

POUŽITIE RÖNTGENOVÝCH DIFRAKČNÝCH METÓD NA URČENIE KRYŠTÁLOVEJ ŠTRUKTÚRY LÁTOK\*

FRANTIŠEK HANIC

Ústav technickej fyziky ČSAV v Prahe

Röntgenové žiarenie podobne ako viditeľné svetlo tvorí časť elektromagnetického spektra. Vlnová dĺžka röntgenového žiarenia, ktoré sa používa pri stanovení kryštálovej štruktúry látok, pohybuje sa v hraniciach 0,5—2 Å.

Pri dopade röntgenového žiarenia na kryštál nastáva rozptyl žiarenia. Rozptyľujúcimi elementmi sú tu elektróny atómov. Elektrón, zasiahnutý elektromagnetickou vlnou röntgenového žiarenia, ktorej pole sa periodicky mení, dostáva sa do vynútených oscilácií. Počas týchto oscilácií sa pohyb elektrónu striedavo zrýchľuje a spomaľuje. Každý elektrický náboj, ktorý sa nachádza v zrýchlenom pohybe, stáva sa však sám zdrojom elektromagnetického žiarenia. Pretože vynútené oscilácie majú rovnakú frekvenciu ako dopadajúce röntgenové žiarenie, bude mať i žiarenie, produkované osciláciami (tzv. rozptýlené žiarenie), tú istú frekvenciu a vlnovú dĺžku (koherentný rozptyl). Tento predpoklad platí v prípade, že frekvencia dopadajúceho röntgenového žiarenia je značne väčšia ako vlastná absorpčná frekvencia elektrónov atómu. Vo väčšine prípadov je tento predpoklad splnený. Jadrá atómov sa rozptylu prakticky nezúčastňujú, pretože ich masa je značne väčšia ako masa elektrónov.

V kryštalickej látke sú atómy, resp. ióny usporiadané pravidelným spôsobom. Rozloženie atómov (iónov) sa v objeme kryštálu periodicky opakuje. Periodické rozmiestenie atómov súčasne znamená, že v objeme kryštálu sa bude periodicky opakovať i rozloženie tzv. *elektrónovej hustoty*. Pri rozptyle röntgenového žiarenia na kryštále nemá totiž zmysel uvažovať nejaké určité polohy elektrónov, pretože polohy elektrónov sa pri pohybe v energetických hladinách atómov veľmi rýchlo menia. Je preto potrebné zaoberať sa elektrónovou hustotou, ktorá v danom bode kryštálu predstavuje počet elektrónov pripadajúcich na objemovú jednotku. Pretože elektróny sú pri svojom pohybe viazané na jadrá atómov, polohy ťažisk atómov budú miestami maximálnej elektrónovej hustoty.

Periodické rozloženie elektrónovej hustoty v objeme kryštálu spôsobuje, že pri dopade rovnobežného zväzku monochromatického röntgenového žiarenia na kryštál dochádza k interferencii rozptýleného žiarenia. Intenzita rozptýleného žiarenia sa v určitých smeroch zosilní, v ostatných vymizne. Tento zjav sa nazýva *difrakciou*. Kryštál predstavuje prirodzenú difrakčnú mriežku pre röntgenové žiarenie.

Aby sme stanovili geometrickú interferenčnú podmienku pre röntgenové lúče, je výhodnejšie nahradiť jednotlivé atómy bodmi v ich stredoch a predstaviť si, že tieto body sa stávajú pri dopade röntgenových lúčov stredmi rozptýleného žiarenia. Podľa tejto predstavy sa potom v objeme kryštálu periodicky opakujú v určitých vzdialenostiach bod alebo skupina rozptyľujúcich bodov (motív). Mriežka, ktorá takto vzniká, nazýva sa bodová mriežka kryštálu alebo krátko *kryštálová mriežka*. V prípade *jednoduchej mriežky*

\* Prednesené na sjazde chemikov v Banskej Štiavnici v júli 1954.

sa periodicky opakuje jediný bod. Ak zvolíme jeden z bodov za počiatočný, poloha ľubovoľného bodu mriežky sa dá vyjadriť vektorom  $\bar{r}$ , pre ktorý platí:

$$\bar{r} = m\bar{a} + n\bar{b} + p\bar{c}, \quad (1)$$

kde  $\bar{a}$ ,  $\bar{b}$ ,  $\bar{c}$  sú základné mriežkové translácie, ktoré definujú základný rovnobežnostník kryštálovej mriežky — *elementárnu bunku*, nazývanú aj *jednotková bunka*, a  $m$ ,  $n$ ,  $p$  sú celé čísla.

Vo všeobecnosti existuje veľa spôsobov, ako zvoliť základné translácie  $\bar{a}$ ,  $\bar{b}$ ,  $\bar{c}$ . Pri výbere jednotkovej bunky sa však riadime zásadami, aby 1. objem zvolenej bunky bol najmenší, 2. uhly, ktoré navzájom zvierajú základné vektory  $\bar{a}$ ,  $\bar{b}$ ,  $\bar{c}$ , boli čo najbližšie pravým uhlom a aby 3. symetria elementárnej bunky bola čo najvyššia, pričom je potrebné tieto podmienky správne zoradiť. Jednoduchá mriežka má body len v rohoch elementárnej bunky.

V prípade, že v objeme kryštálu sa periodicky opakuje celý motív rozptyľujúcich bodov (zložená mriežka), zvolíme jeden z bodov za základný. Poloha zodpovedajúceho bodu v každom motíve sa dá vyjadriť vzťahom (1). Vznikne mriežka, ktorej elementárna bunka obsahuje celý motív (bázu) štruktúry.

Smery difraktovaných zväzkov vzhľadom na primárny zväzok sú pre jednoduchú i pre zloženú mriežku zhodné v prípade, že ich elementárne bunky majú rovnaké rozmery a tvar a kryštál vzhľadom na primárny zväzok má zhodnú orientáciu. Zo všeobecnej teórie difrakcie monochromatického röntgenového žiarenia na kryštálovej mriežke vyplýva, že sú možné len také difrakčné smery, ktoré akoby vznikli „odrazom“ primárneho zväzku na systéme rovnobežných mriežkových rovín (uhol odrazu sa rovná uhlu dopadu), zahrňujúcim všetky mriežkové body, pričom vzájomná vzdialenosť mriežkových rovín je  $d_{hkl}$  ( $hkl$  sú indexy príslušného systému mriežkových rovín). Vo všeobecnosti existuje veľký počet takýchto systémov. Vzťah medzi vlnovou dĺžkou použitého röntgenového žiarenia  $\lambda$ , mriežkovou konštantou  $d_{hkl}$  a orientáciou difraktovaného zväzku vzhľadom na primár vyjadruje Bragg—Vulfova interferenčná podmienka:

$$2 d_{hkl} \sin \Theta = n\lambda, \quad (2)$$

kde  $\Theta$  je uhol, ktorý zvierajú dopadajúci a reflektovaný zväzok s mriežkovou rovinou. Je to polovičná hodnota uhla, ktorý zvierá difraktovaný zväzok so smerom primáru.

Interferenčná podmienka sa dá veľmi pekne vyjadriť geometrickým spôsobom pomocou mriežky *reciprokej* ku kryštálovej mriežke [1].

Základné translácie reciprokej mriežky  $\bar{a}^*$ ,  $\bar{b}^*$ ,  $\bar{c}^*$  sú k základným transláciám kryštálovej mriežky  $\bar{a}$ ,  $\bar{b}$ ,  $\bar{c}$  v tomto vzťahu:

1. Vektor  $\bar{a}^*$  je kolmý na  $\bar{b}$  a  $\bar{c}$ , vektor  $\bar{b}^*$  je kolmý na  $\bar{a}$  a  $\bar{c}$ , vektor  $\bar{c}^*$  je kolmý na  $\bar{a}$  a  $\bar{b}$ . Tento vzťah sa dá vyjadriť podmienkou, že ich skalárne súčiny sú rovné nule:

$$\bar{a}^* \cdot \bar{b} = \bar{a}^* \cdot \bar{c} = \bar{b}^* \cdot \bar{a} = \bar{b}^* \cdot \bar{c} = \bar{c}^* \cdot \bar{a} = \bar{c}^* \cdot \bar{b} = 0. \quad (3)$$

2. Veľkosť reciprokových vektorov je určená podmienkou:

$$\bar{a}^* \cdot \bar{a} = \bar{b}^* \cdot \bar{b} = \bar{c}^* \cdot \bar{c} = k. \quad (4)$$

To znamená, že  $|\bar{a}^*|$  je úmerná reciprokej vzdialenosti rovín (100) kryštálovej mriežky,  $|\bar{b}^*|$  je úmerná reciprokej vzdialenosti rovín (010),  $|\bar{c}^*|$  je úmerná reciprokej vzdialenosti rovín (001).

Riešenie difrakčných problémov na kryštálovej mriežke uľahčujú dve základné vlastnosti reciprokej mriežky.

1. Vektor  $\vec{r}^*_{(hkl)}$  reciprokej mriežky, vedený od počiatku k bodu  $h, k, l$  reciprokej mriežky, je kolmý na systém rovín  $(hkl)$  kryštálovej mriežky.

Polohový vektor  $\vec{r}^*$  ľubovoľného bodu reciprokej mriežky je daný vzťahom:

$$\vec{r}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad (5)$$

kde  $h, k, l$  sú indexy uvažovaného bodu reciprokej mriežky (vždy celé čísla) a  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$  sú translačné vektory reciprokej mriežky.

2. Veľkosť vektora  $\vec{r}^*_{(hkl)}$  je úmerná reciprokej vzdialenosti rovín  $(hkl)$  kryštálovej mriežky:

$$|\vec{r}^*_{(hkl)}| = \frac{k}{d_{hkl}}. \quad (6)$$

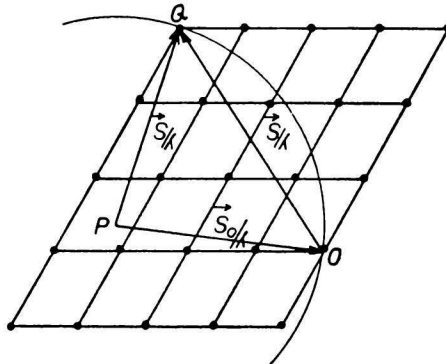
Konštanta úmernosti  $k$  sa volí obyčajne rovná jednotke alebo  $\lambda$ .

V reciprokej mriežke jednotlivé body predstavujú jednotlivé systémy rovín  $(hkl)$  kryštálovej mriežky.

Reflexná podmienka sa dá vyjadriť jednoduchou konštrukciou pomocou reciprokej mriežky.

Nech vektor  $\vec{s}_o/\lambda$  je v smere dopadajúceho primárneho zväzku a vektor  $\vec{s}/\lambda$  v smere difraktovaného zväzku ( $\vec{s}_o$  a  $\vec{s}$  sú jednotkové vektory). Ich veľkosť je rovnaká.

Počiatočný a koncový bod vektora  $\vec{s}_o/\lambda$  označíme si bodmi P a O, pri vektore  $\vec{s}/\lambda$  bodmi P a Q.



Obr. 1.

Vzdialenosť  $\overline{OQ}$  je rovná hodnote  $\frac{2}{\lambda} \sin\theta$ . V prípade, že je splnená difrakčná podmienka, rovná sa reciprokej hodnote mriežkovej konštanty  $1/d_{hkl}$ . Vektor  $\overline{OQ}$  musí byť vektorom reciprokej mriežky a bod Q je bod reciprokej mriežky.

Pri geometrickej konštrukcii difrakčnej podmienky sa postupuje tak, že sa vektor  $\overline{PO}$  o veľkosti  $\frac{1}{\lambda}$  zakreslí v smere dopadajúceho zväzku, pričom O je v počiatku reciprokej mriežky. Okolo bodu P opíšeme guľu o polomere  $\frac{1}{\lambda}$  („reflexná“ guľa), ktorá prechádza teda počiatkom. Ak má vzniknúť difraktovaný zväzok, musí bod Q ležať na povrchu

„reflexnej“ gule. Vektor  $\overline{PQ}$  bude v smere difraktovaného zväzku. Každéj difrakčnej stope na filme, zhotovenom metódou otáčaného monokryštálu, resp. Weissenbergovou metódou, bude zodpovedať príslušný bod reciprokej mriežky o súradniciach  $h, k, l$ .

Báza štruktúry má vplyv iba na intenzitu difraktovaných zväzkov, nemá však vplyv na ich smer. Vyšetrovanie intenzít difraktovaných zväzkov poskytne teda údaje, z ktorých sa môže vychádzať pri stanovení štruktúry látky.

Integrálna intenzita difrakčnej stopy  $I$  na otáčanej, resp. Weissenbergovej snímke je úmerná výrazu [2]:

$$I \sim \frac{1 + \cos^2 2\Theta}{\sin 2\Theta} PA \left| F(hkl) \right|^2 e^{-B \sin^2 \Theta / \lambda^2}. \quad (7)$$

Tvar trigonometrického faktora  $\frac{1 + \cos^2 2\Theta}{\sin 2\Theta}$  platí iba v prípade, že primárny zväzok je nepolarizovaný, ako je to pri žiarení produkovanom antikatódou röntgenovej lampy a pre nultú vrstevnicu. Berie do ohľadu dva faktory: výraz  $(1 + \cos^2 2\Theta)$  berie do ohľadu čiastočnú polarizáciu difraktovaného zväzku; výraz  $\sin 2\Theta$ , ktorý vystupuje v menovateli, vyplýva z toho, že rozličné systémy atómových rovín pri otáčení monokryštálu prechádzajú rozličnou rýchlosťou cez reflexnú polohu. Hodnota trigonometrického faktora v závislosti od uhla  $\Theta$  je tabelovaná v diele *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen* II, 567—568. Pre každú reflexiu sa vypočíta difrakčný uhol  $\Theta$  a v tabulkách sa vyhledá príslušná hodnota trigonometrického faktora.

$A$  je absorpčný faktor. Vyjadruje pri danom uhle  $\Theta$  pomer pozorovanej intenzity difraktovaného zväzku  $I'_{hkl}$  k intenzite  $I_{hkl}$ , ktorú by sme namerali, keby nebolo absorpcie [3].

$$I'_{hkl} = A_{hkl} \cdot I_{hkl}.$$

Výraz pre absorpčný faktor má tvar:

$$A_{hkl} = \int \frac{e^{-\mu x}}{v} dv, \quad (8)$$

kde  $\mu$  je lineárny absorpčný koeficient kryštálu pre použité röntgenové žiarenie,  $x$  je dráha, ktorú prejde v kryštále zväzok, difraktovaný objemovým elementom  $dv$  a  $v$  je objem kryštálu.

Hodnota absorpčného faktora  $A$  pre prípad, že tvar kryštálu je valcový, je tabelovaná v *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen* II, 584—585. V tabuľke sú uvedené hodnoty  $100 A$  ako funkcie súčinu  $\mu R$  pre uhly  $0, 22\frac{1}{2}, 45, 67\frac{1}{2}$  a  $90^\circ$ , kde  $\mu$  je lineárny absorpčný koeficient látky a  $R$  je polomer monokryštálu valcového tvaru. Výpočty boli urobené za predpokladu, že os rotácie je zhodná s osou valca a dopadajúci primárny zväzok je kolmý na os rotácie.

Lineárny absorpčný koeficient pre kryštál o známom chemickom zložení je daný vzťahom:

$$\mu = \frac{n}{v} \sum \mu_\alpha, \quad (9)$$

kde  $n$  je počet molekúl v elementárnej bunke,  $v$  je objem elementárnej bunky a  $\mu_\alpha$  je atómový absorpčný koeficient. Sumácia sa vzťahuje na všetky atómy v molekule. Hodnoty  $\mu_\alpha$  sú tabelované pre rozličné druhy charakteristického žiarenia v *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen* II, 579—580.

Má sa napr. určiť priebeh absorpčného faktora pre  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , ktorého monokryštál má cylindrický tvar s polomerom  $R = 0,072$  cm, pri použití  $\text{Mo}_{K\alpha}$  žiarenia, ak rozmery ortorombickej elementárnej bunky sú  $a = 4,96$ ;  $b = 11,82$ ;  $c = 5,85$  Å a elementárna bunka obsahuje 4 molekuly.

$$\begin{aligned} n &= 4, \\ V &= abc = 343 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3, \\ \mu_{\alpha N} &= 2,54 \cdot 10^{-23}, \\ \mu_{\alpha V} &= 222 \cdot 10^{-23}, \\ 3\mu_{\alpha 0} &= 3 \cdot 4 \cdot 10^{-23} = 12 \cdot 10^{-23}, \\ \Sigma\mu_{\alpha} &= 236,54 \cdot 10^{-23}, \\ \mu &= \frac{4}{343 \cdot 10^{-24}} \cdot 236,54 \cdot 10^{-23} = 27,6 \text{ cm}^{-1}, \\ \mu \cdot R &= 27,6 \cdot 0,072 = 1,99 \doteq 2,0. \end{aligned}$$

Tabelované hodnoty pre  $\mu R = 2$  sú:

$\Theta$	$0^\circ$	$22\frac{1}{2}^\circ$	$45^\circ$	$67\frac{1}{2}^\circ$	$90^\circ$
$\mu R$	4,79	6,27	9,98	13,55	15,6

Z uvedených hodnôt sa nakreslí krivka závislosti absorpčného faktora  $A$  od difrakčného uhla  $\Theta$ . Pre každú reflexiu sa vypočíta  $\Theta$  a príslušné hodnoty absorpčných faktorov  $A$  sa odčítajú z grafu. Uvedené hodnoty platia len pre difrakčné stopy na nultej vrstevnici.

Ak použijeme kryštál dostatočne malých rozmerov, dá sa absorpcia zanedbať.

Integrálna intenzita difraktovaného zväzku závisí od počtu rozptyľujúcich elementov, teda od objemu kryštálu. S ohľadom na absorpciu bude teda pre daný kryštál existovať nejaká optimálna hrúbka, pri ktorej bude intenzita difraktovaných zväzkov maximálna. Táto optimálna hrúbka je pre kryštál valcového tvaru, ktorý je celý „ponorený“ do primárneho zväzku, daná vzťahom:

$$R = \frac{1}{\mu}, \quad (10)$$

kde  $R$  je polomer cylindrického kryštálu. Intenzita difraktovaného zväzku rastie s rastúcou hrúbkou kryštálu až do optimálnej hrúbky, potom klesá v dôsledku rastúcej absorpcie.

V našom prípade bude optimálny polomer kryštálu:

$$R = \frac{1}{27,6} = 0,036 \text{ cm}.$$

V prípade, že kryštál má guľový tvar, absorpčný faktor kryštálu je funkciou súčinu lineárneho absorpčného koeficientu  $\mu$  a polomeru gule  $R$  a difrakčného uhla  $\Theta$ . Závislosť súčinu  $\mu R$  od  $\Theta$  vypočítali H. T. Evans a M. G. Ekstein [4].

Pri výpočte absorpčného faktora a optimálnej hrúbky nebral sa do ohľadu vplyv primárnej a sekundárnej extinkcie. Vplyvu primárnej extinkcie, ktorá sa uplatňuje predovšetkým pri silných reflexiách, môžeme sa vyhnúť tým spôsobom, že pravidelnosť mriežky, od ktorej závisí primárna extinkcia, porušíme napr. ponorením kryštálu do tekutého vzduchu.

$F_{hkl}$  je štruktúrny faktor a jeho hodnota závisí:

1. od povahy rozptyľujúcej látky, t. j. od rozptyľovej mohutnosti atómov prítomných v elementárnej bunke,
2. od rozdelenia rozptyľujúcej látky v priestore elementárnej bunky, t. j. od usporiadania atómov,
3. od difrakčného smeru (uhla rozptyľu).

$F_{hkl}$  je základným faktorom pri určovaní kryštáľovej štruktúry látky. Jeho absolútna hodnota sa dá určiť z nameraných intenzít, opravených pomocou ostatných korekčných faktorov (uhlového, absorpčného a teplotného) a prevedených na absolútnu stupnicu pomocou prevodnej konštanty  $C$ . Medzi intenzitou reflexie  $I_{hkl}$ , vyjadrenou v absolútnej stupnici, a modulom štruktúrneho faktora platí vzťah:

$$I_{hkl} = |F_{(hkl)}|^2. \quad (11)$$

Štruktúrny faktor pre spektrum  $h, k, l$  je vo všeobecnosti komplexné číslo a má tvar:

$$F_{(hkl)} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)}, \quad (12)$$

kde  $u_j, v_j$  a  $w_j$  sú frakčné súradnice  $j$ -tého atómu, vyjadrené ako podiely hrán elementárnej bunky (hodnota frakčných súradníc sa mení od 0 do 1),  $f_j$  je atómový faktor  $j$ -tého atómu pre spektrum  $h, k, l$  ( $h, k, l$  sú indexy systému rovnobežných a ekvidištantných atómových rovín v kryštále, na ktorých vzniklo uvažované spektrum „reflexiou“ dopadajúceho primárneho žiarenia) a sumácia sa vzťahuje na všetky atómy v elementárnej bunke. Zo vzťahov (11) a (12) je zrejмый vplyv rozmiestenia atómov v elementárnej bunke na intenzitu reflexie. Vzťah (12) platí za predpokladu, že elektrónové obaly atómov majú guľovú symetriu.

Podľa známych pravidiel sa dá výraz  $ae^{ib}$  rozpísať:

$$ae^{ib} = a(\cos b + i \sin b). \quad (13)$$

Obdobne platí:

$$F_{(hkl)} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)} = A' + i B', \quad (14)$$

kde

$$A' = \sum_j f_j \cos 2\pi(hu_j + kv_j + lw_j), \quad (15)$$

$$B' = \sum_j f_j \sin 2\pi(hu_j + kv_j + lw_j). \quad (16)$$

Vo vzorci pre štruktúrny faktor vystupuje hodnota atómového faktora  $f_j$ . Atómový faktor  $f$  (rozptyľová mohutnosť atómu) je podľa klasickej teórie definovaný ako pomer medzi amplitúdou žiarenia  $A_{at}$ , rozptyľovaného atómom, a amplitúdou žiarenia  $A_{el}$ , rozptyľovaného voľným klasickým elektrónom za tých istých podmienok:

$$f = \frac{A_{at}}{A_{el}}. \quad (17)$$

Keby boli atómy bodové, atómový faktor  $f$  by sa rovnal počtu elektrónov v atóme, t. j. jeho atómovému číslu. V skutočnosti sú však elektróny rozdelené do priestoru okolo jadra, okolo ktorého obiehajú v energetických hladinách. Pretože vlnová dĺžka röntge-

nového žiarenia je rádovo rovnako veľká ako vzájomné vzdialenosti medzi elektrónmi v atóme, uplatňujú sa už fázové rozdiely medzi žiareniami, rozptyľovanými jednotlivými elektrónmi, a rozptyľová schopnosť atómu je menšia ako jeho atómové číslo. Závisí od mriežkovej konštanty  $d_{hkl}$ , resp. od výrazu  $\sin\Theta/\lambda$ . Hodnoty  $f$  pre nízke difrakčné uhly sa blížia počtu elektrónov v atóme. S rastúcim  $\Theta$  rýchlo klesajú. Priebeh krivky závisí od rozdelenia elektrónovej hustoty v atóme, nezávisí však od priestorovej grupy, do ktorej kryštál podľa svojej symetrie patrí.

Hodnoty atómových faktorov neutrálnych atómov a iónov v závislosti od  $\sin\Theta/\lambda$  sú tabelované v *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen* II, 571—573 pre hodnoty  $\sin\Theta/\lambda \cdot 10^{-8}$ , meniace sa v intervale 0,0—1,2 po jednej desiatine. Pre určenie hodnôt atómových faktorov  $f$  jednotlivých reflexií sa použije grafická interpolácia.

Hodnoty  $f$  boli vypočítané pre atómy v pokoji, t. j. nebral sa do ohľadu vplyv teplotných vibrácií atómu, ktoré môžu značne znížiť hodnotu  $f$ ; predpokladalo sa ďalej, že rozdelenie elektrónovej hustoty má guľovú symetriu. Tento predpoklad však v dôsledku vzájomného pôsobenia medzi atómami v kryštálovej mriežke presne neplatí, pretože môže nastať polarizácia atómov, t. j. deformácia ich elektrónového obalu. Tento účinok sa prejavuje najmä pri takých atómoch, kde valenčné elektróny predstavujú väčšinu všetkých elektrónov, a pri malých difrakčných uhloch.

Atómový faktor  $f$  môže byť vo všeobecnosti komplexným číslom, to znamená, že zmena fázy pri rozptyle na rozličných atómoch elementárnej bunky je rôzna. Keď však je frekvencia použitého žiarenia dostatočne veľká v porovnaní s vlastnou absorpčnou frekvenciou atómov, môžeme považovať zmenu fázy pri všetkých atómoch za rovnakú a atómový faktor je potom číslo reálne. V tom prípade platí:

$$F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = \sum_j f_j \cos 2\pi(hu_j + kv_j + lw_j) - i \sum_j f_j \sin 2\pi(hu_j + kv_j + lw_j) = F^*(hkl). \quad (18)$$

Podľa známych pravidiel

$$\begin{aligned} |F(hkl)|^2 &= F(hkl) F^*(hkl) = \left[ \sum_j f_j \cos 2\pi(hu_j + kv_j + lw_j) \right]^2 + \\ &+ \left[ \sum_j f_j \sin 2\pi(hu_j + kv_j + lw_j) \right]^2 = A'^2 + B'^2. \end{aligned} \quad (19)$$

Zo vzťahu (19) vyplýva, že

$$|F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|. \quad (20)$$

Tento vzťah je známy ako Friedelov zákon a znamená, že intenzity reflexií od opačných strán toho istého systému kryštálových rovín sú rovnaké.

Výraz  $|F(hkl)|$  sa nazýva štruktúrna amplitúda (modul štruktúrneho faktora), pretože jeho hodnota závisí od rozmiestenia atómov v elementárnej bunke. Je definovaný ako počet elektrónov sústredených v jedinom bode, ktoré budú v smere reflexie rozptyľovať žiarenie o rovnakej intenzite ako všetky atómy v jednotkovej bunke.

Príspevok atómov elementárnej bunky (ktoré sú spojené prvkom symetrie) ku štruktúrnej amplitúde dá sa obyčajne vyjadriť jednoduchou formou. Preberieme dôležitý prípad, že počiatok elementárnej bunky je zhodný so stredom symetrie. Potom každému atómu o frakčných súradniciach  $(u, v, w)$  zodpovedá iný atóm o súradniciach  $(\bar{u}, \bar{v}, \bar{w})$ .

Dosadením súradníc do vzťahu (14), (15) a (16) dostaneme pre štruktúrny faktor výraz:

$$F_{(hkl)} = A', \quad (21)$$

pričom

$$A' = 2 f_{hkl} \cos 2\pi (hu + kv + lw) \text{ a } B' = 0. \quad (22)$$

Ak existuje  $n$  dvojíc atómov, spojených stredom symetrie, potom

$$A' = 2 \sum^n f_n \cos 2\pi (hu_n + kv_n + lw_n), \quad (23a)$$

$$B' = 0. \quad (23b)$$

Štruktúrna amplitúda je výraz charakteristický pre danú priestorovú grupu. Podľa vzťahu (15), (16) a (19) dá sa výraz pre amplitúdu štruktúrneho faktora  $|F_{(hkl)}|$  rozložiť na súčiny atómového faktora a tzv. *geometrického štruktúrneho faktora*:

$$|F_{(hkl)}| = \sqrt{\left[\sum_j f_j A_j\right]^2 + \left[\sum_j f_j B_j\right]^2}, \quad (24)$$

pričom

$$A = \sum \cos 2\pi (hu + kv + lw), \quad (25a)$$

$$B = \sum \sin 2\pi (hu + kv + lw) \quad (25b)$$

a sumácia sa vzťahuje na všetky *ekvivalentné* polohy atómov, spojené prvkami symetrie danej priestorovej grupy.

Výrazy  $A$  a  $B$  sa nazývajú *geometrické štruktúrne faktory*. Ich hodnoty pre jednotlivé priestorové grupy sú tabelované v *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen*, I, 94—377. Závisia od voľby počiatku a vzťažných osí.

Prípád zložitejšieho výpočtu štruktúrneho faktora je uvedený v druhej časti referátu.

Faktor  $P$  vyjadruje vplyv sklonu  $\varrho$  roviny reflektujúcej k osi rotácie na intenzitu difraktovaného zväzku. Od sklonu  $\varrho$  závisí totiž rýchlosť, akou prechádza reflektujúca rovina reflexnou polohou. Cox a Shaw [5] zhotovili mapu, pomocou ktorej sa dá odčítať korekčný faktor pre každú reflexiu. Mapa sa zhotoví na priehľadný papier a pre vhodný polomer difrakčnej komôrky.

Teplotný faktor vyjadruje vplyv teploty na intenzitu reflexií. V dôsledku teplotných kmitov sa znižuje intenzita reflexií a zvyšuje sa černanie pozadia. Tento vplyv rastie s rastúcim uhlom  $\Theta$  (skracujú sa vzájomné vzdialenosti príslušných systémov atómových rovín), takže reflexie s vysokými indexmi  $hkl$  môžu v dôsledku teplotných kmitov celkom vymiznúť. Veličina  $B$ , ktorá vystupuje v exponente teplotného faktora, nie je presne vzaté konštantou a pre ten istý kryštál jej hodnota závisí od uvažovaného smeru v kryštále. Vo väčšine prípadov sa však  $B$  môže považovať za konštantu a jej hodnota sa pohybuje pri obyčajnej teplote v rozmedzí  $0,1 \cdot 10^{-16}$  až  $2,0 \cdot 10^{-16}$ . Wilson [6] vypracoval metódu, pomocou ktorej sa dajú namerané intenzity  $I'_{hkl}$  opravené na uhlový a absorpčný faktor previesť na ideálne intenzity  $I_{hkl}$  (intenzity vyjadrené v *absolútnej stupnici*), rovné druhým mocninám štruktúrnych faktorov. Wilson ukázal, že v približnej aproximácii sa priemerná intenzita reflexií  $\overline{I_{hkl}}$  (súčet intenzít reflexií v absolútnej stupnici, delený ich počtom) v určitom obore  $\sin^2\Theta$ , kde  $\Theta$  je difrakčný uhol, rovná súčtu



druhých mocnín atómových faktorov všetkých atómov v elementárnej bunke, extrapolovaných pre stred uvažovaného oboru.

$$\overline{I_{hkl}} = \sum_{\alpha} f_{\alpha}^2. \quad (26)$$

Experimentálna hodnota intenzity reflexie  $hkl$ ,  $I'_{hkl}$  sa bude líšiť od ideálnej intenzity  $\overline{I_{hkl}}$  vplyvom dvoch faktorov: prevodnej konštanty  $C$ , ktorá nezávisí od uhla  $\Theta$ , a teplotného faktora  $e^{-B \sin^2 \Theta / \lambda^2}$ . Pre skupinu reflexií bude pomer priemerných intenzít  $\overline{I'_{hkl}}$  a  $\overline{I_{hkl}}$  rovný súčinu týchto dvoch faktorov:

$$\frac{I'_{(hkl)}}{\overline{I_{(hkl)}}} = C e^{-B \sin^2 \Theta / \lambda^2}. \quad (27)$$

Zlogaritmovaním rovnice (27) a dosadením vzťahu (26) dostaneme výraz:

$$\log \sum_{\alpha} f_{\alpha}^2 / \overline{I_{hkl}} = B (\sin^2 \Theta / \lambda^2) \log e + \log 1/C. \quad (28)$$

Po označení

$$\log \sum_{\alpha} f_{\alpha}^2 / \overline{I_{hkl}} = y; \quad B \log e / \lambda^2 = 0,4343 B / \lambda^2 = b; \quad \sin^2 \Theta = x; \quad \log 1/C = a$$

nadobudne rovnica (28) tvar:

$$y = a + bx. \quad (29)$$

Výraz (29) predstavuje rovnicu priamky. Z jej smernice sa dá určiť konštantu  $B$  a z jej úseku na osi  $y$  prevodná konštantu  $C$ .

Prakticky postupujeme tým spôsobom, že si reflexie rozdelíme do vhodných oborov  $\sin^2 \Theta$ . Obory  $\sin^2 \Theta$  volíme napr. pri použití  $Cu_{K\alpha}$ -žiarenia 0—0,2; 0,2—0,4; ...; 0,8—1,0. Pre každú reflexiu si vypočítame  $\sin^2 \Theta$  a zaradíme ju do príslušného oboru. Do prvého oboru dostanú sa všetky reflexie, ktorých zodpovedajúca hodnota  $\sin^2 \Theta$  je menšia ako 0,2, do druhého oboru sa dostanú reflexie, ktorých  $\sin^2 \Theta$  je v obore 0,2—0,4 atď. Vypočítame si potom priemernú intenzitu  $I'_{hkl}$  každého oboru a zistíme si súčet druhých mocnín atómových faktorov  $\sum_{\alpha} f_{\alpha}^2$  všetkých atómov v elementárnej bunke pre stred príslušného oboru. Napr.

stred prvého oboru je pri  $\sin^2 \Theta = 0,1$ . Spočítame si hodnotu  $\sin \Theta / \lambda = \sqrt{0,1} / \lambda$  ( $\lambda$  = vlnová dĺžka použitého žiarenia) a vyhladáme pre ňu príslušné hodnoty atómových faktorov.

Pre každý obor určíme hodnotu  $\log \sum_{\alpha} f_{\alpha}^2 / \overline{I_{hkl}}$ . Ak na os  $x$  nanášame hodnoty  $\sin^2 \Theta$ ,

hodnoty  $\log \sum_{\alpha} f_{\alpha}^2 / \overline{I_{hkl}}$  vynesieme na poradnice v bodoch  $x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ .

Dostaneme päť bodov, ktoré ležia približne na priamke. Týmito bodmi preložíme priamku. Zo sl. 1bnu priamky určíme  $B$  a z úseku na osi  $y$  prevodnú konštantu  $C$ , ktorou musíme vdeliť všetky hodnoty  $I'_{hkl}$ .

Ako uvidíme v ďalšom, pri normálnej Fourierovej a Pattersonovej syntéze prichádza do úvahy obyčajne iba jediná zóna reflexií, napr.  $hkl0$ . Ak dva atómy padnú v projekcii blízko seba alebo z dôvodov symetrie na seba, treba o nich uvažovať ako o jednom atóme s atómovým faktorom, rovným súčtu oboch atómových faktorov. Pretože sa vo všeobecnosti takéto prekryvanie nedá predpovedať, vznikne chyba vedúca k zníženiu hodnoty  $\frac{1}{C}$ .

Priebeh teplotného faktora  $e^{-B \sin^2 \Theta / \lambda^2}$  v závislosti od  $\sin \Theta / \lambda$  pre hodnoty  $B$ , meniace sa v intervale od 0 do 2,0 je tabelovaný v *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen II*, 574.

### Štruktúrna analýza

V úvodnej časti sa poukázalo na to, že rozptyl röntgenového žiarenia spôsobujú elektróny. Charakter rozptylu bude teda úzko súvisieť s rozdelením elektrónovej hustoty v rozptyľujúcej látke a z difrakčných údajov bude možné vytvoriť si predstavu o tomto rozdelení. Určením rozdelenia elektrónovej hustoty v objeme rozptyľujúcej látky v podstate určíme štruktúru látky, pretože miesta maximálnej elektrónovej hustoty sú totožné s polohami ťažísk atómov (stredov atómov). Experimentálne sa zisťujú pri danej orientácii kryštálu jednak smery difraktovaných zväzkov vzhľadom na primárny zväzok (smer dopadajúceho žiarenia), jednak intenzity difraktovaných zväzkov. Z orientácie difraktovaných zväzkov sa dajú určiť tvar a rozmery elementárnej bunky a vykonať indexovanie. Pri indexovaní zisťujeme systém rovnobežných atómových rovín, na ktorých vznikol „reflexiou“ dopadajúceho primárneho žiarenia difraktovaný zväzok, a príslušné indexy systému rovín  $h, k, l$  pripíšeme difraktovanému zväzku. Zo systematického vynechávania určitého typu reflexií  $h, k, l$  vyplynú prvky symetrie kryštálovej mriežky, spojené s transláciou, takže už samo indexovanie môže viesť často k jednoznačnému určeniu priestorovej grupy, ku ktorej sa radí kryštál symetriou svojej mriežky. Obmedzený rozsah referátu nedovoľuje podrobnejšie rozobrať experimentálne metódy pre zisťovanie polôh a intenzít difraktovaných zväzkov ani techniku indexovania [7]. Význam merania intenzít difraktovaných zväzkov pre štruktúrnú analýzu vyplynie z ďalších úvah.

Atómy v kryštále sú usporiadané pravidelným spôsobom. V dôsledku pravidelného usporiadania je i rozdelenie elektrónovej hustoty v objeme kryštálu periodické. Je zrejmé, že na určenie štruktúry kryštálu stačí určiť rozdelenie elektrónovej hustoty v objeme elementárnej bunky.

Ako každá periodická funkcia dá sa i rozdelenie elektrónovej hustoty  $\varrho(x, y, z)$  vyjadriť vhodným Fourierovým radom. Fourierov rad pre rozvoj elektrónovej hustoty v objeme elementárnej bunky má tvar:

$$\varrho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{\substack{h \\ -\infty}}^{+\infty} \sum_{\substack{k \\ -\infty}}^{+\infty} \sum_{\substack{l \\ -\infty}}^{+\infty} F_{(hkl)} e^{-2\pi i \left( h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c} \right)}, \quad (30)$$

kde  $\varrho(x, y, z)$  znamená elektrónovú hustotu v bode  $x, y, z$ ,  $V$  je objem elementárnej bunky,  $F_{hkl}$  je štruktúrny faktor reflexie  $h, k, l$  (vo všeobecnosti je komplexným číslom),  $x, y, z$  sú súradnice vyjadrené v Å bodu elementárnej bunky, v ktorom zisťujeme elektrónovú hustotu vzhľadom na počiatok (ako počiatok elementárnej bunky je konvenčne zvolený jej ľavý horný roh),  $a, b, c$  sú základné translácie kryštálovej mriežky v Å,  $h, k, l$  sú celé čísla a znamenajú indexy difraktovaných zväzkov. Sumácia sa vzťahuje na hodnoty  $h, k, l$  od  $-\infty$  do  $+\infty$ . Výrazy  $\frac{x}{a}, \frac{y}{b}, \frac{z}{c}$  predstavujú frakčné súradnice bodu elementárnej bunky, vyjadrené ako podiely hrán elementárnej bunky. Po označení  $\frac{x}{a} = u, \frac{y}{b} = v, \frac{z}{c} = w$  nadobudne výraz (30) tvar:

$$\varrho(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_{\substack{h \\ -\infty}}^{+\infty} \sum_{\substack{k \\ -\infty}}^{+\infty} \sum_{\substack{l \\ -\infty}}^{+\infty} F_{(hkl)} e^{-2\pi i(hu + kv + lw)}. \quad (31)$$

Hodnoty  $u, v, w$  sa pohybujú v intervale od 0 do 1.

Koeficienty Fourierovho radu majú tvar  $F_{(hkl)}/V$ . Každý možnej reflexii od kryštálu zodpovedá teda jeden člen Fourierovho radu. Za predpokladu, že platí Friedelov zákon (vo veľkej väčšine prípadov platí), každý člen Fourierovho radu je tvorený dvojicou výrazov:

$$F_{(hkl)} e^{-2\pi i(hu + kv + lw)} + F_{(\bar{h}\bar{k}\bar{l})} e^{2\pi i(hu + kv + lw)} \quad (32)$$

Štruktúrny faktor  $F_{(hkl)}$  je vo všeobecnosti komplexné číslo. Znamená to, že pri rozptyle röntgenového žiarenia sa mení fáza rozptýleného žiarenia v závislosti od rozmiestenia atómov, resp. od rozdelenia elektrónovej hustoty v objeme elementárnej bunky.

Komplexný štruktúrny faktor  $F_{(hkl)}$  sa dá vyjadriť ako súčin absolútnej hodnoty (modulu) štruktúrneho faktora  $|F_{(hkl)}|$  a exponenciálneho výrazu  $e^{i\delta}$ , ktorý zahŕňa fázový štruktúrneho faktora. Výrazy  $F_{(hkl)}$  a  $F_{(\bar{h}\bar{k}\bar{l})}$  dajú sa preto písať:

$$F_{(hkl)} = |F_{(hkl)}| e^{i\delta}, \quad F_{(\bar{h}\bar{k}\bar{l})} = |F_{(hkl)}| e^{-i\delta}, \quad (33)$$

čo je ekvivalentné predpokladu, že  $F_{(hkl)}$  a  $F_{(\bar{h}\bar{k}\bar{l})}$  sú konjugované komplexné veličiny.

Dvojica výrazov (32), ktorou je tvorený každý člen Fourierovho radu, redukuje sa po dosadení výrazu (33) do (32) s ohľadom na (13) na tvar:

$$2 |F_{(hkl)}| \cos [2\pi(hu + kv + lw) - \delta_{(hkl)}]. \quad (34)$$

Výraz pre Fourierov rozvoj elektrónovej hustoty za predpokladu, že platí Friedelov zákon, nadobudne potom tvar:

$$\varrho(u, v, w) = \frac{|F_{(000)}|}{V} + \frac{2}{V} \sum_{hkl} |F_{(hkl)}| \cos [2\pi(hu + kv + lw) - \delta_{(hkl)}]. \quad (35)$$

$|F_{(000)}|$  je nulový člen Fourierovho radu (rovná sa celkovému počtu elektrónov v elementárnej bunke). Sumácia  $\sum_{hkl}$  sa týka všetkých rádov spektier, pričom sa pozitívne a negatívne rády nerozlišujú.

Je dôležité si uvedomiť, že meraním intenzít zistíme len absolútne hodnoty (moduly) štruktúrnych faktorov, ako to vyplýva zo vzťahu (11), kým fázy zostanú neurčené. Základným problémom štruktúrnej analýzy je práve určenie fáz štruktúrnych faktorov. Prítomnosť stredy symetrie v počiatku elementárnej bunky problém určovania fáz značne zjednodušuje. V prípade, že počiatok elementárnej bunky je zhodný so stredom symetrie, rozdelenie elektrónovej hustoty je symetrické okolo počiatku, čo sa dá vyjadriť podmienkou:

$$\varrho(x, y, z) = \varrho(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}). \quad (36)$$

Vzťah (34) sa dá rozpísať podľa základných trigonometrických poučiek na tvar:

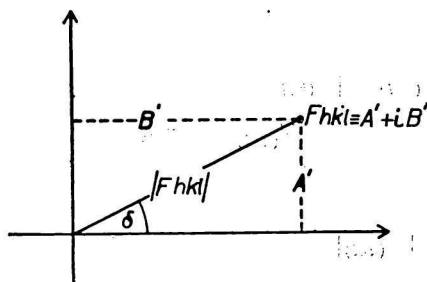
$$2 |F_{(hkl)}| [\cos 2\pi(hu + kv + lw) \cos \delta + \sin 2\pi(hu + kv + lw) \sin \delta]. \quad (37)$$

Podmienka (36) bude splnená iba v prípade, že  $\sin \delta = 0$ , t. j. keď  $\delta = 0$  alebo  $\pi$ . Výraz (35) sa potom redukuje na tvar:

$$\varrho(x, y, z) = \frac{|F_{(000)}|}{V} + \frac{2}{V} \sum_{hkl} \pm |F_{(hkl)}| \cos 2\pi \left( h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c} \right). \quad (38)$$

Určovanie fáz v prípade centrosymetrických kryštálov so stredom symetrie v počiatku zjednodušuje sa na určovanie znamienok. Štruktúrny faktor, ktorý predstavuje koeficient Fourierovho rozvoja, je potom číslo reálne [vyplýva to aj zo vzťahov (14), (15), (16), (23a) a (23b)] a má znamienko + alebo —.

Ak kryštál nemá stred symetrie, štruktúrny faktor je výraz komplexný a jeho hodnota je určená výrazom (12), resp. (14), (15), (16), (33). Štruktúrny faktor ako komplexný výraz sa dá geometricky znázorniť v Gaussovej číselnej rovine. Je určený bodom o súradniciach  $A'$  a  $B'$  [hodnoty  $A'$  a  $B'$  sú dané vzťahmi (15) a (16)], pričom sa hodnota  $A'$  vynesie na reálnu os a hodnota  $B'$  na os imaginárnu. Vzdialenosť bodu  $F_{(hkl)}$  od počiatku je absolútna hodnota štruktúrneho faktora  $|F_{(hkl)}|$ .



Obr. 2.

Z konštrukcie obr. 2 vidieť, že  $F_{(hkl)}$  a  $F_{(\bar{h}, \bar{k}, \bar{l})}$  sa znázornia bodmi symetricky ležiacimi vzhľadom na reálnu os a že  $|F_{(hkl)}| = |F_{(\bar{h}, \bar{k}, \bar{l})}|$ .  $\delta$  je uhol, ktorý zvierajú sprievodič bodu  $F_{(hkl)}$  s reálnou osou, a predstavuje „fázu“ štruktúrneho faktora. Z obr. 2 je zrejmé, že

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{B'}{A'}. \quad (39)$$

Porovnaním vzťahov (19) a (39) vyplývajú vzťahy:

$$\cos \delta_{(hkl)} = \frac{A'}{|F_{(hkl)}|}, \quad (40a)$$

$$\sin \delta_{(hkl)} = \frac{B'}{|F_{(hkl)}|}. \quad (40b)$$

Hodnoty  $A'$ , resp.  $B'$  sa vypočítajú z predpokladaného rozmiestenia atómov v elementárnej bunke, kým  $|F_{(hkl)}|$  sú experimentálne zmerané hodnoty. Pretože pri výpočte  $A'$ , resp.  $B'$  daných vzťahmi (15) a (16) musia sa použiť teoreticky určené atómové faktory  $f$ , ktoré, ako už bola o tom zmienka, neprihliadajú k anizotrópnym teplotným kmitom atómov, vnesie sa tým do výpočtů fáz určitá chyba.

Znamienka, resp. fázy štruktúrnych faktorov sa počítajú systematicky a existujú rozličné prístroje a pomocné tabuľky, ktorými sa početné práce zrýchľujú a zjednodušujú.

Ako príklad výpočtu jednotlivého štruktúrneho faktora je uvedený výpočet  $F_{(490)}$  pri metavanadičnane amónnom ( $h = 4, k = 9, l = 0$ ). Kryštálová mriežka  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  má stred symetrie. Vyhovujúca priestorová grupa je  $Pbcm$ . Elementárna bunka mriežky

obsahuje 4 molekuly. Geometrický štruktúrny faktor pre priestorovú grupu  $Pbcm$  je daný vzťahom (*Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen* I, 134):

$$\begin{aligned} A &= 8 \cos 2\pi(hx + k/4) \cos 2\pi(ky - (k + l)/4) \cos 2\pi(lz + l/4), \\ B &= 0. \end{aligned} \quad (41)$$

Polohy atómov v elementárnej bunke sú určené frakčnými súradnicami [8]:

4	$V: \pm \left(x, y, \frac{1}{4}\right); \left(x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}\right)$	$x_V = 0,465$
		$y_V = 0,174$
4	$O_1: \pm \left(x, \frac{1}{4}, 0\right); \left(x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}\right)$	$x_{O_1} = 0,578$
4	$O_2: \pm \left(x, y, \frac{1}{4}\right); \pm \left(x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}\right)$	$x_{O_2} = 0,128$
		$y_{O_2} = 0,171$
4	$O_3: \pm \left(x, y, \frac{1}{4}\right); \pm \left(x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}\right)$	$x_{O_3} = 0,585$
		$y_{O_3} = 0,045$
4	$NH_4: \pm \left(x, y, \frac{1}{4}\right); \pm \left(x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}\right)$	$x_{NH_4} = 0,936$
		$y_{NH_4} = 0,412$

Podľa vzťahov (14), (15), (16) a (41) je molekulový štruktúrny faktor reflexie:

$$F_{(490)} = \sum_j f_j \cos 2\pi(4x_j + 9/4) \cos 2\pi(9y_j - 9/4).$$

Difrakčný uhol  $\Theta_{(490)} = 58,8^\circ$ ,  $\frac{1}{d_{(490)}} = 1,109$ . Príslušné hodnoty atómových faktorov sú  $f_V = 8,55$ ;  $f_O = 1,90$ ;  $f_{NH_4} = 1,80$ .

$$\begin{aligned} F_{(490)} &= 8,55 \cos 2\pi(4 \cdot 0,465 + 9/4) \cos (9 \cdot 0,174 - 9/4) \\ &+ 1,90 \cos 2\pi(4 \cdot 0,578 + 9/4) \cos (9 \cdot 0,250 - 9/4) \\ &+ 1,90 \cos 2\pi(4 \cdot 0,128 + 9/4) \cos (9 \cdot 0,171 - 9/4) \\ &+ 1,90 \cos 2\pi(4 \cdot 0,585 + 9/4) \cos (9 \cdot 0,045 - 9/4) \\ &+ 1,80 \cos 2\pi(4 \cdot 0,936 + 9/4) \cos (9 \cdot 0,412 - 9/4). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_{(490)} &= 8,55 \cos 2\pi(+ 4,110) \cos 2\pi(- 0,684) \\ &+ 1,90 \cos 2\pi(+ 4,562) \cos 2\pi(0) \\ &+ 1,90 \cos 2\pi(+ 2,762) \cos 2\pi(- 0,711) \\ &+ 1,90 \cos 2\pi(+ 4,590) \cos 2\pi(- 1,845) \\ &+ 1,80 \cos 2\pi(+ 5,994) \cos 2\pi(+ 1,458). \end{aligned}$$

Hodnoty  $\cos 2\pi_x$  a  $\sin 2\pi_x$  sú tabelované v *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen* II, 546—550, kde príslušné hodnoty kosínusov vyhladáme ako funkcie X. Po dosadení dostaneme:

$$\begin{aligned} F_{(490)} &= 8,55 (+ 0,7705) (- 0,4029) + 1,90 (- 0,9251) \cdot 0 + \\ &+ 1,90 (+ 0,0753) (- 0,2426) + 1,90 (- 0,8443) (+ 0,5621) + \\ &+ 1,80 (+ 0,9993) (- 0,9654) \\ &= - 2,65 - 1,76 - 0,03 - 0,90 - 1,74 \\ &= - 7,08. \end{aligned}$$

Nameraná hodnota  $|F_{(490)}|$  bola 8,1. Ako koeficient pre Fourierov rozvoj použijeme hodnotu 8,1 so záporným znamienkom.

Fourierova analýza sa v tvare (35) používa obyčajne až pri konečnom spresňovaní polôh atómov. Predstavuje značné množstvo práce po stránke experimentálnej aj výpočtovej. Pre predbežné určenie polôh atómov urobí sa rozvoj elektrónovej hustoty v nejakej rovine alebo priamke elementárnej bunky. Napr. Fourierov rad pre rozvoj elektrónovej hustoty v rovine  $z = z_1$  (rovina rovnobežná s osovou rovinou  $ab$  vo vzdialenosti  $z_1$ ) má tvar:

$$\varrho(x, y, z_1) = \frac{|F_{(000)}|}{V} + \frac{2}{V} \sum_{hkl} |F_{(hkl)}| \cos \left[ 2\pi \left( h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z_1}{c} \right) - \delta_{(hkl)} \right]. \quad (42)$$

Fourierov rad pre rozvoj elektrónovej hustoty pozdĺž priamky, napr. pozdĺž hrany  $a$  elementárnej bunky má tvar:

$$\varrho(x, 0, 0) = \frac{|F_{(000)}|}{V} + \frac{2}{V} \sum_{hkl} |F_{(hkl)}| \cos \left[ 2\pi h \frac{x}{a} - \delta_{(hkl)} \right]. \quad (43)$$

V prípade centrosymetrických kryštálov so stredom symetrie v počiatku elementárnej bunky redukuje sa určovanie fáz na určovanie znamienok.

Oveľa častejšie sa namiesto „objemovej“ elektrónovej hustoty  $\varrho$  zisťuje tzv. „plošná“ elektrónová hustota  $\sigma$ . Je to „priemet“ elektrónovej hustoty elementárnej bunky na niektorú významnú plochu v bunke, najčastejšie na osovú rovinu. Ak sa taká „projekcia“ urobí na niekoľko rovín, získa sa dostatok informácií o rozmiestení atómov v elementárnej bunke. Celková práca, ktorá je potrebná na výpočet niekoľkých projekcií, je značne menšia ako urobenie trojrozmerovej analýzy. Nevýhodou zisťovania plošnej elektrónovej hustoty  $\sigma$  je, že za prítomnosti väčšieho počtu atómov v elementárnej bunke, najmä keď sú rozmery elementárnej bunky väčšie, môže nastať prekryvanie atómov a určenie ich polohy sa stáva obťažným.

Rozoberieme si prípad „projekcie“ elektrónovej hustoty na osovú rovinu  $ab$  pozdĺž osi  $c$ . Rozdelenie „plošnej“ elektrónovej hustoty sa dá vyjadriť Fourierovým radom tohto tvaru:

$$\sigma(x, y) = \frac{|F_{(000)}|}{V} + \frac{2}{A} \sum_{hk} |F_{(hk0)}| \cos \left[ 2\pi \left( h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} \right) - \delta_{(hk0)} \right]. \quad (44)$$

Ak projekcia má stred symetrie, tvorený počiatkom súradníc  $x, y$  v projekcii, Fourierov rad pre rozdelenie plošnej elektrónovej hustoty nadobudne tvar:

$$\sigma(x, y) = \frac{|F_{(000)}|}{V} + \frac{2}{A} \sum_{hk} \pm |F_{(hk0)}| \cos 2\pi \left( h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} \right). \quad (45)$$

$A$  vo vzorci (44) a (45) je plocha projekčnej roviny  $ab$ .

Na určenie rozdelenia plošnej elektrónovej hustoty treba poznať iba štruktúrne faktory  $F_{(hk0)}$ , zodpovedajúce „reflexiám“ od rovín zóny  $[001]$ .

Projekcia sa prirodzene nemusí vykonať pozdĺž hlavnej kryštalografickej osi. Projekčnou osou môže byť os ľubovoľnej inej zóny  $[u, v, w]$ . Indexy reflexií, ktoré zodpovedajú rovinám tejto zóny, vyhovujú vzťahu:

$$hu + kv + lw = 0. \quad (46)$$

Rovnica (44) dá sa rozpisat podľa známych trigonometrických poučiek a upraviť do tvaru, vhodného pre sumáciu:

$$\begin{aligned} \sigma_{(u, v)} = & \frac{|F_{(OOO)}|}{V} + \frac{2}{A} \sum_1^H \{ |F_{(hOO)}| \cos \delta_{(hOO)} \cosh u + |F_{(hOO)}| \sin \delta_{(hOO)} \sinh u \} \\ & + \frac{2}{A} \sum_1^K \{ |F_{(OkO)}| \cos \delta_{(OkO)} \cos kv + |F_{(OkO)}| \sin \delta_{(OkO)} \sin kv \} \\ & + \frac{2}{A} \sum_1^H \sum_1^K \{ [|F_{(hkO)}| \cos \delta_{(hkO)} + |F_{(h\bar{k}O)}| \cos \delta_{(h\bar{k}O)}] \cosh u \cos kv \\ & + [|F_{(hkO)}| \sin \delta_{(hkO)} + |F_{(h\bar{k}O)}| \sin \delta_{(h\bar{k}O)}] \sinh u \cos kv \} \\ & + \frac{2}{A} \sum_1^H \sum_1^K \{ [|F_{(hkO)}| \sin \delta_{(hkO)} - |F_{(h\bar{k}O)}| \sin \delta_{(h\bar{k}O)}] \cosh u \sin kv \\ & - [|F_{(hkO)}| \cos \delta_{(hkO)} - |F_{(h\bar{k}O)}| \cos \delta_{(h\bar{k}O)}] \sinh u \sin kv \}. \end{aligned} \quad (47)$$

$H$  a  $K$  znamenajú maximálne hodnoty reflexií  $h$  a  $k$ , zaznamenaných na snímku, ktorých intenzita bola zmeraná.

Najvýhodnejšie je pri Fourierovom rozvoji „plošnej“ elektrónovej hustoty vypočítat najprv podľa vzťahov (40a), (40b), hodnoty výrazov  $\sin \delta_{(hkO)}$ ,  $\sin \delta_{(h\bar{k}O)}$ ,  $\cos \delta_{(hkO)}$ ,  $\cos \delta_{(h\bar{k}O)}$  (včítane výrazov, pre ktoré  $h$ , resp.  $k$  sú nulové) pre všetky reflexie typu  $hkO$ , zaznamenané na filme. Tieto výrazy použijeme spolu s hodnotami pozorovaných štruktúrnych faktorov na utvorenie súčtov:

$$\begin{aligned} & |F_{(hkO)}| \cos \delta_{(hkO)} + |F_{(h\bar{k}O)}| \cos \delta_{(h\bar{k}O)}; & |F_{(hkO)}| \sin \delta_{(hkO)} + |F_{(h\bar{k}O)}| \sin \delta_{(h\bar{k}O)}, \\ & |F_{(hkO)}| \cos \delta_{(hkO)} - |F_{(h\bar{k}O)}| \cos \delta_{(h\bar{k}O)}; & |F_{(hkO)}| \sin \delta_{(hkO)} - |F_{(h\bar{k}O)}| \sin \delta_{(h\bar{k}O)}. \end{aligned} \quad (48)$$

Tieto súčty sa použijú ako koeficienty Fourierovho rozvoja „plošnej“ elektrónovej hustoty.

V prípade, že projekcia má v počiatku stred symetrie (projekcia môže mať stred symetrie niekedy aj v tom prípade, ak sama štruktúra kryštálu stred symetrie nemá),  $\delta_{(hkO)} = 0$  alebo  $\pi$ ,  $F_{(hkO)}$  je reálne,  $|F_{(hkO)}| \cos \delta_{(hkO)} = F_{(hkO)}$  a  $|F_{(hkO)}| \sin \delta_{(hkO)} = 0$ . Výraz pre rozdelenie „plošnej“ elektrónovej hustoty v projekčnej rovine  $ab$  zjednodušuje sa na tvar:

$$\begin{aligned} \sigma_{(u, v)} = & \frac{|F_{(OOO)}|}{A} + \frac{2}{A} \sum_1^H F_{(hOO)} \cosh u + \frac{2}{A} \sum_1^K F_{(OkO)} \cos kv + \\ & + \frac{2}{A} \sum_1^H \sum_1^K \{ F_{(hkO)} + F_{(h\bar{k}O)} \} \cosh u \cos kv - \\ & - \frac{2}{A} \sum_1^H \sum_1^K \{ F_{(hkO)} - F_{(h\bar{k}O)} \} \sinh u \sin kv. \end{aligned} \quad (49)$$

„Projekcia“ môže mať ešte iné prvky symetrie, v dôsledku ktorých existujú vzťahy medzi štruktúrnymi faktormi, ktoré vedú k zjednodušeniu sumácií (47) a (49). Výrazy pre rozvoj objemovej a plošnej elektrónovej hustoty, upravené s ohľadom na prvky symetrie jednotlivých trojzmerových a dvojzmerových priestorových grúp, sú tabelované v *International Tables for X-Ray Crystallography* I, 367—525, 1952.

Výpočet elektrónovej hustoty vykoná sa pre jednotlivé body „projekčnej“ roviny (v prípade trojrozsmerovej Fourierovej analýzy pre jednotlivé body elementárnej bunky), ktoré sa volia dostatočne blízko pri sebe, aby vznikol približne spojité obraz o rozdelení elektrónovej hustoty. Vzájomná vzdialenosť bodov v smere hrán elementárnej bunky volí sa najčastejšie 1/60 alebo 1/120 dĺžky hrany elementárnej bunky. V prípade projekcie elektrónovej hustoty do roviny  $ab$  sumácia sa môže vykonať cez všetky hodnoty  $h$  pre každé  $k$  a konečná sumácia sa vykoná s ohľadom na  $k$ ; môže sa voliť aj taký postup, že konečná sumácia sa vykoná s ohľadom na  $h$ .

Lipson a Beavers značne zjednodušili celú prácu pri sumácii zhotovením systému kartičiek, na ktorých sú vypočítané hodnoty  $A \sin hu$  a  $A \cos hu$  ( $u = 2\pi x/a$ ). Hodnoty  $u$  v týchto výrazoch menia sa od 0 do  $90^\circ$  v intervaloch po  $3^\circ$ , resp. po  $6^\circ$ . Na každej kartičke je teda 31, resp. 16 po sebe nasledujúcich hodnôt pre  $u$ . Hodnoty  $u$  vyššie ako  $90^\circ$  nie je potrebné uvádzať na kartičkách, pretože po  $90^\circ$  sa kosínusová, resp. sínusová funkcia symetricky alebo antisymetricky opakuje podľa známych pravidiel. Napr. výraz  $A \cos hu$  je symetrický okolo  $u = 90^\circ$ , ak je  $h$  párne číslo, a antisymetrický, ak je  $h$  nepárne. Hodnoty argumentu  $h$  sa menia od 0 do 30 pri kosínusoch a od 1 do 30 pri sínusoch. Pre každú hodnotu argumentu  $h$  sú vypočítané kartičky s amplitúdami  $A$ , meniacimi sa od 1000 do 1000. Jednotlivé kartičky majú takýto vzhľad:

20 CE 4	20	18	13	6	$\bar{2}$	$\bar{10}$	$\bar{16}$	$\bar{20}$	$\bar{20}$	$\bar{16}$	$\bar{10}$	$\bar{2}$	6	13	18	20	(18)
$\bar{29}$ SE 2	0	$\bar{6}$	$\bar{12}$	$\bar{17}$	$\bar{22}$	$\bar{25}$	$\bar{28}$	$\bar{29}$	$\bar{29}$	$\bar{28}$	$\bar{25}$	$\bar{22}$	$\bar{17}$	$\bar{12}$	$\bar{6}$	0	(278)

Na prvej kartičke je rozvinutý výraz  $20\cos 4u$  ( $h = 4$ ;  $A = 20$ ) a na druhej výraz  $\bar{29} \sin 2u$  ( $h = 2$ ,  $A = -29$ ) pre  $u$  meniace sa v intervaloch po  $6^\circ$ . Kartičky sú usporiadané systematicky podľa meniacich sa argumentov a amplitúd, takže kartička s hľadanou hodnotou  $A$  a  $h$  dá sa veľmi rýchlo nájsť. Ak sa napr. robí sumácia  $\sum_h A(h) \sin hu$ , vyhľadajú sa kartičky s danými hodnotami  $h$  a  $A(h)$ , kartičky sa usporiadajú pod seba, aby si vertikálne stĺpce presne zodpovedali a jednotlivé stĺpce sa sčítajú. Dostane sa takto 16 hodnôt sumácie  $\sum_h A(h) \sin hu$  pre  $u$ , meniace sa po  $6^\circ$ .

Obyčajne nie je potrebné počítať rozdelenie elektrónovej hustoty na celej projekčnej rovine, ale z dôvodov symetrie stačí počítať iba časť projekcie (tzv. nezávislú časť).

Fourierova analýza poskytne hodnoty elektrónových hustôt v bodoch, ktoré sú rozdelené pravidelne a pomerne blízko pri sebe po celej ploche „projekcie“. Spojením miest o rovnakej elektrónovej hustote vznikne sled „vrstevníc“, ktoré sa koncentrujú okolo polôh stredov atómov. Takýto diagram podobá sa vrstevnicovej mape, ktorá znázorňuje kraj s pohorím, kde jednotlivé kopce predstavujú polohy atómov. Čím bude mať atóm vyššie atómové číslo, tým väčšia bude elektrónová hustota v polohe atómu a tým väčší počet vrstevníc bude sa koncentrovať v okolí stredy atómu. Ak padnú v projekcii dva atómy nad seba, elektrónové hustoty v ich okolí sa sčítajú a budú sa javiť ako jediný atóm s vyššou elektrónovou hustotou. Práve okolnosť, že pri väčšom počte atómov a pri väčších rozmeroch elementárnej bunky nastáva často prekrývanie atómov v projekcii, bráni ich presnému umiesteniu. V tom prípade rozhodne o presnom umiestení atómov trojrozsmerová Fourierova analýza. Prekrývaníu atómov možno sa



vyhnúť aj tak, že sa neprojektuje na projekčnú rovinu elektrónová hustota celej elementárnej bunky, ale iba jej časť.

Znamienka a fázy štruktúrnych faktorov počítajú sa z predpokladaných polôh atómov, ktoré sa obyčajne presne nezhodujú so správnymi polohami atómov. V dôsledku toho môžu byť pri centrosymetrických kryštáloch niektoré znamienka slabých, prípadne stredných reflexií nesprávne vypočítané. Dôležité je, aby znamienka všetkých silných reflexií a väčšina znamienok stredných reflexií bola správna. Fourierova analýza určí nám potom nové polohy atómov, ktoré sú posunuté *blížšie* k správnym polohám. Ak vypočítame znamienka štruktúrnych faktorov z nových polôh atómov, niektoré z nesprávnych znamienok sa nám „opravia“ a nová Fourierova analýza nám už obyčajne určí polohy atómov, z ktorých sa vypočítajú správne znamienka reflexií. Fourierova analýza pri necentrosymetrických projekciách vedie omnoho pomalšie ku konečným správnym polohám a počítanie fáz štruktúrnych faktorov treba viackrát opakovať. Za konečnú možno považovať projekciu, ktorá ukáže zreteľne maximá v blízkosti predpokladaných polôh atómov a ktorá nevedie k podstatnejšej zmene fáz ani pri jednom zo štruktúrnych faktorov. Metódu na určenie presných polôh maxim v projekcii elektrónovej hustoty vypracoval Booth [9].

Objektívnou kontrolou správnosti predpokladanej štruktúry je zhoda pozorovaných a vypočítaných štruktúrnych faktorov. V dôsledku anizotropných teplotných kmitov sa úplná zhoda nedá dosiahnuť. Ak sú stredné odchýlky vypočítaných štruktúrnych faktorov od pozorovaných 20—30% a odchýlky 200—300% nepresahujú 5—10%, môže sa štruktúra považovať za správnú.

Vykonaním projekcií elektrónových hustôt na niekoľko rovín získa sa obyčajne dostatok informácií, aby sa dali vypočítať fázy, resp. znamienka štruktúrnych faktorov všetkých reflexií v pozorovanom obore a aby sa dala vypočítať trojrozmerová Fourierova analýza na spresnenie polôh atómov v elementárnej bunke. Postup pri výpočte trojrozmerovej Fourierovej analýzy je uvedený v [10].

Fourierova analýza je objektívnym preverením predpokladanej štruktúry. Umožňuje určiť chybu ľubovoľnej súradnice každého atómu elementárnej bunky.

Na určenie predpokladanej štruktúry používali sa spočiatku geometrické predstavy o usporiadaní atómov v elementárnej bunke s ohľadom na symetriu kryštálovej mriežky a hľadalo sa také rozmiestenie atómov, ktoré dávalo optimálnu zhodu vypočítaných a pozorovaných štruktúrnych faktorov. Táto zdĺhavá a neobjektívna metóda sa postupne nahradzovala fyzikálnymi metódami, ktoré vychádzali pri určovaní fáz, resp. znamienok štruktúrnych faktorov priamo z experimentálnych údajov.

Patterson vypracoval r. 1934 metódu [11], ktorá dáva informácie o veľkostiach a smeroch medziatómových vektorov v kryštálovej mriežke. Patterson použil na určenie medziatómových vektorov Fourierov rad, ktorého koeficienty sú  $|F_{(hkl)}|^2$ . Pattersonova funkcia má tvar:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_{\substack{h \\ -\infty}}^{+\infty} \sum_{\substack{k \\ -\infty}}^{\infty} \sum_l |F_{(hkl)}|^2 \cos 2\pi \left( h \frac{u}{a} + k \frac{v}{b} + l \frac{w}{c} \right), \quad (50)$$

kde  $u, v, w$  sú súradnice Pattersonovho priestoru. Pattersonova funkcia má tvar Fourierovho radu pre rozdelenie elektrónovej hustoty v elementárnej bunke centrosymetrických kryštálov so stredom symetrie v počiatku (38), s tým rozdielom, že koeficienty Patterso-

novho radu sú všetky kladné a úmerné intenzitám. K Pattersonovej analýze nie je teda potrebné poznať fázy, resp. znamienka štruktúrnych faktorov a vychádza sa priamo z experimentálnych údajov.

Pattersonova funkcia je periodická: Periódy identity sa rovnajú základným periódam mriežky. Vektory, spojujúce v pôvodnej mriežke dva body o súradniciach  $x, y, z$  a  $x + u, y + v, z + w$  s elektrónovými hustotami  $\varrho(x, y, z)$  a  $\varrho(x + u, y + v, z + w)$  v príslušných bodoch sú pri Pattersonovej analýze vynášané od počiatku a v koncových bodoch vektorov vystúpia hodnoty, úmerné súčinom elektrónových hustôt príslušných bodov. Hlavné maximá vystúpia v Pattersonovej analýze vždy, keď vektory, vynášané od počiatku, sú rovné základným transláciám mriežky. Hlavné maximum v počiatku zodpovedá prípadu, keď všetky medziatómové vektory sú nulové (vzdialenosti atómov medzi sebou samými). Pri Pattersonovej analýze dostaneme teda v počiatku a v rohoch elementárnej bunky silné maximá. Vedľajšie maximá v Pattersonovej analýze zodpovedajú vektorom, vynášaným od počiatku, ktoré predstavujú medziatómové vektory v pôvodnej mriežke, pretože len vtedy majú súčiny  $\varrho(x, y, z) \cdot \varrho(x + u, y + v, z + w)$  elektrónových hustôt príslušných bodov dostatočne veľkú hodnotu. Ak obsahuje elementárna bunka  $N$  atómov, poskytne Pattersonov rad  $N^2$  maxim, z ktorých  $N$  maxim, zodpovedajúcich nulovým medziatómovým vektorom (tzv. triviálnych), bude tvoriť veľké počiatkové maximum. Je zrejme, že pri väčšom počte atómov stáva sa Pattersonova funkcia neprehľadnou. Ak napr. elementárna bunka obsahuje 20 atómov, rad  $F^2$  pozostáva z 380 netriviálnych maxim. Výhodné je, keď elementárna bunka obsahuje v obecnej polohe „ťažký“ atóm, ktorého atómové číslo je značne väčšie ako atómové čísla ostatných atómov. Maximá, zodpovedajúce medziatómovým vektorom, ktoré spojujú ľahké atómy s „ťažkým“, dajú sa potom ľahko rozlíšiť od maxim, zodpovedajúcich ostatným medziatómovým vektorom, ktoré sú pomerne slabé. Pretože v Pattersonovej analýze vynášajú sa medziatómové vektory vždy od počiatku, budú všetky vektory, zodpovedajúce rovnako veľkým a rovnobežným medziatómovým vzdialenostiam, prispievať k tomu istému maximu. Pattersonove funkcie, upravené pre jednotlivé typy mriežok, sú uvedené v *International Tables for X-Ray Crystallography I*, 526.

Častejšie ako trojzmerová funkcia (50) používa sa dvojzmerová Pattersonova funkcia. Ak  $\delta(x, y)$  je plošná hustota projekcie elektrónovej hustoty do roviny  $ab$ , má zodpovedajúca Pattersonova funkcia, tzv. Pattersonova projekcia tvar:

$$P(u, v) = \frac{1}{A} \sum_{\substack{h \\ -\infty \\ \infty}}^{+\infty} \sum_{\substack{k \\ -\infty \\ \infty}}^{\infty} |F(hk0)|^2 \cos 2\pi \left( h \frac{u}{a} + k \frac{v}{b} \right), \quad (51)$$

pričom  $A$  je plocha projekčnej roviny.

Výhodou Pattersonovej analýzy je, že vychádza priamo z experimentálnych údajov, poskytuje však menej informácií ako normálna Fourierova analýza pri znalosti všetkých fáz, resp. znamienok.

V Pattersonovej projekcii v dôsledku veľkého počtu medziatómových vektorov nastáva obyčajne prekrývanie maxim. Harker [12] r. 1936 ukázal, že za prítomnosti určitých prvkov symetrie poskytne trojzmerová Pattersonova analýza veľmi cenné informácie o medziatómových vektoroch. Ak napr. kryštálová mriežka má dvojskrutnú os symetrie, totožnú napr. s osou  $b$ , potom každému atómu o súradniciach  $(x, y, z)$  zodpovedá atóm o súradniciach  $(x, y, z)$ . Vektor medzi týmito dvoma atómami má zložky

$(2x, 0, 2z)$ . Polohy zodpovedajúcich maxím v rozdelení  $P(u, v, w)$  dajú sa nájsť rozvinutím funkcie  $P(u, 0, w)$ , ktorá má tvar:

$$P(u, 0, w) = \sum_{\substack{h \\ -\infty}}^{+\infty} \sum_{\substack{k \\ -\infty}}^{\infty} \sum_l |F(hkl)|^2 \cos 2\pi \left( h \frac{u}{a} + l \frac{w}{c} \right) \quad (52a)$$

$$= \sum_h \sum_l C_{hl} \cos 2\pi \left( h \frac{u}{a} + l \frac{w}{c} \right), \quad (52b)$$

kde

$$C_{hl} = \sum_n |F(hkl)|^2.$$

Vyhodnotenie funkcie  $P(u, 0, w)$  vyžaduje meranie intenzít všetkých reflexií. Koefficienty  $C_{hl}$  sú tvorené sumou štvorcov štruktúrnych faktorov reflexií, ktoré sa nachádzajú na snímke, zhotovenej metódou otáčaného monokryštálu, na vrstevniciach „druhého druhu“. Všetky medziatómové vektory, ktoré nie sú v rovine  $(x, z)$ , v rozdelení  $P(u, 0, w)$  sa neobjavia. Touto metódou sa získajú informácie o vzdialenostiach atómov od dvojskrutnej osi.

Rozoberieme si prípad, keď os  $b$  je rovnobežná s dvojskrutnou skrútkovou osou. Potom atómu o súradniciach  $(x, y, z)$  zodpovedá iný atóm o súradniciach  $(\bar{x}, y + \frac{b}{2}, \bar{z})$ . Ich medziatómový vektor má zložky  $\pm (2x, -\frac{b}{2}, 2z)$  a  $\pm (2x, +\frac{b}{2}, 2z)$ . Maximá zodpovedajúce týmto medziatómovým vektorom sa dajú nájsť vyhodnotením Pattersonovej funkcie pre rovinu  $v = \frac{b}{2}$ :

$$P(u, \frac{b}{2}, w) = \frac{1}{V} \sum_{\substack{h \\ -\infty}}^{+\infty} \sum_{\substack{k \\ -\infty}}^{\infty} \sum_l |F(hkl)|^2 \cos 2\pi \left( h \frac{u}{a} + \frac{k}{2} + \frac{lw}{c} \right) \quad (53a)$$

$$= \sum_k \sum_l C_{hl} \cos 2\pi \left( h \frac{u}{a} + l \frac{w}{c} \right), \quad (53b)$$

kde

$$C_{hl} = \sum_k (-1)^k |F(hkl)|^2.$$

Koefficienty  $C_{hl}$  sú tvorené sumou štvorcov štruktúrnych faktorov reflexií, ktoré sa nachádzajú na vrstevniciach druhého druhu, pričom sa intenzity na párnych vrstevniciach berú s kladným znamienkom a intenzity na nepárnych vrstevniciach so záporným znamienkom. Poloha maxím v rozdelení  $P(u, \frac{b}{2}, w)$  udáva smer a dvojnásobnú vzdialenosť zodpovedajúcich atómov od dvojskrutnej skrútkovej osi.

Prítomnosť roviny symetrie prechádzajúcej počiatkom a kolmej napr. na os  $b$  spôsobuje, že každému atómu o súradniciach  $(x, y, z)$  zodpovedá iný atóm o súradniciach  $(x, y, z)$ . Ich medziatómový vektor má zložky  $(0, 2y, 0)$ . Maximá, zodpovedajúce medzi-

atómovým vektorom tohto typu, dajú sa nájsť vyhodnotením Pattersonovej funkcie  $P(o, v, o)$ :

$$P(o, v, o) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l^+ |F(hkl)|^2 \cos 2\pi k \frac{v}{b} \quad (54a)$$

$$= \frac{1}{V} \sum_k B_{(k)} \cos 2\pi k \frac{v}{b}, \quad (54b)$$

pričom

$$B_{(k)} = \sum_h \sum_l |F(hkl)|^2.$$

Maximá v rozdelení  $P(o, v, o)$  nachádzajú sa na osi  $b$  vo vzdialenostiach  $\pm 2y$  od počiatku a rovnajú sa dvojnásobným vzdialenostiam atómov od roviny symetrie. Koefficient  $B_{(k)}$  sa rovná súčtu intenzít reflexií na  $k$ -tej vrstevnici.

Tvar Pattersonovej funkcie  $P(u, v, w)$  za prítomnosti rozličných prvkov symetrie je uvedený v *International Tables for X-Ray Crystallography* I, 527.

Záverom: použitie Harkerových funkcií vyžaduje meranie intenzít všetkých reflexií v pozorovanom obore. Informácie, ktoré poskytujú tieto funkcie, sú však veľmi dôležité a vedú v mnohých prípadoch k vyriešeniu štruktúry látky.

Veľmi často je možné určiť znamienka štruktúrnych faktorov pri centrosymetrických kryštáloch priamo z difrakčných údajov, ak máme možnosť pripraviť si izomorfné látky, v ktorých sa zastupujú rôzne „ťažké“ prvky. Pritom sa predpokladá, že poloha izomorfné sa zastupujúceho prvku je známa [9].

Z chemických údajov, z údajov o dĺžkach a uhloch väzieb, z fyzikálnych vlastností (optické, magnetické vlastnosti a pod.), z geometrických úvah alebo zo známej štruktúry látok podobného typu môžeme si často zostrojiť približný model molekuly a urobiť si predstavu o rozmiestení atómov v elementárnej bunke. V takýchto prípadoch sa dá určiť štruktúra látky metódou skúšania zhody vypočítaných a pozorovaných štruktúrnych faktorov („trial and error methods“). Základnou myšlienkou tejto metódy, ktorá sa používa pre centrosymetrické projekcie, je rozvinutie geometrického štruktúrneho faktora priestorovej grupy  $A_{hkl}$ , do ktorej patrí kryštál symetriou svojej mriežky, v projekčnej rovine  $xy$ . Rozvinutím geometrického štruktúrneho faktora zistíme hodnoty  $A_{hk0}$  v jednotlivých bodoch projekčnej roviny dostatočne blízko od seba vzdialených ako funkcie súradníc  $x$  a  $y$ . Na výpočet sa môžu použiť *Beevers—Lipsonove* kartičky. Výhodné je zakresliť si projekčnú rovinu v správnych rozmeroch. Ak umiestime atóm v predpokladanej polohe v projekčnej rovine, odčítame v tom mieste číselnú hodnotu geometrického štruktúrneho faktora aj so znamienkom a vynásobíme ju príslušným atómovým faktorom, čím dostaneme príspevok atómu k štruktúrnemu faktoru. Súčet príspevkov všetkých atómov v elementárnej bunke určí nám hodnotu štruktúrneho faktora i so znamienkom. Usilujeme sa nájsť také rozmiestenie atómov, pri ktorom dosiahneme najlepšiu zhodu s pozorovaným štruktúrnym faktorom. Podobný výpočet sa vykoná pre niekoľko reflexií. Po určení približnej štruktúry sa vykoná Fourierova analýza.

Ak poznáme tvar molekuly, môžeme jej približnú polohu v elementárnej bunke určiť ešte vo dvoch špeciálnych prípadoch: 1. keď poznáme polohu jedného bodu molekuly v elementárnej bunke, 2. keď poznáme orientáciu molekuly.

V prvom prípade [13] sa snažíme pootočením molekuly okolo uvažovaného bodu  $(x_r, y_r, z_r)$  dostať molekulu do správnej polohy. Aby sa dal prípad prakticky riešiť, musí byť molekula rovinná a rovnobežná s projekčnou rovinou. V prípade, že je sklonená k projekčnej rovine, musíme tento sklon aspoň približne poznať. Predovšetkým si rozvineme v projekčnej rovine funkciu  $T(\xi_1, \xi_2, \xi_3)$  (jeden z indexov je nulový):

$$T(\xi, \xi_2, \xi_3) = \sum_{r=1}^N f_r e^{-2\pi i (x_r \xi_1 + y_r \xi_2 + z_r \xi_3)}, \quad (55)$$

ktorá definuje štruktúrny faktor  $F_{(hkl)}$  v bodoch  $\xi_1 = \frac{h}{a}$ ,  $\xi_2 = \frac{k}{b}$ ,  $\xi_3 = \frac{l}{c}$ . Ak si teda nakreslíme mriežku s periódami  $\frac{1}{a}$ ,  $\frac{1}{b}$  a  $\frac{1}{c}$  (reciproká mriežka) a osi tejto mriežky orientujeme v smere vzťažných osí funkcie  $T$ , hodnoty tejto funkcie budú identické v bodoch mriežky s hodnotami štruktúrnych faktorov. Atómový faktor  $f_r$  vo vzťahu (55) treba však nahradiť faktorom iným, ktorý nezávisí od hodnôt  $\xi$ . Za  $f_r$  dosadíme do vzťahu (55) atómové číslo  $N_r$ .

Pri hľadaní správnej orientácie molekuly si nakreslíme vrstevnicovú mapu funkcie  $T$ , cez mapu preložíme reciproku mriežku, nakreslenú na priesvitný papier, aby počiatok mriežky i funkcie  $T$  sa zhodovali. Otáčaním mriežky sa usilujeme nájsť takú orientáciu, aby sme dostali najlepšiu zhodu s pozorovanými faktormi.

Pre prípad, že je známa orientácia molekuly v elementárnej bunke, vypracoval Booth metódu, podľa ktorej sa dá molekula posunúť do správnej polohy [9].

Výsledky Fourierovej analýzy vyžadujú často ešte ďalšie spravenie. Nepresnosť v určení súradníc je spôsobená: 1. experimentálnymi chybami v meraní intenzít (chyby sa pohybujú približne v hraniciach  $\pm 10\%$  pri v'zuálnom odhadu intenzít); 2. „useknutím“ Fourierovho radu, v ktorom chýbajú posledné členy (meranie intenzít reflexií o vyšších radoch je obmedzené teplotnými kmitmi atómov alebo aj vlnovou dĺžkou použitého röntgenového žiarenia); 3. anizotropnými teplotnými kmitmi atómov, ktoré ovplyvňujú presnosť stanovenia predovšetkým pri necentrosymetrických kryštáloch; 4. chybami, ktoré vznikajú zaokruhľovaním čísel pri výpočtoch; 5. prekryvaním maxim elektrónových hustôt v projekciách; 6. chybami spôsobenými primárnou a sekundárnou extinkciou.

Chybám, spôsobeným prekryvaním atómov, vyhneme sa vykonaním trojrozmerovej Fourierovej analýzy. Na vylúčenie chýb spôsobených „useknutím“ Fourierovho radu sa používa „rozdielová metóda“, tzv.  $(F_o - F_c)$  metóda ( $F_o$  je pozorovaný a  $F_c$  je vypočítaný štruktúrny faktor). Rozvoj Fourierovho radu sa vykoná s koeficientmi, ktoré sa rovnajú rozdielom pozorovaných a vypočítaných štruktúrnych faktorov  $(F_o - F_c)$ . Takýto rozvoj poskytne rozdelenie, ktoré je totožné s rozdelením

$$(\rho_o - \rho_c), \quad (56)$$

kde  $\rho_o$  je rozdelenie elektrónovej hustoty, vypočítané pomocou pozorovaných štruktúrnych faktorov  $F_o$ , a  $\rho_c$  je rozdelenie elektrónovej hustoty, kde ako koeficienty sa použili vypočítané štruktúrne faktory.

Na mape  $(\rho_o - \rho_c)$  si vyznačíme predpokladané polohy atómov (z ktorých boli vypočítané  $F_c$ ). Maximálny gradient funkcie v okolí atómu ukáže smer, v ktorom sa má posunúť atóm do správnej polohy, neukáže však veľkosť posunutia. V prípade, že poloha atómu bola správna, je gradient funkcie v okolí atómu nulový. Rozdielová metóda nám potom môže ukázať jemné podrobnosti štruktúry, napr. polohu vodíkových atómov, rozdelenie

vázbových elektrónov  $\sigma$  a  $\pi$ . Údaje, ktoré poskytuje röntgenová štruktúrna analýza o medziatómových vzdialenostiach, pohybujú sa v hraniciach presnosti 0,01—0,05 Å.

V posledných rokoch boli vypracované metódy, pomocou ktorých sa dajú určiť fázy štruktúrnych faktorov priamo z experimentálnych údajov. Aplikácia Schwarzových a Cauchyho nerovností na vzorce pre výpočet štruktúrneho faktora z rozdelenia elektrónovej hustoty, resp. z polôh atómov v elementárnej bunke kryštálu vedie ku vzťahom medzi absolútnymi hodnotami niektorých štruktúrnych faktorov a znamienkami alebo fázami ostatných. Tieto vzťahy majú tvar nerovností a menia sa v závislosti od symetrie kryštálu [14—24].

Záverom možno povedať, že zatiaľ nejestvuje nijaká univerzálna metóda na riešenie štruktúry látok. Každá štruktúra látky je samostatným problémom, ktorý má svoje osobitné ťažkosti.

## LITERATÚRA

1. James R. W., *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*, London 1950.
2. Henry N. F. M., Lipson H., Wooster W. A., *The Interpretation of X-Ray Diffraction Photographs*, London 1951.
3. Howells R. G., *Acta Cryst.* 3, 366 (1950).
4. Evans H. T., Ekstein M. G., *Acta Cryst.* 5, 540—542 (1952).
5. Cox E. G., Shaw W. a F. B., *Proc. Roy. Soc.* 127, 71 (1930).
6. Wilson A. J. C., *Nature* 150, 151 (1942).
7. Buerger M. J., *X-Ray Crystallography*, New York 1942.
8. Syneček V., Hanic F., *Čs. Čas. fys.* 4, 5—13 (1954).
9. Booth A. D., *Fourier Technique in X-Ray Organic Structure Analysis*, Cambridge 1948.
10. Kitajgorodskij A. J., *Rentgenostrukturnyj analiz*, Moskva 1950.
11. Patterson A. L., *Phys. Rev.* 46, 732 (1934).
- b) *Z. Krist.* 90, 517 (1935).
12. Harker D., *J. Chem. Phys.* 4, 381 (1936).
13. Knott G., *Proc. Phys. Soc.* 52, 229 až 238 (1940).
14. Harker D., Kasper J. S., *Acta Cryst.* 1, 70 (1948).
15. Gillis J., *Acta Cryst.* 1, 70 (1948).
16. Gillis J., *Acta Cryst.* 1, 174 (1948).
17. Hughes E. W., *Acta Cryst.* 2, 34 (1949).
18. MacGillavry C. H., *Acta Cryst.* 3, 214 (1950).
19. Karle J., Hauptman H., *Acta Cryst.* 3, 181 (1950).
20. Goegkoop J. A., *Acta Cryst.* 3, 374 (1950).
21. Magdoff B., *Acta Cryst.* 4, 268 (1951).
22. Kasper J. S., Lucht C. M., Harker D., *Acta Cryst.* 3, 436 (1950).
23. Zachariasen W. H., *Acta Cryst.* 5, 68—73 (1952).
24. Cochran W., *Acta Cryst.* 5, 65 (1952).