

Determination of crystal orientation of protonated diazabicyclooctane dihydrogenphosphate using powder diffraction technique in relation to study of proton conductors

STANOVENÍ ORIENTACE KRÝSTALU DIHYDROGENFOSFOREČNANU DIAZABICYKLOOKTANU PRÁŠKOVOU RTG DIFRAKČÍ V SOUVISLOSTI SE STUDIEM JEHO PROTONOVÉ VODIVOSTI

O. Kaman, D. Havlíček

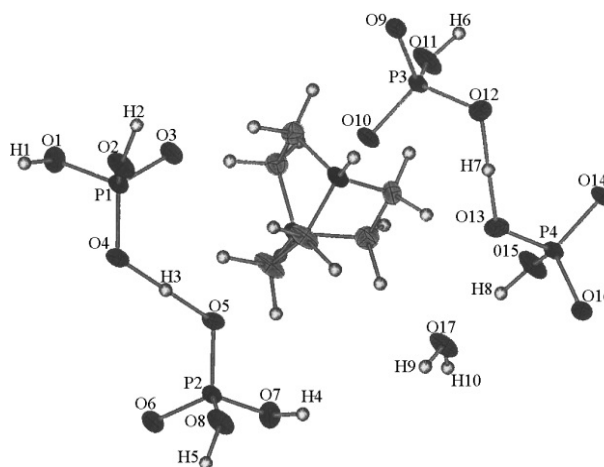
Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta UK, Albertov 6, Praha 2, Česká republika

Keywords:

powder diffraction, orientation of crystal, proton conductor, dihydrogenphosphate, diazabicyclooctane

Abstract:

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane-1,4-diiumdihydrogenphosphate monohydrate crystalizes in the monoclinic system in the $C2/c$ space group and has very interesting structure, where short hydrogen bonds between three different phosphate units occur. It belongs among proton conductors and exhibit well known relation between conductivity and temperature. Not so typical way to determine the crystal orientation is shown. This approach is based on the powder diffraction technique using diffractometer with the classis Bragg-Brentan geometry. At first it was necessary to find out diffraction indexes of reflecting planes parallel with two natural crystal facets and then to calculate the position of crystal axes in a macroscopic coordinate system reflecting the microscopic structure. The mathematical process is described in details.



Obr. 1. Uspořádání opakující se ve struktuře monohydrátu dihydrogenfosforečnanu bicyklo[2.2.2]oktanu-1,4-diazonia (2+), značení: atomy fosforu P1 až P4, atomy kyslíku O1 až O17, atomy vodíku: H1 až H10, pro zjednodušení obrázku vynechána označení atomů kationtu (uprostřed).

Tab. 1. Základní krystalografická data.

Empirický vzorec	$C_6H_{20}N_2O_9P_2$
Relativní molekulová hmotnost	326,18
Krystalová soustava	monoklinická
Prostorová grupa	$C2/c$
Mřížové parametry	$a = 14,332(3) \text{ \AA}$ $b = 12,632(3) \text{ \AA}$ $c = 15,491(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90$ $\beta = 111,784(3)$ $\gamma = 90$
Objem buňky	$2604,3(10) \text{ \AA}^3$
Počet vzorcových jednotek	8
Vypočítaná hustota	$1,664 \text{ g/cm}^3$

1. Úvod

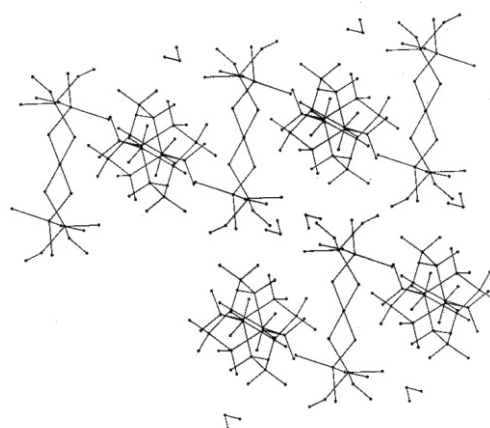
Monohydrát dihydrogenfosforečnanu bicyklo[2.2.2]oktanu-1,4-diazonia (2+) byl připraven na Katedře anorganické chemie PŘF UK a charakterizován základními metodami v disertační práci V. Chudoby [1]. Látka byla charakterizována IR a Ramanovým spektrem, fázové přechody byly sledovány pomocí DTA a DSC a navíc vzhledem k úspěšné krystalizaci se podařilo provést RTG strukturní analýzu monokrystalu na přístroji Bruker AXS CCD. Základní krystalografická data spolu s doplňujícími informacemi uvádí tab. 1, zatímco podmínky měření a parametry upřesňování struktury uvádí tab. 2. Ke zpracování dat podotkneme, že po provedení korekce na absorpci proběhlo vlastní řešení struktury s využitím programů SAINT+, SHELXS a SHELXTL. Upřesnění všech atomů kromě vodíkových bylo anizotropní, přičemž polohy vodíků vázaných na uhlíkový skelet kationtu (tj. toliko vodíky methylenových skupin) byly fixovány na vypočtených hodnotách. Dále následovalo izotropní upřesnění poloh všech vodíkových atomů.

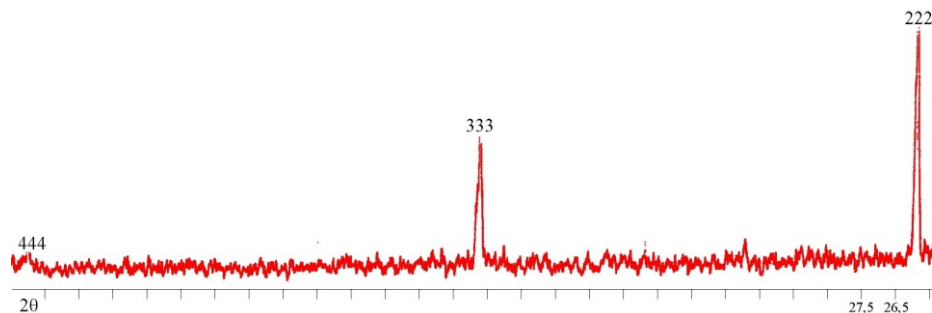
Pozoruhodnou strukturu (viz. obr. 1) této látky vytváří molekula vody, molekula dvakrát protonizovaného 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu nacházejícího se v obvyklé konformaci a dále aniontovou část představuje formálně

**Tab. 2.** Podmínky měření a parametry upřesňování struktury.

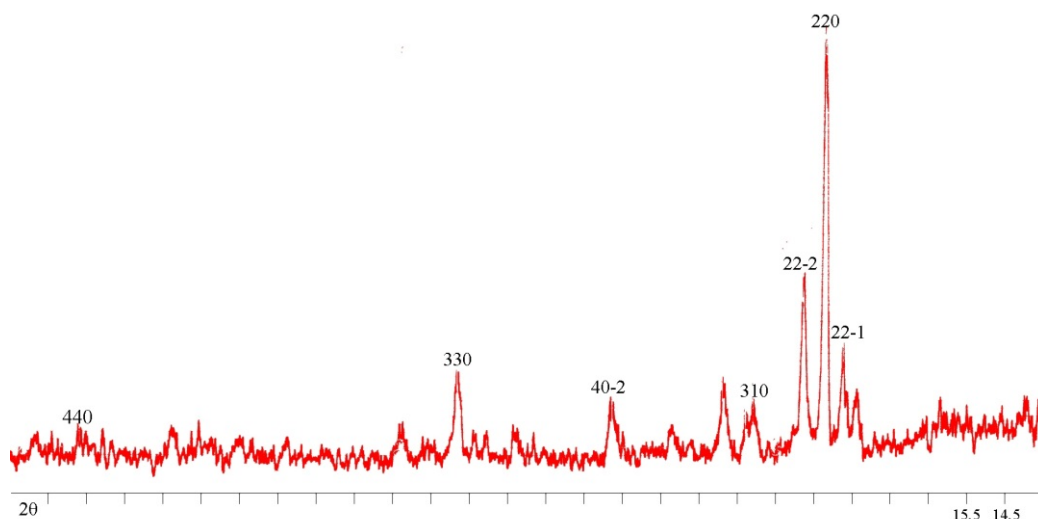
Teplota měření	158(2) K
Vlnová délka	0,71073 Å
Absorpční koeficient	0,379 mm ⁻¹
F(000)	1376
Rozměry měřeného krystalu	0,55 x 0,4 x 0,2 mm
Rozsah úhlu φ	2,22° to 26,43°
Rozsah Millerových indexů	h(-17;15), k(-12;15), l(-10;19)
Počet naměřených reflexí, resp. nezávislých r.	9395, resp. 2668 [$R(\text{int}) = 0,0325$]
Úplnost pro $\varphi = 26,37^\circ$	99,9%
Metoda upřesňování	metoda nejmenších čtverců založená na F^2
Použitá, resp. vyloučená data, parametry	2668, resp. 0, 216
Goodness-of-fit on F^2	1,006
Konečné hodnoty R	$R1 = 0,0340$, $wR2 = 0,0904$
R faktory (všechna data)	$R1 = 0,0386$, $wR2 = 0,0942$
Největší zbytkové maximum a minimum	0,272 a -0,487
Váhové schéma	$w = [s^2(F_0^2) + (0,0536P)^2 + 3,8539P]^{-1}$, $P = [F_0^2 - 2F_c^2]/3$

dihydrogenfosforečnan. Nicméně posledně uvedený anion ve skutečnosti není v pevné fázi přítomen jako diskretní částice, nýbrž se účastní jen jako jedna ze tří možných podjednotek tvorby vyšších aniontových struktur, jakýchsi fosforečnanových párů, stabilizovaných dosti krátkými, pevnými a symetrickými vodíkovými vazbami. Jeden fosforečnanový pár lze odvodit spojením kyseliny trihydrogenfosforečné a aniontu dihydrogenfosforečnanového vodíkovou vazbou za vzniku útvaru s dvoučetnou rotační osou symetrie, jehož složení vyjadřuje vzorec $H_5P_2O_8^{1-}$, z kterého pak dostáváme čistě formální stechiometrii $H_{2,5}PO_4^{0,5-}$. Z této formulace vyplývá, že se jednotka svým způsobem nachází mezi kyselinou trihydrogenfosforečnou a aniontem dihydrogenfosforečnanovým. Zmíněná symetrická vodíková vazba je dlouhá (vzdálenost donorového a akceptorového atomu) 2,411 Å a samotná vzdálenost atomu kyslíku a vodíku činí 1,206 Å. Druhý fosforečnanový pár získáme analogickým spojením aniontu dihydrogenfosforečnanového a aniontu hydrogenfosforečnanového vodíkovou vazbou, čímž dospějeme ke složení $H_3P_2O_8^{3-}$ a obdobně pak dostáváme formální stechiometrii $H_{1,5}P_2O_8^{1,5-}$, kterou opět můžeme zařadit mezi anion dihydrogenfosforečnanový a anion hydrogenfosforečnanový. Vodíkovou vazbu charakterizuje délka 2,431 Å, vzdálenost atomu kyslíku a vodíku činí 1,218 Å. Část struktury této látky, krystalizující v monoklinní soustavě, v bodové grupě C2/c, je zachycena na obr. 2, na kterém je jasně vidět, že vodíkové atomy symetrických vodíkových vazeb formujících fosforečnanové páry leží nad sebou ve směru dvojčetné osy symetrie. Fosforečnanové páry tedy

**Obr. 2.** Část struktury monohydrátu dihydrogenfosforečnanu bicyklo[2.2.2]oktanu-1,4-diazonia (2+), na které je patrné umístění vodíkových atomů symetrických H-vazeb nad sebou.



Obr. 3. Část difraktogramu plochy.



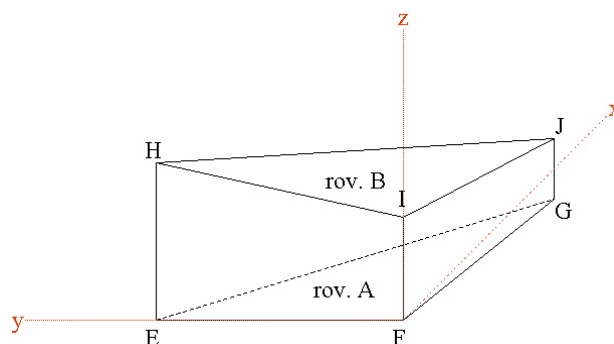
Obr. 4. Část difraktogramu plochy A.

vytvářejí jakési kanály, v jejichž středu jsou pravidelně rozmístěny vodíkové atomy relativně slabě vázané na atomy kyslíku (viz. vzdálenosti atomů), tím dostáváme strukturu s přirozenými koridory pro migraci snadno uvolnitelných protonových vodíků, čili strukturu protonového vodiče.

Pro ověření výše uvedených předpokladů o možné migraci protonů v krystalech této látky byla realizována příslušná měření a prokázáno, že materiál patří mezi mimořádně dobré protonové vodiče, jak dokládá tab 3. Naměřené hodnoty pocházejí ze dvou řezů blíže nespecifikované orientace. Ovšem vzhledem k zřejmé anizotropní povaze protonové vodivosti bylo potřeba pro smysluplnost měření této tenzorové veličiny dodat řezy s přesně definovanou orientací, tj. se zjištěnými směry krystalografických os a , b a c . K nalezení těchto směrů jsme poněkud netradičně využili metodu práškové RTG difrakce.

2. Popis dvou ploch krystalu Millerovými indexy

Ke studiu jsme si vybrali dobře vyvinutý krystal vhodných rozměrů a na jeho povrchu zvolili dvě plochy (A a B), pro které jsme se posléze pokusili nalézt Millerovy indexy měřením na difraktometru URD 6 s Braggovým-Brentanovým uspořádáním. Krystal jsme umístili na difraktometr vždy studovanou plochou rovnoběžně s měrnou misticčkou a provedli měření difrakce pro 2θ v intervalu 5° až 60° . Části záznamů obsahující difrakce jsou zachyceny na obr. 4. a 5. Dále jsme pomocí programu LAZY PULVERIX [2] vypočítali intenzity všech difrakcí (určeny parametrem 2θ)



Obr. 5. Zavedení makroskopické soustavy souřadnic na krystalu a umístění ploch A a B.

na jednotlivých osnovách rovin popsanych indexy hkl , abychom mohli skutečně naměřeným difrakcím přiřadit Millerovy indexy odpovídajících rovin, které jsou rovnoběžné s proměřovanou plochou. Tak na uvedené části difrakčního záznamu plochy B (obr. 4) vidíme tři signály, kterým byly dle vypočítaných hodnot (tab. 4) připsány osnovy rovin 222, 333 a 444. Obdobně na difraktogramu A (obr. 5) lze nalézt difrakce, které dle výpočtů (tab. 5) přisuzujeme osnovám rovin 220, 330 a 440, avšak v záznamu se nalézají i několik dalších difrakcí, které náležejí osnovám rovin nerovnoběžných s právě uvedeným systémem (některé z nich jsou v obrázku označeny indexy).

Tab. 3. Měření protonové vodivosti: – měrná vodivost při teplotě T .

Řez 1					
T [K]	296,7	300,0	304,7	310,5	316,1
$[10^8 \text{ }^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$	6,95	8,46	10,66	15,85	21,37
Řez 2					
T [K]	299,0	306,2	312,0	321,0	326,0
$[10^8 \text{ }^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$	12,93	19,27	28,27	43,29	56,10

Tab. 4. Vypočítané a experimentálně zjištěné intenzity difrakcí v difraktogramu plochy B.

hkl	Vypočtené hodnoty	Experimentální hodnoty		
		intenzita	2	intenzita*
2 2 2	25,58	57,0	25,8	57
3 3 3	38,79	30,8	38,9	29
4 4 4	52,57	3,3	52,5	4,4

Vysvětlení je poměrně jednoduché a odvíjí se od kvality povrchu proměřované plochy A, která na první pohled nebyla příliš kvalitní a evidentně obsahovala i drobný polykrystalický nános, proto v záznamu vidíme i další difrakce, zákonitě právě ty s velkou intenzitou, jak dokazují výpočty (tab. 5). Nakonec jsme na krystalu definovali kartézskou soustavu souřadnic x, y, z (obr. 5), kterou zde nazýváme makroskopickou a v ní jsme zavedli plochy A a B, určené body E, F, G (v rovině xy , $F = [0, 0, 0]$, E na y) a H, I, J, jejichž polohu na krystalu jsme určili po změření příslušných délek. Vzdálenosti v mm jsou:

$$\begin{aligned} |\mathbf{EF}| & 3, |\mathbf{EG}| & 9, |\mathbf{FG}| & 7, \\ |\mathbf{EH}| & 5, |\mathbf{FI}| & 4, |\mathbf{GJ}| & 3 \end{aligned}$$

3. Vyhodnocení a zpracování dat

Z definice makroskopické soustavy souřadnic na krystalu okamžitě plyne, že rovina A je popsána normálovým vektorem $\mathbf{A} = (0,0,1)$, zatímco pro rovinu B je nutné nalézt normálový vektor \mathbf{B} např. jako vektorový součin:

$$\mathbf{B} = \mathbf{I} \times \mathbf{H},$$

k jehož číselné hodnotě se dostaneme přes výpočet souřadnic bodů I, J a H a určení příslušných vektorů.

Uvážíme-li, že jsme našli osy rovin, které jsou rovnoběžné se studovanými plochami A a B, tak zřejmě plyne, že vyšetření vztahu krystalografických os k těmto plochám, jež jsou nyní jednoznačně definované v makroskopické soustavě souřadnic, představuje ekvivalentní úlohu k vyšetření vztahu krystalografických os k rovinám

příslušných os. Tak například odchylky krystalografických os od ploch A a B jsou totožné s odchylkami těchto os od rovin nalezených os, které nyní určíme. K tomuto účelu si zavedeme novou kartézskou soustavu souřadnic x', y', z' , nazývanou dále mikroskopickou soustavou souřadnic. Do ní umístíme základní buňku a určíme translaci ji vymezující (krystalografické osy) pomocí vektorů $\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}'$, jejichž číselné hodnoty vypočteme z mřížových parametrů. Dále v této mikroskopické soustavě souřadnic zavedeme určitou rovinu z nějaké osy rovin rovnoběžných s plochou A a stejně tak rovinu rovnoběžnou s B. Určíme u nich normálové vektory \mathbf{A}', \mathbf{B}' . A nyní již můžeme vypočítat zmíněné odchylky φ_{ij} krystalografických os od právě zavedených rovin:

$$\varphi_{ij} = \frac{|\mathbf{i}' \cdot \mathbf{j}'|}{|\mathbf{i}'| |\mathbf{j}'|},$$

kde $\mathbf{i}' = \mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}'$ a $\mathbf{j}' = \mathbf{A}', \mathbf{B}'$. Tak jsme získali celkem šest hodnot $\sin \varphi_{ij}$. Nyní se vrátíme zpátky do makroskopické soustavy souřadnic a označíme si zde neznámé vektory vyjadřující směr krystalografických os \mathbf{a}, \mathbf{b} a \mathbf{c} . Dále uvážíme již uvedený výrok o jejich odchylkách φ_{ij} s rovinami A, B:

$$\sin \varphi_{ij} = \frac{|\mathbf{i} \cdot \mathbf{j}|}{|\mathbf{i}| |\mathbf{j}|},$$

kde $\mathbf{i} = \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ a $\mathbf{j} = \mathbf{A}, \mathbf{B}$, který nám umožní formulovat soustavu šesti rovnic pro devět neznámých:

$$\sin \varphi_{ij} = \frac{|\mathbf{i} \cdot \mathbf{j}|}{|\mathbf{i}| |\mathbf{j}|},$$

Rozepíšeme-li např. rovnici pro odchylku \mathbf{a} a plochy popsané \mathbf{A} do složek, dostáváme:

$$\sin \varphi_{aA} = \frac{|a_1 A_1 + a_2 A_2 + a_3 A_3|}{\sqrt{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2} \sqrt{A_1^2 + A_2^2 + A_3^2}},$$

Vzhledem k tomu, že je jistý směr (osa) popsán rovnicí určitým vektorem a jeho libovolným kladným násobkem, musíme z každého vektoru \mathbf{a}, \mathbf{b} a \mathbf{c} jednu jeho složku, ovšem nenulovou, zvolit, popřípadě dodefinovat tři lineárně nezávislé vztahy mezi složkami hledaných vektorů, např. s výhodou lze požadovat aby nalezené vektory byly jednotkové, tj. aby platilo:

Tab. 5. Vypočítané a experimentálně zjištěné intenzity difrakcí v difraktoqramu plochy A.

hkl	Vypočtené hodnoty	Experimentální hodnoty		
		intenzita	2	intenzita*
2 2 -1	18,77	526,2	18,8	**
2 2 -2	20,15	1000,0	20,0	**
2 2 0	19,38	302,6	19,3	300
3 1 0	21,23	105,4	21,2	**
2 0 2	21,29	949,1	21,3	**
4 0 -2	24,97	237,5	24,9	**
0 3 3 0	29,24	30,5	29,1	60
4 4 0	39,34	10,0	39,1	17

* hodnoty přepočítané na stupnici teoretických intenzit s podmínkou rovnosti intenzit difrakce pro 220

** porovnání vypočtených a nalezených intenzit v tomto případě postrádá smysl

$$\sqrt{i_1^2 + i_2^2 + i_3^2} = 1$$

V obou případech získáme další tři rovnice a řešíme již soustavu devíti rovnic pro devět neznámých.

Vzhledem k nelinearitě rovnic bylo nutné přistoupit k numerickému řešení soustavy. Z použitých algoritmů se podařilo výsledky získat např. pomocí Newtonovy metody [3]. Po naprogramování a provedení vlastního numerického výpočtu jsme našli pro jednotlivé vektory tato řešení:

$$\begin{aligned} \mathbf{a} & \{(1,0,1,4 \cdot 10^{-5}; 1,1 \cdot 10^{-5}), (1,0; 7,9; 9,1 \cdot 10^{-5})\} \quad \{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2\}, \\ \mathbf{b} & \{(1,0,1,3 \cdot 10^{-1}; 6,2 \cdot 10^{-9}), (0,0; 2,6 \cdot 10^{-1}; 9,0)\} \quad \{\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2\}, \\ \mathbf{c} & (1,0; 9,6 \cdot 10^{-10}; 2,5) \end{aligned}$$

jejichž vzájemnou kombinací lze sestavit celkem čtyři možné trojice \mathbf{a} , \mathbf{b} a \mathbf{c} . Avšak z těchto trojic lze vybrat toliko jediné krystalograficky správné řešení, protože vektory \mathbf{a} , \mathbf{b} a \mathbf{c} jsou vázány vztahy vyplývajícími z geometrie základní buňky. Platí následující tři vztahy:

$$\cos \frac{\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}}{|\mathbf{b}| |\mathbf{c}|}, \cos \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}}{|\mathbf{a}| |\mathbf{c}|}, \cos \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}}{|\mathbf{a}| |\mathbf{b}|},$$

kde α , β , γ jsou úhly ze souboru mřížových parametrů. Tomuto požadku vyhovuje jen jediná kombinace \mathbf{a}_1 , \mathbf{b}_2 a \mathbf{c} . Po zaokrouhlení dostáváme:

$$\begin{aligned} \mathbf{a} & (1,0,0,0;0,0), \\ \mathbf{b} & (0,0,0,3;9,0), \\ \mathbf{c} & (1,0,0,0;2,5). \end{aligned}$$

4. Závěr

V naší práci se nám úspěšně podařilo stanovit orientaci krystalu monohydrátu dihydrogenfosforečnanu bicyklo [2.2.2]oktanu-1,4-diazonia (2+), materiálu s vysokou protonovou vodivostí, pomocí RTG práškové difrakce. Je zamýšleno další studium této látky, jednak změření protonové vodivosti na řezech s jasně definovanou orientací, a tím i potvrzení navrženého mechanismu vodivosti a jednak upřesnění polohy vodíkových atomů metodou neutronové difrakce.

Literatura:

1. Chudoba V.: Disertační práce. Katedra anorganické chemie PřF UK v Praze. 2003.
2. Yvon K., Jeitschko W., Parthe E.: A programme to calculate theoretical X-ray and neutron diffraction powder patterns Lazy Pulverix (1977).
3. Vításek E.: Numerické metody. SNTL, Praha 1987.