

**Lectures - Wednesday, June 16**

L15

**Department of Structure Analysis at the Institute of Physics, Academy of Sciences
of the Czech Republic**

ODDĚLENÍ STRUKTURNÍ ANALÝZY VE FYZIKÁLNÍM ÚSTAVU AVČR**M. Dušek**

*Fyzikální ústav AVČR, v.v.i., Na Slovance 2, 182 21 Praha 8
dusek@fzu.cz*

Oddělení strukturní analýzy ve Fyzikálním ústavu má šedesátiletou tradici v rentgenových difrakčních metodách. Hlavním vědeckým tématem je vývoj výpočetních metod pro aperiodické krystaly a s tím související rozvoj výpočetního systému Jana. V oddělení se dále provádí servisní krystalografie, přesná měření komplikovaných struktur a servisní elektronová mikroskopie. Pracuje zde také teoretická skupina specializovaná na rentgenovou spektroskopii. K novým výpočetním směrům patří vývoj programu Superflip pro řešení struktur metodou převrácení náboje (charge flipping) a upřesňování magnetických struktur z neutronových difrakčních dat. V experimentální oblasti právě zavádíme elektronovou precesní difrakci a práškovou difrakci pro strukturní analýzu.

Historie

Pracovní skupina vědců zabývajících se strukturní analýzou vznikala na přelomu 40. a 50. let kolem prof. Adély Kochanovské v tehdejší Ústřední ústavu fyzikálním. Zde nastoupil v roce 1949 jako diplomant Allan Línek, pozdější klíčová postava rozvoje strukturní analýzy. Vlastní historie oddělení strukturní analýzy začíná – pod různými názvy – v roce 1951, kdy byl Ústřední ústav fyzikální přestěhován do prostor v Cukrovarnické ulici. Dr. Línek se v té době zabýval stanovením struktury EDT (ethylene-diamine-tartrate). Byla to činnost průkopnická a náročná, se kterou nikdo v okolí neměl zkušenost. Jako experimentální zařízení sloužil Weissenbergův goniometr, Debye-Scherrerova komůrka a podomácku sestavená rentgenová aparatura. Největším problémem byly výpočty, ke kterým se na počátku používaly pouze Beevers-Lipson strips, tj. tabulky s vyhodnocenými goniometrickými příspěvky ke strukturním faktorům. Toto byl důvod, proč Línek od počátku usiloval o automatizaci výpočetních prací při řešení krystalových struktur.

Struktura EDT byla vyřešena až v roce 1957 a vystavována jako exponát Akademie na světové výstavě v roce 1958 v Bruselu. Během jejího řešení byly navrženy a sestaveny dnes již legendární jednoúčelové sčítací stroje Eliška a Supereliška pro mechanizaci výpočtu strukturních faktorů a syntézy Fourierových řad. O dva roky později začala již v Akademii éra počítačů instalací univerzálního samočinného počítače URAL-1 v Ústavu teorie informace a automatizace ČSAV.

Strukturní analýza byla jednou z prvních fyzikálních metod, které zcela závisely na rozvoji výpočetní techniky. Dnes, kdy krystalové struktury lze počítat na běžném osobním počítači, nás v souvislosti s nároky na výpočetní kapacity napadne spíše teoretická fyzika, ale před padesáti lety byla strukturní analýza vrcholem možností výpočetní techniky a současné výpočetní středisko Fyzikálního ústavu se tak vyvíjelo souběžně s oddělením strukturní analýzy. V roce 1963 se oddělení podařilo získat samočinný počítač ZUSE22R s bubnovou magnetickou pamětí o 8192 dvaatřicetibitových slovech, tzv. “Zuzanu”, na kterém bylo možné poprvé sestavit a použít jednoduchý upřesňovací program pro souřadnice atomů. V roce 1971 byl ve Fyzikálním ústavu uveden do provozu počítač TESLA200 s operační pamětí 64 kB a s pomocí dr. Sklenáře jsme se naučili programovat ve Fortranu. V roce 1981 zakoupil Fyzikální ústav počítač Siemens 7356, jehož operační systém již umožňoval přímou interakci s uživatelem. Po dosloužení Siemense nastupují výkonné stolní počítače a strukturní analýza definitivně ztrácí punc výpočetně náročné metody.

V roce 1972 nastoupil do Fyzikálního ústavu dr. Petříček, navázal na průkopnickou práci dr. Linka a brzy se stal novou vůdčí postavou strukturní analýzy. Přístup k výpočetní technice byl pro jeho práci zásadní, protože před rokem 1989 a ještě i mnoho let po něm bylo zcela nemyšlitelné konkurovat rozvinutým státům v experimentálním vybavení. Na druhou stranu nebylo nemožné dosáhnout světové úrovně v teorii a výpočetních metodách. Aby kontakt s experimentem nebyl zcela ztracen, byl v oddělení udržován v chodu a později – díky úsilí dr. Petříčka a Ing. Hummela – plně automatizován čtyřkruhový difraktometr Hilger & Watts. Jeho údržba a programování byly školou krystalografie, ale poté, co se komerční přístroje staly běžně dostupnými, většina obrovského úsilí přišla nazmar.

Pro vývoj krystalografických metod byl rozhodující rok 1984, kdy dr. Petříček, vyzbrojen z domova rozsáhlými programátorskými a krystalografickými zkušenostmi, odcestoval na rok do laboratoře prof. Coppense v Buffalu. Zde vyvinul první verzi programu Jana pro řešení, upřesňování a interpretaci modulovaných struktur. Program Jana se od té doby vyvinul v univerzální krystalografický nástroj s celosvětovým využitím. Moderní doba začala pro oddělení v roce 1999, kdy se podařilo vedení Fyzikálního ústavu přesvědčit, že krystalografické pracoviště potřebuje kromě počítačů také experimentální

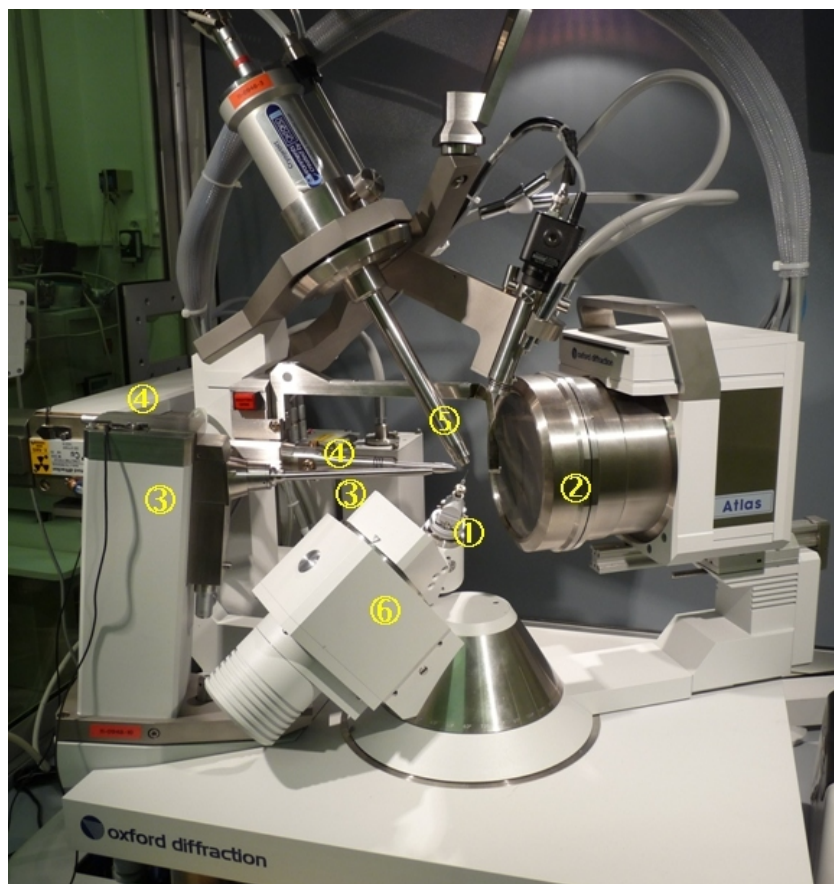


Figure 1. Čtyřkruhový difraktometr Gemini firmy Oxford Diffraction. (1) goniometrická hlavička držící skleněný vlas se vzorkem; (2) plošný CCD detektor; (3,4) rentgenové lampy a jejich kolimátory; (5) ohřev nebo chlazení vzorku proudem plynného dusíku; (6) Goniometr.

vybavení, do provozu byl uveden nový čtyřkruhový difraktometr a pracoviště se začalo postupně přibližovat svou vybaveností běžným západním laboratořím.

Oddělení strukturní analýzy

Od začátku 80. let existuje Oddělení strukturní analýzy (dříve Oddělení vazeb a struktur) jako samostatná organizační jednotka Fyzikálního ústavu. Oddělení nejprve vedl dr. Línek, od roku 1984 dr. Šimůnek a od roku 2008 dr. Dušek. V současné době se dá oddělení rozdělit na tři týmy: (1) strukturní analýza difrakčními metodami, klíčové osoby dr. Petříček, dr. Palatinus a dr. Dušek; (2) analýza rentgenových spekter a výpočty souvisejících elektronických a magnetických vlastností, klíčové osoby dr. Šipr a dr. Šimůnek; (3) servisní elektronová mikroskopie, dr. Jurek. **Vzhledem k zaměření kolokvia se další text věnuje pouze tématu strukturní analýzy difrakčními metodami.**

Oblasti činnosti

Hlavní činností oddělení strukturní analýzy zůstává rozvoj krystalografických výpočetních metod. Systém Jana v současné verzi Jana2006 [1] pokrývá rozsáhlé oblasti krystalografie: servisní krystalografii, nesouměřitelné modulované struktury, souměřitelné struktury, kompozitní struktury a magnetické struktury. Významným rysem programu je schopnost kombinovat data, takže je například možné upřesňovat strukturní model současně proti mono-

krystalovým a práškovým datům. Počet registrovaných uživatelů programu již přesáhnul 1500 a rychle roste i v oblasti trojrozměrných struktur, přičemž každý rok je program zhruba 100 krát citován. Dá se bez nadsázky říci, že v oblasti komplikovaných struktur se program Jana stal celosvětovým standartem.

S rostoucím používáním systému Jana nabývá na intenzitě pedagogické činnosti, zejména workshopy, kterými v minulém roce prošlo 120 účastníků. Velmi zajímavý byl workshop na konferenci ACA v Torontu se čtyřiceti platícími účastníky, protože indikoval rychle rostoucí zájem o naše výpočetní metody ve Spojených státech. Zatím však základna pokročilé krystalografie malých a středních struktur zůstává pevně v Evropě, zejména ve Francii a Německu. V minulém roce jsme vyvinuli zajímavý nový formát workshopů, tzv. Ad Hoc workshopy. Jejich specialitou je, že obsah a termín jsou stanoveny v interakci s uživateli a podle jejich zájmu. Ad Hoc workshopy jsou velmi malé, takže se dají pořádat bez poplatků, a jejich popularita rychle stoupá.

V experimentální oblasti je naším hlavním nástrojem čtyřkruhový difraktometr Gemini s dvěma rentgenovými lampami, měděnou a molybdenovou, a s plošným detektorem Atlas. Výhodou tohoto systému je univerzálnost, takže můžeme studovat malé anorganické molekuly, ale třeba i testovat proteinové vzorky. Polovina času difraktometru Gemini připadá na měření komplikovaných struktur, druhou polovinu věnujeme servisní krystalografii. Roční průchod vzorků odhadujeme na několik

stovek. Při experimentu klademe důraz na kvalitu a expoziční dobu. Jelikož nejsme placeni dodavatelí vzorků, můžeme si dovolit vyčlenit libovolně dlouhou dobu pro náročný experiment a pro tuto možnost jsme vyhledávání majitelů složitých vzorků z domova i zahraničí.

Důležitou oblastí činnosti jsou konzultace složitých struktur. Řada z nich se děje prostřednictvím přímých návštěv majitelů vzorků, především ze zahraničních laboratoří. Je třeba konstatovat, že spolupráce na zajímavých problémech v rámci České republiky je mnohem méně intenzivní, ačkoli jí dáváme vyšší prioritu, a i workshopy jsou s výjimkou několika stálých návštěvovány především zahraničními zájemci. O důvodech tohoto stavu lze pouze spekulovat.

Novinky ve výpočetních metodách

Nejnovější vývoj programu Jana se týká výpočtu magnetických struktur z neutronových difrakčních dat. Uživatelé programu, kteří se dostali k tomuto tématu především v Zurichu a v Oak Ridge laboratory, si brzy uvědomili, že magnetické momenty lze popsat modulační vlnou a že by bylo velmi vhodné upřesňovat současně magnetickou a nukleární strukturu. Vývoj tímto směrem začal v roce 2006, kdy se v programu objevila možnost kombinovat prášková a monokrystalická difrakční data, a pokračuje až dosud implementací postupů pro analýzu reprezentací a testování magnetické symetrie. První článek shrnující teoretické základy již implementovaných procedur by se měl objevit v časopise Acta Cryst. A během tohoto roku.

Současně probíhá vývoj, který má ze systému Jana učinit přátelský systém pro jednoduché struktury. Program už automatizuje řadu základních úkonů, jako jsou testy symetrie nebo automatické zadávání vodíkových atomů, ale prostor pro zlepšování je ještě veliký. Hlavní problém je, že „přívětivost“ programu nesmí být dosažena na úkor obecnosti.

Naším hlavním úspěchem v oblasti strukturní analýzy bylo vyřešení struktury Levyclauditu [2] a Cylindritu [3]. Jde o pětidimenzionální kompozitní struktury, která byla zkoumána v různých aproximacích od 70. let, ale skutečného řešení se dočkaly až v nedávné době.

V oddělení strukturní analýzy je také vyvíjen program Superflip [4] pro řešení struktur metodou převrácení náboje v libovolné dimenzi. Jeho autorem je dr. Palatinus. Pro modulované struktury jde o zásadní průlom, protože výsledkem řešení jsou přímo modulační funkce a jim odpovídající referenční polohy atomů. Tím se stávají snadno řešitelnými silně modulované struktury, u kterých zpravidla nelze určit průměrnou strukturu z hlavních reflexí a u kterých nelze nalézt správné modulační funkce prostým upřesňováním z libovolných malých startovacích hodnot. Superflip se stává populárním i v oblasti standartních struktur a v oddělení strukturní analýzy jej využíváme i pro servisní krystalografii.

Nové směry

Konec prvního desetiletí 21. Století byl pro oddělení strukturní analýzy mimořádně příznivý. Dr. Petříček získal Akademickou prémii, která nám umožnila modernizovat a rozšířit přístrojové vybavení, a o rok později dr. Palatinus

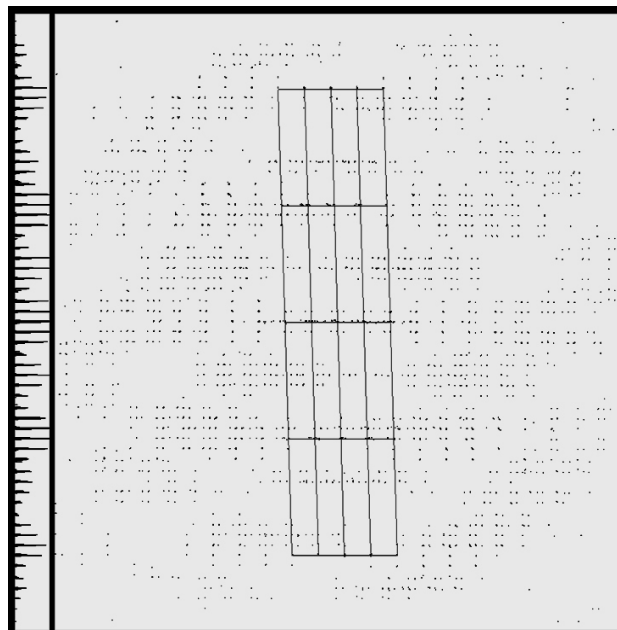


Figure 2. Difrakční obraz struktury přírodního Cylindritu. Projekce pozic difrakčních stop v recipročném prostoru podél a^* prvního kompozitního podsystému. Osa c^* je vodorovná. Elementární buňka druhého podsystému není naznačena.

obdržel od Akademie věd stipendium J.E.Purkyně, na jehož základě získal možnost založit v oddělení nový směr.

Tímto novým směrem je precesní elektronová difrakce. Ve sklepení Fyzikálního ústavu v Cukrovarnické ulici byl instalován elektronový mikroskop Philips CM120, sice repasovaný, ale vybavený nejmodernějšími příslušenstvími pro provádění precesní difrakce. Nástavec Spinning star firmy Nanomegas dokáže prostřednictvím cívek mikroskopu uvést primární elektronový paprsek do precesního pohybu, pomocí kterého se částečně odstraní dynamické efekty, které až doposud znemožňovaly přesnou strukturní analýzu z elektronových dat. Podrobnosti o laboratoři a metodě jsou předmětem speciální přednášky dr. Palatinuse. Na tomto místě zbývá pouze shrnout, že podaří-li se překonat technické a výpočetní nesnáze, získá krystalografie novou metodu zjišťování struktury mikrovzorků a bude si moci hrdě připsat kouzelné slovo “nano”, které otevírá měšce grantových agentur.

Dalším novým směrem v oddělení bude prášková difrakce. Nyní jsme ve stádiu výběru vhodného přístroje, ale je jisté, že to bude práškový difraktometr s primárním monochromátorem specializovaný pro měření za účelem strukturního upřesňování Rietveldovou metodou. Zajímavou zprávou je, že v České republice se takový přístroj nevyskytuje, protože za monochromatizaci se platí krutě intenzitou. Práškový difraktometr se zářením $\text{CuK } 1$ zprovozňujeme především z důvodu, že prášková metoda je komplementární k precesní elektronové difrakci: zrna prášku je na elektronovém mikroskopu monokrystalem a z precesní elektronové difrakce lze získat první odhad strukturního modelu. Dále očekáváme rozvoj práškových metod v programu Jana2006 a v neposlední řadě přísun zajímavých vzorků vyžadujících měření s monochromatizovaným paprskem ze širokého okolí.



Co skrývá budoucnost?

Doufáme, že budoucnost skrývá úspěch metody precizní elektronové difrakce a úspěchy při stanovování struktur z práškových dat. Dále doufáme v naplnění naší vize, že program Jana dosáhne takového stupně ovládnutí, že bude moci být zaveden na univerzitách jako výukový nástroj pro krystalografii. Věříme, že budoucnost neskrývá stav, kdy každý vědecký výsledek bude okamžitě přepočítáván na peníze z případných aplikací, protože to by znamenalo konec pokročilé krystalografie, jejíž metody profitují rovným dílem z vzorků průmyslově důležitých a ze vzorků momentálně nevyužitelných. Také doufáme, že vlády v České republice se budou nadále střídat takovým tempem, že žádná z nich nestihne zrušit Akademii věd.

Závěr

Je vyzkoušenou pravdou, že vývoj vědeckých i jiných oborů závisí především na jednotlivcích. Oddělení struk-

turní analýzy mělo to štěstí, že klíčové osoby přicházely a přicházejí ve správnou dobu. Kontinuita vyjádřená schématem Línek-Petříček-Dušek-Palatinus nám dává naději na dalších 15 let plynulého vývoje. Rád bych se ve věku 87 let zúčastnil oslav stého výročí strukturní analýzy ve Fyzikálním ústavu.

Literatura

1. V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus (2006). Crystallographic computing system Jana2006, <http://jana.fzu.cz>.
2. M. Evain, V. Petříček, Y. Moelo, C. Maurel, *Acta Cryst.*, **B62**, (2006), 775-789.
3. E. Makovický, V. Petříček, M. Dušek, D. Topa, *Am. Mineral.* **93**, (2008), 1787-1798.
4. L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.*, **40**, (2007), 786-790.

L16

Electron Microscopy, Microanalysis and Diffraction at the Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech republic

ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE, MIKROANALÝZA A DIFRAKCE NA ÚMCH AV ČR

M. Šlouf, E. Pavlova, D. Králová, J. Hromádková, H. Vlková, M. Lapčíková

*Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Heyrovského nám. 2, 16206 Praha, ČR
slouf@imc.cas.cz*

Abstract

Institute of macromolecular chemistry (IMC) is equipped with two modern electron microscopes: field-emission gun scanning electron microscope Quanta 200 FEG (SEM; produced by FEI, Czech Republic) and transmission electron microscope Tecnai G2 Spirit Twin 12 (TEM; produced by FEI, Czech Republic). Both microscopes are equipped with a detector for energy-dispersive analysis of X-rays (EDX), by means of which the elemental microanalysis can be performed. Research at IMC is focused on synthetic polymers, copolymers, their blends and composites. Nevertheless, the microscopes are employed also in the studies of inorganic materials and/or crystals. The inorganic materials are either used as fillers in polymer composites or they originate from external collaborations.

Due to resolution, field of view and other aspects of microscopic work, SEM microscopy is usually used for studies of microcrystals, whereas TEM microscopy is usually applied on nanocrystals. Morphology of microcrystals is easily observed in SEM/SE (detection of secondary electrons in SEM), while morphology of nanocrystals is readily visualized in TEM/BF (bright field imaging in TEM). Elemental composition of the micro- and nanocrystals can be assessed by SEM/EDX and TEM/EDX (detection of characteristic X-rays in SEM and TEM, respectively). Crystal structure can be studied by TEM/SAED and TEM/ED (selected area electron diffraction and aperture-less electron diffraction in TEM). This contribution illustrates the application of all above mentioned modes (SEM/SE, SEM/

EDX, TEM/BF, TEM/EDX and TEM/SAED) on studies of inorganic crystalline materials.

As for the electron diffraction studies, the microscopic laboratory at IMC has experimental and software equipment for microcrystalline and nanocrystalline powders. Single crystals are studied only within external collaborations, mostly due to the fact that they are very rarely used in the field of synthetic polymers.

Úvod

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i (dále ÚMCH) je vybaven dvěma moderními elektronovými mikroskopy: rastrovacím elektronovým mikroskopem s autoemisní tryskou (SEM; typ Quanta 200 FEG) a transmisním elektronovým mikroskopem (TEM; typ Tecnai G2 Spirit). Oba mikroskopy jsou navíc vybaveny detektory pro energiově-disperzní analýzu paprsků X (EDX), pomocí nichž lze provádět mikroprvkovou analýzu vzorků. Výzkum na ÚMCH se zaměřuje především na syntetické polymery, kopolymery, polymerní směsi a kompozity. Oba elektronové mikroskopy se nicméně využívají při studiu anorganických materiálů a krystalů. Existují pro to dva hlavní důvody: za prvé se anorganické materiály často používají jako plnivo do polymerních kompozitů a za druhé jsou anorganické materiály na ÚMCH studovány v rámci spoluprací s externími pracovišti.

Vzhledem k rozlišení, šířce zorného pole a dalším problémům spojeným s vlastnostmi a přípravou vzorků