

2. Autoreferát dizertace

2.1. Cíl dizertace

Cílem této práce bylo vyřešit a popsat krystalové struktury vybraných anorganických fosforečnanů. Bylo prozkoumáno devět různých látek, a to: fosforečnan typu NASICON: $\text{Mn}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ $\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_{3,215}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, difosforečnan železnatý $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ a hydráty hydrogendifosforečnanů prvků vzácných zemin $\text{LnHP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$) a $\text{TbHP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Zatímco fosforečnan typu NASICON a hydráty hydrogendifosforečnanů prvků vzácných zemin mají konvenční třídimenzionální krystalové struktury, struktura $\alpha\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ je nesouměřitelně modulovaná a byla popsána v $(3+1)$ -rozměrném superprostoru.

2.2. Přehled obsahu dizertace

Práce je rozdělena do šesti částí. Část 1 přibližuje základy strukturní analýzy krystalů, koncepci aperiodických krystalů a superprostorový přístup. Část 2 popisuje průběh rentgenového difrakčního experimentu a použité přístroje. Další tři části, část 3, část 4 a část 5, ve kterých jsou diskutovány struktury fosforečnanů typu NASICON, difosforečnanu železnatého a hydrátů hydrogendifosforečnanů prvků vzácných zemin, jsou hlavními částmi této práce.

Část 1. Úvod a obeznámení s problematikou

- Kapitola 2, „**Základní principy krystalové strukturní analýzy**“ se zabývá základy strukturní analýzy krystalů, tj. chováním rentgenového záření, základní buňkou, symetrií, krystalovými soustavami a strukturním faktorem.
- Kapitola 3, „**Dvojčatění**“ podává stručný přehled o dvojčatění v krystaloch

• V kapitole 4, „Úvod do superprostoru“ je diskutován obecný koncept superprostoru, a to jak v reciprokém, tak v přímém prostoru. Symbole superprostorových grup a symetrie v superprostoru jsou vysvětleny na příkladu.

Část 2. Experimentální metody

V této části jsou popsány použité přístroje, průběh sběru difrakčních dat, řešení krystalové struktury a jejího upřesnění.

Část 3. Struktura fosforečnanů typu NASICON

Krystalová struktura tří různých fosforečnanů typu NASICON: $Mn_{0,5}Ti_2(PO_4)_3$, $Co_{0,5}Ti_2(PO_4)_3$, $Na_{3,215}Fe_2(PO_4)_3$.

Část 4. Krystalová struktura difosforečnanu železnatého

V této části jsou uvedeny postupy řešení nesouměřitelně modulované struktury v (3+1)-dimenzionálním superprostoru. Popsána je i nemodulovaná vysokoteplotní fáze a je diskutován fázový přechod.

Část 5. Struktura hydrátů hydrogendifosforečnanů prvků vzácných zemin

Popis struktury čtyř isostrukturních trihydrátů hydrogendifosforečnanů prvků vzácných zemin. Krystalová struktura tetrahydrátu hydrogendifosforečnanu terbitého.

Část 4. Závěr, perspektivy a plány do budoucna

V této části jsou navrženy možná pokračování prezentovaných projektů a popsány některé nápady pro příští práci.

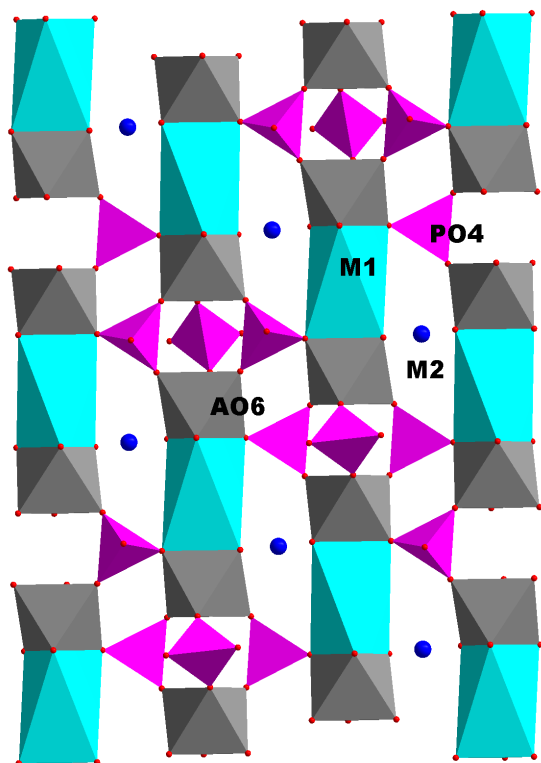
2.3. Výsledky a jejich interpretace

2.3.1. Fosforečnany typu NASICON

Obecný vzorec materiálů typu NASICON je $M_xA_y(PO_4)_3$, kde M může být monovalentní kation (Na^+ , Li^+ , Cu^+ , ...) nebo bivalentní kation

(Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , ...) a A je jeden nebo více iontů v bi-, tri-, tetra-, nebo pentavalentním stavu (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , ...).

Jejich krystalová struktura se skládá ze sítě polyedrů $[\text{A}_y(\text{PO}_4)_3]$, která je tvořena oktaedry $[\text{AO}_6]$ a tetraedry $[\text{PO}_4]$ vzájemně sdílejícími rohy. M ionty obsazují dutiny sítě. M ionty mohou zaujímat dvě krystalograficky rozdílné polohy, M1 a M2. Zatímco M1 polohy s koordinačním číslem 6 se nacházejí mezi dvěma $[\text{AO}_6]$ oktaedry, M2 polohy s koordinačním číslem 8–10 jsou umístěny mezi pásy $[\text{O}_3\text{AO}_3\text{M1O}_3\text{AO}_3\text{O}_3\text{AO}_3\text{M1}]_\infty$ (obrázek 3).



3. Struktura typu NASICON.

Struktura je velmi flexibilní a záměna iontů M, A nebo fosforu vede k vytvoření široké skupiny isostrukturních materiálů. Okupance M1 a M2 poloh se mohou také měnit za vzniku fází, v nichž počet iontů M ve vzorci leží mezi čtyřmi a nulou.

2.3.1.5. Krystalové struktury $M_{0,5}Ti_2(PO_4)_3$ ($M = Mn, Co$)

Symetrie struktury $Mn_{0,5}Ti_2(PO_4)_3$ náleží prostorové grupě $R\bar{3}$. Měřené krystaly byly meroedrická dvojčata s maticí dvojčatění

$$T = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

kde $T = U_1^{-1}U_2$. U_1 a U_2 jsou orientační matice první a druhé domény dvojčete.

Ve struktuře existují dva krystalograficky jedinečné ionty Ti^{4+} , oba mají deformovanou oktaedrickou koordinaci. Ionty Mn^{4+} zaplňují jednu polovinu M1 poloh. M1 poloha je rozdělena do dvou krystalograficky odlišných poloh, přičemž ionty Mn^{4+} obsazují pouze jednu z nich a druhou ponechávají volnou. Koordinační mnohostěn Mn^{4+} lze popsat jako trigonální antiprisma nebo silně deformovaný oktaedr.

$Co_{0,5}Ti_2(PO_4)_3$ krystalizuje v prostorové grupě $R\bar{3}c$, krystaly vykazovaly pseudomeroedrické dvojčatění. Matice dvojčatění byla

$$T = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Vzhledem k vyšší symetrii struktury není poloha M1 rozdělena do dvou jako ve struktuře $Mn_{0,5}Ti_2(PO_4)_3$. Ionty Co^{2+} zaplňují statistickým způsobem polovinu M1 poloh, okupační faktor Co je 0,5. Kobalt má trigonálně antiprismatickou koordinaci. Kationty Ti^{4+} leží v deformovaném oktaedrickém prostředí šesti atomů kyslíku.

2.3.1.6. Struktura z $\text{Na}_{3,215}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

Struktura byla upřesněna v prostorové grupě $R\bar{3}c$ a odpovídá struktuře fosforečnanů typu NASICON. Ve struktuře se pravidelně střídají oktaedry FeO_6 a tetraedry PO_4 . Sodné kationty jsou rozděleny do dvou krystalograficky odlišných poloh, tj. plně obsazené M1 polohy s koordinačním číslem 6 a částečně obsazené M2 polohy s koordinačním číslem 8. Obsazovací faktor sodíku v M2 poloze je 0,7383.

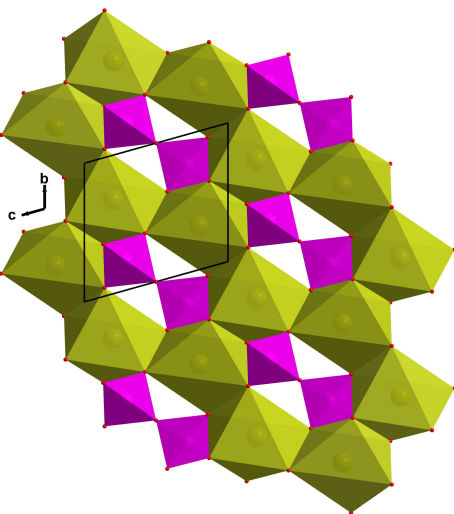
Železo má smíšenou valenci. Vypočtené součty vazebných valencí¹ potvrdily, že poloha železa obsahuje jak Fe^{2+} , tak Fe^{3+} (2,795 (6)).

2.3.2. Krystalová struktura difosforečnanu železnatého

$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ má za normálních podmínek nesouměřitelně modulovanou strukturu. Za teploty $T_C = 365$ K podstupuje fázový přechod do nemodulované struktury. Nesouměřitelná struktura byla vyřešena metodou obracení náboje (charge flipping)^{2,3}, která poskytla informace jak o základních pozicích atomů, tak i o tvaru jejich modulačních funkcí.

Během upřesňování byla modulace můstkového kyslíku difosforečnanové skupiny popsána sawtooth funkcí. Symetrie struktury je určena prostorovou grupou $P\bar{1}(\alpha\beta\gamma)0$.

Na průměrnou strukturu difosforečnanu železnatého se lze dívat jako na vystavenou z vrstev $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_3$ připomínajících včelí plástev (Obrázek 4). Atom železa je koordinován šesti kyslíky tvořícími deformovaný oktaedr. Každý oktaedr FeO_6 sdílí tři hrany se sousedními oktaedry tvořícími vrstvu, jednotlivé vrstvy ležící rovnoběžně s rovinou bc jsou spojeny difosforečnanovými skupinami ležícími nad neobsazenou polohou. Můstkový kyslík P_2O_7 skupiny se nachází ve středu symetrie a úhel P–O–P je 180° .



4. Základní struktura $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$, pohled podél a

Důsledkem modulace je, že místo středu symetrie ležícího v každé třídimenzionální základní buňce struktury, existuje jen jeden globální střed symetrie platný pro celý řez reálného prostoru. Poloha můstkového kyslíku může být proto odlišná, což vede k různým ohnutým konfiguracím P_2O_7 skupin.

Analýza struktury ukazuje, že rozlišení poloh můstkových kyslíků vede ke změně koordinace železa z deformovaného oktaedru v průměrné struktuře na pravidelnější oktaedry, čtvercové pyramidy a různé „5+1“ koordinace.

Fázový přechod je primárně řízen dynamikou difosforečnanové skupiny. Ve vysokoteplotní, tepelně aktivované struktuře vede nesoulad symetrie skupiny P_2O_7 s globální centrosymetrickou symetrií (prostorová grupa $P\bar{1}$) k dynamickému disorderu P_2O_7^4 .

2.3.3. Hydrogendifosforečnany prvků vzácných zemin

2.3.3.7. Struktura $\text{LnHP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln} = \text{Dy, Tb, Y, Yb}$

Struktura je sestavena z vrstev, tvořených difosforečnanovými skupinami a mnohostěny LnO_8 ($\text{Ln} = \text{Y, Tb, Dy, Yb}$), ležících kolmo k ose c . Mezi těmito vrstvami se nachází disorderovaná molekula vody, jejíž poloha je rozdělená do dvou částečně obsazených pozic. Ln^{III} je osminásobně koordinován, šest atomů kyslíku sdílí se čtyřmi sousedními difosforečnanovými skupinami a dva atomy kyslíku s molekulami vody. Můstkové úhly P–O–P jsou $133,12(12)^\circ$, $134,3(2)^\circ$, $133,8(2)^\circ$ a $132,7(2)^\circ$ pro $\text{Ln} = \text{Y, Tb, Dy}$ a Yb . Všechny atomy se nacházejí v krystalograficky obecných polohách.

Vrstvy jsou stabilizovány O–H...O vodíkovými vazbami mezi koordinovanými molekulami vody a kyslíky hydrogendifosforečnanových skupin. Vodíkový atom hydrogendifosforečnanu je zapojen do silné vodíkové vazby spojující dvě sousední vrstvy. Atom kyslíku disorderované molekuly vody interaguje s atomy vodíku z koordinovaných molekul vody ležících uvnitř vrstev. Polohy atomů vodíku disorderované molekuly vody nelze upřesnit z rentgenových dat a jejich role v síti vodíkových vazeb zůstává neznámou.

2.3.3.8. Struktura $\text{TbHP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Struktura je tvořena mnohostěny TbO_8 a anionty $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$, které spolu tvoří trojrozměrnou síť. V kanálcích sítě, jež vedou podél osy a , se nachází volné molekuly vody. Atom Tb je koordinován kyslíkovými atomy třech symetricky nezávislých molekul vody a pěti kyslíky od čtyř $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ aniontů.

Můstkový úhel P–O–P mezi dvěma PO_4 tetraedry je $130,73(11)^\circ$. Síť tvořená TbO_8 a HP_2O_7 je dodatečně stabilizována O–H...O vodíkovými vazbami mezi koordinovanými molekulami vody a kyslíkovými atomy $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ aniontů. Atom vodíku ze skupiny HP_2O_7 je zapojen do

vodíkové vazby s atomem kyslíku volné molekuly vody, ležící v kanálcích sítě. Vodíkové této atomy nekoordinované molekuly vody interagují s kyslíkovým atomem hydrogendifosforečnanového aniontu.