

Savremena rendgenska analiza na monokristalu i prahu sa primerima

2. deo - prah

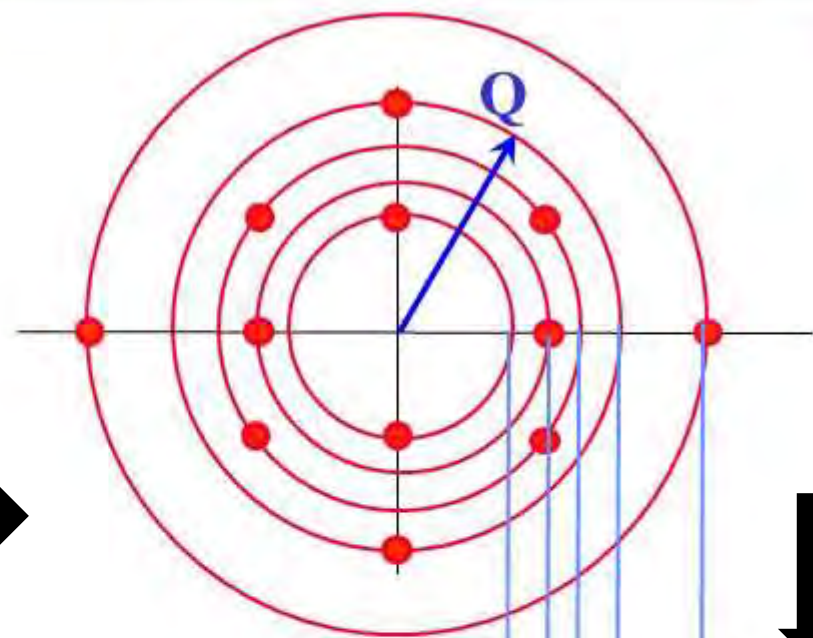
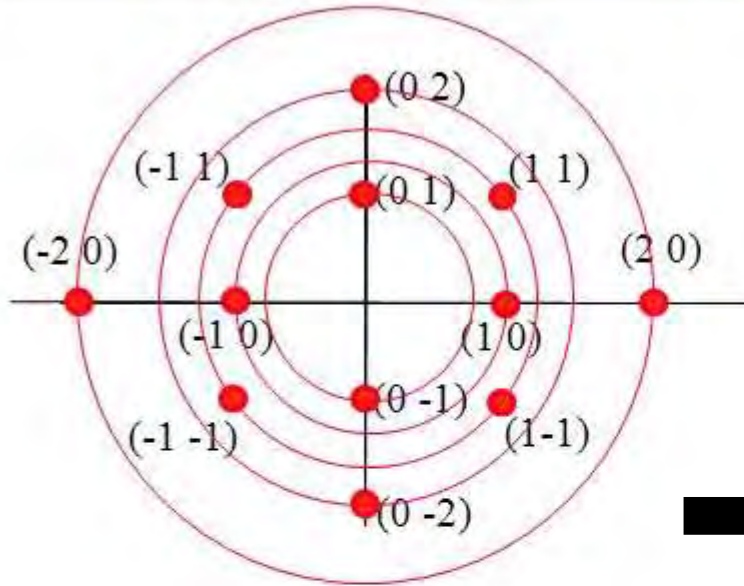
Predrag Vulić

Rudarsko-geološki fakultet

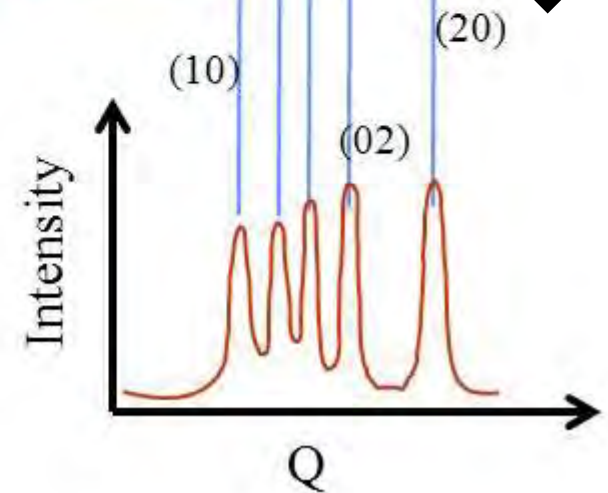
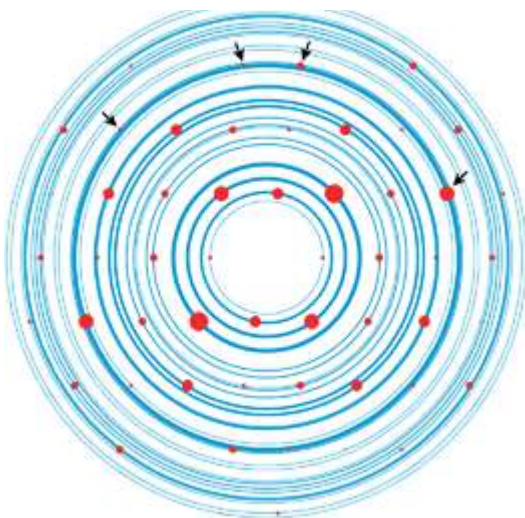
Predrag.vulic@rgf.bg.ac.rs

Sadržaj

- Poreklo difraktograma praha – veza sa recipročnim prostorom
- Primena i osnovne karakteristike metode praha
- Savremene geometrije, detektori i primarna monohromacija
- Ritveldova metoda
- Ab initio rešavanje kristalnih struktura iz podataka dobijenih difrakcijom na prahu



Prah: slučajan raspored
mnogo manjih kristala



**Trodimenzijska informacija iz recipročnog prostora
svedena na jednu dimenziju na difraktogramu praha**

Primena

- Metode rendgenske difrakcije na polikristalnom materijalu našle su široku primenu u različitim naukama:
 - geologija (minerali i stene)
 - arheologija (keramika, staklo, metali)
 - nauka o materijalima (novi materijali)
 - hemija (strukture kristala, fazni sastav)
 - farmacija (industrija lekova)
 - medicina i stomatologija (bubrežno kamenje, zubni implantati)
- itd.



Primena

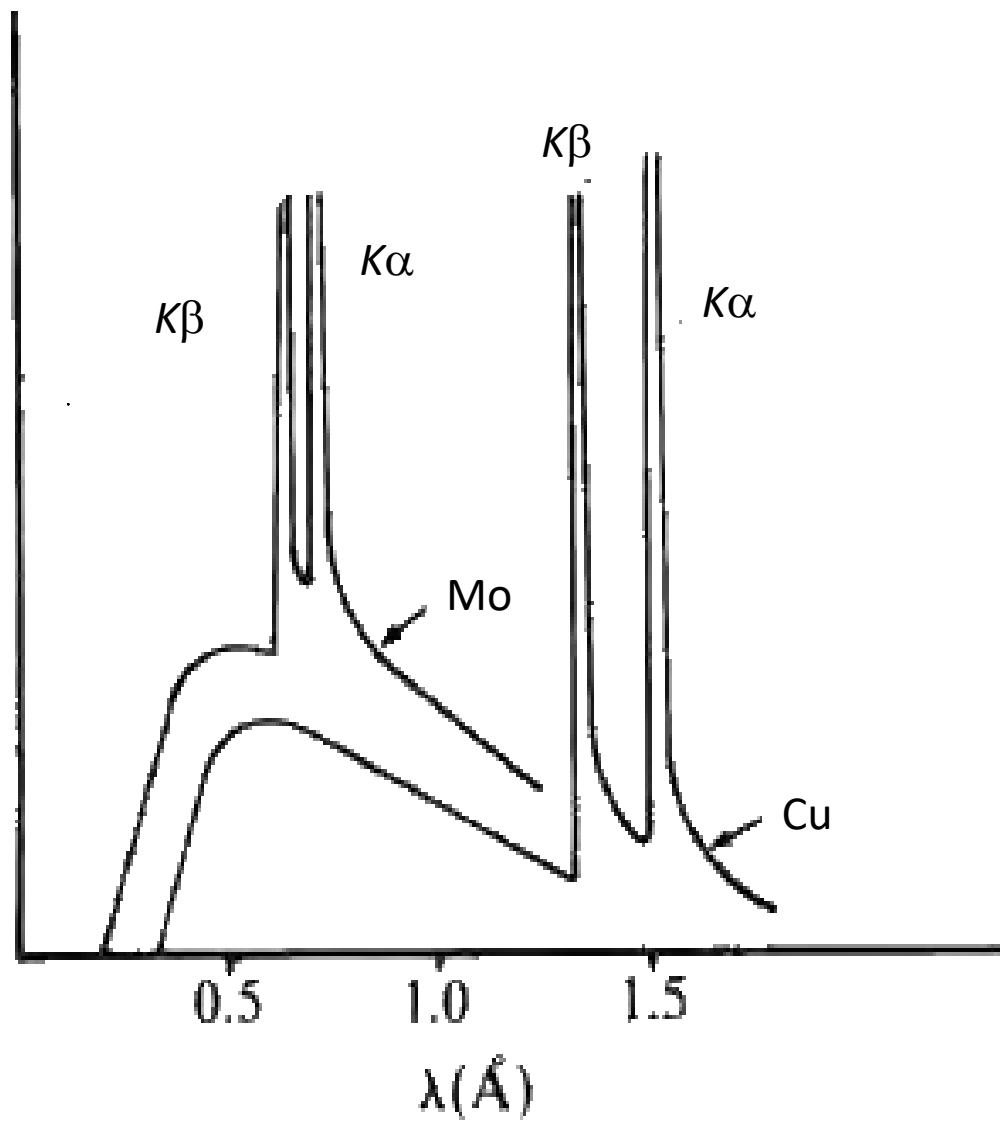


- Metode rendgenske difrakcije na polikristalnom materijalu našle su značajnu primenu u ispitivanju faznih transformacija u mnogobrojnim tehnološkim procesima:
 - Strukture, fazni sastav, transformacija minerala i stena i uslovi postanka
 - industrija keramičkih materijala, stakla, metala itd.
 - industrija akumulatora, katalizatora itd.
 - industrija metala, legura, metalna stakla itd.)
 - hemijska tehnologija
 - industrija lekova

Karakteristično rendgensko zračenje

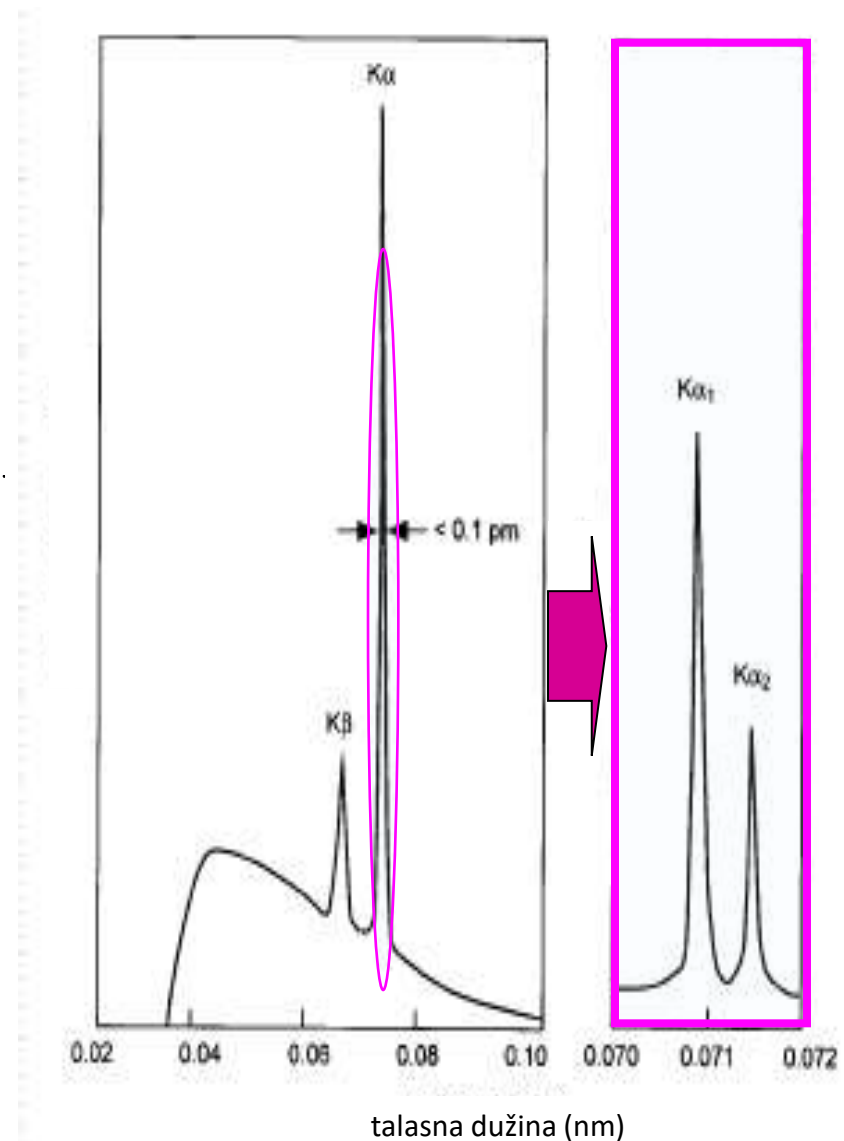
Izbor karakterističnog rendgenskog zračenja?

- Za kristalografska istraživanja najčešće se koriste $\text{CuK}\alpha$ - i $\text{MoK}\alpha$ -zračenje.
- Talasne dužine rendgenskog zračenja sa bakarne ($\text{K}\beta=1,39217$, $\text{K}\alpha=1,54178$ Å) i molibdenske ($\text{K}\beta=0,63225$, $\text{K}\alpha=0,71073$ Å) antikatode.



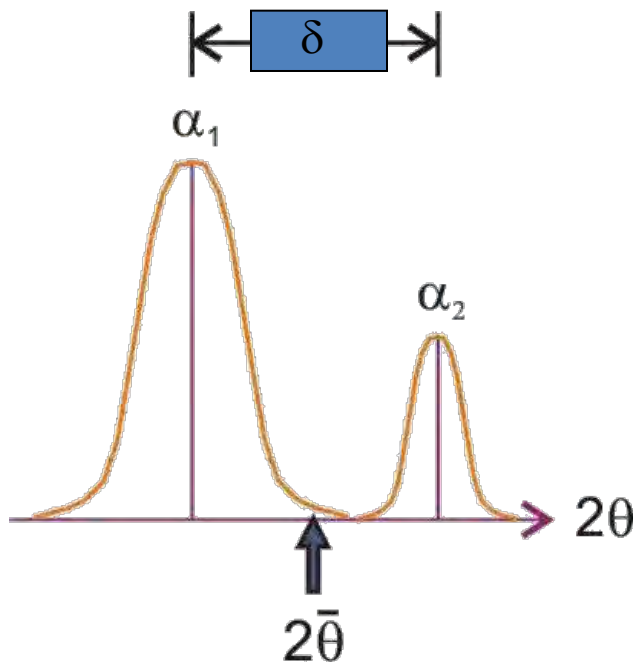
Karakteristično rentgensko zračenje

- L-ljuska i više ljuske imaju više energetskih podnivoa, tako da se a i b linije sastoje od više bliskih linija različitih talasnih dužina. To je naročito izraženo na višim uglovima rasipanja.
- Odnos intenziteta $K\alpha_1$ - i $K\alpha_2$ - linija iznosi 2:1



Difraktometar za prah

6. Određivanje $K\alpha_2$ - linije



$$\delta(^{\circ}2\theta) = (360/\pi)((\lambda_{\alpha_2} - \lambda_{\alpha_1}) / \langle \lambda \rangle) \operatorname{tg} \langle \theta \rangle$$

$$\langle \lambda \rangle = 1/3(2K\alpha_1 + K\alpha_2)$$

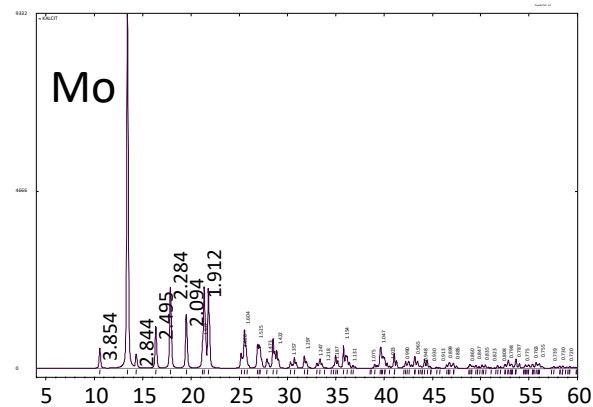
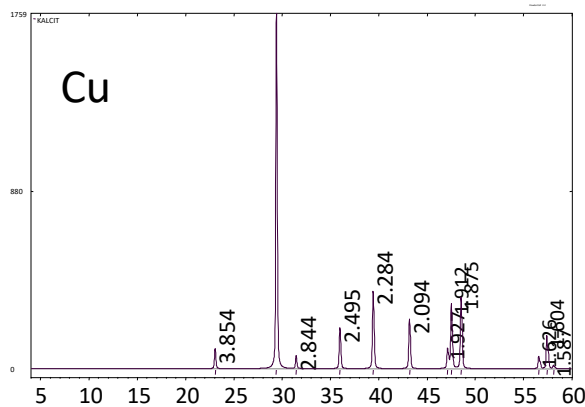
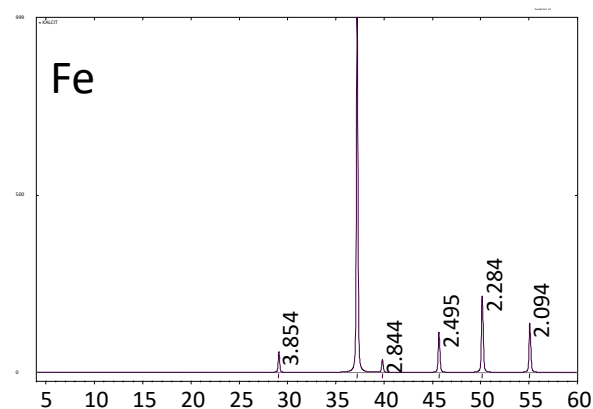
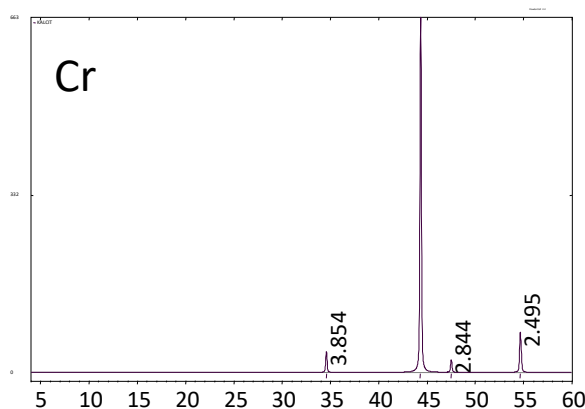
- Poznavajući razlike u položajima pikova nastalih korišćenjem $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$ zračenja (1,54051 i 1,54433 Å) kao i činjenicu da je intenzitet $K\alpha_1$ dvostruko veći od $K\alpha_2$, moguće je smanjiti greške pri određivanju ugla 2θ .

Karakteristično rendgensko zračenje

Izbor karakterističnog rendgenskog zračenja?

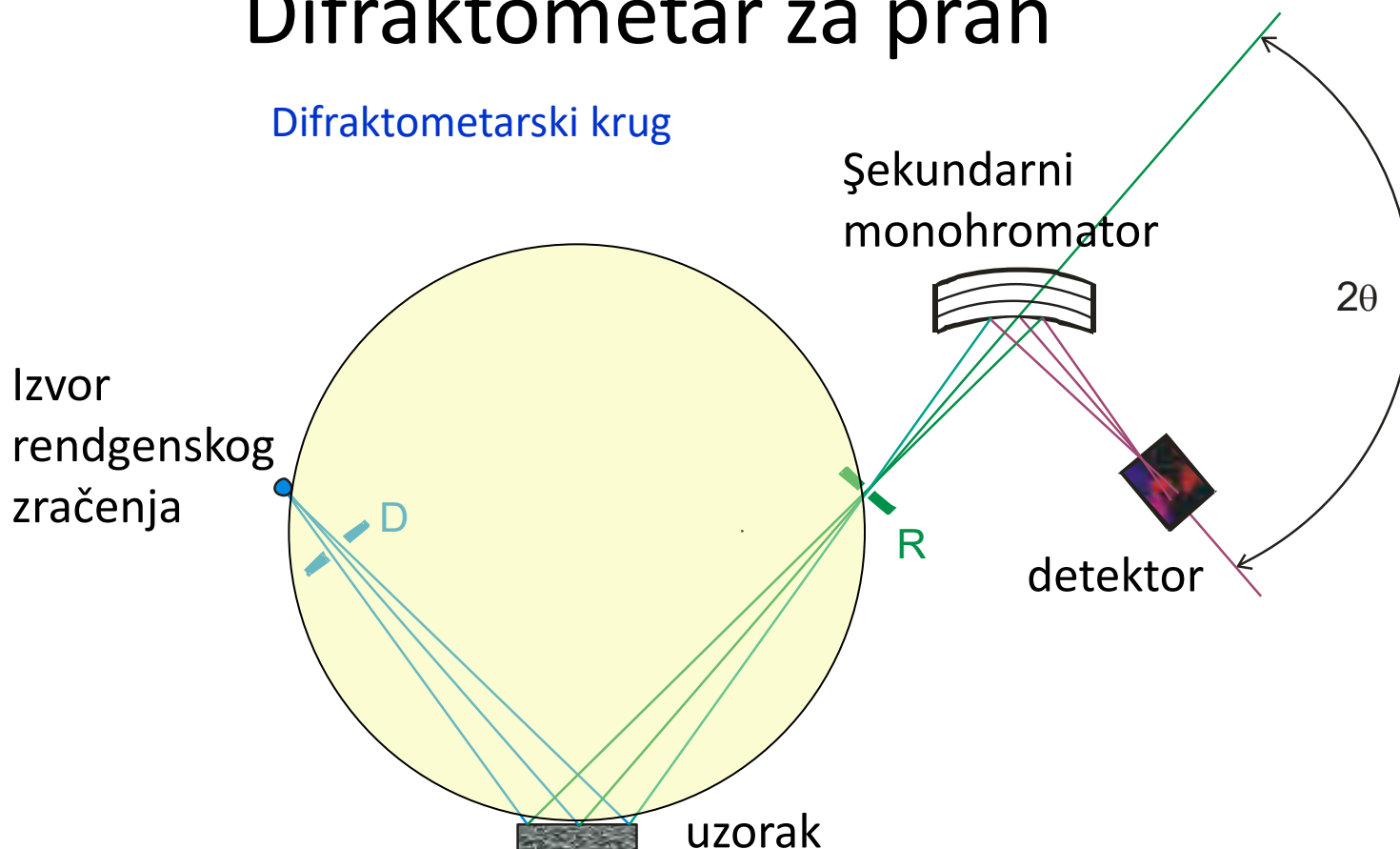
Primer: kalcit (CaCO_3)

- kalcit
- Cr
- Fe
- Cu
- Mo



$2\theta = 4-60^\circ$

Difraktometar za prah

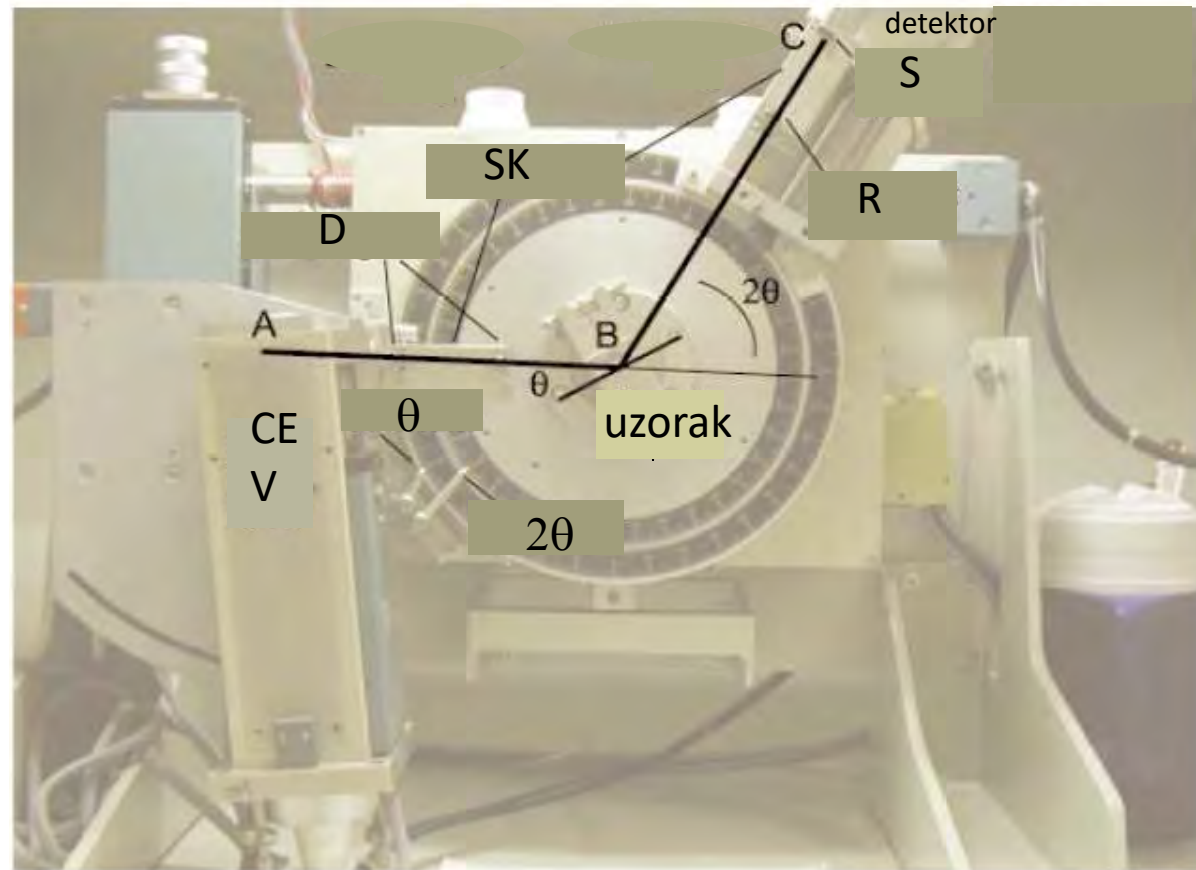


- Rendgenski zraci divergiraju iz izvora (cevi) kroz prorez D i padaju na **RAVAN** sprašeni uzorak. Svi zraci difraktovani na pogodno orijentisanim kristalima u uzorku detektuju se detektorom nakon prolaska kroz prorez R i monohromator.
- Pomoću monohromatora ili filtera odstranjuje se neželjeno zračenje.
- Izvor, uzorak i prorez R leže na **difraktometarskom ili goniometarskom krugu**.

Difraktometar za prah

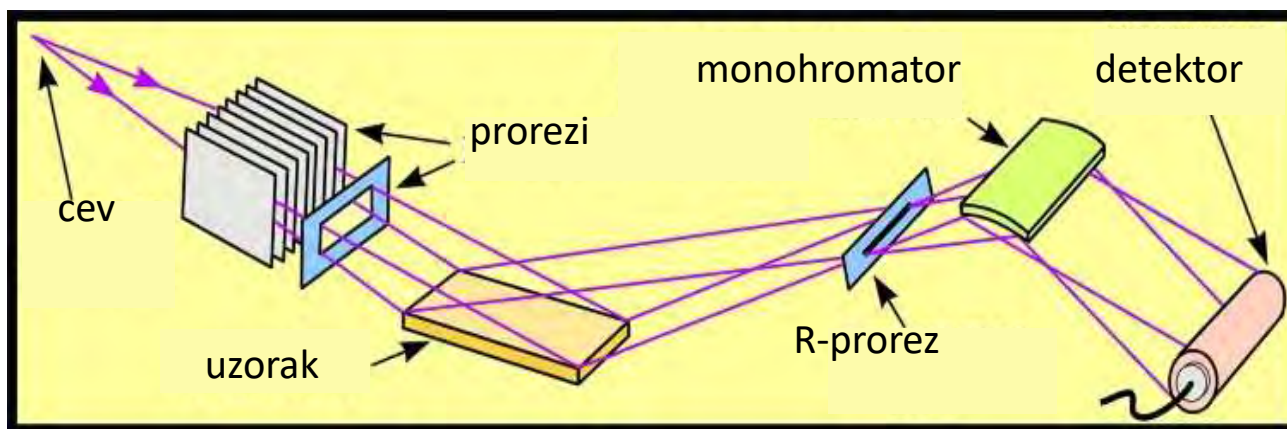
- Rastojanja $AB=BC$ su konstantna i predstavljaju poluprečnike difraktometarskog ili goniometarskog kruga.
- Položaj cevi je fiksiran, a uzorak rotira upola sporije od detektora da bi se održala θ - 2θ geometrija.
- Uz cev i detektor postavljeni su Soller-ovi kolimatori (SK) kao i divergentni (D), prijemni (R) i ograničavajući (S) prerezi.
- Detektor i grafitni monohromator ne vide se na slici.

θ - 2θ geometrija



Difraktometar za prah

Prorezi za usmeravanje snopa i smanjivanje bočnog rasipanja

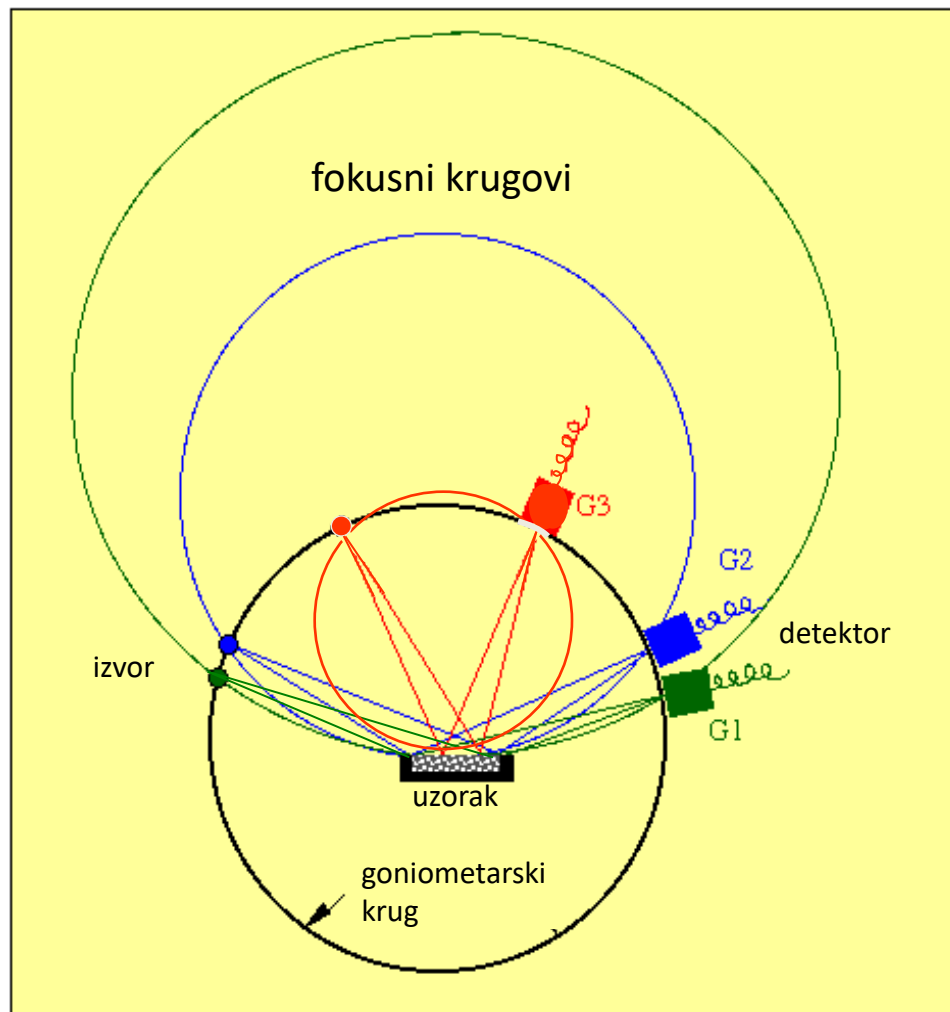


- Upadni snop prolazi kroz SK i D prorez i pada na prašeni uzorak.
- Difraktovani zraci sa pogodno orijentisanih kristala usmeravaju se ka prorezu R i monohromatoru da bi se uklonilo neželjeno zračenje.
- Od monohromatora zraci putuju ka detektoru koji broji prispele impulse.

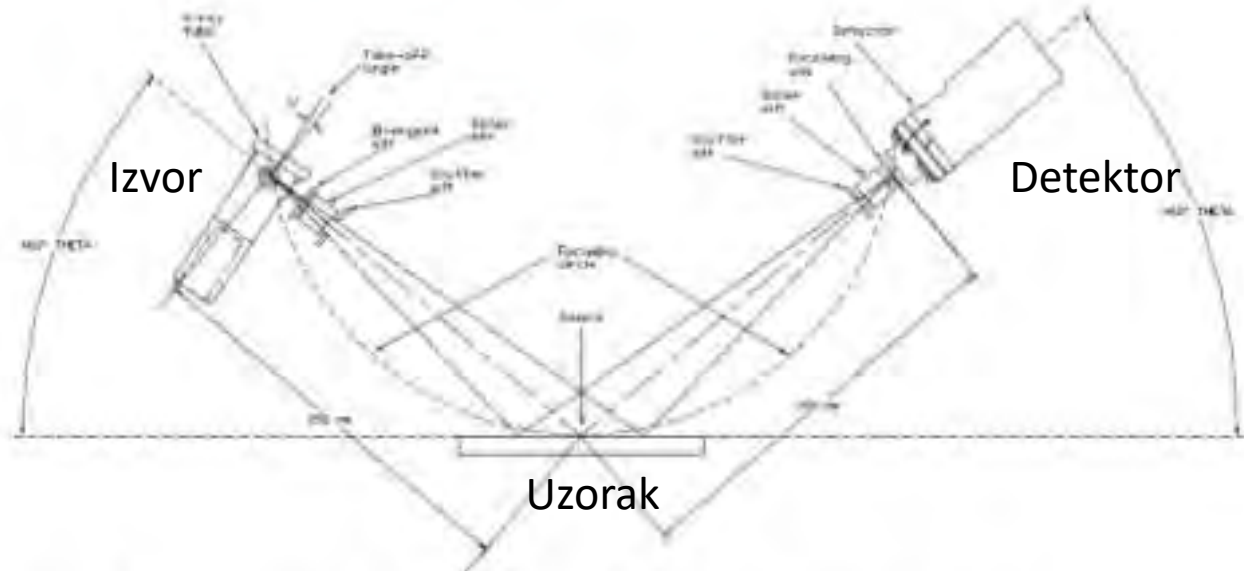
Difraktometar za prah

Geometrijski principi Bragg-Brentano parafokusnog difraktometra

- Difraktovani zraci usmereni su ka odgovarajućem položaju na **fokusnom krugu**.
- Tačke G1, G2, G3 označavaju refleksije čije d -vrednosti iznose d_1 , d_2 , d_3 .
- Površina uzorka uvek tangira fokusni krug.
- Radijus fokusnog kruga opada sa porastom Bragg-ovog ugla. Kad je $2\theta = 0^\circ$, radijus je beskonačno veliki, a minimalnu vrednost (polovina rastojanja izvor-uzorak ili uzorak-detektor) ima kad je $2\theta = 180^\circ$.

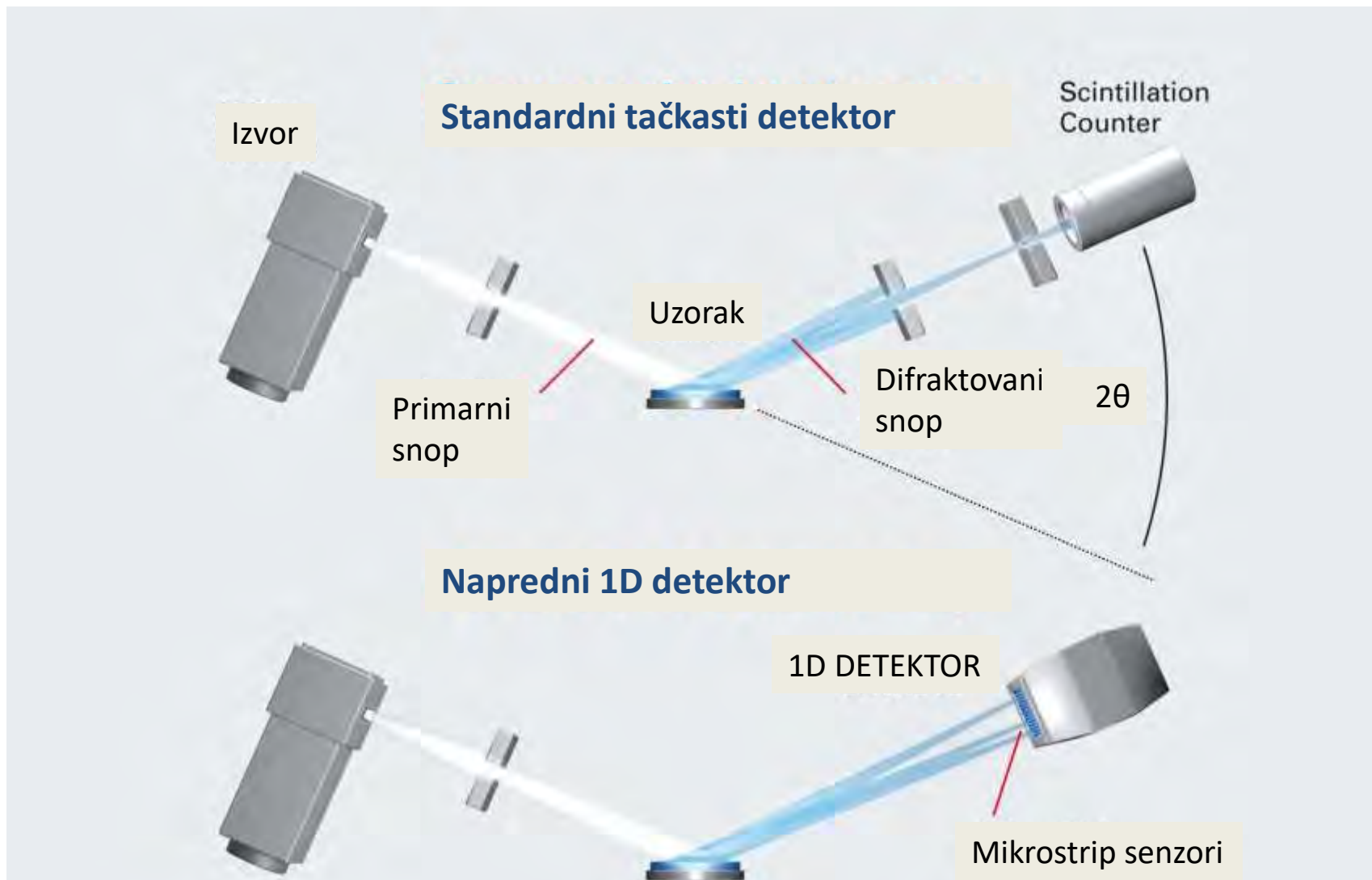


θ - θ GEOMETRIJA



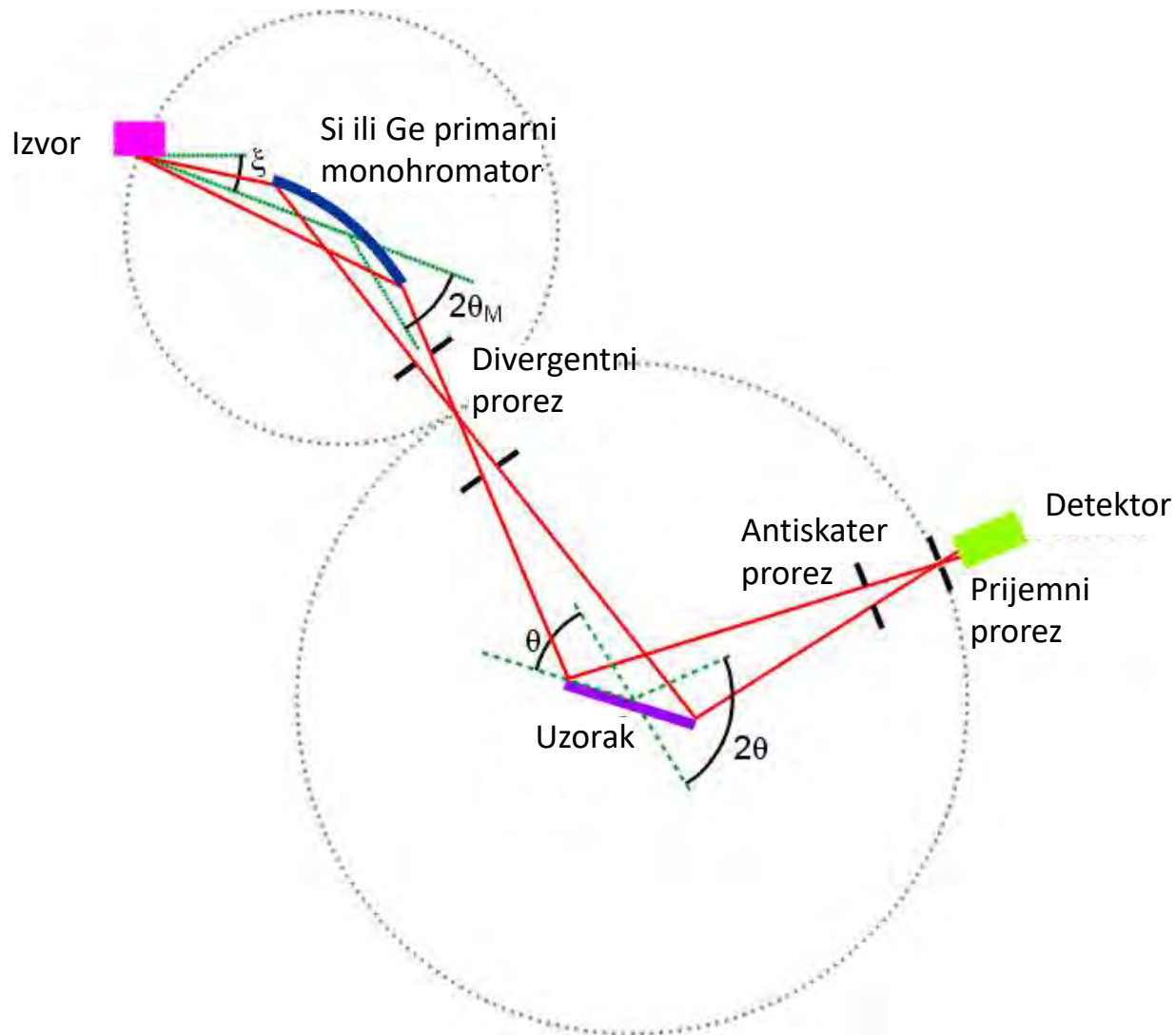
- Uzorak je uvek horizontalan (prednost za rastresite ili tečne uzorke)
- Cev i detektor se simultano kreću po uglu θ
- **Pored divergentne geometrije (divergentni snop) za neravne uzorke se može koristiti i paralelni snop**

Prednosti 1D detektora



- 0D (tačkasti) detektor prikuplja podatke na samo jednom ugaonom položaju
- 1D detektor sastavljen od mikrostrip senzora simultano prikuplja podatke u ugaonom opsegu
- 1D detektor značajno smanjuje trajanje eksperimenta
- 1D detektor može igrati ulogu sekundarnog monohromatora

PRIMARNI MONOHROMATOR ($K\alpha_1$ zračenje)



- Primarni monohromator – isključivo $K\alpha_1$ zračenje
- Smanjuje broj difrakcionih linija na difraktogramu što je značajno za određivanje nepoznate jedinične ćelije

Kvalitativna analiza

Kvalitativna analiza ili identifikacija faza

- **Procedure za pretraživanje ili tzv. „search/match” procedure**
- „Joint Committee Powder Diffraction Standards” tj. JCPDS baza podataka.
- Sada se zove „International Centre for Diffraction Data - Powder Diffraction Files” tj. PDF
- Do 2016. godine postoje podaci za oko nekoliko stotina hiljada neorganskih i organskih jedinjenja.



Kvalitativna analiza

Kvalitativna analiza ili identifikacija faza

d -vrednosti za 4 najjače refleksije

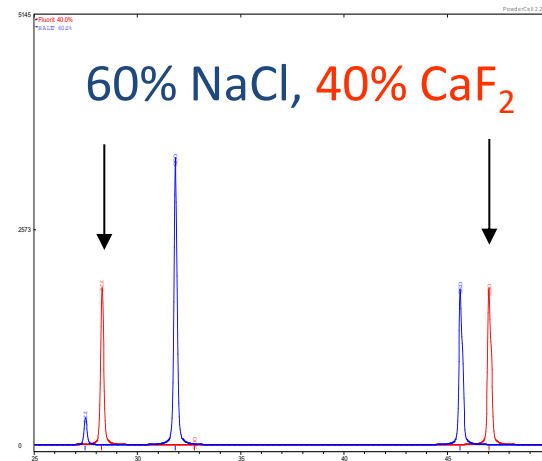
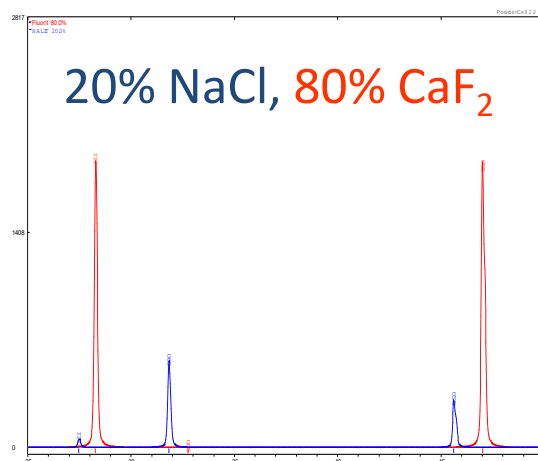
relativni intenziteti za 4 najjače refleksije

d	1a	1b	1c	1d	Hemijski naziv i formula, 7 mineraloški naziv		8			
I/Ii	2a	2b	2c	2d			9			
korišćeno zračenje, filter,... 3					d	I/Ii	hkl	d	I/Ii	hkl
parametri ćelije, prostorna grupa,... 4					spisak relativnih intenziteta i d -vrednosti za sve refleksije					
optički podaci, literatura,... 5										
komentari 6										
							10			

Kvantitativna analiza

Klasične metode rendgenske **kvantitativne** analize

KOLIKO?



Intenziteti se menjaju proporcionalno.

- Klasične metode uključuju dva glavna koraka:
 - Određivanje intenziteta odabranog pika ili pikova
 - Izračunavanje zastupljenosti iz tako određenog intenziteta.
 - Dele se na direktnu, metodu sa unutrašnjim standardom i metodu RIR intenziteta.

RITVELDOVA METODA



Ritveldova metoda je tehnika koju je razvio Hugo Ritveld i koristi se za karakterizaciju kristalnog materijala. Neutronska i rendgenska difrakcija sprašenih uzoraka daje difrakcione slike na kojima se nalaze pikovi različitog položaja i intenziteta. Intenzitet, položaj i širina pikova koriste se za određivanje strukturnih osobina materijala, pa i samih struktura.

RITVELDOVA METODA



J. Appl. Cryst. (1969). **2**, 65-71.

A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures

H.M. Rietveld

Reactor Centrum Nederland, Petten (N-H.), The Netherlands

Received 29 November 1968

Abstract

A structure refinement method is described which does not use integrated neutron powder intensities, single or overlapping, but employs directly the profile intensities obtained from step-scanning measurements of the powder diagram. Nuclear as well as magnetic structures can be refined, the latter only when their magnetic unit cell is equal to, or a multiple of, the nuclear cell. The least-squares refinement procedure allows, with a simple code, the introduction of linear or quadratic constraints between the parameters.

Introduction

The powder method has gained a new importance in neutron diffraction owing to the general lack of large specimens for single-crystal methods. Even in those cases where it proves to be possible to grow large single crystals, these may still suffer

Ritveldova metoda

- Ritveldova metoda je metoda za utajnjavanje celog dijagrama praha. Tokom utajnjavanja pomoću metode najmanjih kvadrata minimizuje se vrednost izraza S_y .

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2$$

y_{oi} - izmereni intenzitet na i -tom koraku na dijagramu praha

y_{ci} - izračunati intenzitet na i -tom koraku

$w_i = \frac{1}{y_{oi}}$ - težinska funkcija i -tom koraku

- Suma na desnoj strani jednačine obuhvata sve prikupljene podatke, tj. sve tačke u kojima je zabeležen intenzitet.

Izračunati intenziteti

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\Phi} S_{\Phi} \sum_k G_{\Phi} (2\theta_i - 2\theta_k) I_k$$

bazna
linija u
tački i

Faktor skale
faze Φ

Vrednost profilne
funkcije u tački i za
refleksiju k faze Φ

Intenzitet k -te
refleksije faze Φ

Multiciplitet
refleksije

$$I_k = m_k L_k |F_k|^2 P_k A_k$$

Faktor apsorpcije

Lorenc-polarizacioni
faktor

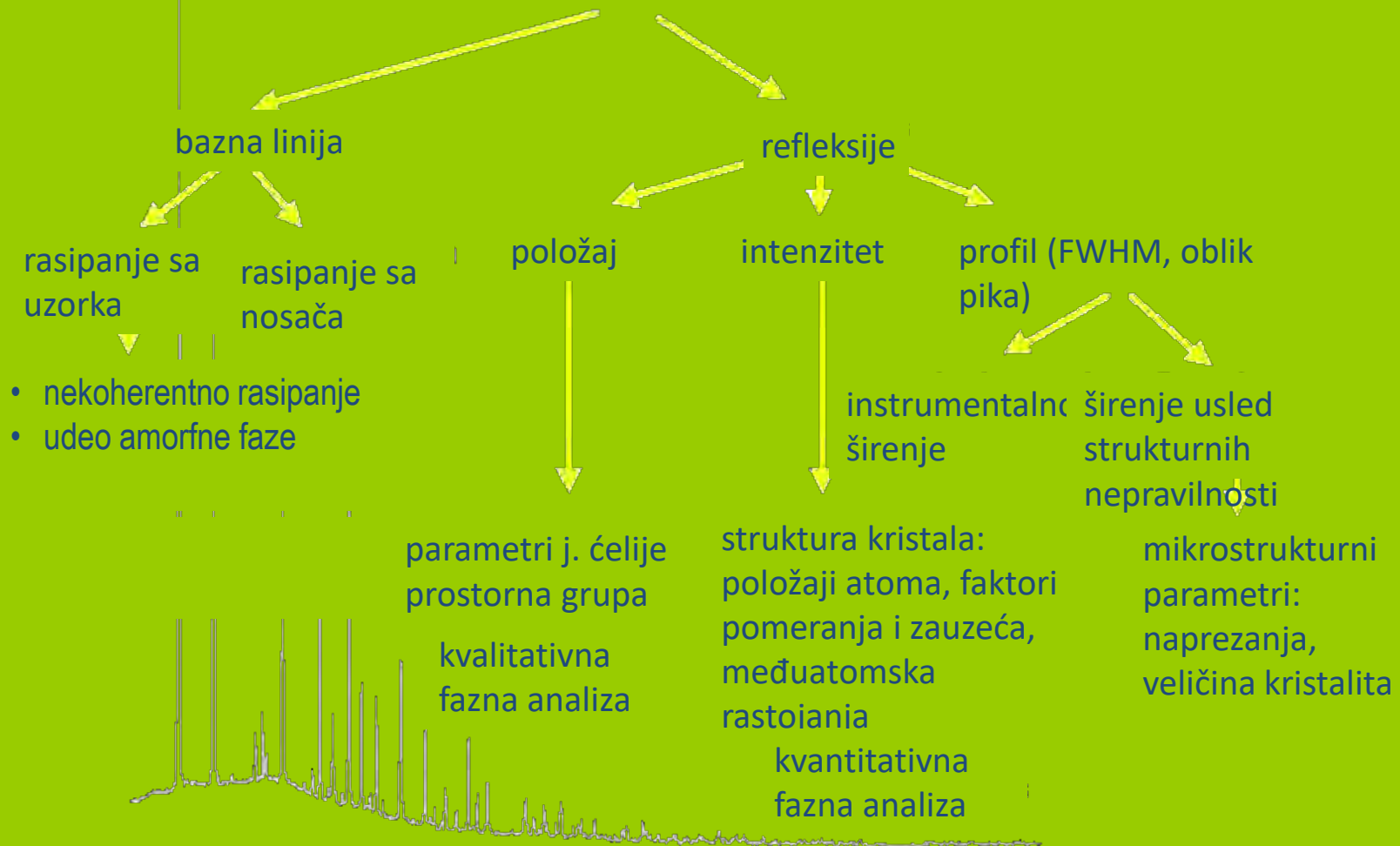
Strukturni
faktor

Usmerena
orijentacija

- Radi poređenja u svakoj tački dijagrama izračunava se intenzitet y_{ci} koji predstavlja sumu doprinosa svih susednih preklopljenih refleksija i intenziteta bazne linije.
- **Zato je potrebno unapred znati kristalne strukture prisutnih faza da bi se mogli izračunati strukturni faktori (intenziteti).**

Ritveldova metoda

informacije koje sadrži dijagram praha



Kvantitativna analiza

Ritveldova metoda

- U smeši od N kristalnih faza maseni udeo W_j faze j dat je izrazom:

$$W_j = \frac{S_j Z_j M_j V_j}{\sum_{i=1}^n S_i Z_i M_i V_i}$$

- S_j - faktor skale faze j ,
- Z_j - broj formulskih jedinica po jediničnoj ćeliji faze j
- M_j - masa formule jedinice
- V_j - zapremina jedinične ćelije

Ritveldova metoda

Ritveldova metoda omogućava:

- brže prikupljanje podataka na prahu od većine monokristala
- proučavanje faznih transformacija (pri grejanju, hlađenju, pod visokim pritiscima,...)
- bližnjenje nije problem za podatke izmerene na polikristalnom uzorku
- višefazno utačnjavanje
- kvantitativnu analizu mešavine
- veoma precizne parametre jedinične ćelije
- analizu širenja pikova i određivanje mikrostrukturnih parametara
- utačnjavanje magnetnih struktura
- **veliki broj kristalnih struktura je teško dobiti u obliku monokristala**

Ritveldova metoda

Osnovni nedostaci su:

- 3-dimenzionalni podaci koji se mogu dobiti na monokristalu sad su samo jednodimenzionalni.
- nepravilnosti u strukturi i preferentna orijentacija mogu negativno da utiču na tačnost intenziteta.

Zbog toga je Ritveldova metoda:

- uglavnom procedura utičnjavanja, koja počinje sa strukturnim modelom koji je razumna aproksimacija ispitivane strukture
- strukturni parametri (naročito faktori pomeranja atoma) u opštem slučaju, manje su tačni od onih određenih iz podataka monokristala

Ritveldova metoda

Osnovni zahtevi za Ritveldovu metodu su:

- **tačni eksperimentalni podaci,**
- **tačan početni model strukture,**
- **profilna funkcija koja tačno opisuje oblik i širinu pikova na difraktogramu.**

Profilna funkcija može biti:

- analitička (neka od matematičkih funkcija koje opisuju oblik difrakcionog maksimuma) ili
- empirijska (kada se izračunava iz parametara geometrije instrumenta – Fundamental Parameters Approach - FPA). Ovakav pristup se sve češće koristi u komercijalnim programima za primenu Ritveldove metode (TOPAS).

Ab Initio određivanje strukture iz podataka dobijenih rendgenskom difrakcijom na prahu

Ab initio (Lat.) – od početka

- Ukoliko struktura nije poznata ne može se primeniti Ritveldova metoda utičnjavanja.
- Strukturna 3D informacija recipročnog prostora je na rendgenskom difraktogramu praha svedena u jednu dimenziju. Procedura određivanja nepoznate jedinične ćelije nije trivijalna.

ALI:

- **Razvoj savremenih rendgenskih difraktometara omogućava prikupljanje kvalitetnih podataka (bolji detektori, primarna monohromacija, itd.) i**
- **Razvoj računarske tehnike omogućava primenu novih softverskih paketa baziranih na matematičkim metodama koje ranije nije bilo moguće jednostavno primeniti.**

Ab Initio određivanje strukture iz podataka dobijenih rendgenskom difrakcijom na prahu

Kvalitetni rendgenski difrakcioni podaci na prahu

Utačnjavanje profila – određivanje difrakcionih maksimuma, Indiciranje dijagrama praha (Određivanje parametara jedinične ćelije) i izdvajanje integrisanih intenziteta refleksija

Određivanje prostorne grupe nepoznate kristalne strukture na osnovu sistematskih gašenja refleksija

Određivanje polaznog modela kristalne strukture (Patersonova metoda, direktne metode, itd.)

Određivanje svih atoma u strukturi (Diferentna Furijeova metoda, itd.)

Utačnjavanje strukturnih parametara (Ritveldova metoda)

Određena kristalna struktura

Programi za indiciranje ćelije

Određivanje nepoznate jedinične ćelije

Programi za indiciranje nisu komercijalni i mogu se sa ostalim kristalografskim programima naći na: <http://www.ccp14.ac.uk/solution/indexing/>

Neki od poznatijih su:

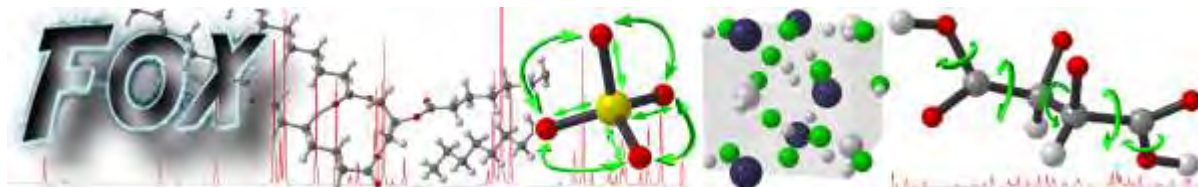
- **Ito** (Visser),
- **Dicvol** (Louër & Louër, Louër & Vargas, Boultif & Louër) i
- **Treor** (Werner).

Svaki od njih ima prednosti i nedostatke. Ovaj korak je veoma težak, ako je struktura potpuno nepoznata.

- Za indiciranje su neophodni visokokvalitetni podaci.
- Indiciranje je lakše ako je širina pika $< 0,05^\circ 2\theta$.

Svi ovi programi su obično deo softverskih paketa za ab initio određivanje kristalnih struktura iz praha

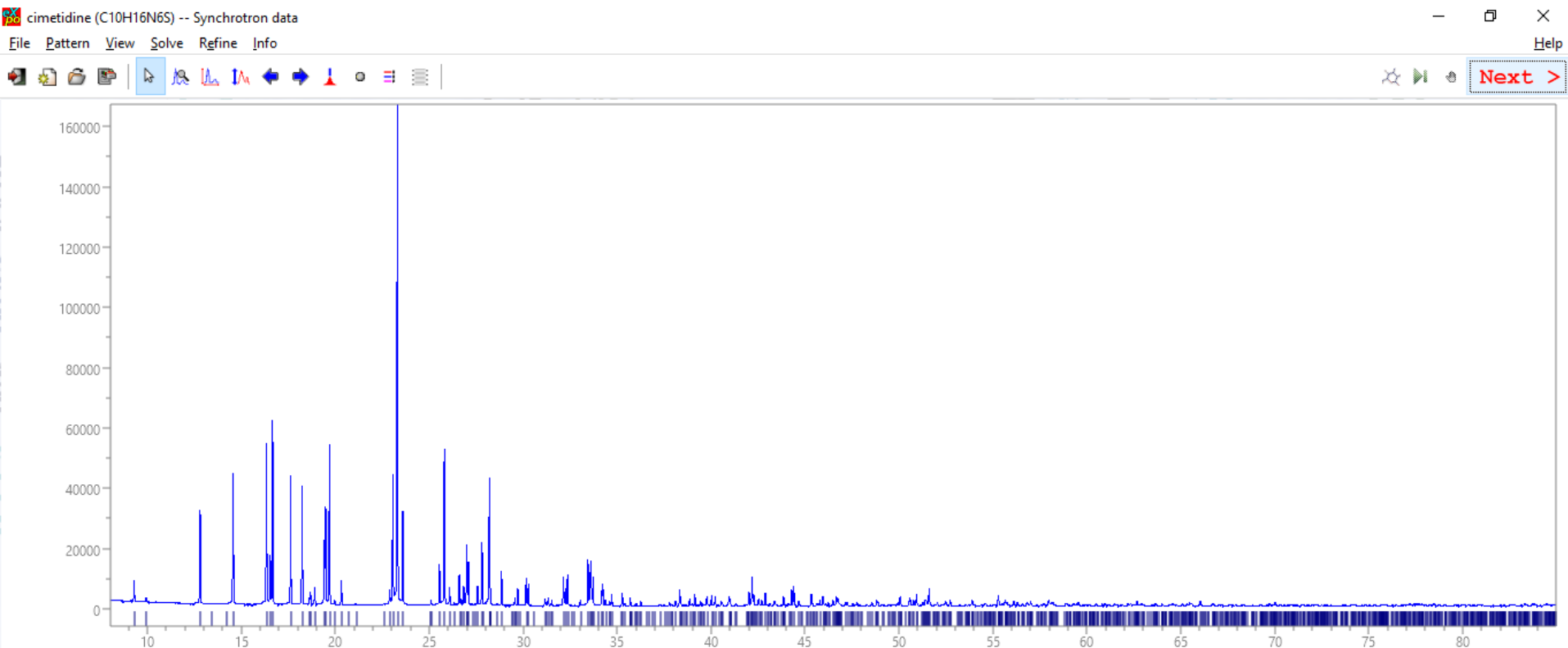
Ab initio rešavanje strukture iz praha



- Postoji veliki broj softverskih paketa za ab initio rešavanje strukture iz praha. Dva nekomercijalna su EXPO i FOX.
- Standardni pristup u programu EXPO je indiciranje ćelije, određivanje prostorne grupe i ekstrakcija integrisanih intenziteta iz difraktograma praha. Koristi se obično Le Bail-ov algoritam u kombinaciji sa metodom najmanjih kvadrata.
- Potom program rešava strukturu direktnim metodama iz podataka dobijenih na polikristalnom uzorku.
- Na kraju je moguće primeniti upotpunjavanje strukturnog modela i finalno Ritveldovo utačnjavanje kristalne strukture

Primer EXPO2014 – cimetidin – $C_{10}H_{16}N_6S$

1. Određivanje i fitovanje difrakcionih maksimuma

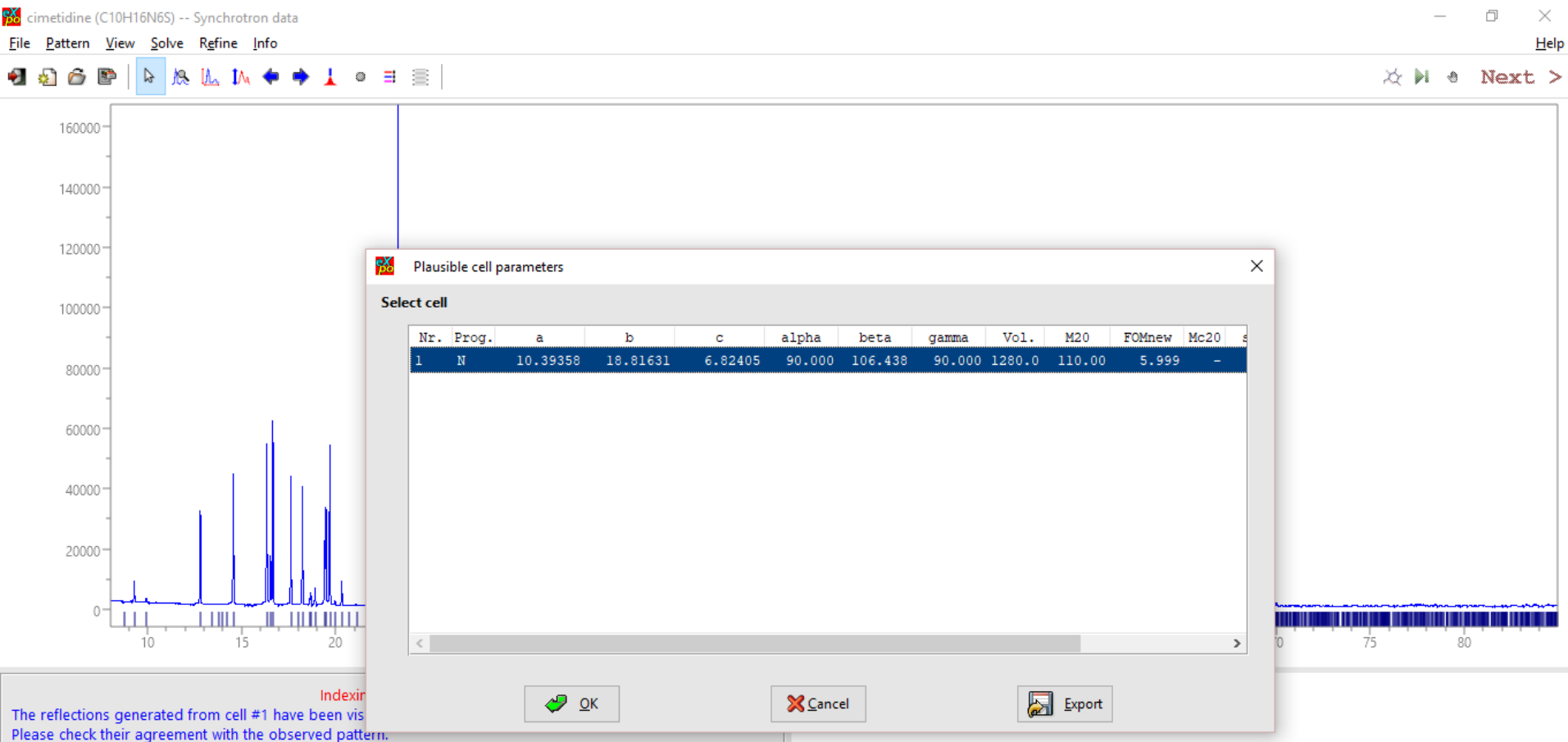


Data command

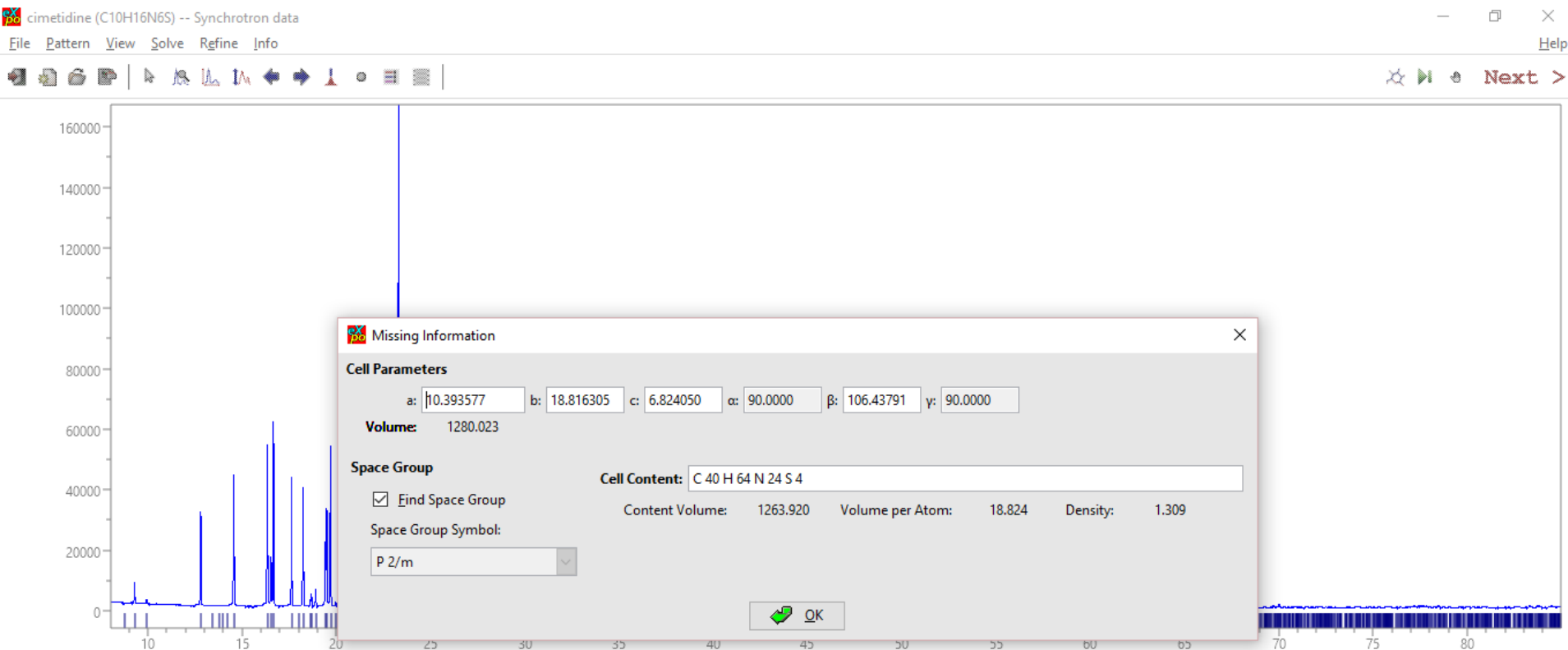
Data file: cime.dat
2-theta min.: 8.010
2-theta max.: 84.990
Resolution: 1.132
Wavelength: 1.52904
Press " Pattern " to work on the pattern or "Next" to go on

Count=#7699 2theta=84.990 I=111542.164 d=1.132

2. Automatsko indiciranje jedinične ćelije pomoću programa TREOR



3. Unos hemijskog sastava i priprema za određivanje prostorne grupe



Indexing by N-TREOR

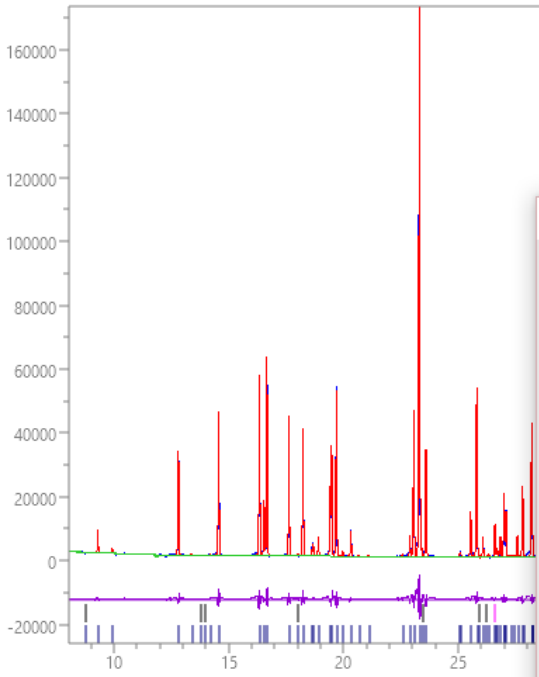
The reflections generated from cell #1 have been visualized.
Please check their agreement with the observed pattern.

4. Određivanje prostorne grupe

cimetidine (C₁₀H₁₆N₆S) -- Synchrotron data

File Pattern View Solve Refine Info

Next >



Extraction command

Full pattern
Rp' = 7.041
Cycle = 8
Profile function: Pearson
Press "Next" to continue or "File">"Exit"

Find space group

Select extinction group

Extinction Group	Fig.Mer
1) P 1 21/a 1	0.620
2) P 1 a 1	0.175
3) P 1 21 1	0.160
4) P 1 _ 1	0.045
5) P 1 21/n 1	0.002
6) P 1 21/c 1	0.002
7) P 1 n 1	0.001
8) P 1 c 1	0.001

Select space group

Space Group Name	No. in CSD
p 21/a	163311 (35.05 %)

☐ User's space group

p -1

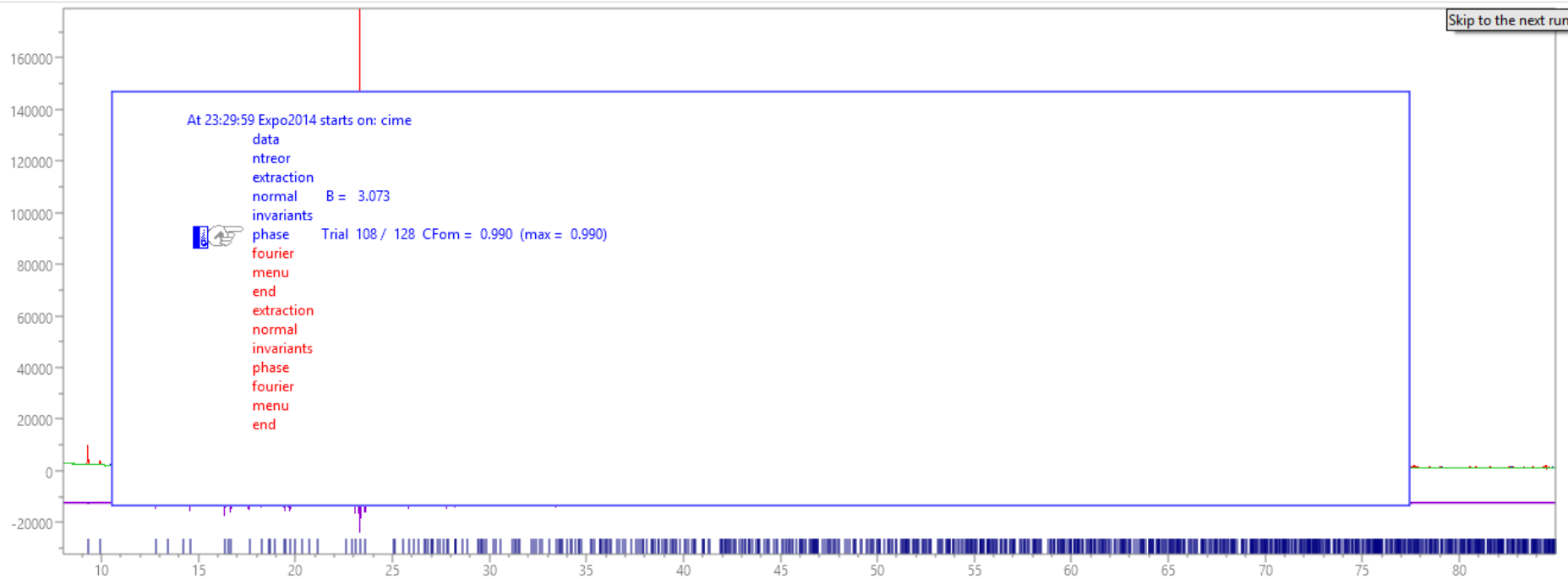
OK Cancel

Count=#7699 2theta=84.988 l=-40010.973 d=1.132 Refl.=#972 h k l=0 12 4 2theta=84.952 d=1.132

5. Rešavanje strukture direktnim metodama

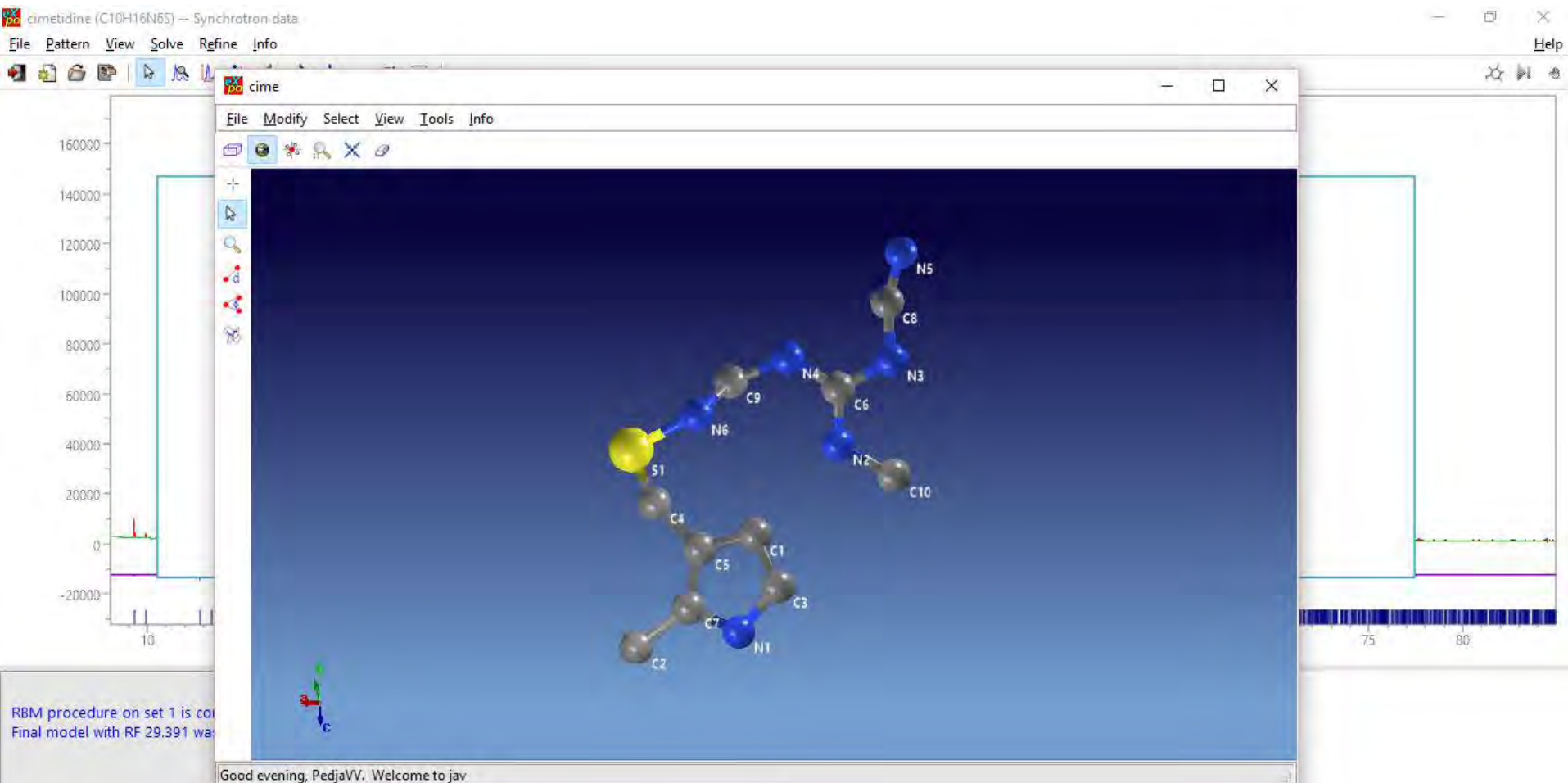
cimetidine (C10H16N6S) -- Synchrotron data

File Pattern View Solve Refine Info

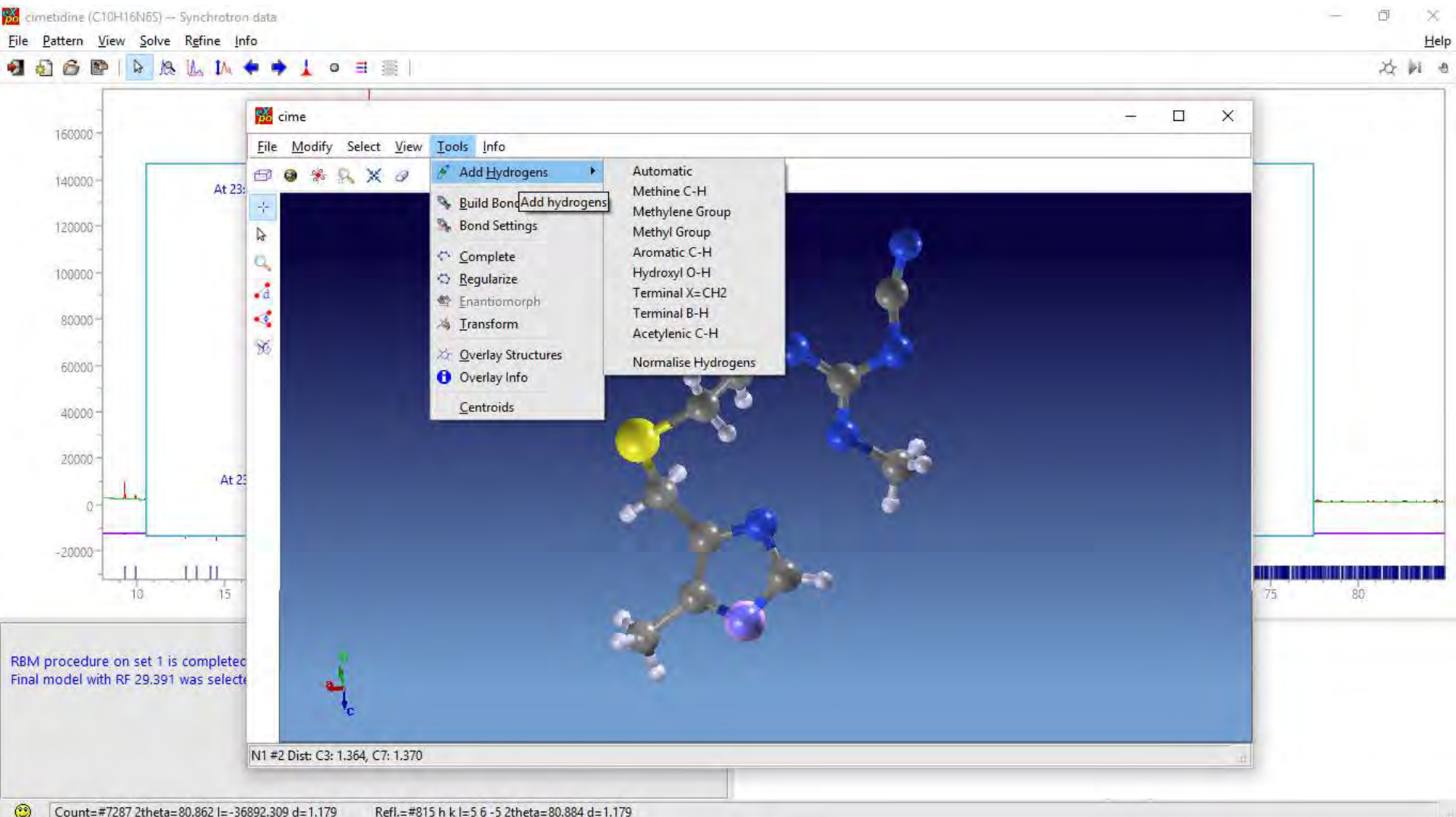


Assign phases to reflexions
Trial 107/128
CFom = 0.990 (max =0.990)

6. Početni model strukture



6. Upotpunjavanje strukturnog modela



Primer EXPO2014 – cimetidin – $C_{10}H_{16}N_6S$

6. Ritveldovo utajnavanje

