

Rentgenová strukturní analýza

Přípravná část

Objektem zájmu difrakční analýzy jsou 3D periodicky uspořádané struktury (krystaly), na kterých dochází k rozptylu dopadajícího záření. Díky interferenci rozptýlených vln vzniká difrakční obraz. Vlnová délka používaného záření v difrakční strukturní analýze je řádově stejná s parametry periodicity struktury. Vzniklý difraktogram je s reálnou strukturou svázán přes Fourierovu transformaci.

Analýza difraktogramů

Analýzou symetrie rozložení reflexí získáme symetrii struktury (bodovou grupu).

Analýzou poloh reflexí získáme strukturní parametry (parametry periodicity krystalové mříže).

Analýzou systematického vyhasínání reflexí získáme symetrii struktury (prostorovou grupu).

Analýzou intenzit reflexí získáme informaci o hmotné struktuře (rozložení atomů v krystalové mříži).

Fázový problém strukturní analýzy

Z experimentu získáme informaci o intenzitě difraktovaného záření, která je úměrná kvadrátu amplitudy záření:

$$I \propto |A|^2 = AA^* \quad (1.1)$$

jelikož je však amplituda komplexní, ztrácíme tak informaci o fázi.

Millerovy indexy

Jedná se o trojici indexů (hkl) , která označuje celou množinu stejně orientovaných rovin. Pokud rovina A vytne na souřadnicových osách úseky a , b a c , pak Millerovými indexy označíme nejmenší celá nesoudělná čísla h , k a l , pro která platí:

$$h : k : l = \frac{1}{a} : \frac{1}{b} : \frac{1}{c} \quad (1.2)$$

Každý bod na difrakčním záznamu odpovídá systému paralelních rovin hkl .

Reciproká mříž

Reciproká mříž má stejnou bodovou symetrii jako přímá mříž. Každý bod reciproké mříže zobrazuje soustavu rovin přímé mříže. Mezi vektory přímé mříže a_1, a_2, a_3 a reciproké mříže platí tyto vztahy:

$$a_i \cdot b_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (1.3)$$

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \quad (1.4)$$

$$b_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_2 \cdot (a_3 \times a_1)} \quad (1.5)$$

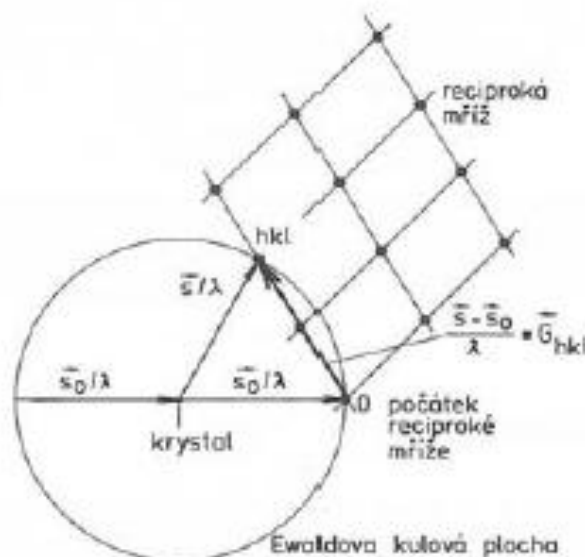
$$b_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_3 \cdot (a_1 \times a_2)} \quad (1.6)$$

Mezi objemem elementární buňky v přímé mříži $V = a_1 \cdot (a_2 \times a_3)$ a objemem elementární buňky v reciproké mříži $V^* = b_1 \cdot (b_2 \times b_3)$ platí vztah:

$$V^* = \frac{1}{V} \quad (1.7)$$

Formulace Braggovy difrakční podmínky

Difrakční Braggova podmínka pro roviny hkl je splněna tehdy, když příslušný bod leží na Ewaldově reflexní kouli (koule o poloměru $1/\lambda$, kde λ je vlnová délka použitého záření).

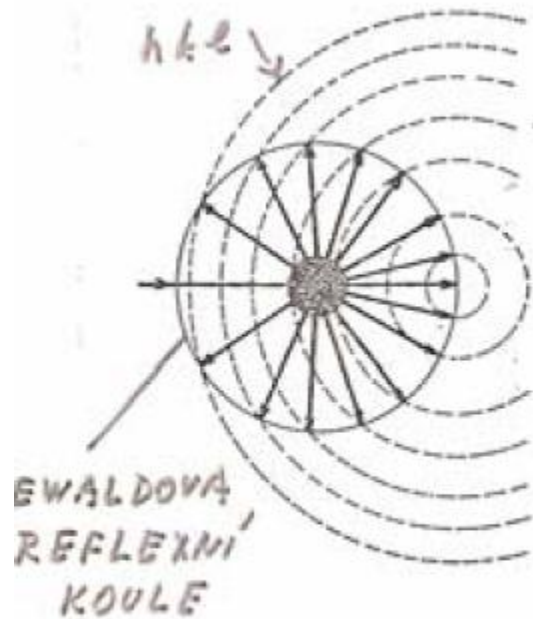


Obr. 3.6. Ewaldova konstrukce.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1.8)$$

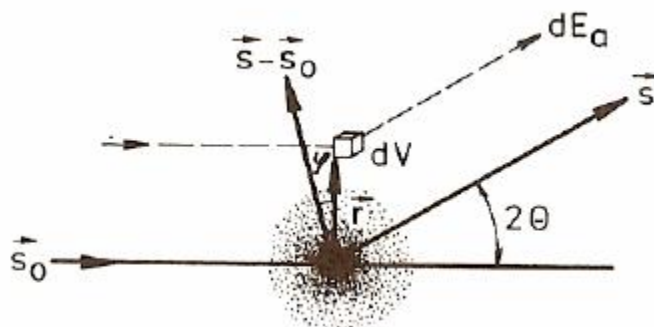
kde n je index lomu a θ je Braggův úhel (polovina difrakčního úhlu).

Při použití monochromatického záření na monokrystal je nutno s ním otáčet, aby došlo ke splnění difrakční podmínky. U polykristalu jsou roviny hkl orientovány do všech směrů prostoru. Braggova podmínka pro rovinu hkl bude splněna na průsečíku dvou koulí, což je kružnice.



Atomový rozptylový faktor

Uvažme rozptyl na dvou centrech. Atom s rozdělením elektronové hustoty. Každá má svoje rozptylové centrum.



Fázový rozdíl záření rozptýleného na dvou centrech ve vzdálenosti r je roven:

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{r} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) \quad (1.9)$$

Atomový rozptylový faktor je pak dán vztahem:

$$f_a = \int_{V_{at}} \rho_e \exp(i\phi) dV \quad (1.10)$$

kde ρ_e je elektronová hustota a integrujeme přes oblast atomu.

Atomový rozptylový faktor je roven poměru amplitudy rozptýlené atomem E_a ku amplitudě rozptýlené elektronem E_e :

$$f_a = \frac{E_a}{E_e} \quad (1.11)$$

Na základě Braggovy rovnice a Ewaldovy konstrukce víme:

$$\frac{|\vec{s} - \vec{s}_0|}{\lambda} = \frac{1}{d} \quad (1.12)$$

A tak můžeme psát fázový rozdíl ve tvaru:

$$\phi = 2\pi \vec{r}_{hkl}^* \quad (1.13)$$

Strukturní faktor

Obsahuje informaci o struktuře krystalu v podobě poloh atomů v základní buňce. Je to amplituda rozptýlená jednou buňkou.

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \exp(2\pi i \vec{r}_{hkl}^* \cdot \vec{r}_i) \quad (1.14)$$

Měříme intenzitu $I = FF^*$, souřadnice atomů se však nacházejí ve fázi, kterou neznáme.

$$F_{hkl} = \int_{V_{el.b.}} \rho_e \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{r}^*) dV \quad (1.15)$$

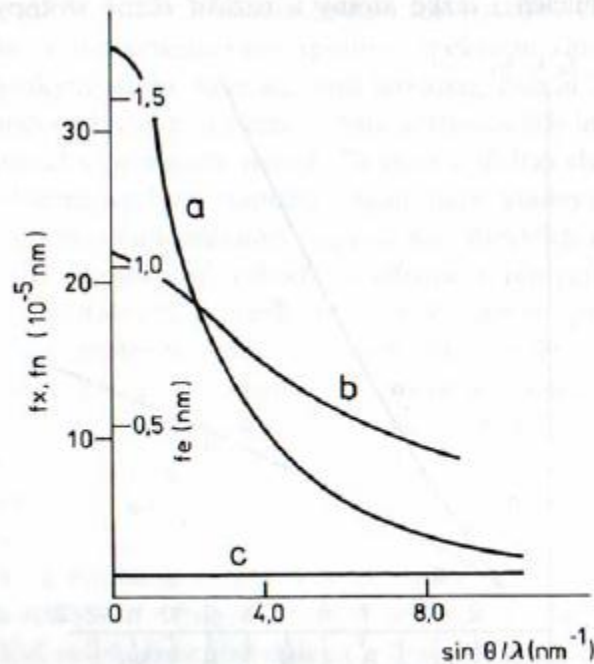
Mapa elektronové hustoty je inverzní Fourierova transformace strukturních faktorů:

$$\rho_e = \frac{1}{V} \int_{V^*} F_{hkl} \exp(-2\pi i \vec{r} \cdot \vec{r}^*) dV^* \quad (1.16)$$

Neboť $\vec{r}^* = a^*h + b^*k + c^*l$ a $\vec{r} = ax + by + cz$, můžeme s uvážením vztahu (1.3) psát strukturní faktor ve tvaru:

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \exp(2\pi i (hx + ky + lz)) \quad (1.17)$$

Difrakce rentgenového záření, elektronů a neutronů



Obr. 6.3. Úhlová závislost atomových rozptylových amplitud pro rozptyl elektronů (a), rtg záření (b) a neutronů (c) na atomu olova; veličiny jsou uvedeny v absolutních hodnotách (povšimněte si odlišného měřítka pro rozptyl elektronů).

Vlnová délka rentgenového záření se pohybuje v mezích od $0,07 - 0,25 \text{ nm}$. Získáme mapu elektronové hustoty.

Elektrony mají větší účinný rozptyl, ale malou hloubku pronikání. Vhodné pro zkoumání povrchů, nebo tenkých vrstev. Při malých vlnových délkách ($\lambda = 5 \text{ pm}$) je Ewaldova koule téměř rovina. To znamená, že se dotkne celé reciproké mříže i při neotáčení s krystalem. Pro malé vlnové délky nastává difrakce pro velmi malé úhly (proto má elektronový mikroskop tubus dlouhý už 5 m , difrakce je velice blízko primárního svazku).

V difrakčních experimentech se používají pomalé neutrony (zpomalené v moderátorech). Jsou to nenabitě, těžké částice s magnetickým momentem μ . Mechanismus rozptylu probíhá na jádrech a také na elektronových obalech v případě, že jsou ve vzorku nevykompenzované magnetické momenty. Jelikož je poloměr jader řádově stejný s poloměrem neutronů, můžeme hovořit o rozptylu na bodových centrech. Není zde také žádná závislost neutronového záření na atomárním čísle rozptylujícího atomu. Neutrony pronikají do velké hloubky. Neutrony vnímají jen polohu jader, nepřináší žádnou informaci o elektronové hustotě.

Princip základních difrakčních metod

Pattersonova funkce

$$P(u) = FT^{-1} [F(r_H) F^*(r_H)] = \rho(r) * \rho(-r) = \int_V \rho(r) \rho(r-u) dV(r) \quad (1.18)$$

Konvoluční čtverec elektronové hustoty. Vzdálenost jejích maxim udává vzdálenost mezi atomy. Výška maxim udává polohu těžkých atomů. Násobnost maxim závisí na symetrii krystalu. Není potřeba znát fáze.

Metoda izomorfního nahrazení

Zabudování těžkého atomu do struktury. Pomocí Pattersonovy funkce lze určit umístění toho motivu.

Statistické metody

Existují zákonitosti v distribuci F_{hkl} na různé reflexe hkl . Distribuce intenzit se liší pro centrosymetrické a necentrosymetrické krystaly. Principem je aplikace centrálního limitního teorému na strukturní faktory (podrobnosti v příloženém pdfku (prednaska6,7)).

Řešení v přímém prostoru

Systematicky se prohledává prostor stavů a hledá se souhlas mezi výpočtem a experimentem. Náhodné generování modelů (monte carlo) i kombinace s molekulárním modelováním (minimalizace energie, nebo maximum entropie).

Postupné kroky při řešení struktury:

1. Fixace počátku

Konvence:

- pro všechny prostorové grupy je umístění ve středu symetrie, tj. průsečík os symetrie.

- pokud není tak umístit do bodu s maximální symetrií.

2. přiřazování 3 nejsilnějších reflexí k tomuto počátku tak, aby vzniklá maxima elektronové hustoty vyhovovala symetrii prostorové grupy

3. přiřazování všech reflexí (určit fázi vlny)

- a. pomocí vztahů mezi fázemi ekvivalentních reflexí
 - b. pomocí vztahů mezi fázemi strukturních invariantů
 - c. pomocí vztahů mezi fázemi a amplitudami
4. závěrečné vypřesnění hrubého strukturního modelu

Symetrie a struktura krystalů a jejich určení z difrakčního obrazu

Tady se mi zdá zbytečný přepisovat věci (bodové grupy, prostorové mříže, krystalové sítě...), které jsou v přiložené prezentaci k přednášce (pdf přednáška 1).