

Measurement of modulated structures

MĚŘENÍ MODULOVANÝCH KRYSTALŮ

M. Dušek a V. Petříček

Fyzikální ústav AVČR, Na Slovance 2, 180 40 Praha 8, Česká Republika

Keywords: modulated structure, aperiodic crystal, overlaps.

Abstract

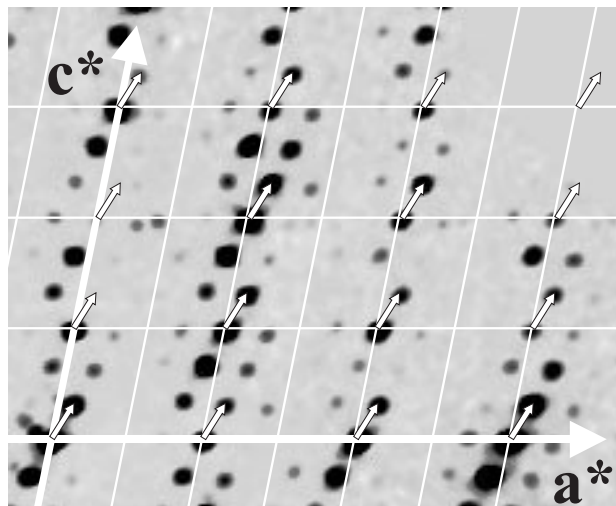
The diffraction pattern of modulated crystals usually contains weak satellite reflections located near of main reflections. This phenomenon is induced by corruption of translation periodicity in the real space due to position, temperature or occupation modulation. The translation periodicity can be recovered in 4 or more dimensional space that enables structure analysis of modulated crystals using generalized methods of classical crystallography.

Measurement of satellite reflections should fulfill some special sometimes contradictory requirements. The main problems are (1) close neighborhood of strong (main) and weak (satellite) reflections, (2) necessity to measure precisely intensity and position of very weak reflections; (3) higher probability of overlaps in diffraction pattern; (4) larger amount of data. Combination of experimental methods is advisable. As an example we present measurement of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Pro difrakční obraz modulovaných látek je charakteristická přítomnost satelitních reflexí, které se nacházejí v blízkosti hlavních difrakčních stop a mají zpravidla nižší intenzitu. Pro jejich indexaci se používá tzv. q vektor vyjádřený v bázi reciproké mřížky. Pokud alespoň jedna složka q vektoru je iracionální číslo, je vyloučena indexace krystalu ve velké buňce jako superstruktury a jde o nesouměřitelně modulovanou strukturu. Je-li q vektor racionální, ale pro indexaci jsme přesto použili základní buňku a ne superbuňku, mluvíme o souměřitelně modulované struktuře.

V reálném prostoru se modulace projevuje tím, že polohy atomů definované vzhledem k elementární buňce se mění, provedeme-li translaci o mřížkový vektor. Tyto změny se nazývají polohová modulace, pohybují se zpravidla v řádu 0.1 až 1 Å a v případě nesouměřitelných struktur se v trojrozměrném prostoru nikdy neuzavrou, tj. při opakovaných translacích v nějakém směru nedospějeme nikdy do výchozího stavu. Klasická elementární buňka tedy ztrácí základní vlastnost nezbytnou pro výpočet struktury, translační periodicitu.

V 70. letech byl intenzivně studován monokrystal bezvodého uhličitanu sodného, který má velmi silné satelitní reflexe viditelné i pomocí klasických filmových metod. P.M.deWolff, A.Janner and T.Janssen [1] vyvinuli na tomto základě teorii, podle které q vektor lze chápat jako průmět čtvrtého reciprokého mřížkového vektoru čtyřrozměrné buňky do třírozměrného reciprokého prostoru. Odpovídající čtyřrozměrná buňka v reálném prostoru má pak translační periodicitu, a proto lze modulované struktury popisovat a určovat pomocí zobecněných krystalogra-



Difrakční obraz bezvodého uhličitanu sodného se satelitními reflexemi do 4. řádu. Elementární buňka základní struktury je vyznačena bílými čarami. Krátké šipky reprezentují q vektor.

fických metod. Výstupem těchto výpočtů jsou polohy tzv. základní struktury vztahované ke klasické trojrozměrné elementární buňce a modulační funkce, které definují, jak se tyto polohy (resp. teplotní parametry či obsazovací faktory) mění od buňky k buňce. Výsledky se prezentují standardním způsobem pomocí obrázků struktury, vazebných délek a úhlů atp.

Podmínkou pro spolehlivé výsledky je jako jinde ve strukturální analýze založené na difrakci kvalitní měření integrálních intenzit difrakcí. V případě modulovaných struktur je difrakční experiment komplikován tím, že:

- V těsném sousedství se nacházejí velmi silné (hlavní) a velmi slabé (satelitní) reflexe.
- Satelitní reflexe jsou slabé, ale jejich přesné měření je klíčové pro výpočet struktury
- Polohy satelitních stop je třeba určit co nejpřesněji, neboť z nich vyplývá racionálnost či iracionálnost složek q vektoru. I souměřitelně modulované struktury lze řešit s využitím vícedimenzionálního přístupu, ale metodika práce je jiná, než u nesouměřitelných struktur.
- Pravděpodobnost překryvu difrakčních stop se zvyšuje, pokud je q -vektor krátký anebo jeho složky jsou blízké racionálním číslům.
- Oproti klasickým krystalům malých molekul se měří velké množství dat (trojnásobné jsou-li pozorovány pouze satelity 1. řádu).

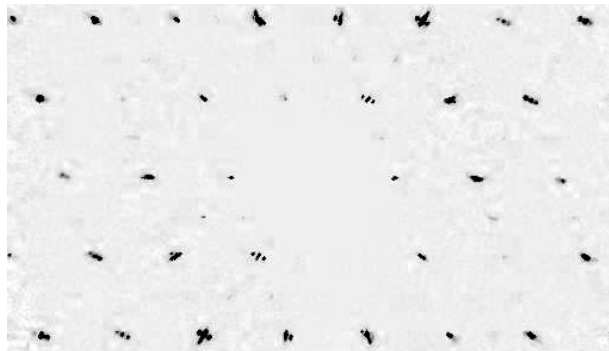
Tam, kde je možnost volby experimentálního zařízení, je třeba pečlivě uvážit, který z nepříznivých předpokladů se projeví nejvýrazněji. Imaging plate difraktometry jsou například vhodné pro měření velmi slabých satelitních reflexí. Při použití vysoké expoziční doby dojde sice k

“přetečení” v oblasti silných reflexí, zbytek obrazu však je zachován, takže měření hlavních a satelitních reflexí lze provést při dvou různých expozičních dobách. Tuto možnost nenabízí difraktometry s CCD detektorem, kde přetečení znehodnocuje celý záznam. Na druhou stranu CCD umožňuje pokrýt větší část reciprokého prostoru a také přesnost určení poloh difrakcí bývá vyšší. Nejvyšší přesnost měření poloh difrakcí se dosahuje na tradičních difraktometrech s bodovým detektorem, pokud jsou použity dostatečně úzké clonky a přístroj je dobře zkalibrován. Také rozlišení velmi blízkých reflexí je zde nejlepší, protože pro každý pár blízkých stop lze použít individuální nastavení. Slabinou bodového detektoru je dlouhá doba měření a nižší citlivost, která je způsobena kratšími expozičními dobami.

Uvedená fakta budou v přednášce dokumentována na krystalu $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, jehož měření bylo komplikováno velkou blízkostí hlavních a satelitních difrakčních stop. Data z CCD difraktometru nebylo možné použít, protože integrační procedura nedokázala tak blízké stopy vyhodnotit. Satelity se však podařilo změřit s pomocí bodového detektoru vybaveným velmi úzkou clonkou a s využitím speciální metody měření, kdy každá reflexe byla pomocí rotace ψ měřena v takové poloze, kdy je možnost překryvu nejmenší. Přesto byla zhruba jedna desetina satelitních

reflexí neměřitelná, ale tyto případy bylo možné vyloučit automaticky na základě rozdílu v úhlu θ použitého pro měření dvou sousedních reflexí. Správnost metody byla potvrzena upřesněním struktury, které pro satelitní reflexe konvergovalo s R faktorem okolo 5%.

1. deWolff, P., M., Janssen, T. & Janner, A. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, 625.



Hlavní a satelitní reflexe u krystalu $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ s velmi krátkým modulačním vektorem