

Určení krystalové struktury z práškového rentgenového difrakčního záznamu

Ján Pulmann

4. 12. 2013

Úlohy

1. Načítajte nameraný záznam, oindexujte ho a nájdite mriežkové parametre.
2. LeBialovou metódou extrahujte zo záznamu hodnoty štruktúrnych faktorov.
3. Pomocou vyhasínacích pravidiel nájdite priestorovú grupu hľadanej štruktúry.
4. Určte počet štruktúrnych jednotiek v elementárnej bunke a pomocou kryštalografických tabuliek nájdite možné polohy atómu v mriežke.
5. Vyriešte štruktúru látky, tzn. nájdite polohy všetkých atómov v mriežke. Použite Pattersonovu metódu ťažkého atómu, mapy elektrónových hustôt a Rietveldovu metódu.

Teória

Celá teória čerpá z [1].

Kryštalická látka má atómy usporiadané v pravidelnej mriežke. Elementárne bunky tejto mriežky sa nachádzajú na celočíselných súradniciach v báze *mriežových vektorov* základnej bunky.

V troch rozmeroch existuje 14 typov periodických mriežok, ktoré nazývame Bravaisove. Do týchto elementárnych buniek ešte potrebujeme umiestniť atómy. Spolu je týchto spôsobov umiestnenia (ktoré popisujú *priestorové grupy*) 230.

Difrakciu sme čiastočne popísali v predchádzajúcom protokole [3]. Dôležitý je pre nás recipročný priestor a medzirovinné vzdialenosti v tomto priestore, ktoré súvisia s difrakčnými podmienkami cez *Braggovu rovnicu*.

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda. \quad (1)$$

Z polôh peakov v difrakčnom zázname môžeme určiť tieto vzdialenosti d_{hkl} . Z ich hodnôt môžeme pomocou indexovacieho programu určiť typ mriežky a jej mriežkové parametre (rozmery elementárnej bunky)

Z hustoty, sumárneho vzorca a rozmerov elementárnej bunky môžeme určiť, koľko atómov sa nachádza v elementárnej bunke.

Na určenie hmotnej bázy použijeme intenzity nameraných peakov. Amplitúdy žiarenia popisuje *štruktúrny faktor*

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}, \quad (2)$$

kde f_j je atómový rozptylový faktor (môžeme aproximovať počtom elektrónov), \mathbf{r}_j sa pohybuje po polohách atómov a \mathbf{q} je rozdiel vlnových vektorov dopadajúcej a odrazenej vlny. Pre rozptyl na rovine určenej indexami hkl potom definujeme F_{hkl} .

Pattersonovu funkciu definujeme z elektrónovej hustoty ρ vzťahom

$$P(x) = \frac{1}{a} \int_0^a \rho(x') \rho(x' - x) dx. \quad (3)$$

Štruktúrny faktor je pôvodne definovaný ako Fourierova transformácia hustoty elektrónov, po dostadení jeho inverznej transformácie do Pattersonovej funkcie dostaneme vzťah na jej výpočet z veľkostí štruktúrnych faktorov

$$P(x, y, z) = \frac{1}{V^2} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos[2\pi(hx + ky + lz)], \quad (4)$$

$|F_{hkl}|^2$ môžeme určiť z intenzít peakov vzťahom 15 v [1]. Metóda fitovania peakov bez ohľadu na štruktúru nazývame bezštruktúrnou Rietveldovou metódou či LeBailovým fitovaním.

Priestorovú grupu určíme z vyhasínacích pravidiel, porovnaním s výsledkom LeBailovým fitovaním.

Na určenie polôh atómov budeme fitovať vygenerovaný difrakčný záznam podľa rôznych parametrov do nameraného záznamu. Zadané parametre upravujeme napr. metódou najmenších štvorcov. Potrebujeme špecifikovať mriežkové parametre, priestorovú grupu, polohy atómov v mriežke a parametre merania ako polohy vlnovú dĺžku, typ žiarenia a napr. použitie monochromátoru.

Postup merania

Postup merania sme popísali v teórii, špecifiká experimentu popíšeme vo výsledkoch merania.

Pomôcky

difrakčný záznam, program(y) **FullProf**, kryštalografické tabuľky

Výsledky merania

Nameraný difrakčný záznam je v grafe 1. Tento záznam bol nameraný s použitím monochromátoru, takže pozorujeme len dve čiary medi, $K_{\alpha 1, 2}$. Ďalej opíšeme jednotlivé kroky podrobnejšie s číselnými výsledkami.

- Automaticky nájdeme peaky pomocou voľby **Points Selection/Automatic peak search**. Volíme dublet čiar K_{α} pre med'. Nájdene peaky uložíme pre nasledujúci program.
- Ďalej sa pokúsime určiť Bravaisovu mriežku našej látky. Použijeme program **DICVOL**, kde si môžeme pri ukladaní nájdenej peakov rôzne mriežky. Sledujeme mriežkové parametre a dve čísla udávajúce kvalitu fitu, $M(N)$ a $F(N)$ - čím vyššie, tým lepšie.

Medzi možných kandidátov patria tetragonálna, hexagonálna a ortorombická mriežka. Ortorombická mriežka má ale veľmi podobné parametre ako tetragonálna - zhoda na 4 platných cifriach, **DICVOL** teda zrejme našiel tú istú sústavu. V hexagonálnej máme oveľa nižšie $M(N)$ a $F(N)$, rozhodli sme sa teda pokračovať s tetragonálnou sústavou. Jej parametre sú

$$a = 4.0139 \text{ Å}$$

$$b = 4.0139 \text{ Å}$$

$$c = 13.0917 \text{ Å}$$

$$V = 210.92 \text{ Å}^3$$

$$M(N) = 169.9$$

$$F(N) = 114.9$$

Zaujímavé v tomto kroku bolo, že programu stačilo len 20 z 47 nájdenej peakov.

DICVOL vypíše formát **.pcr**, s ktorým budeme ďalej pracovať.

- Z hustoty látky $3.35 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a molekulovej hmotnosti vieme určiť, že v elementárnej bunke by sa mali nachádzať dve molekuly K_2NiF_4 .
- Ďalej zistíme hodnoty intenzít na určenie štruktúrnych faktorov. Vezmeme najvšeobecnejšiu grupu symetrie tetragonálnej látky s danými mriežkovými parametrami a prekladáme vygenerovaným záznamom ten nameraný. Uvidíme, že niektoré peaky sú oveľa nižšie ako by mali byť a pokúsime sa odhadnúť všeobecný vzor hkl .

V našom prípade zistíme, že ide o $h+k+l = 2n$, čo je podľa [2] telesovo centrovaná priestorová grupa bez ďalších sklzových rovín - teda $I/4mmm$ ¹.

Pri tomto postupe editujeme súbor `.pcr` a spúšťame `FullProf`. Ide o metódu najmenších štvorcov, kde funkcia je simulácia difrakčného röntgenového merania a namerané hodnoty je difrakčný záznam. Môžeme si voľiť, ktoré parametre používame a tiež ich navzájom obmedzene korelovať - pri fitovaní mriežkového parametra a napr. fitujeme len 1 hodnotu, aj keď je v súbore dva krát. Používame parametre U , V , W , ktoré upravujú šírku peakov ako kvadratickú funkciu od 2θ , Bov popisujúci tepelný pohyb atómov, mriežkové parametre a parametre popisujúce tvar peakov, `Scale` a `Shape1`.

- Teraz sa môžeme prvý krát pozrieť na výstup Pattersonovej funkcie. Urobíme to programom `GFourier`, ktorý načítava súbor `.inp` (ten bol vygenerovaný pri prekladaní nameraného záznamu `FullProfom`). Zvolíme metódu `Fobs Patterson`.

Hľadáme najvyššiu intenzitu, pretože zrejme pôjde o najťažší Nikel. Ďalšiu informáciu zistíme z [2]. V elementárnej bunke budú 2 atómy Ni. Uvádzame kúsok tabuľky z [2], v stĺpcoch sú postupne multiplicita, Wyckoffove písmeno a možné polohy atómov. Okrem uvedených polôh každej polohy prislúchajú aj súradnice zväčšené o vektor $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, pričom počítame modulo 1 v intervale $[0, 1)$.

$$\begin{array}{l} 2 \quad b \quad 0, 0, \frac{1}{2} \\ 2 \quad a \quad 0, 0, 0 \end{array}$$

Keďže silné intenzity pre autokorelačnú funkciu (obrázky 2 a 3) vidíme v $(0, 0, 0)$ a v $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, ide zrejme o Wyckoffove písmeno **a**.

Do `.pcr` súboru teda pridáme riadok

!Atom	Typ	X	Y	Z	Biso	Occ	In	Fin	N_t	Spc	/Codes
Ni	NI+2	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	2.00000	0	0	0	0	

`FullProf` už sám vie, že má pridať aj atóm niklu do stredu ($2 \times Occ$). Opäť spustíme `FullProf`, trochu sa nám vylepší zhoda a môžeme ďalej skúmať autokorelačnú funkciu.

- Pokračujeme v hľadaní atómov, teraz sa snažíme umiestniť štyri draslíky. Pre tie vyberáme polohu s multiplicitou 4, keďže tie s multiplicitou sú bez parametra a jedna je už zabratá niklom. Nebudeme už prepisovať [2], z grafov 4 a 5 určíme, že ide o polohu $(0, 0, z)$, $(0, 0, -z)$ (**e**). Intenzity v týchto rezoch sú intenzity ukázané v oveľa menšom rozsahu. Pri meraní sme chybné určili $z \approx 0.17$, čo sa neskôr ukázalo ako poloha fluórového atómu. Napriek tomu sa nám podarilo dofitovať a až neskôr sme zistili správnu polohu $z \approx 0.35$. Pri spätnom pohľade na elektrónové hustoty to už vyzerá zrejme².
- Nakoniec určíme polohy fluórov. Sú čiastočne viditeľné na grafoch s rezom v y . Opäť hľadáme buď dve polohy s multiplicitou 4 alebo jednu s multiplicitou 8. Použili sme rozmiestnenie **e**, $(0, 0, z)$ s $z \approx 0.15$ a **c** s polohami $(0, \frac{1}{2}, 0)$ a $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ ³.

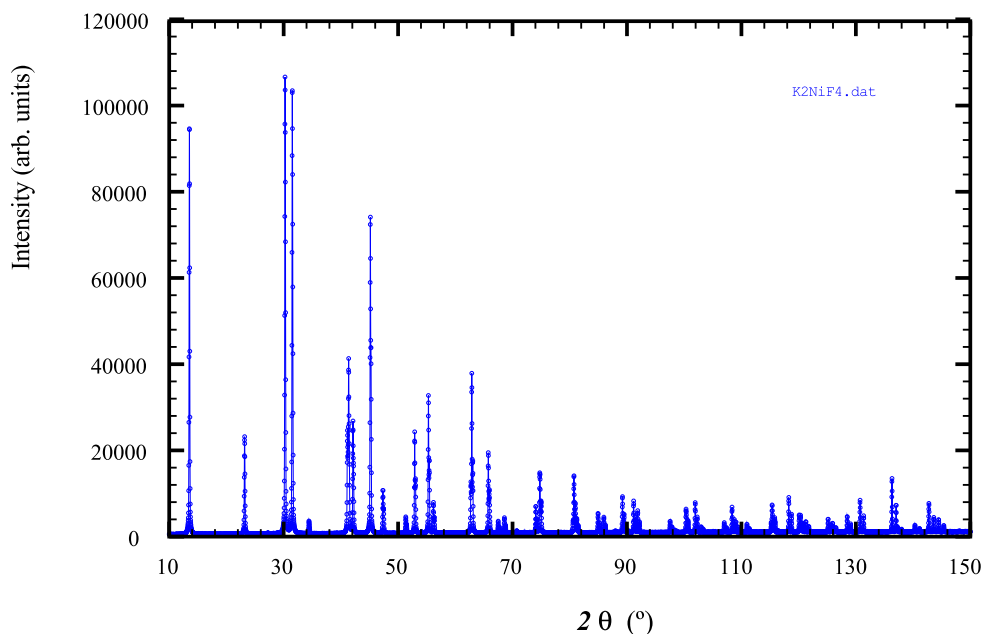
Po preložení s množstvom parametrov (popísaných vyššie, navyše fitujeme aj polohy atómov z) dostaneme výsledok s kvalitou

```
=> Bragg R-factor: 2.747
=> RF-factor      : 3.557
```

¹rozumiem tomu tak, že sme vybrali najväčšiu grupu, ktorá je tetragonálna, telesovo centrovaná atp. Má samozrejme telesovo centrované podgrupy. Jej telesovo centrovaná nadgrupa je $Im\bar{3}m$, ktorá je ale kubická - čo vieme, že nie je náš prípad z určenia mriežkových parametrov.

²Počas merania som bol zmätený a nepochopil som, že $\bar{z} = -z$, myslel som si $\bar{z} = \frac{1}{2} - z$, čo mohlo byť zdrojom chyby

³Tú druhú polohu teraz síce veľmi nevidím v elektrónovej hustote, no stále mohla byť prekrytá ostatnými atómami. Fluór má tiež záporný náboj, čo by mohli byť práve miesta so zápornou hustotou. Výsledná prekladaná štruktúra súhlasí s nameraným spektrom



Graf 1: Práškový difrakčný záznam

pričom sme začínali s hodnotami okolo 70 a 90 pri iba niklovom atóme. Dosiahli sme podobné hodnoty ako pri prekladaní bez ohľadu na štruktúru. Preložená závislosť a rozdiel je v grafe 6.

- Štruktúru vykreslíme v programe **FullProf Studio** do obrázku 1 (obrázok bol potom ďalej upravený kvôli problémom s exportom). Jednotlivé atómy a ich polohy sú farebne odlišené. Výsledné mriežkové parametre sú

$$a = b = 4.013071 \text{ \AA},$$

$$c = 13.088236 \text{ \AA}.$$

Diskusia

Postup bol výrazne uľahčený množstvom programov na jednotlivé kroky. Celý obsah úlohy A19 sme vlastne zvládli za približne 5 minút. Programy na seba ale nie vždy úplne naväzujú a každý obsahuje vlastný spôsob, ako zadávať vstup (rôzne vstupné súbory, kódy v .pcr súboroch na určovanie fitovania) - rekonštruovať postup po meraní bolo náročné a niektoré kroky sa mi nepodarili úplne presne.

Kvalita nameraného difrakčného záznamu bola dostatočná pre spracovanie, dostávali sme sa už na limit modelu pri fitovaní.

Určovanie polôh hlavne fluóru bolo náročné, do základnej bunky zasahuje 22 atómov F. Umiestnenie do polohy **e** (zelenomodré atómy v obr 1) bolo dobre odhadnuteľné, no to do polohy **c** (fialové atómy v 1) už horšie. Nevieť nakoľko je zhod generovaného záznamu s nameraných rozhodujúci, u nás je zhoda dobrá, hoci nie dokonalá.

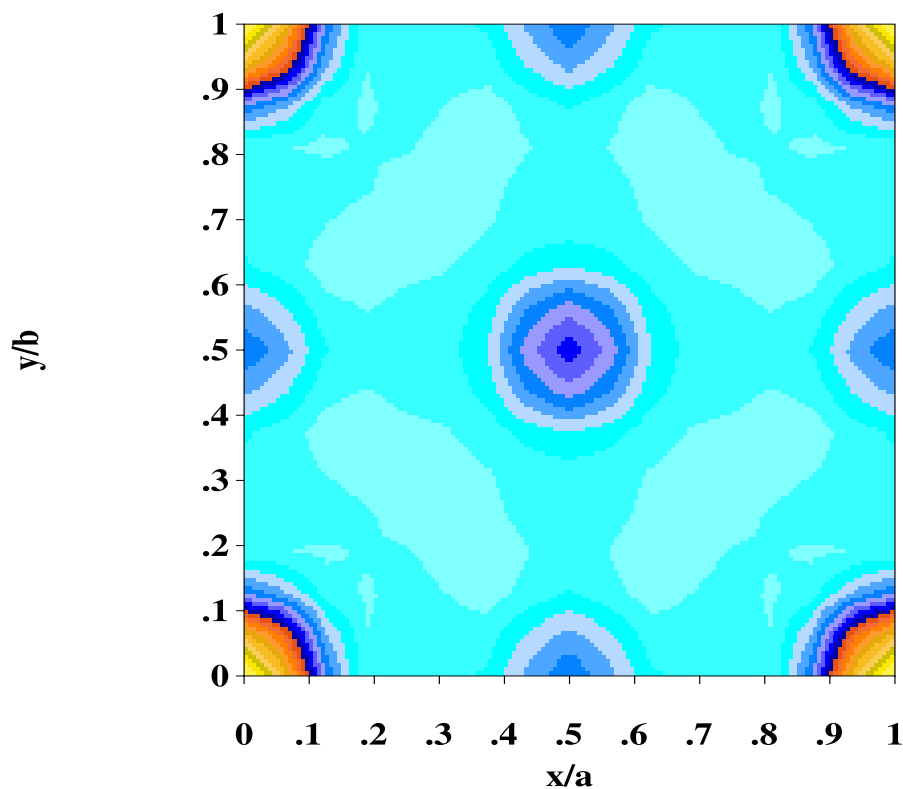
Záver

Pre K_2NiF_4 sme Bravaisovu mriežku - tetragonálnu, priestorovú grupu - $I/4mmm$ a mriežkové parametre

$$a = b = 4.013071 \text{ \AA},$$

$$c = 13.088236 \text{ \AA}.$$

Ďalej sme študovali elektrónové hustoty (grafy 2, 3, 4, 5) a určili sme polohy jednotlivých atómov v elementárnej bunke:



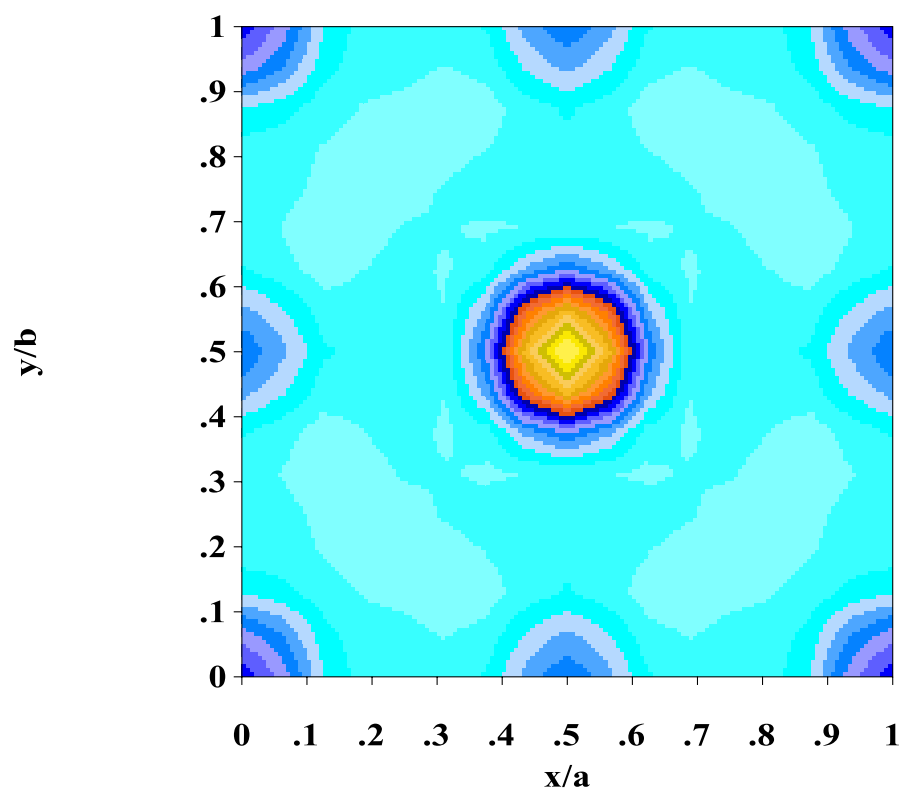
Graf 2: Rez autokorelačnou funkciou pre $z = 0$

- pre nikel sú to $(0, 0, 0)$ a prislúchajúca $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (tú už nebudem ďalej uvádzať).
- pre draslík je to $(0, 0, z)$ a $(0, 0, -z)$ (+ pričítané $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$) s $z = 0.35388$
- a pre fluór máme dve polohy,
 $(0, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, 0)$
a $(0, 0, z)$, $(0, 0, -z)$ s $z = 0.15323$.

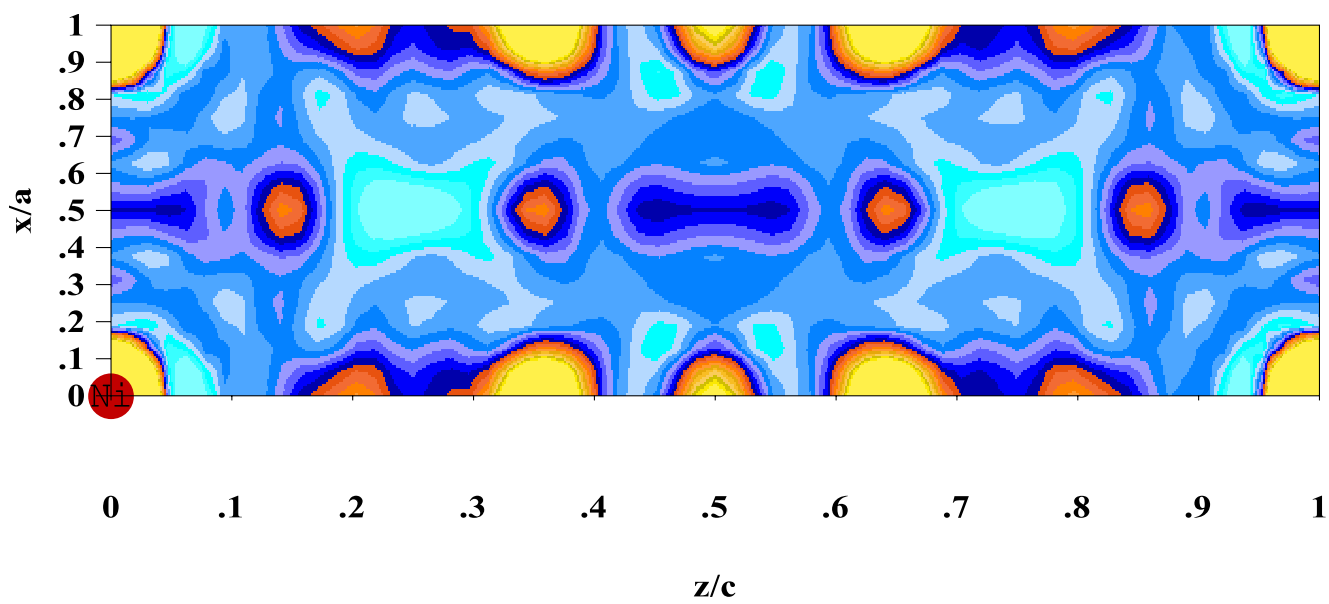
Nakoniec sme štruktúru vizualizovali zakreslením polôh týchto atómov do obrázku 1

Literatúra

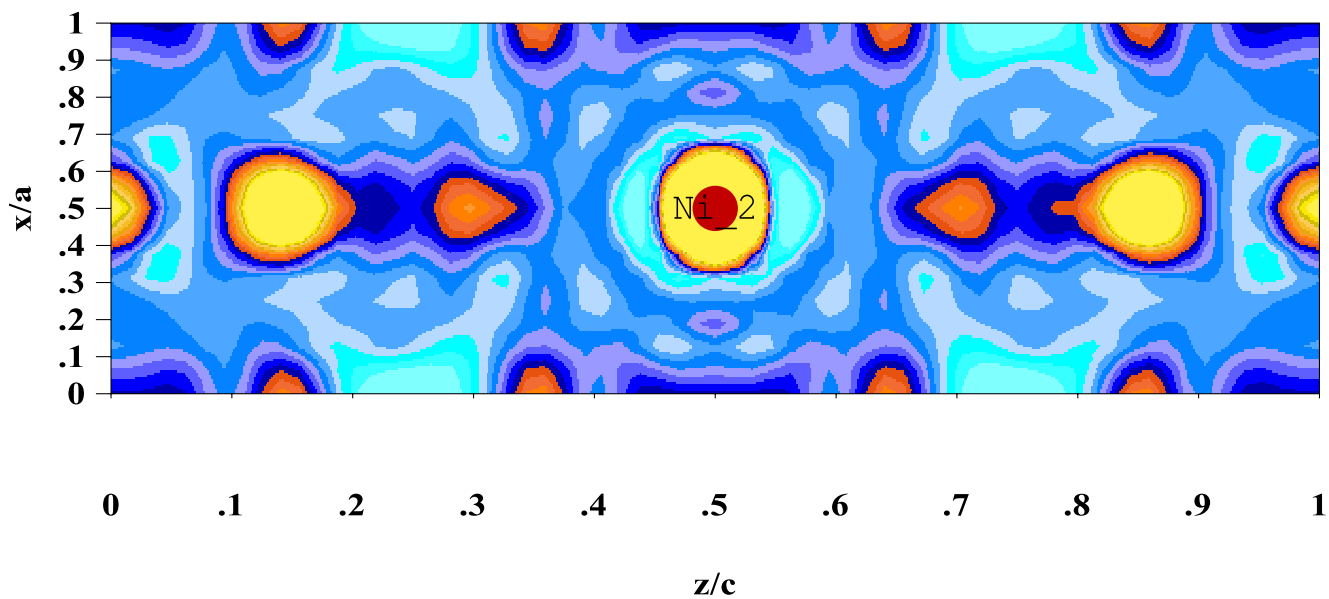
- [1] *Študijný text ku úlohe A22*
<http://krystal.karlov.mff.cuni.cz/kfes/vyuka/lp/> 18.11.2013
- [2] Hahn, Theo *International Tables for Crystallography*, 5. ed (Springer, Dordrecht 2005)
- [3] Pulmann, Ján *Protokol k úlohe A19* umiestnený na
https://github.com/jpulmann/praktikum/blob/master/PraktikumIV/praskova_difrakcia_A19/ulohaA19.pdf



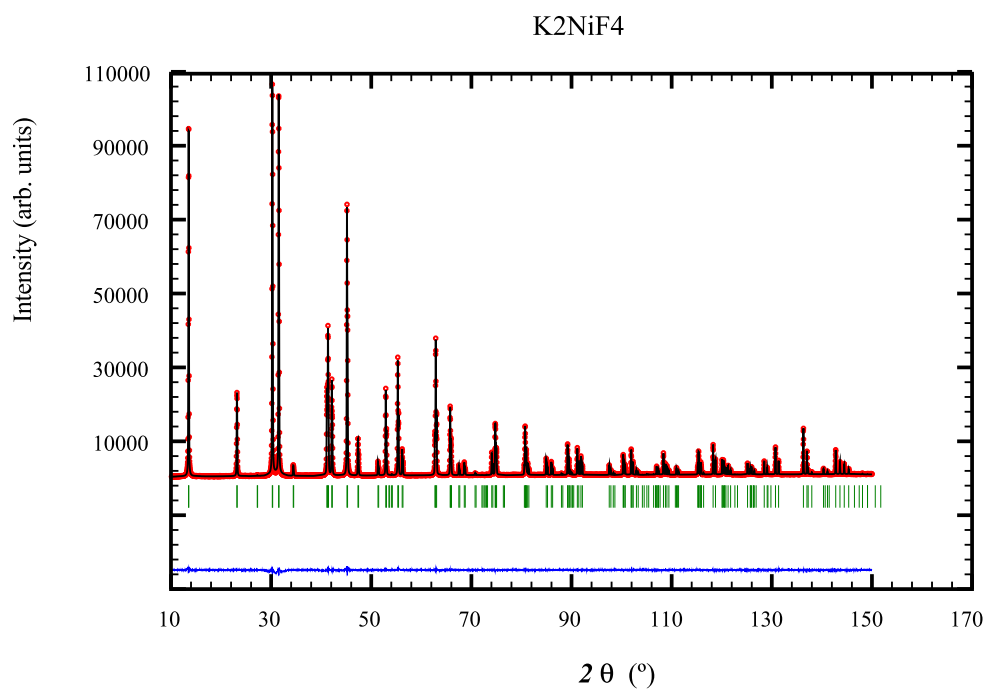
Graf 3: Rez autokorelačnou funkciou pre $z = 1/2$



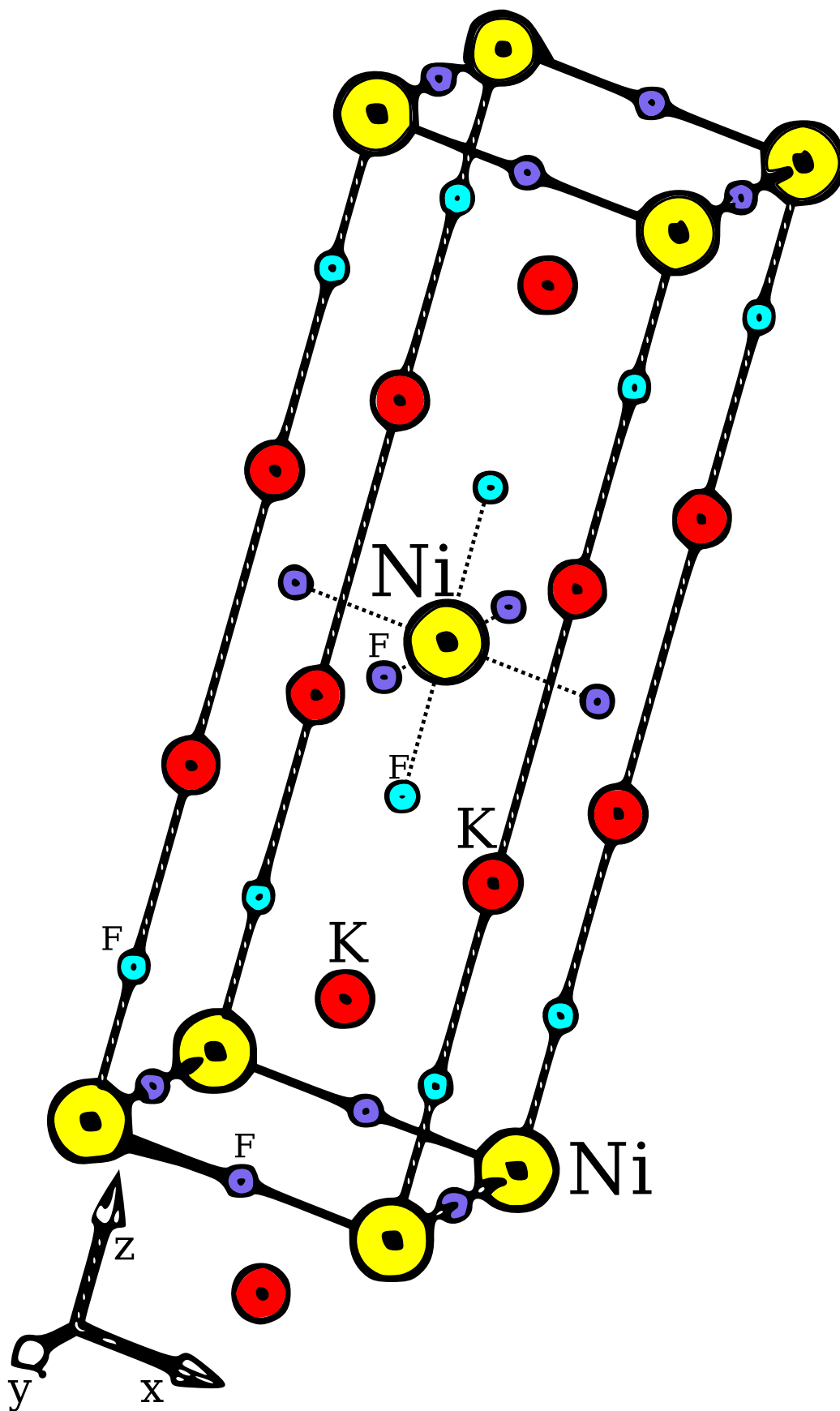
Graf 4: Rez autokorelačnou funkciou pre $y = 0$



Graf 5: Rez autokorelačnou funkciou pre $y = 1/2$



Graf 6: Práškový difrakčný záznam a fit na základe určenej kryštálovej štruktúry



Obr. 1: Výsledná štruktúra K_2NiF_4