

**Εισαγωγή στην περίθλαση ακτίνων-Χ για τον προσδιορισμό της  
ατομικής δομής στερεών από μονοκρυστάλλους**

**Single Crystal X-ray Diffraction Crystallography**

**Για τους φοιτητές του Εργαστηρίου «Ανόργανη Χημεία ΙΙ» του  
Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτης**

**Έκδοση 1, Απρίλιος 2020**

**Συγγραφείς: Στέλιος Τερζάκης και Παντελής Ν. Τρικαλίτης**

## Εισαγωγή

Η περίθλαση ακτίνων-Χ από μονοκρυστάλλους, που αναφέρεται συχνότερα ως κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ, είναι μια αναλυτική τεχνική στην οποία χρησιμοποιούνται ακτίνες-Χ για να προσδιοριστεί με ακρίβεια η θέση των ατόμων σε κρυσταλλικό στερεό ή με άλλα λόγια η ατομική δομή (atomic structure). Η σχετική επιστήμη ξεκίνησε το 1912 με την ανακάλυψη από τον γερμανό φυσικό Laue ότι οι κρύσταλλοι περιθλούν τις ακτίνες-Χ. Από τότε, η περίθλαση ακτίνων-Χ από μονοκρυστάλλους, έχει αναπτυχθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό και πλέον αποτελεί μια εξαιρετικά σημαντική τεχνική, η οποία ουσιαστικά είναι υπεύθυνη για την δομή της ύλης όπως την γνωρίζουμε, συμπεριλαμβανομένων, οργανικών, βιολογικών, φαρμακευτικών και ανόργανων στερεών.

Η περίθλαση ακτίνων-Χ μπορεί να εφαρμοστεί σε ένα ευρύ φάσμα κρυσταλλικών στερεών αποτελούμενα είτε από διακριτά άτομα και μόρια (μικρά ή μεγάλα) είτε από πολύπλοκες δομές συμπεριλαμβανομένων ανόργανων και οργανομεταλλικών συμπλοκών, φυσικών προϊόντων, βιολογικών μακρομοριών όπως πρωτεϊνών ακόμη και για τον προσδιορισμό της δομής ιών.

Η ακριβής γνώση της ατομικής δομής είναι εξαιρετικά σημαντική τόσο στα πεδία της Χημείας και Βιολογίας όσο και σε αυτά της φυσικής και επιστήμης των υλικών. Οι δομές που προσδιορίζονται με κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ αποθηκεύονται σε αρχεία με την μορφή `ascii`, με την μορφή **name.cif** (crystallographic interchange format) και καταγράφονται σε αντίστοιχες βάσεις δεδομένων (CCDC, ICSD, Protein Data Bank κλπ). Η χρήση αυτών των δεδομένων είναι εξαιρετικά σημαντική μιας και επιτρέπει την συστηματική επεξεργασία πληθώρας δεδομένων με στόχο την μελέτη ιδιοτήτων και τον σχεδιασμό νέων δομών (π.χ. φάρμακα). Πράγματι, πολλές από τις σημαντικότερες εξελίξεις στη Χημεία και τη Βιολογία βασίζονται σε αποτελέσματα που λαμβάνονται από την κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ.

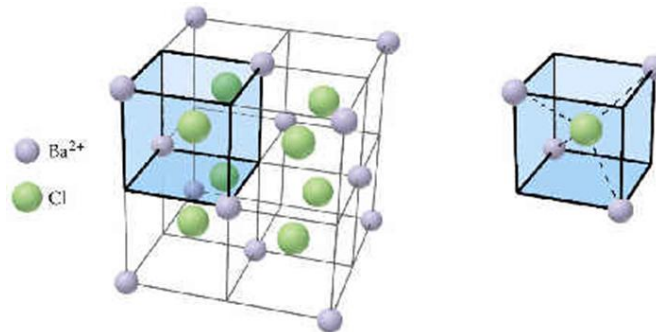
Τα αποτελέσματα των κρυσταλλογραφικών μελετών είναι συμπληρωματικά προς άλλες σημαντικές τεχνικές όπως η περίθλαση ακτίνων-Χ από πολύ-κρυσταλλικά δείγματα (σκόνες), NMR στερεάς κατάστασης, EXAFS, XANES, EPR, FT-IR, φασματοσκοπία Raman και η περίθλαση νετρονίων, μεταξύ άλλων. Οι χημικοί είναι αρκετά εξοικειωμένοι με την ανάλυση μορίων σε διάλυμα χρησιμοποιώντας τεχνικές όπως NMR, φασματοσκοπία IR και UV, φασματομετρία μάζας, φθορισμό ακτίνων-Χ καθώς και στοιχειακή ανάλυση. Τα πειραματικά δεδομένα που λαμβάνονται από αυτές τις τεχνικές μπορούν, μετά από κατάλληλη ανάλυση και ερμηνεία, να δώσουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη δομή της ένωσης (μόριο). Ωστόσο, αυτές οι πληροφορίες είναι έμμεσες και σε αρκετές περιπτώσεις δεν μπορούν να οδηγήσουν σε ασφαλή συμπεράσματα. Υπάρχουν πολλές κατηγορίες χημικών ενώσεων όπως φυσικά προϊόντα, οργανομεταλλικά σύμπλοκα, ανόργανα άλατα και πολυμερή συναρμογής για τα οποία η δομή δεν μπορεί να εξαχθεί με ακρίβεια χωρίς την βοήθεια της κρυσταλλογραφίας ακτίνων-Χ.

Ένας σημαντικός λόγος για την εξαιρετική επιτυχία και την αυξημένη χρήση της κρυσταλλογραφίας ακτίνων-Χ σε πάρα πολλά πεδία, είναι η τεράστια τεχνολογική πρόοδος στην κατασκευή πηγών και ανιχνευτών ακτίνων-Χ, στα συνεχώς βελτιωμένα ηλεκτρονικά αλλά και στα προγράμματα συλλογής και ανάλυσης δεδομένων. Με τα σύγχρονα όργανα, η εύρεση των διαστάσεων και της συμμετρίας της μοναδιαίας κυψελίδας μπορεί να πραγματοποιηθεί σε μερικά λεπτά, ενώ η δομή μπορεί να προσδιοριστεί σε διάστημα λίγων ωρών. Η σχετική ανάλυση των δεδομένων είναι πλέον ζήτημα λεπτών. Ένα τυπικό σύστημα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό εκατοντάδων δομών ετησίως. Πλέον, ο περιορισμός δεν είναι το πείραμα, αλλά η διάθεση καλής ποιότητας μονοκρυστάλλων.

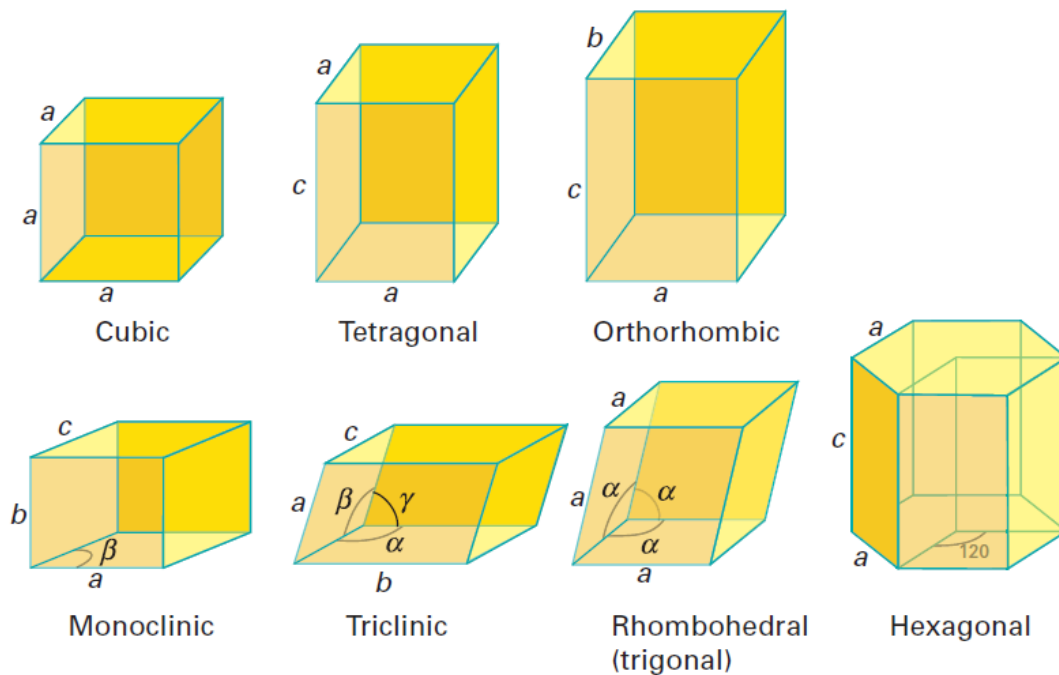
Η κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ, που παλιότερα θεωρούνταν μια δαπανηρή και χρονοβόρα τεχνική που χρησιμοποιείται μόνο από ειδικούς, συνεχίζει να κερδίζει νέους χρήστες σε όλους τους κλάδους των επιστημών συμπεριλαμβανομένης της Χημείας και της Βιοχημείας. Τα σύγχρονα εμπορικά όργανα διαθέτουν εύχρηστα και απλοποιημένα στη χρήση λογισμικά και αυτοματοποιημένες διαδικασίες που επιτρέπουν τη γρήγορη και εύκολη διεξαγωγή αναλύσεων ρουτίνας από χρήστες με σχετικά μικρή εκπαίδευση στην κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ. Η υψηλή απόδοση και το χαμηλό κόστος λειτουργίας των σύγχρονων περιθλασίμετρων και η ευκολία χρήσης τους, τα καθιστούν πλέον κατάλληλα για χρήση ως αναλυτικά εργαλεία ρουτίνας.

## Βασικές αρχές

Ένας μονοκρύσταλλος αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό ατόμων, μεταξύ των οποίων υπάρχει ένας πεπερασμένος αριθμός αυτών, ο οποίος επαναλαμβάνεται και μπορεί να είναι ένα μόριο ή ένα μέρος μιας εκτεταμένης δομής. Το βασικό δομικό στοιχείο είναι η μοναδιαία κυψελίδα. Η μοναδιαία κυψελίδα είναι ένα γεωμετρικό κουτί μέσα στο οποίο σε συγκεκριμένες θέσεις βρίσκονται άτομα. Επανάληψη της μοναδιαίας κυψελίδας στον χώρο, **χωρίς περιστροφή και κενά**, έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία του μονοκρυστάλλου (εικόνα 1).

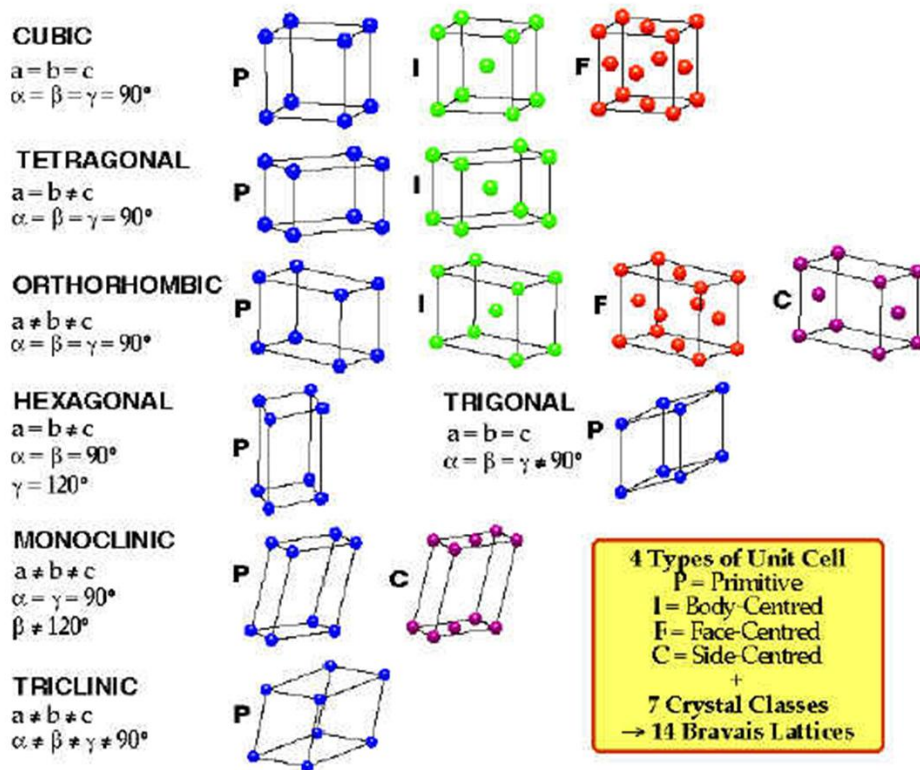


**Εικόνα 1:** Μοναδιαία κυψελίδα (δεξιά), η επανάληψη της οποίας χωρίς μετακίνηση ή περιστροφή παράγει την δομή (αριστερά). Το παράδειγμα αφορά την δομή του στερεού  $\text{BaCl}_2$ .



**Εικόνα 2:** Τα επτά (7) κρυσταλλογραφικά συστήματα. Το μήκος των πλευρών υποδηλώνεται με **a, b, c** και οι γωνίες μεταξύ των αξόνων ως  $\alpha$ ,  $\beta$  και  $\gamma$ .

Το γεωμετρικό σχήμα που μπορεί να έχει η μοναδιαία κυψελίδα οποιουδήποτε κρυσταλλικού στερεού είναι ένα (1) από τα επτά (7) που φαίνονται στην εικόνα 2. Συγκεκριμένα, με σειρά μειούμενης συμμετρίας αυτά είναι: κυβικό, τετραγωνικό, ορθορομβικό, τριγωνικό, εξαγωνικό, μονοκλινές και τρικλινές. Αν λάβουμε υπόψη και το είδος της κέντρωσης (centering) που μπορεί να έχει μια κυψελίδα (ενδροκεντρωμένη-face centered, χωροκεντρωμένη – I-centered ή κέντρωση κατά τον άξονα c (c-centering)), το πλήθος των μοναδικών κυψελίδων από επτά (7) γίνεται δεκατέσσερα (14), τα οποία και ονομάζονται πλέγματα Bravais (εικόνα 3).



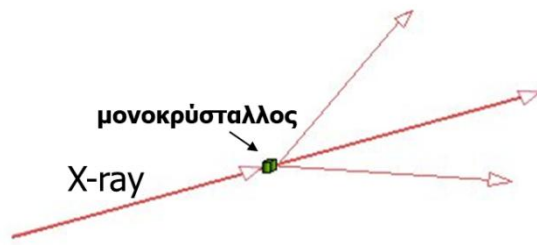
**Εικόνα 3:** Τα δεκατέσσερα (14) πλέγματα Bravais. Τα επτά (7) που έχουν μπλε σημεία στις γωνίες ονομάζονται πρωταρχικά (Primitive) και συμβολίζονται με P. Εκείνα με κόκκινο που έχουν σημεία στα κέντρα των εδρών ονομάζονται εδροκεντρωμένα και συμβολίζονται με F (face centered). Αντίστοιχα, με πράσινο είναι τα σημεία των χωροκεντρωμένων κυψελίδων οι οποίες συμβολίζονται με I (Inversion). Τέλος, εκείνες που έχουν κέντρωση κατά μήκος του άξονα c συμβολίζονται με c (side centering). Το είδος της κέντρωσης καθορίζει τον αριθμό των σημείων που ανήκουν σε μια κυψελίδα. Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα γωνιακά σημεία μοιράζονται σε 8 κυψελίδες, ενώ αυτά στις πλευρές σε 2, πλήθος αυτών σε P, F, I και c-κεντρωμένες κυψελίδες είναι 1, 4, 2 και 2 αντίστοιχα.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η συμμετρία μειώνεται καθώς πάμε από κυβικό σε τρικλινές σύστημα. Για παράδειγμα, ο κύβος ως σχήμα έχει τέσσερις (4) c-3 άξονες περιστροφής (διατρέχουν τις απέναντι γωνίες, body diagonal). Κανένα άλλο σχήμα δεν έχει 4 c-3 άξονες (περιστροφή κατά  $120^\circ$ ). Πηγαίνοντας στο αμέσως επόμενο σχήμα, το τετραγωνικό, χάνονται πλέον αρκετά από τα στοιχεία συμμετρίας του κύβου, όπως οι c-3 άξονες, ορισμένοι από τους c-4 άξονες κλπ. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι ως μοναδιαία κυψελίδα νοείται το γεωμετρικό κουτί συμπεριλαμβανομένων ατόμων σε συγκεκριμένες θέσεις. Τα ανωτέρω μέχρι στιγμής αφορούν μόνο την συμμετρία του γεωμετρικού κουτιού. Η τοποθέτηση ατόμων μέσα σε ένα γεωμετρικό κουτί (πραγματική δομή) συνοδεύεται από επιπρόσθετα στοιχεία συμμετρίας τα οποία είναι απαραίτητα για την αναπαραγωγή των ατόμων. Αυτά τα στοιχεία συμμετρίας είναι τα

κλασσικά όπως ο άξονας περιστροφής, κέντρο συμμετρίας και επίπεδο ανάκλασης (στοιχεία συμμετρίας σημείου, point group elements), καθώς και δυο στοιχεία συμμετρίας χώρου, άξονας ελικώσεως (screw axis) και επίπεδο ολίσθησης (glide plane) τα οποία επιτρέπουν την μεταφορά των ατόμων στον χώρο (απαραίτητο για την δημιουργία της τρισδιάστατης δομής). Η μοναδιαία κυψελίδα ενός κρυσταλλικού στερεού διαθέτει έναν συγκεκριμένο συνδυασμό των ανωτέρω πέντε (5) στοιχείων συμμετρίας. Το πλήθος των διαφορετικών συνδυασμών αυτών των στοιχείων είναι 230 και ονομάζονται ομάδες χώρου συμμετρίας (space groups).

### **Περίθλαση ακτίνων-Χ και νόμος του Bragg**

Το φαινόμενο της περίθλασης, αφορά την αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με οποιοδήποτε περιοδικό σύστημα, υπό την προϋπόθεση το μήκος κύματος της ακτινοβολίας να είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με την περιοδικότητα. Όταν αναφερόμαστε σε κρυσταλλικά στερεά, το μήκος της περιοδικότητας βρίσκεται στην κλίμακα των angstrom επειδή ακριβώς οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων είναι σε αυτή την κλίμακα. Επομένως, σε αυτές τις περιπτώσεις, το φαινόμενο της περίθλασης λαμβάνει χώρα όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει μήκος κύματος στην περιοχή των angstrom. Τυπικά μήκη κύματος είναι 1.54 Ångström (Å). (προέρχεται από πηγή χαλκού ή 0.71 Å (πηγή μολυβδενίου), η ενέργεια των οποίων βρίσκεται στην περιοχή των ακτίνων-Χ και για τον λόγο αυτόν αναφερόμαστε σε περίθλαση ακτίνων-Χ. Σημειώνεται επίσης ότι η περίθλαση είναι μια ελαστική αλληλεπίδραση (elastic scattering), που σημαίνει ότι η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι ίδια με την ενέργεια της περιθλώμενης ακτινοβολίας. Για την περαιτέρω κατανόηση του φαινομένου πρέπει να αναφερθεί ότι μόνο η ύπαρξη περιοδικότητας έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση περιθλώμενων ακτίνων-Χ. Με άλλα λόγια, ο ανιχνευτής δεν θα καταγράψει τίποτα στην περίπτωση όπου ακτίνες-Χ αλληλεπιδράσουν με ένα άμορφο στερεό (απουσία περιοδικότητας σε ατομικό επίπεδο). Η ύπαρξη περιοδικότητας σε ατομικό επίπεδο, όπως ακριβώς συμβαίνει στα κρυσταλλικά στερεά (ο όρος κρυσταλλικότητα είναι συνυφασμένος με το όρο περιοδικότητα) έχει ως αποτέλεσμα οι προσπίπτουσες ακτίνες-Χ να σκεδάζονται σε ορισμένες μόνο γωνίες για δεδομένη διεύθυνση (γωνία) του στερεού ως προς την κατεύθυνση των ακτίνων-Χ (εικόνα 4).

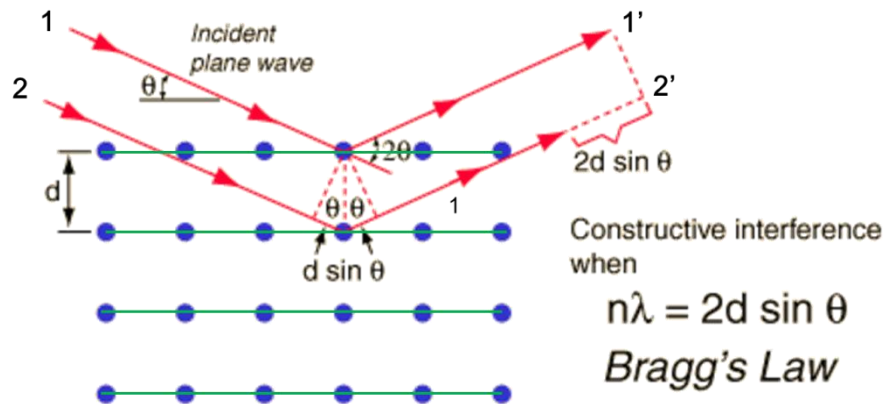


**Ανιχνευτής**

**Εικόνα 4:** Περίθλαση ακτίνων-Χ από μονοκρύσταλλο. Η αλληλεπίδραση των ακτίνων-Χ με την περιοδικότητα των ατόμων στο κρυσταλλικό στερεό, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση περιθλώμενων ακτίνων-Χ σε ορισμένες μόνο γωνίες. Αν περιστραφεί ο κρύσταλλος κρατώντας σταθερή την δέσμη των ακτίνων-Χ, η γωνία των περιθλώμενων ακτίνων-Χ θα αλλάξει.

Για να υπεισέλθουμε λίγο περισσότερο στην ουσία του φαινομένου της περίθλασης, αυτό που γίνεται είναι ότι η ηλεκτρική συνιστώσα της προσπίπτουσας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας θέτει σε δόνηση τα ηλεκτρόνια των ατόμων της δομής. Εκείνα με την σειρά τους επανακπέμπουν **προς όλες τις κατευθύνσεις** ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία του ίδιου μήκους κύματος (επιταχυνόμενο φορτισμένο σωματίδιο εκπέμπει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία). Λόγω της διαφορετικής θέσης των ατόμων στην κυψελίδα, οι αντίστοιχες περιθλώμενες ακτίνες-Χ θα έχουν διαφορά φάσης μεταξύ τους με αποτέλεσμα η ένταση αυτών να μειώνεται. Στην περίπτωση βέβαια που η διαφορά φάσης είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος, τότε τα κύματα θα ενισχύονται (ενισχυτική συμβολή, constructive interference), ενώ διαφορά φάσης  $180^\circ$  θα έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη καταστροφή αυτών (καταστρεπτική συμβολή, destructive interference). Λόγω ακριβώς της ύπαρξης περιοδικότητας μεταξύ των ατόμων (κρυσταλλική δομή) θα εμφανιστούν μόνο οι ανακλάσεις που είναι σε φάση μεταξύ τους. Αυτές εμφανίζονται σε συγκεκριμένες γωνίες για δεδομένη σχετική διεύθυνση κρυστάλλου και προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Ο Lawrence **Bragg** (1913) με στόχο την μαθηματική εξήγηση του φαινομένου, υπέθεσε (λανθασμένα) ότι πρόκειται για ανάκλαση των ακτίνων-Χ. Ότι δηλαδή, όπως οι ακτίνες του ήλιου ανακλώνται από την επιφάνεια ενός καθρέπτη, έτσι και οι ακτίνες-Χ ανακλώνται από επίπεδα στην δομή του στερεού (πλεγματικά επίπεδα). Προφανώς το φαινόμενο δεν είναι ανάκλαση (**οι ακτίνες-Χ δεν ανακλώνται**) αλλά περίθλαση (βλέπε παραπάνω). Παρόλα αυτά, η λανθασμένη αυτή υπόθεση οδήγησε στην σωστή διατύπωση του πλέον σημαντικού νόμου στην κρυσταλλογραφία, του επονομαζόμενου νόμου του Bragg,  $n\lambda = 2d\sin\theta$ . Η εξαγωγή του νόμου ή αλλιώς εξίσωσης Bragg, είναι πολύ απλή με την βοήθεια του παρακάτω σχήματος (εικόνα 5):

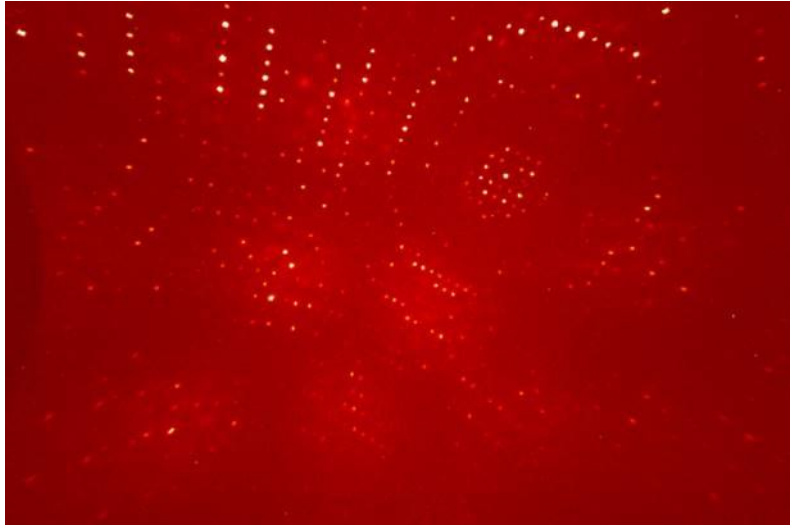


**Εικόνα 5:** Οι περιθλώμενες ακτίνες **1'** και **2'** θα παρατηρηθούν (ανιχνευτούν) μόνο και μόνο όταν η διαφορά φάσης τους είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος,  $\lambda$ . Αυτός είναι η ουσία του Νόμου Bragg (βλέπε παρακάτω). Με μπλε είναι πλεγματικά σημεία και οι πράσινες γραμμές αντιστοιχούν σε επίπεδα κάθετα στο επίπεδο της εικόνας.

Στο δισδιάστατο πλέγμα της εικόνας 5 (μπλε σημεία) οι πράσινες γραμμές αντιπροσωπεύουν επίπεδα κάθετα στην εικόνα τα οποία ισαπέχουν μεταξύ τους κατά απόσταση  $d$ . Θεωρώντας ότι η προσπίπτουσα ακτινοβολία (incident wave) ανακλάται από πλεγματικά επίπεδα (**λανθασμένη υπόθεση Bragg**), η ακτίνα **1** θα φτάσει πρώτη στο επίπεδο και θα ανακλαστεί ως **1'** ακτίνα. Η ακτίνα **2** θα διανύσει επομένως μια επιπλέον απόσταση μήκους  $d \sin \theta$  (πυθαγόρειο θεώρημα) για να ανακλαστεί ως **2'**. Κοιτάζοντας προσεκτικά, διαπιστώνουμε πως η περιθλώμενη ακτίνα **2'** βρίσκεται πίσω από την **1'** κατά απόσταση  $2d \sin \theta$ . Η διαφορά αυτή, είναι ουσιαστικά η διαφορά φάσης των δύο αυτών κυμάτων. Εάν αυτή η διαφορά φάσης είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος τους (και τα δύο έχουν το ίδιο,  $\lambda$ ) τότε τα δύο κύματα θα συμβάλουν (constructive interference) και θα εμφανιστεί (καταγραφή) στον ανιχνευτή περιθλώμενη ακτίνα σε γωνία  $2\theta$  ( $2\theta$  είναι η γωνία μεταξύ προσπίπτουσας ακτινοβολίας και ανιχνευτή. Ο μαθηματικός τύπος,  $n\lambda = 2d \sin \theta$  ( $n$ : 1, 2, 3, 4, ονομάζεται τάξη της ανάκλισης, αποτελεί τον νόμο του Bragg και είναι ουσιαστικά **η συνθήκη που θα πρέπει να ικανοποιείται ώστε η οικογένεια των πλεγματικών επιπέδων με χαρακτηριστική απόσταση  $d$ , να δώσουν περίθλαση**). Με άλλα λόγια, για κάθε πλεγματική οικογένεια επιπέδων (κάθε μια έχει μια μοναδική απόσταση  $d$  μεταξύ γειτονικών επιπέδων) αντιστοιχεί σε μια ανάκλιση Bragg ή αλλιώς περιθλώμενη ακτίνα. Το αν αυτή η ακτίνα θα καταγραφεί εξαρτάται από το εάν ικανοποιείται ο νόμος του Bragg . Εάν δηλαδή η γωνία μεταξύ ανιχνευτή είναι τέτοια ώστε να ισχύει ο νόμος του Bragg τότε θα εμφανιστεί η ακτίνα και θα καταγραφεί η θέση της (η γωνία  $2\theta$  και η ένταση της). Για αυτόν τον λόγο, πειραματικά, περιστρέφουμε τον μονοκρύσταλλο κάνοντας μικρά βήματα (π.χ. μισή μοίρα) ώστε να μπορέσουμε να βρούμε πάρα πολλές ανακλάσεις Bragg και να τις καταγράψουμε. Ένα μεγάλο πλήθος ανακλάσεων Bragg θα πρέπει να συλλεχθούν ώστε να γίνει εφικτή η επίλυση της δομής. Στη εικόνα 6 φαίνεται



ένα στιγμιότυπο πειράματος περίθλασης (δεδομένη γωνία πηγής ακτίνων-Χ και ανιχνευτή,  $2\theta$ ) όπου κάθε φωτεινή κουκίδα είναι και μια ανάκλαση Bragg.



**Εικόνα 6:** Στιγμιότυπο περίθλασης ακτίνων-Χ από καλής ποιότητας μονοκρυστάλλο.

Σημειώνεται ότι ο όρος “ανάκλαση” πρέπει πάντα να συνοδεύεται από το όνομα Bragg ώστε να αποφευχθεί τυχόν σύγχυση μιας και **το φαινόμενο δεν είναι ανάκλαση αλλά περίθλαση**. Διαφορετικά, η χρήση απλά του όρου ακτίνα, είναι επίσης σωστή. Σημειώνεται, πως η κάθε οικογένεια πλεγματικών επιπέδων χαρακτηρίζεται από τρεις ακέραιους αριθμούς (δείκτες Miller) μέσα σε παρένθεση,  $(h, k, l)$ . Επομένως, εφόσον για κάθε οικογένεια επιπέδων αντιστοιχεί ένας δείκτης Miller,  $(h, k, l)$ , αυτός ο δείκτης χαρακτηρίζει και την περιθλώμενη ακτίνα από αυτήν την οικογένεια. Με άλλα λόγια, κάθε περιθλώμενη ακτίνα έχει έναν δείκτη Miller  $(h, k, l)$ . Η εύρεση αυτών των δεικτών (indexing) γίνεται μόλις προσδιοριστεί πειραματικά το κρυσταλλικό σύστημα (ένα από τα 7).

Για την βαθύτερη κατανόηση της διαδικασίας του φαινομένου της περίθλασης των ακτίνων-Χ από μονοκρυστάλλους, πρέπει να αναφερθεί πως αυτό μπορεί μαθηματικά να περιγραφεί ως ένας **μετασχηματισμός Fourier**. Όταν δηλαδή μια μονοχρωματική ακτινοβολία (ένα μήκος κύματος) προσπίπτει σε ένα κρυσταλλικό στερεό **λαμβάνει χώρα ένα μετασχηματισμός Fourier!!** Είναι τουλάχιστον εντυπωσιακό ότι η ανάπτυξη του μαθηματικού εργαλείου που ονομάζεται μετασχηματισμός Fourier δεν είχε καμία σχέση με την ανακάλυψη του φαινομένου της περίθλασης και προηγήθηκε αυτής (19<sup>ος</sup> αιώνας). Συγκεκριμένα, οι σειρές και οι μετασχηματισμοί Fourier ανακαλύφθηκαν ως μια μέθοδο για την ανάλυση δεδομένων (Jean-Baptiste Joseph Fourier, 1768-1830). **Το γεγονός ότι το φαινόμενο της περίθλασης είναι ένας μετασχηματισμός Fourier είναι τουλάχιστον αξιοσημείωτο και πραγματικά εντυπωσιακό!** Για περαιτέρω εμβάθυνση μπορεί κανείς να απευθυνθεί

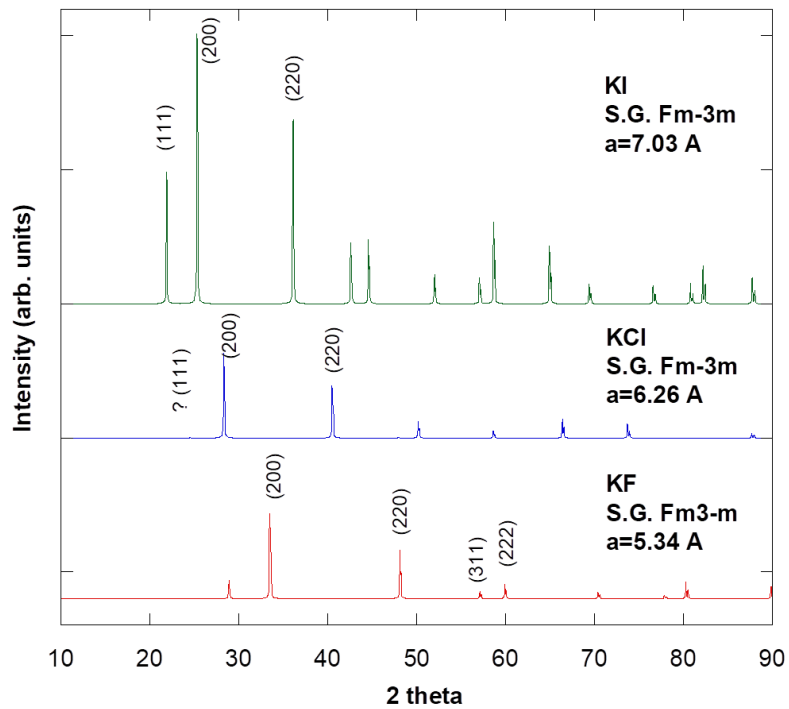
σε πιο εξειδικευμένα συγγράμματα (βλέπε σχετική βιβλιογραφία στο τέλος του κειμένου).

Οι ανιχνευτές ακτίνων-Χ μετρούν μόνο την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, ενώ η φάση της δεν μπορεί να μετρηθεί πειραματικά. Εάν υπήρχε αυτή η δυνατότητα, τότε η επίλυση της κρυσταλλικής δομής θα ήταν απλά ένας αντίστροφος μετασχηματισμός Fourier. Το συγκεκριμένο πρόβλημα αναφέρεται στην βιβλιογραφία ως «το πρόβλημα της φάσης» (the phase problem). Παρόλα αυτά, χρησιμοποιώντας κατάλληλους αλγόριθμους οι άγνωστες φάσεις μπορούν να υπολογιστούν, οδηγώντας στην επίλυση της δομής,

Ολοκληρώνοντας την εισαγωγή στην κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ, είναι σημαντικό ο αναγνώστης να γνωρίζει ποιές βασικές πληροφορίες εξάγονται από την θέση και την ένταση των ανακλάσεων. Συγκεκριμένα, από την θέση των ανακλάσεων (γωνία  $2\theta$  για κάθε ανάκλαση) εξάγονται οι παρακάτω πληροφορίες:

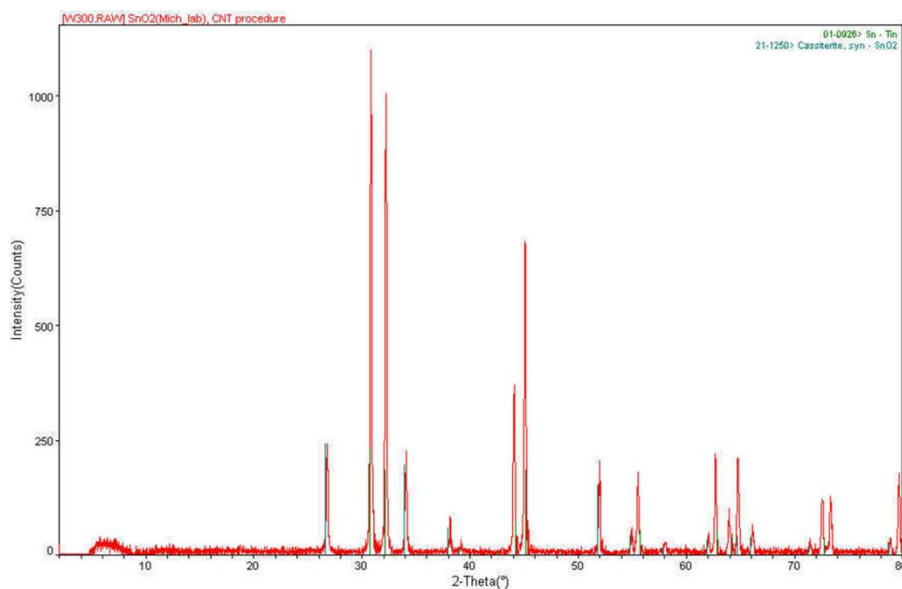
- **Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας** (μήκος αξόνων  $a$ ,  $b$ ,  $c$  και γωνίες  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ )
- **Κρυσταλλικό Σύστημα** (ένα από τα 14 Bravais πλέγματα)
- **Ποιοτική Ταυτοποίηση Φάσεων** (μέσω σύγκριση της θέσης των ανακλάσεων). Εφαρμόζεται κυρίως σε διαγράμματα ακτίνων-Χ από **δείγματα σκόνης** (πολυκρυσταλλικό δείγμα) τόσο για την πιστοποίηση σχηματισμού μιας ένωσης όσο και για τον έλεγχο της καθαρότητας. Το διάγραμμα ακτίνων-Χ μιας ένωσης αποτελεί το “δακτυλικό της αποτύπωμα”. Παρακάτω, ακολουθούν ορισμένα παραδείγματα για την κατανόηση της χρήσης των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-Χ από δείγμα σκόνης.

Παραδείγματα: KF, KCl, KI



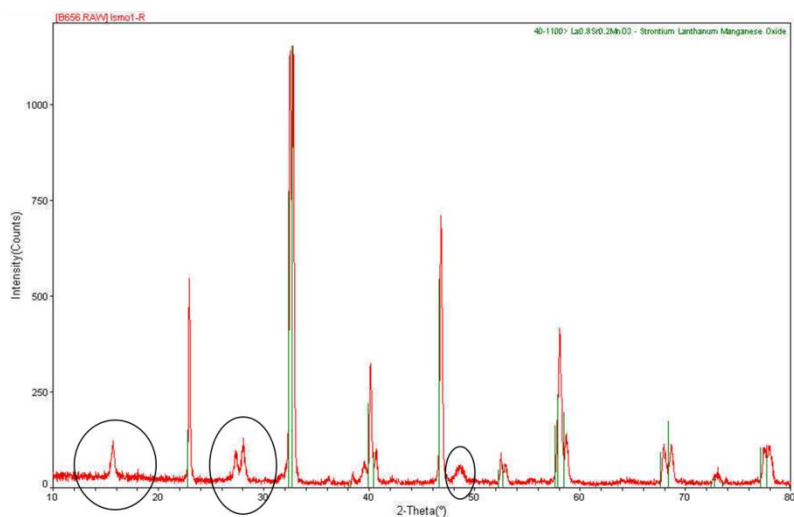
**Εικόνα 7:** Διαγράμματα ακτίνων-Χ από δείγμα σκόνης των στερεών KF, KCl και KI. Τα τρία στερεά είναι ισοδομικά, που σημαίνει έχουν την ίδια δομή (ίδια ομάδα χώρου συμμετρίας). Παρατηρήστε ομοιότητες και διαφορές.

## Παραδείγματα: Ταυτοποίηση Φάσεων



**Εικόνα 8:** Για την ταυτοποίηση φάσεων, η θέση όλων των παρατηρούμενες ανακλάσεων Bragg (κόκκινη γραμμή) συγκρίνονται με τις θέσεις που προβλέπονται (πράσινες γραμμές) για μια ένωση. Όταν όλες ταιριάζουν τότε πιστοποιείτε ο σχηματισμός της ένωσης σε καθαρή μορφή.

## Παραδείγματα: Καθαρότητα Φάσεων



**Εικόνα 9:** Όταν από την σύγκριση μεταξύ πειραματικού και υπολογιζόμενου διαγράμματος «περισσεύουν» στο πειραματικό ανακλάσεις Bragg (κύκλοι) τότε το προς μελέτη στερεό είναι μίγμα διαφορετικών ενώσεων.

Τα παραπάνω παραδείγματα δείχνουν της σημασία καταγραφής ενός διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-Χ σε πολυκρυσταλλικό στερεό (ή σκόνη). **Στις περισσότερες των περιπτώσεων η σχετική μέτρηση προηγείται εκείνης για τον προσδιορισμό της ατομικής δομής (μονοκρυστάλλος).** Με την σύγχρονη οργανολογία (διαφορετικό όργανο από το περιθλασίμετρο για μονοκρυστάλλους), η σχετική μέτρηση είναι εξαιρετικά απλή και γρήγορη. Το όργανο που διαθέτει το Τμήμα Χημείας είναι της εταιρείας Panalytical model X'Pert Pro MPD και φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



**Εικόνα 10:** Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ για πολυκρυσταλλικά δείγματα.

Η σχετική ένταση των ανακλάσεων Bragg είναι θεμελιώδους σημασίας για τη επίλυση της δομής από μονοκρυστάλλο. Οι πληροφορίες που λαμβάνονται από τις σχετικές εντάσεις (προσοχή: σχετικές και όχι απόλυτη τιμή) είναι οι εξής:

- **Θέσεις και είδος ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα.** Η πληροφορία για το ποιά άτομα και που αυτά βρίσκονται, υπάρχει στην σχετική ένταση των ανακλάσεων Bragg.
- **Πληροφορίες για την συμμετρία.** Ο προσδιορισμός της ομάδας χώρου συμμετρίας (ένα από τα 230) στηρίζεται επίσης στις σχετικές εντάσεις. Για παράδειγμα, αν μια δομή έχει κυψελίδα Faced Centered Cubic (FCC) ή Primitive (P) προκύπτει από τις σχετικές εντάσεις.

Το Τμήμα Χημείας διαθέτει ένα από τα πιο σύγχρονα περιθλασίμετρα ακτίνων-Χ για μονοκρυστάλλους (εικόνα 11). Πρόκειται για το σύστημα D8 Venture της εταιρείας Bruker το οποίο διαθέτει δύο πηγές ακτίνων-Χ (Cu και Mo) καθώς και σύστημα ψύξης

των κρυστάλλων σε χαμηλές θερμοκρασίες (εύρος 80-300 K). Λεπτομέρειες της συγκεκριμένης οργανολογίας δίνονται παρακάτω.



**Εικόνα 11:** Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ για μονοκρυστάλλους. Bruker D8 Venture dual source (Ιμ3).

## Οργανολογία

Τα βασικά τμήματα του περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ περιλαμβάνουν:

- Πηγή ακτίνων Χ που αποτελείται από γεννήτρια υψηλής τάσης, πηγή ακτίνων-Χ αποτελούμενη από μεταλλικό στόχο, η φύση του οποίου καθορίζει και το παραγόμενο μήκος κύματος (συνήθως είναι χαλκός, μολυβδαίνιο ή άργυρος) και προστατευτική θωράκιση με κατάλληλο σύστημα ασφαλείας. Υπάρχουν διάφορες πηγές ακτίνων-Χ, όπως MetalJet D2, ΙμS Diamond, Sealed Tube και ΙμS 3.0 microfocus X-ray source (εταιρεία Bruker). Το περιθλασίμετρο D8 Venture διαθέτει ΙμS 3.0 (εικόνα 12). Διαθέτει δύο πηγές, μία από χαλκό (Cu) που εκπέμπει ακτινοβολία με μήκος κύματος  $1.5418 \text{ \AA}$  και μία από μολυβδένιο (Mo), μήκους κύματος  $0.7 \text{ \AA}$ . Η δέσμη διέρχεται μέσω συστήματος κατάλληλων καθρεπτών που εστιάζουν τις παραγόμενες ακτίνες-Χ οι οποίες κατευθύνονται



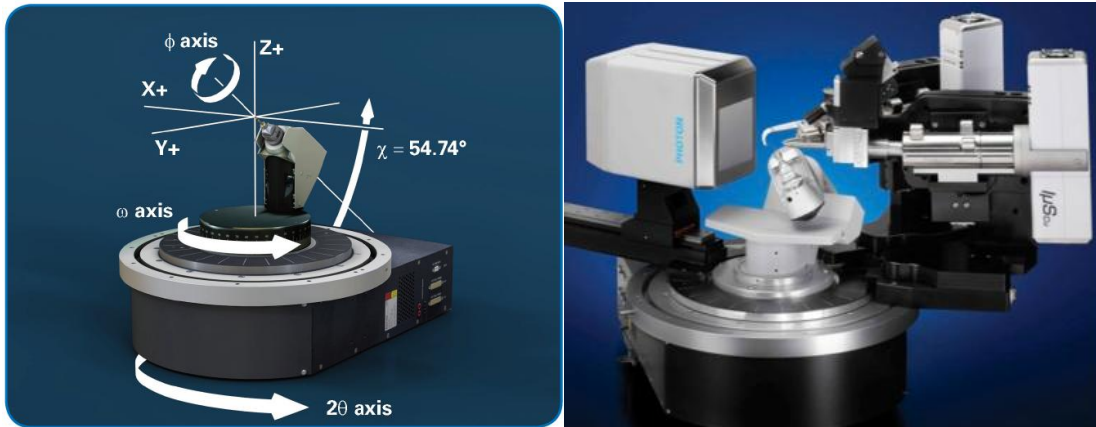
**Εικόνα 12:** Πηγή ΙμS 3.0 Cu

προς το δείγμα.

- **Γωνιόμετρο.** Την καρδιά ενός περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ αποτελεί το γωνιόμετρο, το οποίο επιτρέπει την κίνηση του κρυστάλλου και του ανιχνευτή με εξαιρετικά μεγάλη ακρίβεια και σε πολύ μικρά βήματα (κίνηση λιγότερο από μισή μοίρα). Ειδικότερα, για τον μονοκρύσταλλο, επιτρέπεται η περιστροφή του γύρω από το κέντρο του γωνιομέτρου (σημείο στο οποίο ο κρύσταλλος όπως και να περιστραφεί δεν θα μετακινηθεί) με τρεις διαφορετικές γωνίες ( $\phi$ ,  $\kappa$  και  $\omega$ ) εξασφαλίζοντας την συλλογή πολύ μεγάλου πλήθους ανακλάσεων, που απαιτούνται για την επίλυση της δομής. Πιο συγκεκριμένα, ο κρύσταλλος τοποθετείται σε μία κεφαλή (εικόνα 13) η οποία με την σειρά της τοποθετείται στο γωνιόμετρο. Για την τοποθέτηση στην κεφαλή ο κρύσταλλος στηρίζεται πάνω σε μια λεπτή ακίδα (tip), με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου. Το tip συνήθως είναι από κατάλληλο πολυμερές το οποίο είναι εντελώς διαπερατό στις ακτίνες-Χ. Η κεφαλή διαθέτει μηχανικό σύστημα για το κεντράρισμα του μονοκρυστάλλου και στις τρεις διαστάσεις (XYZ). Το κεντράρισμα γίνεται με την βοήθεια κατάλληλης κάμερας προσαρμοσμένης στο γωνιόμετρο. Σημειώνεται ότι το μέγεθος το μονοκρυστάλλων κυμαίνεται μεταξύ 20  $\mu\text{m}$  - 200  $\mu\text{m}$ . Μεγαλύτεροι κρύσταλλοι θα πρέπει να κοπούν σε μικρότερα κομμάτια. Το γωνιόμετρο φαίνεται στην εικόνα 14 και οι τέσσερις γωνίες που μπορούν να μεταβληθούν είναι,  $2\theta$ ,  $\omega$ ,  $\kappa$  και  $\phi$ . Η γωνία  $2\theta$  αναφέρεται στη γωνία που σχηματίζεται μεταξύ της παραγόμενης δέσμης ακτινοβολίας και του ανιχνευτή. Η γωνία  $\omega$  είναι εκείνη για την περιστροφή της βάσης του γωνιομέτρου. Η γωνία  $\kappa$  αναφέρεται ως «κούνια», διότι περιστρέφει το δείγμα με τρόπο που μοιάζει με την κίνηση της κούνιας. Τέλος, η γωνία  $\phi$  είναι η γωνία περιστροφής της κεφαλής όπου μπορεί και περιστρέφει τον κρύσταλλο κατά  $360^\circ$  σε διάφορα βήματα. Το όλο σύστημα του γωνιομέτρου έχει εξαιρετική ακρίβεια στην θέση όλων των μηχανικών μερών του (διάφορες γωνίες) με το σφάλμα να περιορίζεται σε λιγότερο από 7  $\mu\text{m}$  (sphere of confusion).



Εικόνα 13: Κεφαλή γωνιομέτρου XYZ



**Εικόνα 14:** (αριστερά) Οι τυπικές γωνίες ενός γωνιομέτρου σε περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ για μονοκρυστάλλους και (δεξιά) το γωνιόμετρο του συστήματος D8 Venture μαζί με τις πηγές των ακτίνων-Χ και τον ανιχνευτή.

Επάνω στο γωνιόμετρο τοποθετείται το σύστημα των πηγών καθώς και ο ανιχνευτής. Οι πηγές είναι ακίνητες επάνω στο γωνιόμετρο (βλέπε δεξιά στην εικόνα 14), ενώ ο ανιχνευτής κινείται με την γωνία  $2\theta$ .

- **Ανιχνευτής ακτίνων-Χ.** Είναι ίσως το πιο ακριβό μέρος ενός περιθλασίμετρου και το σύστημα Bruker D8 Venture διαθέτει έναν από τους πλέον σύγχρονους με εξαιρετικά χαρακτηριστικά (ευαισθησία, διακριτική ικανότητα κλπ.) Συγκεκριμένα, το σύστημα διαθέτει τον δισδιάστατο ανιχνευτή ακτίνων-Χ PHOTON II, βασισμένο σε τεχνολογία CPAD (εικόνα 15). Διαθέτει μεγάλη μονολιθική ενεργή επιφάνεια  $10 \times 14 \text{ cm}^2$  για την καταγραφή μεγάλου εύρους περιθλώμενων ακτίνων-Χ και υψηλή ευαισθησία.



**Εικόνα 15:** Ανιχνευτής ακτίνων-Χ CPAD, PHOTON II.



- **Σύστημα χαμηλών θερμοκρασιών.** Το σύστημα ψύξης των μονοκρυστάλλων χρησιμοποιώντας υγρό άζωτο, είναι πολύ σημαντικό για την συλλογή καλής ποιότητας δεδομένων περίθλασης. Συγκεκριμένα, η ψύξη γίνεται τόσο για την αποφυγή πτητικών συστατικών της δομής (πχ μόρια διαλύτη) που μπορεί να οδηγήσουν στην μερική ή ολική καταστροφή του κρυστάλλου, όσο και για την μείωση της θερμική κίνησης των ατόμων ώστε να προσδιοριστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η θέση τους. Επίσης, η ψύξη βοηθάει και στην συγκράτηση του μονοκρυστάλλου επάνω στην ακίδα, ιδιαίτερα στην περίπτωση που χρησιμοποιείται κάποιο λάδι για την τοποθέτηση του στην ακίδα.

- **Πρόγραμμα συλλογής και επεξεργασίας δεδομένων.** Το σχετικό πρόγραμμα, APEX III, είναι εξαιρετικά ευέλικτο και φιλικό για τον χρήστη. Διαθέτει ρουτίνες που επιτρέπουν τον εξαιρετικά γρήγορο προσδιορισμό του κελιού (unit cell) μέσα σε μερικά λεπτά. Με βάση τον κελί, το πρόγραμμα υπολογίζει τον τρόπο συλλογής των δεδομένων (data collection strategy) η οποία μπορεί να διαρκέσει από μερικές ώρες έως και μερικές ημέρες, ανάλογα με την δομή (συμμετρία, μέγεθος κελιού και ένταση σκέδασης του μονοκρυστάλλου). Μετά την συλλογή των δεδομένων, το πρόγραμμα διαθέτει αυτοματοποιημένες ρουτίνες οι οποίες επιτρέπουν την επίλυση της δομής σε μερικά λεπτά. Το πρόγραμμα επιτρέπει ακόμα και σε αρχάριους να μπορούν να συλλέξουν δεδομένα και να λύσουν την δομή εξαιρετικά εύκολα.

### **Πειραματική διαδικασία**

Το πρώτο και πλέον σημαντικό βήμα για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής από μονοκρύσταλλο, είναι η επιλογή και τοποθέτηση στον γωνιόμετρο ενός υψηλής ποιότητας μονοκρυστάλλου. Η ποιότητα του μονοκρυστάλλου πρώτα ελέγχεται στο οπτικό μικροσκόπιο και θα πρέπει να διαθέτει καλά καθορισμένες γωνίες και επιφάνειες. Το σχήμα του δεν είναι απαραίτητο να είναι καλά καθορισμένο. Το μέγεθος μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 0.02 mm έως 0.2 mm, να μην εμφανίζει ρωγμές και να μην είναι δίδυμος (δυο ή περισσότεροι ενωμένοι κρύσταλλοι που αναπτύχθηκαν από μια κοινή περιοχή).

Σε κάθε περίπτωση, η ποιότητα ενός κρυστάλλου φαίνεται με την συλλογή ενός στιγμιότυπου (frame) περίθλασης σε κάποια τυχαία γωνία, όπου θα πρέπει να παρατηρούνται στρογγυλές κουκίδες (spots) οι οποίες δεν αλληλεπικαλύπτονται. Το συμπέρασμα εάν θα προχωρήσει κάποιος στην συλλογή δεδομένων (συνήθως αρκετές ώρες) εξάγεται από τον προσδιορισμό του κελιού (βλέπε παρακάτω)

Από τη στιγμή που έχει επιλεγεί ένας υποσχόμενος μονοκρύσταλλος, προσκολλάται με λάδι ή με άλλο τρόπο πάνω σε ακίδα η οποία προσαρμόζεται στην κεφαλή του γωνιομέτρου. Στη συνέχεια η κεφαλή τοποθετείται στο γωνιόμετρο και ο κρύσταλλος κεντράρεται στο γεωμετρικό κέντρο του γωνιομέτρου. Η διαδικασία αυτή είναι εύκολη **αλλά εξαιρετικά κρίσιμη!** Εάν ένας εξαιρετικά ποιοτικός κρύσταλλος δεν κεντραριστεί σωστά τότε τα δεδομένα που θα συλλέξουμε θα είναι σαν να πρόκειται για έναν πολύ κακής ποιότητας μονοκρύσταλλο και **η δομή δεν θα λυθεί.**

Για τον προσδιορισμού του κελιού υπάρχει έτοιμη ρουτίνα η οποία συλλέγει δεδομένα περιστρέφοντας τον μονοκρύσταλλο κατά 180°. Ο αριθμός των ανακλάσεων που συλλέγονται μπορεί να είναι από μερικές εκατοντάδες έως και μερικές χιλιάδες. Πολύ μικρός αριθμός οδηγεί σε σφάλματα ενώ πολύ μεγάλος αριθμός είναι απλά χάσιμο πολύτιμου χρόνου του περιθλασίμετρου. Χρησιμοποιώντας αυτές τις ανακλάσεις, το πρόγραμμα εκτελεί την ρουτίνα για την δεικτοδότηση των κορυφών (indexing). Σε έναν ποιοτικά καλό κρύσταλλο ο αριθμός των ανακλάσεων που ταιριάζουν στο ευρισκόμενο κελί είναι >98%. Σε αυτή την περίπτωση έχουμε έναν μονοκρύσταλλο ο οποίος είναι εξαιρετικά υποσχόμενος για την επίλυση της δομής.

Με την εύρεση της κυψελίδας είναι πλέον εύκολος ο προσδιορισμός για τον βέλτιστο τρόπο συλλογής δεδομένων (collection strategy). Το πρόγραμμα εκτελεί κατάλληλη ρουτίνα και προσδιορίζει πως θα γίνει η συλλογή δεδομένων (κίνηση γωνιών).

Με την ολοκλήρωση της συλλογής των δεδομένων περίθλασης (συνολικό μέγεθος αρχείων της τάξης του 1 GB), ο χρήστης προχωρά στην επεξεργασία των δεδομένων (data reduction) με την βοήθεια κατάλληλων και φιλικών για τον χρήστη ρουτινών. Τα δεδομένα περίθλασης θα πρέπει να ομαδοποιηθούν, να γίνει κατάταξη (scaling) των σχετικών εντάσεων καθώς επίσης και διόρθωσης των εντάσεων λόγω απορρόφησης των ακτίνων-Χ (absorption correction). Στο τέλος αυτής της επεξεργασίας ο χρήστης έχει στην διάθεση του δυο αρχεία: το ένα είναι της μορφής **name.hkl** και το άλλο **name.p4p**. Το αρχείο **name.hkl** περιέχει σε αναγνώσιμη μορφή ascii το σύνολο των ανακλάσεων που έχουν μετρηθεί με την μορφή γραμμών, όπου κάθε γραμμή αντιστοιχεί σε μια ανάκλαση και περιέχει τις εξής πληροφορίες για κάθε μια: τον δείκτη h,k,l, την ένταση ( $F^2$ ) και της τυπική απόκλιση ( $\sigma$ ). Ένα παράδειγμα αρχείου **name.hkl** φαίνεται παρακάτω:

```

h, k, l,  F2,    σ(F2)
-2 -1 -1 1094.69  47.80
-1 -2 -1 1085.39  51.39
-1 -1 -2 1066.49  51.79
-2  1  1 1037.90  51.09
-1  1  2 1024.20  44.90
.....
.....
```

Το αρχείο **name.p4p** περιέχει τις πληροφορίες για την μοναδιαία κυψελίδα. Ένα παράδειγμα φαίνεται παρακάτω:

```

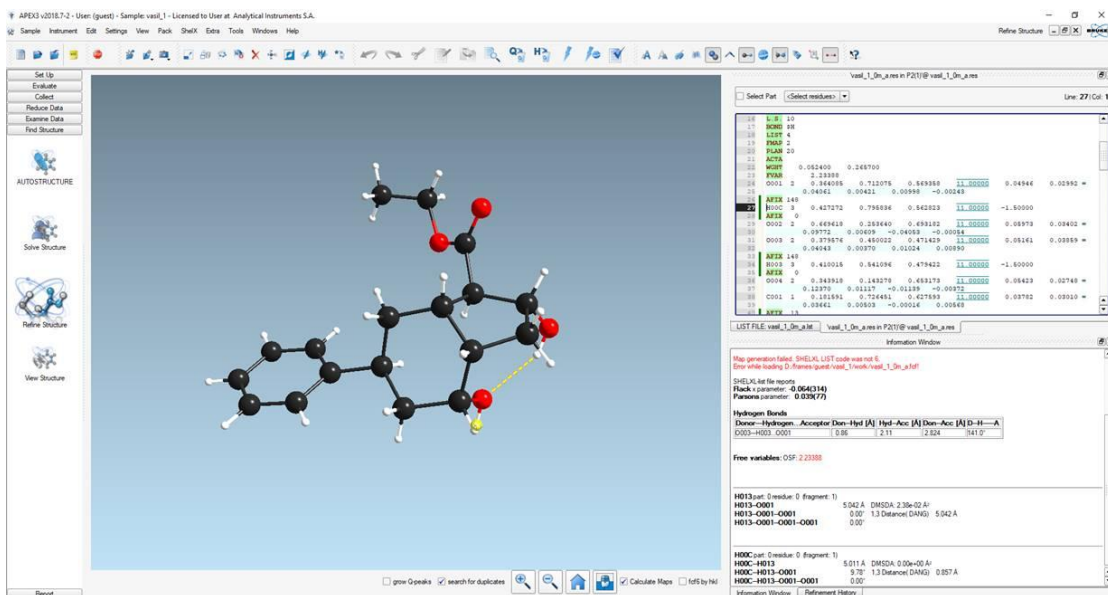
FILEID SAINT      V8.38A      4.00      03/20/20 14:31:15 name
SITEID user              ?
TITLE Integration of name
```

```

CHEM ZrCO
CELL 38.7080 38.7080 38.7080 90.0000 90.0000 90.0000 57996.547
CELLSD 0.0009 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 4.045
ORT1 4.7518723e-003 -2.5269283e-002 -2.5103956e-003
ORT2 5.0017596e-003 3.4353232e-003 -2.5111750e-002
ORT3 2.4896206e-002 4.1329083e-003 5.5242158e-003
ZEROS 0.0000000 0.3333736 0.0052106 -0.1029 0.0577 -0.6207
SOURCE CU 1.54184 1.54056 1.54439 2.00000 50.00 1.10
LIMITS 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
MORPH ?
DNSMET ?
CCOLOR ?
CSIZE ? ? ? ? -73.160
ADPAR 380.0000 510.1000 3.4960 1024 768
ADCOR 0.4824 0.6262 -0.0009 -0.1310 -0.1474 -0.1937
BRAVAIS Cubic I
.....
.....

```

Με την χρήση αυτών των δύο αρχείων, ο χρήστης μπορεί πλέον να προχωρήσει στην επίλυση της κρυσταλλική δομής χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα **SHELX**. Το συγκεκριμένο πρόγραμμα είναι μέσα στην πλατφόρμα του προγράμματος APEX III και ενεργοποιείται από εκεί. Η διαδικασία είναι σε μεγάλο βαθμό αυτοματοποιημένη και στην περίπτωση όπου τα δεδομένα είναι πολύ καλά, η δομή επιλύεται σε μερικά λεπτά και εμφανίζεται στην οθόνη, όπως φαίνεται στο παρακάτω στιγμιότυπο:



## Βιβλιογραφία

The manual of the SHELX program: <http://www.unics.uni-hannover.de/nhccurla/chemie/programme/shelx/SHELX-97%20Manual.pdf>

**Structure Determination by X-ray Crystallography**, Third Edition, M. F. C. Ladd and R. A. Palmer, Plenum Press.

**Crystal Structure Analysis**. Principles and Practice. (Second Edition) Clegg W, Blake A J, Cole J M, Evans J S O, Main P, Parsons S and Watkin D J Oxford University Press, 2009

**Crystal Structure Determination**. (Second Edition) Massa W and Gould R O Springer, 2004

**Crystal Structure Analysis**. A Primer. (Third Edition) Glusker J P and Trueblood K N Oxford University Press, 2010

**Fundamentals of Crystallography**. (Third Edition) Giacovazzo C, Monaco H L, Viterbo, D, Scordari F, Gilli G, Zanotti G and Catti M Oxford University Press, 2011

**Crystal Structure Refinement** Müller, P., Herbst-Irmer, R., Spek, A.L., Schneider, T.R. and Sawaga, M.R. Oxford University Press, 2006

Charles Campana, Bruker AXS Inc. **Application Note SC-XRD 505, Single Crystal Diffraction** [www.bruker.com](http://www.bruker.com)