

**Session II, Monday, June 19****L4****EXPERIENCE WITH THE SILICON STRIP DETECTOR LYNXEYE XE****F. Laufek***Czech Geological Survey, Geologická 6, 152 00 Praha 5, Czech Republic
frantisek.laufek@geology.cz*

The LYNXEYE XE is a silicon strip 1-dimensional detector for X-ray powder diffraction provided by Bruker AXS GmbH. The detector can operate in several modes including 0D, 1D and 2D measurements. The detector shows active window 14.4 × 16 mm (along the scattering plane respectively perpendicular) and consists of 192 strips which acts as individual detectors. Each strip is 75 μm wide. Depending on the operational mode, one strip can detect up to 20.000 cps (high energy resolution) or 500.000 cps (high count rate), resulting in maximum global count rate of about 100.000.000 cps in 0-D mode and 90° detector orientation [1]. The maximum simultaneously covered 2θ range is 2.956° of 2θ in a case of 280 mm goniometer radius. It is a maintenance free detector without the need for counting gas, cooling water or liquid nitrogen. Operation with all common characteristic X-ray emission lines (Cr, Co, Cu, Mo and Ag) is supported.

Special feature of the LYNXEYE XE detector is good energy resolution of < 680 eV at 8 kV (Cu radiation) at 298 K. Its energy resolution enables to perform diffraction

measurements without secondary monochromators or K filters. Equipped by 0°/90° mount, the detector can be used for 0D and 1D data collection (0° detector orientation), as well as 2D data collection (90° detector orientation). The detector also offers the Variable Active Detector Window feature, which allows to suppress low angle background scattering. This is achieved by automatic software-controlled change of the active detector window size as a function of 2θ.

Experience with the various applications of the detector in the field of powder X-ray diffraction will be discussed. A short comparison of the detector LYNXEYE XE with its predecessor LYNXEYE and its successor LYNXEYE XE-T mainly in terms of energy resolution will be also presented.

1. LYNXEYE XE User Manual, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany, March 11, 2014.

This work was supported by the internal project of the Czech Geological Survey, no. 332000.

L5**Experience with the use of diffractometer STOE StadiVARI with Ag and Cu microfocus X-ray tubes for chemical crystallography****SKÚSENOSTI Z POUŽÍVANIA DIFRAKTOMETRA STOE STADIVARI S Ag A Cu MIKROFOKUSOVANÝMI RTG LAMPAMI PRE CHEMICKÚ KRYŠTALOGRAFIU****Ján Moncol'***Oddelenie anorganickej chémie, Ústav anorganickej chémie, technológie a materialov, FCHPT, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská Republika*jan.moncol@stuba.sk

Nový difraktometer pre monokryštalovú štruktúrnú analýzu bol inštalovaný na Fakulte chemickej a potravinárskej technológie, Slovenskej technickej univerzity v Bratislave na prelome novembra a decembra roku 2015. Prístroj je primárne určený na experimentálne štúdium vysokorozlíšených nabožových hustôt. Ďalej pre chemickú kryštalografiu zahŕňajúc servisné merania určenia kryštalovej štruktúry zahŕňajúc určenie absolutnej štruktúry a konfigurácie. Nemej významná úloha inštalovaného zariadenia je štúdium v oblasti kryštalového inžinierstva. Zariadenie má potencialne využitie pre testovanie kryštálov v proteínovej kryštalografii.

Monokryštalový difraktometer **StadiVari** je produktom firmy **Stoe** a je vybavený štvor kruhovým goniometrom (Eulerian cradle) a HPAD detektorom **Dectris Pilatus3S 300K**. Špecifikom zariadenia je použitie dvoch neštandardných mikrofokusovaných zdrojov RTG žiarenia (Cu lampa a Ag lampa). Mikrofokusovaná medená lampa **Xenocs Genix^{3D} Cu High Flux** je určená na bežnú štruktúrnú analýzu, ako aj určenie absolutnej štruktúry a konfigurácie organických, anorganických, organokovových a koordinačných zlúčenín. Mikrofokusovaná strieborná lampa **Incoatc I S-Ag High Brilliance** je určená pre experimentálne štúdium nabožových hustôt a pre štruktúrnú analýzu silne absorbujúcich vzoriek. Zariadenie je tiež vybavené chladiacim zariadením Oxford Cryosystem Cobra umožňujúce štandardné meranie pri nízkych teplotách bez potreby dopĺňania kvapalného dusíka.



Účelom prednášky je prezentácia výsledkov a skúsenosti z jeden a pol ročného používania tohto zariadenia. V rámci prednášky budú uvedené príklady určenia absolutnej štruktúry a konfigurácie. Ďalej budú prezentované príklady zaujímavých kryštalových štruktúr ktoré boli vyriešené zo získaných dát na danom zariadení. V rámci príspevku budú

prezentované kryštalové štruktúry látok vykazujúce fázové prechody.

Príspevok bude prezentovať praktické skúsenosti používania kombinácie mikrofokusovaných Cu a Ag zdrojov pre chemickú kryštalografiu. Prednáška ukáže aj niektoré problémy používania takéhoto zariadenia.

L6

Microfocus diffractometer in Institute of Physics: Present experience, data reduction in program Jana 2006 and relations to detailed structure analysis

MIKROFOKUSNÍ DIFRAKTOMETR VE FYZIKÁLNÍM ÚSTAVU: DOSAVADNÍ ZKUŠENOSTI, ZPRACOVÁNÍ DAT V PROGRAMU JANA2006 A SOUVISLOSTI S DETAILNÍ STRUKTURNÍ ANALÝZOU

M. Dušek, V. Petříček

*Fyzikální ústav AV ČR, Na Slovance 2, 182 21 Praha 8. Česká Republika
dusek@fzu.cz*

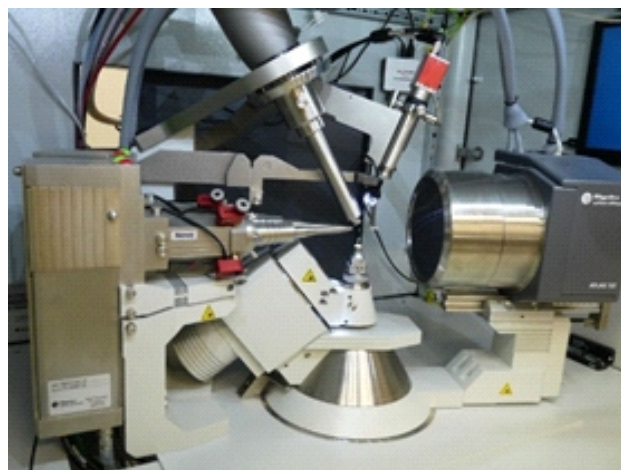
V posledních letech se výrazně urychlil vývoj laboratorních monokrystalových difraktometrů, a to jak na straně zdroje záření, tak i na straně detektoru. Jako zdroje jsou standartně nabízeny klasické nebo mikrofokusní RTG lampy, zatímco jako detektor může uživatel zvolit CCD, CMOS anebo hybridně pixelový detektor. Oddělení strukturní analýzy ve Fyzikálním ústavu je v současné době vybaveno dvěma monokrystalovými difraktometry firmy Rigaku Oxford Diffraction, SuperNova (Obr. 1) a Gemini (Obr. 2), které se liší pouze zdrojem záření, zatímco ostatní součásti přístroje – goniometr, řídicí program, detektor – jsou identické. To umožňuje dobře srovnat vlastnosti obou typů zdrojů.

Rozdíl mezi klasickou a mikrofokusní RTG lampou lze popsat velmi jednoduše. U *klasické RTG lampy* dopadá na anodu poměrně silný svazek elektronů a emitované RTG záření vytváří podobně silný svazek. Toto záření prochází štěrbinou RTG lampy, například u typu LFF štěrbinou 0.4

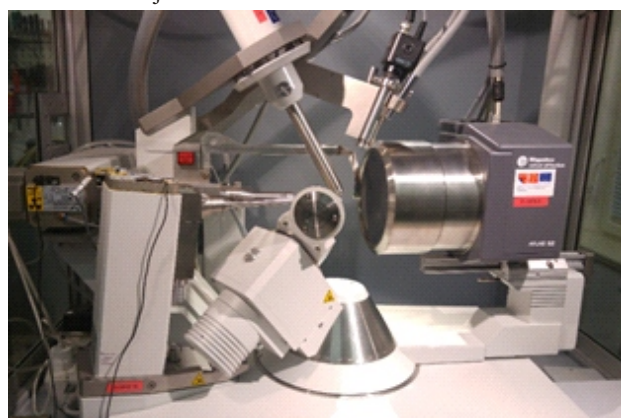
12 mm, a dále je vymezeno průměrem kolimátoru. V kolimátoru se záření fokusuje tak, aby dopadalo na vzorek s co nejmenší divergencí a s co nejvyšší hustotou intenzity. U *mikrofokusní RTG lampy* dopadá na anodu svazek elektronů, který je již fokusovaný, takže i emitované RTG záření vytváří fokusovaný svazek. Ten je dále zaostřen v kolimátoru.

Je evidentní, že u klasické RTG lampy dochází k plýtvání vloženou energií, protože většina RTG svazku je nevyužita – neprojde štěrbinou lampy a světlostí kolimátoru. V důsledku toho pozorujeme zdánlivý zázrak, totiž že hustota energie finálního RTG záření od 50 W mikrofokusní lampy je mnohonásobně větší, než u RTG záření od 2 kW klasické RTG lampy. Na druhé straně, RTG svazek od mikrofokusní lampy je velmi úzký, s průměrem 0.1 – 0.2 mm.

Zdálo by se, že mikrofokusní zdroj je proti zdroji klasickému jednoznačně výhodný, protože při nízkém příkonu lampy odpadá i řada jiných problémů, jako je potřeba výkonného chladiče a vysoká spotřeba elektrické energie. Ve skutečnosti je mikrofokusní difraktometr opravdu vhodný pouze pro velmi malé vzorky, zatímco jeho využití pro větší monokrystalové vzorky nemá žádný přínos



Obrázek 1. Monokrystalový difraktometr SuperNova s mikrofokusními zdroji.



Obrázek 2. Monokrystalový difraktometr Gemini s klasickými RTG lampami.

anebo může být přímo problematické. Tento fakt bude v prezentaci demonstrován na příkladech. Ukážeme, že zejména nevhodné pro mikrofokusní difraktometr jsou velké silně absorbující vzorky.

Možnost nevhodně provedených korekcí pro podobné případy nás přivedla ke snaze přenést korekce, které

zpravidla provádíme s programovým vybavením difraktometru, do výpočetního programu Jana2006 [1]. Nejedná se o pokus vypočítat korekce lepším způsobem, ale hlavní motivací je umožnit uživatelům korekce měnit i po čase, kdy již přístup k původně změřeným datům nemusí být samozřejmostí. V prezentaci ukážeme, jak tyto korekce fungují.

Poslední část prezentace se týká vah intenzit reflexí, jejich použití při upřesňování struktury programem Jana 2006 a souvisejících hodnot faktoru „goodness of fit“ (GOF), nebo možnost změřit identický vzorek na různých zdrojích záření k takovému srovnání vybízí. Pro uživatele programu SHELX předepisujeme, že způsob, jak Jana2006 pracuje s vahami, je odlišný: zatímco SHELX počítá koeficienty váhového schématu tak, aby výsledný GOF se blížil číslu 1, Jana2006 používá váhy tak, jak vyplývají z experimentálně stanovených chyb intenzit, a modifikuje je jedinou konstantou, tzv. koeficientem nestability u (rovnice 1), který se při upřesňování struktury již nemění. Výsledkem je, že případná vysoká hodnota GOF si podržuje svoji původní vypovídací hodnotu, tj. indikuje, že použitý strukturní model nepopisuje dostatečně informaci obsaženou v datech. Tento rozpor může být způsoben buď chybou strukturního modelu nebo vysokou přesností dat, která obsahují informace jdoucí nad rámec standardního strukturního popisu. Typickým případem jsou kvalitní data nesoucí informaci o vazebných elektronech, k jejichž úplnému popisu by však bylo třeba použít multipólové upřesňování. GOF plynoucí z upřesnění základního strukturního modelu pak nutně musí být výrazně větší než jedna (tím větší, čím kvalitnější jsou data).

$$w = \frac{1}{2|F_0| (uF_0)^2} \quad (1)$$

L7

Laboratory of powder diffraction in the group of structure analysis in the Institute of Physics,
Czech Academy of Sciences

LABORATOŘ PRÁŠKOVÉ DIFRAKCE NA ODDĚLENÍ STRUKTURNÍ ANALÝZY VE FYZIKÁLNÍM ÚSTAVU AV ČR, V. V. I.

J. Rohlíček

Fyzikální ústav AV ČR, Na Slovance 2, 182 21 Praha 8, Czech Republic
rohlicek@fzu.cz

Laboratoř RTG práškové difrakce na oddělení strukturní analýzy Fyzikálního ústavu AV ČR v.v.i. vznikla v roce 2011 rekonstrukcí malé opuštěné místnosti bez oken a zakoupením práškového difraktometru Empyrean od firmy PANalytical s měděnou RTG lampou, viz. Fig 1.

Hlavním posláním laboratoře je řešení krystalových struktur z práškových difrakčních dat. Z toho důvodu je zakoupený stroj vybaven držákem pro vzorek v kapiláře a fokusačním zrcadlem, tzv. uspořádání Debye-Scherrer. Samozřejmostí je možnost osadit přístroj rovinným držákem (semi-fokusační uspořádání Bragg-Brentano). Dále je přístroj možné osadit primárním Johanssonovým monochromátorem, který je vhodný pro měření rovinných

Klíčovou otázkou je, co to vlastně znamená, že váhy intenzit jsou založené na experimentu. V dřívějších dobách, kdy se krystaly měřily na difraktometrech s bodovým detektorem, byla situace poměrně jednoduchá. Každá reflexe se měřila individuálně ve stejné geometrii a chyba intenzity byla jednoznačně daná charakteristikami detektoru. Parametr u z rovnice (1) bylo možné vypočítat pro vhodně zvolená redundantní data, a to tak, aby váhy získané pomocí rovnice (1) byly stejné, jako váhy vypočtené z průměrování symetricky ekvivalentních reflexí. Po zpracování dat několika různých krystalů se brzy získalo u , které bylo pro daný difraktometr vhodné držet jako přístrojovou konstantu. Parametr GOF pak bylo možné použít jako jednoduchý prostředek pro posouzení kvality dat a strukturního modelu.

U současných difraktometrů s plošnými detektory je situace mnohem složitější. Reflexe jsou měřeny v nejrůznějších geometriích podle toho, v jaké oblasti plochy detektoru byly zachyceny, a převod na intenzity využívá nejrůznějších korekcí, jejichž podstata zůstává skryta v obslužných programech difraktometru. V důsledku toho parametr u vypočtený podle výše uvedeného postupu nabývá rozmanitých hodnot a podobně získáváme i různé neobvyklé hodnoty GOF. Parametr u již zřejmě nelze považovat za přístrojovou konstantu, lze pouze stanovit rozmezí jeho obvyklých hodnot. V prezentaci se zaměříme na analýzu různých dat a pokusíme se demonstrovat, že i za takto ztížených podmínek hraje váhové schéma založené na experimentu významnou roli a že hodnoty u , respektive GOF, mohou odhalit skryté problémy naměřených dat. Taková informace je důležitá pro každou strukturní analýzu, při které nám jde o víc, než aby „Platon mlčel“.

1. V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr.*, **229**, (2014), 345-352.

vzorků. Později byla k přístroji dokoupena chladicí hlava od firmy Cryostream pro chlazení vzorků v kapiláře s teplotním rozsahem 90 – 500K, viz. Fig. 2.

V roce 2015 byl zakoupen práškový difraktometr SmartLab od firmy Rigaku s Cu rotační anodou a příkonem 9kW, viz. Fig 3. Přístroj byl pořízen v rámci projektu ASTRA a na pořizovacích nákladech se podílelo také oddělení oddělení spintroniky a nanoelektroniky. Difraktometr musí uspokojit rozdílné potřeby dvou oddělení, z čehož plyne jeho relativně bohaté vybavení zaměřené pro řešení krystalových struktur a pro analýzu tenkých vrstev. Přístroj je možné osadit primárním monochromátorem a kombinovat ho s CBO, CBO-E optikou a dvouodrazovým



Obrázek 1: Difraktometr v oblacích. Stěhování difraktometru Empyrean do 2. patra.

Ge(220) monochromátorem. Různými kombinacemi je možné produkovat divergenční, paralelní nebo fokusující svazek. Mezi držáky vzorku lze najít XY-4'' phi stoleček, držák na rovinný vzorek a držák na kapiláru. Pro detekci RTG záření je možné využít jeden ze tří detektorů – scintilační 0D, polovodičový 1D D/teX Ultra 250 a 2D pixel HyPix-3000 detektor. Dále byla k difraktometru pořízena vysokoteplotní komůrka Anton Paar HTK1200N a k ní capillary extension.



Obrázek 2: Nejpoužívanější konfigurace přístroje: Debye-Scherrer uspořádání - fokusační zrcadlo, vzorek v kapiláře, PIXCel^{3D} detektor a případné chlazení vzorku.



Obrázek 3: Difraktometr Rigaku SmartLab s rotační anodou. Na obrázku s rovinným držákem a kalibračním nástavcem a bez primárního monochromátoru.

THE TEXTBOOK KNOWLEDGE ABSENCE

E. Rakovský

Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Department of Inorganic Chemistry,
Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovak Republic
rakovsky@fns.uniba.sk

In the field of chemical crystallography, a lot of work with workflow automation is already done. Beginning with the diffractometer control, it is quite possible to have the cell refined, data integrated and corrected, the space group determined, the phase problem solved and the structure somewhat refined almost without the touch of the human hand nowadays. These changes, driven initially by the need of saving time while working on the non-complicated cases for use when something will go difficult. However, these advances often lead to false assumptions that computer will do anything & right (so why waste the time with even basic crystallographic training) and that chemical crystallography is „routine“ task.

During the work on the copper complexes [1], we came into several cases of pseudocentrosymmetry caused by short side chain of α -amino acids used for the syntheses. We demonstrate, that the E statistics should mislead the software – and subsequently inadequately trained crystallographer – into assumption, that the structure is centrosymmetric [2], although it can be easily prevented by using basic knowledge from group theory and by fair use of the software [3].

Validation tool *checkcif* [4] was implemented to warn authors and/or reviewers about errors and inconsistencies. It was somewhat supposed, that in the situation when there is a shortage of trained crystallographers for refereeing vast numbers of the structures solved every day, such tool should also facilitated use of common chemists with some crystallographic knowledge as referees. However, it can also lead to rejection of the paper by less skilled referees based solely on presence of some A alerts or can mislead the authors. Although it is far more common to find the structure with overlooked symmetry, e.g. in the Dick Marsh's works [5], in the pseudocentrosymmetric cases

less skilled crystallographers can be easily confused by *ADDSYM* alerts with sometimes pretty high atom match percentage.

In such cases, the non-centrosymmetric structure solved in the centrosymmetric space group usually mimic a disordered structure. It can be still possible to detect the problem by careful inspection of bond lengths and angles and their respective s.u.'s or ADPs.

1. R. Hlaváč, *Heteroligand Cu(II) complexes for use as a chiral templates in the synthesis of chiral decavanadates [Bachelor thesis]*. (Bratislava: Comenius University), 2017.
2. A. Tovar-Tovar, J.-C. García-Ramos, M. Flores-Alamo, L. Ruiz-Azuara, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Rep.*, **67**, (2011), m1796–m1797.
3. Rigaku Oxford Diffraction, (2017), *CrysAlisPro Software system*, version 1.171.38.46, Rigaku Corporation, Oxford, UK.
4. A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.*, **65**, (2009), 148–155.
5. L. M. Henling, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.*, **70**, (2014), 834–836.

This work has been supported by the Ministry of Education of Slovak Republic (Grant VEGA 1/1507/17).