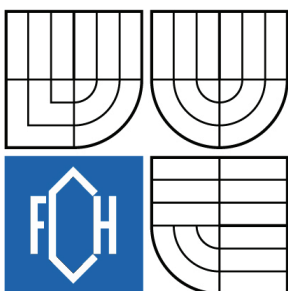


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM ORGANICKÝCH MOLEKULÁRNÍCH LÁTEK POMOCÍ RENTGENOVÉHO ZÁŘENÍ.

STUDY OF ORGANIC MOLECULAR COMPOUND BY X-RAY RADIATION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

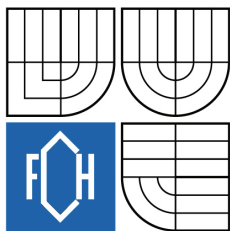
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JAKUB STEJKORA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. OTA SALYK, CSc.

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0275/2008	Akademický rok: 2008/2009
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Jakub Stejkora	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806R002)	
Vedoucí bakalářské práce:	doc. Ing. Ota Salyk, CSc.	
Konzultanti bakalářské práce:		

Název bakalářské práce:

Studium organických molekulárních látek pomocí rentgenového záření.

Zadání bakalářské práce:

1. Zpracujte rešerši na téma krystalografické struktury a rentgenová dofraktometrie krystalických látek.
2. Aplikujte vybrané programy na výpočty krystalů na základě rtg. difraktogramů.
3. Kriticky vyhodnoťte potřebu kvality měření difraktogramů a jejího dosažení.

Termín odevzdání bakalářské práce: 29.5.2009

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Jakub Stejkora
Student(ka)

doc. Ing. Ota Salyk, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2008

doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Deriváty diketopyrrolopyrrolu jsou barevné pigmenty potencionálně využitelné v oblasti organických polovodičových struktur. Jejich elektronické vlastnosti jako vodivost, fotovodivost a elektroluminescence souvisí s jejich krystalografickou strukturou, která určuje transportní cestu náboje látkou. Práce se zabývá stanovením této struktury pomocí rentgenové difraktometrie. Na základě známé krystalografické struktury diketo-dipyridyl-pyrrolo-pyrrolu je pomocí dostupného programového vybavení modelován difraktogram a zpětně naměřený difraktogram je použit pro modelování struktury. Tato metoda je použita i na jiné příbuzné deriváty o neznámé krystalografické struktuře.

ABSTRACT

Derivates of diketopyrrolopyrrole are coloured pigments with potential use in field of organic semiconductor structures. Their electrical attributes such as conductivity, photoconductivity and electroluminescence relate to their crystal structures, that determine charge transport path through the compound. The work deals with determination of these structures by using x-ray diffractometry. The diffractogram based on known crystallographic structure of diketo-dipyridyl-pyrrolo-pyrrole is modeled by available software and measured diffractogram is used for structure re-modeling. This method is used for other related derivatives with unknown crystal structure.

KLÍČOVÁ SLOVA

Krystalová struktura, RTG difraktometrie, diketo-pyrrolo-pyrrol

KEYWORDS

Crystal structure, x-ray diffractometry, diketo-pyrrolo-pyrrole

STEJKORA, J. *Studium organických molekulárních látek pomocí rentgenového záření*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 33 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Ota Salyk, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval prof. RNDr. Zdiradu Žákovi, CSc. za seznámení s problematikou krystalografie a poskytnutí potřebných krystalografických dat, dále bych rád poděkoval RNDr. Jaroslavu Maixnerovi, CSc. za naměření požadovaných dat, Ing. Janu Rohlíčkovi za pomoc s pochopením programového vybavení a poskytnutí souvisejících dat a především bych rád poděkoval doc. Ing. Otovi Salykovi, CSc. za vedení při tvorbě bakalářské práce, za trpělivost a čas, který mi věnoval při řešení této problematiky.

OBSAH

1	ÚVOD	6
2	TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1	Vlastnosti DPPP	7
2.2	Základy krystalografie	10
2.2.1	Krystalické látky	10
2.2.2	Prostorová mříž a základní buňka	11
2.2.3	Značení mřížových rovin a směrů	11
2.2.4	Prostorové mříže a rovinné soustavy	12
2.2.5	Symetrie krystalů a krystalové třídy	15
2.3	Rentgenová difrakční strukturní analýza tenkých vrstev	19
2.3.1	Úvod do problematiky	19
2.3.2	Textura	19
2.3.3	Tloušťka vrstvy	19
2.4	Řešení struktury z RTG práškových difrakčních dat	20
2.4.1	Problémy práškové difrakce	20
2.4.2	Vyřešení struktury	20
2.5	Použité programy	21
2.5.1	ORTEP	21
2.5.2	Mercury	21
2.5.3	FOX	21
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	22
3.1	Data pro DPPP	22
3.2	Práce s programem FOX	26
3.2.1	Příprava dat	26
3.2.2	Načtení dat do programu FOX	27
3.2.3	Spuštění výpočtů	30
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	31
4.1	Získaná vypočtená data	31
4.2	Kvalita difraktogramů	32
5	ZÁVĚR	32
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	33

1 ÚVOD

Diketopyrrolopyrroly jsou heterocyklické pigmenty červené barvy, které nalézají využití i v jiných odvětvích technologie než pouze pro výrobu barviv, například jako materiál vhodný pro barevné filtry v LCD zobrazovacích zařízeních. Jejich použití dále sahá k palivovým buňkám založených na H_2 , kde by se některých derivátů diketopyrrolopyrrolu mohlo využít pro tvorbu senzorů plynného H_2 a dále k jejich využitelnosti na poli organických polovodičových struktur.

Tato bakalářská práce se zabývá krystalografií organických látek založených na 1,4-diketopyrrolo-[3,4-c]-pyrrolovém základu s různými substituenty na třetím a šestém uhlíku, především pak 1,4-diketo-3,6-dipyridylpyrrolo-[3,4-c]-pyrrol (označení *U35* nebo též *DPPP*). Na základě krystalografických vlastností této látky, stáhnutých z Cambridgeské strukturní databáze v podobě souboru *.cif, byl vytvořen v programu Mercury práškový difraktogram. Cílem práce je poté zpětně z tohoto difraktogramu získat krystalografické vlastnosti látky za pomoci programu FOX. Tento postup a ověřené výsledky z programu FOX by mohli být dále použity pro získání krystalografických vlastností dalších látek založených na 1,4-diketopyrrolo-[3,4-c]-pyrrolovém základu a to přímo z naměřených difraktogramů.

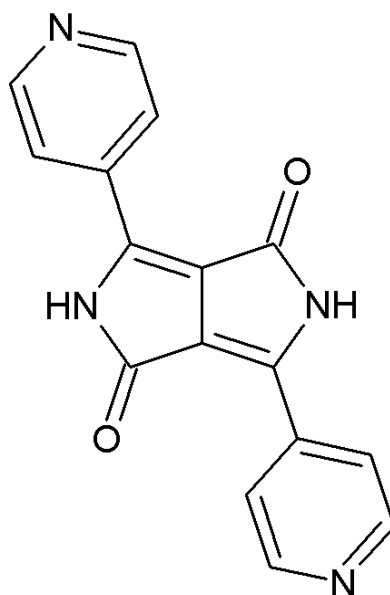
Krystalografická struktura je u těchto látek důležitá, protože určuje transportní cestu náboje látkou a tedy přímo souvisí s jejich elektronickými vlastnostmi jako je vodivost, fotovodivost, či elektroluminiscence.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Vlastnosti DPPP

Diketopyrrolopyrroly a jejich deriváty jsou průmyslově důležité červené pigmenty, využívané v barvivech ale také v jiných odvětvích technologie jako jsou barevné filtry či látky vhodné k tvorbě H_2 senzorů založených na vysoké protonové afinitě [1][2]. Diketopyrrolopyrroly se skládají z oktatetranu a dvou párů elektron-donorových NH a elektron-akceptorových C=O skupin.

1,4-diketo-3,6-dipyridylpyrrolo-[3,4-c]-pyrrol (DPPP) je derivát 1,4-diketopyrrolo-[3,4-c]-pyrrolu se dvěma pyridylovými kruhy (viz *Obrázek 1*)



Obrázek 1: Molekulární konformace 1,4-diketo-3,6-dipyridylpyrrolo-[3,4-c]-pyrrolu

DPPP tvoří v pevném stavu dvě krystalické fáze. Fáze I je znatelně citlivá na protony a je vypěstována z plynného stavu, zatímco fáze II, vykazující k protonům slabou afinitu, je získána rekrystalizací z roztoku.

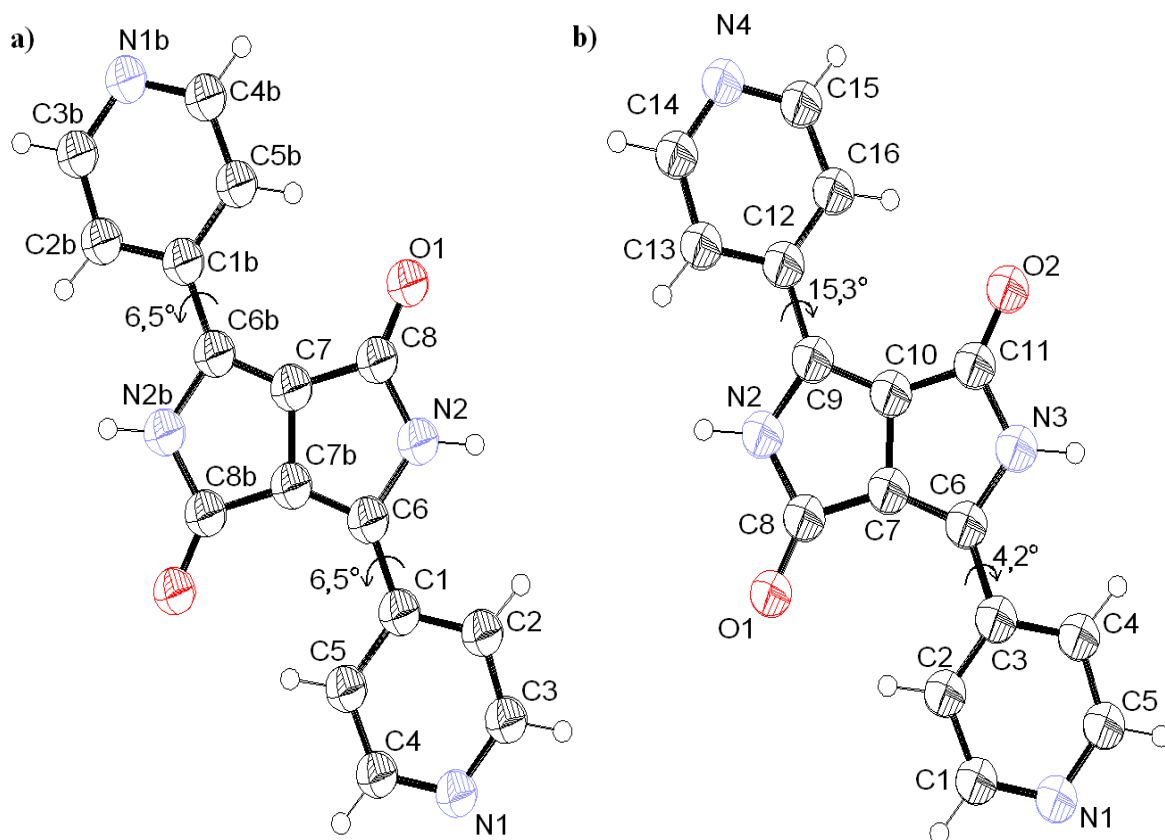
Tabulka 1: Krystalografické parametry dvou fází DPPP

	Fáze I	Fáze II
Krystalický systém	Monoklinická	Monoklinická
Prostorová grupa	$P2_1/n$	$P2_1/c$
Bodová grupa	C_i	C_1
Z	2	4
a [Å]	3,722 (1)	3,6951 (7)
b [Å]	6,263 (3)	18,201 (2)
c [Å]	26,506 (9)	18,456 (2)
β [°]	94,41 (2)	94,68 (1)
V [Å ³]	616,049	1237,111

Tabulka 1 ukazuje krystalografické parametry pro fázi I a fázi II. Ve fázi I je krystalový systém monoklinický, bodová grupa je C_i a prostorová grupa je $P2_1/n$. To představuje dvě

molekuly v jedné buňce. Oproti tomu fáze II má bodovou grupu C_1 a prostorovou $P2_1/c$. Tím získává 4 molekuly na jednu buňku.

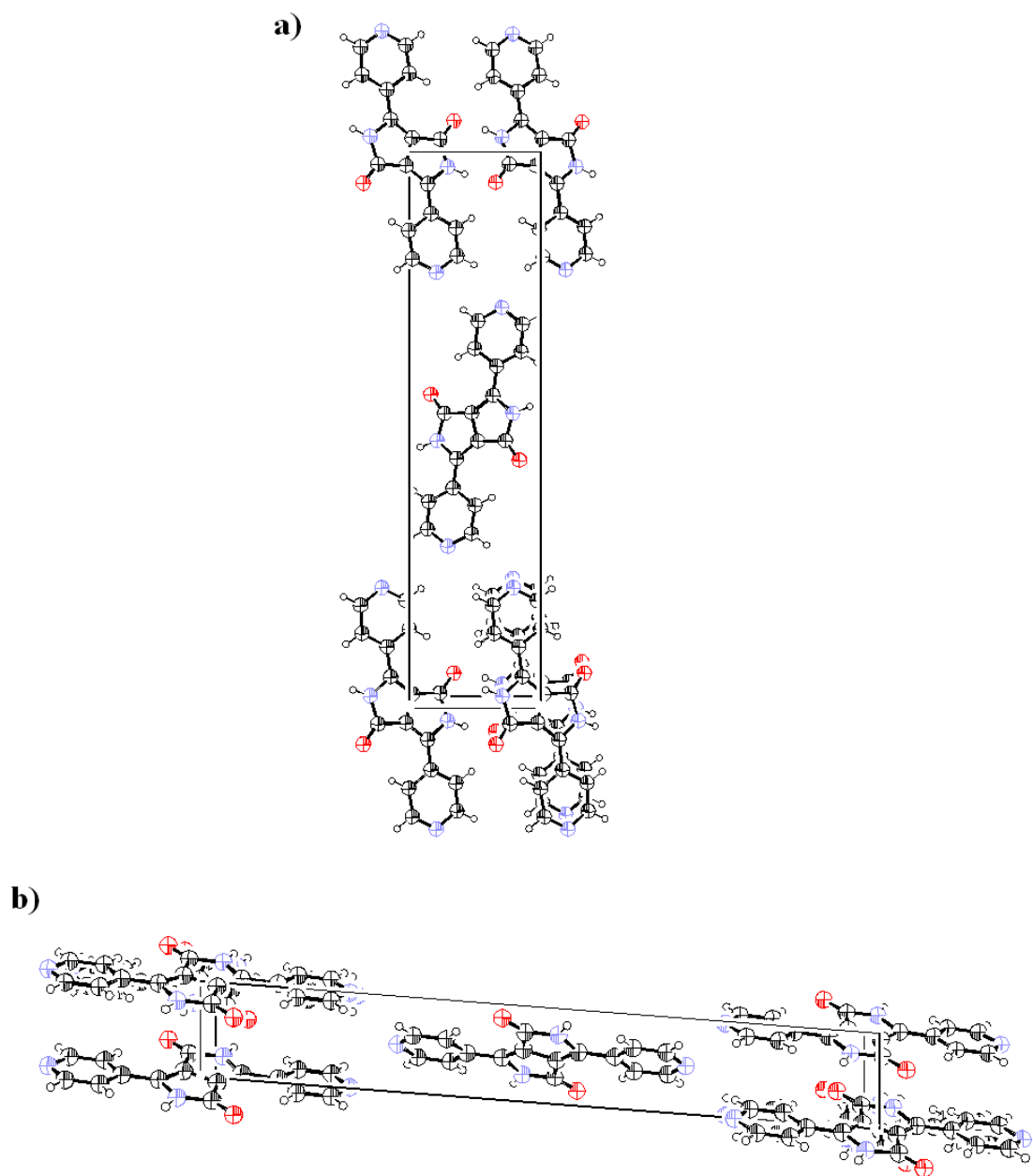
Obrázek 2 ukazuje 3D struktury z programu ORTEP pro fázi I a fázi II. Jak je naznačeno v Obrázku 2, pyridylové kruhy jsou ve fázi I vytočeny o $6,5^\circ$ od planárního systému. To je způsobeno náležitostí této fáze k bodové grupě C_i . Ve fázi II, která náleží bodové grupě C_1 , jsou pyridylové kruhy vytočeny asymetricky v opačném směru o hodnoty $15,3^\circ$ a $4,2^\circ$.



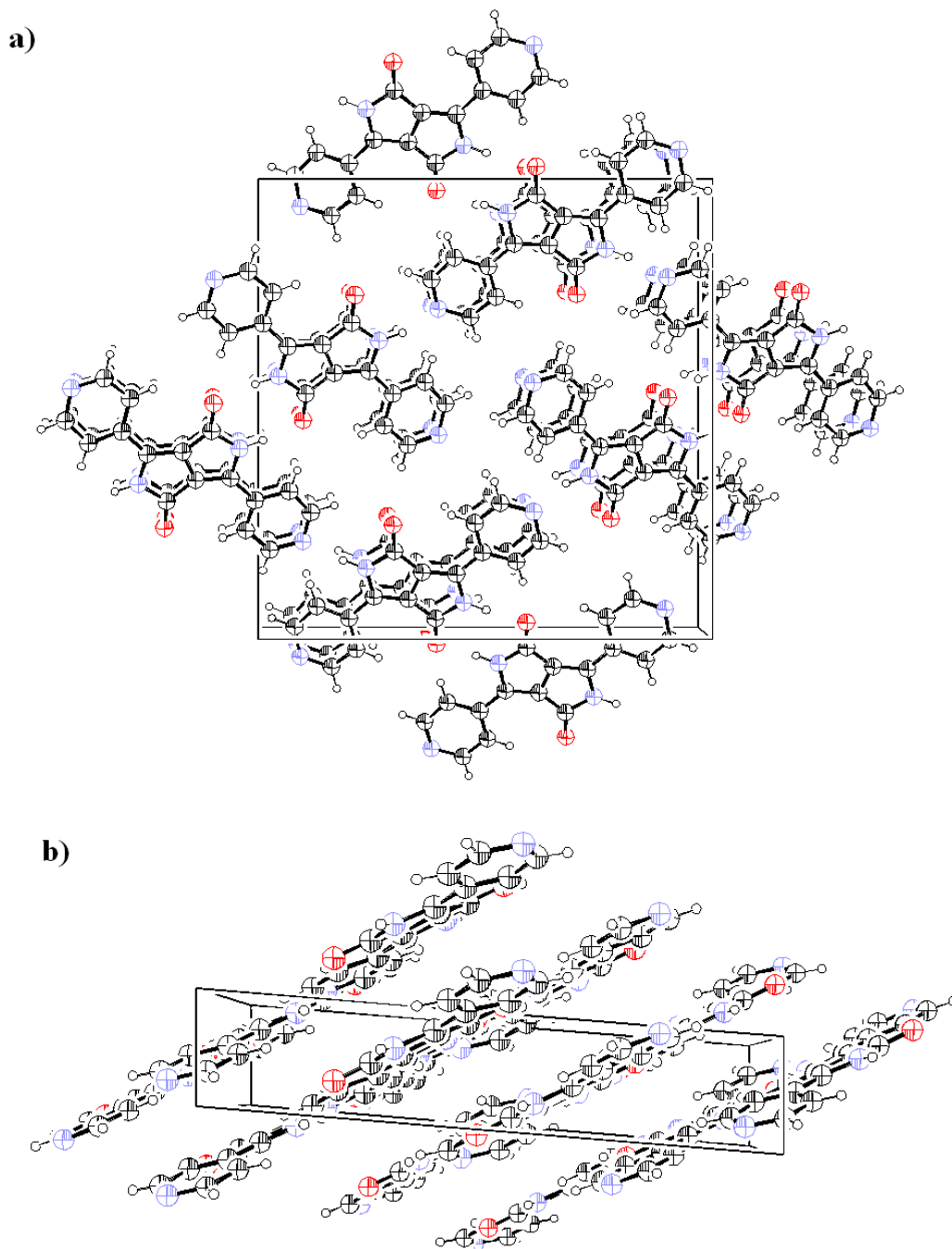
Obrázek 2: DPPP molekuly z programu ORTEP: a) fáze I, b) fáze II

Na Obrázku 3 jsou znázorněny projekce krystalové struktury fáze I pro roviny (b,c) a (a,c). Zatímco atomy dusíku v pyridylových kruzích jsou volné a mohou tedy přijímat protony, NH skupiny jedné molekuly vytváří vodíkové můstky s atomem kyslíku druhé molekuly. Tento typ dvou-dimenzionálních vodíkových můstků je velmi běžný ve všech diketo-pyrrolopyrrolových pigmentech.

Naproti tomu ve fázi II je rozmístění vodíkových můstků znatelně odlišné. Projekci krystalové struktury fáze II z programu ORTEP lze vidět na Obrázku 4. Ve fázi dvě látka obsahuje dva typy vodíkových můstků. První je NH---O vazba mezi NH skupinou jedné molekuly a atomem kyslíku druhé molekuly. Druhá je potom vazba mezi NH skupinou jedné molekuly a atomem dusíku z pyridylového kruhu druhé molekuly. V každé molekule jsou tak dva vodíkové můstky mezi NH skupinou a atomem O a dva vodíkové můstky mezi NH skupinou a N atomem. Z toho plyne, že v molekule zůstává jen jeden volný atom dusíku.



Obrázek 3: Projekce krystalové struktury fáze I z programu ORTEP: a) (b,c) rovina, b) (a,c) rovina



Obrázek 4: Projekce krystalové struktury fáze II z programu ORTEP: a) (b,c) rovina, b) (a,c) rovina

2.2 Základy krystalografie

2.2.1 Krystalické látky

Každá látka může za určitých podmínek existovat v pevném, kapalném nebo plynném stavu, přičemž jednou z těchto podmínek je teplota. Ochlazením látky pod bod tání vzniká tuhý stav, přičemž vazby mezi sousedními molekulami jsou stálé. Tento tuhý stav může být buď amorfní nebo krystalický, kdy v krystalickém stavu je seskupení vazeb uspořádané, zatímco v amorfním je náhodné.

Pojem krystal vyjadřuje trojrozměrně periodickou atomovou strukturu látky, z čehož plyne, že pro zařazení mezi krystalické látky je podstatná vnitřní pravidelná struktura, nikoli vnější tvar.

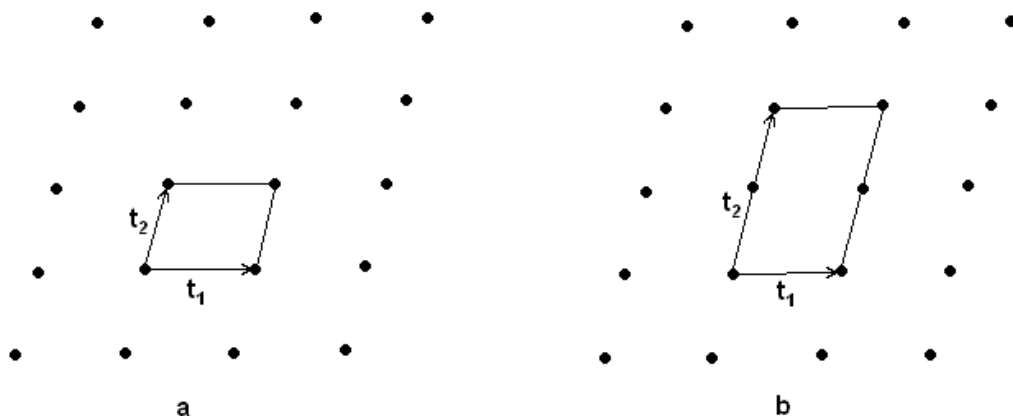
2.2.2 Prostorová mříž a základní buňka

Prostorovou mříží se rozumí trojrozměrná periodická množina bodů, které mají stejné a stejně orientované okolí. Mříž může být reprezentována trojicí vektorů t_1 , t_2 a t_3 , zvolených tak, že libovolnému mřížovému bodu odpovídá vektor

$$T = ut_1 + vt_2 + wt_3$$

kde u , v a w jsou celá čísla.

Buňka může být primitivní nebo centrovaná (Obrázek 5) a je vymezena translacemi neboli posunutím. Primitivní buňkou se nazývá rovnoběžnostěn, který základním posunutím vymezuje pouze jediný mřížový bod. Centrovanou buňkou se nazývá rovnoběžnostěn, který základním posunutím vymezuje dva a více mřížových bodů.



Obrázek 5: a) Primitivní buňka, b) centrovaná dvojitá buňka

Posunutí, jež vymezují určitou základní buňku, se nazývají krystalografické osy a nejčastěji se označují jako vektory a , b a c s pravotočivým sledem. Délky hran základní buňky (tj. délky krystalografických os) a úhly mezi nimi vytvářejí soubor mřížových parametrů.

2.2.3 Značení mřížových rovin a směrů

Rovina procházející třemi mřížovými body, které neleží na přímce, se nazývá mřížová rovina. Ke každé mřížové rovině existuje celá posloupnost mřížových rovin, nazvaná osnova mřížových rovin. Mezirovinná vzdálenost d , tj. vzdálenost dvou sousedních rovin jedné osnovy, je konstantní a charakteristická pro danou osnovu mřížových rovin. Orientaci mřížové roviny vůči krystalografickým osám popisují *Millerovy indexy* h , k , l . Jsou to celá nesoudělná čísla, udávající, na kolik dílů dělí daná osnova rovin krystalografické osy a , b , c a určují orientaci osnovy rovin v krystalu, ale také mezirovinnou vzdálenost v této osnově rovin. Pokud rovina ležící nejbližší počátku vytíná na některé z os záporný úsek, vyznačí se to pruhem nad příslušným indexem nebo mínusem.

Krystalografické směry se popisují symbolem $[uvw]$, kde u , v , w jsou nesoudělná celá čísla odpovídající složkám vektoru mřícího z počátku do mřížového bodu:

$$t = ua + vb + wc$$

Skupina rovin, které mají společný směr, se nazývá *zóna*. Tento společný směr, *osa zóny*, je rovnoběžný s průsečnicí rovin zóny. Indexy $[uvw]$ osy zóny a indexy (hkl) některé z rovin zóny musí splňovat algebraický vztah

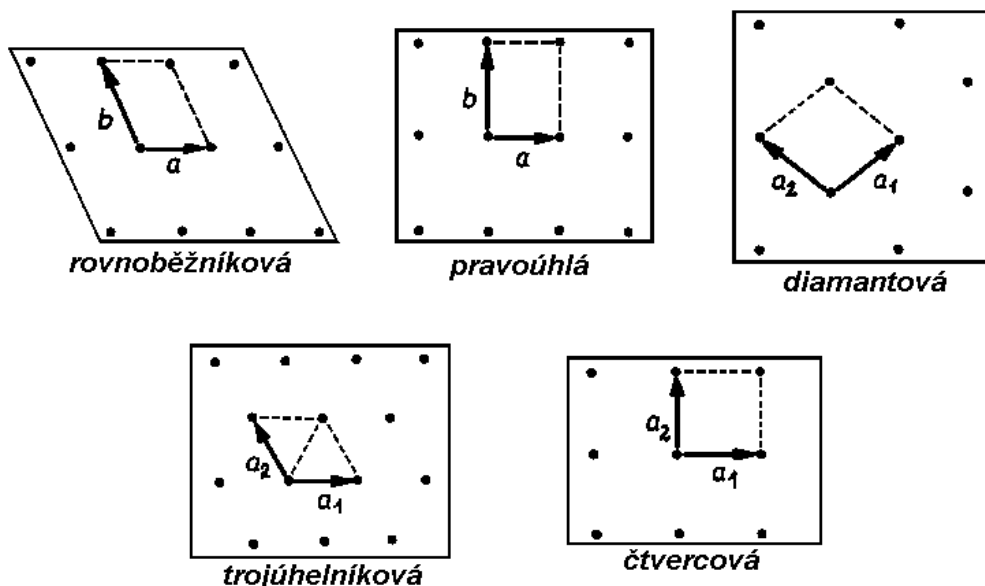
$$uh + vk + wl = 0$$

2.2.4 Prostorové mříže a rovinné soustavy

Prvek symetrie přítomný v krystalu musí vyhovovat symetrickému uspořádání mřížových bodů, které je dáno translační periodicitou mříže a naopak prvek symetrie krystalu určuje, jaký druh mříže může tento krystal mít. Má-li být například prvkem symetrie rotační osa, musí být mříž symetrická vůči otáčení kolem nějaké osy A o úhel α a jeho celistvé násobky.

Takováto rotační osa se pak nazývá *rotační n -četná osa* nebo jen *n -četná osa* a v mezinárodní symbolice se označuje číslicí n (tj. 1, 2, 3 atd.). Jednočetná osa se nazývá *identita*.

Existuje pouze pět různých typů rovinných mříží (Obrázek 6), z nichž nejobecnější je rovinná mříž - rovnoběžníková. Rovina zrcadlení m (od anglického slova *mirror*) vyžaduje kolmost řad mřížových bodů k m a této podmínce vyhovuje mříž pravoúhlá a diamantová. Osy otáčení a roviny zrcadlení jsou kolmé k rovině mříže.



Obrázek 6: Rovinné mříže

Kombinace prvků symetrie s translacemi rovinných mříží se nazývají rovinné grupy a existuje 17 typů rozdílných rovinných grup.

Trojrozměrné mříže si lze představit jako sled rovinných mříží vzniklý periodickým opakováním těchto rovinných mříží translací ve třetím rozměru. V případě rovnoběžníkové mříže, je možné další rovinnou mříž umístit nad výchozí do libovolné polohy a získá se tak nejobecnější prostorová mříž. Její primitivní buňka je rovnoběžnostěn s nesterýnými délkami hran a s nesterýnými úhly mezi nimi.

Tabulka 2: Typy prostorových mříží z hlediska centrování

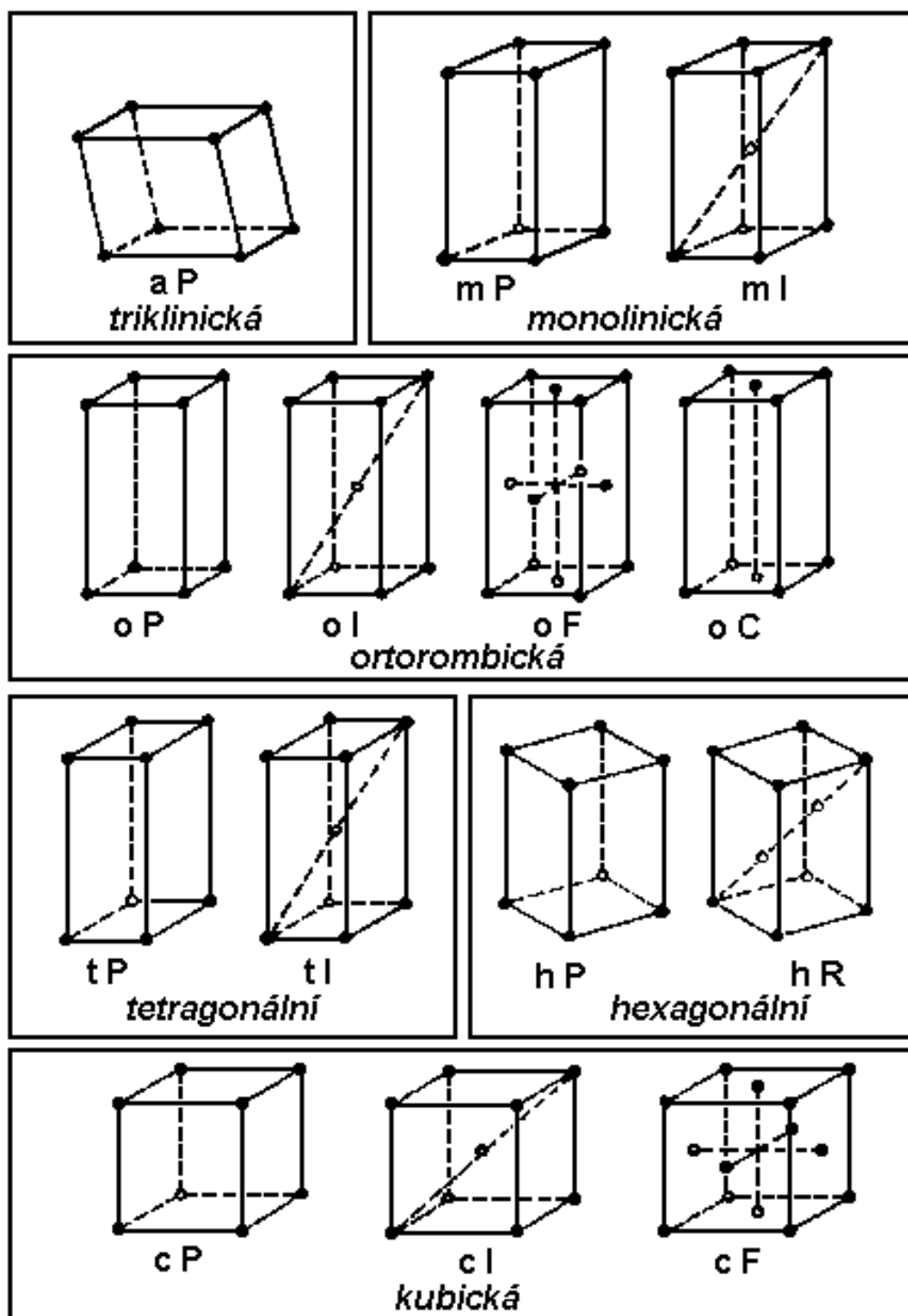
Symbol	Typ centrování	Souřadnice mřížových bodů v buňce
P	Primitivní	0, 0, 0
C	Bazálně centrovaná	0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0
A	Bazálně centrovaná	0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2
B	Bazálně centrovaná	0, 0, 0; 1/2, 0, 1/2
I	Prostorově centrovaná	0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2
F	Plošně centrovaná	0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2
R	romboedricky centrovaná vzhledem k hexagonálním osám	0, 0, 0; 2/3, 1/3, 1/3; 1/3, 2/3, 2/3
	primitivní vzhledem k romboedrickým osám	0, 0, 0

Soubor prvků symetrie krystalu se nazývá *bodová grupa* a prostorová mříž krystalu musí být v souladu s jeho bodovou grupou. Dá se ukázat, že existují určité prvky symetrie společné vždy pro určitou skupinu bodových grup, což vede k přirozenému rozdělení krystalů do *krystalových soustav* podle těchto společných prvků symetrie. Krystalové soustavy byly vzhledem ke své užitečnosti pojmenovány. Jsou uvedeny v tabulce č. 2 spolu se společnými minimálními prvky symetrie, což jsou minimální symetrie postačující k zařazení krystalu do dané krystalové soustavy - jsou diagnostickými prvky každé soustavy.

Tabulka 3: Krystalové soustavy

Krystalová soustava	Minimální symetrie
Triklinická (trojklonná)	žádná
Monoklinická (jednoklonná)	jedna dvoučetná osa podél c
Ortorombická (rombická, kosočtverečná)	tři dvoučetné osy podél a, b, c
Tetragonální (čtverečná)	jedna čtyřčetná osa podél c
Kubická (izometrická)	čtyři trojčetné osy podél tělesových úhlopříček krychle
Hexagonální (šesterečná)	jedna šestičetná osa podél c
Trigonální (romboedrická, klencová)	jedna trojčetná osa podél hexagonální buňky

Dá se dokázat (např. systematickým vyšetřováním možných způsobů vrstvení rovinných mříží), že existuje pouze 14 různých prostorových mříží. Nazývají se také Bravaisovy mříže podle autora prvního úplného odvození (r. 1850). Jejich grafické znázornění je uvedeno na obr. 3 a rozdělení do krystalových soustav v tabulce č. 3.



Obrázek 7: Konvenční buňky 14 prostorových mříží.

Tabulka 4: Prostorové mříže

Krystalová rodina	Symbol	Krystalová soustava	Konvenční soustava souřadnic		Bravaisovy mříže
			Omezení parametrů mříže	Určované parametry	
Triklinická	a	Triklinická	žádné	a, b, c α, β, γ	aP
Monoklinická	m	Monoklinická	význačná osa b $\alpha = \gamma = 90^\circ$	a, b, c β	mP $mC (mA, mI)$
			význačná osa c $\alpha = \beta = 90^\circ$	a, b, c γ	mP $mA (mB, mI)$
Ortorombická	o	Ortorombická	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, b, c	oP $oC (oA, oB)$ oI oF
Tetragonální	t	Tetragonální	$a = b$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, c	tP tI
Hexagonální	h	Trigonální	$a = b$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ (hexagonální osy)	a, c	hP
			$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ (romboedrické osy)	a, α	hR
		Hexagonální	$a = b$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	a, c	hP
Kubická	c	Kubická	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a	cP cI cF

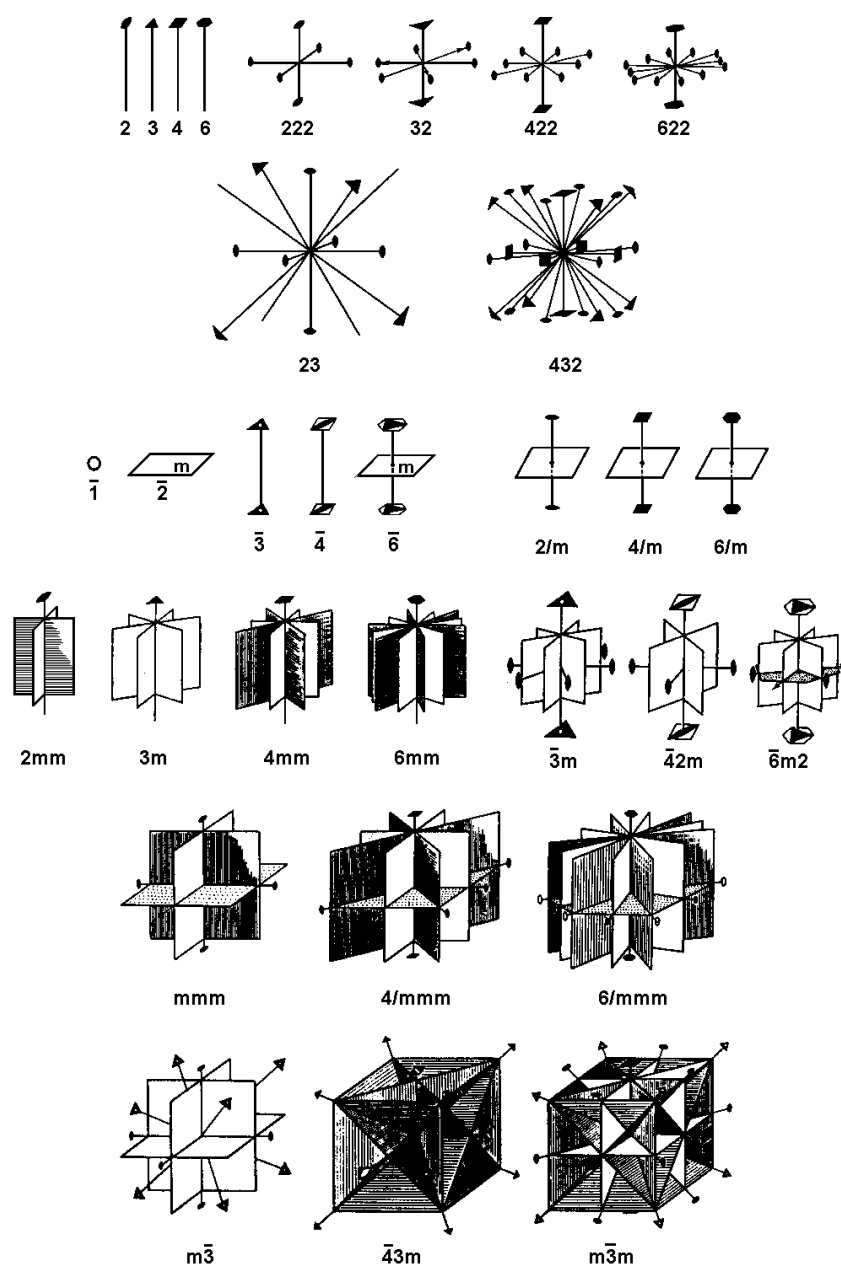
2.2.5 Symetrie krystalů a krystalové třídy

Symetrie se nemusejí týkat pouze mříží, tedy množin geometrických (nestrukturních) bodů, ale ve skutečných krystalech, kde jednotková buňka může obsahovat jeden nebo více atomů, může mít uspořádání těchto atomů nižší symetrii než mříž. Například v triklinické jednotkové buňce může nebo nemusí mít atomové uspořádání střed symetrie. Má-li střed symetrie, je symetrie atomového uspořádání stejná jako symetrie mříže (všechny mříže, a tudíž i triklinická, mají střed symetrie daný již samotnou translační povahou mříže). Nemá-li však uspořádání atomů střed symetrie, nemá krystal žádnou symetrii.

Počet možných symetrických atomových uspořádání je tudíž mnohem větší než počet symetrických prostorových mříží (14 Bravaisových mříží). Některé z možných vnitřních symetrií krystalu se projevují i ve vnějším tvaru a fyzikálních vlastnostech krystalu, jiné však jsou pozorovatelné pouze v atomovém měřítku. Kombinace prvků symetrie pozorovatelné i v makroskopickém měřítku se nazývají bodové grupy. Bodová grupa je skupina prvků symetrie, jejichž operace ponechávají alespoň jeden bod prostoru nepohyblivý.

Symetrie povrchových ploch přirozeně rostlých krystalů (stejně jak symetrie směrů v krystalu) je určena jejich bodovou grupou a z hlediska krystalografické systematiky je krystal zařazen do krystalové třídy se stejnou symetrií a symbolem jako odpovídající bodová grupa. Pojmy "krystalová třída" a "bodová grupa" jsou často používána jako synonyma, přesně je však bodová grupa matematický popis a krystalová třída klasifikačním schématem. Název "grupa" pochází z matematické kategorie grup, neboť operace symetrie mají vlastnosti matematických grup a dají se pomocí teorie grup výstižně formulovat.

Bodových grup je celkem 32 a můžeme je podle společné hlavní osy nebo společných osových kombinací rozdělit do 7 krystalových. Kritériem pro zařazení krystalu do některé soustavy je určitá minimální symetrie



Obrázek 8: Bodové grupy

Tabulka 5: Bodové grupy a jejich Schoenfliesovy a mezinárodní symboly

Soustava	Schoenfliesův symbol	Mezinárodní symbol	p
triklinická	C_1	1	1
	C_i	1_i	2
monoklinická	C_2	2	2
	C_{1h}	m	2
	C_{2h}	$2/m$	4
ortorombická	D_2	222	4
	C_{2v}	$mm2$	4
	D_{2h}	$2/m\ 2/m\ 2/m = mmm$	8
tetragonální	C_4	4	4
	S_4	4_i	4
	C_{4h}	$4/m$	8
	D_4	422	8
	C_{4v}	$4mm$	8
	D_{2d}	4_i2m	8
	D_{4h}	$4/m\ 2/m\ 2/m = 4/mmm$	16
trigonální	C_3	3	3
	C_{3i}	3_i	6
	D_3	32	6
	C_{3v}	$3m$	6
	D_{3d}	$3_i\ 2/m = 3_i\bar{m}$	12
hexagonální	C_6	6	6
	C_{3h}	6_i	6
	C_{6h}	$6/m$	12
	D_6	622	12
	C_{6v}	$6mm$	12
	D_{3h}	$6_i\bar{m}2$	12
	D_{6h}	$6/m\ 2/m\ 2/m = 6/mmm$	24
kubická	T	23	12
	T_h	$2/m\ 3_i = m3_i$	24
	O	432	24
	T_d	4_i3m	24
	O_h	$4/m\ 3_i\ 2/m = m3_i\bar{m}$	48

Tabulka 6: Význam Schoenfliesovy symboliky

C_n	grupa obsahující pouze vertikální polární n -četnou osu
C_{nv}	grupa obsahující vertikální polární n -četnou osu a n rovin zrcadlení procházející podél ní (vertikální roviny)
C_{nh}	grupa obsahující kromě vertikální n -četné osy ještě kolmou rovinu zrcadlení (horizontální rovina)
C_{ni}	grupa obsahující kromě vertikální n -četné osy ještě inverzi
S_n	grupa obsahující jen inverzní n -četnou osu
D_n	grupa obsahující kromě vertikální n -četné osy ještě n dvojčetných os, jež jsou k ní kolmé
D_{nh}	grupa obsahující všechny prvky grupy D_n a navíc zrcadlovou rovinu kolmou k n -četné ose
D_{nd}	grupa obsahující všechny prvky grupy D_n a navíc roviny zrcadlení protínající se podél n -četné osy půlící úhly mezi dvojčetnými osami
T	grupa obsahující 4 trojčetné a 3 dvojčetné osy orientované navzájem jako osy symetrie tetraedru
T_h	grupa obsahující všechny prvky grupy T a navíc inverzi
T_d	grupa obsahující všechny prvky grupy T a navíc diagonální roviny zrcadlení
O	grupa obsahující 3 čtyřčetné, 4 trojčetné a 6 dvojčetných os, uspořádaných jako osy symetrie oktaedru nebo krychle
O_h	grupa obsahující všechny prvky grupy O a navíc inverzi

Mezinárodní (Hermannovy-Mauguinovy) symboly bodových grup se skládají ze symbolů prvků symetrie ve význačných směrech. Pro jednotlivé soustavy jsou to směry:

1. Kubická
 - nemá vyznačený směr
2. Monoklinická
 - význačným směrem je směr osy 2 nebo 2_i , který volíme podél souřadné osy y nebo z
3. Ortorombická
 - má 3 význačné směry podél navzájem kolmých souřadných os x , y , z ,
4. Trigonální, tetragonální, hexagonální
 - mají 3 význačné směry:
 - a. význačný směr je směr hlavní osy symetrie, tj. osy trojčetné, čtyřčetné nebo šestičetné, podél osy z ,
 - b. směr kolmý k hlavní ose, podél osy y ,
 - c. směr kolmý k hlavní ose a svírající s b. význačným směrem úhel 30° (u soustavy trigonální a hexagonální) nebo 45° (u soustavy tetragonální),
5. Kubická
 - má 3 význačné směry:
 - a. význačný směr je směr jedné ze tří navzájem kolmých os x , y , z ,
 - b. směr prostorové úhlopříčky krychle, která má hrany podél souřadných os x , y , z ,
 - c. směr úhlopříčky libovolné dvojice souřadných os.

Tabulka 5 také obsahuje počet ekvivalentních bodů (p), které vzniknou z jednoho bodu v obecné poloze všemi operacemi bodové grupy. Například čtyřčetná osa vytvoří čtyřmi operacemi z jednoho bodu čtyři body, rovina zrcadlení a střed symetrie dva body atd. Počet ekvivalentních bodů je tedy současně roven počtu operací symetrie bodové grupy.

2.3 Rentgenová difrakční strukturní analýza tenkých vrstev

2.3.1 Úvod do problematiky

Rentgenová difrakce je nedestruktivní metoda strukturní analýzy tenkých vrstev v rozsahu od několika mikrometrů do desítek nanometrů [4]. Intenzita pronikajícího rentgenového paprsku závisí na energii paprsků a úhlu dopadu paprsku. Základním vztahem rentgenové difrakce je Braggův zákon:

$$2d \sin \theta = \lambda$$

kde d je vzdálenost mezi atomovými rovinami, θ je Braggův úhel a λ je vlnová délka rentgenového záření.

V případě krychlového krystalu je

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

kde h , k , l jsou Millerovy indexy [3] určující mezirovinnou vzdálenost a a je mřížkový parametr, tedy délka hrany elementární kubické buňky.

Rentgenové paprsky jsou generovány buď v rentgenové lampě nebo v urychlujících kruzích synchrotronu. Nejčastěji používané zařízení je práškový difraktometr se symetricky vyzařovanými rentgenovými paprsky vzhledem k normále vrstvy. Podle této tzv. Bragg-Brentanové geometrie jsou všechny difrakční roviny rovnoběžné s povrchem vrstvy. Asymetrický odraz při malém úhlu dopadu primárního paprsku je nejčastěji používán v Seeman-Bohlinově goniometrech. Jestliže ϕ je úhel dopadu primárního paprsku, pak difrakční roviny svírají s povrchem vrstvy úhel $\psi_{hkl} = \theta_{hkl} - \phi$, kde θ_{hkl} je odpovídající Braggův úhel.

V tenkých vrstvách se zpravidla objevují střední až silné textury. To lze zjistit při běžném $\theta - 2\theta$ měření jako neočekávaný nárůst intenzity pro některé reflexe. Stupeň textury může být přibližně popsán Harrisovým indexem textury T_i .

2.3.2 Textura

Textura je přesně popsána funkcí, která reprezentuje orientaci distribuce hustoty normál (pólů) zvolené roviny. Nejjednodušší cesta k popsání textury může být docílena ω -scanem nejsilnější reflexe. Při tomto měření vzorek rotuje kolem hlavní osy BB goniometru a detektor je nastaven na stálý úhel 2θ pro zvolenou skupinu rovin. Čím užší je získaná distribuční funkce, tím silnější je textura

2.3.3 Tloušťka vrstvy

Jen vzácně je možné použít nárůst odrazu intenzity s narůstající tloušťkou vrstvy, a to kvůli komplikacím, jež způsobují textury. Odpovídající pokles intenzity substrátových odrazů zajišťuje vyšší šanci, ale nepřesná znalost o složení vrstvy může v této metodě také zapříčinit vážné chyby. Na druhou stranu, tloušťka interferenčních proužků objevující se nad kritickým úhlem naprostého odrazu (v rozsahu několika desítek stupňů) může být použita pro přesné určení tloušťky vrstvy.

2.4 Řešení struktury z RTG práškových difrakčních dat

2.4.1 Problémy práškové difrakce

Nejrozšířenější metoda pro určení krystalové struktury je monokrystalová RTG strukturní analýza [5]. U této metody je ale podmínkou mít k dispozici monokrystal, tedy homogenní část krystalu o velikosti alespoň několik desetin milimetru se zanedbatelným množstvím poruch, který je třeba umístit orientovaně na goniometrickou hlavičku monokrystalového difraktometru.

V situacích, kdy takový krystal není dostupný a při tom je požadována znalost krystalové struktury, jsou velice významné techniky řešení struktury látek pouze z práškových difrakčních dat. Výchozím materiálem je tedy práškový vzorek o velikosti zrna 10^{-3} - 10^{-5} .

Určení krystalové struktury z práškových difrakčních dat je ovšem nesrovnatelně složitější než řešení struktury z monokrystalu a zahrnuje velké množství problémů, s kterými je třeba se vypořádat:

- Práškový záznam (difraktogram) vzniká současnou RTG difrakcí na velkém počtu mikrokrytalů (zrn). Orientace jednotlivých zrn vůči geometrii difraktometru není známá – pro každou difrakční linii je k dispozici pouze jeden poziční údaj a to meziovinná vzdálenost d . Tím se redukuje počet informací k určení krystalové mřížky.
- Pro stanovení vnitřní struktury krystalu jsou důležité hodnoty intenzit difrakcí. Při práškové difrakci dochází k překryvu difrakcí s podobnou meziovinnou vzdáleností d , protože difraktují ve stejné pozici.
- Problém s překryvem je navíc ještě komplikován šířkou difrakcí. Malé mikrokrystaly mají většinou více poruch a větší vnitřní pnutí než monokrystaly. Tyto efekty způsobují rozšíření difrakčních linií a následně komplikují získání přesné informace o jejich intenzitách.
- Dalším problémem, který se u měření monokrystalu nevyskytuje, je přednostní orientace (textura) zkoumaného práškového materiálu. Předpokládá se totiž, že mikrokrystalky jsou ve vzorku náhodně orientované. To ovšem neplatí např. v případě destičkových nebo jehlicovitých krystalů, které se mikrostrukturálně orientují podle své přednostní orientace a dochází tak k zesílení difrakcí od rovin, které leží ve směru prodloužení mikrokrystalků. Tímto efektem jsou výrazně zkresleny intenzity difrakcí.
- Práškové vzorky mají většinou nižší schopnost difraktovat než monokrystaly. Počet pozorovaných difrakcí se tím snižuje oproti monokrystalu, a to řádově. Nízký počet difrakcí, získaných z práškového difrakčního záznamu pak neumožňuje použít standardní metody pro vyřešení struktury ani standardní metody upřesňování strukturních parametrů.

2.4.2 Vyřešení struktury

Pokud je známá prostorová grupa a mřížkové parametry krystalu, je šance strukturu vyřešit. Protože u většiny organických látek existuje představa o tvaru molekuly, pak se u řešení struktury určuje jen šest parametrů (tři polohové a tři úhlové) popisující pozici a orientaci molekuly v elementární buňce. Počet parametrů se zvyšuje s každým vnitřním stupněm volnosti molekuly (zpravidla se jedná o rotující vazby a hledají se torzní úhly). Jako hodnotící funkce správnosti parametrů modelu se používá shoda naměřeného a vypočteného práškového záznamu. Pro optimalizaci modelu existuje několik algoritmů (metoda

simulovaného žhání, metoda paralelního temperování, genetické algoritmy a další). Všechny tyto algoritmy určitým způsobem procházejí prostor proměnných a snaží se najít minimum. Celý postup je implementován např. v programu FOX. Výpočetní náročnost rychle stoupá s počtem parametrů modelu. V případě, že součástí řešení má být i přednostní orientaci nebo je řešení komplikováno výskytem více symetricky nezávislých molekul v elementární buňce, může výpočet trvat i na moderních PC řádově týdny.

2.5 Použité programy

2.5.1 ORTEP

ORTEP (The Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot) je softwarový nástroj pro vykreslování daných typů krystalických struktur [6]. Tento program umožňuje produkovat detailní stereoskopické ilustrace.

Ortep-3 pro Windows [7] je verze programu ORTEP-III, která zahrnuje grafické uživatelské rozhraní (GUI), díky němuž je tvorba struktur mnohem snazší. Grafické uživatelské rozhraní umožňuje přímý přístup k většině nejběžnějších funkcí programu ORTEP-III. Zbývající funkce, které ORTEP-III poskytuje jsou rovněž dostupné v programu Ortep-3 pro Windows. Tento počítačový software je schopný přímého čtení velkého množství běžných krystalografických ASCII formátů, mezi které patří mimo jiné i *cif* formát. Tento program je volně stažitelný pro akademické, vědecké, vzdělávací a nekomerční účely.

2.5.2 Mercury

Mercury 1. 4. 2 (build 2) [8] je program pro vizualizaci krystalových struktur v třídímním systému. Program je schopný otevírat soubory různých formátů (*cif*, *mol*, *mol2*, *pdb*, *res*, *sd*), které obsahují informace o krystalických strukturách. Kromě množství zobrazovacích možností, dokáže program ze zobrazené krystalické struktury vypočítat, zobrazit i uložit práškový difraktogram dané látky. Získaná data jsou ve formátu *xyc*.

Program byl vyvinut neziskovou organizací The Cambridge Crystallographic Data Center, která se nachází na akademické půdě Cambridgeské univerzity. Základní verze programu Mercury je volně stažitelná.

2.5.3 FOX

FOX (Free Objects for Crystallography) [9] [10] je software schopný *ab initio* určování struktury látky z difrakčních dat (nejčastěji z práškového difraktometru). K tomuto využívá komplexní optimalizační algoritmus sestávající z množství zkoušek v přímém prostoru. Jde o modulový program, schopný využití množství různých kritérií k vyhodnocení každé jedné konfigurace dané zkoušky. Jeho modularita se projevuje i při popisu krystalového obsahu, kde dokáže popsat stavební prvky daného vzorku, jako jsou mnohostěny nebo molekuly, či automatické adaptivní zahrnutí speciálních pozic a sdílení identických atomů mezi sousedními stavebními prvky. Program je proto schopný nalézt správnou strukturu látky bez jakýchkoli předpokladů pro vazby mezi sousedními stavebními prvky a je tedy vhodný pro jakékoli materiály.

Program FOX byl vyvinut ve spolupráci Vincenta Favre-Nicolina a Radovana Černého v Laboratoři krystalografie v Ženevě s podporou Swiss National Science Foundation. Jde o program volně dostupný pro operační systémy Linux i Windows, a jedná se dále o open-source software, což zajišťuje jeho neustálý vývoj.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Data pro DPPP

Data, která obsahuje soubor formátu *.cif zahrnují přesné polohy jednotlivých atomů látky v elementární buňce krystalu, stejně jako velikost elementární buňky, informace o prostorové grupě atp. Následuje ukázka části dat ze souboru *.cif, která představuje frakční polohy jednotlivých atomů v souřadnicích x , y a z pro fázi II.

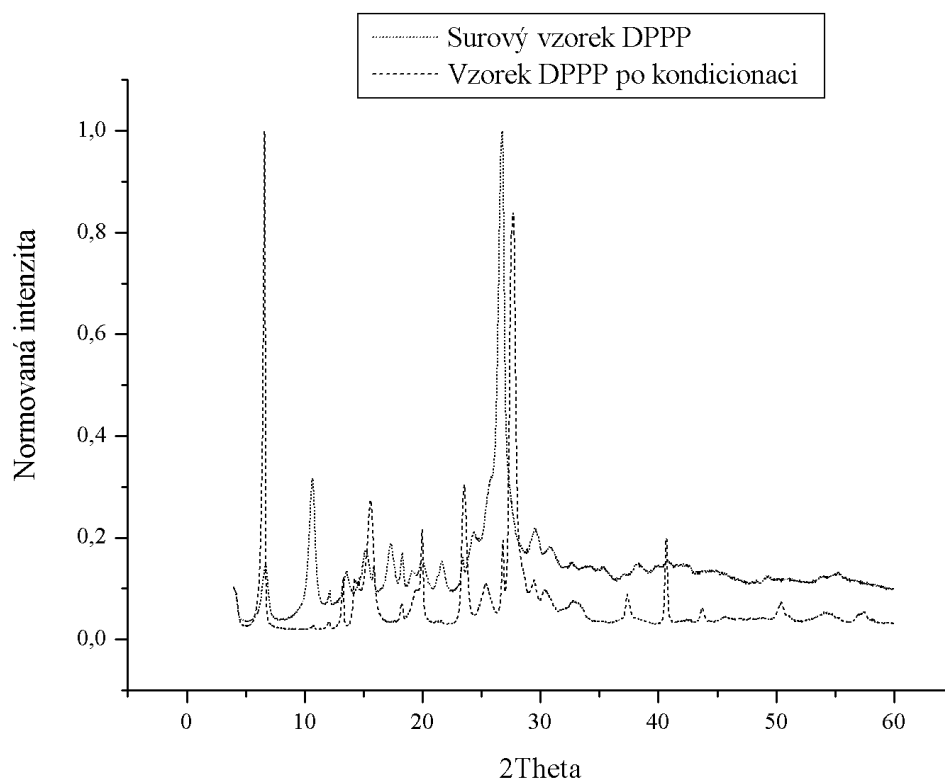
```
O1 O 0.312(1) -0.2054(2) 0.2482(2)
O2 O 1.0534(9) -0.0996(2) 0.5252(2)
N1 N 0.075(1) 0.0972(2) 0.2144(2)
N2 N 0.616(1) -0.2612(2) 0.3484(2)
N3 N 0.745(1) -0.0436(2) 0.4260(2)
N4 N 1.296(1) -0.4014(2) 0.5605(2)
C1 C 0.087(1) 0.0251(3) 0.1966(3)
C2 C 0.243(1) -0.0279(3) 0.2420(3)
C3 C 0.398(1) -0.0082(3) 0.3092(3)
C4 C 0.387(1) 0.0662(3) 0.3283(3)
C5 C 0.226(2) 0.1145(3) 0.2799(3)
C6 C 0.565(1) -0.0622(3) 0.3597(3)
C7 C 0.577(1) -0.1381(3) 0.3560(3)
C8 C 0.482(2) -0.2004(3) 0.3086(3)
C9 C 0.788(1) -0.2422(3) 0.4147(3)
C10 C 0.767(1) -0.1657(3) 0.4193(3)
C11 C 0.882(2) -0.1039(3) 0.4651(3)
C12 C 0.957(1) -0.2955(3) 0.4657(3)
C13 C 1.026(1) -0.3671(3) 0.4416(3)
C14 C 1.194(2) -0.4150(3) 0.4909(3)
C15 C 1.230(1) -0.3321(3) 0.5810(3)
C16 C 1.069(1) -0.2780(3) 0.5369(3)
H1 H -0.01910 0.01030 0.14890
H2 H 0.24670 -0.07810 0.22550
H3 H 0.49940 0.08290 0.37510
H4 H 0.21600 0.16560 0.29490
H5 H 0.59350 -0.31230 0.33110
H6 H 0.76960 0.00700 0.44350
H7 H 0.95610 -0.38250 0.39170
H8 H 1.23970 -0.46600 0.47350
H9 H 1.28880 -0.31940 0.63140
H10 H 1.04060 -0.22940 0.55600
```

Datový soubor obsahující tyto krystalografická data byl otevřen v programu Mercury. Ten posloužil k vytvoření teoretického práškového difraktogramu látky. Protože soubor obsahuje data pro obě fáze látky, bylo třeba si v pravé liště označit požadovanou část souboru, která má být zobrazena (po kliknutí na danou část souboru se na zobrazovací ploše objeví molekula zvolené fáze látky). Pro výpočet teoretického práškového difraktogramu bylo použito tlačítko

Powder.... U zobrazeného difraktogramu může být ještě upravena vlnová délka, počáteční úhel 2θ , konečný úhel 2θ , velikost kroku úhlu 2θ a dále velikost tvaru píku, a to pod položkou *Customise....* Po dokončení nastavení byl zobrazen nový difraktogram, který byl uložen do souboru s příponou *.xye.

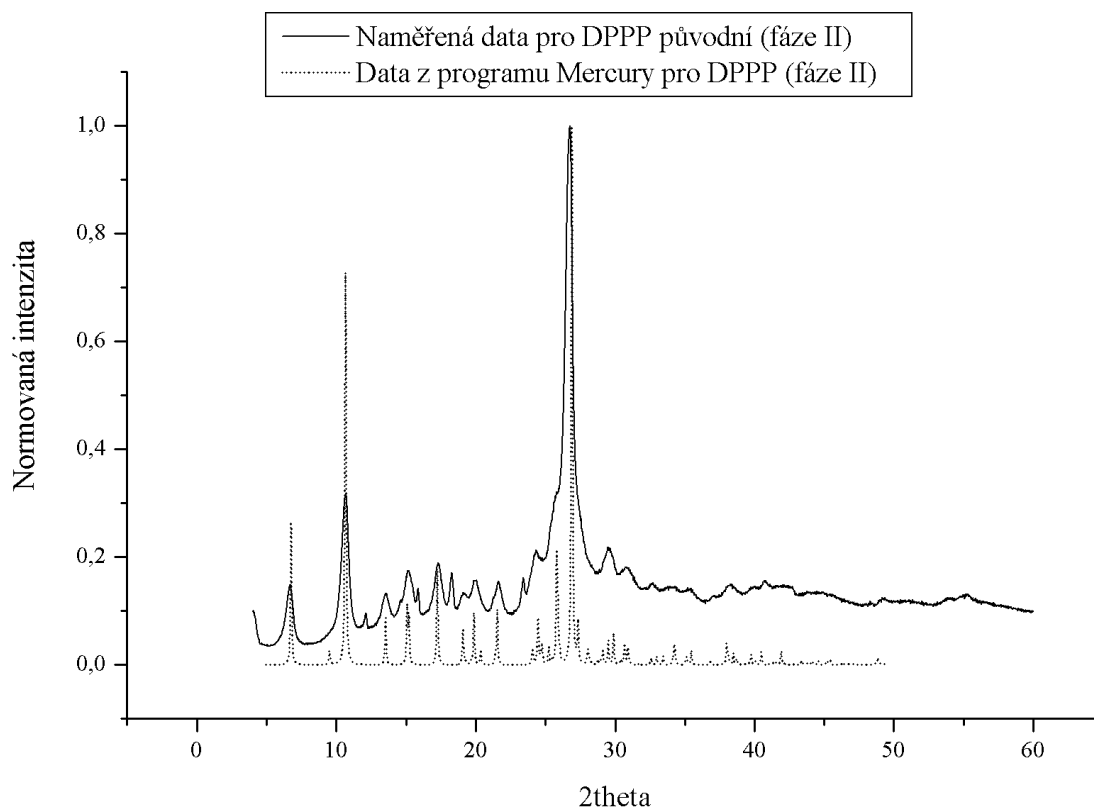
Pro látku DPPP byly naměřeny¹ na práškovém difraktometru pod Cu lampou dva rozdílné difraktogramy (viz *Obrázek 9*), první pro surovou látku DPPP druhý potom pro látku DPPP, která byla kondicionována. Měření probíhalo s měděnou anodou při vlnové délce $\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}} = 1,540598 \text{ \AA}$. Kondicionace je potom technologický postup při výrobě pigmentů, kdy se surová látka vaří po dobu 2 hodin v tetrahydrofuranu (THF) při 145°C. Dojde tak k rozpuštění některých nečistot a příměsí, k rekrystalizaci a růstu krystalů.

Difraktogramy získané z programu Mercury pro obě fáze mohou být porovnány s difraktogramy naměřenými. Jak je vidět na *Obrázcích 10* a *11*, difraktogram kondicionovaného DPPP odpovídá hodnotám difraktogramu fáze I DPPP a starší difraktogram z nekondicionovaného prášku DPPP se shoduje s teoreticky získaným difraktometrem fáze II DPPP. Difraktogram kondicionovaného prášku je kvalitnější, což svědčí o menším podílu amorfní fáze a hrubší krystalické struktuře.



Obrázek 9: Srovnání naměřených difraktogramů dvou vzorků DPPP

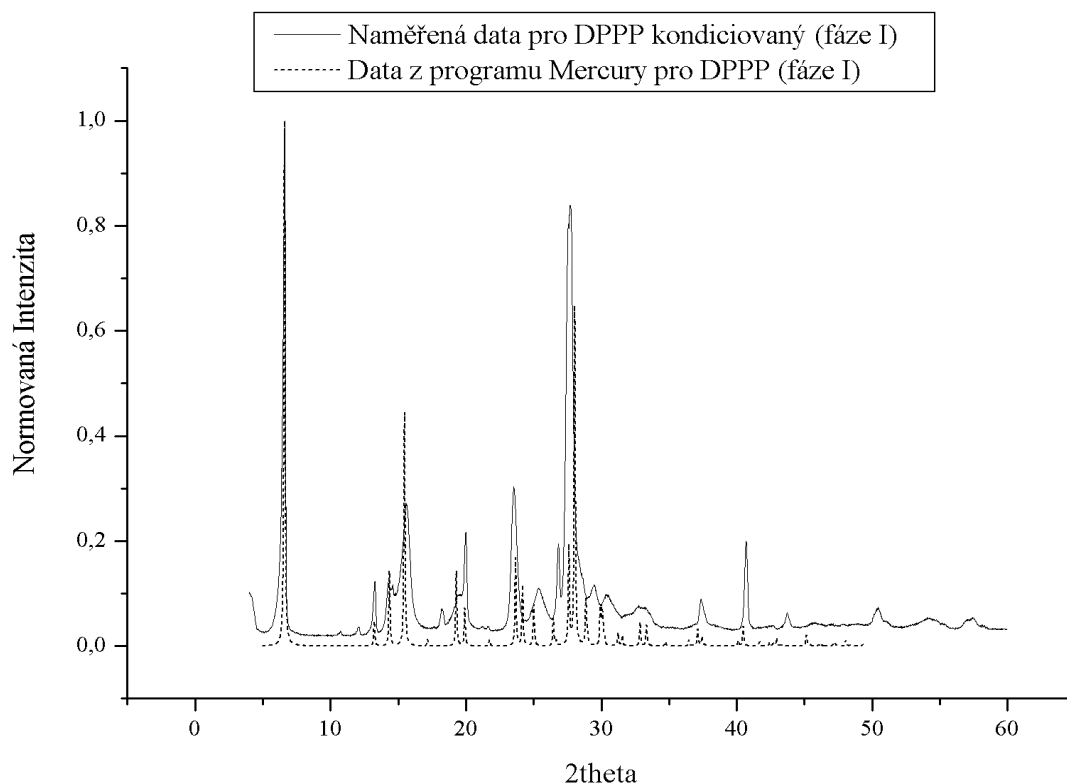
¹ Měření provedl RNDr. Jaroslav Maixner, CSc. z Vysoké školy chemicko-technologické v Praze



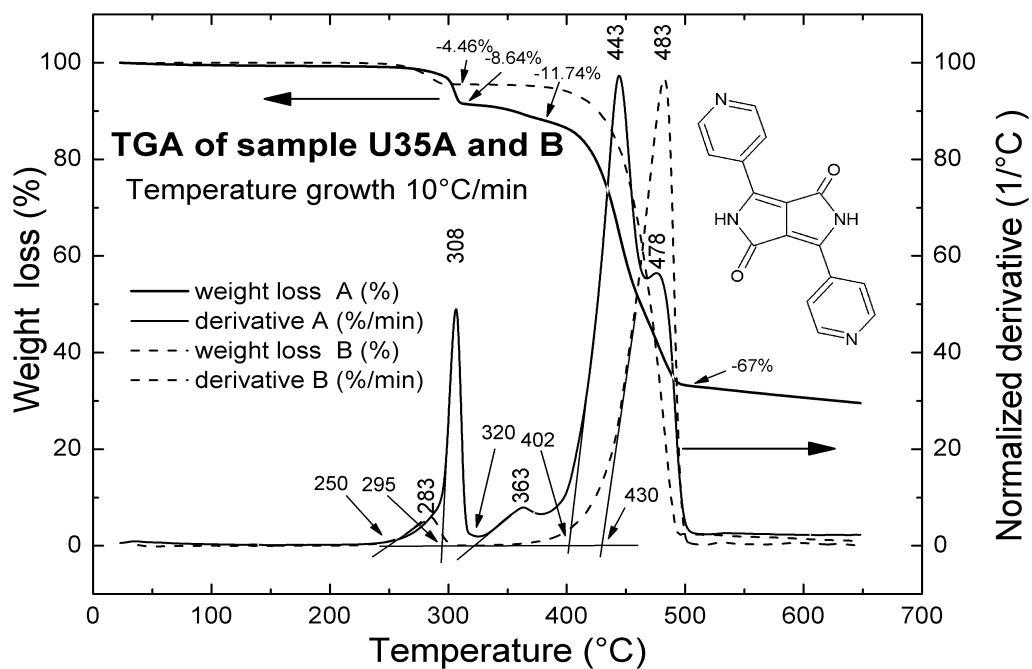
Obrázek 10: Srovnání naměřených dat a dat z programu Mercury pro fázi II DPPP

Jako potvrzení nálezeného vztahu přechodu fáze II látky DPPP do fáze I za pomoci kondicionace bez pěstování monokrystalů z plynné fáze [1], bylo provedeno termogravimetrické měření² (viz *Obrázek 12*), na kterém lze pozorovat pro surovou látku (značena jako U35A) se značným obsahem neznámých příměsí způsobujících 33% neodpařený zbytek, která odpovídá svým rtg difraktogramem fázi II podle [1]. Pro kondiciovaný vzorek (U35B) bylo pro stejnou teplotu odpařeno téměř 100 %. Současně rtg difraktogram ukazuje na jinou krystalografickou strukturu odpovídající fázi I podle [1]. Během kondicionace dochází zřejmě k rekrystalizaci, růstu krystalových zrn a nečistoty převážně zůstávají v roztoku.

² Zpracování dat provedl doc. Ing. Ota Salyk z Fakulty chemické, VUT v Brně



Obrázek 11: Srovnání naměřených dat a dat z programu Mercury pro fázi I DPPP



Obrázek 12: Termogravimetrické měření látky DPPP před a po kondicionaci

3.2 Práce s programem FOX

3.2.1 Příprava dat

Protože program FOX neumí pracovat s datovým formátem *.xye, bylo třeba získaná data z programu Mercury převést do vhodného formátu. Jedním z nich je formát souborů *.dat³. Data v tomto formátu jsou seřazeny do 10 sloupců, nad kterými je zaznamenána minimální hodnota úhlu 2θ , krok úhlu 2θ a maximální hodnota úhlu 2θ . V textovém editoru mají data tuto formu:

```
2.000 0.020 50.000
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.
0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0. 0.
0. 0. 0. 0. 2. 2. 3. 3. 3. 3.
3. 4. 4. 4. 5. 5. 5. 6. 6. 7.
8. 9. 10. 11. 12. 14. 16. 18. 21. 24.
29. 35. 42. 53. 68. 91. 126. 187. 304. 592.
1381. 2764. 2292. 1012. 455. 252. 161. 112. 82. 62.
49. 39. 32. 27. 23. 20. 17. 15. 13. 12.
10. 9. 8. 8. 7. 6. 6. 5. 5. 4.
4. 4. 4. 3. 3. 3. 3. 2. 2. 2.
...
```

Molekulu látky je možné popsat pomocí z-matice. Její výhody spočívají v tom, že pozice jednotlivých atomů v molekule jsou popsány relativně vždy k jednomu nebo více atomům. V z-matici tedy najdete: popis atomu, vzdálenost od určitého atomu, úhel svírající s dalšími dvěma atomy a torzní úhel svírající s dalšími třemi atomy.

³ Převedení na vhodný formát zajistil Ing. Jan Rohlíček z Vysoké školy chemicko-technologické v Praze

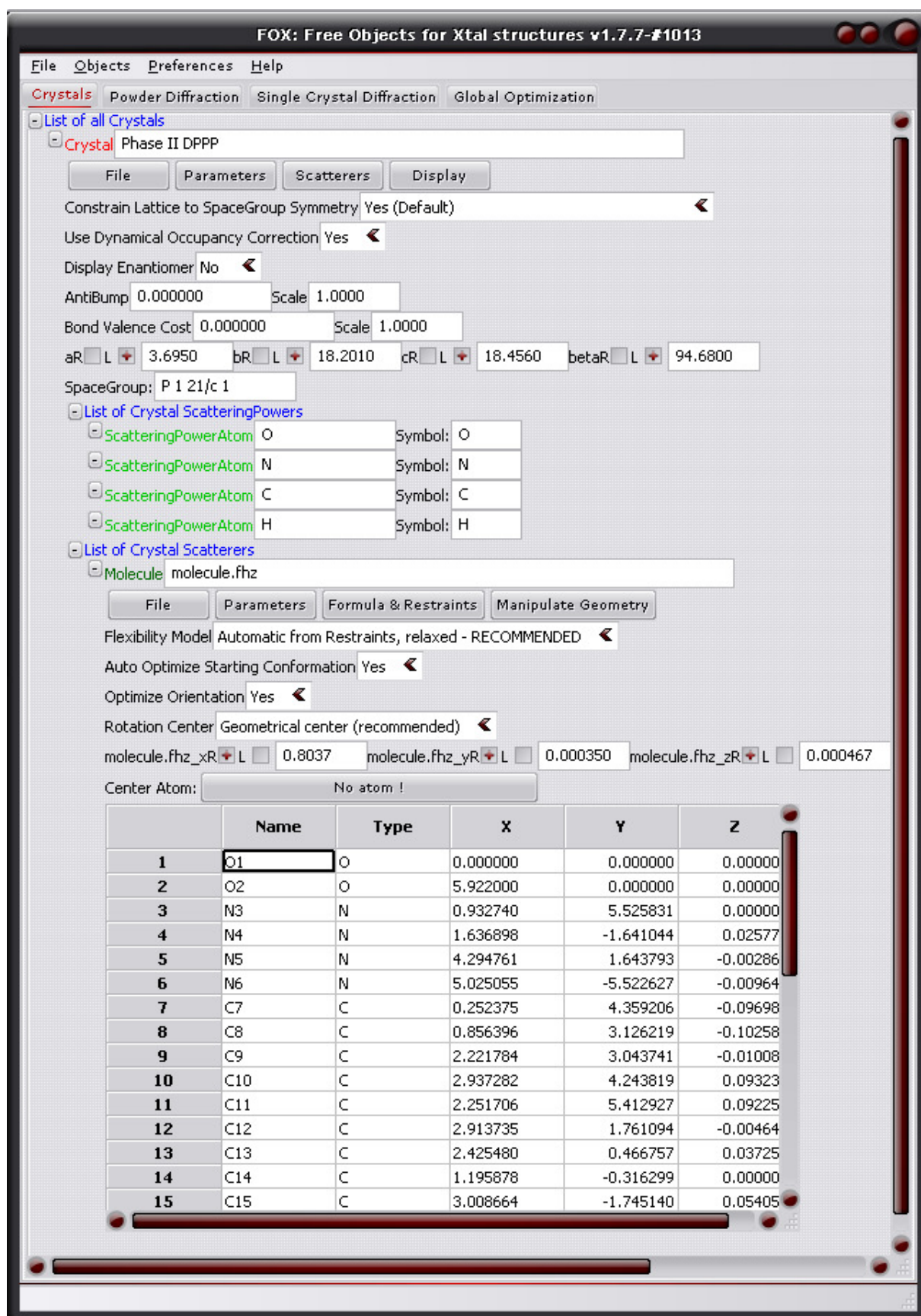
V programu Mercury se soubor *.cif uložil do formátu *.mol2. Z-matice pro fázi II látky DPPP byla vygenerována pomocí programu Open Babel [11][12] ze souboru *.mol2 a to do formátu *.fh, který bylo následně třeba přepsat na *.fhz.

Z-matice fáze II DPPP v souboru je tedy v této formě:

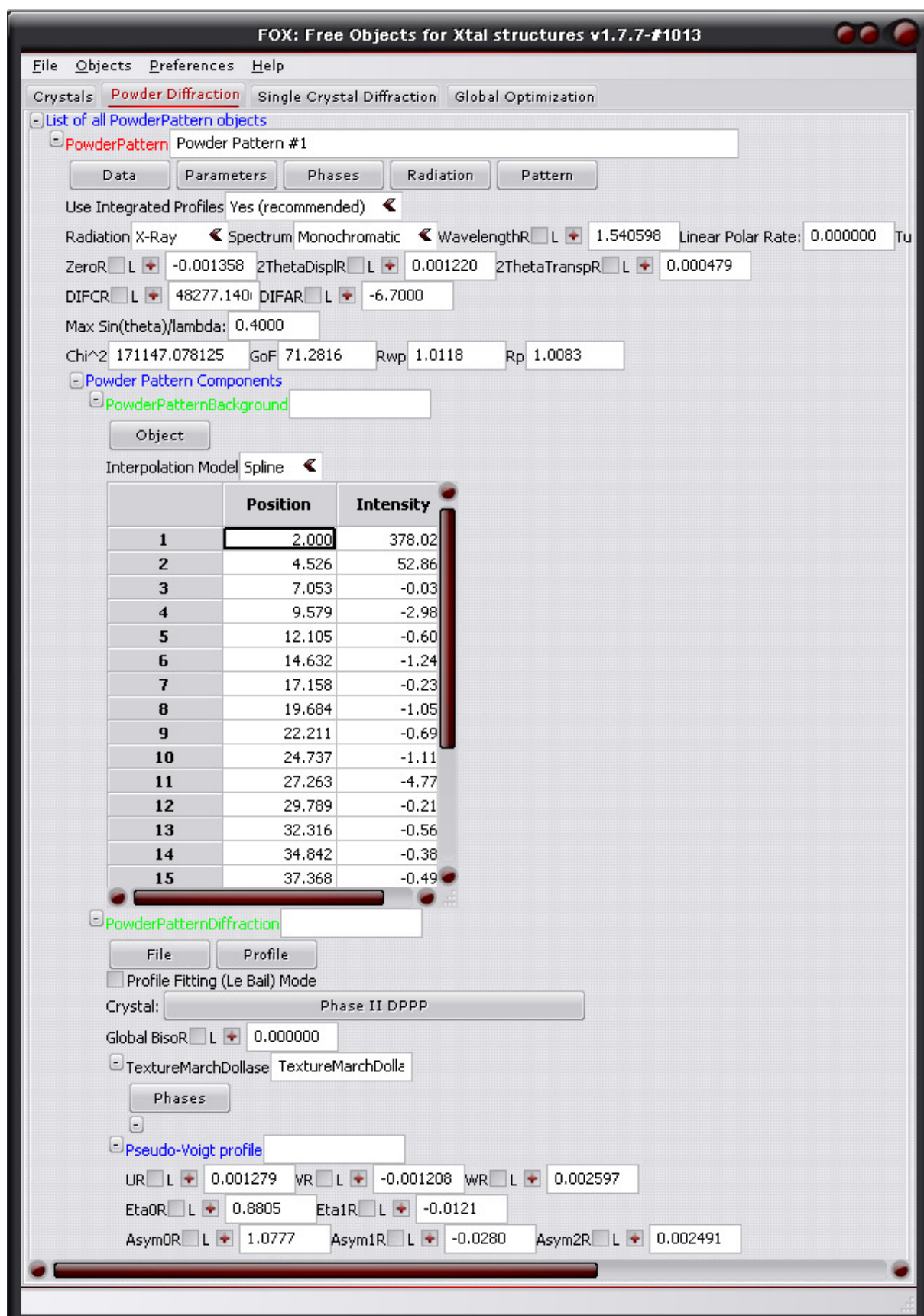
```
32
O 1
O 1 5.922
N 1 5.604 2 80.419
N 1 2.318 2 45.076 3 180.9
N 2 2.313 1 45.290 3 359.9
N 2 5.595 1 80.775 3 180.1
C 3 1.354 1 21.056 2 168.5
C 7 1.373 3 123.572 1 351.7
C 8 1.371 7 119.464 3 359.8
C 9 1.401 8 117.520 7 0.3
C 3 1.327 1 94.677 2 356.0
C 5 1.386 2 139.565 1 359.9
C 12 1.384 5 105.803 2 1.8
C 1 1.237 2 14.815 3 180.0
C 4 1.376 1 139.269 2 1.7
C 15 1.398 4 106.285 1 359.1
C 2 1.234 1 15.425 3 1.1
C 15 1.456 4 123.356 1 180.2
C 18 1.407 15 119.463 4 15.2
C 6 1.332 4 43.717 1 4.7
C 6 1.345 4 70.175 1 179.2
C 21 1.381 6 125.608 4 356.6
H 7 0.972 3 117.990 1 172.2
H 8 0.964 7 119.294 3 181.3
H 10 0.976 9 120.322 8 181.6
H 11 0.972 3 117.614 1 184.6
H 4 0.985 1 97.621 2 181.3
H 5 0.978 2 97.302 1 179.6
H 19 0.977 18 121.525 15 358.0
H 20 1.001 6 116.085 4 185.4
H 21 0.966 6 117.629 4 173.4
H 22 0.961 21 119.657 6 182.2
```

3.2.2 Načtení dat do programu FOX

V prostředí programu FOX se v menu vybere *Objects* a zvolí se položka *New Crystal*. Tím se vytvoří nové objekty na kartě *Crystals* (viz *Obrázek 13*). V této kartě se vyplňují údaje o struktuře jako jsou mřížkové parametry, pozice atomů, atp. V prvním kroku je třeba zadat mřížkové parametry a grupu symetrie. Pro fázi II DPPP jsou to tyto hodnoty $a = 3,695$, $b = 18,201$, $c = 18,456$, $\beta = 94,68$ a grupa symetrie P 1 21/c [1]. V dalším kroku se přidají pozice atomů. Přes položku *Scatterers* a následně *Import Molecule from Fenske-Hall z-matrix* se najde požadovaný soubor a otevře se, čímž se do programu naimportují data ze z-matice.



Obrázek 13: Karta „Crystals“ v programu FOX



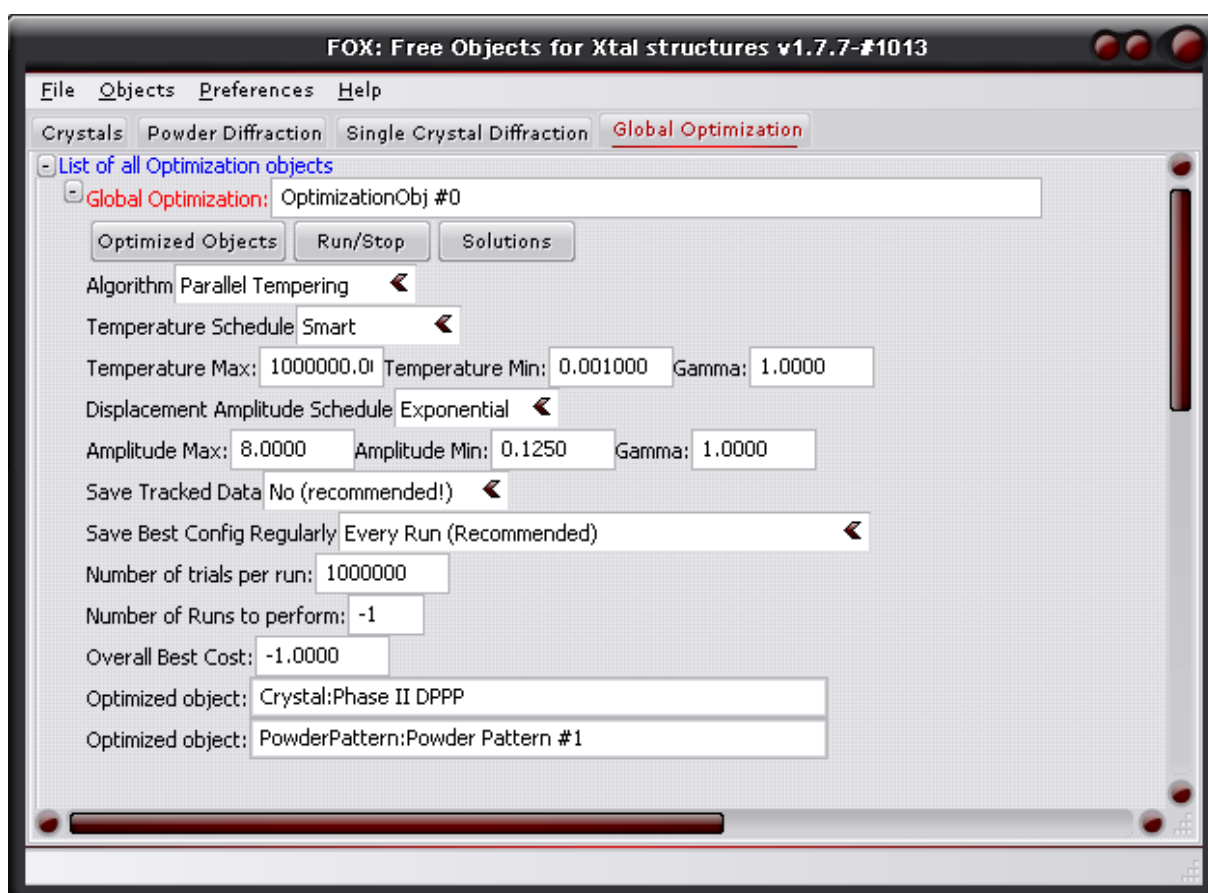
Obrázek 14: Karta „Powder Diffraction“ v programu FOX

Položkami *Objects* a *New powder diffraction* se vytvoří nové objekty na kartě *Powder Diffraction* (viz Obrázek 14). V tomto nastavení se změní vlnová délka na hodnotu 1,540598 Å. Přes položku *Data* a *Import Fullprof Pattern* se načtou data práškového difraktogramu. K němu je nutné přidat pozadí a příslušnost k určitému krystalu, a to pod položkami *Phases*, *Add Background – automatic* a *Add Crystalline Phase*. Data je možné si zobrazit pomocí tlačítka *Display, Show Graph*.

Pro úspěšné vyřešení struktury je nutné znát profilové parametry peaků. K tomuto účelu existuje ve Foxu zabudované Le-bail fitování. V okně grafu se po stisknutí pravého tlačítka myši vybere položka *Fit profile + Lebail extraction* a v následujícím okně se po stisknutí tlačítka *Le Bail + Fit Profile!* provede fitování..

3.2.3 Spuštění výpočtů

V menu programu FOX se položkami *Objects* a *New Monte-Carlo Object* vytvoří nový objekt na kartě *Global Optimization* (viz Obrázek 15). Na této kartě se přidají objekty určené k optimalizaci, a to přes položku *Optimized Objects*, v poli *Number of trials per run* se nastaví počet cyklů pro jedno řešení a celý proces se spustí tlačítkem *Run/Stop, Single Run*. Pro vyřešení struktury fáze II DPPP bohatě stačí provést 1000000 cyklů pro jedno řešení.



Obrázek 15: Karta „Global Optimization“ v programu FOX

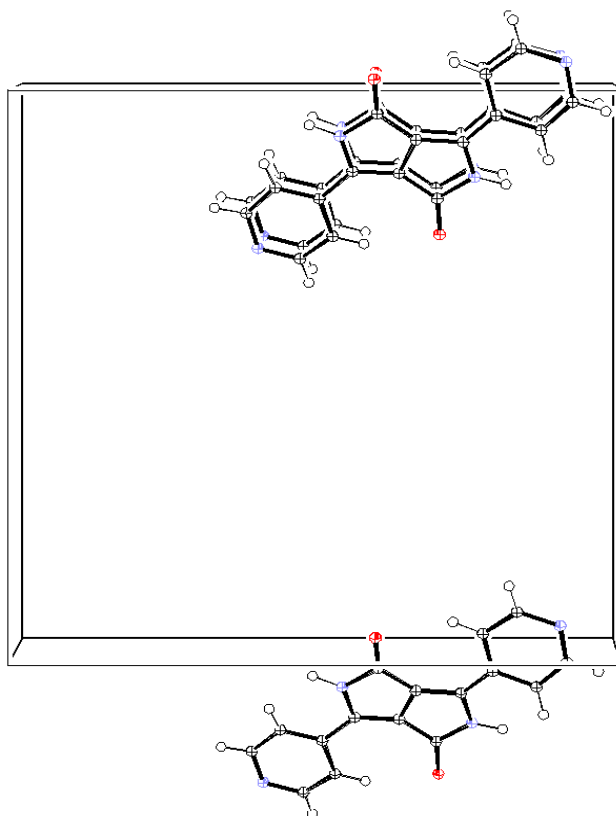
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Získaná vypočtená data

Z původního datového souboru obsahujícího krystalografická data látky DPPP pro obě fáze byli vytvořeny teoretické difraktogramy pomocí programu Mercury.

Z výpočtu dat pro molekulu DPPP byl z programu FOX vyextrahován soubor formátu *.cif, který obsahuje data o rozmístění atomů a tedy i jednotlivých molekul v elementární buňce. Následuje textový výpis frakčních pozic jednotlivých atomů v souřadnicích x, y a z tak, jak je uveden v získaném souboru a náhled elementární buňky (*Obrázek 16*) vytvořený pomocí zobrazovacího programu ORTEP.

O	O1	-0.1503	0.7048	0.7468
O	O2	0.5436	0.5989	1.0263
N	N3	-0.4249	0.4045	0.7159
N	N4	0.0822	0.7609	0.8514
N	N5	0.2527	0.5431	0.9247
N	N6	0.7818	0.9031	1.0583
C	C7	-0.2689	0.3865	0.7813
C	C8	-0.1051	0.4358	0.8290
C	C9	-0.0931	0.5079	0.8100
C	C10	-0.2552	0.5288	0.7409
C	C11	-0.4130	0.4740	0.6981
C	C12	0.0597	0.5628	0.8604
C	C13	0.0694	0.6383	0.8574
C	C14	-0.0462	0.7009	0.8113
C	C15	0.2813	0.7420	0.9152
C	C16	0.2646	0.6659	0.9188
C	C17	0.3832	0.6033	0.9650
C	C18	0.4737	0.7941	0.9639
C	C19	0.5336	0.8661	0.9392
C	C20	0.6769	0.9151	0.9888
C	C21	0.7220	0.8329	1.0799
C	C22	0.5713	0.7772	1.0352
H	H23	-0.2335	0.3347	0.7912
H	H24	0.0183	0.4182	0.8728
H	H25	-0.2777	0.5803	0.7266
H	H26	-0.5270	0.4881	0.6528
H	H27	0.0339	0.8127	0.8374
H	H28	0.2602	0.4933	0.9444
H	H29	0.4923	0.8781	0.8875
H	H30	0.6817	0.9678	0.9733
H	H31	0.8099	0.8191	1.1295
H	H32	0.5695	0.7272	1.0554



Obrázek 15: Projekce krystalové struktury fáze II DPPP programem ORTEP – *b,c* rovina

4.2 Kvalita difraktogramů

Pro řešení krystalových struktur je třeba mít k dispozici data o vysoké kvalitě. Data naměřená na běžném laboratorním RTG difraktometru lze použít pouze v triviálních případech. Nejlepší data lze tedy získat při měření na difraktometru připojeném k synchrotrону. Kvalitativní obdobou by měli být data získaná výpočtem z krystalografických dat.

5 ZÁVĚR

1. Na základě krystalografických dat získaných z Cambridgeské strukturní databáze obsažené v souboru *.cif, byly pomocí programu Mercury vypočítány práškové difraktometry látky DPPP pro obě její krystalografické fáze. Tyto difraktometry byly porovnány s daty naměřenými na difraktometru pod Cu-lampou (viz strana 23, 24).
2. Porovnání naměřených difraktogramů surové látky DPPP a vzorku této látky, který prošel procesem kondicionace bylo zjištěno, že difraktogram kondiciovaného se významně liší. Tento difraktogram je kvalitnější a vynesená křivka, kterou obsahuje, nabývá maxim při jiných úhlech než difraktogram měřený pro surový vzorek. Při srovnání těchto dat s difraktometry vytvořenými programem Mercury, lze usuzovat, že kondicionace nejen vzorek vyčistila od nežádoucích příměsí, ale také při ní došlo k přechodu látky z fáze II do fáze I. Termogravimetrická analýza také naznačuje u surového vzorku na vysoký obsah nečistot, který se u kondiciovaného vzorku již nevyskytuje. (viz strana 23, 24).

3. Při práci byly osvojeny funkce programu ORTEP, který se osvědčil jako vhodný zobrazovací nástroj pro krystalografické struktury.
4. V programu FOX se podařilo zpětně vytvořit krystalovou strukturu fáze II látky DPPP. Pro její vyřešení byla použita teoretická data získaná z programu Mercury. Zvládnutí tohoto procesu bylo důležitým krokem při stanovování krystalových struktur látek z práškových dat. Nabyté znalosti by bylo vhodné uplatnit při řešení dalších podobných struktur, ke kterým se prozatím nepodařilo vypěstovat monokrystaly.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] MIZUGUCHI, Jin, et al. Polymorph of 1,4-diketo-3,6-bis-(4'-dipyridyl)-pyrrolo-[3,4-c] pyrrole and their hydrogen bond network: A material for H₂ gas sensor. *Dyes and Pigments* [online]. 2006, vol. 68, is. 1 [cit. 2009-03-25], s. 47-52. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>. ISSN 0143-7208.
- [2] MIZUGUCHI, Jin, et al. Novel hydrogen gas sensors utilizing a high proton affinity of organic pigments such as pyrrolopyrroles, peryleneimides and phthalocyanines. *4th International Fine & Specialty Chemicals Seminar : Organic materials for electronics and photonics*. 2007, L8
- [3] KRÍŽ, David. Úvod do krystalografie a strukturní analýzy [online]. 2000 [cit. 2009-05-21]. Dostupný z WWW: <http://www.xray.cz/krystalografie/>.
- [4] VALVODA, V. X-ray diffraction structure analysis of thin films. In ECKERTO VÁ, L, RŮŽIČKA, T. *Diagnostic and applications of thin films*. Techno House, Redcliffe Way, Bristol BS1 6NX, UK : IOP Publishing Ltd, c1992. s. 115-132. ISBN 0-7503-0165-1.
- [5] HUŠÁK, Michal, et al. Řešení krystalové struktury z RTG práškových difrakčních dat – nesplnitelný sen nebo každodenní praxe?. *Chemické listy* [online]. 2007, Volume 101, Issue 9 [cit. 2009-05-21], s. 697-705. Dostupný z WWW: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2007_09_697-705.pdf>. ISSN 1213-7103.
- [6] BURNETT, Michael N., JOHNSON, Carroll K. *ORTEP-III: Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program For Crystal Structure Illustrations*. Oak Ridge, Tennessee : LOCKHEED MARTIN ENERGY RESEARCH CORP., 1996. 118 s. Dostupný z WWW: <ftp://ftp.ornl.gov/pub/ortep/man/pdf/manual.pdf>.
- [7] Ortep-3 for Windows: L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst* (1997), 30, 565.
- [8] *Mercury : User Guide & Tutorials*. Cambridge : The Cambridge Crystallographic Data Centre, c2005. 116 s. Dostupný z WWW: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/support/documentation/mercury/1_4_x/mercury_pdf.pdf>.
- [9] Fox, *Free Objects for Crystallography* [online], [cit. 2009-05-21], dostupný z WWW: <http://objcryst.sourceforge.net>.
- [10] *J. Appl. Cryst.* 35 (2002), 734-743, V. Favre-Nicolin and R. Cerny, *FOX, 'free objects for crystallography': a modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction*, dostupný z WWW: <http://objcryst.sourceforge.net/JApplCryst35-2002-734-Fox.pdf>. ISSN 0021-8898.
- [11] Rajarshi Guha, Michael T. Howard, Geoffrey R. Hutchison, Peter Murray-Rust, Henry Rzepa, Christoph Steinbeck, Joerg Kurt Wegner, Egon Willighagen. "The Blue Obelisk -- Interoperability in Chemical Informatics." *J. Chem. Inf. Model.* (2006) 46(3) 991-998. DOI:10.1021/ci050400b
- [12] The Open Babel Package, version 2.0.1, z WWW: <http://openbabel.sourceforge.net/>.