

Savremena rendgenska analiza na monokristalu i prahu sa primerima

1. deo - monokristal

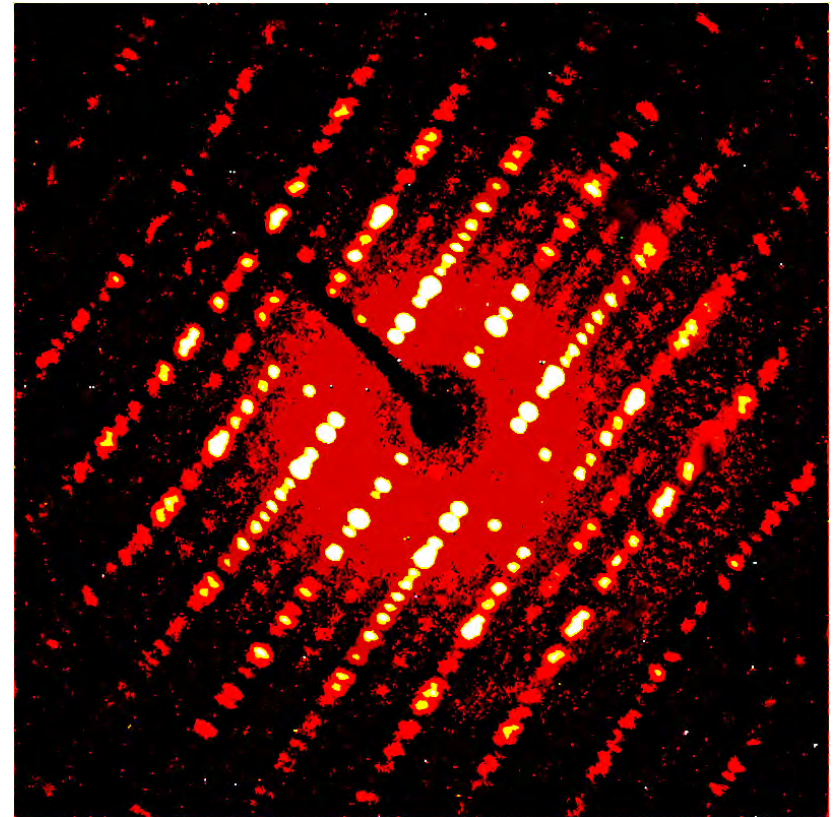
Predrag Vulić
Rudarsko-geološki fakultet
Predrag.vulic@rgf.bg.ac.rs

Sadržaj

- Kristalna struktura i njena difrakciona slika – recipročni prostor, Laueovi i Bragovi uslovi za difrakciju
- Furijeove transformacije i fazni problem, Furijeova sinteza
- Rešavanje faznog problema, direktne i druge metode
- Klasične metode rendgenske difrakcije na monokristalu
- Savremene rendgenske difrakcione metode na monokristalu
- Neuređenost u strukturi, bližnjenje, proporcionalno i neproporcionalno modulirane strukture, kvazikristali

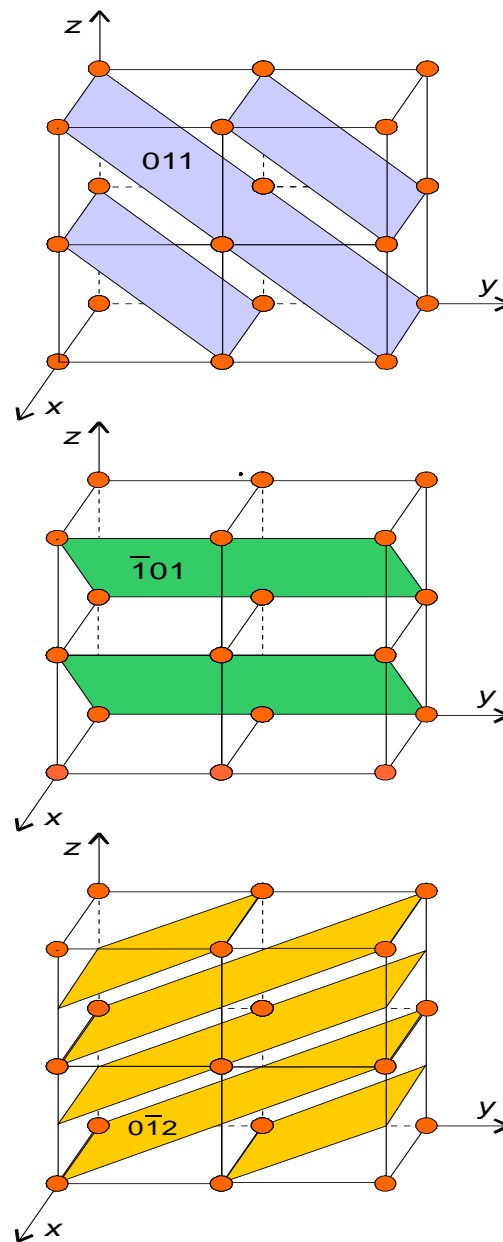
Veza između kristalne strukture i njene difrakcione slike

- Difrakcionu sliku čine tačke različitog intenziteta (veličine) i položaja.
- Geometrija slike može se opisati pomoću rastojanja između tačaka i uglova koje zatvaraju nizovi tačaka.



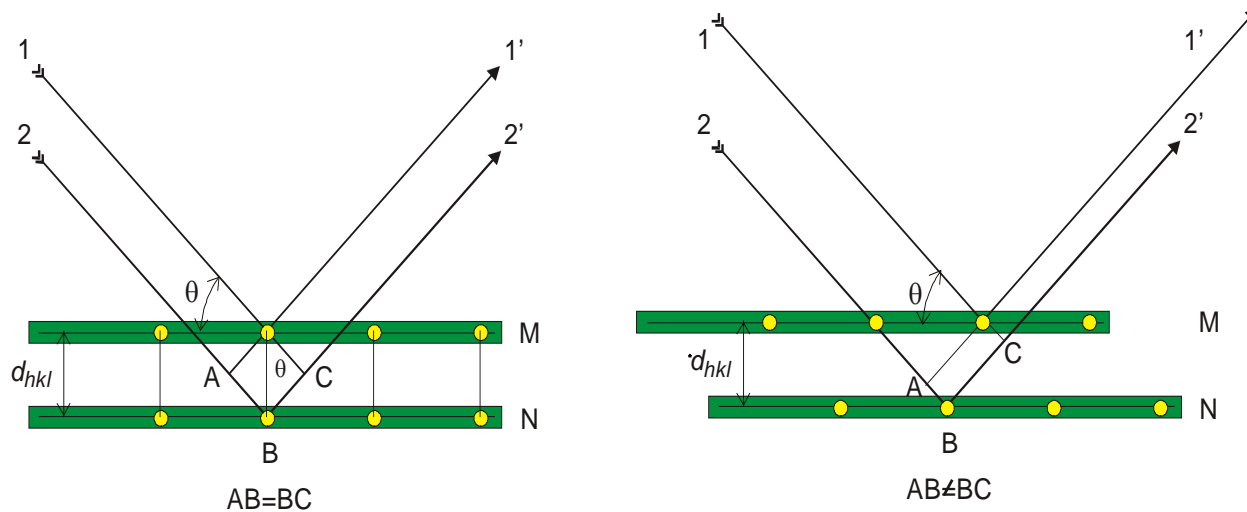
Nizovi ravni u kristalu

- Trodimenzionalni prikaz nizova ekvidistantnih ravni različitih međupljosnih rastojanja d .
- Milerovi indeksi $011, \bar{1}01, 0\bar{1}2$



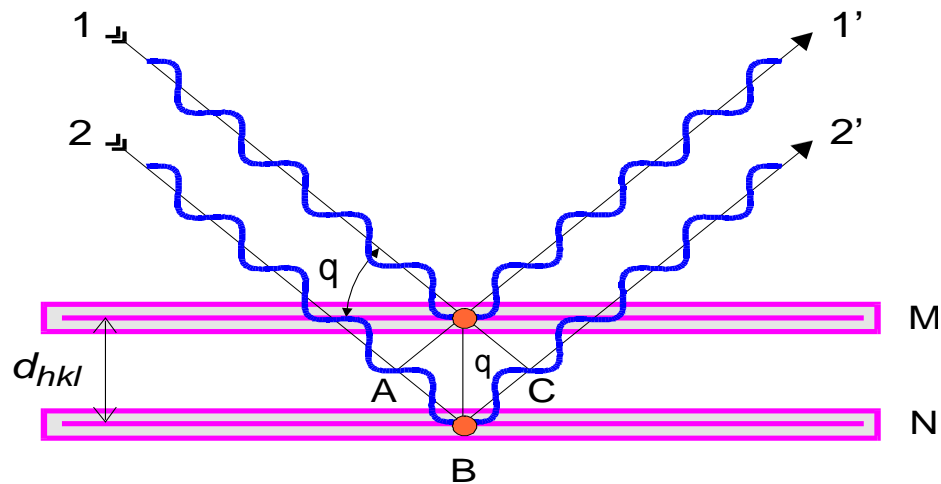
Bragov zakon

zraci rasuti sa dva susedna niza tačaka u nizu



- Difrakcija se može objasniti kao “refleksija” na imaginarnim ravnima u kojima se nalaze atomi.
- Ako je d_{hkl} rastojanje između ravni, tada je razlika u putu kojeg pređe talas 2 od izvora do detektora $2d_{hkl} \sin \theta$, gde je θ polovina ugla između upadnog i reflektovanog zraka.

Bragov zakon

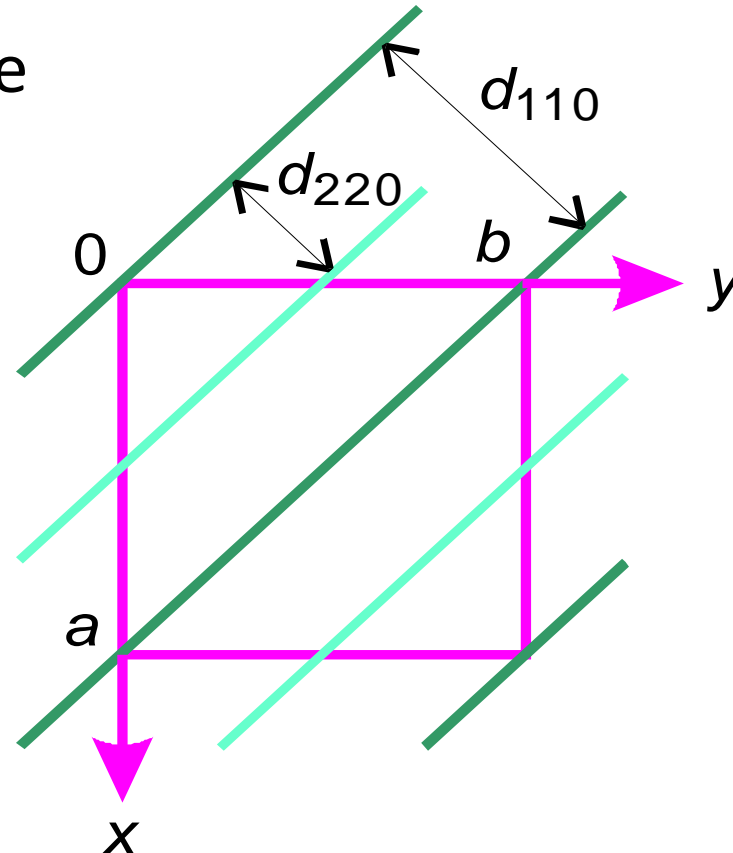


- Konstruktivna interferencija će se pojaviti kad se zadovolji uslov da je **putna razlika $AB+BC$ jednaka celom broju n talasnih dužina λ tj. kad je $AB+BC=d \sin\theta+d \sin\theta=2d\sin\theta=n\lambda$.**
- Da bi došlo do konstruktivne interferencije, razlika u putu talasa 2 u odnosu na gornji talas 1, mora biti jednaka $n\lambda$, gde je λ talasna dužina, a n je ceo broj.
- Zbog toga će se difrakcioni maksimumi pojaviti ako je

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

Nizovi ravni u kristalu

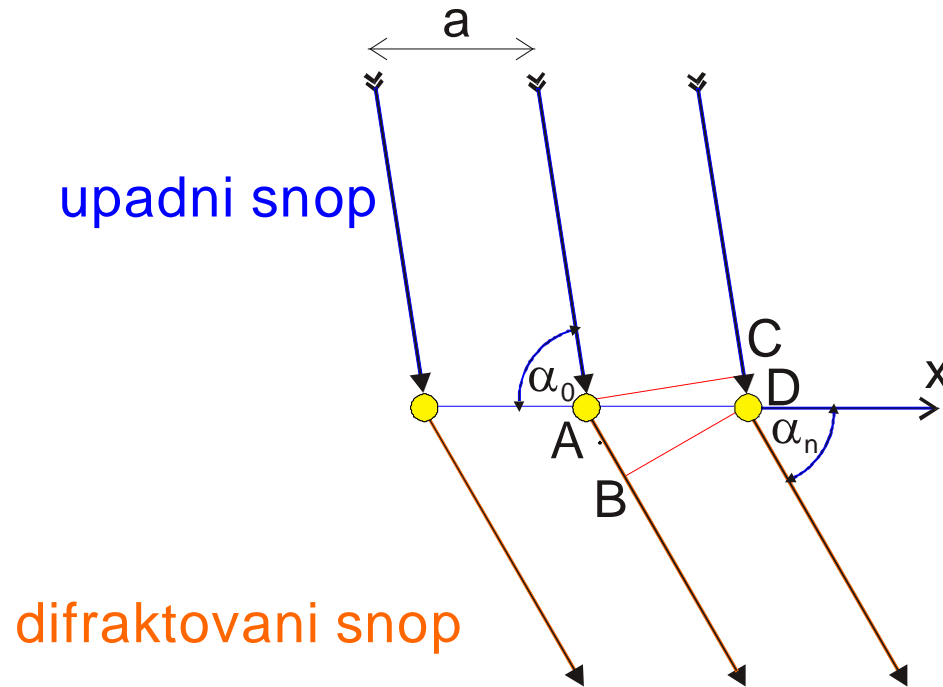
- Međupljosna rastojanja d za paralelne nizove ravni u kristalu



$$d_{220} = \frac{1}{2} d_{110}$$

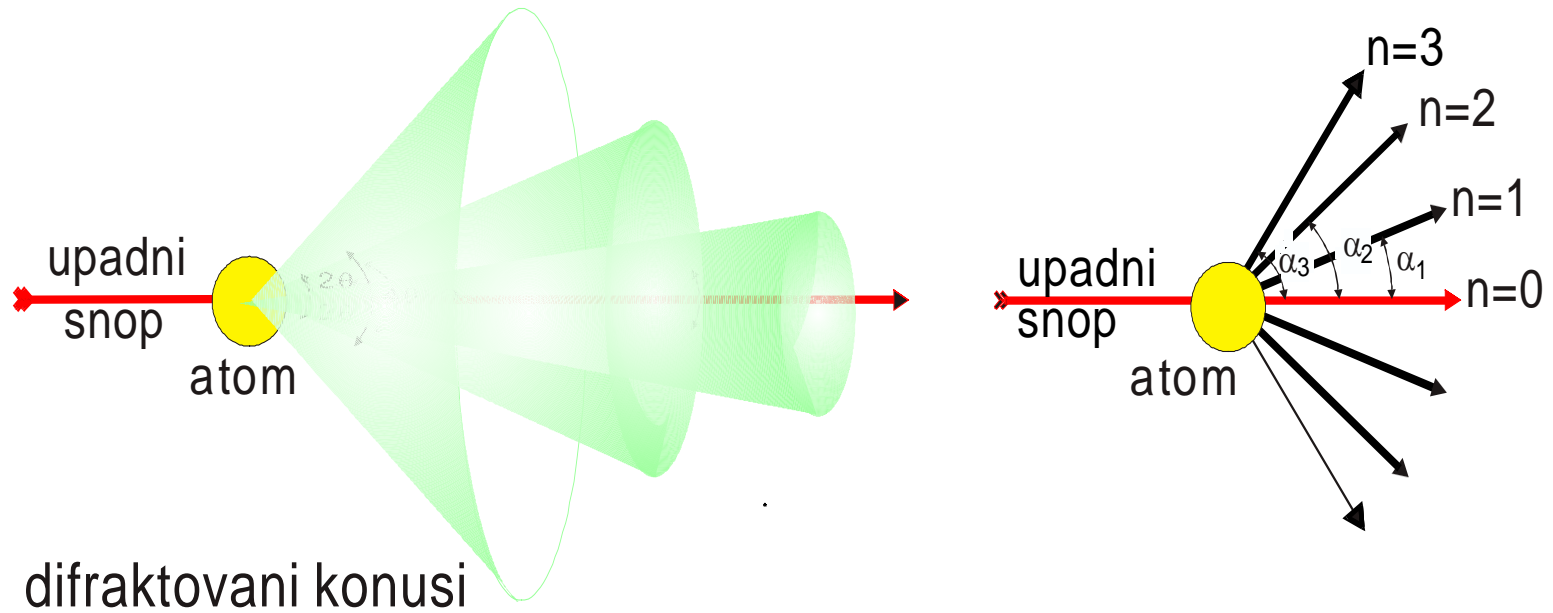
Laueovi uslovi

zraci rasuti sa dve susedne tačke u nizu



- Za konstruktivnu interferenciju putna razlika AB-CD mora biti jednaka celom broju talasnih dužina.
- $AB-CD=a (\cos\alpha_n-\cos\alpha_0)=n_x\lambda$
- $AB-CD=b (\cos\beta_n-\cos\beta_0)=n_y\lambda$
- $AB-CD=c (\cos\gamma_n-\cos\gamma_0)=n_z\lambda$

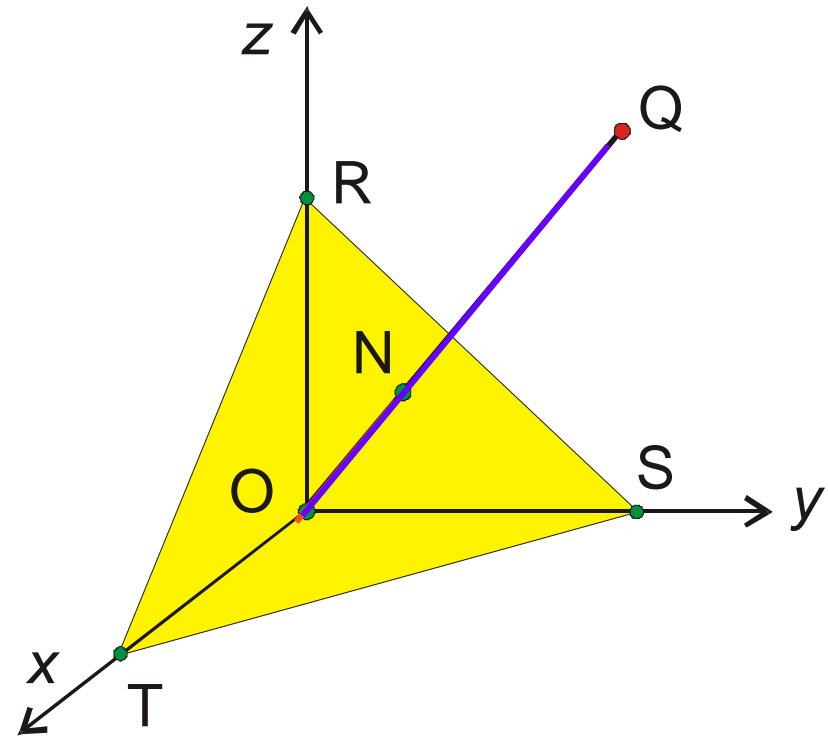
Laueovi uslovi



- Za konstruktivnu interferenciju sve tri Laueove jednačine moraju biti zadovoljene istovremeno. To znači da će se difraktovani snopovi pojaviti samo u onim pravcima duž kojih se seku tri difrakciona konusa čiji vrhovi leže na osama x, y, z .
- Svaki difraktovani snop definisan je sa n_x, n_y, n_z koji su u stvari Milerovi indeksi hkl niza ravni u kristalu.

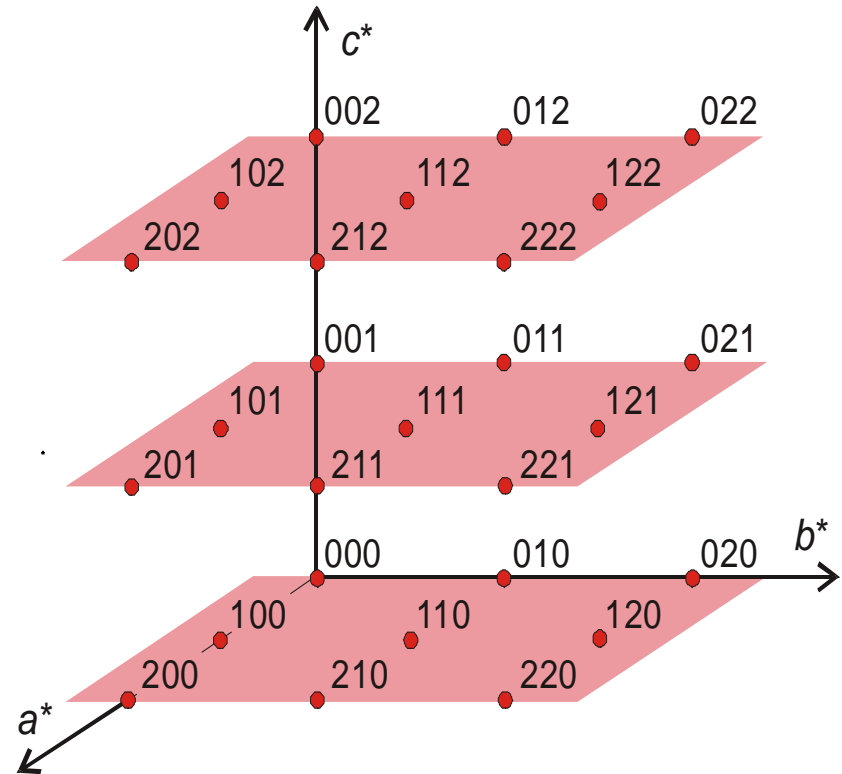
Kristalna i recipročna rešetka

- Vektor (normala) sa niza ravni u kristalnoj rešetki počinje u ishodištu **O**, a završava u tački recipročne rešetke **Q**.
- **ON** = d_{hkl}
- **OQ** = $1/d_{hkl} = 2\sin\theta/l$



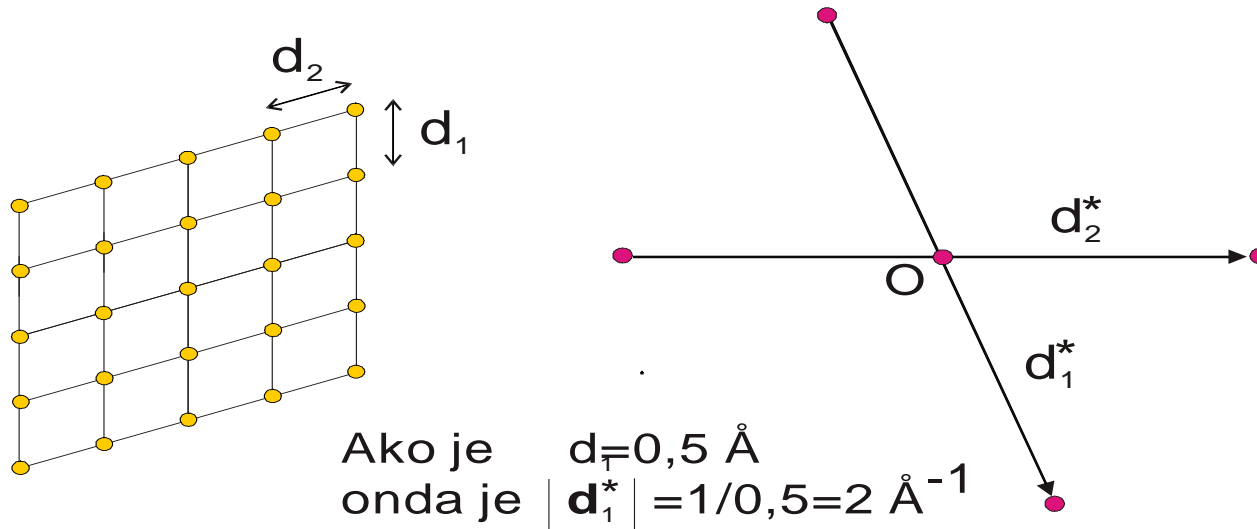
Kristalna i recipročna rešetka

- Svi vektori (normale) sa različitih nizova ravni u kristalnoj rešetki počinju u ishodištu, a završavaju u tačkama recipročne rešetke.
- Tri koordinate tačke recipročne rešetke su upravo indeksi Bragove refleksije hkl .



Recipročna rešetka je pogodan način prikazivanja geometrije difrakcione slike gde jedna tačka predstavlja jednu Bragovu refleksiju.

Kristalna i recipročna rešetka

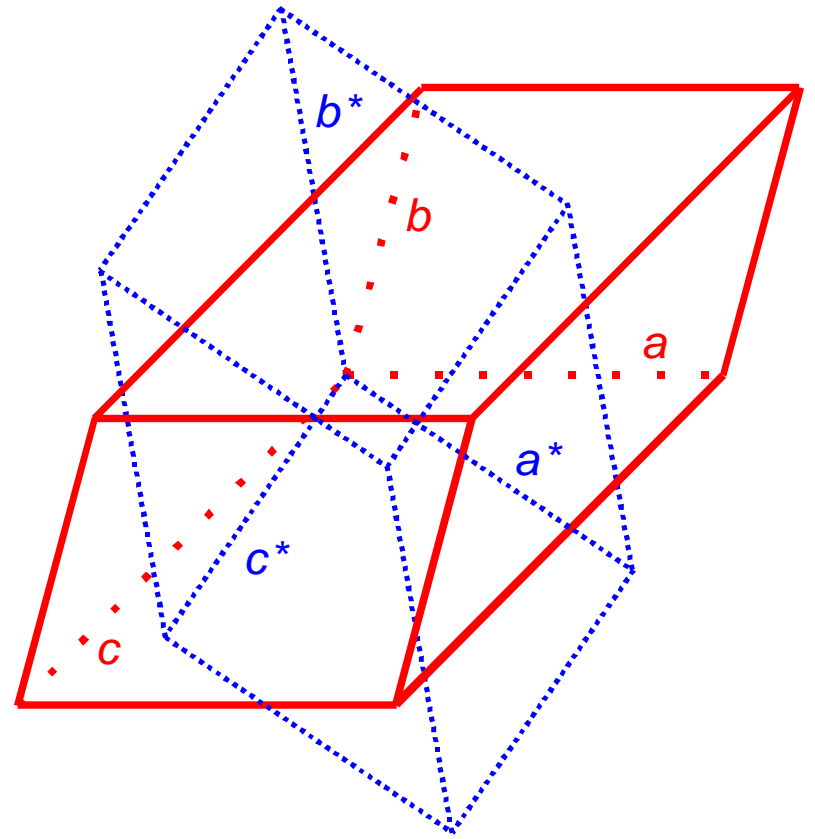


- Recipročne ose: $d_{100}^* = a^*$ $d_{010}^* = b^*$ $d_{001}^* = c^*$
- Za sve vektore: $d_{hkl}^* = ha^* + kb^* + lc^*$
- Rastojanje tačke recipročne rešetke od ishodišta jeste dužina vektora $d_{hkl}^* = ha^* + kb^* + lc^* = 1/d_{hkl} = 2\sin\vartheta/\lambda$.

Kristalna i recipročna rešetka

- Kristalne ose: a b c
- Recipročne ose: a^* b^* c^*

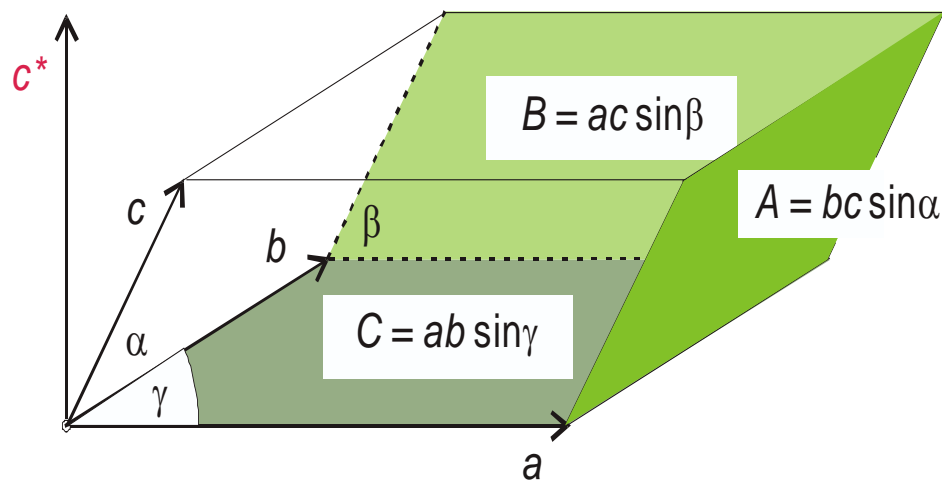
Kristalna rešetka definiše se pomoću tri vektora a , b , c , a recipročna rešetka pomoću tri vektora a^* , b^* , c^* .



- Osa a^* je normalna na ose b i c , osa b^* je normalna na ose a i c , osa c^* je normalna na ose a i b . Važi i obrnuto, a je normalno na b^* i c^* , b na c^* i a^* , c na a^* i b^* .
- Projekcija ose a^* na osu a je dužina $1/a$, ose b^* na b je $1/b$ i ose c^* na c je $1/c$. Važi i obrnuto, projekcija ose a na a^* je $1/a^*$, ose b na b^* je $1/b^*$ i ose c na osu c^* je $1/c^*$.

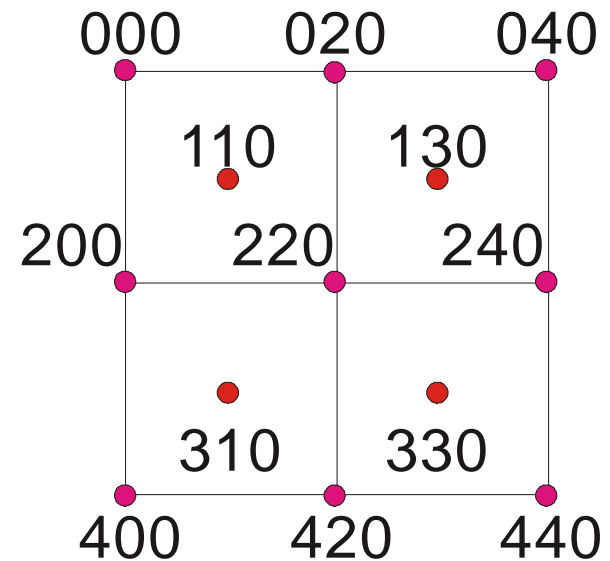
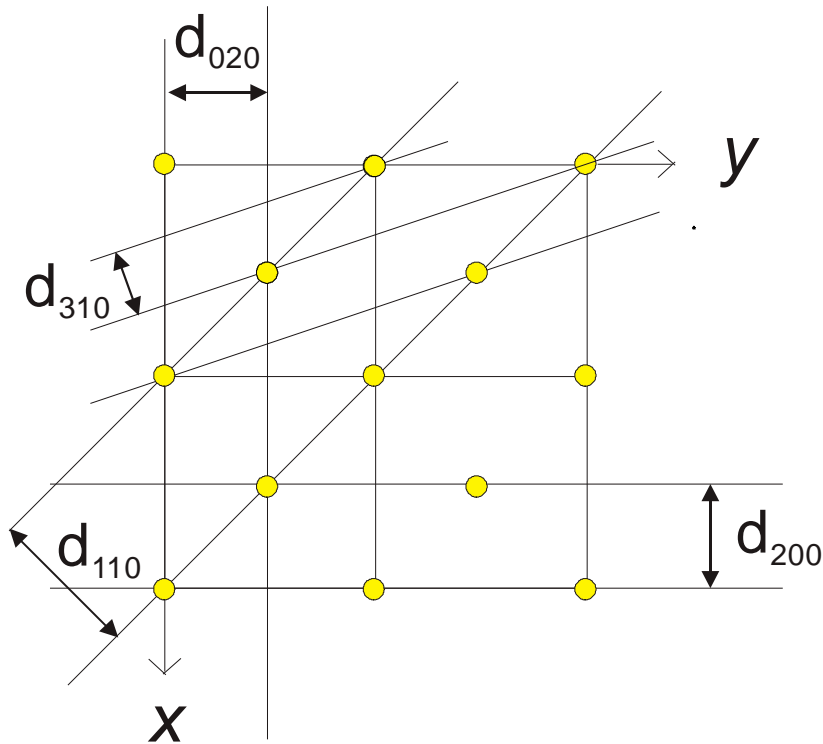
Kristalna i recipročna rešetka

- Dužina recipročne ose: $a^* = (b \times c) / V = A / V = bc \sin \alpha / V$
- Recipročni ugao: $\cos \alpha^* = (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) / (\sin \beta \sin \gamma)$
- Zapremina jedinične ćelije: $V^* = 1/V$
- $V = abc \sin \alpha^* \sin \beta \sin \gamma = abc \sin \alpha \sin \beta^* \sin \gamma = abc \sin \alpha \sin \beta \sin \gamma^*$



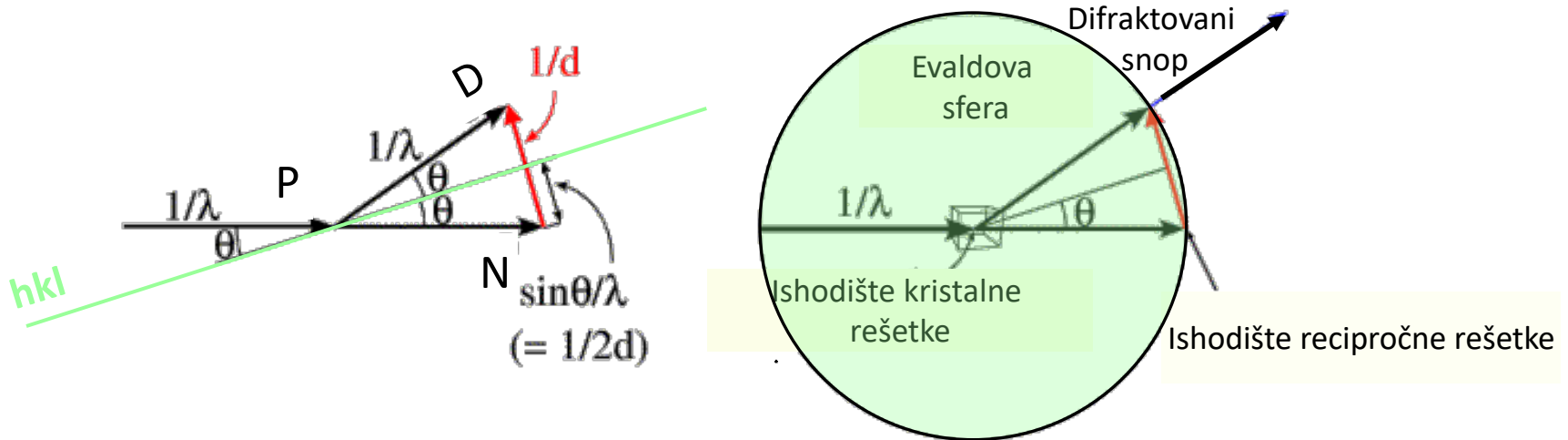
Kristalna i recipročna rešetka

- Nizovi ravni $hk0$ u kristalnoj rešetki.
- Sve tačke $hk0$ leže u jednoj ravni recipročne rešetke.



Evaldova sfera

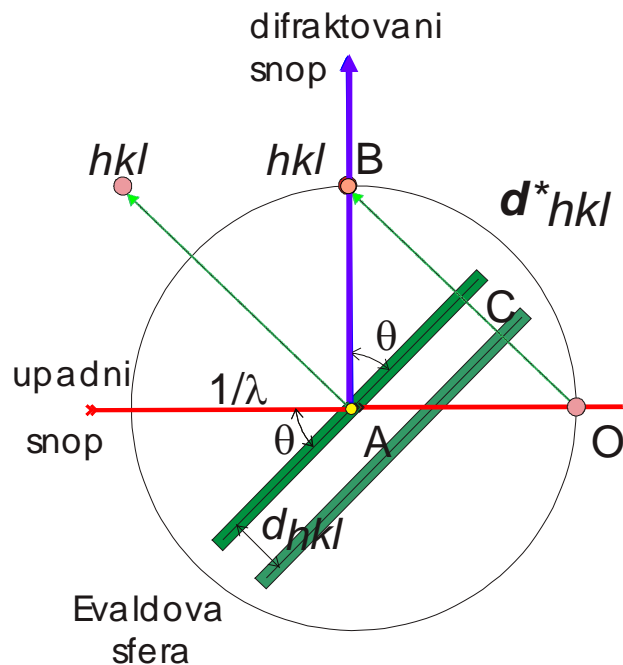
geometrijska konstrukcija Bragovog zakona u recipročnom prostoru



- Primarni (P) i difraktovani (D) snop zaklapaju Bragov ugao θ sa nekom ravni hkl u kristalu. Koja je razlika između neskrenutog (N) i difraktovanog snopa?
- Razlika je crveni vektor, normalan na niz ravni u kristalu, tj. vektor recipročne rešetke dužine $1/d_{hkl}$.
- Uslovi za difrakciju biće zadovoljeni kad vektor recipročne rešetke završava na površini Evaldove sfere tj. kad refleksija hkl presca Evaldovu sferu i kad je ispunjen uslov da je $d_{hkl}^* = 2\sin\theta/\lambda$.
- Obrnuto, ako primarni snop ne pada pod Bragovim uglom na niz ravni, vektor recipročne rešetke neće završavati na Evaldovoj sferi i uslovi za difrakciju neće biti zadovoljeni.

Evaldova sfera

geometrijska konstrukcija Bragovog zakona u recipročnom prostoru



- U centru Evaldove sfere je kristal, radijus sfere je $1/\lambda$, a upadni i difraktovani snop zatvaraju ugao 2θ (ugao BAO).

$$OB = d^*_{hkl}$$

$$|OC| = \frac{1}{2} |d^*_{hkl}| = \sin\theta/\lambda$$

- Difraktovani snop prolazi kroz sferu u tački recipročne rešetke B, koja se nalazi na rastojanju $1/d_{hkl}$ od ishodišta recipročne rešetke O (rastojanje OB).
- Uslovi za difrakciju su zadovoljeni kad refleksija hkl presca Evaldovu sferu tj. kad je ispunjen uslov da je $d^*_{hkl} = 2\sin\theta/\lambda$.

Bragov
 ugao,
 Milerovi
 indeksi i
 parametri
 jedinične
 ćelije
 kristalne i
 recipročne
 ćelije

TESERALNI
 HEKSAGONALNI
 TETRAGONALNI
 ROMBIČNI
 MONOKLINIČNI
 TRIKLINIČNI

FORMULA: $\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} =$

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

$$\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$$

$$h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^* c^* \cos \alpha^* + 2hla^* c^* \cos \beta^* + 2hka^* b^* \cos \gamma^* =$$

$$(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{-1} \cdot$$

$$\left[\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma + \frac{2kl}{bc} \cdot$$

$$\cdot (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) +$$

$$+ \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)]$$

Furijeove transformacije

- Kristalna struktura i njena difrakciona slika povezane su međusobno matematičkim procesom koji se naziva Furijeova transformacija: struktura je Furijeova transformacija difrakcione slike, a difrakciona slika je Furijeova transformacija strukture.
- Difrakciona slika, koju čini niz refleksija, jeste Furijeova transformacija kristalne strukture, a matematički izraz ove transformacije jeste:

$$F = \sum f_n e^{2\pi(hx+ky+lz)}$$

f_n – atomski faktor rasipanja n -tog atoma u jediničnoj ćeliji koji ima koordinate xyz .

hkl – indeksi refleksije

F – strukturni faktor

Furijeove transformacije

- Jednačina

$$F = \sum f_n e^{2\pi(hx + ky + lz)}$$

matematički opisuje fizičke procese koji se događaju prilikom difrakcije rendgenskih zraka na kristalima. Može se koristiti za izračunavanje očekivane difrakcione slike neke poznate strukture ili dela strukture i tada se kao rezultat dobija niz tzv. izračunatih strukturnih faktora, $F_c(h)$ ili samo F_c .

Iz izmerenih intenziteta dobijaju se samo amplitude, a ne i faze refleksija, tj. dobija se niz $|F_o(h)|$, ili samo $|F_o|$, koji se često naziva izmereni strukturni faktori, iako su samo amplitude.

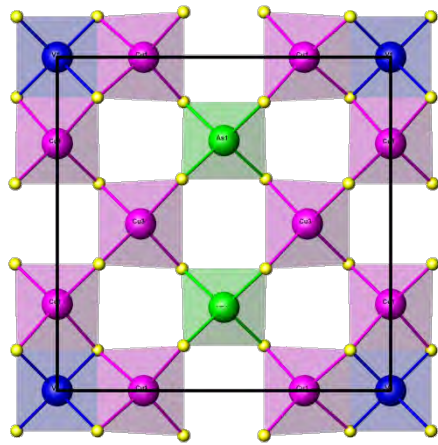
Fazni problem

Najveći problem u rendgenskoj struktornoj analizi jeste nemogućnost direktnog merenja faza. Eksperimentalno merenje difrakcionih podataka na monokristalu daje samo intenzitete, iz kojih se mogu izračunati amplitude strukturnih faktora, $|F(\mathbf{h})|$, ali ne i njihove faze j .

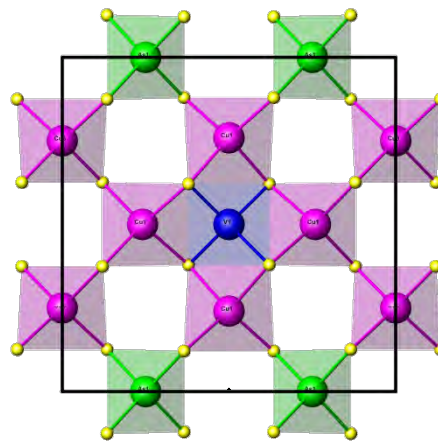
$$|F(\mathbf{h})|^2 = I(\mathbf{h}) / KALp$$

- $|F(\mathbf{h})|$ - strukturna amplituda
- $I(\mathbf{h})$ - intenzitet refleksije sa datog niza ravni hkl u kristalu,
- K - faktor skale,
- A - apsorpcioni faktor,
- Lp - Lorenc-polarizacioni faktor,

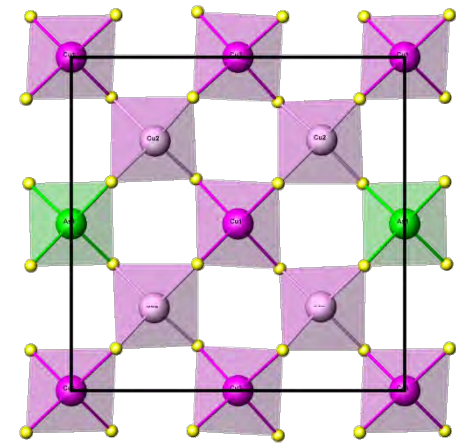
Fazni problem



001



002



004

- Svaki difraktovani talas (svaka refleksija) ima svoj pravac, amplitudu i fazu.
- Pravac je određen Milerovim indeksima niza ravni hkl .
- Iz izmerenih intenziteta difraktovanih talasa mogu se izračunati amplitude, $|F_o(h)|$.
- **Još uvek ne postoji metoda za jednostavno određivanje faza i to se zove fazni problem.**

Fazni problem

$$F(\mathbf{h}) = |F(\mathbf{h})| e^{i\varphi(\mathbf{h})} = \int_{V_r} \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} dV_r$$

Izračunava se
iz strukturnih
faktora

- Izračunava se iz izmerenih intenziteta pomoću izraza:

$$|F(\mathbf{h})|^2 = \frac{I(\mathbf{h})}{KALp}$$

Određuje se
pogodnom metodom:
- metodom teškog
 atoma
- direktnim metodama

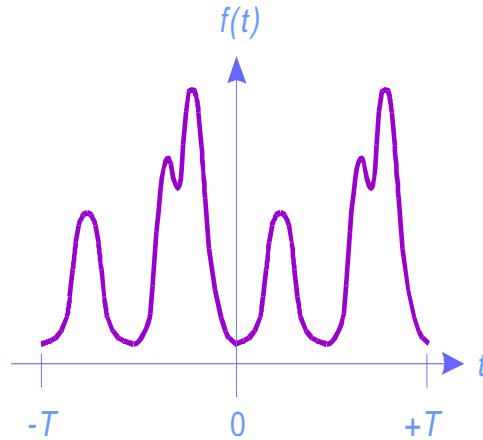
Furijeova teorema

$$c_n = a_n - i b_n$$

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{(2\pi i \frac{nx}{T})}$$

$$c_n = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(x) e^{(-2\pi i \frac{nx}{T})} dx$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(\mathbf{h}) e^{-2\pi i (hx+ky+lz)} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} F(\mathbf{h}) e^{-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}}$$



Furijeova transformacija

$$f(x+T) = f(x)$$

$$F(\mathbf{s}) = \int_{\mathcal{V}_{\mathbf{r}}} \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} d\mathcal{V}_{\mathbf{r}}$$

inverzna Furijeova transformacija

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_{\mathcal{V}_{\mathbf{s}}} F(\mathbf{s}) e^{-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} d\mathcal{V}_{\mathbf{s}}$$

Furijeova sinteza

Furijeove sinteze

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}| e^{i\alpha} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

- Za izračunavanje različitih **Furijeovih sinteza** koriste se, umesto amplitude $|F|$, različiti koeficijenti:
 - za Patersonovu sintezu, $|F_o|^2$
 - za E-mape, $|E_o|$
 - za elektronsku gustinu, $|F_o|$ i $|F_c|$
 - za diferentnu sintezu, $|F_o| - |F_c|$
- Furijeove sinteze koriste se u razne svrhe u različitim stadijumima rendgenske strukturne analize.

Direktne metode za određivanje faza strukturnih amplituda

Direktne metode se zaničaju na simetrijski uzrokovanim matematičkim (statistika i verovatnoća) odnosima različitih faza strukturnih amplituda

Predstavljaju važan alat za rešavanje faznog problema

Pošto njihovo objašnjenje zahteva mnogo prostora biće samo pobrojane

Direktne metode:

- Jednaki atomi i Sejtova jednačina
- Strukturne invarijante
- Tripleti i kvarteti
- Relacije tripleta

Ostale metode za određivanje faza strukturnih amplituda

Pored direktnih metoda postoji čitav niz drugih metoda za rešavanje faznog problema:

- Patersonova metoda (metoda teškog atoma)
- Metoda izomorfne zamene
- Metoda anomalnog rasipanja

Poslednjih godina za rešavanje faznog problema primenjuje se i Superflip softver koji koristi charge-flipping algoritam. Njegova prednost je što može da se koristi i za rešanje modulisanih struktura i struktura kvazikristala (o kojima će kasnije biti reči)

KLASIČNE METODE MONOKRISTALA

Klasične metode monokristala su:

- Laueova metoda
- Metoda rotacije i oscilacije
- Vajsenbergova metoda
- Precesiona metoda

Ove metode su zasnovane na beleženju difrakcionih slika na filmu osetljivom na rendgensko zračenje. Za svaku je specifičan način pomeranja kristala da bi se zadovoljili uslovi za difrakciju. Merenje intenziteta se izvodi denzitometrijski (merenjem zacrnjenja na filmu).

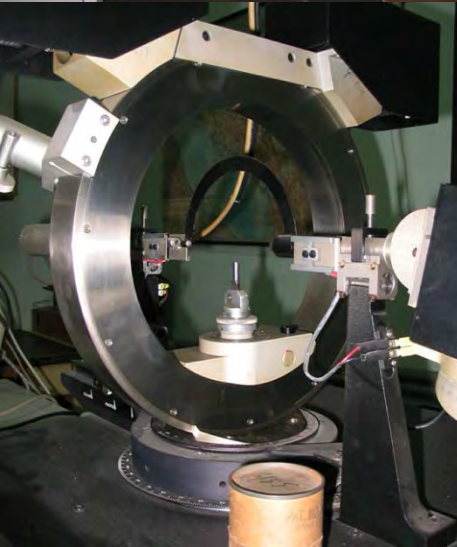
Imaju veliki značaj u razvoju rendgenske kristalografije.

Automatski difraktometar



Glavni delovi automatskog difraktometra

- Izvor rendgenskih zraka i optički mikroskop
- Goniometar, sistem za orijentaciju monokristala u svim položajima difrakcije
- Detektor, sistem za beleženje difraktovanog zračenja (brojač)
- Kompjuter, sistem za kontrolu



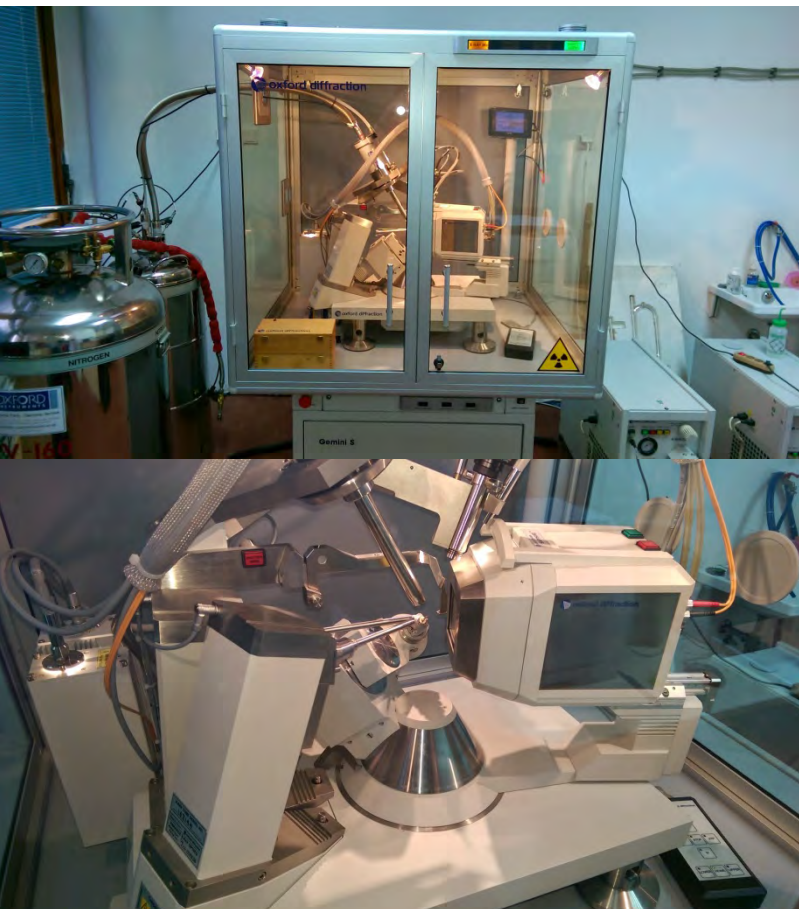
Automatski difraktometar



Detektori mogu biti:

1. Tačkasti: proporcionalni, scintilacioni i Gajger-Milerovi (**0D**).
2. Ravni detektori (CCD od engl. Charge-Coupled Device). **Najvažnije prednosti 2D detektora su: precizno se mere i slabe refleksije, brzo se prikupljaju podaci, mogu se rešavati i strukture blizanaca.**

Automatski difraktometar



Tačkasti (0D) detektori mogu da prikupe samo po jednu refleksiju, i to samo one refleksije koje su predviđene pretpostavljenom jediničnom ćelijom određenom u pre-eksperimentu. Ukoliko pretpostavljena jedinična ćelija nije dobra vreme utrošeno za prikupljanje podataka (ponekad i nekoliko dana) je uzaud potrošeno.

Razvojem savremenih intenzivnijih izvora zračenja i osetljivih ravnih (2D) detektora moguće je za kratko vreme (nekoliko časova) prikupiti podatke u celom prostoru Evaldoe sfere. Ukoliko pogrešimo prilikom određivanja jedinične ćelije ili redukcije podataka uvek se možemo vratiti postojećim trodimenzionalnim podacima i obraditi ih na drugi način.

Redukcija podataka i utačnjavanje kristalne strukture

Nakon uspešnog difrakcionog eksperimenta postoji nekoliko koraka do određivanja strukture:

- Određivanje jedinične ćelije,
- Redukcija podataka (izdvajanje intenziteta refleksija),
- Određivanje prostorne grupe na osnovu sistematskih gašenja,
- Rešavanje kristalne strukture nekim od navedenih metoda,
- U potpunjavanje strukturnog modela diferentnom Furijeovom sintezom i
- Finalno utačnjavanje strukture.

Postoji čitav niz statističkih pokazatelja uspešnosti utačnjavanja koji ovde nećemo spominjati.

Tokom rešavanja strukture mogu se javiti pojedini problemi kao što su neuređenost, bližnjenje i sl. što od nas može zahtevati da redukciju podataka uradimo na drugi način.

Neuređenost u jediničnoj ćeliji

Kada se orijentacije molekula razlikuju u različitim jediničnim ćelijama, kaže se da postoji **neuređenost (engl. disorder)** u strukturi. Tada struktura jedinične ćelije, koja je određena na osnovu difrakcionih podataka, predstavlja **prostorno prosečnu strukturu** celog kristala. Postoje dva tipa neuređenosti:

- **Izolovana stalna poziciona** neuređenost kada jedan atom zauzima više od jednog položaja i
- **Statička zamenska** neuređenost kada je jedno isto mesto u dve jedinične ćelije zauzeto atomima različite vrste.

Bližnjenje, modulisane strukture, kompozitne strukture i kvazikristali

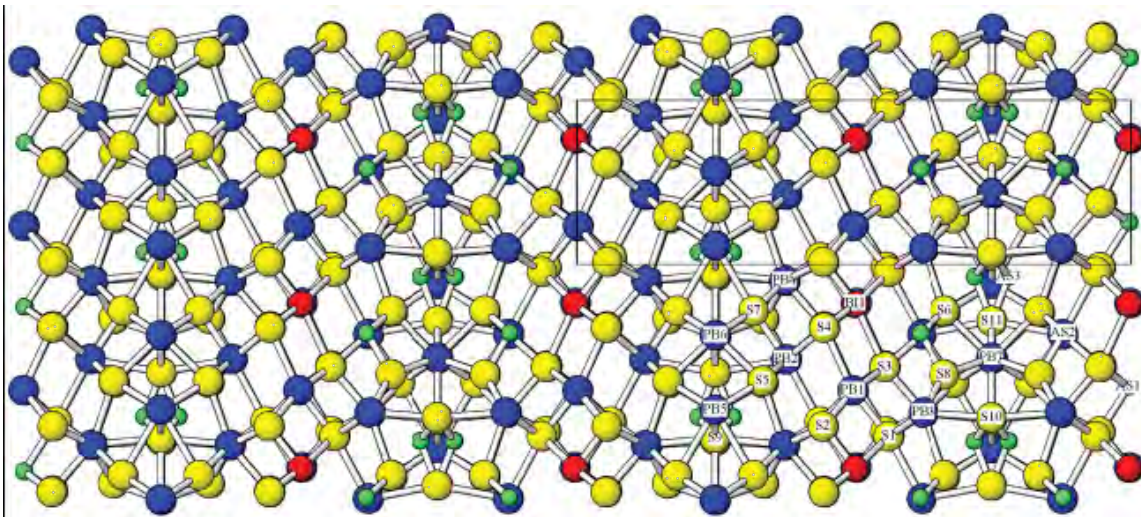
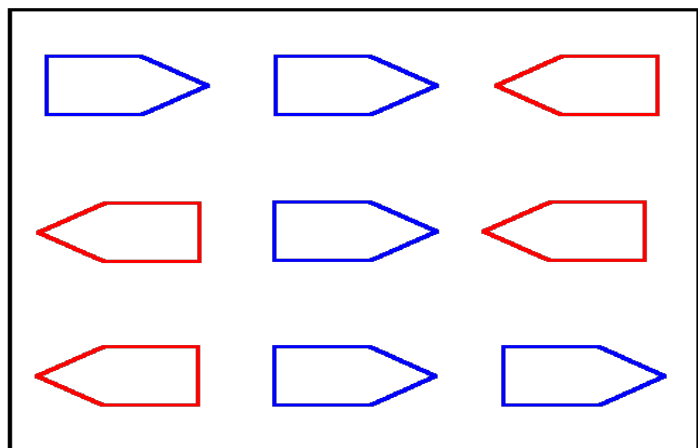
- Može se desiti da dva ili više kristala srastaju po tačno utvrđenim kristalografskim zakonima. Da bi se uspešno redukovali podaci i rešila struktura potrebno je utvrditi ovu zakonitost.
- Poseban slučaj odstupanja od trodimenzionalnog ponavljanja pokazuju modulisane strukture. Kod njih postoji jedan ili više dodatnih perioda identiteta koji u difrakcionoj slici proizvode dodatne refleksije koje nazivamo satelitskim refleksijama. Modulisane strukture mogu biti proporcionalne (dodatni period identiteta je racionalan u odnosu na jedan od osnovnih) kada ih nazivamo i superstrukturama. Ili mogu biti neproporcionalne kada je dodatni period identiteta iracionalan u odnosu na jedan od osnovnih. Po prirodi razlikujemo pomerajne i okupacione modulacije.
- Poseban slučaj su kvazikristali koji pokazuju zabranjenu simetriju i predstavljaju uređenu, ali ne i periodičnu strukturu.
- Poslednja grupa su kompozitni materijali koji se sastoje od najmanje dva dela strukture koji se u difrakciji ponašaju nezavisno.

Utačnjavanje neuređenosti modeliranjem bližnjenja

udeo k_1 bližnih individua 1: 5/9
udeo k_2 bližnih individua 2: 4/9

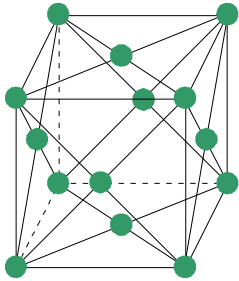
zakon
bližnjenja:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

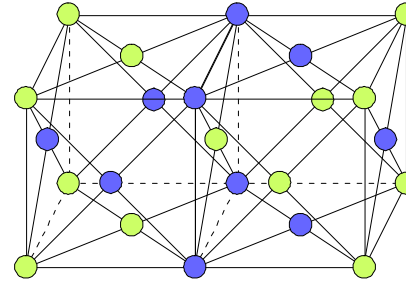
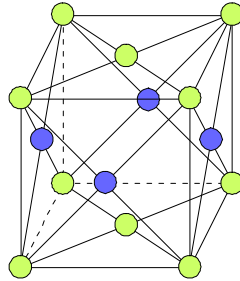


superstruktura

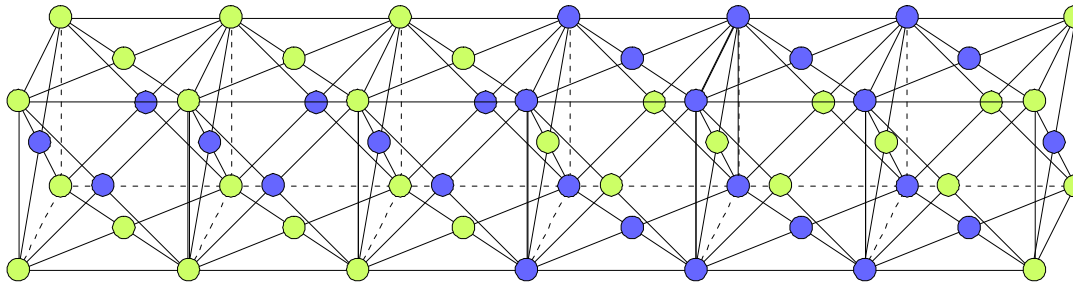
jedinična ćelija
neuređene strukture
legure AB



jedinična ćelija
uređene strukture
legure AB



ćelija
superstrukture



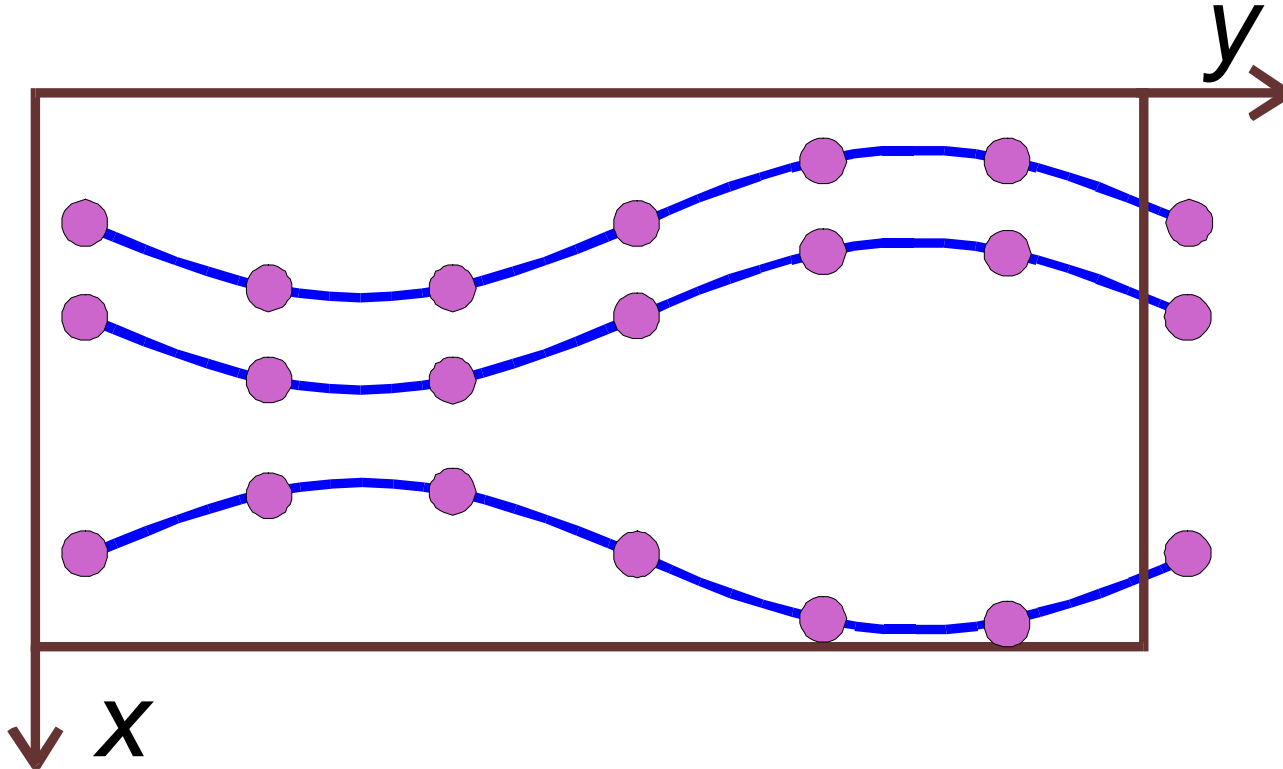
ćelija
superstrukture

superperioda

Osnovne i satelitske refleksije (refleksije osnovne ćelije) nazivaju se refleksije superstrukture i refleksije supstrukture

Modulisane strukture

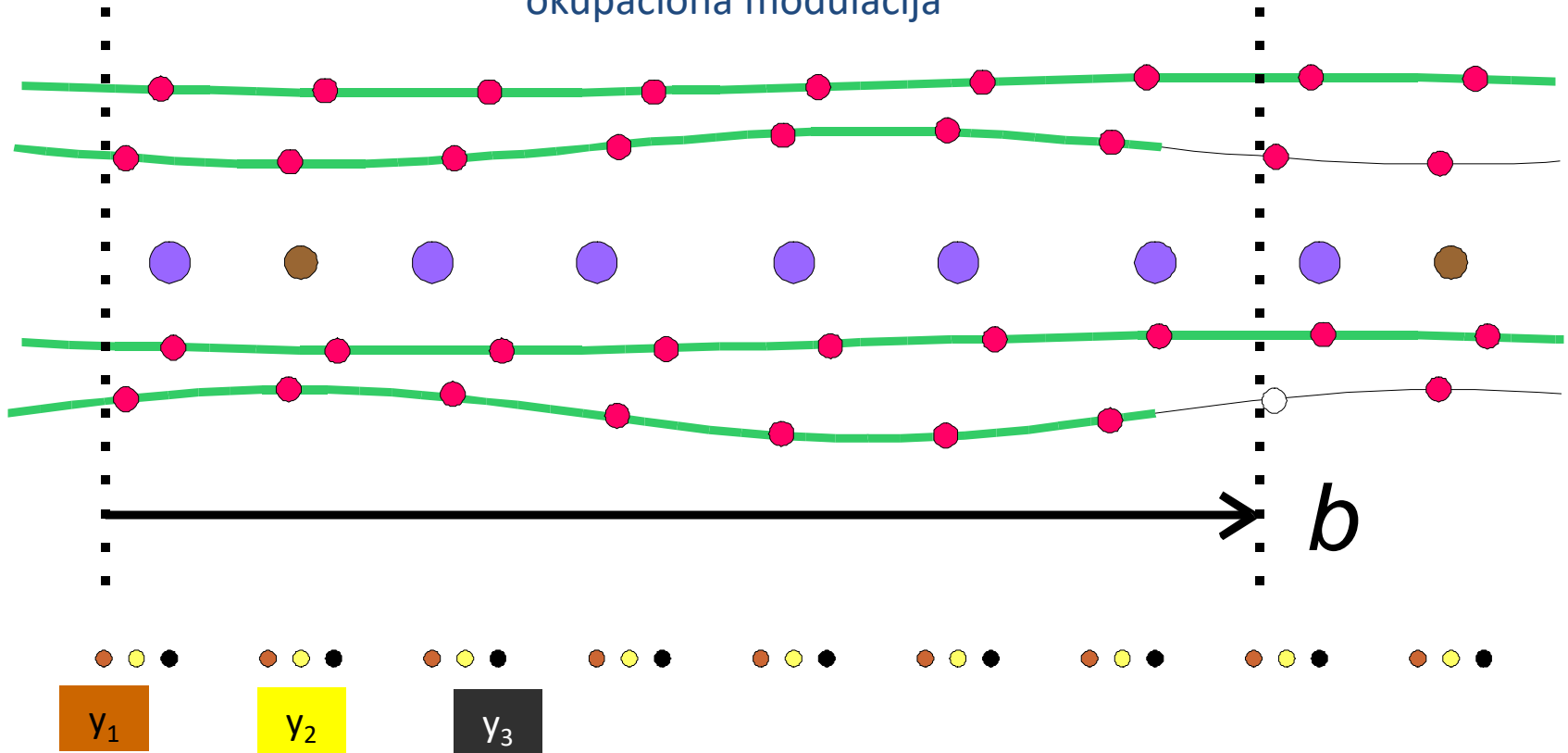
pomerajna modulacija



Modulacija atoma u xy -ravni. Struktura je proporcionalno modulisana ($q = 6b^*$), a vrsta modulacije je jednodimenzionalna pomerajna modulacija.

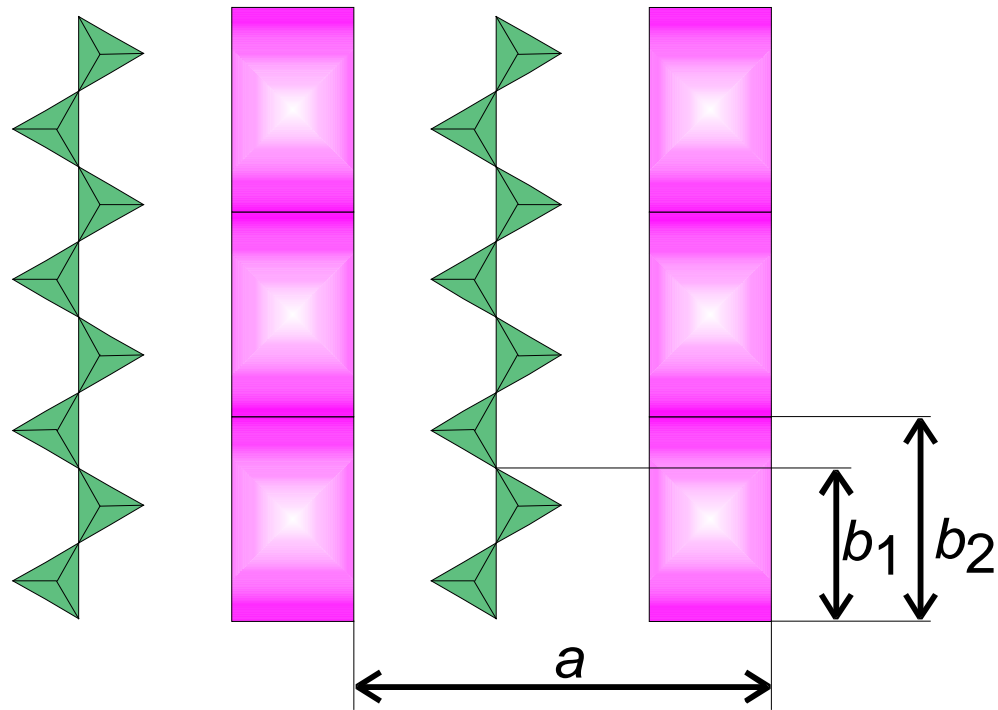
modulisana struktura

okupaciona modulacija



Jednodimenzionalno proporcionalno modulisana struktura sa kombinacijom okupacione i pomerajne modulacije. Tačke ispod b -ose predstavljaju moguće položaje velikih atoma: x, y_1, z ; x, y_2, z ; x, y_3, z

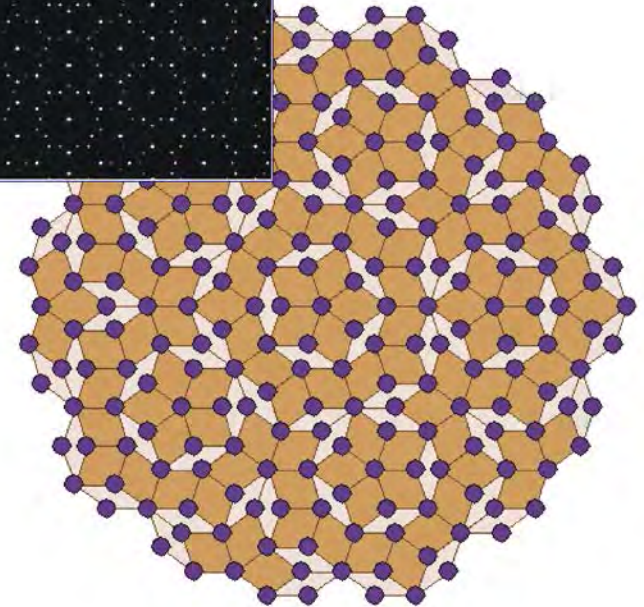
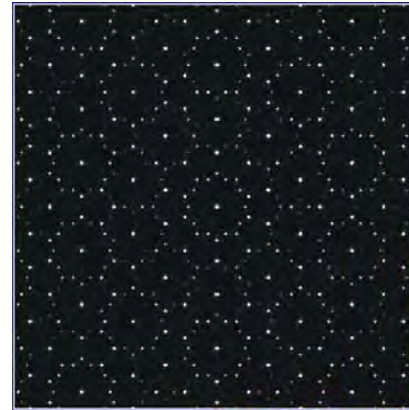
kompozitna struktura



dvodimenzionalni kvazikristali

Penrouzovo
popločavanje mršavim i
debelim rombovima.

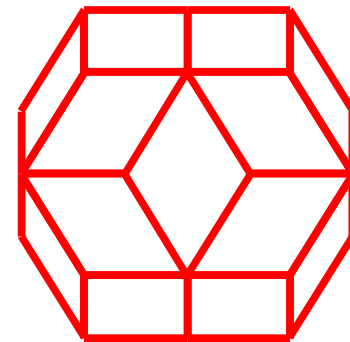
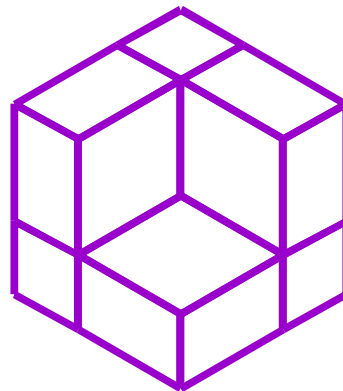
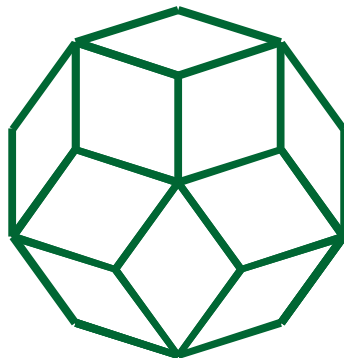
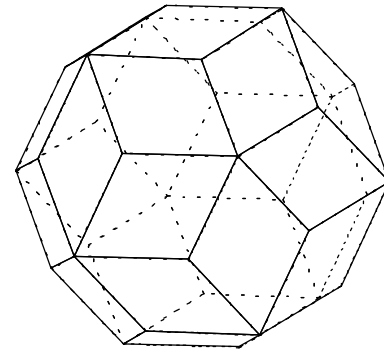
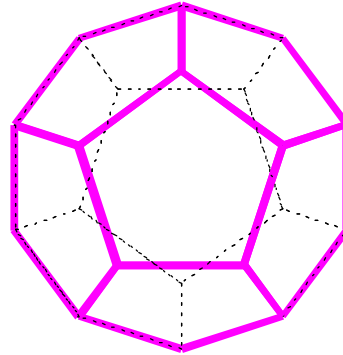
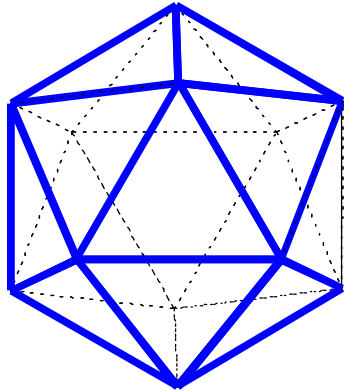
difrakcioni snimak



Penrouzove pločice

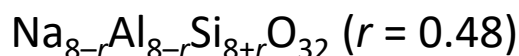
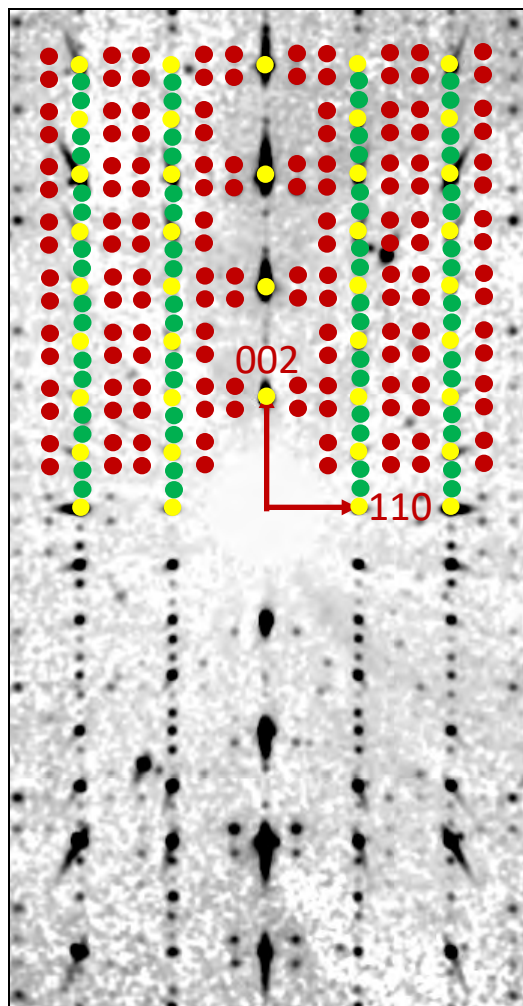
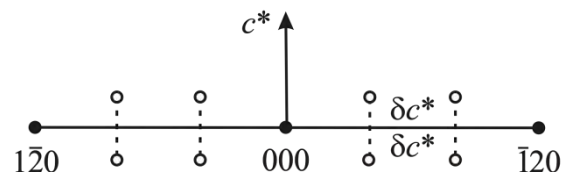
kvazikristali

Trodimenzionalni, poliedarski kvazikristali
ikosaedar, dodekaedar i triakontaedar

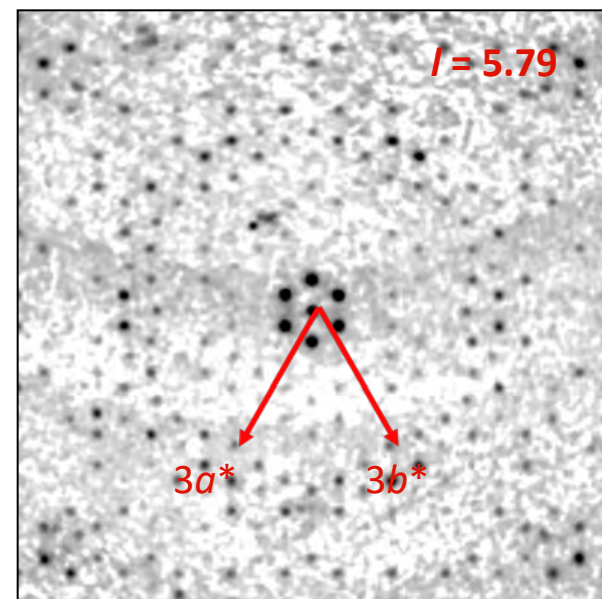
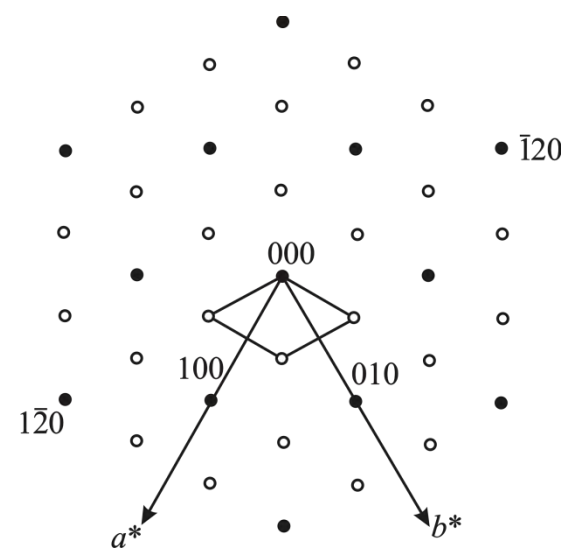


Projekcije triakontaedra duž ose petog, trećeg i drugog reda.

Primer recipročnog prostora proporcionalno i neproporcionalno modulisane strukture



- Osnovne refleksije
- Satelitske refleksije
- Superstrukturne refleksije



Primer recipročnog prostora 3+2 neproporcionalno modulisane strukture

