

**Πανεπιστήμιο Πατρών
Τμήμα Επιστήμης των Υλικών**

**Σημειώσεις του Μαθήματος
«Μελέτη Δομής των Υλικών με Τεχνικές Σκέδασης»**

**Διδάσκων: Δρ. Ανδρέας Καλτζόγλου
Ερευνητής Χημείας, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»**

Εαρινό εξάμηνο 2020

5^ο Μάθημα

Παράγοντες δομής (structure factors)

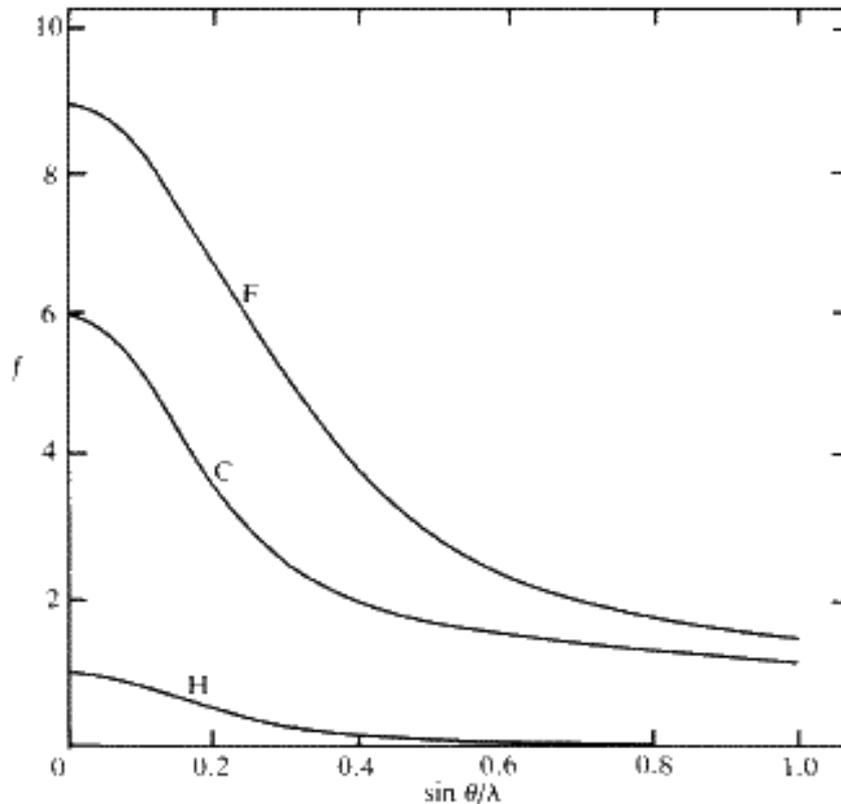
Παράγοντας δομής (F_{hkl}) μιας ανάκλασης hkl είναι η συνάρτηση που περιγράφει το πλάτος και τη φάση της συνισταμένης κύμανσης που προκύπτει από τη συμβολή των κυμάνσεων όλων των ατόμων της μοναδιαίας κυψελίδας κατά τη διεύθυνση της ανακλώμενης ακτινοβολίας:

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^N f_i \exp[2\pi j(hx_i + ky_i + lz_i)]$$

όπου N το πλήθος των ατόμων της κυψελίδας, f_i ο ατομικός παράγοντας σκέδασης ακτίνων- X , j η φανταστική μονάδα ($j^2 = -1$) και x_i, y_i, z_i οι κλασματικές συντεταγμένες του ατόμου i στο σύστημα αξόνων της μοναδιαίας κυψελίδας.

Παράγοντες δομής

Οι ατομικοί παράγοντες δομής αυξάνουν γραμμικά με τον ατομικό αριθμό των χημικών στοιχείων. Επίσης, εξαρτώνται σημαντικά από την γωνία ανάκλασης, το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και επίσης εξαρτώνται σε ένα βαθμό από το ηλεκτρικό φορτίο των ατόμων.



Ατομικοί παράγοντες σκέδασης ακτίνων-Χ για τα άτομα H, C και F συναρτήσεως της γωνίας ανάκλασης, θ και του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, λ .

Παράγοντες δομής

Ορίζεται η φάση της κύμανσης για το άτομο i : $\varphi_i = 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)$
Βάσει του τύπου Euler ($\exp(jx) = \cos x + j\sin x$) προκύπτει ότι:

$$F_{hkl} = A_{hkl} + jB_{hkl} = \sum_{i=1}^N f_i \cos \varphi_i + j \sum_{i=1}^N f_i \sin \varphi_i$$

Μέτρο: $|F_{hkl}| = \sqrt{A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2}$

Συνεπώς, ισχύει ότι: $F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp(j\varphi_{hkl})$

Από τις πειραματικές μετρήσεις των εντάσεων (counts, I) των ανακλάσεων προκύπτουν μόνο τα μέτρα των παραγόντων δομής (ισχύει ότι I ανάλογο του $|F_{hkl}|^2$) αλλά παραμένουν άγνωστες οι φάσεις των ανακλάσεων. Αυτό είναι γνωστό ως πρόβλημα των φάσεων και η επίλυση του ισοδυναμεί με τον καθορισμό των θέσεων των όλων ατόμων στον κρύσταλλο, δηλαδή την επίλυση της δομής.

Ηλεκτρονική πυκνότητα (electron density)

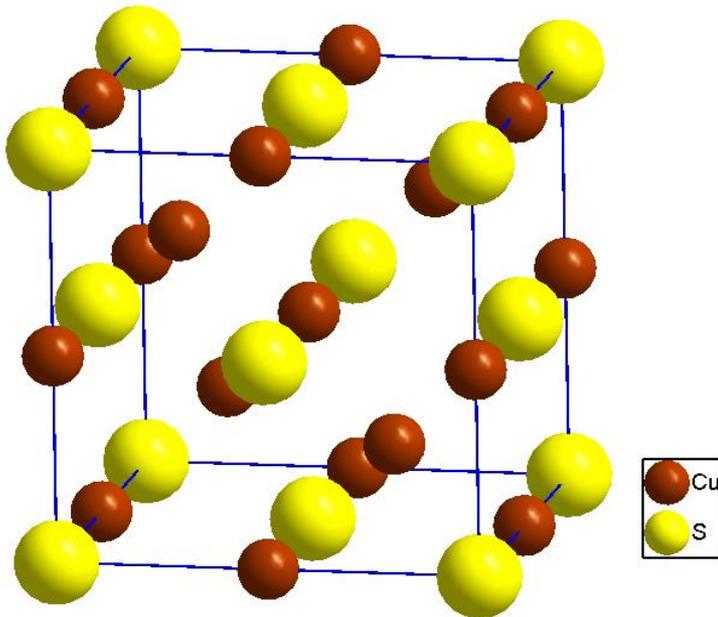
Η πυκνότητα ηλεκτρονικού φορτίου, $\rho(\mathbf{r})$ σε έναν κρύσταλλο είναι μια περιοδική συνάρτηση της θέσης \mathbf{r} και ισχύει ότι: $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)$, όπου $\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$. Αποδεικνύεται ότι οι παράγοντες δομής των ανακλάσεων είναι ένας μετασχηματισμός Fourier της πυκνότητας φορτίου, σύμφωνα με τη σχέση:

$$F_{hkl} = \int_{\text{cell}} \rho(xyz) \exp[2\pi j(hx + ky + lz)] dV$$

Με βάση την παραπάνω εξίσωση, η τιμή F_{000} ισοδυναμεί με το άθροισμα των ηλεκτρονίων όλων των ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα. Στις στοιχειομετρικές χημικές ενώσεις αυτό το άθροισμα είναι πάντα ακέραιο.

Παράγοντας πλήρωσης θέσης (site occupancy factor, S.O.F.)

Οι χάρτες ηλεκτρονικής πυκνότητας εκφράζουν τον μέσο όρο των περιεχομένων όλων των μοναδιαίων κυψελίδων του κρυστάλλου. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τις μη στοιχειομετρικές χημικές ενώσεις, όπου οι αναλογίες των ατόμων δεν είναι ακέραιοι αριθμοί. Τέτοιες ενώσεις είναι κυρίως ανόργανες (π.χ. στερεά διαλύματα Cu_xS , με $1 \leq x \leq 2$). Στην κρυσταλλογραφία, η παρουσία μερικώς κατειλημμένων θέσεων από άτομα εκφράζεται ως παράγοντας πλήρωσης θέσης με τιμές 0 έως 1.



Κρυσταλλική δομή του κυβικού $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$

Atom	Wyckoff site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c
Cu1	4c	1	1/4	1/4	1/4
Cu2	4b	0.8	1/2	1/2	1/2
S1	4a	1	0	0	0

Ηλεκτρονική πυκνότητα

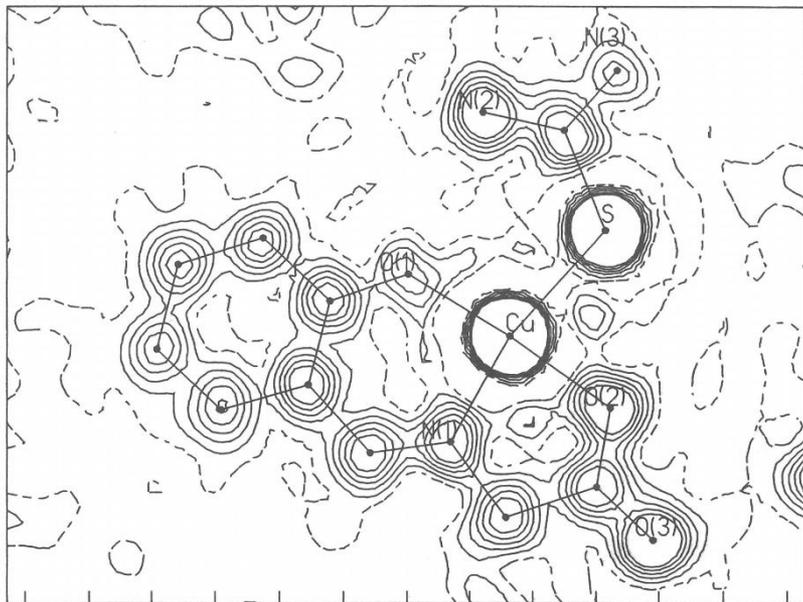
Η ηλεκτρονική πυκνότητα είναι ένας αντίστροφος μετασχηματισμός Fourier της εικόνας περίθλασης. Επειδή η εικόνα περίθλασης ενός κρυστάλλου αποτελείται από διακριτές ανακλάσεις σύμφωνα με την εξίσωση Bragg, αυτός ο μετασχηματισμός Fourier εκφράζεται ως τριπλή σειρά και όχι ως ολοκλήρωμα:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} F(hkl) \exp[-2\pi j(hx + ky + lz)]$$

Η ηλεκτρονική πυκνότητα δίνεται σε μονάδες ηλεκτρονίων ανά \AA^3 . Είναι προφανές ότι όσο μεγαλύτερο εύρος ανακλάσεων hkl μετρηθεί, τόσο πιο ακριβής θα είναι ο προσδιορισμός της ηλεκτρονικής πυκνότητας του κρυστάλλου. Αντίστοιχα, η μικρότερη τιμή d_{hkl} δείχνει τη διακριτική ικανότητα της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης. Συνήθως, αυτή η ελάχιστη τιμή d_{hkl} επιλέγεται να είναι μικρότερη από 1\AA .

Χάρτες ηλεκτρονικής πυκνότητας (electron density maps)

Οι χάρτες ηλεκτρονικής πυκνότητας συνήθως απεικονίζονται με ισοϋψείς γραμμές (contour lines) με συγκεκριμένες τιμές $e \text{ \AA}^{-3}$. Γενικά, τα μέγιστα πυκνότητας αντιστοιχούν σε θέσεις ατόμων. Ωστόσο, η ηλεκτρονική πυκνότητα δεν αποδίδεται με ακρίβεια 100% στα άτομα της κυψελίδας. Υπάρχουν πάντα θετικές (peaks) και αρνητικές (holes) τιμές υπολειμματικής πυκνότητας. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιούνται οι χάρτες ‘*Fourier διαφορών*’ δηλαδή με τιμές $|F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|$.



Δισδιάστατος χάρτης ηλεκτρονικής πυκνότητας του συμπλόκου N-σαλικυλιδενο-γλυκινάτο Cu(II) με θειουρία, $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$

Παράγοντες μετατόπισης (displacement factors)

Οι παράγοντες μετατόπισης ή αλλιώς παράγοντες θερμοκρασίας (thermal parameters or Debye-Waller temperature factors) συμβολίζονται είτε με το U είτε με B και ισχύει η σχέση: $B = 2\pi^2 U$ (σε μονάδες \AA^2). Οι παράγοντες μετατόπισης αναφέρονται στη μείωση του ατομικού παράγοντα σκέδασης σε συνάρτηση της ταλάντωσης ενός ατόμου γύρω από μια θέση ισορροπίας:

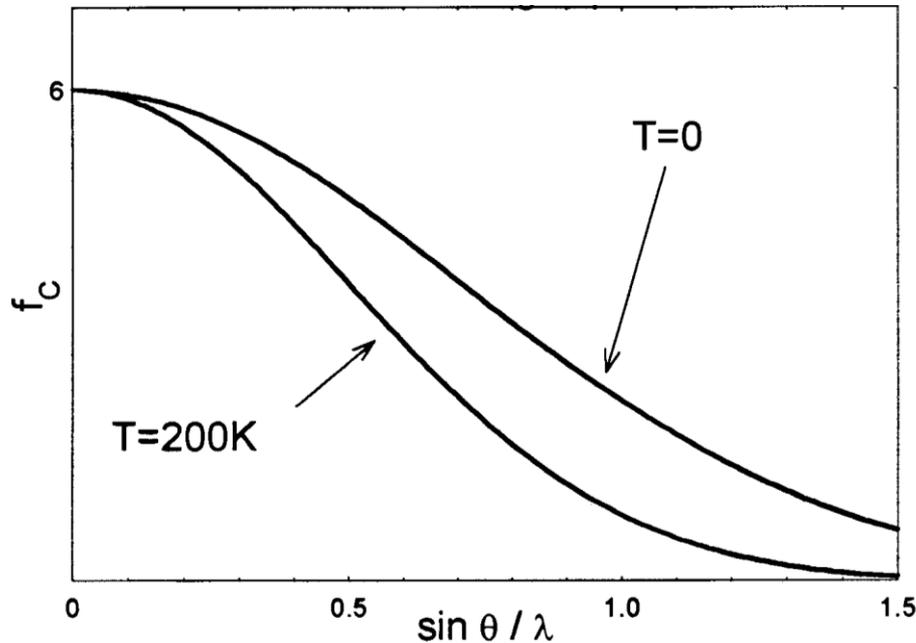
$$f' = f \exp[-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2]$$

Οι παράγοντες μετατόπισης προσδιορίζονται είτε ως σφαιρικές (ισότροπες) (U_{iso}) όπου θεωρείται η ηλεκτρονική πυκνότητα του ατόμου ως μια σφαίρα και μη-σφαιρικές (ανισότροπες) όπου η ηλεκτρονική πυκνότητα του ατόμου θεωρείται ως ένα ελλειψοειδές, χρησιμοποιώντας συνήθως τρεις διαφορετικές παραμέτρους U_{11} , U_{22} , U_{33} για τις αντίστοιχες κρυσταλλικές κατευθύνσεις.

Ισχύει ότι: $U_{\text{iso}} = (U_{11} + U_{22} + U_{33})/3$

Παράγοντες μετατόπισης

Γενικά, οι παράγοντες μετατόπισης αυξάνονται με την άνοδο της θερμοκρασίας με μη γραμμικό τρόπο και προκαλούν σημαντική μείωση στην ένταση των ανακλάσεων των κρυστάλλων από ακτίνες-X. Θεωρητικά, παύουν να επηρεάζουν την ένταση των ανακλάσεων μόνο σε θερμοκρασία 0 K.



Ατομικός παράγοντας σκέδασης ακτίνων-X για τον άνθρακα στους 0 K και στους 200 K συναρτήσει της γωνίας ανάκλασης και του μήκους κύματος της ακτινοβολίας

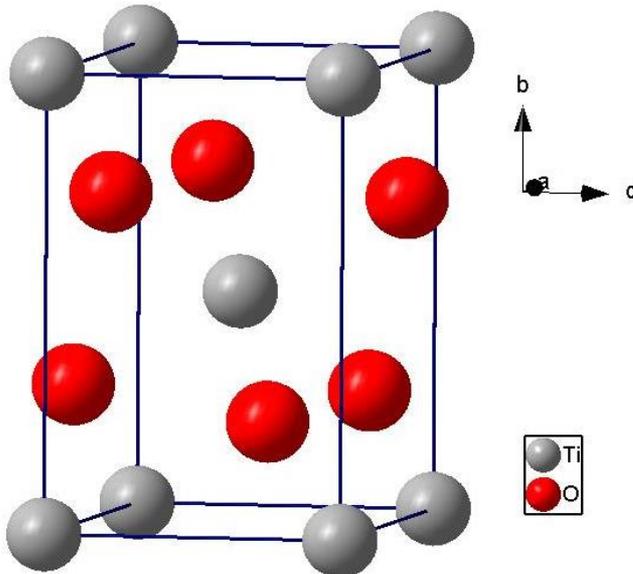
Παράγοντες μετατόπισης

Οι σφαίρες ή τα ελλειψοειδή που σχηματίζονται από τους παράγοντες μετατόπισης δεν αντιπροσωπεύουν το μέγεθος του ατόμου αλλά την στατιστική πιθανότητα να βρει ο πυρήνας του ατόμου σε αυτό το χώρο μια τυχαία χρονική στιγμή. Αυτό συμβαίνει μόνο υπό την προϋπόθεση ότι το κέντρο βάρους του ηλεκτρονικού νέφους και του πυρήνα του ατόμου συμπίπτουν. Βέβαια, στη μαθηματική περιγραφή της ηλεκτρονικής πυκνότητας των ατόμων μιας κρυσταλλικής δομής, δεν ορίζεται μια πιθανότητα 100% για τη θέση ενός πυρήνα. Συνήθως, τα ελλειψοειδή των ατόμων εκφράζονται σε ποσοστά 50 – 95%.

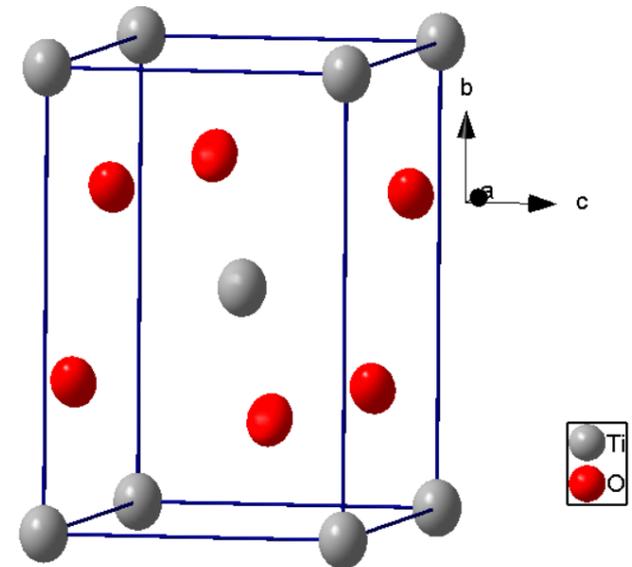
Παράγοντες μετατόπισης

Παράδειγμα κρυσταλλικής δομής του ρουτιλίου με ανισότροπους παράγοντες μετατόπισης:

Atom	Wyckoff site	x/a	y/b	z/c	U_{11} (Å ²)	U_{22} (Å ²)	U_{33} (Å ²)
Ti1	2a	0	0	0	0.00723(4)	0.00723(4)	0.00488(5)
O1	4f	0.30469(9)	0.30469(9)	0	0.00589(9)	0.00589(9)	0.00439(10)



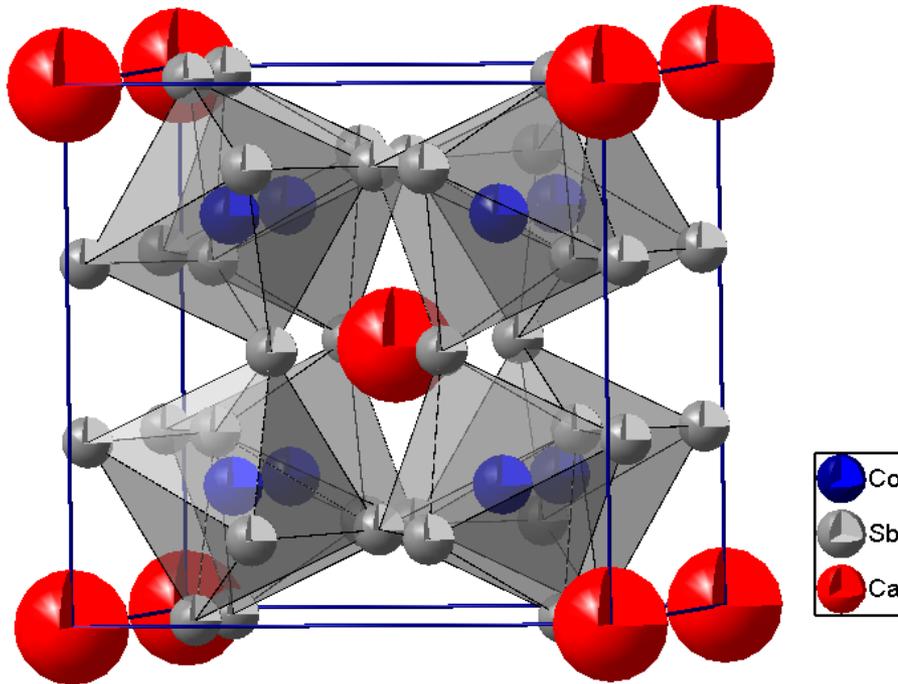
Μοναδιαία κυψελίδα TiO_2 με σφαιρικά άτομα



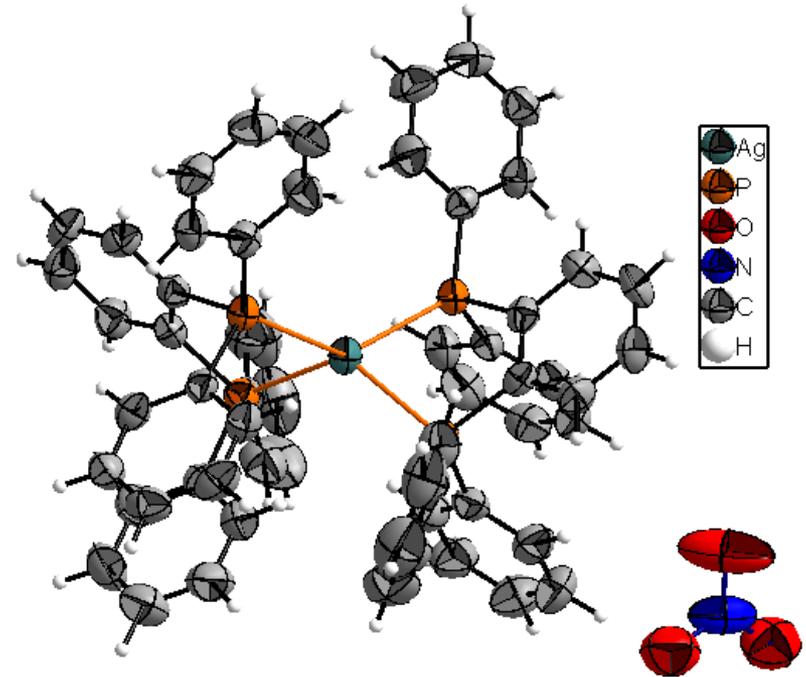
Μοναδιαία κυψελίδα TiO_2 με άτομα ως ελλεισοειδή σε πιθανότητα 98%

Παράγοντες μετατόπισης

Τα παρακάτω παραδείγματα κρυσταλλικών δομών δείχνουν με τη βοήθεια των παραγόντων μετατόπισης τα άτομα ή μοριακά ιόντα που ταλαντώνονται έντονα (π.χ. Ca) ή δεν έχουν αυστηρά καθορισμένη θέση (π.χ. NO₃). Τα φαινόμενα αυτά είναι γνωστά ως αταξία (disorder).



Μοναδιαία κυψελίδα κυβικού
 $\text{Ca}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ με ελλειψοειδή σε
πιθανότητα 95%



Κρυσταλλική δομή μονοκλινούς
 $[\text{Ag}(\text{dpprbz})_2]\text{NO}_3$ με ελλειψοειδή σε
πιθανότητα 80%

Crystallographic Information File (cif)

Τα δεδομένα που προκύπτουν από την επίλυση μιας κρυσταλλικής δομής αποθηκεύονται και δημοσιεύονται με μια συγκεκριμένη μορφή (αρχείο cif) που περιλαμβάνει κυρίως την ομάδα χώρου, τις σταθερές κυψελίδας, τις κλασματικές συντεταγμένες και θερμικές μετατοπίσεις των ατόμων. Επίσης, ίσως περιέχουν τους παράγοντες δομής, τη μορφολογία του κρυστάλλου, τη θερμοκρασία και το είδος του περιθλασίμετρου που χρησιμοποιήθηκε στην ανάλυση.

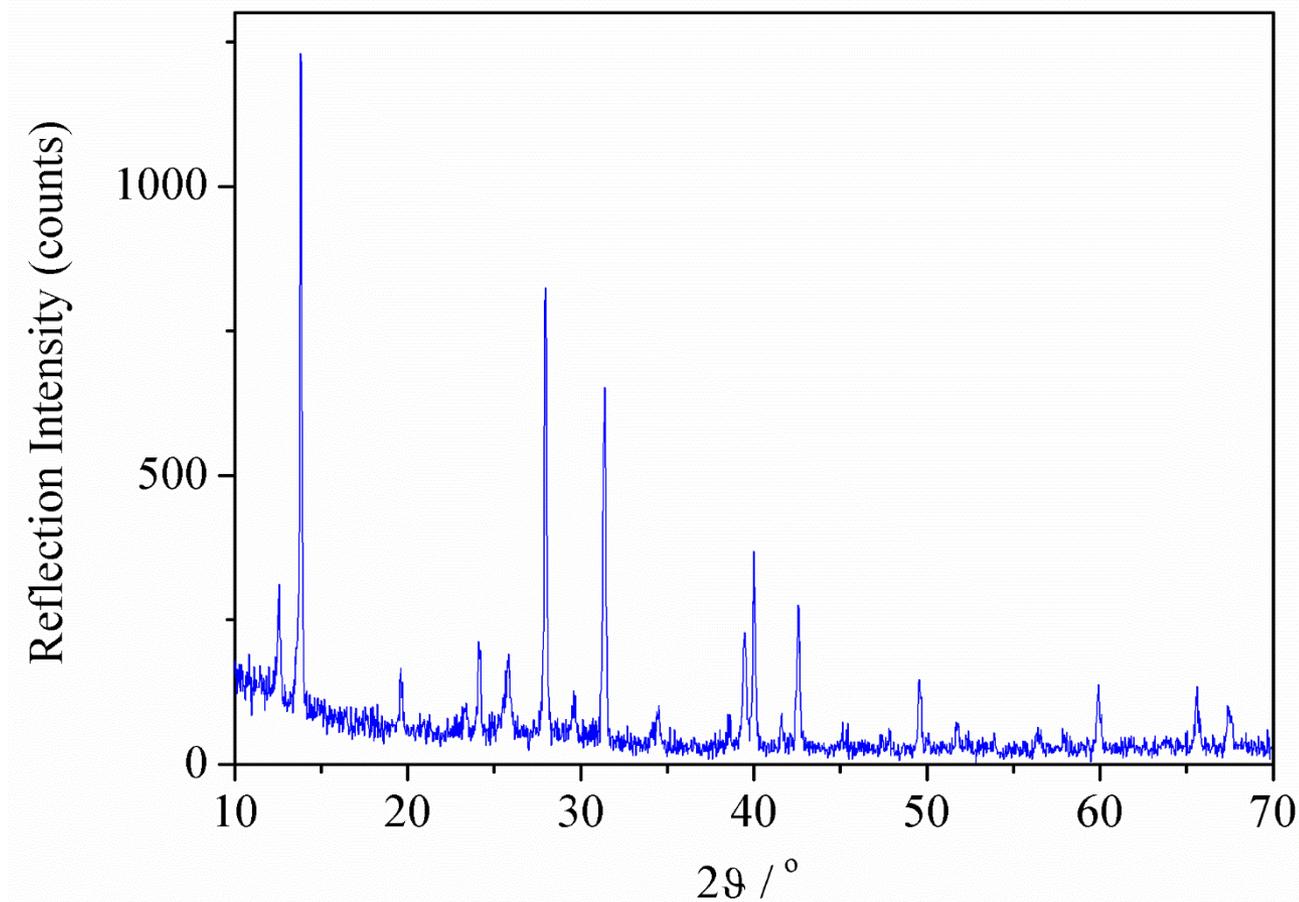
Τα αρχεία cif είναι επισήμως θεσμοθετημένα από τη Διεθνή Ένωση Κρυσταλλογραφίας (<https://www.iucr.org/>) και επεξεργάζονται στα προγράμματα απεικόνισης κρυσταλλικών δομών, π.χ. Jmol (<http://jmol.sourceforge.net/>), Mercury (<https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/mercury/>) και Diamond (<http://www.crystalimpact.com/diamond/>). Ακόμα, υπάρχει η δυνατότητα ελέγχου της εγκυρότητας ενός νέου αρχείου cif (<http://checkcif.iucr.org/>) πριν δημοσιευθεί στην επιστημονική κοινότητα.

Κρυσταλλογραφικές βάσεις δεδομένων

1. Cambridge Crystal Structure Database (<https://www.ccdc.cam.ac.uk/>). Περιέχει περίπου 1.000.000 κρυσταλλικές δομές από οργανικές και μεταλλο-οργανικές ενώσεις.
 2. Inorganic Crystal Structure Database (<https://www.fiz-karlsruhe.de/en/leistungen/kristallographie/icsd.html>). Περιέχει περίπου 200.000 κρυσταλλικές δομές από ανόργανες ενώσεις.
 3. International Centre for Diffraction Data (<http://www.icdd.com/>). Περιέχει περίπου 500.000 κρυσταλλικές δομές από ανόργανες και οργανικές ενώσεις.
 4. Protein Data Bank (<http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>). Περιέχει πάνω από 100.000 κρυσταλλικές δομές από μακρομόρια βιολογικής σημασίας (π.χ. πρωτεΐνες, νουκλεϊκά οξέα).
 5. Crystallography Open Database (<http://www.crystallography.net/cod/>) (χωρίς συνδρομή). Περιέχει περίπου 400.000 κρυσταλλικές δομές ανόργανων και οργανικών ενώσεων (χωρίς μακρομόρια).
- Γενικά, ενδέχεται να υπάρχουν λάθη στα δημοσιευμένα cifs και συνήθως επιλέγουμε την πρόσφατη επίλυση δομής (entry).

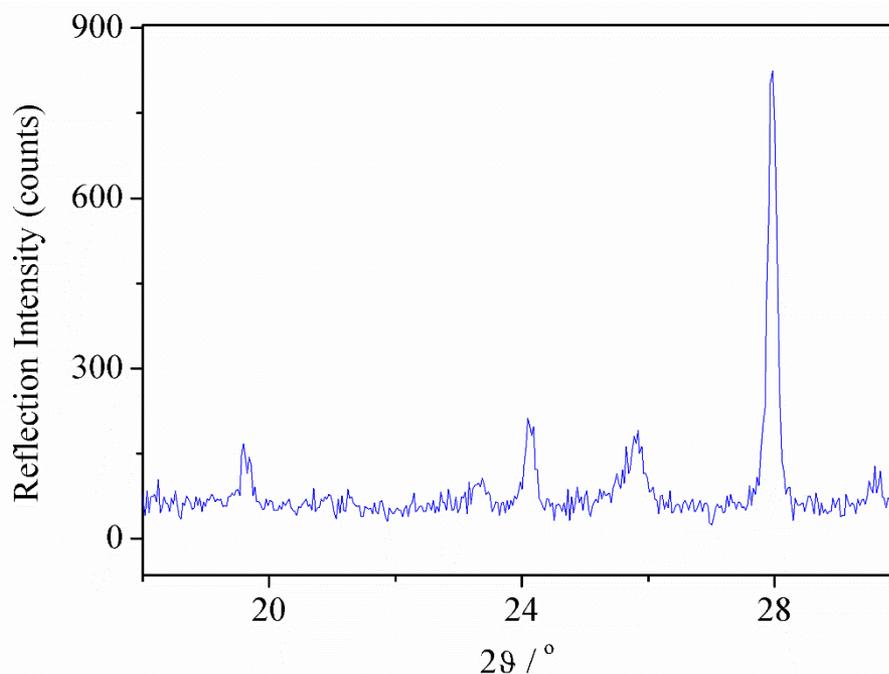
Δεικτοδότηση διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X

Δίνεται το παρακάτω διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) ενός δείγματος που προέκυψε από τη χημική αντίδραση $\text{PbI}_2 + (\text{NH}_2)_2\text{CHI}$ (formamidinium iodide = FAI). Να βρεθούν οι ενώσεις που περιέχονται στο διάγραμμα XRPD και να γίνει δεικτοδότηση αυτών.



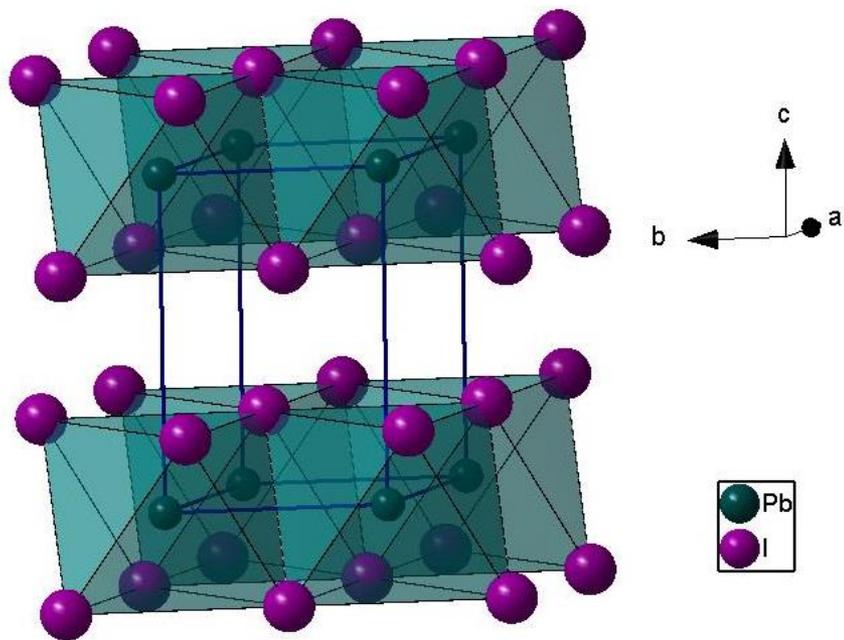
Δεικτοδότηση διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X

Ο λόγος σήματος-θορύβου (signal-to-noise ratio) είναι σχετικά χαμηλός που σημαίνει ότι πολλές ανακλάσεις ‘χάνονται’ στο υπόβαθρο ακτινοβολίας (μεγέθυνση της περιοχής $18^\circ < 2\theta < 30^\circ$ στο παρακάτω σχήμα). Επίσης, δεν είναι ακόμα γνωστό αν οι ανακλάσεις προέκυψαν από μία ή περισσότερες ενώσεις. Συνεπώς, μια κλασική δεικτοδότηση λαμβάνοντας τυχαίες τιμές hkl για κάθε πειραματική ανάκλαση δεν μπορεί να λειτουργήσει αξιόπιστα ακόμα και με τη βοήθεια H/Y.

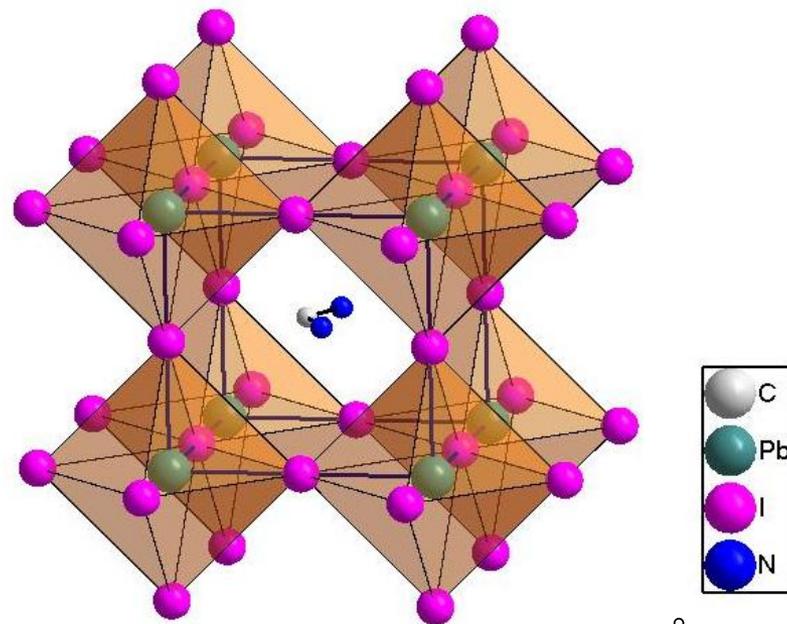


Δεικτοδότηση διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X

Η κρυσταλλική δομή των αντιδρώντων και του πιθανού προϊόντος υπάρχει στη βιβλιογραφία με τη μορφή αρχείων cif (σχήματα παρακάτω). Με τη βοήθεια κρυσταλλογραφικών λογισμικών δημιουργούνται θεωρητικά διαγράμματα περίθλασης με τιμές I συναρτήσει του θ για το μήκος κύματος $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.



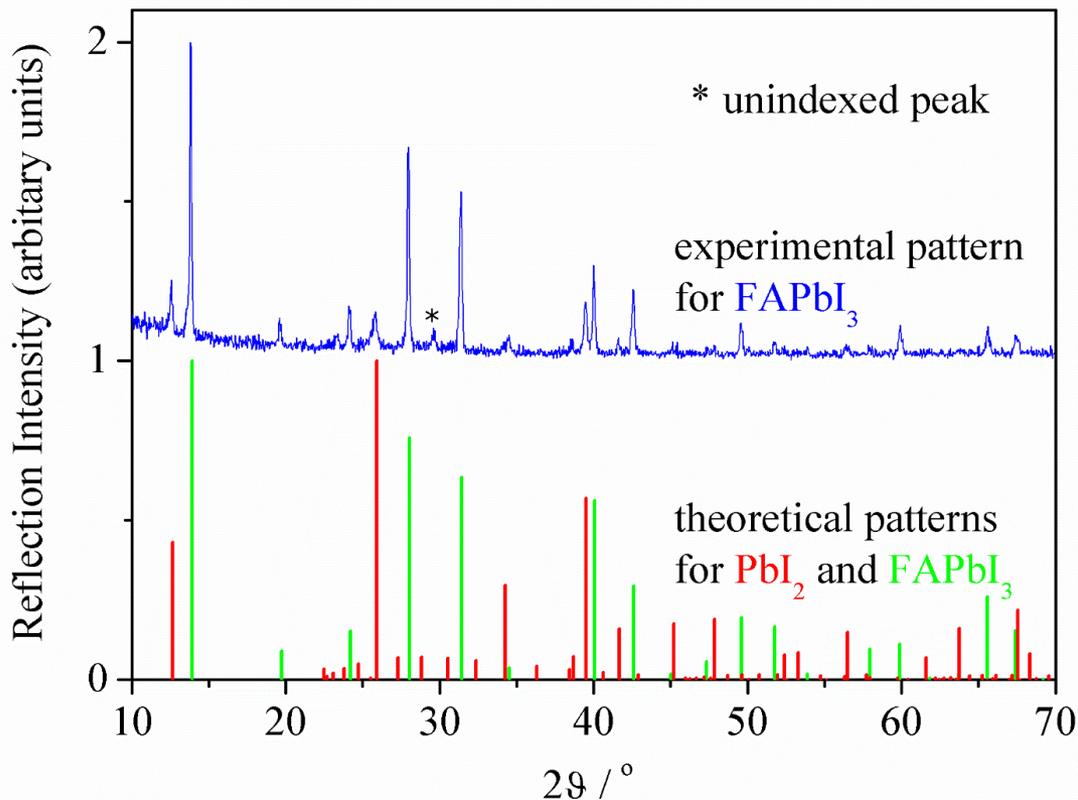
PbI₂ (τριγωνικό), $a = 4.555 \text{ \AA}$, $c = 6.977 \text{ \AA}$
Αριθμός καταχώρησης COD-9009114



FAPbI₃ (κυβικό), $a = 6.362 \text{ \AA}$
J. Phys. Chem. Lett. 2015, 6, 3209–3212

Δεικτοδότηση διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X

Παρακάτω δίνεται μια συνηθισμένη απεικόνιση των πειραματικών δεδομένων συγκριτικά με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Τα βιβλιογραφικά δεδομένα παρουσιάζονται με τη μορφή ιστογραμμάτων (χωρίς προφίλ). Οι εντάσεις όλων των διαγραμμάτων είναι κανονικοποιημένες στην κλίμακα 0 – 1. Η κορυφή στα $2\theta = 29.6^\circ$ παραμένει άγνωστη!



Δεικτοδότηση διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X

Η δεικτοδότηση φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Πρόκειται ουσιαστικά για βιβλιογραφική αναζήτηση και 'fitting' με τα πειραματικά δεδομένα. Εκ νέου προσδιορισμός όλων των ατομικών θέσεων και ποσοτική ανάλυση των φάσεων του δείγματος είναι δυνατά με τη μέθοδο Rietveld.

