

**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

6^ο Μάθημα

Μέθοδοι περίθλασης ακτίνων-X σε μονοκρυστάλλους

1. Μέθοδος Laue. Λευκή ακτινοβολία προσπίπτει σε ακίνητο κρύσταλλο και οι ανακλάσεις συλλέγονται σε επίπεδο φιλμ.
2. Μέθοδος Weissenberg (ή στρεφόμενου κρυστάλλου). Μονοχρωματική ακτινοβολία προσπίπτει κάθετα στον άξονα περιστροφής του κρυστάλλου και οι ανακλάσεις συλλέγονται σε κυλινδρικό φιλμ με τη μορφή στοιβαδογραμμών του τύπου $hk\bar{1}$, $hk0$, $hk1$.
3. Μέθοδος μετάπτωσης (precession method). Μονοχρωματική ακτινοβολία προσπίπτει σε κρύσταλλο που ακολουθεί μεταπτωτικό τόξο μαζί με το φιλμ. Το επίπεδο του αντιστρόφου πλέγματος μένει πάντα παράλληλο προς το επίπεδο του φιλμ με αποτέλεσμα να εμφανίζεται χωρίς παραμορφώσεις.
4. Μέθοδος τεσσάρων κύκλων. Μονοχρωματική ακτινοβολία προσπίπτει σε κρύσταλλο που περιστρέφεται κατά 3 διαφορετικούς άξονες (φ , χ , ω), ενώ παράλληλα περιστρέφεται και ο ανιχνευτής στη γωνία 2θ . Έτσι, λαμβάνονται όλες οι δυνατές ανακλάσεις ανεξαρτήτως αρχικού προσανατολισμού του κρυστάλλου (με μέγεθος της τάξης $0.1 \times 0.1 \times 0.1$ mm).

Περιθλασίμετρο 4 κύκλων (four-circle diffractometer)

Η συντριπτική πλειοψηφία των σύγχρονων οργάνων περίθλασης ακτίνων- X σε μονοκρυστάλλους (single-crystal X-ray diffraction, SCXRD) είναι περιθλασίμετρα 4 κύκλων που αποτελούνται από τα εξής τμήματα:

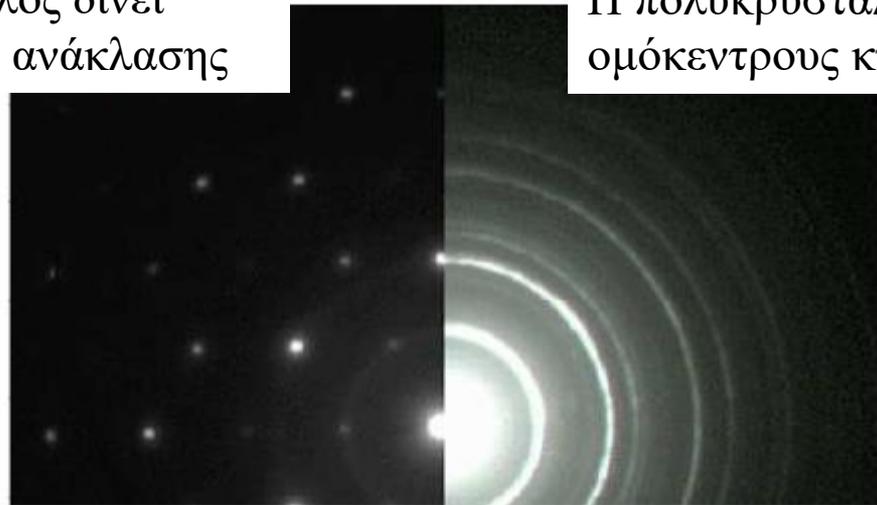
1. Ηλεκτρικό σύστημα υψηλής τάσης
2. Γεννήτρια ακτίνων- X με κλειστό σύστημα ψύξης (water chiller)
3. Μονοχρωμάτορας
4. Κατευθυντήρας
5. Γωνιόμετρο στην κεφαλή του οποίου τοποθετείται ο κρύσταλλος
6. Κάμερα για το κεντράρισμα του κρυστάλλου στις ακτίνες- X και τη μέτρηση των διαστάσεών του
7. Σύστημα ψύξης του κρυστάλλου με ροή αζώτου (nitrogen blower)
8. Ανιχνευτής (π.χ. scintillation counter, charge-coupled device)
9. Ηλεκτρονικός υπολογιστής για τη συλλογή και επεξεργασία των δεδομένων

Στάδια μελέτης μονοκρυστάλλου σε περιθλασίμετρο 4 κύκλων

Στάδιο 1. Σύντομη συλλογή δεδομένων για δεικτοδότηση του κρυστάλλου. Επιλέγονται συνήθως 10 – 20 διαφορετικές θέσεις φ , χ , ω , 2θ με αντιπροσωπευτικούς προσανατολισμούς για τη συμμετρία του κρυστάλλου (π.χ. $\chi = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$) και συλλέγονται οι εικόνες ανακλάσεως (γνωστά ως frames, σχήμα παρακάτω). Το αρχικό μέλημα είναι ο έλεγχος της κρυσταλλικότητας του δείγματος.

Ο μονοκρύσταλλος δίνει
διακριτά σημεία ανάκλασης

Η πολυκρυσταλλική σκόνη δίνει
ομόκεντρους κύκλους ανάκλασης



Στάδια μελέτης μονοκρυστάλλου σε περιθλασίμετρο 4 κύκλων

Στάδιο 1. Στη συνέχεια, η δεικτοδότηση γίνεται βάσει των παρατηρούμενων ανακλάσεων με τη χρήση αλγόριθμων που ελαχιστοποιούν τον όρο Q :

$$Q = \sum_{h,k,l} \left| \frac{1}{d_{\text{obs}}^2} - \frac{1}{d_{\text{calc}}^2} \right|$$

Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει ένα τεράστιο πλήθος δοκιμών με υποθέσεις όπως απύσες (συνήθως ασθενείς) ανακλάσεις που δεν συλλέχθηκαν σωστά ή επιπλέον ανακλάσεις που δεν προέρχονται από τον μονοκρύσταλλο. Τα αποτελέσματα της δεικτοδότησης δεν είναι 100% ασφαλή και δίνονται πάντα με μια παράμετρο αξιοπιστίας (figure of merit, FoM). Η επιλογή της σωστής μοναδιαίας κυψελίδας εξαρτάται μόνο από τον χρήστη!

Στο σημείο αυτό, πρέπει να συγκριθούν τα αποτελέσματα των σταθερών κυψελίδας και του κρυσταλλικού συστήματος με τη βιβλιογραφία για πιθανές παρόμοιες ή ίδιες κρυσταλλικές δομές.

Στάδια μελέτης μονοκρυστάλλου σε περιθλασίμετρο 4 κύκλων

Στάδιο 2. Πλήρης συλλογή δεδομένων με προσδιορισμό εντάσεων ανακλάσεων.

Κατά το στάδιο αυτό συλλέγονται μερικές εκατοντάδες διαφορετικά frames με όλους του δυνατούς προσανατολισμούς του κρυστάλλου. Οι γωνίες φ , χ , ω , 2θ διαφοροποιούνται με βήμα $1 - 2^\circ$ ανά frame. Σε κάθε frame γίνεται μια μικρή σάρωση κατά περίπου 1° της γωνίας ω ώστε η ένταση κάθε ανάκλασης να προσδιορίζεται με μεγαλύτερη ακρίβεια καθώς εμφανίζεται ως κηλίδα (spot) στον ανιχνευτή και όχι ως σημείο. Επιλέγεται ο βέλτιστος χρόνος έκθεσης (exposure time) του κρυστάλλου στις ακτίνες-X ανά frame. Πολύ μικρός χρόνος έκθεσης οδηγεί σε πολύ ασθενείς ανακλάσεις που οι εντάσεις τους δεν ξεχωρίζουν από το υπόβαθρο, ενώ πολύ μεγάλος χρόνος έκθεσης προκαλεί πολύ ισχυρές ανακλάσεις και κορεσμό στον ανιχνευτή (pixel overflow), με αποτέλεσμα επίσης να μην προσδιορίζονται με ακρίβεια. Μια πλήρη συλλογή δεδομένων διαρκεί περίπου 10 ώρες.

Στάδια μελέτης μονοκρυστάλλου σε περιθλασίμετρο 4 κύκλων

Στάδιο 2. Για την καλύτερη αξιοπιστία της μέτρησης, λαμβάνονται σε τακτά χρονικά διαστήματα εικόνες ανάκλασης (reference frames) στην ίδια ακριβώς θέση του γωνιομέτρου ώστε εξετάζεται αν ο κρύσταλλος καταστρέφεται ή μετατοπίζεται κατά την ακτινοβολήση.

Θεωρώντας δεδομένη τη δεικτοδότηση του κρυστάλλου από το 1^ο στάδιο, δημιουργείται μια λίστα με τιμές hkl , I και $\sigma(I)$, όπου $\sigma(I)$ το (αναπόφευκτο) στατιστικό σφάλμα στη μέτρηση φωτονίων από τον ανιχνευτή. Γενικά, η ακρίβεια στον προσδιορισμό των εντάσεων ανακλάσεων σε περιθλασίμετρο 4 κύκλων για μονοκρυστάλλους υπερτερεί κατά πολύ από την αντίστοιχη μέτρηση σε σύγχρονα περιθλασίμετρα πολυκρυσταλλικής σκόνης.

Συνήθως, ο χρήστης θέτει ένα ελάχιστο όριο για τις εντάσεις των ανακλάσεων, π.χ. όταν $I < 3\sigma(I)$ τότε η ανάκλαση δεν λαμβάνεται υπόψιν στην περαιτέρω ανάλυση.

Στάδια μελέτης μονοκρυστάλλου σε περιθλασίμετρο 4 κύκλων

Στάδιο 3. Αναγωγή δεδομένων (data reduction) συμπεριλαμβανομένων διαφόρων διορθώσεων.

Σχεδόν πάντα, τα δεδομένα ανακλάσεων του 2^{ου} σταδίου περιλαμβάνουν μέτρηση της ίδιας ανάκλασης περισσότερες από μια φορές σε διαφορετικά frames. Κατά την αναγωγή των δεδομένων λαμβάνεται ο μέσος όρος των εντάσεων ισοδύναμων ανακλάσεων. Βάσει της θεωρούμενης συμμετρίας του κρυστάλλου, το λογισμικό δημιουργεί μια λίστα hkl , F^2 και $\sigma(F^2)$ που είναι γνωστή ως αρχείο HKL. Αυτές οι τιμές καλούνται ανεξάρτητες ή μοναδικές ανακλάσεις (unique reflections).

Στις εντάσεις των μοναδικών ανακλάσεων πραγματοποιούνται 4 βασικές διορθώσεις λόγω του σχήματος και των ατελειών του μονοκρυστάλλου, αλλά και της φύσης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας-X.

Στάδια μελέτης μονοκρυστάλλου σε περιθλασίμετρο 4 κύκλων

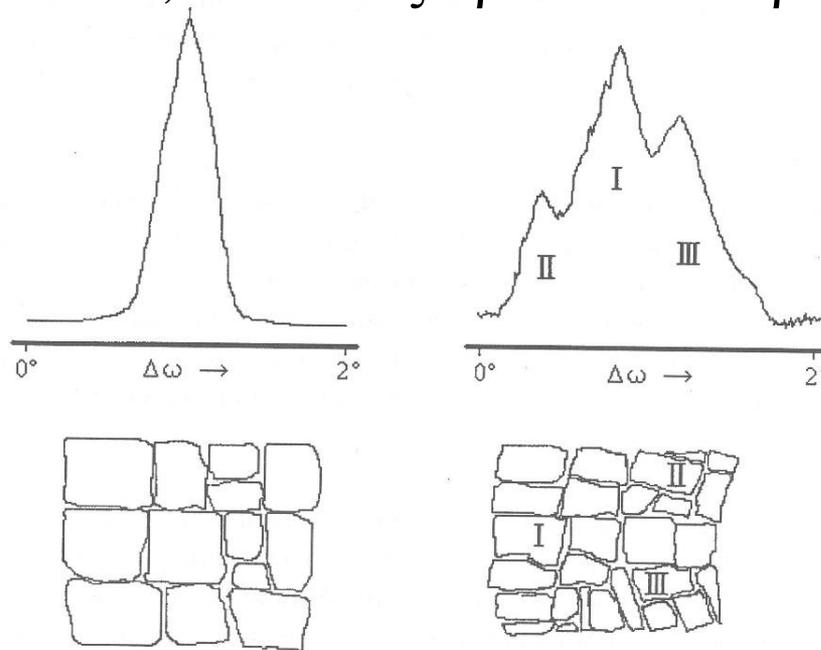
Στάδιο 3. Διορθώσεις των εντάσεων των ανακλάσεων λόγω της απορρόφησης ακτινοβολίας (absorption corrections).

Ανεξαρτήτως ανάκλασης Bragg, η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας από ένα υλικό δίνεται από τον νόμο Beer-Lambert: $I = I_0 \exp(-\mu t)$, όπου I_0 η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, μ (σε mm^{-1}) ο συντελεστής απορρόφησης (absorption coefficient) και t το πάχος του υλικού σε αυτή τη διεύθυνση.

Ο συντελεστής απορρόφησης εξαρτάται από τη χημική σύσταση και την πυκνότητα του κρυστάλλου αλλά και το μήκος κύματος της πηγής, λ . Για τη διόρθωση των εντάσεων πρέπει να είναι γνωστός ο συντελεστής απορρόφησης και το σχήμα του κρυστάλλου (ειδικά το βελονοειδές), που καταγράφεται με την οπτική κάμερα.

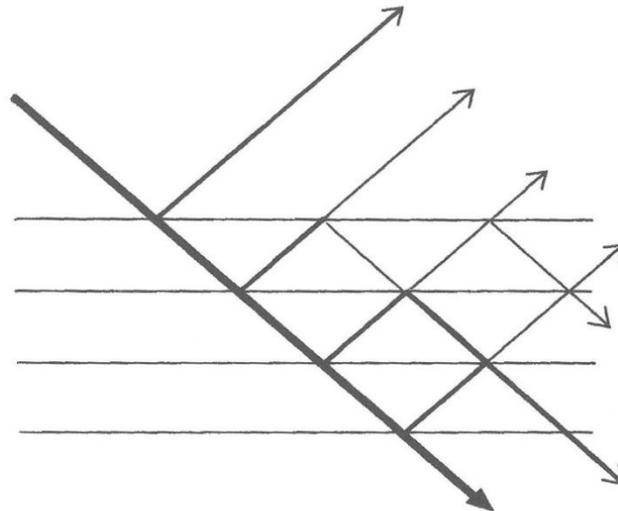
Στάδια μελέτης μονοκρυστάλλου σε περιθλασίμετρο 4 κύκλων

Στάδιο 3. Διορθώσεις των εντάσεων των ανακλάσεων λόγω των φαινομένων της μωσαϊκότητας (mosaicity). Το παρακάτω σχήμα δείχνει (σε υπερβολικό βαθμό) το μωσαϊκό, δηλαδή τις ατέλειες του κρυσταλλικού δείγματος με ελαφρώς διαφορετικό προσανατολισμό (misorientation) των επιμέρους μονο-κρυσταλλικών περιοχών (domains) όπως οι I, II και III. Το μωσαϊκό προκαλεί ξεχωριστές κηλίδες ανάκλασης σε ένα frame, οι οποίες πρέπει να αθροιστούν.



Στάδια μελέτης μονοκρυστάλλου σε περιθλασίμετρο 4 κύκλων

Στάδιο 3. Διορθώσεις των εντάσεων των ανακλάσεων λόγω της επανασκέδασης της ανακλώμενης δέσμης (primary extinction). Καθώς διέρχεται ένα σκεδαζόμενο φωτόνιο μέσα από έναν μονοκρύσταλλο, υπάρχει μια πιθανότητα να επανασκεδαστεί προς μια άλλη κατεύθυνση. Το φαινόμενο εντείνεται στα κατώτερα κρυσταλλικά επίπεδα κατά την πρόσπτωση της ακτινοβολίας και για τη διόρθωσή του απαιτείται η γνώση των διαστάσεων του κρυστάλλου. Επίσης, υπάρχει και επανασκέδαση μεταξύ διαφορετικών domains, που ορίζεται ως secondary extinction.



Στάδια μελέτης μονοκρυστάλλου σε περιθλασίμετρο 4 κύκλων

Στάδιο 3. Διορθώσεις των εντάσεων των ανακλάσεων λόγω των φαινομένων πόλωσης (polarization) και γεωμετρίας οργάνου (Lorentz). Η διόρθωση Lorentz αφορά τον χρόνο όπου ο περιστρεφόμενος κρύσταλλος παραμένει σε θέση σκέδασης για ένα frame. Η διόρθωση εξαρτάται μόνο από τη γεωμετρία του οργάνου και τη γωνία Bragg. Η διόρθωση πόλωσης προκύπτει από το γεγονός ότι οι ακτίνες-X ως ηλεκτρομαγνητικά κύματα μπορούν να ταλαντώνονται προς μια κατεύθυνση (πολωμένα) ή περισσότερες κατευθύνσεις (μη πολωμένα) στο χώρο. Αρχικά, τα φωτόνια της πηγής ακτίνων-X είναι 100% μη πολωμένα, αλλά καθώς διέρχονται από τον μονοχρωμάτορα, τα ‘μονοχρωματικά’ φωτόνια υφίστανται μερική πόλωση που μειώνει σημαντικά την ένταση των ανακλάσεων, ειδικά σε μεγάλες γωνίες θ . Επειδή και οι δυο αυτές διορθώσεις δεν εξαρτώνται από τον κρύσταλλο αλλά μόνο από τις συνθήκες μέτρησης, υπολογίζονται συγχρόνως ως ένας παράγοντας Lorentz – polarization, Lp .

Στάδια μελέτης μονοκρυστάλλου σε περιθλασίμετρο 4 κύκλων

Στάδιο 4. Εύρεση των θέσεων των ατόμων με διάφορες μαθηματικές μεθόδους.

Για τον προσδιορισμό της ηλεκτρονικής πυκνότητας της μοναδιαίας κυψελίδας απαιτείται τόσο το πλάτος των πειραματικών παραγόντων δομής (F_{obs}) για κάθε ανάκλαση hkl , όσο και η φάση αυτών (γνωστό ως πρόβλημα των φάσεων) για το οποίο δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα. Με τη βοήθεια σύνθετων αλγορίθμων, τοποθετούνται κάποια άτομα στη μοναδιαία κυψελίδα, δημιουργείται ένα σετ από παράγοντες δομής F_{calc} και συγκρίνεται με τα πειραματικά F_{obs} .

Στάδια μελέτης μονοκρυστάλλου σε περιθλασίμετρο 4 κύκλων

Στάδιο 4. Τα σετ από δοκιμαστικές φάσεις για τα πρόσημα των παραγόντων δομής δημιουργούνται με μια από τις παρακάτω μεθόδους:

A. Η μέθοδος Patterson βασίζεται στην παρουσία τουλάχιστον ενός βαρέος ατόμου στη μοναδιαία κυψελίδα και είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην επίλυση ανόργανων δομών.

B. Οι απευθείας μέθοδοι χρησιμοποιούνται σε κρυστάλλους με άτομα παρόμοιας σκεδαστικής ικανότητας (δηλαδή ατομικού αριθμού). Μια μαθηματική πιθανότητα για τις τιμές των φάσεων και τον χάρτη ηλεκτρονικής πυκνότητας δημιουργείται ως σημείο εκκίνησης για την επίλυση της δομής.

Στάδια μελέτης μονοκρυστάλλου σε περιθλασίμετρο 4 κύκλων

Στάδιο 5. Μελέτη των χαρτών Fourier $|F_{obs}| - |F_{calc}|$ της ηλεκτρονικής πυκνότητας με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.

Εδώ γίνεται βελτιστοποίηση της δομής (structure refinement) καθώς υπολογίζονται με μεγάλη ακρίβεια οι σταθερές κυψελίδας, όλες οι ατομικές θέσεις και οι παράγοντες μετατόπισης. Το μέγεθος που ελαχιστοποιείται με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων δίνεται από την εξίσωση:

$$Q = \sum_{h,k,l} w \left(|F_{obs}| - \frac{1}{K} |F_{calc}| \right)^2$$

Όπου w το στατιστικό βάρος (weighing factor) της ανάκλασης που είναι ανάλογο του $1/\sigma(F_{obs})$, και K ο παράγοντας κλίμακας (scale factor) που πολλαπλασιάζει όλες τις υπολογιζόμενες εντάσεις με έναν συντελεστή ώστε να ταιριάξουν κατά το δυνατόν με τις πειραματικές τιμές.

Στάδια μελέτης μονοκρυστάλλου σε περιθλασίμετρο 4 κύκλων

Στάδιο 5. Η πρόοδος της διαδικασίας βελτιστοποίησης ελέγχεται μαθηματικά με τους υπολειμματικούς δείκτες αξιοπιστίας (R , residual factors). Οι πιο σημαντικοί δείκτες που συγκρίνουν τις τιμές των παρατηρούμενων και των υπολογιζόμενων παραγόντων δομής είναι:

$$R = \frac{\sum ||F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}||}{\sum |F_{\text{obs}}|} \quad \text{και} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2)^2}{\sum w(F_{\text{obs}}^2)^2}}$$

Γενικά, όσο χαμηλότερες είναι οι τιμές R , τόσο πιο σωστή είναι η επίλυση της δομής. Συνήθως, η βελτιστοποίηση τερματίζεται όταν οι δείκτες R είναι κάτω από 10% και παράλληλα επιτυγχάνονται τα κριτήρια σύγκλισης (convergence), καθώς οι δείκτες R δεν αλλάζουν σημαντικά από τον ένα κύκλο ελαχίστων τετραγώνων ως τον επόμενο (αυτό ορίζεται ως *precision*).

Στάδια μελέτης μονοκρυστάλλου σε περιθλασίμετρο 4 κύκλων

Στάδιο 5. Το λογισμικό δημιουργεί ένα αρχείο CIF με τις βελτιστοποιημένες παραμέτρους της κρυσταλλικής δομής και τους δείκτες αξιοπιστίας. Πέραν αυτών των δεικτών αξιοπιστίας, ο χρήστης πρέπει να εξετάσει στην τελική επίλυση της δομής τα εξής:

A. Οι τιμές των βελτιστοποιημένων παραμέτρων πρέπει να έχουν μικρές τυπικές αποκλίσεις, π.χ. για το ρουτίλιο: $a = b = 4.5937(1) \text{ \AA}$, $c = 2.9587(1) \text{ \AA}$. Ένας καλός κανόνας για να επιτευχθεί αυτό είναι να τηρείται μια αναλογία μοναδικών ανακλάσεων / παραμέτρων, τουλάχιστον 10 / 1.

B. Η υπολειμματική ηλεκτρονική πυκνότητα στους χάρτες Fourier να μην υπερβαίνει τα $\pm 2 \text{ e \AA}^{-3}$, που δείχνει ότι όλα τα άτομα έχουν τοποθετηθεί στις σωστές θέσεις.

Γ. Το σημαντικότερο κριτήριο είναι ότι το μαθηματικό μοντέλο έχει φυσικό και χημικό νόημα (αυτό ορίζεται ως *accuracy*)!

Πληροφορίες από την περίθλαση ακτίνων-X από μονοκρυστάλλους

Στάδιο

1. Σύντομη συλλογή δεδομένων για δεικτοδότηση
2. Πλήρης συλλογή δεδομένων με ακριβή προσδιορισμό εντάσεων ανακλάσεων
3. Αναγωγή δεδομένων συμπεριλαμβανομένων διαφορών διορθώσεων
4. Εύρεση των θέσεων των ατόμων με διάφορες μαθηματικές μεθόδους
5. Μελέτη των χαρτών Fourier $|F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|$ της ηλεκτρονικής πυκνότητας με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων

Αποτέλεσμα

- Προσδιορισμός σταθερών κυψελίδας, κρυσταλλικού συστήματος, ομάδας χώρου
- Δημιουργία λίστας hkl , I και $\sigma(I)$, όλων των μετρούμενων ανακλάσεων
- Δημιουργία λίστας hkl , F^2 και $\sigma(F^2)$ γνωστή και ως αρχείο HKL, μόνο των ανεξάρτητων ανακλάσεων
- Προσεγγιστική εύρεση των ατομικών θέσεων συνήθως εκτός ατόμων υδρογόνου
- Βελτιστοποίηση της δομής με εύρεση όλων των ατομικών θέσεων και των παραγόντων μετατόπισης. Δημιουργία αρχείου CIF.