

Příběh jednoho KRYSTALU

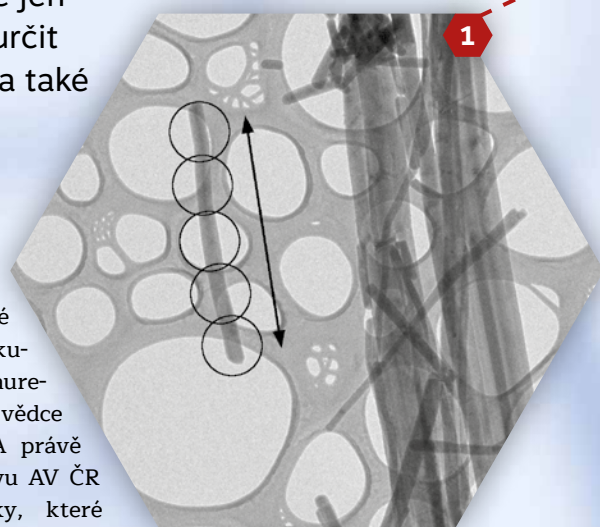
Chemici na celém světě každou chvíli připraví nějakou novou sloučeninu, strukturu nebo polymer. Denně jich přibude asi čtrnáct. To je obrovské tempo. Jenže něco „uvařit“ je jen prvním krokem. Pak je třeba ověřit přesné složení a určit strukturu. Leckdy to může být hodně komplikované a také překvapivé.

Rozpouštědlo se odpařuje a na dně baňky zůstává bílý prášek. Jan Demel z Ústavu anorganické chemie AV ČR právě připravil nový materiál s unikátními vlastnostmi. V tuto chvíli to ale ještě neví. Teprve za chvíli zjistí, že krystalická látka dokáže absorbovat větší množství plynu. Je to první indicie, že se mu podařil záměr vytvořit porézní strukturu, kterou předtím nikdo na světě nevyrobil.

Že jde o krystalickou látku, bylo zjevné. Že obsahuje atomy železa jako základ krystalické mřížky a organickou sloučeninu, která atomy kovu spojuje, Jan Demel věděl rovněž. Jenže jak struktura doopravdy vypadá, v tuhle chvíli netušil nikdo. A běžnými metodami se to nedařilo zjistit.

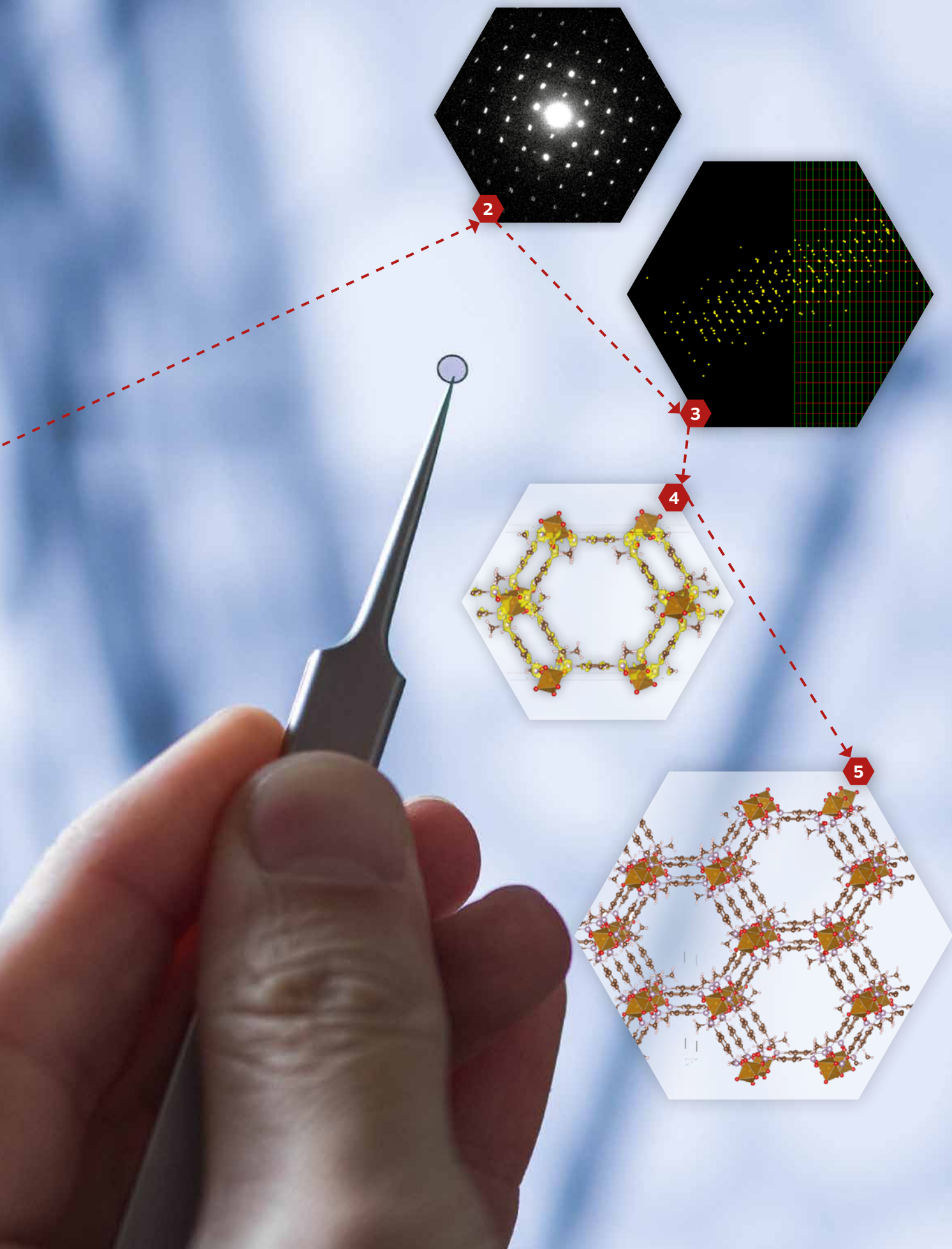
Když jsou totiž krystaly pevné látky dostatečně veliké, relativně snadno lze získat informaci o prostorové struktuře. Stačí na to laboratorní přístroj zvaný monokrystalový difraktometr. „Problém nastane, když jsou krystalky příliš

malé, jako tomu bylo v našem případě,“ vysvětluje Jan Demel. Obrátil se proto na své kolegy z Akademie věd. Ve skupině Lukáše Palatinuse, mj. laureáta Ceny Neuron pro mladé vědce 2017, působí Petr Brázda. A právě k němu do Fyzikálního ústavu AV ČR doputovaly titěrné krystalky, které nebylo možné nikterak specifikovat.



ŘEŠENÍ STRUKTURY

V elektronovém mikroskopu se zaměří konkrétní místo. Elektrony krystal poškozují, a tak během měření je třeba svazek posouvat po na dosud nepoškozená místa – znázorněno šipkou (1). Přepnutím mikroskopu do difrakčního módu se objeví difrakce elektronového svazku na měřeném krystalu (2). Z jednorozměrných řezů, které jsou vzájemně otočené o předem zvolený krok, je pak možné zrekonstruovat 3D reciprokový prostor (3). Poté je možné pokusit se strukturu vyřešit. Je to výpočetně náročný proces, který dělají počítače. Výsledkem je mapa elektrostatického potenciálu (žlutě). Tu je následně třeba interpretovat – určit, kde se atomy nacházejí (4). Na závěr je třeba v tomto hrubém modelu struktury upřesnit polohy jednotlivých atomů proti naměřeným datům. V tomto případě základní buňky tvoří jakési kanálky připomínající včelí plástev (5).



BLÍŽ, JEN BLÍŽ

V normálním životě, když chceme vidět něco hodně malého, vezmeme do ruky lupu, případně mikroskop. Pokud to nestačí, musíme si pomoci výraznějším zvětšením. Jenže klasické optické mikroskopy mají své meze, dané vlnovou délkou viditelného světla. Rozlišovací schopnost je přinejlepším kolem 200 nm (0,2 mikrometru), méně než setina tloušťky lidského vlasu. Do ještě menších rozměrů se musíme podívat pomocí elektronového mikroskopu.

Přesně to udělal Petr Brázda a krystalky, které připravil Jan Demel, popsal jako zkroucené žížalky. „Postupným zvětšováním – ať už klasickým nebo elektronovým mikroskopem – se ale na ty látky nedíváme,“ upozorňuje Petr Brázda. Pomocí elektronového mikroskopu pouze najde vhodný krystal a na něm konkrétní místo, používá jej vlastně jako takový zaměřovač. Následuje stisk jediného tlačítka. A pak se začnou dít složité věci.

OHYB ZA PŘEKÁŽKU

I v běžném světě se každý z nás setkává s jevem, který se nazývá difrakce. Není to nic jiného než ohyb (rozptyl) vlnění za překážkou. Zní to možná složitě, ale jde o stejný princip, jako když vlny na vodě narazí na kámen a za ním se šíří dále, jen trochu pozměněně. Stejně tak slyšíme jet nákladní vůz za domem. Přestože zvuková vlna se šíří z druhé strany budovy, dokáže se za ní ohnout a dostat se až k našim uším. Funguje to i se světlem, elektromagnetickým zářením a jakýmkoli vlněním. A to včetně proudu elektronů, neboť i ty mají vlnové vlastnosti.

Prakticky každý elektronový mikroskop lze proto přepnout z režimu obrazu do režimu difrakce. Obraz, který byl doposud snadno rozpoznatelný očima, se najednou změní ve světelnou změť teček, případně čar. Způsob čtení atomových, molekulárních, nebo přesněji krystalových struktur z těchto obrazů tým Lukáše Palatinuse významně zdokonalil.

„Elektronová difrakce vlastně strukturu nanokrystalů jakoby zašifruje a my ji musíme zase dešifrovat.“

Petr Brázda

se otáčí a opíše kolem ní přibližně půlkruh. V elektronové difrakční tomografii se nenatáčí stroj, ale vzorek uvnitř mikroskopu. Princip je ale v podstatě tentýž.

CO VIDÍ SOFTWARE

Změť teček na různých místech obrazu laikovi připadá nepřehledná, nebo přinejmenším nejasná. Odborník z ní ale dokáže vyčíst za pomoci sofistikovaného softwaru mnohé. I když ne na první pohled.



Mgr. PETR BRÁZDA, Ph.D. Fyzikální ústav AV ČR

Působí v oddělení strukturní analýzy. Je členem týmu, který vede Dr.rer.nat. Lukáš Palatinus. Tato skupina obdržela v roce 2017 Cenu AV ČR za dosažené vynikající výsledky velkého vědeckého významu za vývoj algoritmu a programu pro detailní určení krystalové struktury.

Nejprve se z jednotlivých získaných snímků difrakčních teček (a příslušných úhlů) sestaví 3D model teček. Ty, které by mohly zobrazovat nějaký atom, počítačový program zanechá na dané pozici v 3D modelu a analyzuje, kde by mohly které atomy být.

Po zpřesňujících výpočtech, analýzách a ručních úpravách se dostaví výsledek – struktura nanokrystalické látky.

„Elektronová difrakce vlastně strukturu jakoby zašifruje a my ji musíme zase dešifrovat,“ vysvětluje Petr Brázda. Vývoj metody a vylepšení programů ve Fyzikálním ústavu AV ČR dotáhli opravdu daleko. „Dokážeme spolehlivě určit strukturu krystalů od velikosti 15 nanometrů,“ upřesňuje Petr Brázda. A neustále pracují na dalších vylepšeních.

ZAOSTŘENO NA VČELÍ PLÁSTY

V případě nanokrystalů z Ústavu anorganické chemie AV ČR se objevila pravičelná, v podstatě polymerní struktura ve tvaru včelích plástů. Na světě byl nový MOF, organokovová síť (Metal Organic Framework). Zvláštností je neobvyklá stabilita a odolnost, kterou struktuře dodal fosfor na vhodném místě nahrazující uhlík (přesněji řečeno fosfinová skupina namísto karboxylové). Jan Demel tak se svými kolegy připravil látku, která možná dá vzniknout spoustě podobných mate-

Kde jsou ty vodíky?

Klasické metody rentgenové difrakce atomy vodíku zobrazit nedokážou. Rentgenové paprsky totiž málo interagují s hmotou, s lehkými prvky prakticky vůbec. Tento typ záření se rozptyluje na elektronech jednotlivých atomů. Vodík má elektron jen jeden a poskytuje jej do své vazby s jiným atomem. S výjimkou čistého vodíku (H_2) je druhý atom vždy hmotnější, takže si vodíkový elektron přitáhne blíže k sobě. Atom vodíku tak nejen že je obtížně detekovatelný, ale navíc je vidět vlastně na špatném místě, blíže k druhému atomu, než by měl být. Metoda, kterou vylepšují ve Fyzikálním ústavu AV ČR, ale používá místo rentgenového záření proud elektronů – a ty se rozptylují na atomovém jádře. Vodík se tak zobrazí na správném místě. „Rozptylová síla vodíku v poměru k ostatním atomům je v naší metodě lepší než při použití rentgenového záření. Máme zkrátka větší šanci je vidět,“ vysvětluje Petr Brázda.

O detailním určení krystalové struktury (tzv. strukturního upřesnění) vyšel článek v prestižním časopise *Science*, který českému výzkumu vůbec poprvé věnoval dokonce titulní stranu.

riálů, protože „jejich“ organickou molekulu spojující atomy železa pro tento účel ještě nikdo nepoužil.

Nový MOF by mohl najít využití například pro separace plynů, jako katalyzátor chemických reakcí nebo nosič léčiv – klíčové ale bylo zjištění, že materiál má tvar včelích plástů. „Jde o inovativní způsob, jak odhalit krystalickou strukturu, což je důležité pro celou oblast chemického výzkumu. Metoda kolegů z Fyzikálního ústavu navíc drastickým způsobem zmenšuje náklady na stanovení struktury a zrychluje celý proces,“ říká spoluautor studie Michael Londesborough z Ústavu anorganické chemie AV ČR.

„Jsou to další otevřené dveře, kterými říkáte ostatním, tudy můžete jít a zjednodušit si práci,“ doplňuje Jan Demel. Jejich výzkum tak pomyslné dveře otevřel hned dvakrát. Na začátku přitom byla jen obyčejná krystalická látka v baňce. Bez stanovení její jedinečné struktury unikátním způsobem by ale zůstala jen nudným bílým práškem. □



**RNDr. JAN DEMEL, Ph.D.
a MICHAEL LONDESBOROUGH, Ph.D.
Ústav anorganické chemie AV ČR**

Jan Demel působí v AV ČR od roku 2009. Pracuje v oddělení materiálové chemie. Spolu s jeho kolegy se mimo jiné věnuje syntéze nových organokovových sítí (MOF – Metal Organic Framework). Jeho práce zaznamenaly kolem 500 citací (h-index 14).

Michael Londesborough pracuje v oddělení syntéz. Do ČR se přestěhoval v roce 2002 a v AV ČR se zaměřuje na výzkum borových klastrových molekul. Je předsedou Rady Ústavu anorganické chemie AV ČR. Známy je také jako popularizátor vědy.