

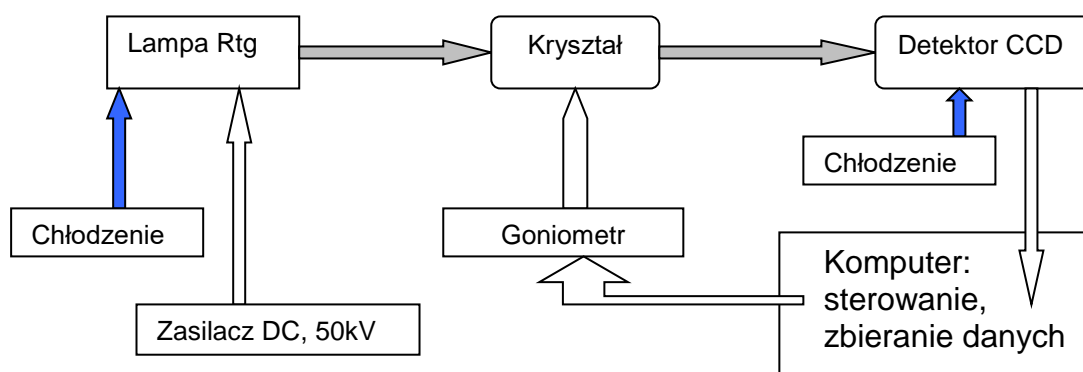
# 11. Pokaz wyznaczania struktury monokryształu na dyfraktometrze automatycznym

Opracowanie: *dr hab. inż. Jarosław Chojnacki,*  
*Politechnika Gdańska, Gdańsk 2018*

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z budową i zasadą działania dyfraktometrów służących do wyznaczania struktur krystalicznych monokryształów. Ponadto w ćwiczeniu pokazana będzie praktycznie cała procedura służąca wyznaczaniu struktury monokryształów od kryształu do pliku CIF. W pracowni Katedry Chemii Nieorganicznej PG znajdują się dwa urządzenia: dyfraktometr czteroosiowy z detektorem CCD firmy KUMA oraz dyfraktometr dwuosiowy z płytą obrazującą IPDS firmy STOE.

## 1. Dyfraktometr czteroosiowy KUMA CCD

Schemat blokowy. Urządzenie składa się z kilku podzespołów, których obecność jest niezbędna do prawidłowego funkcjonowania zestawu.



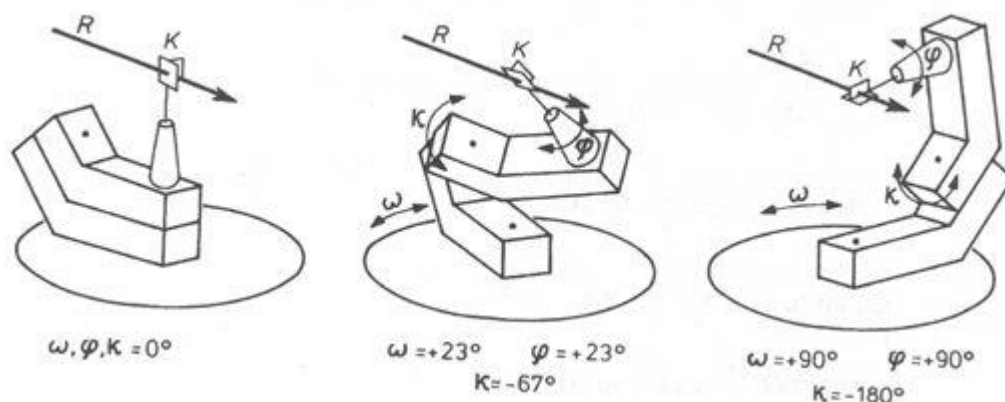
Do wytwarzania promieniowania rentgenowskiego służą: stabilizowane źródło napięcia prądu stałego (generator zasilania) około 50kV i 30-40 mA, lampa rentgenowska (w tym wypadku molibdenowa) w obudowie, monochromator (grafitowy), kolimator wiązki promieniowania (wymienne o średnicy 0,3; 0,5 i 0,8 mm). Lampa rentgenowska pobiera moc około 2kW i wytwarza spore ilości ciepła, dlatego dołączony jest do niej układ chłodzenia wodą. Jest to układ z dwoma obiegami mediów: wewnętrznym zamkniętym ze złączką chłodzącą Peltiera i zewnętrznym otwartym, zasilanym wodą wodociągową. Urządzenie chłodzące umieszczone jest w osobnej obudowie zawierającej zarówno termostatowany zbiornik z wodą dla obiegu wewnętrznego jak i pompę wymuszającą obieg, i elektroniczny układ sterujący temperaturą i strumieniami przepływu mediów.

Goniometr czteroosiowy umożliwia praktycznie dowolne zorientowanie w przestrzeni kryształu (koła  $\omega$ ,  $\phi$ ,  $\kappa$ ) oraz detektora (koło  $\theta$ ) w stosunku do wiązki promieniowania. Jest to urządzenie, którego precyzyjne silniki krokowe sterowane są poprzez interfejs komputerowy. Odpowiedni program sterujący umożliwia niezależne ustawienie każdego z kół goniometru w pozycji narzuconej przez użytkownika.

Termostatowanie kryształu. W trakcie pomiaru niskotemperaturowego kryształ cały czas omywany jest strumieniem gazowego azotu schłodzonego do zadanej temperatury (np. 100K). Aby zapobiec wymrażaniu się wilgoci z powietrza i tworzeniu lodu na próbce, naokoło strumienia azotu stosuje się nadmuch osuszonego powietrza. Otrzymuje się je np. poprzez przepuszczenie powietrza przez kolumny osuszające zawierające sita molekularne.

Detekcja. Promieniowanie rentgenowskie po dyfrakcji na kryształach trafia do detektora CCD. Na zewnątrz znajduje się okienko berylowe, nieprzezroczyste dla światła widzialnego, ale przepuszczające promienie X. Za okienkiem umieszczony jest scyntylator (np: domieszkowany tlenosiarczek gadolinu,  $Gd_2O_2S:Tb$ ), który konwertuje każdy kwant promieni X na kwanty

promieniowania widzialnego (zwykle na kilka kwantów), które poprzez światłowody trafiają na konwencjonalną matrycę CCD. Jest to matryca analogiczna do używanych w fotografii cyfrowej, jednak dla obniżenia szumów termicznych jest chodzona (złączka Peltiera) do temperatury rzędu  $-40^{\circ}\text{C}$ . Odczytu matrycy CCD dokonuje program komputerowy, który zapisuje dane na dysku jednostki sterującej.



Do pozycjonowania kryształu służą: pionowa oś definiująca kąt  $\omega$  (omega), oś nachylona około 60 stopni do pionu definiująca kąt  $\kappa$  (kappa) oraz oś umożliwiająca obrót kryształu wzdłuż pręcika mocującego  $\phi$  (fi). Detektor zamocowany jest na dodatkowym ramieniu i może być obracany wokół osi pionowej  $\theta$  (teta) naokoło mierzonego kryształu umożliwiając pomiar zarówno refleksów nisko-kątowych jak i wysokokątowych. Jest on cały czas ustawiony na tej samej wysokości, co kryształ i wiązka promieniowania pierwotnego.

## 2. Dyfraktometr dwukołowy IPDS-2T firmy STOE.

W tym urządzeniu nie zmienia się kąta kappa, który ustawiony jest na stałe pod kątem około  $60^{\circ}$ . Tak więc obracanie kryształu odbywa się przez zmianę pozycji koła omega (obróć względem pionowej osi) oraz przez obrót wokół osi  $\phi$ , przebiegającej wzdłuż kapilary mocującej kryształ. Ze względu na dużą powierzchnię płyty IPDS nie zmienia się jej położenia podczas pomiaru i zwykle jest ona ustawiona w jednej pozycji, prostopadle do wiązki. W celu uzyskania danych dla kątów dyfrakcji  $2\theta$  większych od ok.  $60^{\circ}$  konieczne jest przestawienie płyty detektora o kąt  $15^{\circ}$  lub  $30^{\circ}$ , co umożliwi pomiar refleksów wysokokątowych, choć powoduje pewne wydłużenie pomiarów. Taka potrzeba występuje dla badań wysokorozdzielczych na lampie Mo lub badań na lampie Cu o dwukrotnie większej długości fali, a więc wymagających zakresu kątów  $2\theta$  aż do około  $136^{\circ}$ . Reszta oprzyrządowania: zasilacz, termostowanie kryształu, komputer sterujący są analogiczne do pierwszego urządzenia. Źródła promieniowania rentgenowskiego w tym aparacie są nowszej generacji, tzw. źródła mikroogniskowe i przy zachowaniu analogicznej mocy wiązki pobierają znacznie mniej energii elektrycznej (ok 50W). Dzieje się tak dzięki większej sprawności konwersji energii elektrycznej na energię promieniowania X. Właściwie, dzięki ulepszonej optyce i większemu skupieniu wiązki jasność tego typu źródeł jest nawet większa od klasycznych lamp rentgenowskich.

**Zasada detekcji.** Płyta IPDS zawiera substancję fosforescencyjną, wrażliwą na promieniowanie rentgenowskie np. BaFBr:Eu, która po naświetleniu ulega wzbudzeniu. Odczyt płyty polega na przeskanowaniu powierzchni za pomocą lasera odczytującego, który w miejscach wzbudzonych powoduje emisję światła z zakresu widzialnego, umożliwiając detekcję. Ponieważ laser czytający nie usuwa całkowicie (w 100%) stanów wzbudzonych, po skanowaniu płyta jest wymazywana przy użyciu światła widzialnego emitowanego przez żarówkę wolframową. Po tej procedurze płyta jest gotowa do ponownego cyklu naświetlanie – odczyt - wymazywanie. Podobnie jak poprzednio zdjęcia są przesyłane do komputera i zapisywane na dysku do dalszej analizy.

### 3. Istota pomiaru dyfrakcyjnego i wyznaczanie struktury

Wybrany przez badacza kryształ mocowany jest za pomocą żywicy epoksydowej lub innego kleju na kapilarze (pręciku) zamocowanej na tzw. główce goniometrycznej. W przypadku pomiarów niskotemperaturowych (np. 100-200K) wystarczy zamocowanie poprzez zamrożony olej silikonowy lub parafinowy. Pręcik szklany bądź kapilara powinna być możliwie cienka, ale na tyle sztywna, aby uniemożliwić przesuwanie (kołysanie się) kryształu w czasie pomiaru. Jako materiał najlepiej nadaje się szkło borokrzemowe (bor ma małą liczbę elektronów, więc daje słabe rozpraszanie i niskie tło).

Odpowiednie pokręta na główce goniometrycznej umożliwiają przesuwanie kryształu zarówno w pionie jak i w poziomie. Dla prawidłowego przeprowadzenia pomiaru kryształ musi znajdować się w środku geometrycznym goniometru tak, aby zmiana ustawienia obiektu w stosunku do wiązki nie spowodowała "wyjścia" kryształu z wiązki promieniowania. Proces ustawienia kryształu w odpowiednią pozycję nazywa się **centrowaniem kryształu**.

Kolejnym etapem przeprowadzania eksperymentu dyfrakcyjnego jest krótkie, pobieżne przeskanowanie części sieci odwrotnej. Robi się je w celu oceny jakości kryształu, wstępnego wyznaczenia parametrów komórki elementarnej i rozstrzygnięcia, czy nie mamy do czynienia ze strukturą już znaną. Procedura ta nosi po angielsku nazwę "**preexperiment**".

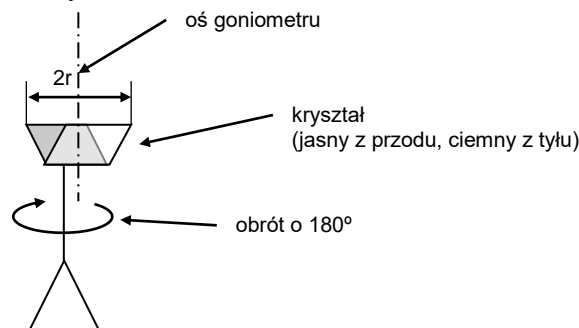
Po poznaniu przybliżonego, fragmentarycznego obrazu dyfrakcyjnego i ocenie jakości kryształu jako zadowalającej, przystępujemy do **właściwego pomiaru**. W tym celu rejestrujemy fotograficzny (filmowy) obraz kryształu z wszystkich stron w celu oceny rozmiarów i ewentualnie późniejszej korekcji absorpcji (jeśli jej wpływ jest istotny). Następnie decydujemy o parametrach pomiaru takich jak np. sposób skanowania i jego szerokość kątową, czas naświetlania pojedynczej ramki, fragment sfery Ewalda, który ma być mierzony itp. Należy tu dodać, że ze względu na występującą symetrię sieci odwrotnej, czasami wystarczy zmierzenie intensywności refleksów z  $\frac{1}{4}$  sfery Ewalda, czasami z  $\frac{1}{8}$  lub jeszcze mniejszego fragmentu.

Teraz następuje pomiar właściwy polegający na zarejestrowaniu intensywności dla zaplanowanej populacji refleksów. Trwa on zwykle od kilku do kilkunastu (lub kilkadziesiąt) godzin.

Po zmierzeniu odpowiedniej liczby refleksów odpowiedni program indeksuje refleksy, dokonuje przeliczenia intensywności refleksów na kwadraty czynników struktury – wprowadzając odpowiednie poprawki na polaryzację Lorentza oraz uwzględniając obecność tła nie wynikającego z dyfrakcji. Proces ten nazywamy redukcją danych (ang. data reduction). Program pomaga też w wyznaczeniu grupy Lauego sieci dyfrakcyjnej oraz w wyborze grupy przestrzennej (na podstawie wygaszeń systematycznych i statystyk intensywności refleksów). Czasami należy dodatkowo wprowadzić poprawki wynikające z absorpcji. Należy wówczas uwzględnić wymiaru i kształt kryształu.

Mając zbiór kwadratów (lub modułów) czynników struktury (popularnie zwany plikiem hkl) można przystąpić do **rozwiązania** struktury i jej **udokładnienia**. To pierwsze pojęcie odnosi się do znalezienia wstępnej (próbnej) struktury, natomiast to drugie polega na znalezieniu takich współrzędnych atomów, aby suma kwadratów odchyłeń czynników struktury zmierzonych i obliczonych osiągnęła minimum. Inaczej mówiąc, pierwsze zagadnienie polega na rozwiązaniu problemu fazowego (nie znamy znaku liczby podniesionej do kwadratu, w przypadku liczb zespolonych – kąta fazowego) a drugie jest typowym zadaniem optymalizacyjnym - wykorzystaniem metody najmniejszych kwadratów do dopasowania intensywności obliczonych do zmierzonych. Jeżeli w próbnej strukturze brakuje atomów to zwykle można je zlokalizować w tzw. różnicowej mapie gęstości elektronowej i dodać do ulepszanego modelu struktury. Proces dodawania lub usuwania atomów i udokładniania struktury prowadzimy aż do uzyskania satysfakcjonujących parametrów jakościowych (np. brak resztkowej gęstości elektronowej, niski wskaźnik rozbieżności  $R_1$ ).

*Uwagi dotyczące centrowania kryształu.* Środek geometryczny przyrządu najprościej jest ustalić poprzez obrót kryształu o  $180^\circ$ . Wówczas krawędź zewnętrzna znajdzie się w odległości  $2r$  od początkowego położenia. Środek kryształu należy więc umieścić pośrodku odległości przebytej przez krawędź kryształu. Te same czynności przeprowadzamy po obrocie główki o  $90^\circ$ . Wysokość kryształu ustawiamy obserwując pozycję kryształu przy ustawieniu ramienia kappa w położeniu górnym i dolnym.



### Zadania i problemy

1. Pokaz obu przyrządów z omówieniem podzespołów.
2. Pokaz zarejestrowanych obrazów dyfrakcji na monokryształach i proszkach dla lampy Mo i Cu.
3. Prześledzenie procesów redukcji danych, rozwiązywania struktury i udokładniania jej dla wcześniej zarejestrowanego pomiaru – dane z CCD lub IPDS. Przebieg drogi od wyboru kryształu do gotowego pliku CIF.
4. W jaki sposób temperatura wpływa na obraz dyfrakcyjny dla monokryształów? Jak można ją skutecznie stabilizować?
5. Jak mocuje i centruje się monokryształ? Jaki wpływ na wyniki może mieć złe wycentrowanie kryształu?