

NOWE METODY W BADANIACH STRUKTUR POLIKRYSTAŁÓW

NEW METHODS IN INVESTIGATIONS OF POLYCRYSTALLINE MATERIALS

Wiesław Łasocha^{1,2}, Katarzyna Luberda-Durnaś²

¹ Zakład Krystalochemii i Krystalofizyki, Wydział Chemii Uniwersytet Jagielloński
ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

² Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. J. Habera, Polska Akademia Nauk
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków
e-mail: lasocha@chemia.uj.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Geometria dyfrakcji promieni rentgenowskich na ciałach krystalicznych w ujęciu Ewalda. Relacja pomiędzy strukturą krystaliczną a obrazem dyfrakcyjnym
 2. Źródła promieni rentgenowskich
 - 2.1. Aparatura stosowana w badaniach polikrystałów
 3. Dyfraktometria proszkowa a badanie przejść fazowych i reakcji w ciałach stałych
 4. Analiza fazowa
 5. Wyznaczanie parametrów sieciowych
 6. Uściślanie struktur metodą Rietvelda
 7. Tworzenie modeli struktur krystalicznych – metody klasyczne
 - 7.1. Metody dedykowane do badań strukturalnych polikrystałów
 - 7.2. Metody eksperymentalne i obliczeniowe separacji intensywności
 - 7.3. Metody globalnej optymalizacji
 8. Opis oprogramowania i krystalograficznych baz danych
- Piśmiennictwo cytowane
-



Katarzyna Luberda-Durnaś w 2009 roku ukończyła studia na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo Hutniczej, specjalność Fizyka Medyczna. Praca magisterska dotyczyła badania nanorurek węglowych. W tym samym roku rozpoczęła studia doktoranckie w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, gdzie pod kierunkiem prof. Wiesława Łasochy zajmowała się badaniem organiczno- nieorganicznych związków hybrydowych. W 2013 obroniła pracę doktorską pt. „Hybrid organic-

inorganic layered materials, precursors of semiconducting nanostructures”. W kręgu jej głównych zainteresowań naukowych pozostaje badanie nanostuktur przy użyciu metod proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej.



Prof. hab. Wiesław Łasocha w 1986 ukończył studia doktoranckie na Wydziale Chemii UJ, tytuł pracy doktorskiej: „Studia nad powstawaniem i budową wybranych isopolimolibdenianów”. W roku 1996, również na Wydziale Chemii UJ, uzyskał tytuł doktora habilitowanego. Praca habilitacyjna dotyczyła zastosowanie nowych metod rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej w badaniach włóknistych molibdenianów oraz wybranych halogenkowych połączeń metali. W roku 2007 został mianowany Profesorem Nadzwyczajnym.

W kręgu jego głównych zainteresowań naukowych znajdują się: badania strukturalne na bazie proszkowych danych dyfrakcyjnych, synteza nowych związków włóknistych i materiałów warstwowych, synteza nowych izopolizwiazków amin alifatycznych i aromatycznych oraz nowych związków z grupy peroksolimolibdenianów, peroksowolframnianów i peroksowanadanów.

ABSTRACT

In this chapter, information on good laboratory practice in the field of structural powder diffractometry has been collected. The authors attempt to describe how to plan a measurement, how to find the cell parameters, how to build a model of the structure, and how to refine and verify it. There are many methods and procedures which lead to solving a crystal structure. However, the experience of recent years shows that, in the case of many materials, an investigator has to attempt the problem of structure solution using many different methods. The software is easily available (from 'trial and error' or classic to sophisticated modern approaches), as is a lot of good equipment. On the other hand, the complexity of the structures studied using powder diffraction methods is continually increasing.

No description of any methods of research other than diffraction techniques is presented. We have also focused on polycrystalline materials. Amorphous substances and methods using the formalism of 'pair distribution functions' are beyond the scope of this paper.

New methods of structural studies (including algorithms from research described in the literature, even if their applicability has been relatively slight) were treated with particular attention.

In addition to the description of methods, we also collected some useful (in our opinion) information about available software and crystallographic databases.

Keywords: powder diffractometry, indexing of diffraction patterns, powder diffraction pattern decomposition, structure refinement using the Rietveld method, new methods of structural studies

Słowa kluczowe: dyfraktometria proszkowa, wskaźnikowanie obrazów dyfrakcyjnych, rozkład obrazu dyfrakcyjnego na intensywności, uściślanie struktur metodą Rietvelde, nowe metody badań strukturalnych

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

Nazwy programów pisane są przy użyciu dużych liter, np. TREOR, XRS-82

Wyznaczanie parametrów sieciowych:

- $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ – parametry sieci rzeczywistej
 $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ – parametry sieci odwrotnej określone są przez periody sieci rzeczywistej:

$$a^* = \frac{b \times c}{a \circ [b \times c]}, \quad b^* = \frac{c \times a}{a \circ [b \times c]}, \quad c^* = \frac{a \times b}{a \circ [b \times c]}, \quad \cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma},$$

$$\cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma}, \quad \cos \gamma^* = \frac{\cos \beta \cos \alpha - \cos \gamma}{\sin \beta \sin \alpha}, \quad V = a \circ [b \times c]$$

gdzie \circ – iloczyn skalarny, \times – iloczyn wektorowy

- d_{hkl} – odległość międzypłaszczyznowa dla rodziny płaszczyzn hkl
 λ – długość fali promieniowania
 F_N i M_N – 'figure of merit', czynniki jakości dopasowania parametrów sieciowych obliczone dla N początkowych linii

$$F_N = \frac{N}{\langle \Delta 2\theta \rangle N_{obs}}, \quad M_{20} = \frac{Q_{20}}{2 \langle Q \rangle}, \quad Q = 1/d^2, \quad \langle \Delta 2\theta \rangle \text{ i } \langle Q \rangle \text{ to średnie wielkości}$$

różnic kątów 2θ i wielkości Q , N_{obs} to liczba teoretycznie możliwych linii o $d \geq d_N$

Badania strukturalne:

- F_{hkl} – czynnik struktury, czasem oznaczany $F(h)$. Bez względu na wartość $|F|$ jest równa stosunkowi amplitudy promieniowania rozproszonego przez komórkę elementarną do amplitudy rozproszonego przez pojedynczy elektron. $F(h) = |F(h)| e^{i\varphi(H)}$
 $\phi(H), \phi_H$ – faza refleksu, wskaźniki Millera zapisane skrótowo, H oznacza (hkl)
 I_{hkl} – intensywność linii dyfrakcyjnej o wskaźnikach hkl

$$R_F = \frac{\sum_i \|F_i\| - |F_{c,i}|}{\sum_i F_i}$$

– czynnik rozbieżności 'amplitud struktury', $F_i, F_{i,c}$ to obserwowane i obliczone wartości czynników struktury

- $R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{c,i}|}{\sum_i y_i}$ – czynnik rozbieżności obliczany dla wszystkich punktów obrazu dyfrakcyjnego (profilu dyfrakcyjnego), y_i i $y_{c,i}$ to obserwowana i obliczona liczba zliczeń
- $R_{wp} = \left(\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{c,i})^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right)^{1/2}$ – ważony czynnik rozbieżności profilu, w_i – to waga punktu pomiarowego; $w_i = 1/y_i$
- $\rho(xyz)$ – gęstość elektronowa w punkcie (x,y,z)
- Tryplet – trzy refleksy tworzą tzw. tryplet H,K,H+K gdy ich wskaźniki Millera spełniają relację $H(h_1, k_1, l_1)$, $K(h_2, k_2, l_2)$, $H+K(h_1+h_2, k_1+k_2, l_1+l_2)$. Odpowiadają one trzem wektorom w sieci odwrotnej tworzącym trójkąt. Przykłady trypletów to: (004)(30-4)(300); (204)(10-4)(300); – uwaga jeden refleks, np. (300) może brać udział w wielu relacjach trypletowych

Metoda Rietvelda:

- Wielkość minimalizowana: $S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{c,i})^2$
- w_i – waga i -tego punktu pomiarowego, najczęściej $w_i = 1/\sigma = 1/\sqrt{y_i}$ lub $w_i = 1/y_i$
- $y_i, y_{c,i}$ – obserwowana i obliczona liczba w i -tym punkcie pomiarowym
- $y_{c,i}$ – $s \sum_k l_p m_k |F_k|^2 f(2\theta_i - 2\theta_k) T_k A + y_{b,i}$
- s – czynnik skali
- l_p – czynnik Lorentza-polaryzacyjny
- m_k – krotność refleksu k , dającego wkład do intensywności punktu i
- $|F_k|$ – czynnik struktury refleksu k ,

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)].$$
 Sumowanie prowadzimy po wszystkich N atomach w komórce elementarnej
- f_j – atomowy czynnik rozpraszania
- $f(2\theta_i - 2\theta_k)$ – funkcja opisująca profil danej linii dyfrakcyjnej, najczęściej krzywa Gaussa, Lorentza, spłot lub kombinacja liniowa obu tych funkcji, udział funkcji Gaussa: $(1-\eta)$,
- $2\theta_k$ – pozycja refleksu k , zależy ona od parametrów sieciowych oraz przesunięcia zera skali kątowej,

T_k	– funkcja opisująca zmianę intensywności linii k z powodu tekstury w próbce
A	– funkcja opisująca absorpcję promieni X w preparacie
$Y_{b,i}$	– natężenie tła (background) w i -tym punkcie pomiarowym
FWHM	– szerokość połówkowa linii dyfrakcyjnej (<i>full width at half maximum</i>)

WPROWADZENIE

Celem tego rozdziału będzie omówienie nowych metod badania struktur krystalicznych substancji polikrystalicznych z wykorzystaniem dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. W pierwszym etapie przeanalizowana zostanie ogólna strategia postępowania związana z optymalizacją warunków pomiarowych. W kolejnym, dokładne przetestowanie czystości preparatu, co w dyfrakcji rentgenowskiej realizuje się poprzez użycie metod analizy fazowej. Następnie zostanie przedyskutowane poprawne wyznaczenie parametrów sieciowych, wybór właściwej grupy przestrzennej i metody znalezienia modelu struktury. Ostatecznie, omówiony zostanie sposób weryfikacji znalezionej struktury przy użyciu metody Rietvelda. Wszystkie wyżej wyszczególnione etapy badań są treścią kolejnych podrozdziałów. W tym miejscu, należy podkreślić, że głównym zamierzeniem autorów było przybliżenie czytelnikowi metod badań strukturalnych substancji polikrystalicznych.

Dyfrakcja proszkowa, jako technika badawcza, pojawia się zaledwie cztery lata po pierwszych eksperymentach potwierdzających dyfrakcję promieni X na monokryształach. Już w roku 1916 zostają opisane pierwsze badania z użyciem preparatów polikrystalicznych – dotyczyły one struktury krystalicznej LiH [1]. Tak oto rozpoczyna się niezwykła historia „brzydkiego kaczątka” krystalografii rentgenowskiej.

W większości materiałów występują bardzo drobne ziarna krystaliczne, często zbyt małe (~0,1–100 μm), aby ich kształt, oraz piękno, dostrzec gołym okiem. Ponadto, zazwyczaj są one pozlepiane, słabo wykształcone i chaotycznie zorientowane w przestrzeni, co dodatkowo utrudnia ich badania. Materiały takie określamy jako materiały polikrystaliczne, czasem mniej ściśle nazywamy je proszkami. Typowe materiały polikrystaliczne to: minerały, materiały budowlane, naturalne pigmenty, metale oraz produkty ich korozji, muszle, skorupy, kamień kotłowy i wiele innych.

Preparat polikrystaliczny umieszczony w wiązce monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego tworzy proszkowy obraz dyfrakcyjny (dyfraktogram). Już dawno zauważono unikalny charakter dyfraktogramów proszkowych, dzięki czemu są one z powodzeniem stosowane w charakterze „odcisku palca” substancji. Zastosowania dotyczące analizy fazowej zostaną omówione szerzej w Rozdz. 4.

Eksperymenty dyfrakcyjne mogą być prowadzone dla różnych typów promieniowania, możemy zatem przeprowadzać i analizować ‘proszkowe obrazy dyfrakcyjne’ uzyskane przy użyciu rentgenowskiej, neutronowej czy elektronowej wiązki promieniowania. Jednakże w tym rozdziale będziemy zajmować się głównie rentgenowskimi obrazami dyfrakcyjnymi.

Już w latach 20. XX wieku opracowano podstawy wyznaczania parametrów sieciowych, na bazie proszkowych obrazów dyfrakcyjnych. Wraz z upowszechnieniem się dyfraktometrów ogniskujących, para-ogniskujących oraz kamer ogniskujących, dyfraktometria proszkowa bardzo często służyła jako metoda wyznaczania dokładnych parametrów sieciowych. W badaniach polikryształów parametry sieciowe to nie tylko etap wstępny do rozwiązania struktury. Mogą one zostać również wykorzystane do celów identyfikacyjnych, jako potwierdzenie zajścia reakcji chemicznej,

czy też mogą wskazywać na określony skład chemiczny. Wyznaczanie parametrów sieciowych jest tematem Rozdz. 5.

Ponieważ w badaniach proszkowych badamy tysiące krystalitów, nie istnieją obawy o pęknięcie czy odklejenie ‘badanego monokryształu’. Tym samym dyfraktometria proszkowa stała się techniką ‘wymarzoną’ do badań przemian fazowych, reakcji w ciele stałym, czy badań określanych jako prowadzone w warunkach ‘in operando’. Zagadnienia te zostaną krótko omówione w Rozdz. 3.

Pomimo olbrzymich sukcesów dyfraktometrii monokryształów odnotowanych do końca lat 60. XX wieku, proszkowe badania strukturalne były prowadzone sporadycznie, a prowadzący je badacze ‘proszkowe obrazy dyfrakcyjne’ traktowali identycznie jak obrazy monokryształów (mieli znacznie mniej linii dyfrakcyjnych niż w typowych badaniach monokryształów i byli tego świadomi). W końcu lat 60. pojawia się pomysł H.M. Rietvelda by w udokładnianiu struktur używać całych obrazów dyfrakcyjnych. W istocie, zerowa intensywność czy też wartość sumy nakładających się refleksów, też może być pomocna, przy braku lepszych informacji strukturalnych. Zachowamy chronologię historyczną i metodę Rietvelda, udokładniania struktur, omówimy w Rozdz. 6 przed metodami wyznaczania struktur z danych proszkowych. Znaczenie metody Rietvelda dla dyfraktometrii proszkowej, oraz częstość jej użycia wyłącznie dla celów analizy fazowej, uzasadnia to szczególne, nie chronologiczne, jej traktowanie.

Metoda Rietvelda otworzyła możliwości rozwoju, jednakże jeszcze długo można było powiedzieć, iż strukturalna dyfraktometria proszkowa jest na poziomie badań strukturalnych monokryształów z czasów przed pojawieniem się metod bezpośrednich i przed wprowadzeniem komputerów do badań strukturalnych.

Znaczący postęp w proszkowych badaniach strukturalnych obserwowany jest od końca lat 70. Końcówka XX wieku to znaczny, wprost lawinowy, wzrost liczby prac strukturalnych oraz metod badawczych. Wiele z nich miało charakter „małych kroków”, przyczynków w rozwoju metody, ale nie jest i prawdopodobnie nie będzie szerzej stosowana. Wspomnimy o nich gdyż w przyszłości mogą być inspiracją dla rozwoju nowych technik badawczych dla badań nowoczesnych, nietypowych materiałów (Rozdz. 7.1–7.2).

W chwili obecnej dobrej jakości ‘proszkowe badania strukturalne odpowiadają złożonością najczęściej badanym monokryształom. Złożoność określamy przez liczbę atomów w części asymetrycznej – jest to około 30 atomów niewodorowych. Największa struktura wyznaczona z danych proszkowych zawiera 117 atomów w części asymetrycznej [2]. Przy pomocy metod dyfrakcji proszkowej podejmowane są badania materiałów białkowych, opublikowano wyniki uściślenia metodą Rietvelda struktury o złożoności 1630 atomów (Rozdz. 6).

Obecnie pełny cykl badań strukturalnych może się zamknąć w ciągu kilku godzin. Niektórzy niecierpliwi badacze podejmują zatem proszkowe badania strukturalne czekając w kolejkach do badań monokryształów, lub oczekując na wyniki konkursów w ośrodkach synchrotronowych. Jest to uzasadnione tym bardziej, że wiele zeolitów, czy np. nadprzewodników wysokotemperaturowych to substancje

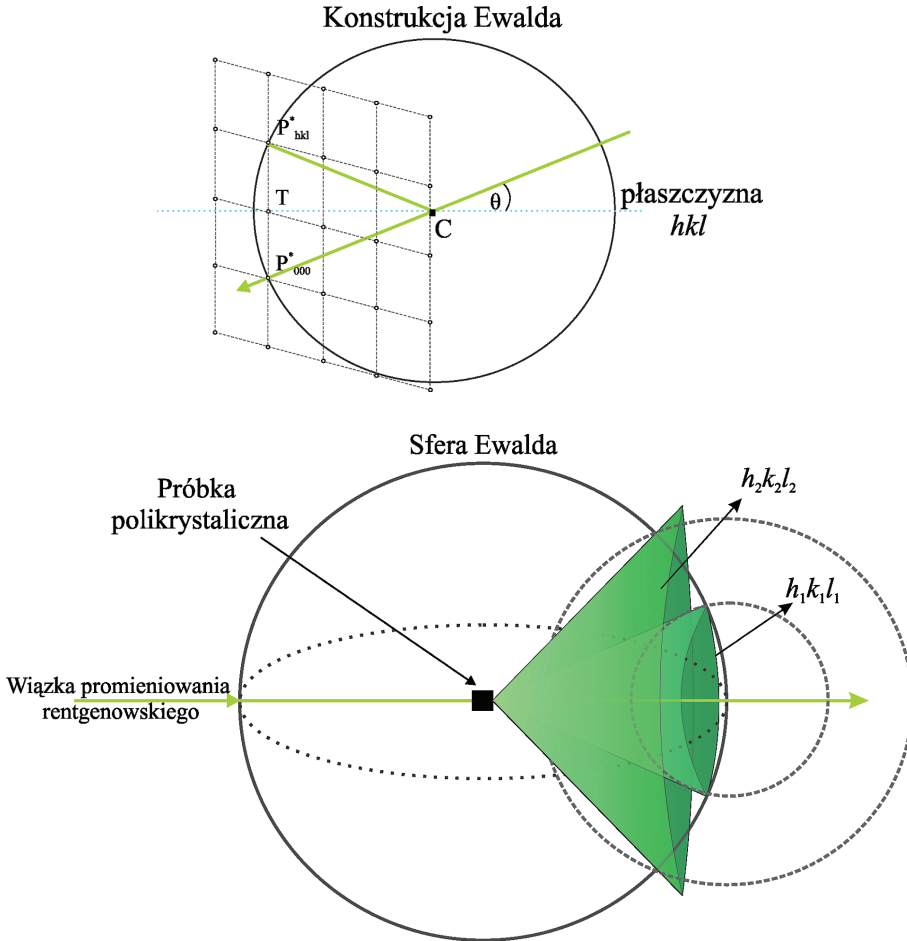
zawierające od kilku do kilkunastu atomów w jednostce asymetrycznej. Materiały te tworzą bardzo drobne kryształy często zupełnie nieodpowiednie do badań monokryształów, jednocześnie bardzo dobre do badań proszkowych. Ponadto programy do badań proszkowych stają się coraz bardziej zautomatyzowane i przyjazne dla użytkownika. Całość badań można zrealizować za pomocą jednego pakietu obliczeniowego, i choć nie polecamy takiego podejścia, nieomal 'automatycznie' bez oglądania obrazu dyfrakcyjnego!

Na zakończenie artykułu podamy przykłady kilku pakietów obliczeniowych oraz książek, które uważamy za godne polecenia (Rozdz. 8).

1. GEOMETRIA DYFRAKCJI PROMIENI RENTGENOWSKICH NA CIAŁACH KRYSTALICZNYCH W UJĘCIU EWALDA. RELACJA POMIĘDZY STRUKTURĄ KRYSTALICZNĄ A OBRAZEM DYFRAKCYJNYM

Na początku przypomnimy kilka wzorów i zależności wspólnych dla rentgenografii monokryształów i ciał polikrystalicznych. W tym miejscu zakładamy, iż czytelnik zna równania Laue'go oraz Braggów opisujące geometrię dyfrakcji promieni X [3]. Przedstawimy tu jedynie użyteczną do opisu eksperymentów dyfrakcyjnych konstrukcję Ewalda (Rys. 1a).

Dowód na jej równoważność z równaniem Bragga jest bardzo prosty i został on naszkicowany w opisie rysunku. Warunkiem powstania wiązki promieniowania ugiętego jest, aby węzeł sieci odwrotnej (hkl) znalazł się na sferze Ewalda. $CP'(hkl)$ jest kierunkiem powstałej wiązki. Eksperyment dyfrakcyjny jest prowadzony tak by wszystkie węzły sieci odwrotnej, dla których jest to możliwe, mogły wejść w kontakt ze sferą Ewalda. W trakcie pomiaru dokonujemy obrotów kryształu i licznika. Konstrukcję Ewalda dla dyfrakcji proszkowej przedstawia Rysunek 1b.



Rysunek 1. Konstrukcja Ewalda dla preparatu mono- (a), i polikrystalicznego (b). Ponieważ $r = 1/\lambda$, $|P^*(000)T| = 1/2d(hkl)$, $\sin(\theta)$ prowadzi do równania Bragga

Figure 1. Ewald construction for single-crystal (a) and polycrystalline sample (b). Since $r = 1/\lambda$, $|P^*(000)T| = 1/2d(hkl)$, $\sin(\theta)$ leads to the Bragg equation

Według kinematycznej teorii dyfrakcji promieni rentgenowskich na kryształach intensywność linii dyfrakcyjnej jest proporcjonalna do kwadratu czynnika struktury:

$$I \approx k|F(hkl)|^2 \approx kFF^* \quad (1.0)$$

Intensywność linii dyfrakcyjnej jest określona sumą fal rozproszonych przez wszystkie atomy w komórce elementarnej w danym kierunku. Uwzględniając występowanie różnych atomów w komórce elementarnej i wynikających z ich położenia różnic faz, możemy obliczyć czynnik struktury, który wyraża się wzorem:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (1.1.a)$$

gdzie x_j, y_j, z_j – to współrzędne atomu, f_j – to atomowy czynnik rozpraszania. Czynnik struktury możemy również określić na podstawie rozkładu gęstości elektronowej w komórce elementarnej:

$$F(hkl) = \int_V \rho(xyz) \exp(2\pi i(hx + ky + lz)) dV \quad (1.1.b)$$

Gęstość elektronowa, na której promienie X ulegają rozproszeniu, wyraża się wzorem:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (1.2)$$

We wzorze na gęstość elektronową (1.2) występują, jako współczynniki rozwinięcia czynniki struktury, których nie mierzymy bezpośrednio w eksperymencie dyfrakcyjnym. W ogólnym przypadku $F(hkl)$ jest liczbą zespoloną, na bazie eksperymentu jesteśmy w stanie wyznaczyć jedynie jej moduł, faza pozostaje nieznana. Jest to poważny problem, zwany w krystalografii *problemem fazowym*.

Dysponując tzw. fazami refleksów możemy łatwo obliczyć mapę gęstości elektronowej i dokonać jej interpretacji. Wzory (1.1.a i 1.1.b) i (1.2) przedstawiają relacje pomiędzy gęstością elektronową a czynnikami struktury. Są one przykładami funkcji będących wzajemnymi transformatami Fouriera.

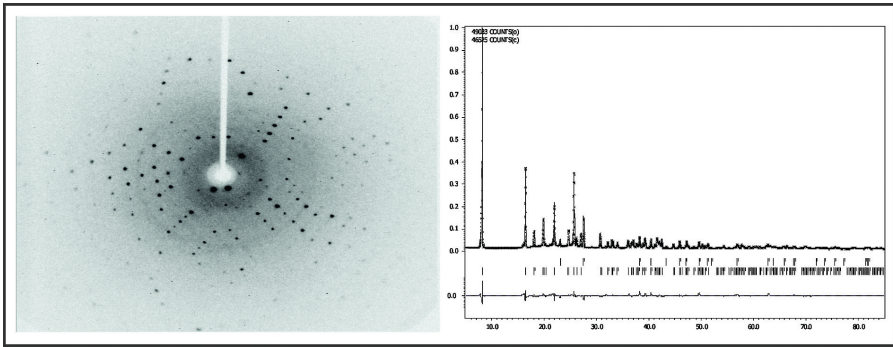
Wnioski wynikające z analizy wzorów 1.1 i 1.2:

i) Mapy gęstości elektronowej będą tym dokładniejsze i bardziej wyraziste im więcej czynników użyjemy w sumowaniu (1.2).

ii) Błędy w wyznaczanych intensywnościach będą powodować trudności w interpretacji map gęstości elektronowej.

W badaniach strukturalnych porównuje się czynniki strukturalne F_c obliczone na podstawie modelu struktury (1.1) z wyznaczonymi eksperymentalnie F_o . Dobra zgodność pomiędzy F_c a F_o potwierdza poprawność postulowanego modelu struktury. W sposób ilościowy zgodność tę wyrażają tzw. czynniki rozbieżności np. $R_F = \sum_h ||F_c| - |F_o|| / \sum_h F_o$, (lub inne czynniki R, ich lista znajduje się w 'Wykazie stosowanych skrótów').

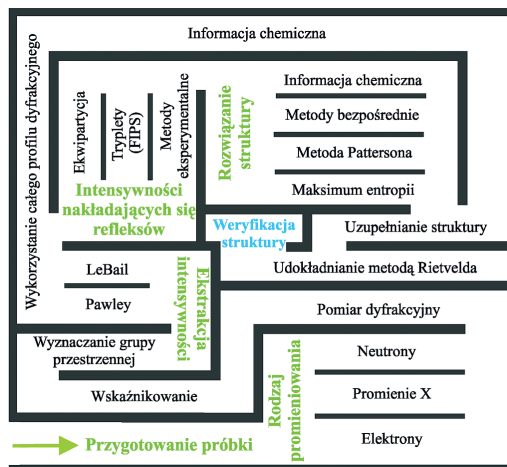
Warto zwrócić uwagę na obraz dyfrakcyjny monokryształu oraz proszkowy obraz dyfrakcyjny (Rys 2a i 2b). Obrazy te, nawet tworzone przez podobnych rozmiarów komórki elementarne, wyglądają zupełnie inaczej.



Rysunek 2. Przykładowy obraz dyfrakcyjny monokryształu rejestrowany przy użyciu dyfraktometru k -CCD (jedna 'klatka pomiarowa') (a); pełny proszkowy obraz dyfrakcyjny (b), pozycje maksimów dyfrakcyjnych zaznaczone są u góry rysunku (b)

Figure 2. The diffraction pattern of single crystal measured using a k -CCD diffractometer (one frame); the powder diffraction pattern with the positions of maxima marked at the top of the figure (b)

W obrazach dyfrakcyjnych monokryształów mamy setki, bądź nawet tysiące, rozseparowanych linii niosących informację strukturalną. W przypadku proszków obraz dyfrakcyjny jest zrzuwany na oś 2θ . Nakładanie się linii, zwłaszcza w zakresie wysokokątowym sprawia, iż w obrazie dyfrakcyjnym możemy wiarygodnie określić intensywności kilkudziesięciu linii. Tekstura i szybki zanik intensywności dodatkowo pogarszają sytuację. Nakładanie się refleksów jest decydującym czynnikiem kreującym specyfikę i historię rozwoju metod strukturalnej dyfraktometrii proszkowej. W strukturalnej dyfraktometrii proszkowej brak jest wypracowanych schematów czy niezawodnych metod. Sposób działania, to poruszanie się w labiryncie możliwości. Labirynt ten, przez wiele lat powiększany przez liczne grupy badaczy, przedstawiony jest na Rysunku 3 [2].



Rysunek 3. Schemat procesu rozwiązywania struktur z danych proszkowych
Figure 3. Diagram of the process of solving structures from powder data

Kolejne rozdziały będą objaśniać przedstawione powyżej etapy rozwiązywania struktur, jednakże właściwy schemat postępowania – przysłowiową „nić Ariadny” – każdy badacz musi sobie wypracować sam.

2. ŹRÓDŁA PROMIENI RENTGENOWSKICH ORAZ APARATURA STOSOWANA W BADANIACH STRUKTURALNYCH

Najważniejszymi źródłami promieni X do badań dyfrakcyjnych są lampy rentgenowskie oraz synchrotrony.

Lampy rentgenowskie

Głównymi elementami lamp rentgenowskich są tzw. działło elektronowe i anoda umieszczone w szklanej, lub ceramicznej obudowie, którą zatopiono po uzyskaniu w niej wysokiej próżni. Uzyskane w procesie termoemisji elektrony są przyspieszane w polu elektrycznym, wytwarzanym pomiędzy anodą a katodą i uderzają w anodę z odpowiednio dobranego metalu. Zderzając się z materiałem anody elektrony te są wyhamowywane, w wyniku czego emitują polichromatyczne promieniowanie hamowania oraz dużą ilość energii cieplnej. Gdy energia kinetyczna elektronów jest odpowiednio wysoka, mogą one wybijać elektrony z powłok wewnętrznych (np. K, L, ...) atomów materiału anody. Niezapełnione wewnętrzne powłoki elektronowe (K, L, ...) są natychmiast uzupełniane przez elektrony z wyższych powłok elektronowych. Przejścia takie zachodzą z emisją tzw. promieniowania charakterystycznego; powstają serie K, L itd. Natężenie promieniowania charakterystycznego jest dużo wyższe niż intensywność promieniowania hamowania, dlatego też w większości zastosowań wykorzystywane są najsilniejsze składowe promieniowania charakterystycznego tzw. składowa K_{α} . W dyfraktometrii proszkowej najczęściej stosowane są lampy z anodą wykonaną z miedzi (CuK_{α} , $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), rzadziej z żelaza (FeK_{α} , $\lambda = 1,93735 \text{ \AA}$) lub kobaltu (CoK_{α} , $\lambda = 1,79026 \text{ \AA}$). Wybór lampy często jest powodowany dążeniem do wyeliminowania efektu fluorescencji wzbudzonej przez promieniowanie danej lampy. Krótsze promieniowanie (lampy Mo, Ag), z uwagi na niską absorpcję, jest stosowane w przypadku kamer wysokociśnieniowych wyposażonych w 'masywne okna', lub dla zastosowań wykorzystujących formalizm PDF (pair distribution functions) nakierowanych na badania tzw. struktur lokalnych lub substancji amorficznych. W badaniach monokrystałów najczęściej stosowane są lampy z anodą molibdenową ($MoK_{\alpha} = 0,71073 \text{ \AA}$).

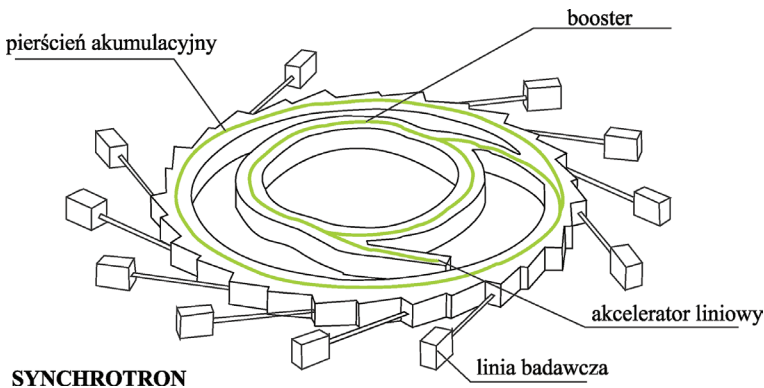
Największa moc promieniowania uzyskiwana jest w lampach z wirującą anodą, wykonaną w formie metalowego walca rotującego w trakcie pracy. Rotacja anody umożliwia odprowadzenie powstałego ciepła, zanim dany element ponownie stanie się celem wiązki rozprzeczonych elektronów.

Warto zapamiętać. Wiele elementów optyki rentgenowskiej jest fabrycznie optymalizowanych dla najbardziej typowego promieniowania, czyli lamp z anodą wykonaną z Cu. Warto sprawdzić czy potrzebne zwierciadło lub monochromator

będzie współpracować z rzadziej używanym promieniowaniem lamp Co, Fe lub Cr. Krótkie promieniowanie lamp Mo, przy podobnej optyce (filtry i szczeliny) będzie powodować zagęszczenie refleksów w zakresie niskokątowym, zwiększając nakładanie się refleksów.

Synchrotron

Schemat synchrotronu przedstawia Rysunek 4.



Rysunek 4. Schemat synchrotronu.
Figure 4. Schema of a synchrotron

Do toroidalnego pierścienia akumulacyjnego (tzw. *storage ring*), w którym wytworzono wysoką próżnię, wprowadzane są paczki cząstek elementarnych (elektronów lub pozytonów) rozpędzonych do prędkości zbliżonej do prędkości światła. W zakrzywionych fragmentach toru ruchu cząstek wytwarzane jest promieniowanie, które przez odpowiednie okna kierowane jest do stanowisk badawczych (beam lines). Najważniejszymi cechami promieniowania synchrotronowego są: wysoka jasność (ang. *brightness*) (dla synchrotronów III generacji przekraczająca nawet o 10 rzędów wielkości jasność lamp rentgenowskich), duży zakres długości fal (od promieniowania w dalekiej podczerwieni o długości fali rzędu 10^5 \AA do twardego promieniowania rentgenowskiego o długości fali $\sim 0,01 \text{ \AA}$) wysoka kolimacja wiązki ($0,116 \text{ mrad}$, $< 0,006^\circ$), polaryzacja oraz pulsujący charakter wiązki (impulsy: $\sim \text{ps}$, odstępy: $\sim \text{ns}$) [4]. Wartości wielu parametrów opisujących aktualny stan synchrotronu, dane techniczne całego obiektu, opisy realizowanych i zrealizowanych badań, itp., można znaleźć na stronach internetowych ośrodków synchrotronowych np. *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF), synchrotronu DIAMOND czy DESY. Prawdziwej rewolucji w zastosowaniu promieniowania synchrotronowego możemy się spodziewać w związku z wejściem do szerszego użycia nowego typu synchrotronów o olbrzymiej mocy promieniowania, tak zwanych synchrotronów IV generacji, typu laserów rentgenowskich na wolnych elektronach (XFEL).

Warto zapamiętać. W pomiarach synchrotronowych stosuje się często krótkie promieniowanie, które zapewnia penetrację całego preparatu. Możliwy jest odpowiedni dobór długości fali promieniowania do specjalnych celów badawczych, np. rozróżnienie obsadzenia pozycji przez pierwiastki sąsiadujące w układzie okresowym, a nawet przez ten sam pierwiastek na różnych stopniach utlenienia.

Monochromatyzacja

Wszystkie źródła promieniowania X wytwarzają rozbieżne wiązki promieniowania polichromatycznego. W większości technik badawczych wymagana jest monochromatyzacja promieniowania przy użyciu monochromatorów. Najprostszym sposobem monochromatyzacji promieniowania jest zastosowanie odpowiednich filtrów. Są one wykonane z cienkich blach metalowych, bazują na zmiennej absorpcji promieniowania i występujących dla każdego pierwiastka tzw. progów absorpcji.

Większą czystość spektralną zapewniają monochromatory krystaliczne. Ich działanie oparte jest na zastosowaniu prawa Bragga. Dla odpowiednio dobranego monokryształu oświetlonego wiązką promieniowania polichromatycznego pod kątem padania θ (do wybranej rodziny płaszczyzn), przy kącie odbicia θ , otrzymujemy wiązkę monochromatyczną o długości promieniowania spełniającą warunek Bragga. Dla uzyskania większych intensywności promieniowania stosowane są niekiedy monochromatory z odpowiednio 'wyciętych i wygiętych' monokryształów (np. monochromatory Johanssona).

2.1. APARATURA STOSOWANA W BADANIACH POLIKRYSTAŁÓW

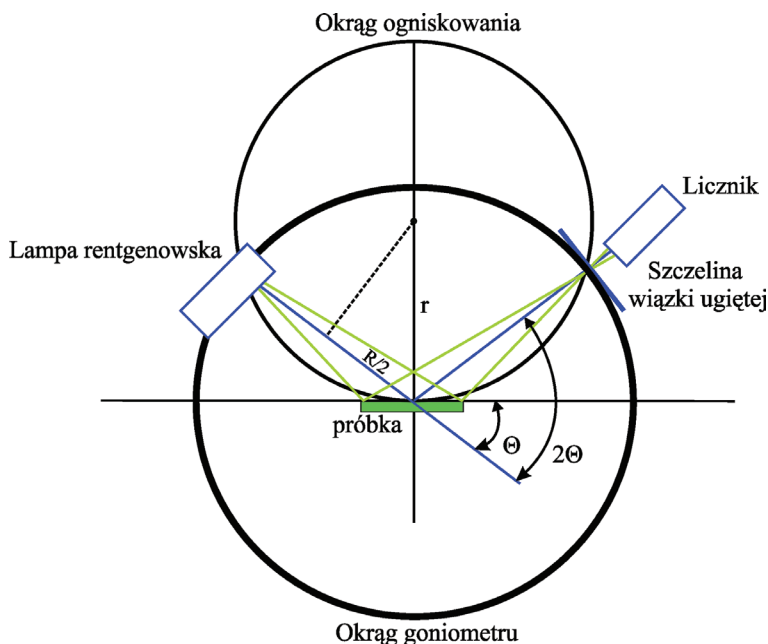
Omawiając aparaturę do badań strukturalnych, niezwykle użytecznym narzędziem jest wspomniana wcześniej konstrukcja Ewalda. Wiązki promieniowania ugiętego biegną w kierunkach węzłów sieci odwrotnej, które znajdują się na sferze Ewalda (Rys. 1b). W eksperymentach dyfrakcji proszkowej węzły sieci odwrotnej leżą na koncentrycznych sferach o grubości determinowanej jakością kryształitów. Jakość kryształitów i czystość spektralna wiązki decydują o szerokości linii dyfrakcyjnej.

Wśród aparatów do rentgenowskich badań polikryształów wymienić możemy kamery, w których rejestracji obrazu dyfrakcyjnego dokonywano przy użyciu kliszy fotograficznej oraz dyfraktometri z rejestracją promieniowania rozproszonego za pomocą liczników promieniowania.

Wśród kamer największe znaczenie miały kamery Debye'a-Scherrer-Hulla (DSH), oraz kamery ogniskujące Guinier'a czy Seemanna-Bowlina, których konstrukcja umożliwia zmniejszanie szerokości linii [5]. Pomimo, iż w chwili obecnej klasyczne kamery rentgenowskie, (z rejestracją obrazu na kliszy) nie są praktycznie używane, wspominamy o nich gdyż pewne zasady ich budowy są wykorzystywane

w produkcji nowych wielozadaniowych dyfraktometrów czy stanowisk w ośrodkach synchrotronowych (liniach pomiarowych).

Najbardziej popularnym typem dyfraktometru jest dyfraktometr pracujący w geometrii Bragg-Brentano (Rys. 5).



Rysunek 5. Schemat dyfraktometru proszkowego pracującego w geometrii Bragg-Brentano
Figure 5. Diffractometer working in Bragg-Brentano geometry

Próbka wypełniająca płaski uchwyt jest umieszczana stycznie do okręgu ogniskowania, na którym znajduje się anoda lampy i szczelina wejściowa licznika. Wszystkie krystaliny dające refleks od płaszczyzny d_1 utworzą wiązkę promieniowania ugiętego tworzącą z wiązką padającą kąt $2\theta_1$, zgodnie z równaniem Bragga. Ponieważ kąty wpisane w okrąg oparte są na tym samym łuku są równe, rozbieżna wiązka monochromatycznego promieniowania ugięta na preparacie od płaszczyzny d_1 ulegnie ogniskowaniu w jednym punkcie na okręgu ogniskowania, gdzie powinna znajdować się wtedy szczelina licznika. Poprawne ustawienie aparatu, tzw. „justowanie”, zapewnia prawidłową geometrię w trakcie całego pomiaru dla lampy, próbki i licznika. Ponieważ płaszczyzna próbki styczna do okręgu ogniskowania spełnia warunek ogniskowania tylko w jednym punkcie, geometrię dyfraktometru określamy jako para-ogniskującą.

Obok najpopularniejszych dyfraktometrów o geometrii Bragg-Brentano dostępne są dyfraktometry Seemanna-Bowlina, czy Guiniera o geometrii identycznej jak kamery o tej samej nazwie; zamiast kliszy rentgenowskiej są obecnie używane ich nowoczesne zamienniki, tzw. folie obrazujące (*imaging foil*).

W ostatnim okresie czasu producenci oferują tzw. wielozadaniowe dyfraktometry o zmiennej geometrii (np. geometria DSH, Bragg-Brentano), umożliwiające transmisyjny i refleksyjny tryb pomiaru, zmienne rozdzielczości, możliwość badań mikrodyfrakcyjnych, czy w wiązce zbieżnej.

Z uwagi na szybkość pomiaru rośnie znaczenie aparatów z licznikami PSD (position sensitive detector) do jednoczesnej rejestracji pozycji i liczby kwantów promieniowania X. Są to liczniki jednowymiarowe (paskowe, lub 'drutowe', zakres do 120°) lub dwuwymiarowe (zbudowane na zasadzie macierzy pikseli). Są one bardzo wygodne do szybkich pomiarów istotnych w badaniach reakcji czy przemian fazowych w ciele stałym. Mogą być też użyteczne do monitorowania tekstury.

Dyfraktometry mogą też być wyposażone w liczniki z dyspersją energii (liczniki mierzące liczbę i energię fotonów). Z uwagi na brak ruchomych części są one używane w badaniach wysokociśnieniowych.

Warto zapamiętać. Główne typy dyfraktometrów pracujących w geometrii Bragg-Brentano to aparaty o goniometrach typu θ/θ (stała płaszczyzna próbki) i $\theta/2\theta$ (stała pozycja lampy).

3. DYFRAKTOMETRIA PROSZKOWA A BADANIE PRZEJŚĆ FAZOWYCH I REAKCJI W CIAŁACH STAŁYCH

Problemem tego typu badań jest skala czasowa zmian na poziomie molekularnym, zachodzących w trakcie przemiany fazowej czy reakcji, która znacznie odbiega od czasu niezbędnego do rejestracji odpowiednio dużego fragmentu obrazu dyfrakcyjnego. Najszybsze pomiary, wykonywane przy użyciu sprzętu laboratoryjnego mogą być wykonane w czasie poniżej jednej minuty. O ile tego typu szybkie pomiary mogą być wystarczające do celów analizy fazowej, o tyle, nie gwarantują uzyskania wiarygodnych informacji strukturalnych. Tak więc, w badaniach 'in operando', badamy zazwyczaj stany przed i po przejściu fazowym. Używając liczników typu PSD można śledzić szybkie zmiany w preparacie w krótszym zakresie kątowym, np. ograniczając się w badaniach do jednego lub kilku maksimów dyfrakcyjnych, co w zasadzie może być wystarczające do detekcji przemiany lub monitorowania zmian parametrów sieciowych.

W chwili obecnej jest dostępny szereg przystawek umożliwiających pomiary dyfrakcyjne w szerokim spektrum parametrów (ciśnienie, temperatura, wilgotność, skład gazów otaczających próbkę).

Ponieważ obraz dyfrakcyjny monokryształu wymaga znanej (w trakcie eksperymentu) orientacji w wiązce promieniowania wybranego monokryształu, do badania przemian fazowych czy reakcji chemicznych bardziej odpowiedni jest proszkowy pomiar dyfrakcyjny. W tym też przypadku pękanie, zbliżnianie pojedynczych ziaren nie stanowi poważnego zagrożenia dla jakości pomiaru, dopóki nie dojdzie do znaczącej amorfizacji, lub znaczących zmian objętości próbki.

W monitorowaniu przejść fazowych czy reakcji chemicznych istotne znaczenie mogą mieć jakościowa i ilościowa analiza fazowa oraz wyznaczanie parametrów sieciowych. Oczywiście ważniejszymi wydają się być zmiany parametrów strukturalnych (x, y, z , atomowe czynniki przemieszczeń, czy parametry obsadzenia pozycji – co może odzwierciedlać rotację grup), wymagają one jednak głębszej analizy i lepszych danych dyfrakcyjnych.

Warto zapamiętać. Dla uzyskania wiarygodnych wyników badań strukturalnych niezbędna jest rejestracja prawidłowej intensywności linii dyfrakcyjnych jak również wielkość kryształitów, ich liczba i brak uprzywilejowanej orientacji. Wpływ dwóch ostatnich czynników można zmniejszać poprzez obrót próbki.

Z powodu tzw. anizotropii rozszerzalności cieplnej badania w funkcji temperatury mogą być również istotne w badaniach strukturalnych (Rozdz. 7.2).

4. ANALIZA FAZOWA

Proszkowy obraz dyfrakcyjny substancji (rejestrowany w typowym zakresie kątowym) w większości przypadków składa się z kilkadziesiątu (a nawet kilkuset) linii dyfrakcyjnych o różnej intensywności. Tak więc proszkowy obraz dyfrakcyjny, czy stabelaryzowany zbiór d_p, I_p , wydają się być dobrym kandydatem na wiarygodny 'odcisk palca' substancji krystalicznych.

Analiza jakościowa i ilościowa opiera się na następujących obserwacjach:

- Każda faza polikrystaliczna daje właściwy sobie obraz dyfrakcyjny (rentgenogram, dyfraktogram proszkowy) z charakterystycznym układem położeń i natężeń linii dyfrakcyjnych.
- Dyfraktogram proszkowy mieszaniny faz jest sumą dyfraktogramów faz składowych (intensywności linii poszczególnych faz zależą od składu mieszaniny, jednakże nie jest to zależność wprost proporcjonalna).
- Granica wykrywalności danej fazy w metodzie proszkowej zależy od składu chemicznego, symetrii, stopnia krystaliczności oraz faz współwystępujących. Najłatwiej wykrywane są związki nieorganiczne o wysokiej symetrii, zawierające pierwiastki ciężkie (np. HgS, PbS, itp.).

Zalety rentgenowskiej analizy fazowej to:

- szybkość analizy, łatwość przygotowania próbki, możliwość automatyzacji badań,
- określany jest skład fazowy, nie pierwiastkowy (ważne dla różnych odmian polimorficznych TiO_2 , SiO_2 , lodu itp.),
- nieniszczący charakter badań i wystarczająca, mała ilość badanego preparatu.

Dla celów analizy fazowej posługujemy się bazą danych opracowaną i dystrybuowaną przez International Centre for Diffraction Data (ICDD) z siedzibą w USA. Bazy PDF-2/4 (Powder Data File) są tworzone i uzupełniane od lat 30. XX wieku, zawierają w chwili obecnej dane eksperymentalne do identyfikacji dla około 70 tys.

związków. Poniżej podajemy kilka informacji dla przybliżenia zawartości bazy danych:

- Dla każdej zbadanej substancji baza **PDF-2/4** zawiera: d , I , hkl , parametry sieciowe, grupę przestrzenną, skład chemiczny, nazwę, kolor, gęstość, opis syntezy, dane literaturowe. Ostatnio, w bazie **PDF-4** deponowane są coraz częściej pełne obrazy dyfrakcyjne i dane strukturalne.
- Ze względów historycznych dane dzielone są na podzbiory (np. metale, cementy, związki wybuchowe itp).
- Opracowano metody przeszukiwania bazy wg. szeregu cech substancji (gęstość, kolor, itp.), zbiory wyników poszukiwań mogą podlegać operacjom logicznym (and, not, or...).

W ostatnim okresie czasu, bazy danych **PDF**, **Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)** oraz **Cambridge Structural Database (CSD)** zawarły porozumienie dotyczące współpracy i wzajemnego uzupełniania informacji w bazach danych. Baza **PDF-4**, do celów analizy fazowej, może zawierać obrazy dyfrakcyjne obliczane na podstawie struktur krystalicznych zdeponowanych w bazach **CSD** i **ICSD**.

Warto zapamiętać. Przed podjęciem badań strukturalnych warto sprawdzić zawartość dostępnych baz danych. Może to nam oszczędzić miesiące pracy, ponadto dobrze przygotowani łatwiej dostrzeżemy poprawne rozwiązanie (*Fortuna favet fortibus*).

5. WYZNACZANIE PARAMETRÓW SIECIOWYCH

Parametry sieciowe i położenie linii dyfrakcyjnych wiąże następujące równanie:

$$Q_{hkl} = 1/d_{hkl}^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos\gamma^* + 2hla^* c^* \cos\beta^* + 2klb^* c^* \cos\alpha^* \quad (5)$$

d_{hkl} to odległość międzypłaszczyznowa dla rodziny płaszczyzn (hkl), a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^* to periody sieci odwrotnej (Wykaz symboli i oznaczeń).

W pomiarze dyfrakcyjnym rejestrujemy m linii dyfrakcyjnych, możemy więc utworzyć $n \leq m$ równań, o liczbie zmiennych $k \leq 6$. Wyznaczanie parametrów sieciowych sprowadza się więc do pomiaru położenia linii w obrazie dyfrakcyjnym, przeliczeniu ich na odległości międzypłaszczyznowe, utworzeniu i rozwiązaniu odpowiedniego układu równań. Jednakże w równaniu (5) nieznane są również wielkości wskaźników Millera hkl . Źródłem dodatkowych trudności na etapie wyznaczania parametrów sieciowych są: błędy pomiarowe, obecność domieszek, nakładanie się linii, wygaszenia systematyczne oraz występowanie znacznych różnic w wielkościach parametrów sieciowych. Rozwiązanie problemu opiera się na założeniach, iż: hkl to liczby całkowite, oraz że dla czystej fazy istnieje rozwiązanie układu równań utworzonych na bazie równania (5).

Pierwsze sposoby wyznaczania parametrów sieciowych na podstawie pomiarów proszkowych zaproponowano już w latach 20. ubiegłego wieku. Dla układów

regularnego, heksagonalnego czy tetragonalnego, problem wskaźnikowania sprowadza się do wyznaczenia 1 lub 2 niewiadomych i może być rozwiązany za pomocą metod graficznych. Bardzo ważną metodą wyznaczania parametrów sieciowych jest metoda określana jako metoda Ito. W metodzie tej, w układzie równań (5) staramy się znaleźć linie Q_{h00}, Q_{0k0} a następnie wszystkie linie z grupy $Q_{nh,mk,0}$. Trafny wybór tych linii pozwala na znalezienie parametrów a^*, b^* i γ^* . W następnym etapie poszukujemy linii Q_{h00}, Q_{00l} i $Q_{nh,0,m'l}$, co jeśli się powiedzie, umożliwi wyznaczenie periodów a^*, c^* i β^* . Pozostaje jeszcze znalezienie linii pasa (0kl), czyli $Q_{0n^*km^*l}$ by wyznaczyć nieznaną wartość α^* . Znalezienie parametrów sieciowych są udokładniane, program sprawdza czy znalezione parametry są rzeczywiście najmniejszymi niezbędnymi do rozwiązania problemu, wykonywane są testy centrowania sieci. Cała procedura powtarzana jest kilkakrotnie z różnym zestawem startowych wartości Q_{h00}, Q_{00l} i Q_{0k0} . Metodę tę wykorzystał J. Visser tworząc jeden z najsprawniejszych programów do wskaźnikowania proszkowych obrazów dyfrakcyjnych [6].

W tym rozdziale krótko opisane zostaną podstawy działania stosunkowo prostych tzw. zupełnych metod wyznaczania parametrów sieciowych. Jednakże metody te wymagają komputerów o dużej mocy obliczeniowej, stąd też ich szersze zastosowanie i wzrost znaczenia jest związany z pojawieniem się szybkich komputerów, co nastąpiło w ostatnim okresie czasu (lata 90. XX wieku).

Sposoby wyznaczania parametrów sieciowych można z grubsza podzielić na dwie grupy:

- 1) operujące w przestrzeni parametrów sieciowych (przestrzeni rzeczywistej),
- 2) operujące w przestrzeni wskaźników Millera (przestrzeni odwrotnej).

Dodatkowo, działanie programu określić można, jako zupełne (testuje wszystkie możliwe rozwiązania, ang. *exhaustive*), lub dedukcyjne.

ad. 1) Startując z odpowiednio małych parametrów sieciowych i systematycznie je zwiększając powinniśmy znaleźć właściwe parametry sieciowe. Jest to idea pracy programu DICVOL (patrz lista programów, Rozdz. 8).

ad. 2) Dla odpowiednio dobranej liczby linii bazowych, podstawiając wszystkie możliwe wskaźniki hkl , następnie rozwiązując kolejno otrzymane układy równań powinniśmy znaleźć poprawne rozwiązanie. W podany sposób pracują programy TREOR czy POWDER (lista programów, Rozdz. 8).

Użytkownikowi pozostaje na ogół tylko wybór poprawnego rozwiązania, a sugerowane kryteria wyboru to:

- symetria układu krystalograficznego (im wyższa tym lepiej),
- wielkość komórki elementarnej (preferowane są krótsze periody i mała objętość komórki elementarnej),
- maksymalna liczba indeksowanych linii (najlepiej brak linii nie-indeksowanych),

Dodatkowo ważny jest sens krystalochemiczny rozwiązania:

- komórka elementarna powinna być podobna ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, V$) do komórek związków pokrewnych, w komórce powinna być całkowita liczba molekuł (określana jako Z)
- prawidłowe rozwiązanie daje zazwyczaj możliwość znalezienia wygaszeń systematycznych (i zaproponowania grupy przestrzennej).

Znalezione rozwiązanie poddaje się procedurze uściślenia metodą najmniejszych kwadratów. W wyniku obliczeń uzyskujemy optymalne wielkości parametrów sieciowych oraz wielkości odchyłań standartowych parametrów.

Większość programów do uściślenia parametrów sieciowych dodatkowo oblicza czynniki jakości rozwiązań tzw. 'figure of merit: F_N i M_N ' („Wykaz stosowanych skrótów”). Czynniki te, będące odpowiednio przeskalowaną uśrednioną różnicą pomiędzy obserwowanymi a obliczonymi położeniami linii, są liczbową, obiektywną miarą poprawności parametrów sieciowych (miały być prawdopodobieństwem, iż uzyskana komórka elementarna jest prawidłowa).

Warto zapamiętać. Parametry sieciowe są wyznaczone na podstawie 20–30 niskokątowych linii. W przypadku, gdy jeden z periodów jest stosunkowo krótki ($\leq 5\text{\AA}$), może się zdarzyć, iż w grupie początkowych linii, wszystkie linie będą mieć wskaźnik Millera, odpowiadający temu periodowi, równy 0. Jest to tzw. efekt dominującego pasa płaszczyzn. Warto sprawdzić czy używany program wykonuje testy tego typu, lub rozszerzyć zbiór startowych linii o maksima dyfrakcyjne dostarczające niezbędnych do wskaźnikowania informacji. Niektóre programy wykonują testy na obecność linii domieszek, można też w tym celu manualnie dodawać lub usuwać wątpliwe linie.

Wyznaczanie parametrów sieciowych to w gruncie rzeczy rozwiązywanie układu równań, warto zadbać by w badanym układzie nie pojawiło się równanie z innego układu (linie domieszek)!

Wybór grupy przestrzennej. Wyboru grupy przestrzennej dokonujemy głównie na podstawie wygaszeń systematycznych. Analizę wygaszeń systematycznych wykonujemy 'manualnie', bazując na własnym doświadczeniu oraz z pomocą Tablic Międzynarodowych tom A. Dużą pomocą może też być program EXPO [7] dokonujący analizy znormalizowanych czynników struktury $E(hkl)$ i przygotowujący listę proponowanych grup przestrzennych wedle prawdopodobieństwa wystąpienia danej grupy. Przykładowo, wielkość $1 - \langle E(hkl)^2 \rangle$ dla refleksów $h + k + l = 2n + 1$ wskazuje na prawdopodobieństwo (w skali 0–1) centrowania typu I. Użytecznym może też być oprogramowanie wytworzone w grupie prof. W.I.F. Davida [8].

Drugim kryterium są rozważania krystalochemiczne: analiza zawartości i objętości komórki elementarnej oraz krotności i symetria dostępnych w danej grupie pozycji. Grupa przestrzenna powinna w prosty sposób umożliwić wypełnienie komórki elementarnej obserwowaną liczbą molekuł zgodnie z ich symetrią. Wskazówką mogą być statystyki intensywności oraz częstość występowania danej grupy

dla struktur w bazie danych CSD lub ICSD. Grupy często występujące, ze względów praktycznych, warto sprawdzić w pierwszej kolejności.

Czynniki F_N i M_N , wielkości odchyień standartowych parametrów sieciowych, czy wielkości R_{wp} , obliczane dla różnych dopuszczalnych grup przestrzennych przez programy uściślające parametry sieciowe, bądź dokonujące rozkładu dyfrakcyjnego na intensywności, mogą być pomocne w wyborze prawidłowej grupy przestrzennej.

Warto zapamiętać. W wyniku wskaźnikowania uzyskujemy jedynie wielkości parametrów sieciowych (symetria metryczna), podczas gdy układ krystalograficzny i grupa przestrzenna związane są z symetrią, czego nie dostrzeżemy w proszkowym obrazie dyfrakcyjnym. Dopiero rozwiązanie struktury i jej udokładnienie może potwierdzić nasz wybór.

- Z uwagi na małą liczbę refleksów o dobrze określonych intensywnościach, kryteria statystyczne w dyfraktometrii proszkowej należy stosować z rozważą i ostrożnością.
- Godne polecenia są testy wskazujące na brak środka symetrii czy obecność tzw. osi polarnych (np. efekt piezoelektryczny, piroelektryczny, nieliniowe własności optyczne). Użyteczne mogą być analizy mapy Pattersona i tzw. przekrojów Harkera. Jak zwykle, lepiej przygotowani szybciej dostrzeżemy prawidłową grupę przestrzenną.

6. UŚCIŚLANIE STRUKTUR METODĄ RIETVELDA

W metodzie Rietvelda [9] model struktury dopasowywany jest do całego rejestrowanego 'punkt po punkcie' obrazu dyfrakcyjnego. Matematycznie w metodzie Rietvelda minimalizowana jest wielkość:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2, \quad (6)$$

gdzie y_i i y_{ci} – obserwowana i obliczona liczba zliczeń w obrazie dyfrakcyjnym, dla i -tego punktu pomiarowego. Waga danego punktu w_i to $1/y_{oi}$, lub $1/\sqrt{y_{oi}}$, choć inne schematy ważenia też są możliwe. Wielkość S_y jest obliczana dla wszystkich punktów 'i' w obrazie dyfrakcyjnym. Mianem obrazu dyfrakcyjnego określamy tu jeden lub kilka dyfraktogramów proszkowych. Mogą być one wykonywane przy użyciu różnych źródeł promieniowania i różnych geometrii dyfraktometrów.

Dla stosowania metody Rietvelda niezbędne jest posiadanie wstępnego modelu struktury. Wstępny model struktury znajdujemy przy użyciu nowych bądź klasycznych metod proszkowych, znajdując w literaturze czy w bazach danych strukturę podobną. Z uwagi na złożony charakter funkcji określających y_{ci} , minimalizacja zależności (6) prowadzona jest nieliniową metodą najmniejszych kwadratów. Obliczenia prowadzone są iteracyjnie; w kolejnych cyklach obliczane są poprawki do udokładnianych parametrów: $x_{i,n} = x_{i,n-1} + \Delta x_{i,n}$, a stosunek obliczonej poprawki do szacowanego odchylenia standardowego jest miarą postępu procesu uściślenia.

Różne parametry w różny sposób wpływają na wielkość różnicy pomiędzy obserwowanym y_p , a obliczonym y_{ci} punktem w obrazie dyfrakcyjnym. Dla metody Rietvelda ważna jest strategia obliczeń, czyli kolejność uściślanych parametrów zgodnie z ich wpływem na obraz dyfrakcyjny. Zalecana kolejność dla grup uściślanych parametrów:

- 1) czynnik skali, współczynniki linii tła, pozycja zera skali, parametry sieciowe, podstawowe parametry kształtu linii (W, U, V, η),
- 2) współrzędne atomów ciężkich, następnie współrzędne wszystkich atomów,
- 3) atomowe czynniki przemieszczeń (atomy ciężkie, następnie lekkie, najpierw przybliżenie izotropowe, następnie w miarę możliwości anizotropowe dla najcięższych atomów),
- 4) współczynniki obsadzenia pozycji, tekstura, inne 'detale' kształtu linii (asymetria, anizotropowe poszerzenie),

W końcowych etapach obliczeń zwiększamy liczbę uściślanych parametrów, dążąc do jednoczesnego uściślenia wszystkich parametrów (tryb pełnomacierzowy).

Dla poprawy stabilności procesu uściślenia wiele programów rietveldowskich umożliwia narzucenie więzów geometrycznych na parametry strukturalne:

$$S_g = \sum_i w_i (P_i - P_{ci}(xyz))^2, \quad (6.1)$$

gdzie: P_i : oczekiwana długość wiązania, kąta, współrzędnej (oparta na obliczeniach teoretycznych, bazach danych, etc.), $P_{ci}(xyz)$ to wielkość obliczona na bazie aktualnego modelu. Możemy prowadzić łączną minimalizację wielkości $S = S_y + w_g S_g$, gdzie w_g – określa wagę więzów geometrycznych. Zmiany wag obserwacji dyfrakcyjnych i geometrycznych są jednym z elementów strategii i śledzenia poprawności obliczeń. Z doświadczeń autorów wynika, iż więzy są niezbędne dla struktur o liczbie atomów w części niezależnej ≥ 20 , w trakcie obliczeń sukcesywnie zmniejszamy wagę więzów geometrycznych (do $\leq 10\% S_y$).

Postęp i poprawność obliczeń przy użyciu metody Rietvelda można śledzić przy pomocy szeregu czynników rozbieżności np. R_F i R_{wp} jak i przy wykorzystaniu graficznej formy prezentacji wyników obliczeń. Krzywe y_p , y_{ci} i $y_i - y_{ci}$ pozwalają na łatwe dostrzeżenie błędów w dopasowaniu szerokości linii, parametrów sieciowych, poziomie tła i ułatwiają detekcję faz domieszek. Obliczenia prowadzimy do uzyskania krzywej różnicowej wykazującej jedynie niewielkie, przypadkowe fluktuacje, oraz gdy wielkości czynników R_{wp} i R_F są odpowiednio $\leq 15\%$ i 10% . Stosunek obliczanych poprawek udokładnianych parametrów do ich odchyżeń standardowych powinien być jak najmniejszy $\Delta x_{i,n} / \text{esd}(\Delta x_{i,n}) \leq 0,1$.

Najbardziej znane programy do obliczeń metodą Rietvelda to: JANA, GSAS, FULLPROF, RIETAN, XRS-82, DBWS (odnośniki literaturowe Rozdz. 8).

Na bazie metody Rietvelda powstały metody optymalnego rozkładu obrazu dyfrakcyjnego na część opisującą tło oraz część związaną z intensywnościami linii dyfrakcyjnych (ang. *pattern decomposition*). Intensywności linii (w pozycjach określonych wcześniej przez parametry sieciowe) mogą być traktowane jako zmienne

i wyznaczone są liniową metodą najmniejszych kwadratów. Jest to zasada tzw. metody Pawley'a [10].

Można też parametry sieciowe, współczynniki tła, profil linii, oraz 'arbitralne-startowe' intensywności linii, dopasowywać iteracyjnie tak jak 'fituje się' parametry w metodzie Rietvelda. Podejście to określane jest mianem rozkładu obrazu dyfrakcyjnego na intensywności metodą Le Baila [11]. Obie metody tworzą zbiory $|F(hkl)|$ niezbędne w dalszych etapach badań strukturalnych. Dla dobrze rozdzielonych linii dyfrakcyjnych wyniki obu metod są porównywalne. Metoda Le Baila jest uważana za bardziej stabilną i jest częściej stosowana. Poprzez odpowiedni dobór 'startowych' intensywności próbowano m.in. wprowadzać wstępną informację strukturalną do badań proszkowych już na etapie 'rozkładu intensywności. Można testować tę możliwość przy użyciu programu EXPO [7], jak dotąd brak przekonywujących danych o jej użyteczności.

Warto zapamiętać. Metoda Rietvelda może być stosowana dla mieszaniny faz. Obok parametrów strukturalnych możemy wyznaczać udział procentowy faz. Można też stosować kilka różnych obrazów dyfrakcyjnych jednocześnie oraz więzy geometryczne dla zwiększenia liczby obserwacji w stosunku do liczby wyznaczanych parametrów. Przykładowo, uściślając strukturę T3R3 (kompleks insuliny z cynkiem) dla udokładnianych 1630 atomów zastosowano 7981 więzów geometrycznych [12].

7. TWORZENIE MODELI STRUKTUR KRystalicznych – METODY KLASYCZNE

Najczęściej stosowanymi sposobami rozwiązywania struktur monokryształów jest metoda Pattersona i metody bezpośrednie. Obie te metody są obszernie opisane w podręcznikach [2, 3]. Twórcy podstaw teoretycznych metod bezpośrednich zostali uhonorowani nagrodami Nobla. Już w latach 70–80. napisano sprawne, dobrze przetestowane i przyjazne dla użytkownika programy do tego typu obliczeń (SHELXS, DIRDIF, MULTAN, SIMPEL, SIR). W tym rozdziale przedstawimy tylko założenia obu metod, oraz główne obszary zastosowań. W następnym rozdziale nieco szerzej zostaną omówione niektóre metody rozwiązywania struktur dedykowane rozwiązywaniu struktur na podstawie danych z pomiarów polikrystalicznych.

Funkcja Pattersona – Wprowadzona do badań strukturalnych w roku 1934, jest funkcją autokorelacji gęstości elektronowej [3], co w przypadku jednowymiarowym możemy zapisać jako: $P(u) = \int \rho(x)\rho(x+u)dx$. Podstawiając za gęstość elektronową wielkość wynikającą ze wzoru 1.2, otrzymujemy $P(u) = (1/a^2)\sum_h |F_h|^2 \exp(2\pi i hu)$. W trzech wymiarach otrzymujemy następujące wyrażenie:

$$P(u,v,w) = 2/V^2 \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 \cos(2\pi(hu+kv+lw)) \quad (7)$$

Funkcję Pattersona możemy łatwo obliczyć, ponieważ współczynniki rozwinięcia tj. $|F_{hkl}|^2$ są wielkościami mierzonymi eksperymentalnie. Ponieważ funkcja Pattersona jest funkcją autokorelacji gęstości elektronowej, maksima na mapie Pattersona odpowiadają wektorom międzyatomowym. Dla struktury o n atomach w komórce elementarnej powinniśmy znaleźć $n(n-1)$ maksimów na mapie Pattersona. Ponadto, maksima mają wysokości proporcjonalne do $\sim Z_i Z_j$, zatem wektory łączące atomy ciężkie będą dominować na mapie Pattersona. Stąd też, znając wektory łączące atomy ciężkie oraz grupę przestrzenną, możliwe jest wyznaczenie ich położenia w komórce elementarnej. Pozycje atomów ciężkich są często wystarczającym punktem startowym do obliczenia faz czynników struktury (wzór 1.1.a) dla dużej grupy refleksów, a następnie interpretowalnych map gęstości elektronowej (wzór 1.2), a w konsekwencji do pełnego rozwiązania struktury krystalicznej. Zarysowany schemat postępowania odpowiada tzw. metodzie ciężkiego atomu.

Zastosowanie funkcji Pattersona:

- znajdowanie pozycji atomów (szczególnie ciężkich),
- detekcja elementów symetrii (co może być użyteczne w ustalaniu grup przestrzennych),
- znajdowanie orientacji i lokalizacji sztywnych grup (np. pierścienie benzenowe).

Do lat 60. była to podstawowa metoda badań substancji krystalicznych.

Podstawy metod bezpośrednich:

U podstaw metod bezpośrednich leżą następujące obserwacje dotyczące gęstości elektronowej (wzór (1.2)):

- a) gęstość elektronowa jest zawsze dodatnia
- b) gęstość elektronowa jest bliska zeru poza obszarami gdzie występują atomy.

Matematyczna analiza tych założeń prowadzi do wniosku, iż w strukturach centro- i niecentrosymetrycznych występują ograniczenia możliwych kątów fazowych. Jedną z ważniejszych relacji wiążących fazy refleksów w strukturach centrosymetrycznych jest tzw. relacja Sigma 2 (podana przez Hauptmana i Karle). Wiąże ona wszystkie silne refleksy o znanej fazie tworzące tryplet (patrz: Wykaz stosowanych skrótów) z refleksem E(H):

$$s |E(H)| = \sum_H s E(H-K) s E(K) \quad (7.1)$$

gdzie E(H) oznaczają tzw. znormalizowane czynniki struktury, czyli F(H) przeskalowane tak, by odpowiadały strukturze złożonej z jednakowych atomów, nie uwzględniały drgań termicznych oraz zależności f_i od kąta θ . Litera s oznacza znak refleksu w przypadku struktury centrosymetrycznej.

Dla struktur niecentrosymetrycznych dla refleksów tworzących tryplet:

$$\phi_H \approx \langle \phi_{H-K} + \phi_K \rangle$$

fazę refleksu wyznacza się w oparciu o tzw. wzór tangensowy:

$$\operatorname{tg}\phi_H \approx \frac{\sum_H |E_K| |E_{H-K}| \sin(\phi_K - \phi_{H-K})}{\sum_H |E_K| |E_{H-K}| \cos(\phi_K - \phi_{H-K})} \quad (7.2)$$

znaki „ \approx ” oznaczają, iż wzory te są prawdopodobne, a prawdopodobieństwo ich słuszności można obliczyć. Dla wzoru (7.1) wyraża się ono zależnością $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{tg}h |E_H E_K E_{H-K}| N^{-1/2}$ (N – ilość atomów w komórce elementarnej).

Stosowalność metod bezpośrednich:

- a) struktury o porównywalnych liczbach elektronów (najlepsze wyniki dla związków organicznych),
- b) struktury do około 100 atomów w części asymetrycznej.

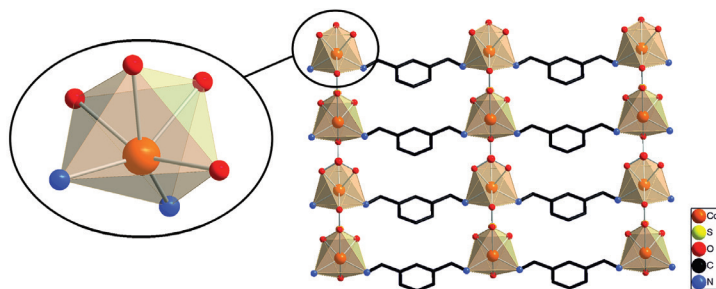
Dzięki rozwojowi podstaw teoretycznych oraz optymalizacji algorytmów programy do obliczeń przy użyciu metod bezpośrednich działają dla struktur większych niż sygnalizowane limity przy niemal dowolnym składzie chemicznym.

Mianem **klasycznych metod strukturalnych badań proszkowych** określamy metody bazujące na zastosowaniu metod i programów stosowanych w badaniach monokryształów. W metodach tych stosowane są intensywności pojedynczych linii, refleksy nakładające się są odrzucane lub przypisujemy im arbitralne intensywności (losowe, zakładając ekwipartycję, itp) i podejmujemy próbę rozwiązania struktury.

Z czasem, niektóre popularne programy modyfikowano pod kątem badań proszkowych, „uczulając” je na specyfikę danych proszkowych, dodając podprogramy ułatwiające przygotowanie zbiorów danych, interpretację wyników oraz końcowe przygotowywanie danych do publikacji.

W grupie prof. Giacobozzo opracowano szybki i bardzo rozbudowany pakiet programów do badań proszkowych o nazwie EXPO [7]. Program ten zajmuje się całością proszkowych badań strukturalnych począwszy od edycji maksimów dyfrakcyjnych. Przy jego pomocy można wskaźnikować obrazy dyfrakcyjne, program wspiera użytkownika w wyznaczaniu grupy przestrzennej, może też wykonać rozkład obrazu dyfrakcyjnego na intensywności (metodą Le Baila). Jednym z głównych elementów programu jest moduł tworzący zbiory refleksów o powiązanych ze sobą fazach (np. tryplety). Program przypisuje fazy refleksom, następnie na podstawie testów weryfikujących przedstawia do wglądu propozycje wstępnie zinterpretowanych map gęstości elektronowych. Po niezbędnej edycji i weryfikacji struktury za pomocą wewnętrznego graficznego edytora strukturę można poddać uściśleniu metodą Rietvelde, za pomocą specjalnego modułu dołączonego do programu EXPO.

W laboratorium autorów, program EXPO jest wstępnym narzędziem do testowania nowego materiału. Poniższy rysunek (Rys. 6) przedstawia jedną z ciekawszych struktur zbadaną, niemal od początku, za pomocą tego programu. W trakcie badań okazało się, iż nasza początkowa wiedza zarówno o składzie chemicznym jak i postulowanej strukturze połączenia była błędna. Metody dyfrakcji proszkowej pomogły skorygować błędy i znaleźć prawidłowe rozwiązanie [13].



Rysunek 6. Struktura warstwowego siarczuanu *m*-ksylenodiaminy(kadmium) [13]. W przypadku nowych bądź nieznanymi związków musimy stosować metody strukturalne ‘*ab initio*’.

Figure 6. Structure of layered *m*-xylylenediamine(cadmium) sulphate [13]. In the case of new or unknown compounds, we have to use *ab initio* structural methods.

Do grupy **metod klasycznych** zaliczamy też **metody prób i błędów** (ang. ‘*trial and error*’), w chwili obecnej wzbogacone o zasoby baz danych ICSD i CSD (Rozdz. 8). W podejściu tym, na podstawie podobieństw obrazów dyfrakcyjnych, parametrów sieciowych itp, staramy się znaleźć model struktury próbnej, na tyle poprawnej, by można było ją uściślić i uzupełnić metodą Rietvelde.

Można się poważnie zastanawiać czy do tej grupy metod można również zaliczyć **metodę pseudo-atomów**. W metodzie tej, na etapie normalizacji, interpretacji map E i wczesnych etapów udokładniania rietveldowskiego, sztywne grupy atomów zastępujemy pseudo-atomami o takiej samej liczbie elektronów (np. pierścienie benzenowe zastępujemy atomami Mo o dużych wartościach atomowych czynników przemieszczeń (ang. *atomic displacement parameters* – dawniej określane jako czynniki temperaturowe). Po uściśleniu położenia pseudoatomów mapy Fouriera gęstości elektronowej odsłaniają brakujące elementy struktury [14]. Ponieważ model struktury tworzony jest tylko z użyciem pojedynczych linii jest to również metoda klasyczna.

Warto zapamiętać. Metoda Pattersona lub metody bezpośrednio bazują wyłącznie na zarejestrowanym obrazie dyfrakcyjnym oraz składzie chemicznym. Tego typu metody rozwiązywania struktur krystalicznych określamy mianem metod ‘*ab initio*’.

7.1. METODY DEDYKOWANE DO BADAŃ STRUKTURALNYCH POLIKRYSTAŁÓW

Specyfikę badań proszkowych określają trzy niekorzystne cechy (ograniczenia) związane ze zjawiskiem dyfrakcji na preparatach polikrystalicznych. Są to:

- nakładanie się refleksów,
- tekstura, czyli uprzywilejowane układanie się krystalitów,
- szybki zanik intensywności ze wzrostem kąta 2θ .

Na przestrzeni lat badacze nauczyli się radzić sobie z tymi ograniczeniami, a co więcej, jak to ma miejsce w przypadku tekstury, wykorzystywać je w procesie rozwiązywania struktur (Rozdz. 7.3). Zanik intensywności z rosnącym kątem 2θ ,

można kompensować dłuższym czasem pomiaru dla zakresu wysokokątowego. Ten typ pomiaru jest określany jako 'metoda zmiennego czasu pomiarowego (*variable counting time regime*)' [2, 4].

Biorąc pod uwagę nakładanie się refleksów, zaproponowano kilka rozwiązań tego problemu. Sposób eliminacji problemu nakładających się linii można wykorzystać w celu systematyki metod strukturalnej dyfraktometrii proszkowej. W ten sposób możemy wprowadzić trzy główne typy metod:

- a. Zmniejszanie nakładania się refleksów przez **optymalizację warunków pomiarowych**.
- b. Próby określenia intensywności nakładających się linii. Pojawiły się dwa typy rozwiązań tego problemu: **metody eksperymentalne** i **metody obliczeniowe**.
- c. Próby tworzenia modeli struktur w oparciu o **całe obrazy dyfrakcyjne bez separacji intensywności**.

Metody badań strukturalnych podejmujące problem badań strukturalnych w ujęciu szerszym niż czynią to metody klasyczne, wspierane przez optymalnie prowadzone pomiary dyfrakcyjne, określamy jako **nowe metody badań strukturalnych polikryształów**. Zostaną one szerzej omówione w Rozdziałach 7.2 i 7.3. Omówimy teraz niektóre zagadnienia związane z nakładaniem się linii dyfrakcyjnych.

Optymalizacja pomiaru i nakładanie się linii dyfrakcyjnych. Jeśli dwie, lub więcej linii znajduje się w odległościach mniejszych niż 0,1–0,5 FWHM, określamy je jako linie nakładające się (ang. *double*). Ich intensywności nie możemy dokładnie wyznaczyć z dyfraktogramu proszkowego nawet przy użyciu najlepszych procedur obliczeniowych. Błąd wyznaczanych intensywności rośnie wraz ze zmniejszaniem się odległości linii. Przez odpowiedni dobór warunków pomiaru możemy niekiedy zmniejszyć szerokości linii i co za tym idzie zwiększamy liczbę nienakładających się, pojedynczych linii (ang. *single*). Obecnie najlepszym wyjściem jest wykonanie pomiarów synchrotronowych, a dawniej stosowano w tym celu kamery ogniskujące. Warto wspomnieć, iż typowa szerokość połówkowa FWHM dla pomiarów rentgenowskich dla materiałów mikrokryształicznych to około 0,07–0,1°, podczas gdy dla promieniowania synchrotronowego możliwe są wartości $\leq 0,01^\circ$. Jednak, nawet najlepszy pomiar nie eliminuje nakładania się refleksów o dokładnie takiej samej odległości międzypłaszczyznowej, np. linii (500) i (340) w układzie regularnym czy tetragonalnym, czy innych przypadkach pseudosymetrii metrycznej. Nakładanie się linii rośnie ze wzrostem kąta 2θ , w typowych przypadkach w proszkowym obrazie dyfrakcyjnym obserwujemy ok. 15–45% pojedynczych linii dyfrakcyjnych.

Warto zapamiętać. Stosując wielozadaniowy dyfraktometr, szerokość linii możemy zmniejszać poprzez dobór szczelin Sollera, wielkości szczelin, zmniejszając średnicę kapilar, stosując optykę ogniskującą lub cienkie warstwy preparatu na uchwycie bezodbiwym.

7.2 METODY EKSPERYMENTALNE I OBLICZENIOWE SEPARACJI INTENSYWNOŚCI

Metody eksperymentalne

Jak się okazuje, metody eksperymentalne stosowane były już w latach 60. Badając strukturę β -Pu, Zachariasen posłużył się anizotropią rozszerzalności cieplnej. Jak wiemy, pozycja linii dyfrakcyjnej zależy od parametrów sieciowych. Można przypuszczać, iż anizotropia rozszerzalności cieplnej kryształu powinna mieć związek z anizotropią zmian periodów komórki elementarnej. Zachariasen wykorzystał fakt, iż linie nakładające się w temperaturze t_1 w skutek anizotropii rozszerzalności mogą się 'rozsunąć' w temp. t_2 [15]. Stosując to podejście, wyznaczył intensywności szeregu nakładających się linii. Następnie rozwiązał strukturę o 8 atomach w części asymetrycznej stosując metody bezpośrednie.

Kolejną cechą umożliwiającą separację intensywności może być tzw. anizotropowe poszerzenie linii. Nawet dokładnie nakładające się linie o różnym kształcie powinny dać się matematycznie rozseparować. Różny kształt linii może wynikać z defektów, naprężeń czy wielkości kryształitów, stąd też nawet nakładające się linie mogą różnić się profilem. Dla laboratoryjnych dyfraktometrów profil linii (w tym FWHM) jest zazwyczaj funkcją kąta 2θ . Kształt linii jest w tym przypadku określony głównie poprzez niedostateczną monochromatyzację i rozbieżność wiązki. W eksperymentach synchrotronowych efekt anizotropowego poszerzenia pochodzący od próbki jest obserwowany i można go wykorzystać w praktyce.

Trzecim eksperymentalnym separatorem intensywności może być tekstura. Tekstura zmienia intensywności linii, a zmiana zależy od kąta danej płaszczyzny z kierunkiem uprzywilejowanej orientacji. Możemy wykrywać tekstury i określać wielkość odpowiednich zmian intensywności. Nakładające się refleksy mogą być różnie modyfikowane przez teksturę. Dysponując kilkoma pomiarami o różnych znanych teksturach możemy obliczyć, jakie 'wyjściowe' zbiory intensywności, zmienione przez teksturę, mogą dać obserwowane obrazy dyfrakcyjne. Za pomocą szeregu uteksturowanych preparatów udało się rozwiązać najbardziej jak dotąd złożoną strukturę materiału zeolitowego o 117 atomach w części asymetrycznej [16].

Metody obliczeniowe – Pierwszymi próbami w tej dziedzinie były: pomijanie nakładających się linii, ekwipartycja bądź arbitralny (np. losowy) podział intensywności – wspomniane przy omawianiu metod klasycznych. Poważniejsze, obliczeniowe dokonania w tej grupie badań to program DOREES opracowany w grupie prof. Schenka oraz metoda FIPS opracowana w grupie McCusker i Baerlocher. Do tej grupy metod można zaliczyć również opisaną ostatnio proskową wersję programu do obliczeń przy użyciu metody 'charge flipping' pCF [22].

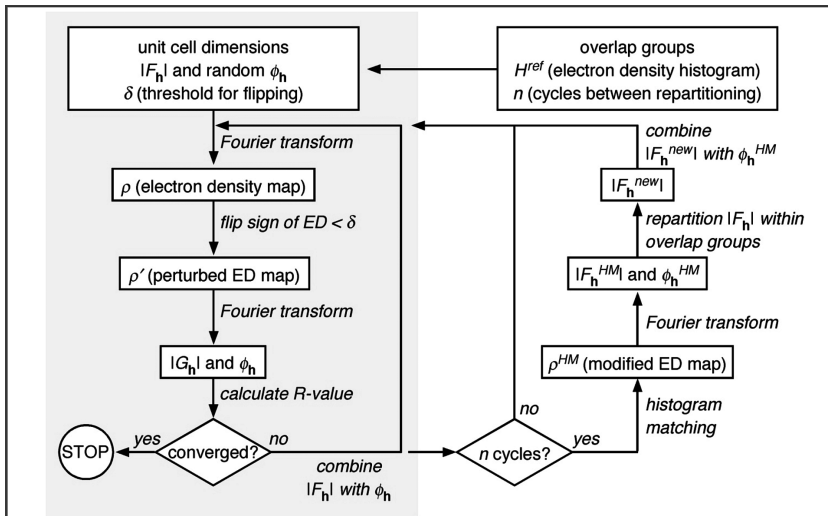
DOREES (double reflection estimation) jest metodą opartą na formalizmie metod bezpośrednich. Już w początkach rozwoju metod bezpośrednich wykazano, iż fazy silnych refleksów tworzących tryplety są ze sobą związane. Podobne rozumowanie sugeruje, iż refleks występujący w wielu relacjach trypletowych, w któ-

rych występują silne refleksy, również może być silny. Wskazówki odnośnie intensywności refleksów mogą być użyteczne w trakcie rozkładu obrazu dyfrakcyjnego na intensywności. Pomysł ten pozytywnie zweryfikowano stosując symulowane jak i rzeczywiste obrazy dyfrakcyjne [17, 18]. Oparty na tym podejściu program DOREES z powodzeniem zastosowano w badaniach nieznanych struktur [19, 20].

FIPS (Fast iterative Patterson squaring) na bazie pojedynczych linii oblicza się mapę Pattersona, którą dalej poprawia się poddając ją nieliniowej modyfikacji (np. obliczając jej kwadrat). Dla takiej mapy oblicza się odwrotną transformatę Fouriera, której celem jest obliczanie wkładu, a co za tym idzie intensywności, refleksów z grup nakładających się linii. Metodę tę wykorzystywano w badaniach struktur zeolitów [21].

Metoda ‘charge flipping’ (odwrócenia ładunku)

Metoda ‘charge flipping’ pojawiła się w krystalografii przed kilku laty, a schemat jej działania przedstawia Rysunek 7.



Rysunek 7. Schemat metody ‘charge flipping’ uzupełnionej o procedurę ‘histogram matching’ [22]. Dla zwięzłości i zwięzłości opisu zastosowano oryginalne opisy w języku angielskim

Figure 7. The ‘charge flipping’ method supplemented by the ‘histogram matching’ procedure [22]. For the sake of brevity and compactness, the original descriptions in English were used.

Na bazie pomiaru wyznacza się wartości $|F_h|$, refleksom przypisywane są losowe fazy ϕ_h i obliczana jest mapa gęstości elektronowej. Na tak uzyskanej mapie wyszukiwane są obszary o gęstości elektronowej mniejszej od δ (ważny parametr sterujący) i w tych obszarach zmienia się znak gęstości elektronowej na przeciwny. Następnie, dla tak zmodyfikowanej mapy oblicza się odwrotną transformatę Fouriera wyznaczając nowe fazy refleksów i amplitudy $|G_h|$. Wartości $|F(h)|$ i nowe fazy są używane do obliczania kolejnej mapy gęstości elektronowej i procedura jest

powtarzana aż do uzyskania rozwiązania (interpretowalna mapa i niskie wartości R obliczane z użyciem $|F_h|$ i $|G_h|$).

Metoda ta nie wymaga informacji o składzie chemicznym czy o grupie przestrzennej i okazała się też bardzo skuteczna. Jej potencjał został dostrzeżony i zastosowany w procesie separacji intensywności nakładających się refleksów, prowadzonym równocześnie z procedurą rozwiązywania struktury. W trakcie pracy algorytmu 'powder charge flipping' każda n-ta iteracja przechodzi przez moduł separacji intensywności. Obliczana mapa gęstości elektronowej jest poddawana modyfikacji, tak by uzyskać lepszą zgodność z wzorcowym histogramem gęstości elektronowej. Zmodyfikowane mapy są poddawane transformacie Fouriera dla uzyskania informacji o intensywnościach nakładających się refleksów. Tak uzyskane intensywności są używane w kolejnych n-cyklach procedury 'charge flipping' [22].

W ostatnim okresie czasu, rozwój metod tego typu został nieco przyhamowany przez nowe metody budowy modeli struktur w oparciu o całe obrazy dyfrakcyjne, bez separacji intensywności.

7.3. METODY GLOBALNEJ OPTYMALIZACJI

W tej grupie metod rezygnujemy z prób rozwiązania struktury za pomocą metod 'ab initio'. Decydujemy się natomiast na pracę w przestrzeni rzeczywistej (ang. '*direct space methods*'). Używamy całych molekuł lub ich fragmentów opisywanych dla wygody w tzw. współrzędnych wewnętrznych (odległości międzyatomowe i kąty). Taki zapis redukuje znacznie liczbę zmiennych w przypadku sztywnych molekuł. Bierzemy pod uwagę całe obrazy dyfrakcyjne i poszukujemy optymalnej zgodności całego modelu struktury (nie tylko atomów ciężkich) z całym obrazem dyfrakcyjnym. Procedurę taką określamy jako **metodę globalnej optymalizacji**. Jej kilka wariantów przedstawiamy poniżej.

Metoda systematycznego poszukiwania znanego fragmentu w przestrzeni rzeczywistej - 'grid search'

W przypadku znanej budowy molekuły, lub jej istotnego fragmentu struktury, możemy założyć, iż testując wszystkie położenia i kąty (próbkowane z określonymi przyrostami dla poszczególnych zmiennych) powinniśmy znaleźć prawidłowe rozwiązanie. Współrzędne molekuły w i-tym kroku pomiarowym wynoszą:

$$x_i = x_0 + n_x \Delta x; y_i = y_0 + n_y \Delta y; z_i = z_0 + n_z \Delta z \quad (7.3)$$

Dla każdej grupy współrzędnych x_i , y_i , z_i obliczamy $F_{\text{cal}}(hkl)$ i porównujemy z $F_{\text{obs}}(hkl)$. Porównywane mogą być też fragmenty obliczanego i rejestrowanego obrazu dyfrakcyjnego. Dla uproszczenia, we wzorze 7.3, pominięto współrzędne kątowe molekuły (orientację opisywana przez współrzędne $\theta_{1,i}$, $\theta_{2,i}$, $\theta_{3,i}$). W przy-

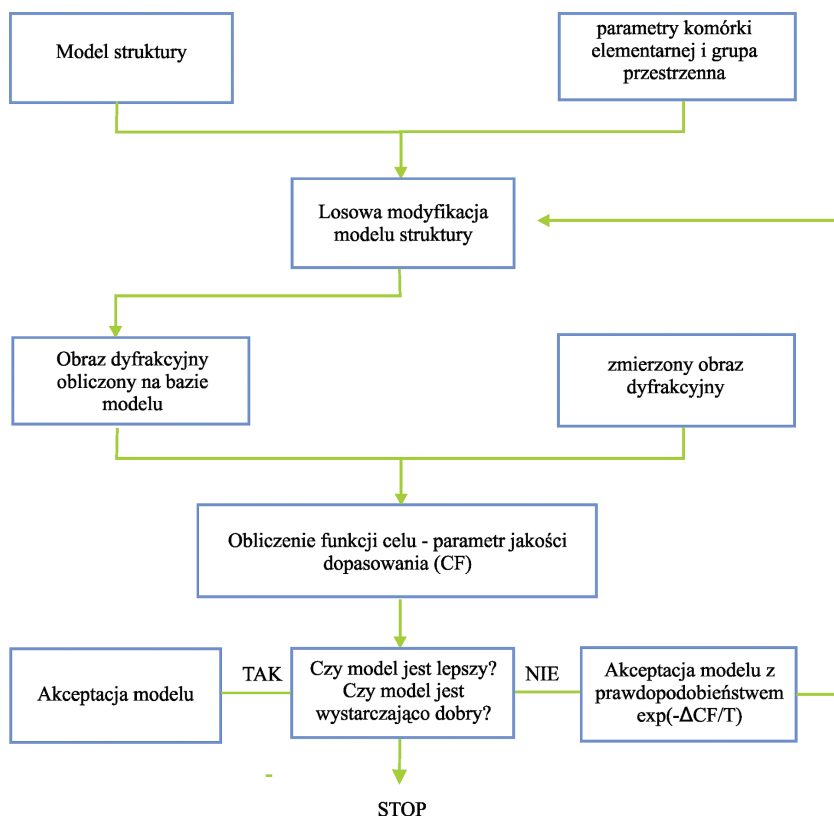
padku rozległych molekuł, które mogą się częściowo nakrywać, kryteria wyboru prawidłowego rozwiązania mogą nie być selektywne.

Metoda ta jest szczególnie użyteczna dla sztywnych molekuł organicznych o małej liczbie wewnętrznych stopni swobody. Dla 'giętkich molekuł' można wykonać wstępne obliczenia optymalizacyjne metodami chemii kwantowej, a następnie poszukiwać położenia kilku najbardziej prawdopodobnych 'konformacji' [23].

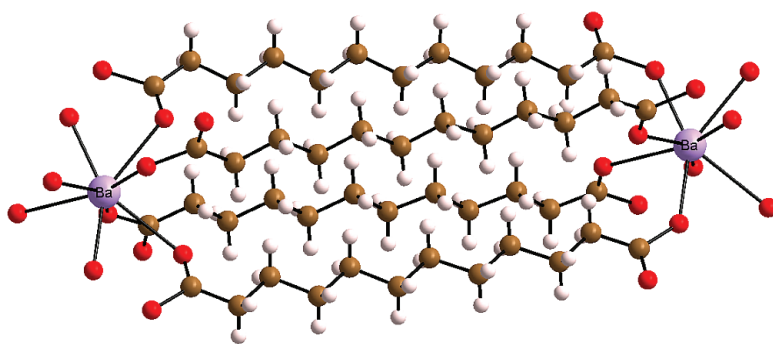
Podobnym podejściem charakteryzują się próby lokalizacji znanego fragmentu molekuly przy użyciu programu PATSEE [24], utworzonego pod kątem badań monokryształów. Poszukiwania orientacji i położenia znanego fragmentu są prowadzone na mapach Pattersona a wyniki weryfikowane są w przestrzeni rzeczywistej. Program dopuszcza dwa niezależne fragmenty, jeden kąt torsyjny, stosuje losowe generowanie testowanych pozycji i orientacji zamiast systematycznego skanowania przestrzeni. W badaniach proszkowych program PATSEE znalazł niewielkie zastosowanie ograniczające się do rozwiązania dwu nieznanych struktur [25].

Metody Monte-Carlo. Nowy model struktury otrzymywany jest z poprzedniego przez losową modyfikację współrzędnych. Nowe współrzędne są akceptowane jeśli uzyskane na ich podstawie wartości funkcji celu CF (ang. *cost function*, mogą to być czynniki rozbieżności R_p , R_{wp} , spełnienie więzów geometrycznych, etc.) są lepsze niż dla stanu poprzedzającego. Dla uniknięcia tzw. lokalnych minimów w pewnych etapach obliczeń akceptowane są stany z wyższymi wielkościami CF. Jeśli jednak czynniki R szybko nie zaczną maleć, program poszuka innej drogi wiodącej do globalnego minimum. Różnymi wariantami metod Monte-Carlo, opracowanymi celem przyspieszenia procesu znajdowania globalnego minimum, są metody symulowanego wyżarzania (ang. *simulated annealing*) używane przez program DASH [26], oraz '*parallel tempering*' – program FOX [27]. Rysunek 8 przedstawia schemat działania programu FOX.

W programie FOX zastosowano kilka równoległych procedur optymalizacyjnych z różnymi wartościami parametrów sterujących akceptacją/odrzućeniem kolejnych stanów i różnymi 'krokami skanowania hiperpowierzchni celu'. Ta cecha programu, obok jego dużych i stale rosnących możliwości, zadecydowała o jego olbrzymim powodzeniu w zakresie proszkowych badań strukturalnych. Przy użyciu tego programu udało się rozwiązać wiele różnych struktur o znacznej złożoności. Częstym przypadkiem jest łączenie wstępnych wyników uzyskanych przy użyciu metod 'ab initio' z uzupełnianiem modelu struktury przy użyciu metod globalnej optymalizacji. Ciekawą opcją we wstępnych badaniach strukturalnych jest poszukiwanie rozwiązania w oparciu o kilka różnego typu bloki budulcowe (wielościanny koordynacyjny + giętkie fragmenty organiczne + pojedyncze atomy w pozycjach szczególnych) [28].



Rysunek 8. Blokowy schemat programu FOX [27]
Figure 8. Block diagram of the FOX program [27]



Rysunek 9. Jedna z wielu struktur soli kwasów dikarboksylowych [28] badanych ostatnio w laboratorium autorów przy użyciu programu FOX
Figure 9. One of many structures of the dicarboxylic acid salts [28] investigated recently in our laboratory using the FOX program

Algorytm genetyczny. Generujemy N struktur próbnych, ich współrzędne ($xyz, \eta_1, \eta_2, \eta_3, \tau_1, \tau_2, \dots$ współrzędne kątowe oraz wewnętrzne kąty rotacji) to geny. Schemat metody opartej na koncepcji ewolucji gatunków przedstawiony jest w punktach:

- a) generujemy A, B, C, D, ... N struktur wyjściowych – **Rodzice**
- b) tworzymy $N(N-1)$ struktur pochodnych o współrzędnych mieszanych (50% A, 50%B). AB, AC, AD, .. BC, BD, ..BN, ...NM – **Potomstwo**
- c) z całej populacji wybieramy M najlepszych osobników (np. wedle kryterium R_{wp}) – jest to proces **Selekcji**
- d) pozwalamy na rozwój kilku pokoleń najlepiej dostosowanych osobników (wracamy do punktu c)
- e) wprowadzamy pewną liczbę losowych zmian współrzędnych i wracamy do punktu b) – proces **Mutacji**
- f) po zadanej liczbie cykli ewolucji lub osiągnięciu zadanego R_{wp} przerywamy rozwój.

Algorytm genetyczny szczególnie często jest stosowany w badaniach związków organicznych, w tym pigmentów i farmaceutyków [29].

Na zakończenie, dla podkreślenia wielości i różnorodności metod strukturalnej dyfraktometrii proszkowej wymienimy tzw. algorytm kooperatywny (*swarm algorithm*). Algorytm ten w swojej pracy naśladuje zachowanie się roju owadów (modele struktur) współpracującego w poszukiwaniu pokarmu (minimum hiperpowierzchni celu). Algorytm ten został również zastosowany do badania struktur preparatów proszkowych, jego zastosowania są jednak bardzo rzadkie [30].

Podsumowanie

Omawiając rozwój i stan obecny strukturalnej dyfraktometrii proszkowej można stwierdzić, iż dzięki dużemu zaangażowaniu licznych grup badawczych stała się ona silną i wiarygodną techniką badawczą. Opracowano wiele sprawnych programów i metod badań. Największe znaczenie w chwili obecnej mają:

- program EXPO w zakresie metod ‘*ab initio*’
- programy FOX i DASH w metodach globalnej optymalizacji.

Kierunek rozwoju dużych proszkowych pakietów obliczeniowych może wskazywać, iż w niedalekiej przyszłości w ramach rutynowych badań, obok analizy fazowej może być prowadzony pełny cykl badań strukturalnych z próbą utworzenia modelu struktury przy użyciu metody ‘*powder Charge Flipping*’.

Spory potencjał nadal drzemie w metodach eksperymentalnych oraz w łącznym wykorzystaniu dyfrakcji proszkowej i metod mikroskopii elektronowej.

8. OPIS OPROGRAMOWANIA I KRYSTALOGRAFICZNYCH BAZ DANYCH

Wiele programów służących do obliczeń z zakresu dyfraktometrii proszkowej można znaleźć na stronie internetowej Międzynarodowej Unii Krystalografii pod adresem www.iucr.org, oraz na stronie projektu CCP14 [31]. Użytecznym kompendium wiedzy może być strona internetowa Armela LeBail'a o adresie sdpd.univ-lemans.fr. Polecamy również niedawno wydane książki o tej tematyce [3, 4].

Poniżej przedstawiamy krótkie zestawienie wybranych programów wartych umieszczenia w 'podręcznej bibliotece oprogramowania'. Kolejność na liście jest w przybliżeniu zgodna z częstością ich stosowania w laboratorium autorów.

Wyznaczanie parametrów sieciowych (podany odnośnik lub zestawienia w [4, 31]):

PROSZKI [32], CRYSFIRE, WINPLOTR – Pakiety zawierające najbardziej znane programy:

ITO – metoda Ito, brak założeń o układzie krystalograficznym, liczba linii ≥ 20 [6].

TREOR¹ – przestrzeń wskaźników, 'trial and error', symetria stopniowo obniżana.

DICVOL – operuje na parametrach sieciowych, semi-zupełny (sukcesywna dychotomia).

MCMILE – metoda Monte Carlo, program umożliwia obliczenia w przypadku domieszek, jakość parametrów sieciowych szacowana jest przez wartość R_{wp} a nie tylko w oparciu o pozycje linii.

Budowa modelu struktury (metody typowe dla badań proszkowych) [4, 31]:

EXPO200N(0,9,11,13) – wyznaczanie struktur przy użyciu pomocy metod bezpośrednich (ab initio), ostatnio również metody przestrzeni rzeczywistej. Całość badań proszkowych.

FOX – wyznaczanie struktur metodą globalnej optymalizacji (*parallel tempering*) [27].

DASH – wyznaczanie struktur, przestrzeń rzeczywista (*simulated annealing*). Program komercyjny [26].

TOPAS – wyznaczanie struktur metodą globalnej optymalizacji, udokładnianie struktur metodą Rietvelda, indeksowanie. Program komercyjny.

POWDER CELL – obserwowanie wpływu 'manualnie wprowadzanych' zmian w jednostce asymetrycznej na obraz dyfrakcyjny.

¹ W pakiecie EXPO zastosowano nowszą wersję programu – TREOR90 [33] uzupełnioną o nowe kryteria wyboru komórki elementarnej (nowe F_N i M_N biorące pod uwagę intensywności linii).

Pakiety do obliczeń metodą Rietvelda (obok podstawowych opcji)² [4, 31]:

JANA – mono i polikryształy, mieszaniny faz, różne formaty danych, fazy niewspółmierne, łączniki do programów: Merkursy, Superflip [34]

GSAS – mono i polikryształy, mieszaniny faz, opcje graficzne, różne formaty danych, ostatnio optymalizowany pod kątem badań białkowych [35]

XRS-82 – jednofazowy preparat polikrystaliczny, rozbudowany system więzów³

DBWS – mieszaniny faz, różne kształty linii, skromne więzy geometryczne³

Wizualizacja struktur, rysunki do publikacji [4, 31]:

MERKURY [36], PLATON, ORTEP, DIAMOND [37], ISIS Draw i wiele innych:

Najbardziej użytecznymi w strukturalnej dyfraktometrii proszkowej bazami danych są:

- a) Powder Data File, PDF-2 i PDF-4 – obrazy dyfrakcyjne związków nieorganicznych i organicznych. Liczba obrazów 328 tys. (2013) – Liczba obrazów eksperymentalnych i obliczonych z użyciem danych strukturalnych (bazy CSD i ICSD). Dystrybucja ICDD.
- b) Inorganic Crystal Structure Database, ICSD – baza struktur związków nieorganicznych. Dystrybucja FIZ Karlsruhe, Liczba struktur 160 tys. (2 ed. 2013).
- c) Cambridge Structural Database, CSD – baza struktur związków organicznych i metaloorganicznych, CSD Cambridge, 650 tys. struktur (2012).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P. Debye, P. Scherrer, *Phys. Z.*, 1916, **17**, 277.
- [2] W.I.F. David, K. Shankland, L.B. McCusker, Ch. Baerlocher, *Structure Determination from Powder Diffraction Data*, IUCr Monographs on Crystallography, Oxford Univ. Press, 2002
- [3] M. Ladd, R. Palmer, *Structure Determination by X-ray Crystallography*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 4th edition, 2003
- [4] R.E. Dinnebier, S.J.L. Billinge, *Powder Diffraction Theory and Practice*, RSC Publishing, 2008.
- [5] Z. Bojarski, E. Łągiewka, *Wstęp do analizy strukturalnej*, PWN, 1988.
- [6] J.W. Visser, *J. Appl. Cryst.*, 1969, **2**, 89
- [7] A. Altomare, R. Caliandro, M. Camalli, C. Coucci, C. Giacovazzo, A.G.G. Moliterni, R. Rizzi, *J. Appl. Cryst.*, 2004, **37**, 1025.
- [8] A.J. Markvardsen, W.I.F. David, J. Johnstone, K. Shankland, *Acta Cryst. A*, 2001, **57**, 47.
- [9] *The Rietveld Method*, R.A. Young, IUCr Monograph on Crystallography, Oxford Univ. Press, 1998

² Ostatnie wersje pakietu EXPO posiadają wbudowane moduły do obliczeń rietveldowskich, wyposażone w system więzów i ograniczeń (*constraints i restraints*).

³ W ostatnich latach znaczenie i częstość używania tych programów wyraźnie spada.

- [10] G.S. Pawley, *J. Appl. Cryst.*, 1981, **14**, 357.
- [11] A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.*, 1988, **23**, 447.
- [12] R. von Dreele, *Acta Cryst.*, 2000, **D56**, 1549.
- [13] K. Luberd-Durnaś, D. Mucha, Paula Sanz-Camacho, W. Łasocha, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2013, **639**, 2195.
- [14] W. Łasocha, P. Milart, A. Rafalska-Łasocha, H. Schenk, *Z. Krist.*, 2001, **216**, 117.
- [15] W. Zachariasen, F.H. Ellinger, *Acta Cryst.*, 1963, 369.
- [16] T. Wessels, Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, *Science*, 1999, **284**, 477.
- [17] J. Jansen, R. Peschar, H.J. Schenk, *Appl. Cryst.*, 1992, **25**, 231.
- [18] J. Jansen, R. Peschar, H.J. Schenk, *Z. Krist.*, 1993, **206**, 33.
- [19] W. Łasocha, J. Jansen, H. Schenk, *J. Solid. State Chem.*, 1995, **115**, 225.
- [20] W. Łasocha, J. Jansen, H. Schenk, *J. Solid. State Chem.*, 1995, **117**, 103.
- [21] M.A. Esterman, V. Gramlich, *J. Appl. Cryst.*, 1993, **26**, 396.
- [22] Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, L. Palatinus, 2007, **222(2)**, 47.
- [23] V. Chernyshev, H. Schenk, *Z. Krist.*, 1998, **213**, 1.
- [24] E. Egert, K. Wagner, J. Hirsler, *Z. Krist.*, **216(11)**, 565.
- [25] W. Łasocha, E. Opozda, H. Schenk, *Z. Krist.*, 2000, **215**, 34, W. Łasocha, J. Czapkiewicz, P. Milart, H. Schenk, *Z. Krist.*, 2001, **216**, 291.
- [26] W.I.F. David, K. Shankland, N. Shankland, *Chem. Commun.*, 1998, 931.
- [27] V. Favre-Nicolin, R. Cerny, *J. Appl. Cryst.*, 2002, 734.
- [28] M. Grzesiak, W. Nitek, A. Rafalska-Łasocha, W. Łasocha, *Z. Krist.* 2013, 228, 590.
- [29] B.M. Kariuki, H. Serrano Gonazales, R.L. Johnston, K.D.M. Harris, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **280**, 189
- [30] T. Csoka, W.I.F. David, *Acta Cryst. Suppl.*, A.55.
- [31] <http://www.iucr.org/resources/other-directories/software>.
- [32] W. Łasocha, K. Lewinski, *J. Appl. Cryst.*, 1994, **27**, 437.
- [33] P.E. Werner, M. J. Westdahl, *Appl. Cryst.*, 1985, **18**, 367.
- [34] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, Jana 2000. The crystallographic computing system, 2000, Institute of Physics, Czech republic.
- [35] A.C. Larson, R.B. Von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (1994).
- [36] I.J. Bruno, J.C. Cole, P.R. Edgington, M.K. Kessler, C.F. Macrae, P. McCabe, *Acta Cryst. B2002*, **58**, 389.
- [37] K. Brandenburg, H. Putz, Diamond – Crystal and Molecular Structure Visualization Crystal Impact. GbR, Postfach 1251. D-53003 Bonn.

Praca wpłynęła do Redakcji 11 marca 2014

