub>*), že objem základnej bunky je tvorený 2 molekulami disacharidu. Kryštalizuje do ne-centrosymetrickej primitívnej monoklinickej mriežky o priestorovej grupe P 21 (4), ktorej mriežkové parametre sú  $a = 10.80953 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.66389 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.71521 \text{ \AA}$  a  $\beta = 102.982^\circ$ .

**Meranie:** Meranie čistej sacharózy bolo realizované na experimentálnom stanovišti 11BM-B v APS USA [14] a samotný záznam bol prevzatý z tutoriálu programu GSAS II [5].

### Príprava:

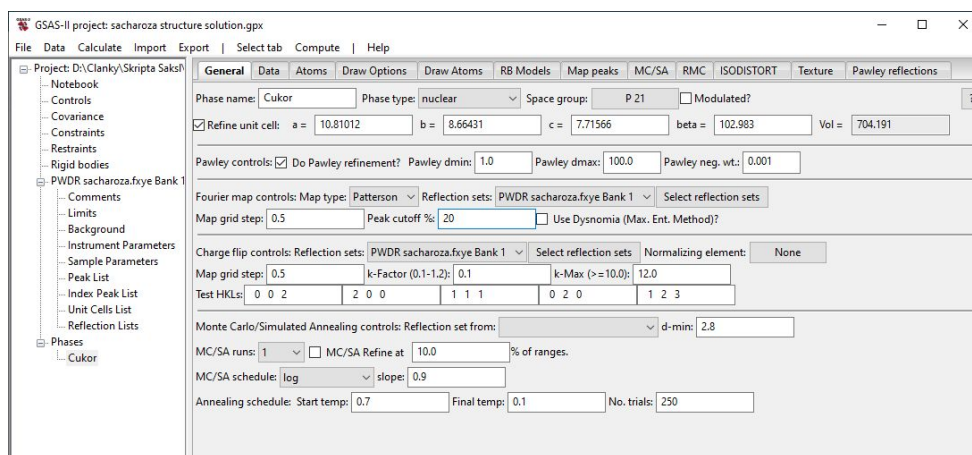
- Z priečinka .../Cvičenia/2. Kapitola/8. Sacharóza/data vyberte GSAS súbor *sacharóza.gpx*.
- Nastavte horný limit dát až po  $2\theta = 24^\circ$ .
- Po nastavení kurzora k hornému limitu záznamu (červená čiarkovaná čiara) odčítame, že  $d = 1 \text{ \AA}$ , čo je postačujúce k riešeniu štruktúry s vysokým rozlíšením.
- Vo výbere **Unit Cells List** vytvoríme fázu voľbou **Make new phase**, ktorú nazveme napr. Cukor.
- V nasledujúcom kroku je potrebné v **Instrumental Parameters** a **Sample Parameters** odznačiť (constrain) všetky voľné parametre, vrátane **Histogram scale factor**.
- V záložke **General** zaškrtneme (uvoľníme) **Pawley controls**, nastavíme dolný limit **Pawley dmin**: na 1 a **Pawley neg. wt.**: nastavíme na 0.001.
- V záložke **Data** výberom **Edit Phase/Add powder histograms**, priradíme k fáze Cukor histogram 0) *PWDR sacharóza.fxye Bank 1*.
- V záložke **Pawley reflections** vytvoríte zoznam reflexií voľbou **Operation/Pawley create**. Touto operáciou bolo indexovaných celkovo 800 reflexií. Prvotný odhad ich intenzít urobíme pomocou **Operation/Pawley estimate**.
- Uvoľnite parameter extrakcie intenzít tým, že kliknete na stĺpec **refine** a stlačíte klávesu "y".
- Extrahujte intenzity voľbou **Calculate/Refine**, alebo klávesovou skratkou **Ctrl R**. Miera zhody vyjadrená parametrom  $R_{wp}$  je ~ 33%.
- Uvoľnite mriežkový parameter, **Ctrl R**,  $R_{wp} \sim 32\%$ .



- V **Instrument Parameters** uvoľnite parametre **U, V, W, X, Y** a niekoľkonásobne vykonáme extrakciu  $R_{wp} \sim 11\%$ .
- V **Sample Parameters** uvoľnite **Sample displacement( $\mu\text{m}$ )**, **Ctrl R**,  $R_{wp} \sim 8.4\%$ .
- V **Instrument Parameters** uvoľnite ešte parameter **SH/L**, ktorý popisuje asymetriu difrakčných maxím a niekoľkokrát vykonajte extrakciu intenzít  $R_{wp} \sim 8.1\%$ .

### Riešenie kryštálovej štruktúry:

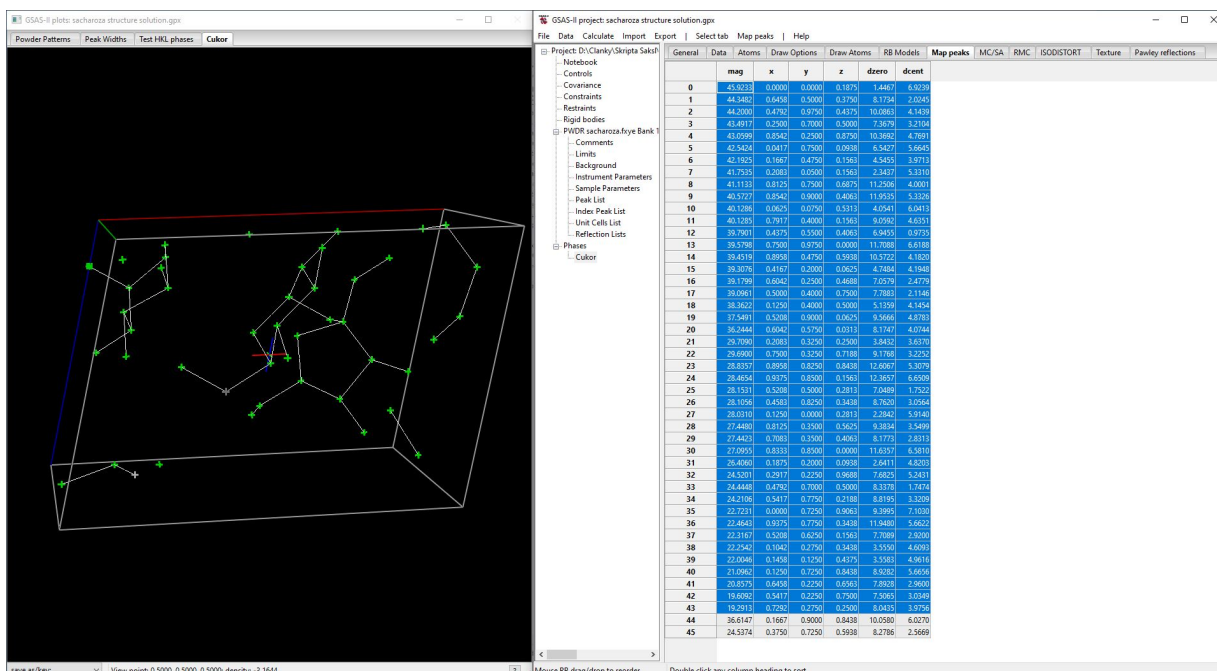
- V záložke **General** a v časti **Fourier map controls** priradte extrahované intenzity výpočtu kliknutím na **Select reflection sets** a výberom **0) PWDR sacharozafxye Bank 1**. Nastavte rozlíšenie Pattersonovej mapy elektrónovej hustoty **Map grid step**: na  $0.5\text{\AA}$  a citlivosť zobrazenia **Peak cutoff %**: na  $20\%$ .
- V časti **Charge flip controls**: znova vložte extrahované intenzity, kliknutím na **Select reflection sets** výberom **0) PWDR sacharozafxye Bank 1** a stlačením **OK**. Rozlíšenie **Map grid step**: upravte na tú istú hodnotu  $0.5$ , ako pri Fourierovej mape.
- Parameter **k-Factor** na  $0.1$ . Nakoľko rozptylová mohutnosť hlavných atómov sacharózy O a C je malá a približne rovnaká, aby sme sa vyhli "Uránovému riešeniu", znížime hodnotu **k-Max** z  $20$  na  $12$ .
- Po nastavení by záložka **General** fázy Cukor mala vyzeráť tak, ako na obrázku 119.



**Obr. 119:** Záložka **General** fázy Cukor pred pred rekonštrukciou elektrónovej hustoty.

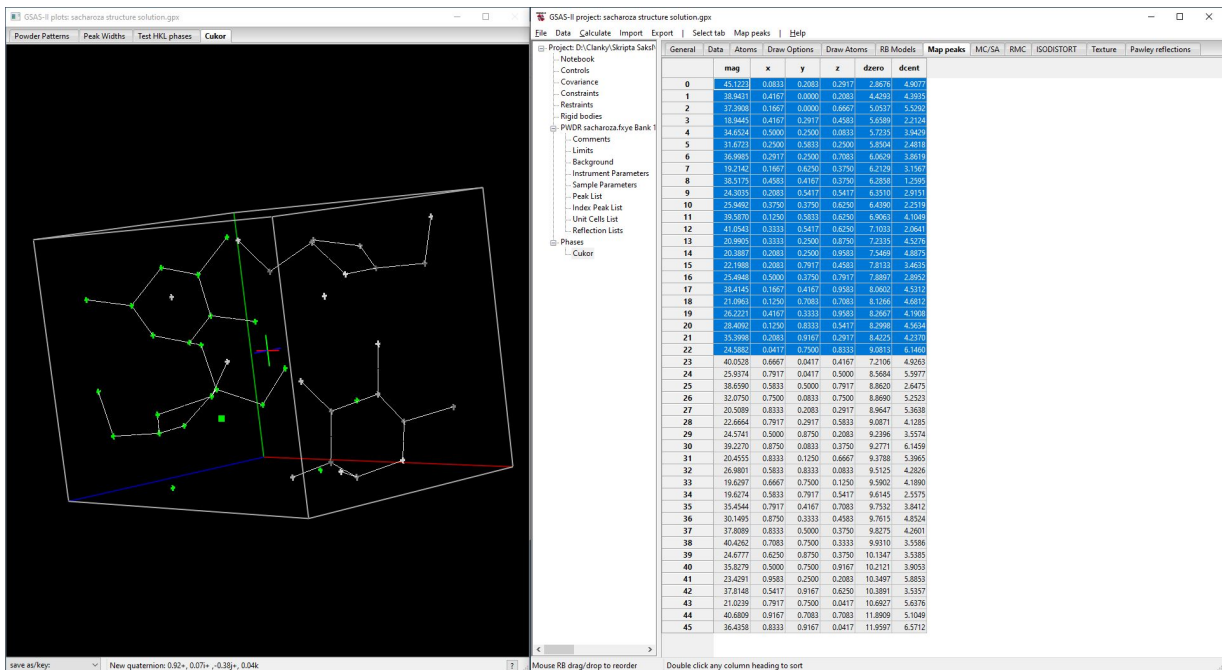
- Na hornej lište v časti **Compute** zvolte **Charge flipping**, čím sa spustí algoritmus rekonštrukcie fázy. Miera zhody **Residual Rcf** by za krátku chvíľu mala konvergovať k hodnotám  $\sim 20-24$ . Vtedy je možné algoritmus prerušiť stlačením tlačidla **Cancel**. Niekoľko mojich pokusov nekonvergovalo k týmto hodnotám, preto bolo

potrebné spustiť charge flipping algoritmus niekoľkokrát, až pokiaľ požadovaná miera zhody nebola dosiahnutá. Jeden z výsledkov pri dosiahnutí Residual Rcf=21 je taký, ako na Obr.120.



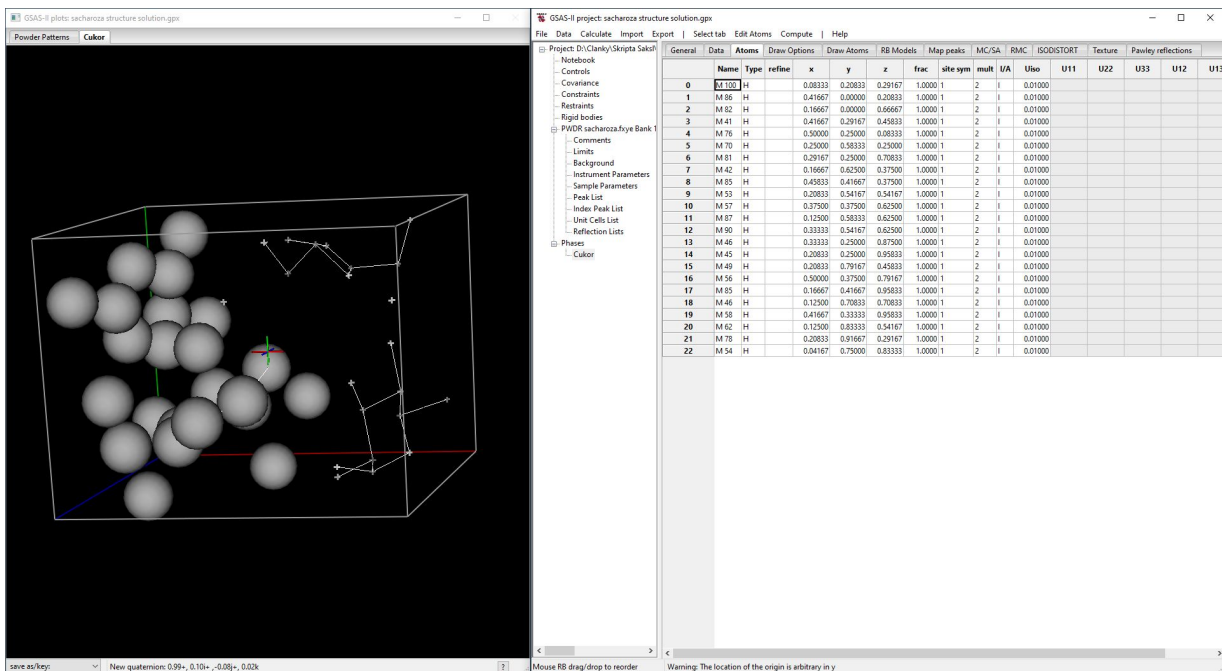
Obr. 120: Rekonštrukcia hustoty náboja v základnej bunke sacharózy (cukru).

- Celkový počet identifikovaných maxím je správny, ale mapa je posunutá, čo naznačuje až 44 jedinečných maxím. Nakoľko táto priestorová grupa nie je centrosymetrická, nemôžeme využiť stred symetrie ako v predchádzajúcom príklade. Na miesto toho si v strede základnej bunky predstavme skrutkovú os, ktorá je paralelná s osou x (červená) a pokúsme sa mapu posunúť tak, aby bola voči nej symetrická.
- Najlepšiu symetriu vnútorných molekúl s ohľadom na skrutkovú os  $2_1$  som získal takú, ako na Obr.121, kde som identifikoval celkovo 23 atómov. Tento počet identifikovaných maxím je správny a zodpovedá všetkým nevodíkovým atómom 11 O + 12 C.



Obr. 121: 3D elektrónová mapa posunutá voči skrutkovej osi  $2_1$ .

- Do pozícií týchto jedinečných maxím elektrónovej hustoty vložíme atómy, výberom **Map peaks/Move atoms**, vid' Obr. 122.

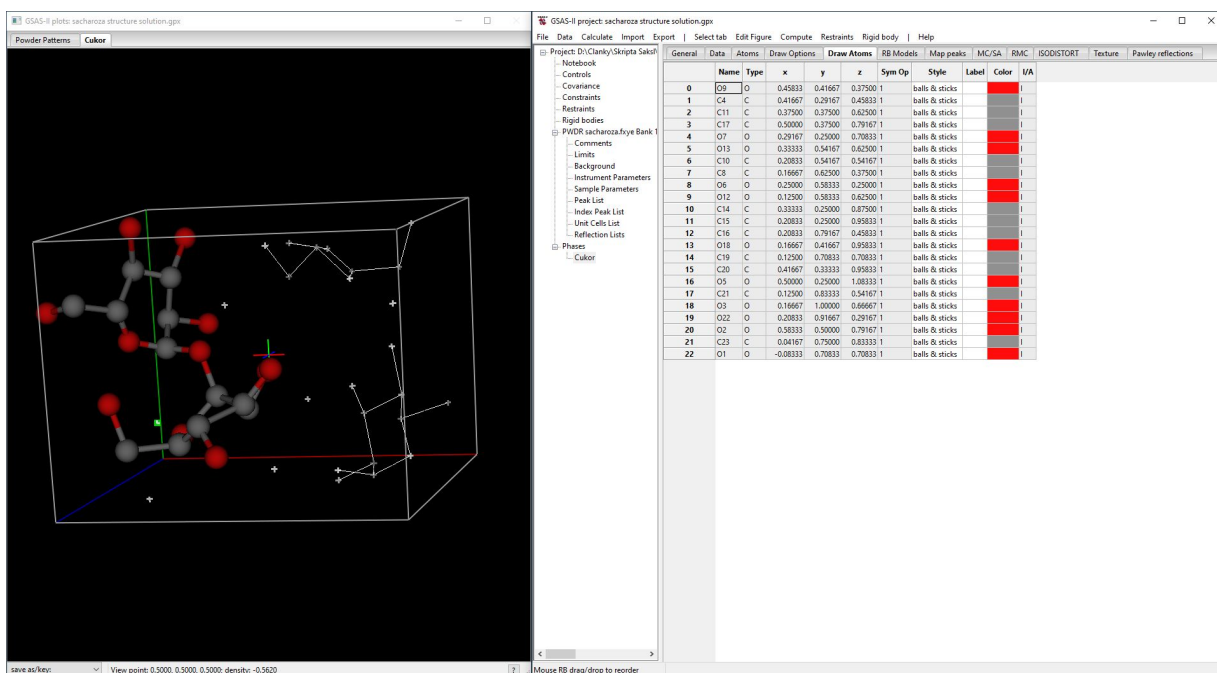


Obr. 122: Atómy v pozíciách maxím elektrónovej hustoty.

- Zo zoznamu vieme rozpoznať 11 atómov s magnitúdou > 70, ktoré s najväčšou

pravdepodobnosťou sú od atómov O a ďalších 12, s magnítudou < 70, ktoré prináležia atómom C. Označíme všetky riadky s  $M > 70$  a výberom **Edit Atoms/On selected atoms.../Modify parameters/Type** zmeníme typ všetkých vybratých atómov na O. Obdobne postupujeme aj v prípade atómov C.

- V záložke **Atoms** označíme ten atóm, ktorý je najbližšie k stredu (farebnému krížu) a vo výbere **Edit Atoms** volíme **Assemble molecule**. V novom vyskakujúcom okne potvrdíme predvolené parametre vzdialeností a uhlov stlačením **OK**. Touto operáciou získame celkovú uzavretú molekulu sacharózy, ktorá zatiaľ neobsahuje atómy H.
- V **Draw Atoms** pre všetky atómy zvolíme štýl **balls & sticks**, výsledok je potom taký ako na Obr. 123, kde je zobrazená molekula  $C_{12}O_{11}$ .



**Obr. 123:** Skelet molekuly disacharidu, zatiaľ bez atómov H. Jednotlivé časti glukózy a fruktózy sú však už rozpoznateľné.

Pristúpime teraz k prvému spresneniu nášho bezvodíkového modelu, s ohľadom na difrakčné dáta:

- V **Background** uzamkneme/odznačíme spresňovanie koeficientov pozadia.
- V **Instrument parameters** odznačíme všetky voľné parametre.
- V **Sample parameters** uvoľníme **Histogram scale factor**: a odznačíme spresňovanie **Sample X displ. Perp. To beam**.

- V záložke **General** fázy Cukor odznačíme spresňovanie parametrov základnej bunky a aj **Pawley controls!**
- Vykonáme prvé spresnenie,  $R_{wp} \sim 26\%$ .
- Uvoľníme mriežkové parametre a v **Sample Parameters** parameter/Sample X displ. **Perp. To beam**,  $R_{wp} \sim 24\%$ .
- V záložke **Atoms** uvoľníme polohy všetkých atómov kliknutím na stĺpec **refine** a výberom **X coordinates**. Po niekoľkonásobnom spresnení  $R_{wp} \sim 12.2\%$ .
- Ešte v **Instrument Parameters** uvoľníme parametre vystihujúce profil difrakčných línií **U,V,W,X,Y**  $R_{wp} \sim 12.1\%$ .

Pridanie vodíkových atómov do blízkeho okolia uhlíkových atómov:

- V záložke **Atoms** kliknite na stĺpec "Type" a vo vyskakovacom okne vyberte všetky C atómy.
- Zvoľte **Edit Atoms/On selected atoms/Calc H atoms** a v okne prednastavených parametrov potvrdte **OK**.
- V novom vyskakovacom okne, zobrazenom na Obr. 124 sú zobrazené H atómy (maximálny počet), ktoré môžu byť viazané k atómom C. Potvrdte **OK**.

Atom	x	y	z	fix	site sym	mult	UA	U	V	W	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C1	0.41667	0.37500	1.00000	1	2	1	0.01000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C2	0.51667	0.35000	1.00000	1	2	1	0.01000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C3	0.37500	0.62500	1.00000	1	2	1	0.01000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C4	0.25000	0.70833	1.00000	1	2	1	0.01000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C5	0.54167	0.62500	1.00000	1	2	1	0.01000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C6	0.62500	0.37500	1.00000	1	2	1	0.01000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C7	0.58333	0.25000	1.00000	1	2	1	0.01000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C8	0.58333	0.62500	1.00000	1	2	1	0.01000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C9	0.25000	0.75000	1.00000	1	2	1	0.01000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C10	0.25000	0.95833	1.00000	1	2	1	0.01000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C11	0.25000	0.95833	1.00000	1	2	1	0.01000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C12	0.16667	0.41667	0.95833	1.00000	1	2	1	0.01000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C13	0.16667	0.41667	0.95833	1.00000	1	2	1	0.01000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C14	0.16667	0.41667	0.95833	1.00000	1	2	1	0.01000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C15	0.50000	0.25000	1.08333	1.00000	1	2	1	0.01000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C16	0.25000	0.33333	0.54167	1.00000	1	2	1	0.01000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C17	0.16667	1.00000	0.66667	1.00000	1	2	1	0.01000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C18	0.20833	0.91667	0.29167	1.00000	1	2	1	0.01000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C19	0.20833	0.91667	0.29167	1.00000	1	2	1	0.01000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C20	0.58333	0.50000	0.79167	1.00000	1	2	1	0.01000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C21	0.58333	0.50000	0.79167	1.00000	1	2	1	0.01000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C22	0.16667	0.70833	0.70833	1.00000	1	2	1	0.01000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C23	0.16667	0.70833	0.70833	1.00000	1	2	1	0.01000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

Obr. 124: Priradenie atómov H k uhlíkovým atómom.

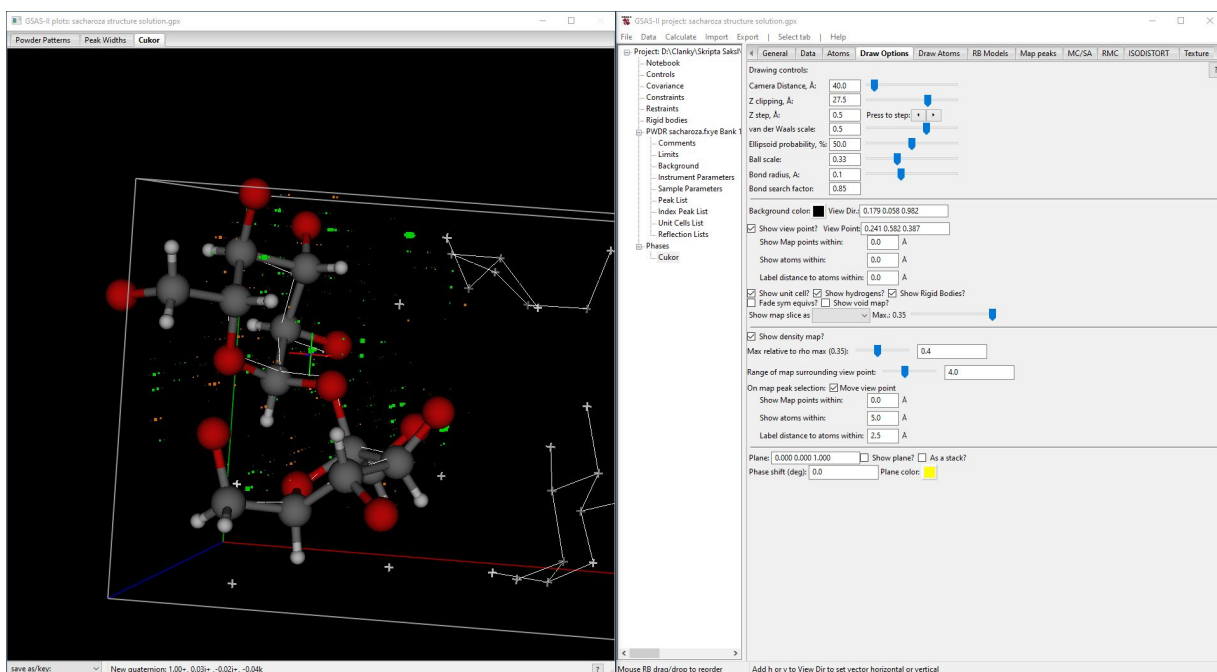
- Model je teraz doplnený o atómy H, s priamou väzbou na atómy C.



- Uvoľníme spresňovanie polôh všetkých atómov a vykonáme Rietveldovo spresnenie modelu,  $R_{wp} \sim 8\%$ .
- Pretože v procese spresňovania polôh atómov aj C atómy mohli zmeniť svoju pozíciu v záložke **Atoms** nanovo skonštruujeme (skonsolidujeme) model výberom **Edit Atoms/Update H atoms**.

Pridanie vodíkových atómov do blízkeho okolia O atómov:

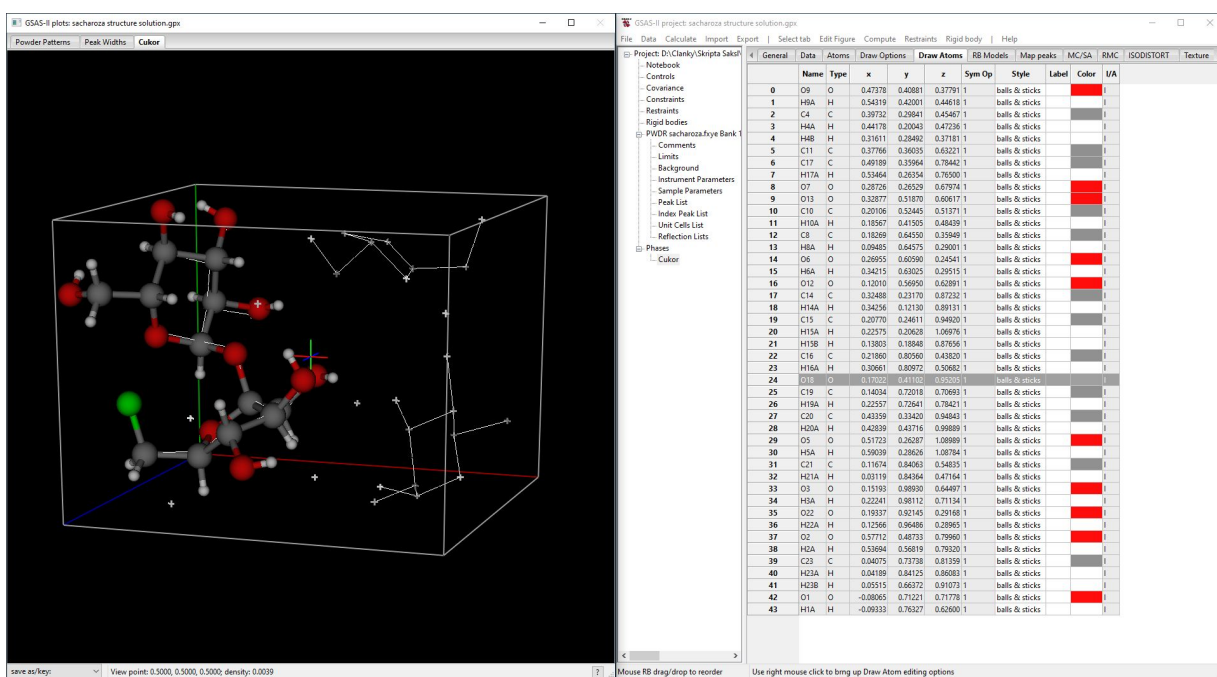
- Na tento výpočet najskôr vypočítame rozdielovú Fourierovu mapu. To urobíme zmenou typu Fourierovej mapy z **Patterson** na **delt-F** a výpočtom **Compute/ Fourier map**.
- Pozíciu H v blízkosti O atómov je možné zobraziť v **Draw option** zmenou **Max relative to rho max** z 1 na 0.4 a obmedzením zobrazenia iba na blízke okolie, zmenou **Range of map surrounding view point** z 10 na  $\sim 4.2$ , viď Obr. 125. Na tejto mape sú zelenou vyznačené miesta, kde by sa mohli nachádzať zostávajúce atómy H.



Obr. 125: Zviditeľnenie H atómov v blízkosti kyslíkových.

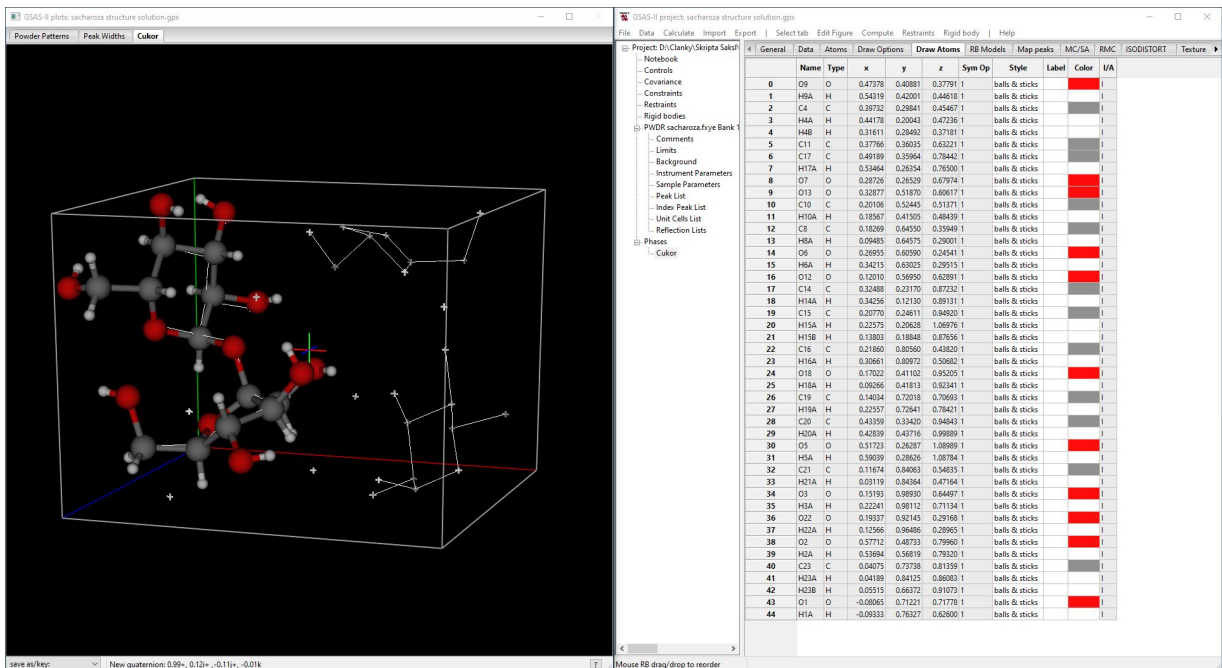
- V záložke **Atoms** kliknite na stĺpec **Type** a vo vyskakovacom okne vyberte všetky O atómy.
- Zvoľte **Edit Atoms/On selected atoms/Calc H atoms** a v okne prednastavených parametrov vyhľadávania H, potvrdte **OK**.

- Celkovo má teraz náš model 44 atómov, čo je veľmi blízko očakávaným 45.
- V záložke **Atoms** uvoľníme spresňovanie polôh všetkých atómov a vykonáme Rietveldovo spresňovanie skoro úplného modelu voči dátam,  $R_{wp} \sim 7.3\%$ .
- Znovu vykonáme skonsolidovanie molekuly **Edit Atoms/Update H atoms**, ktoré nanovo prepojí model O a C s 21H atómami.
- Jeden atóm vodíka v molekule disacharidu nám ale stále chýba. Ide pravdepodobne o ten, s väzbou na kyslíkový atóm O18, vid' Obr.126.



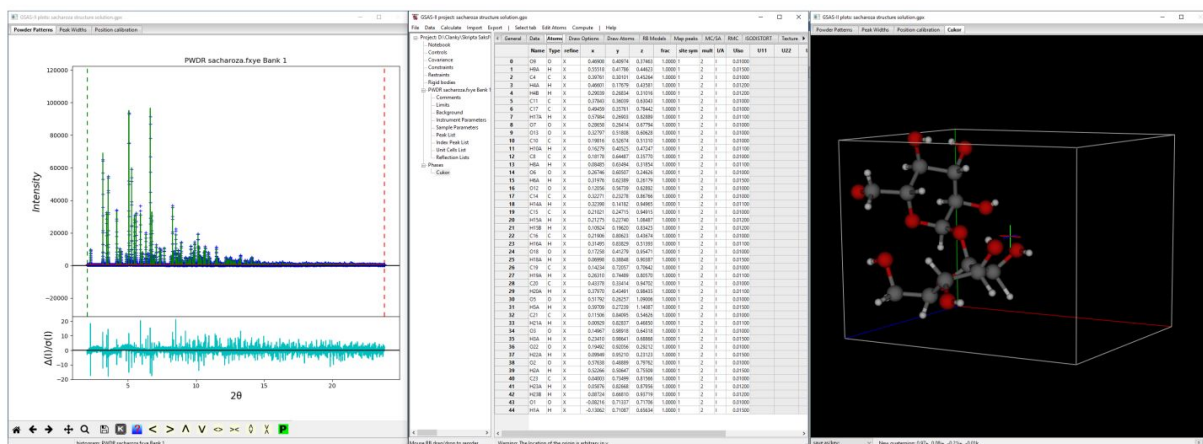
Obr. 126: Skoro úplný model disacharidu, bez jedného H vodíka v okolí O18.

- Pridáme ho tak, že tento atóm v zozname označíme a zvolíme **Edit Atoms/On selected atoms/Calc H atoms**. Tým sme vytvorili kompletný model disacharidovej molekuly  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , Obr.127.



Obr. 127: Doplnený posledný atóm vodíka do okolia O18 atómu, čím je model úplný.

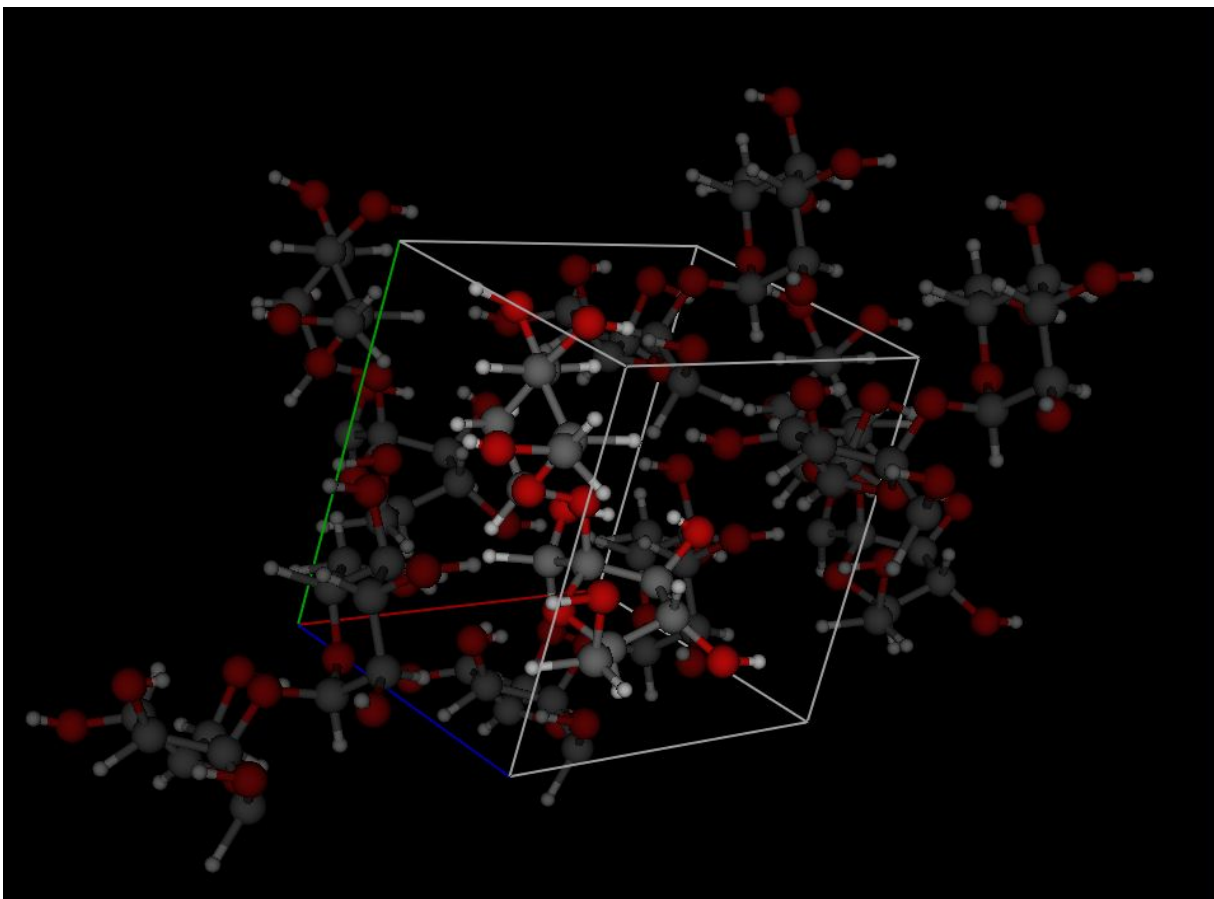
Spresnený model disacharózy  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ,  $R_{wp} \sim 7\%$  je zobrazený na Obr.128, resp. jeho video [disacharoz.gif](#).



Obr. 128: Výsledný model molekuly disacharózy, obsahujúci časť glukózy a fruktózy, spresnený z práškových röntgenovo difrakčných dát, nameraných na synchrotronovom experimentálnom stanovišti 11BM-B.

Celá vyplnená základná bunka s úplnými molekulovými reťazcami, je zobrazená na Obr. 129, resp. video v [sacharoz.gif](#).





**Obr. 129:** Vyplnená základná bunka, s úplnými molekulovými reťazcami disacharózy.

## 2.9. Monoklinický kryštálový systém – chalkogenid $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S

Posledným riešeným príkladom týchto učebných textov bude materiál, syntetizovaný v našich laboratóriách ÚMV SAV chalkogenid  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S (akantit). Ako bolo spomenuté v 1. kapitole, tento polovodič po vhodnom dopovaní vykazuje veľmi zaujímavé termoelektrické aj mechanické vlastnosti. Kryštalizuje do centrosymetrickej primitívnej monoklinickej mriežky o priestorovej grupe P21/n (14), ktorej mriežkové parametre sú  $a=4.2301\text{\AA}$ ,  $b=6.92942\text{\AA}$ ,  $c=7.8652\text{\AA}$  a  $\beta=99.648^\circ$ . Objem základnej bunky je  $226.979\text{\AA}^3$ , pričom jeho hustota je  $7.23\text{ g/cm}^3$ . Z týchto dát sa dá vypočítať<sup>16</sup>, že objem základnej bunky je tvorený 4 molekulami Ag<sub>2</sub>S.

**Meranie:** Záznam z  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S bol nameraný pomocou difraktometra Philips X'Pert Pro, použitím rtg. žiarenia Cu anódy.

### Príprava:

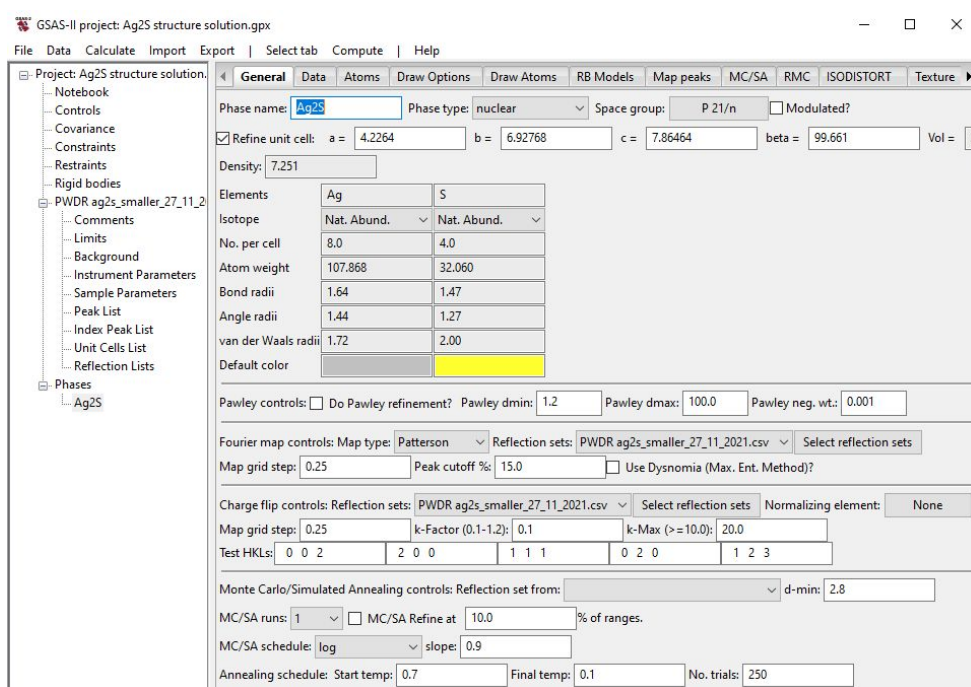
- Z priečinka .../Cvičenia/2. Kapitola/9. Ag2S/data vyberte GSAS súbor Ag2S.gpx.
- Nastavte horný limit až na maximum celého meraného záznamu  $2\theta=80^\circ$ , čo zodpovedá rozlíšeniu  $d \sim 1.2\text{\AA}$ .
- Vo výbere Unit Cells List vytvoríme fázu voľbou Make new phase, ktorú nazveme napr. Ag2S.
- V Background sú z predchádzajúceho cvičenia zadané pevné body, ktorými teraz nanovo a v celom rozsahu preložíme Chebyshevov polynóm o 10 koeficientoch. Samotné spresňovanie týchto koeficientov nateraz vypneme.
- V nasledujúcom kroku je potrebné v Instrumental Parameters a Sample Parameters odznačiť (constrain) všetky voľné parametre, vrátane Histogram scale factor:.
- Nakoľko Pawleyho extrakčný algoritmus v tomto prípade zlyháva, intenzity reflexií extrahujeme La Bailovou metódou. V záložke Data stlačte tlačidlo Start La Bail extraction? a extrahujte intenzity voľbou Calculate/Refine, resp. klávesovou skratkou Ctrl R. Miera zhody vyjadrená parametrom  $R_{wp}$  je  $\sim 18\%$ .
- Uvoľnite mriežkový parameter, Ctrl R,  $R_{wp} \sim 8\%$ .
- Uvoľnite spresňovanie koeficientov pozadia,  $R_{wp} \sim 6\%$ .
- V Instrument Parameters uvoľnite parametre U, V, W, X, Y a niekoľkonásobne vykonáme extrakciu  $R_{wp} \sim 5.2\%$ .

<sup>16</sup>  $7.23/(2/3*107.868+1/3*32.065)*0.6022*226.979/3 = 3.99 \sim 4$

- V Sample Parameters uvoľníte Sample displacement( $\mu\text{m}$ ), Ctrl R,  $R_{wp} \sim 3.5\%$ .

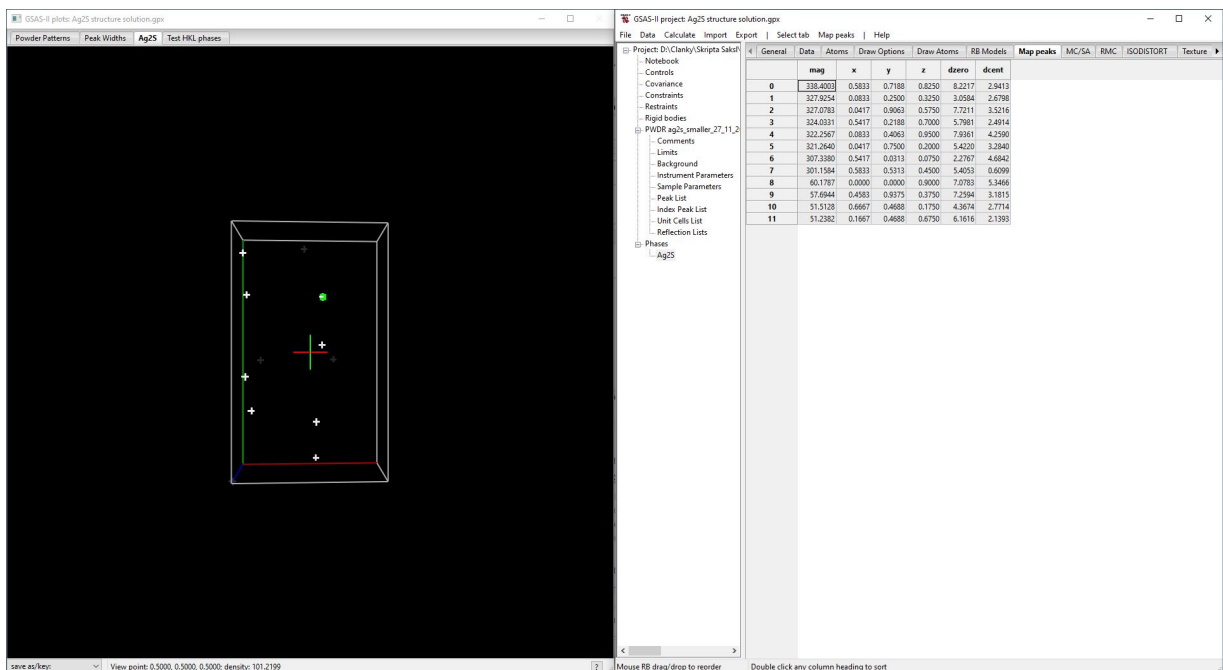
### Riešenie kryštálovej štruktúry:

- V záložke General a v časti Fourier map controls priradíte extrahované intenzity k výpočtu kliknutím na Select reflection sets a výberom 0) PWDR ag2s\_smaller\_27\_11\_2021. Nastavte rozlíšenie Pattersonovej mapy elektrónovej hustoty Map grid step: na 0.25Å a citlivosť zobrazenia Peak cutoff %: na 15%.
- V časti Charge flip controls: znova vložte extrahované intenzity, kliknutím na Select reflection sets výberom 0) PWDR ag2s\_smaller\_27\_11\_2021 a stlačením OK. Rozlíšenie Map grid step: upravte na tú istú hodnotu 0.25, ako pri Fourierovej mape. Parameter k-Factor a k-Max na 20.
- Po nastavení by záložka General fázy Ag2S mala vyzeráť tak, ako na obrázku 130.



**Obr. 130:** Záložka General fázy Ag2S pred rekonštrukciou elektrónovej hustoty.

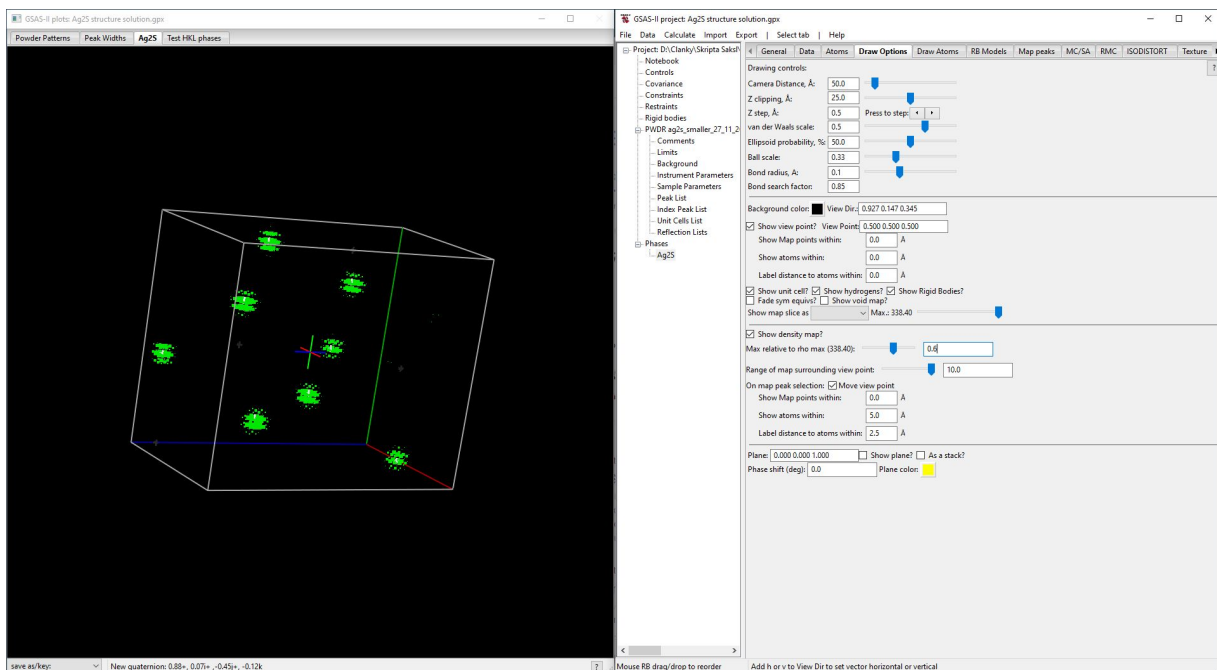
- Na hornej lište v časti Compute zvolíte Charge flipping, čím sa spustí algoritmus rekonštrukcie fázy. Miera zhody Residual Rcf by za krátku chvíľu mala konvergovať k hodnotám  $\sim 40$ – $42$ . Jeden z mojich výsledkov je taký, ako na Obr.131.



Obr. 131: Rekonštrukcia hustoty náboja v základnej bunke chalkogenidu  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

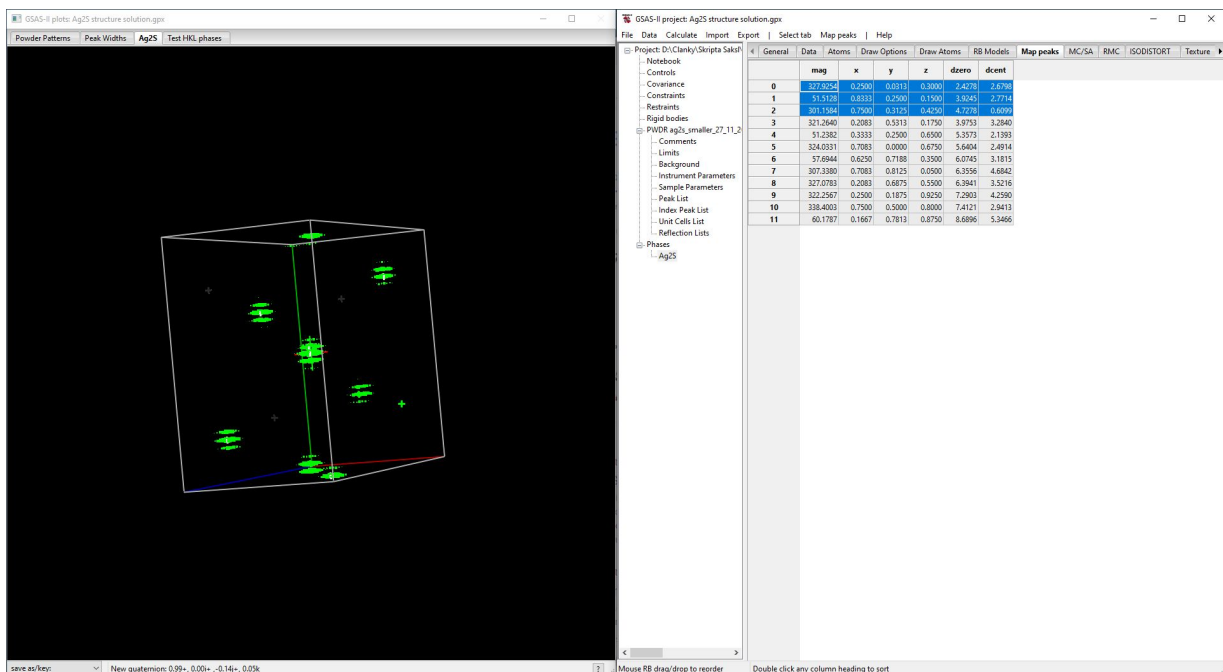
- Počet identifikovaných maxím elektrónovej hustoty je 12, čo zodpovedá očakávanému počtu atómov 8 Ag + 4 S v základnej bunke<sup>17</sup>.
- V Draw option zmeňte parameter Max relative to rho max z 1 na 0.6. Zvýrazníme tým polohy Ag atómov, vid' Obr.132.

<sup>17</sup> Správny počet maxím sme dostali vďaka zmene prahu citlivosti rozpoznávania vrcholov lokálneho náboja Peak cutoff %: z 10 na 15%.



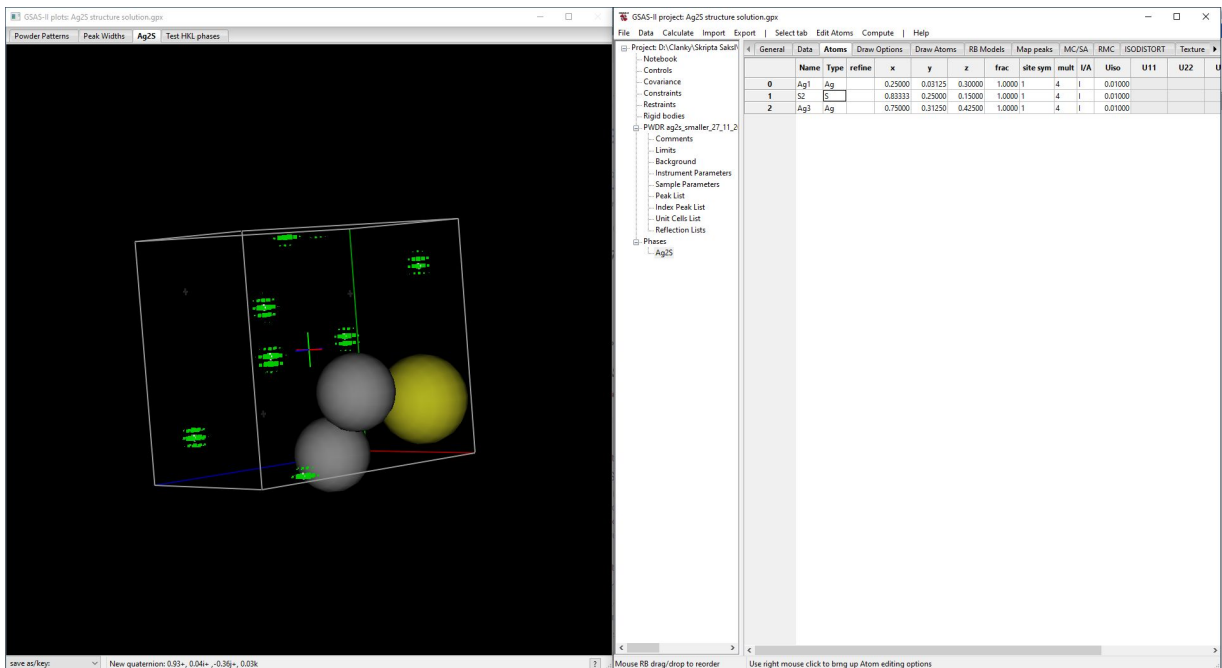
**Obr. 132:** Zviditeľnené pozície Ag atómov v základnej bunke chalkogenidu  $Ag_2S$ .

- Vieme, že priestorová grupa  $P2_1/m$  je centrosymetrická, ale nami získaná mapa rozloženia náboja nemá stred symetrie, ktorý je v strede základnej bunky, preto aktiváciou grafického okna, otáčaním mriežky a kombináciou stlačení kláves **U,D,R,L** ju posunieme do polohy, v ktorej každému viditeľnému maximu bude zodpovedať iné symetrické maximum.
- Po posunutí v asymetrickej časti základnej bunky som získal 3 jedinečné (unique) maximá, vid' Obr. 133.



**Obr. 133:** Po posunutí 3D elektrónovej mapy do pozície, s inverziou v strede základnej bunky, boli identifikované 3 jedinečné maximá v jej asymetrickej časti.

- Do týchto polôh vložíme atómy výberom **Map peaks/Move peaks**.
- V záložke **Atoms** vidíme 2 atómy s vysokou magnitúdou M88 a M96, ktoré zodpovedajú ťažkým atómom Ag, a jeden M15, ktorý zodpovedá atómu S. Zmeníme teda ich **"Type"** podľa toho.
- Atómový model  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S potom vyzerá tak, ako ten na Obr.134.



Obr. 134: Ag a S atómy v asymetrickej časti modelu chalkogenidu  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

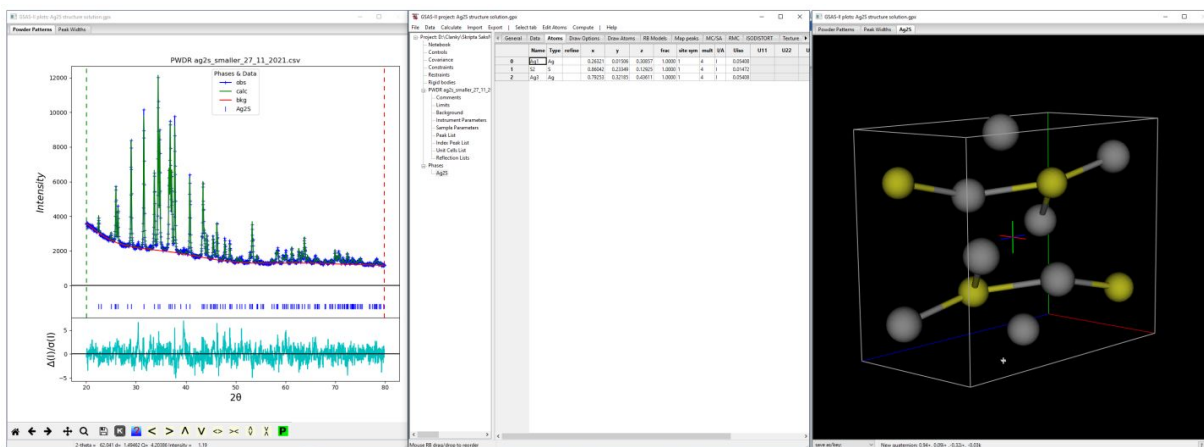
Pristúpime teraz k spresneniu modelu voči nameraným difrakčným dátam:

- V **Instrument parameters** odznačíme všetky voľné parametre.
- V **Sample parameters** uvoľníme **Histogram scale factor**: a odznačíme spresňovanie **Sample X displ. Perp. To beam**.
- V záložke **Data fázy  $\text{Ag}_2\text{S}$**  **vypneme La Bailovú extrakciu intenzít** stlačením tlačidla **Stop La Bail extraction?** Vykonáme prvé spresnenie,  $R_{wp} \sim 12\%$ .
- V záložke **Atoms** uvoľníme polohy všetkých atómov, kliknutím na stĺpec **refine** a výberom **X coordinates**,  $R_{wp} \sim 5.6\%$ .
- V **Instrument Parameters** uvoľníme parametre vystihujúce profil difrakčných línií **U, V, W, X, Y**,  $R_{wp} \sim 5.1\%$ .
- Nakoľko molekula  $\text{Ag}_2\text{S}$  obsahuje 2 atómy Ag, zadáme obmedzujúcu podmienku pre izotropický teplotný parameter  $U_{iso}$ , ktorý nastavíme tak, aby bol rovnaký pre všetky Ag atómy. Postup vid' moje skriptá [2], kapitola 3e. Potom súčasne s polohou atómov dáme spresňovať aj ich teplotné parametre,  $R_{wp} \sim 3.7\%$ .
- Nakoľko tvar častíc  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  prášku má ihlicovitý tvar, je veľmi pravdepodobné, že častice prášku majú prednostnú orientáciu. Vypneme preto spresňovanie polôh a teplotných parametrov atómov a postupom opísaným v mojich skriptách [2],



v kapitole 3e modelujeme prednostnú orientáciu metódou sférického harmonického rozvoja. Dobrý výsledok,  $R_{wp} \sim 3.3\%$  som dostal spresnením koeficientov 8 harmonických rádov.

Výsledný spresnený model chalkogenidu  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  s monoklinickou štruktúrou je zobrazený na obrázku 135.



Obr. 135: Výsledný model chalkogenidu  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ , spresnený z práškových röntgenovo difrakčných dát, nameraných na laboratórnom difraktometri Philips X'Pert Pro.

**Verím**, že tento praktický návod riešenia kryštálových štruktúr bude prospešný pre vašu prácu v oblasti vývoja a výskumu materiálov.

Karel Saksl

---

## Použitá literatúra

- [1] Pecharsky, V. K., Zavalij, P. Y. (2003). Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. Boston: Kluwer Academic Publishers.
- [2] Saksl, K. (2020). Praktické cvičenia z röntgenovej difraktometrie. Prírodovedecká fakulta UPJŠ.  
<https://unibook.upjs.sk/sk/prirodovedecka-fakulta/1360-prakticke-cvicenia-z-roentgenovej-difraktometrie>
- [3] Toby, B. H., Von Dreele, R. B. (2013): GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package, *Journal of Applied Crystallography*, 46(2), 544-549.
- [4] Drakopoulos, M., Connolley, T., Reinhard, C., Atwood, R., Magdysyuk, O., Vo, N., Hart, M., Connor, L., Humphreys, B., Howell, G., Davies, S., Hill, T., Wilkin, G., Pedersen, U., Foster, A., De Maio, N., Basham, M., Yuan, F., Wanelik, K. (2015). *J. Synchrotron Rad.* 22, 828-838.  
<https://www.diamond.ac.uk/Instruments/Imaging-and-Microscopy/I12.html>
- [5] <https://subversion.xray.aps.anl.gov/pyGSAS/trunk/help/Tutorials.html>
- [6] Shi, X., Chen, H., Hao, F. et al. Room-temperature ductile inorganic semiconductor. *Nature Mater* 17, 421–426 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0047-z>
- [7] Villars P., Cenzual K., Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on DVD), Release 2021/22, ASM International®, Materials Park, Ohio, USA
- [8] Kim J, Kagawa A, Kurasaki K, et al. Large-scale identification of membrane proteins with properties favorable for crystallization. *Protein Sci.* 2015;24(11):1756-1763. doi:10.1002/pro.2766
- [9] Palatinus, L. The charge-flipping algorithm in crystallography , (2013). *Acta Cryst.* B69, 1-16.
- [10] Perricone, H. Noël, Crystal structure and magnetism of the uranium–nickel intermetallic compounds: U<sub>3</sub>Ni<sub>6</sub>Si<sub>2</sub> and U<sub>3</sub>Ni<sub>6</sub>Ge<sub>2</sub>, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 383, Issues 1–2, 2004, Pages 251-253.
- [11] In Hahn, T., International Union of Crystallography,. (1983). *International tables for crystallography: Volume A.*

---

<https://www.lpl.arizona.edu/PMRG/sites/lpl.arizona.edu/PMRG/files/ITC-Vol.A%20%282005%29%28ISBN%200792365909%29.pdf>

- [12] Pawley, G. S. (1981). "Unit-Cell Refinement from Powder Diffraction Scans." *Journal of Applied Crystallography* 14: 357-361.
- [13] Le Bail, A. (2005). "Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection." *Powder Diffraction* 20(4): 316-326.
- [14] Wang J, Brian H. Toby, Peter L. Lee, Lynn Ribaud, Sytle M. Antao, Charles Kurtz, Mohan Ramanathan, Robert B. Von Dreele, and Mark A. Beno , A dedicated powder diffraction beamline at the Advanced Photon Source: Commissioning and early operational results, *Review of Scientific Instruments* 79, 085105 (2008) <https://doi.org/10.1063/1.2969260> <https://11bm.xray.aps.anl.gov/>
- [15] Blakeley MP, Hasnain SS, Antonyuk SV. Sub-atomic resolution X-ray crystallography and neutron crystallography: promise, challenges and potential. *IUCr*. 2015;2(Pt 4):464-474. Published 2015 Jun 30. doi:10.1107/S2052252515011239

## **Praktické cvičenia z röntgenovej difraktometrie II**

*Vysokoškolský učebný text*

**Autori:** doc. Ing. Karel Saksl, DrSc.

**Vydavateľ:** Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach  
Vydavateľstvo ŠafárikPress

Rok vydania: 2022

Počet strán: 143

Rozsah: 4,47 AH

Vydanie: prvé

DOI: <https://doi.org/10.33542/CRD2022-0090-5>

ISBN 978-80-574-0090-5 (e-publikácia)

