



where s_{jk} is a scale factor, G_{ijk} is the peak-shape function and I_{kj} is the tabulated intensity for phase k and peak j . The summation is over all reflections j and all minerals k .

The main measured materials in our laboratory are burnt clay and cordierite grog. The software has been used for almost 25 years with very good results and over 100

000 samples have been evaluated over the years. The reproducibility of measurements for the majority phase with contents above 10% is below 2% (relative) and for minor phases with a phase content below 10% is better than 5% (relative).

Session IV, Tuesday, June 19

L12

Possibilities of computer simulations

MOŽNOSTI POČÍTAČOVÝCH SIMULACÍ

J. Drahekoupil

*Institute of physics, AS CR, Na Slovance 2, Praha 8, Czech Republic
draho@fzu.cz*

Key words: structure solution, ab-initio calculation, molecular mechanics

Abstract

Personal experience with computational approach to crystal structure solution and refinement and also to crystal properties will be shortly summarized.

Úvod

V posledních letech se výkon a dostupnost počítačů neustále zlepšuje. Proto se predikování různých fyzikálních vlastností a struktury látek dostává do širšího podvědomí vědecké společnosti a buduje si postupně svou nepřehlédnutelnou roli ve vědeckém životě.

Pustil jsem se do počítačových simulací, aby mi „neujel vlak“, protože věřím, že podíl simulovaných výsledků vůči experimentálním se bude neustále zvyšovat. Navíc umožňují validaci a správnou interpretaci naměřených dat. Rád bych zde prezentoval několik příkladů využití, z kterými jsem měl možnost se setkat. Většina příkladů je počítána s využitím komerčního výpočetního balíku Material Studio [1] v rámci kterého zmíním moduly: CASTEP – kvantově mechanické výpočty pro periodické systémy v rámci DFT (Density functional theory), FORCITE a GULP – molekulová mechanika s možností editování či vytváření vlastních „forcefieldů“, REFLEX – zpracování difrakčních práškových dat, řešení i upřesňování struktury, SORPTION – sorpce malých molekul či atomů do porézních struktur. POLYMORF – predikce stabilních či metastabilních krystalických uspořádání dané molekuly. Program GULP je i samostatně a bezplatně dostupný [2]. Pro DFT výpočty jsem použil také program QUANTUM ESPRESSO [3] s grafickým rozhraním BURAI [4], který lze stáhnout zdarma.

Potenciální energie a geometrická optimalizace

Jednou ze základních úloh je výpočet potenciální energie dané struktury. Tuto úlohu lze pak následně rozvinout v hledání struktury s nejmenší energií. A už je použit klasický či kvantově mechanický přístup, je možné

optimalizovat pozice atomů i velikost základní buňky. V případě hledání teoretické základní buňky nepřesahuje odchylka s porovnáním s experimentálními hodnotami několik málo procent. Na Obr. 1 jsou porovnané naměřené a teoreticky napočtené mřížkové parametry pro systém SrTi-MnO₃. Struktury s částečnou či smíšenou okupancí jsou problematické. Řešením, je zavedení supercely, kde v dané pozici je jen den atom, ale průměrný počet daného atomu odpovídá stechiometrii.

Upřesňování struktury z difrakčních dat s využitím energetického členu

V rámci modulu REFLEX je možné použít kombinované upřesňování struktury, při kterém je použit kombinovaný faktor shody

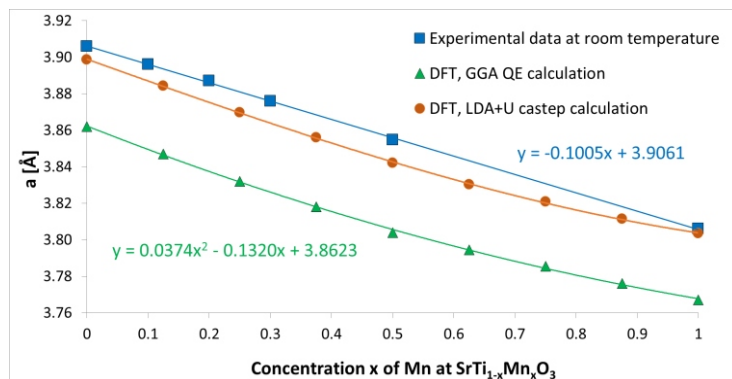
$$R = wR^{XRD} + (1-w)R^{energie}, \quad (1)$$

kde w je váha mezi difrakčním faktorem shody R^{XRD} a energetickým faktorem shody $R^{energie}$. Jako difrakční faktor shody je použit klasický R_{wp} faktor. Energetický příspěvek je počítán pomocí modulu FORCITE a lze vyjádřit jako

$$R^{energie} = 0.1(E - E_{min}) / E_{tol} \quad (2)$$

kde E je potenciální energie daného stavu, E_{min} je minimální nalezená potenciální energie a E_{tol} je energetické toleranční okno.

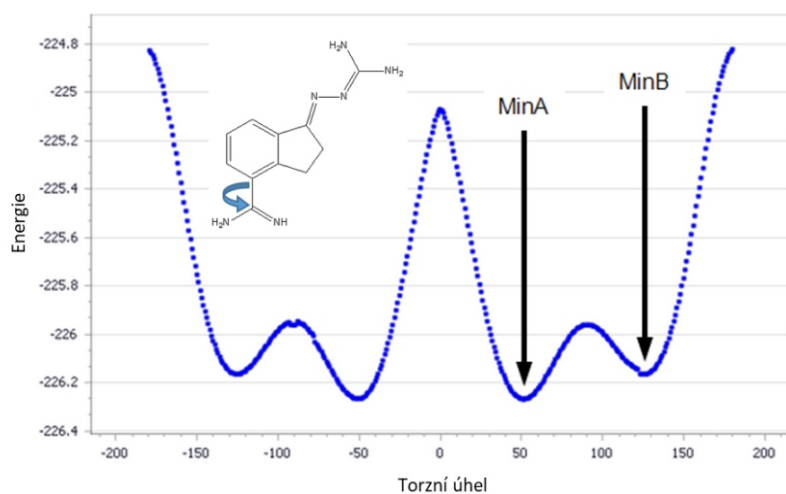
Zavedení energetického členu vám drží molekulu pohromadě a je možné upřesňovat strukturu i pro relativně špatná difrakční data, či v případě kvalitních dat pokud jsme dále od globálního minima postupně zvyšovat váhový faktor ve prospěch difrakčního členu, jak se přibližujeme celkovému minimu. Výhodou oproti běžně používaným restrikcím je pružný charakter vazeb, který by měl umožnit snadnější pohyb atomů/molekuly směrem ke globálnímu minimu. Zavedení vlastních restrikcí a omezení je samozřejmě také možné.



Obrázek 1. Mřížkové parametry v systému $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$. Porovnání naměřených a *ab-initio* napočtených hodnot.

SORPTION

V řadě aktivních forem zeolitů jsou některé atomy Si nahrazeny anionty Al. Proto musejí být ve struktuře ještě nějaké kationty, které kompenzují tento náboj. Nalezení pozic těchto atomů ve struktuře pomocí difrakčních technik není jednoduché díky jejich částečné okupanci. Např. pro zeolit SSZ-16 jsou tyto atomy ve struktuře (66844-ICSD) umístěny do středu objemných kavit. Dle výpočtů tohoto modulu však vychází, že tyto Na^+ kationty by měli ležet blízko Al⁻ aniontů, tedy blíže hranicím jednotlivých kavit. Přesnější umístění těchto aniontů je zajímavé také z pohledu využití zeolitů jako molekulárních sítí či absorbátorů. Je pak možné například předpovědět, kolik molekul metanu se vejde, při daném tlaku, do základní buňky daného zeolitu. V modulu SORPTION se používá přístup klasické fyziky s použitím principů molekulové mechaniky. Velmi důležité je však správné přiřazení nábojů na jednotlivých atomech. Tento náboj je velmi často převzat z *ab initio* kvantově mechanických výpočtů.

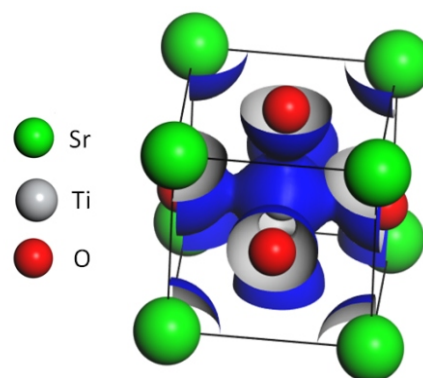


Obrázek 2. Energie v závislosti na torzním úhlu. Pro volnou molekulu jsou pozorovány dvě stabilní uspořádání MinA a MinB.

Polymorfismus a predikování struktur

Pro některé látky je téměř nemožné vypěstovat monokrystal, z kterého by se dala vyřešit struktura. Pro vyřešení struktury z prášku zase existují hranice, za které je velmi obtížné se dostat. Výpočetní postupy, které umožňují predikce struktury, proto nabízejí velmi zajímavou alternativní možnost. Modul POLYMORF opět vychází z klasické fyziky s vypočtenými náboji pomocí kvantového přístupu. Pokud máme flexibilní molekulu, která má vícero stabilních konformací, je nutné hledat vzájemné prostorové uspořádání těchto molekul pro každou z nich. Pro hledání stabilních konformací dané molekuly je možné využít modul CONFORMER, který umožňuje měnit nějaký stupeň volnosti, třeba torzní úhel z definovaným krokem a napočítá energie pro každou z těchto poloh, viz Obr. 2.

Po vybrání prostorové grupy/grup, v kterých chceme hledat řešení, se pustí Monte-Carlo simulace, která vygeneruje tisíce možných krystalových struktur. Výpočetně nejnáročnějším krokem je geometrická optimalizace a proto je možné tyto struktury nejprve rozřadit do skupin na základě vzájemné podobnosti a geometricky optimalizovat jen zástupce dané skupiny. Po geometrické optimalizaci následuje další klastrování, při kterém zjistíme, jestli některé potenciální struktury nespady do toho samého energetického minima. Generování struktur na základě Monte-Carlo nezaručuje nalezení uspořádání s minimální energií, proto se doporučuje zopakovat celý proces několikrát. Možné polymorfy jsou ty, které mají nejmenší energii. Jsou to samozřejmě jen návrhy potenciálních prostorových uspořádání. Pokud máme k dispozici difrakční záznam, který nedosahuje takových kvalit, aby umožňoval stanovení struktury, je možné využít tento záznam k porovnání s difrakčními záznamy napočtenými z predikovaných struktur. Tato možnost je zajímavá např. v případě, že máte ve vzorku minoritní fázi, která vám znemožňuje vyřešit strukturu klasickým způsobem. V případě porovnávání



Obrázek 3. Struktura SrTiO_3 a izoplocha elektronové hustoty.



difrakčních záznamů hraje minoritní struktura vedlejší roli a dominantní struktura by měla být snadněji identifikovatelná.

Predikovatelné veličiny a vlastnosti

Co je na počítačových simulacích z mého pohledu úžasné, že umožňují propojovat fyziku pevných látek. Je možné spočítat pásovou elektronovou strukturu, hustotu stavů, elektronovou hustotu, fononové disperzní křivky a hustotu stavů, elastické konstanty, bulk modulus, poissonovo číslo, optické a termodynamické vlastnosti, dielektrické a piezoelektrické konstanty a mnoho dalšího. Na Obr. 3 je do struktury SrTiO₃ zakreslena izoplocha elektronové hustoty. Je patrné, že vazba Ti-O má oproti vazbě Sr-O kovalentní charakter.

L13

SURFACE STRUCTURE OF CHEMICALLY MODIFIED POLYMERIC NANOFIBERS STUDIED BY MOLECULAR MODELING

Petr Ryšánek, Marek Malý, Pavla Čapková

Faculty of Science, J. E. Purkyně University, České mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem

Polymeric nanofibers – nylon 6 prepared by electrospinning were modified by various antimicrobial agents in order to optimize antimicrobial effect and structure stability of modified nanofibrous textile for application in air filtration. Three different antimicrobial agents have been tested for practical use. chlorhexidine (CHX), 1-dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB), benzyltrimethylammonium bromide (BTAB). Modified nanofibers were studied by analytical techniques (XRD, XPS, SEM, Zeta potential measurements) and also by molecular modeling. The aim of molecular modeling studies was to confirm the stability of modification and also to clarify the surface arrangement of modified nanofibers.

Molecular modeling calculations have been carried out in Materials Studio and Amber modeling environment. Our previous XRD study revealed [1] that nylon 6 nanofibers prepared by electrospinning contain both alpha and gamma phase, where alpha phase is in core and gamma phase in surface shell in nylon 6 nanofibers. Therefore for our study we use gamma phase interacting with modifying agents.

The calculations in Materials Studio, COMPASS II forcefield, were made for single molecule of modifying

Table 1. Calculated interaction energy PA6 surface/ligand using two different force fields COMPASSII and GAFF2.

Sample	Interaction energy (kcal/mol)	Interaction energy (kcal/mol)
	COMPASSII	GAFF2
PA6/DTAB	-43.13 (3.14)	-53.06 (6.58)
PA6/BTAB	-31.40 (4.65)	-48.35 (3.18)
PA6/CHX	-57.62 (3.75)	-70.91 (4.76)

Závěr

Počítačové simulace se stávají v současné době čím dál tím dostupnější, přesnější a otvírají nám krystalografům nové možnosti.

Literatura

1. <http://accelrys.com/products/collaborative-science/biovia-materials-studio/>
2. <http://gulp.curtin.edu.au/gulp/>
3. <https://www.quantum-espresso.org/>
4. <http://nishihara.wixsite.com/burai>

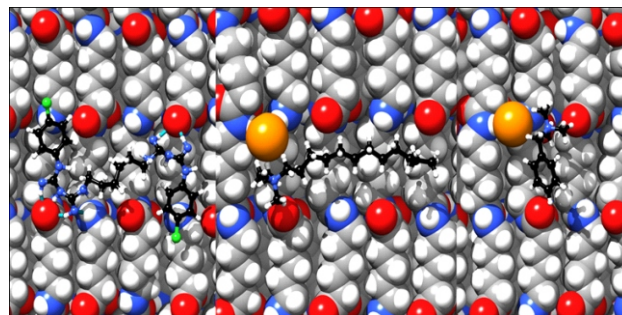


Figure 1. Representative positions of isolated ligands CHX (left), DTAB (middle) and BTAB (right) on the crystalline surface of nylon 6 (gamma phase).

agent. the motivation for this study was calculate interaction energy between modifying agent and the nanofiber surface. From the interaction energy, the stability of modification could be confirmed. The calculated interaction energies for all three modifying agents are in Table 1.

The calculations in Amber 16, GAFF2 force field, were also made for single molecule of ligands to confirm the interaction energies calculated by COMPASS II force field. The values of interaction energies are in Table 1. The comparison of the values shows good agreement between selected force fields calculations. The representative positions of single molecules of additives are in the Figure 1.

Amber software was also used for calculation using realistic concentrations of DTAB and BTAB. The concentrations of additives were determined by XPS analysis, which provide information about surface chemistry to the depth about several nanometers [2]. These calculations were made for the clarifying of the surface structure of modified nanofibers. The simulated surfaces are in the Figure 2.

Molecular simulations helped us to confirm the stability of modification of nanofibers by antibacterial additives. Very important result was also the simulation of nanofiber surface with realistic concentration of additives, which showed, that the concentration used is sufficient to cover almost whole surface of the nanofiber. This is important for future applications.

1. P. Čapková, A. Čajka, Z. Kolská, M. Kormunda, J. Pavlík, M. Munzarová, M. Dopita, D. Rafaja, *Journal of Polymer Research* **22** (2015), 101.
2. P. Ryšánek, M. Malý, P. Čapková, M. Kormunda, Z. Kolská, M. Gryndler, O. Novák, L. Hocolíková, L. Bystrianský, M. Munzarová, *Journal of Polymer Research*, **22** (2017), 208.

The authors acknowledge the assistance provided by the Research Infrastructure NanoEnviCz, supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic under the project No.: LM2015073. Project of Inter-nal Grant Agency SGS UJEP: Modification of polymeric nanofiber textile project No.: UJEP-SGS-2016-53-003-3 is also acknowledged.

CL1

CELLULOSE NANOCRYSTALS - STRUCTURAL INSIGHTS VIA 2D Q-MAPPING

Heike Ehmman

Anton Paar GmbH, Graz, Austria

Cellulose, as the most abundant biopolymer in the world, is the structural component of the primary cell wall of green plants, as well as many algae [1-3]. There are various methods known which describe the extraction the crystalline regions like the here presented acidolysis which results in the formation of cellulose nanocrystals (CNC) [4]. CNCs are very popular in modern science due to their outstanding properties like reactivity, high surface to volume ratio, liquid crystalline behavior, colloidal stability as well as their unique mechanical properties. Cellulose occurs not only in nature but also in laboratory in many modifications and structural forms [3-4]. The use of nanoscale cellulose fibers and their application in the field of composite materials has become very popular due to their high strength, stiffness, low weight, biodegradability as well as renewability [4-7].

To extract these extraordinary properties, one has to break down the hierarchical structure of the plant into individualized nanofibers of high crystallinity and reduced amorphous regions. The extraction of the crystalline domains described in this work is the controlled acidolysis in sulfuric acid. The focus of this talk lies on small and wide angle X-ray scattering (SWAXS) techniques using the

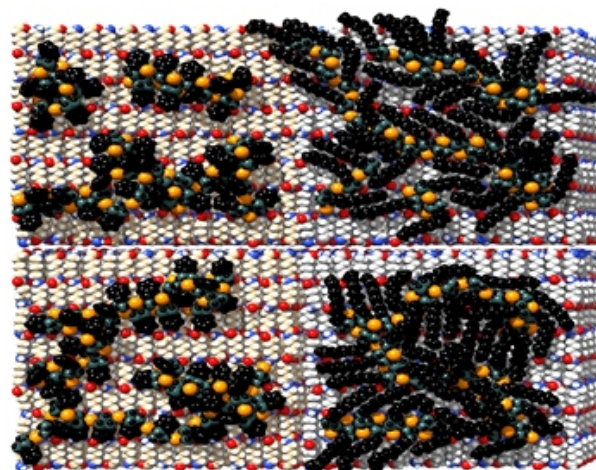


Figure 2. Simulated systems of BTAB (41 molecules) and DTAB (38 molecules) molecules on the crystalline surface of nylon 6 (gamma phase)

TrueSWAXS feature by creating a full 2D q -map of the resulting CNC species. The SAXS regime allows to assess the size and shape via the intra-particle interferences via the form factor and the also the inter-particle interferences via the so-called structure factor (interaction). Additionally the crystallinity was determined by using the 2D WAXS profile. For this purpose the device function was determined using NIST660c (LaB₆) to take the peak broadening and intensity calibration into account.

1. H.M.A. Ehmman, Ph.D. Thesis (2012) doi: 10.13140/rg.2.1.3192.6646.
2. R. Brown *et al*, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A 73 (1976) 4656.
3. D. Klemm *et al*, Weinheim (1998) doi:10.1002/3527601929.
4. N. Durán *et al*, Recent Pat Nanotechnol 6 (2012) 16.
5. Y. Habibi *et al*, Chem. Rev. 110 (2010) 3479.
6. E. Kontturi *et al*, Langmuir 23 (2007) 9674.
7. H.M.A. Ehmman *et al*, Langmuir 29 (2013) 3740.



CL2

X-RAY DIFFRACTION SYSTEMS – TECHNICAL ADVANTAGES AND APPLICATION RELATED BENEFITS

Lukasz Sadowski

STOE & Cie GmbH, info@stoe.com

Experimental factors such as crystal characteristics, available experiment time and the properties of the X-ray sources and detectors have a strong impact on data quality and can make the difference between success and failure in phasing attempts or result in a more or less accurate atomic model. The talk focuses on the XRD equipment and is intended as an overview on recent developments of X-ray diffraction systems and the fields where STOE XRD instruments are most beneficial.

A variety of measurement setups with respect to goniometers, diffraction geometries, detectors, X-ray

sources and sample environments will be presented, and both Powder XRD and Single Crystal XRD applications will be exemplified. Additionally, recent advances in detector technology, novel in situ camera and implementation of MetalJet X-ray source will be highlighted and the tangible benefits for the scientists will be made transparent, e.g. gaining measurement speed, improving data quality and acceptance of samples with complex crystallinity.

Session V, Tuesday, June 19

L14

STRUCTURAL DESCRIPTION AND PROPERTIES OF Mg₂Al-LAYERED DOUBLE HYDROXIDES INTERCALATED WITH THE FLUVASTATIN ANIONS SOLVED BY MOLECULAR SIMULATION METHODS

M. Pšenička, M. Pospíšil

see page 151

L15

IN-SITU SANS STUDY OF PRECIPITATES NANOSTRUCTURE OF SINGLE CRYSTAL Ti-15Mo

V. Ryukhtin¹, P. Strunz¹, P. Kadletz¹, P. Zháňal², U. Keiderling³, D. Wallacher³

¹Nuclear Physics Institute v.v.i. ASCR, 250 68 Řež, Czech Republic

²Department of Physics of Materials, Charles University, Ke Karlovu 5, 12116 Prague, Czech Republic

³Helmholtz Zentrum Berlin for Materials and Energy, D-14109 Berlin, Germany

ryukhtin@ujf.cas.cz

Titanium alloys have plenty of applications in industry and medicine due to unique combination of high strength, low density, and excellent biocompatibility [1]. Ti-15Mo (in wt.%) is called β -stabilized binary alloy, it contains mostly β -phase (bcc) and also encloses metastable precipitates of α (hexagonal) and α' (hcp) phases [2]. Microstructure of the precipitates has great impact on mechanical properties and thermal stability of the alloy. Thanks to nanometres size of the precipitates and partitioning of molybdenum content in different phases small-angle neutron scattering (SANS) instrument can be effectively used for the in-situ investigation of this microstructure.

In the present studies SANS data were measured at three orientations of the single crystal sample – (111), (110) and (100) of β -phase with correspondent plane per-

pendicular to incident neutron beam direction. Samples were installed in vacuum high temperature furnace and heated with heating rates of 1 K/min from room temperature up to 600 °C. SANS data were recorded in so-called list-mode and afterwards binned by time frames of 5 minutes, which corresponds to temperature range of 5 K. The measured data were calibrated using water and corrected by standard measurements of cadmium background. Scattering of the sample in high temperature furnace was used as “buffer” background.

2D pattern of SANS for sample orientation [100] parallel to incident neutron beam at temperature range 410 °C ÷ 415 °C taken at sample-to-detector distance SD = 12 m with collimated neutron beam of 5 Å (± 0.5 Å) wavelength is shown in Figure 1. The observed reflexions are formed by interparticles structure factor, due to high ordering of