

RENTGENSKA DIFRAKCIJA

Stanko Popović

Prirodoslovno matematički fakultet, Fizički odsjek, Zagreb

Većina prirodnih i sintetičkih tvari ima kristalnu prirodu. Javljaju se ili kao jedinični kristali ili mnogo češće kao polikristali, a to su nakupine mnoštva malih pa i mikroskopski sitnih jediničnih kristala različitog oblika, koje zovemo kristalna zrna ili kristaliti. U kristalu su sastavne čestice, atomi, ioni odnosno molekule, raspoređene pravilno, periodički, prema zahtjevima simetrije s redom dalekog dosega tvoreći kristalnu rešetku. Za drugi oblik čvrste tvari, u kojoj nema prostorne uređenosti, kaže se da je amorfan. Kristalnu, odnosno polikristalnu, građu imaju metali i metalne slitine, keramički i građevinski materijali, većina anorganskih i organskih industrijskih proizvoda, lijekovi, pigmenti boja, minerali, rude, kamenci humanog podrijetla, kosti živih bića i zubi, te i tako složene tvorevine kao npr. vitamini, inzulin, hemoglobin, virusi i općenito proteini, nukleinske kiseline.

Najvažnija metoda istraživanja kristalnih tvari je rentgenska difrakcija, a nadopunjuju je elektronska difrakcija s mikroskopijom, kao i rentgenska spektroskopija. Rentgenske zrake su elektromagnetski valovi, čija je valna dužina (10^{-9} - 10^{-11} m) istog reda veličine kao i razmak susjednih atoma u kristalu. Prolazom snopa rentgenskih zraka kroz kristalni uzorak dolazi do raspršenja zračenja na elektronskim oblacima atoma. U određenim smjerovima raspršeni valovi se interferentno pojačavaju, tj. dolazi do pojave ogiba, difrakcije. Prostorni raspored difrakcijskih maksimuma strogo ovisi o prostornoj periodičnosti atoma u kristalu, tj. o njegovoj kristalnoj rešetki. Intenziteti difrakcijskih maksimuma ovise o vrsti atoma u kristalnoj rešetki i o njihovom međusobnom prostornom rasporedu u skladu sa zahtjevima simetrije, tj. ovise o kristalnoj strukturi tvari.

Difrakcijski maksimumi mogu se detektirati, snimiti, pomoću proporcionalnog, scintilacijskog ili nekog drugog detektora ili na filmu. To je difrakcijska slika uzorka, u kojoj su pohranjene sve informacije o strukturnim osobitostima uzorka, o njegovoj kristalnoj strukturi i mikrostrukturi. Te osobitosti mogu se izvesti prikladnim dekodiranjem difrakcijske slike

mjerenjem kutnog položaja difrakcijskih maksimuma i analizom raspodjele intenziteta uzduž difrakcijske slike. Suvremeni uređaji za snimanje difrakcijskih slika jesu automatski difraktometri za jedinične kristale i za polikristale s odgovarajućom software podrškom. Ti se uređaji mogu modificirati i za snimanje difrakcijske slike uzorka pri niskoj ili visokoj temperaturi, odnosno pri visokom tlaku. U oba uređaja koriste se monokromatske rentgenske zrake, koje se dobivaju difrakcijom u monokromatoru, kristalu velike moći difrakcije.

Izvorni cilj rentgenske difrakcije je određivanje *kristalne strukture*, prvenstveno na osnovi difrakcijske slike jediničnog kristala. Kristal (promjera nekoliko desetinki milimetra) navodi se automatski u one orijentacije prema snopu rentgenskih zraka, za koje se pojavljuju difrakcijski maksimumi. Istodobno se detektor navodi u odgovarajuće položaje te mjeri intenzitete i smjerove u prostoru difrakcijskih maksimuma. Potrebno je detektirati stotine i tisuće difrakcijskih maksimuma, da bi se odredila prostorna raspodjela elektronske gustoće u kristalu. U tu svrhu potrebno je znati amplitude pojedinih difrakcijskih maksimuma i fazne odnose između njih. Amplitude se mogu odrediti iz izmjerenih difrakcijskih intenziteta, dok određivanje faznih odnosa predstavlja tzv. fazni problem strukturne analize. Razvijeno je niz postupaka kako se fazni problem može riješiti, kao npr. prisustvo atoma čija je masa bitno veća od mase ostalih atoma u strukturi; izomorfna zamjena jedne vrste atoma drugom; tzv. Pattersonova funkcija kojom se mogu odrediti međusobni relativni položaji atoma, a iz toga i stvarni položaji atoma u strukturi; "direktni" postupci određivanja faznih odnosa koji se osnivaju na statističkim odnosima između amplituda i faza difrakcijskih maksimuma. Ako je fazni problem uspješno riješen, tada se može odrediti vrsta i prostorni raspored atoma, duljine i vrste kemijskih veza, poliedrijsko okruženje danog atoma, prostorni raspored molekula (sl. 1, 2). Poznavanje kristalne strukture je od izuzetne važnosti za objašnjenje fizičkih, kemijskih i bioloških, farmakoloških svojstava kristala, mehanizma kemijskih reakcija, za pripravu novih spojeva ciljanih svojstava, novih lijekova i sl.

Svaki kemijski spoj, uključujući i elemente, ima svoju karakterističnu difrakcijsku sliku, različitu od slike svih ostalih spojeva, pa stoga difrakcija omogućava jednoznačnu *identifikaciju* spoja. Identifikacija je posebno jednostavna, ako je uzorak polikristal. Ako je uzorak smjesa kristalnih spojeva, faza, difrakcijska slika smjese je zbroj slika pojedinih spojeva, te je moguća *kvalitativna* fazna analiza. Usporedbom intenziteta difrakcijskih maksimuma ("linija") može se utvrditi udio pojedinih spojeva u smjesi, tj. izvršiti

kvantitativnu faznu analizu (sl. 3). Očito je da se rentgenskom difrakcijom jednostavno može razlikovati amorfna tvar od kristalne, odnosno utvrditi udio amorfne tvari u smjesi. Analizom kutne raspodjele rentgenskog zračenja raspršenog u amorfnoj tvari (npr. vrlo brzo kaljene metalne slitine) može se odrediti prostorna raspodjela elektronske gustoće, tj. broj susjednih atoma oko zadanog atoma.

Slika 1. Mineral, sulfosol, rebulit, $\text{Ti}_5\text{Sb}_5\text{As}_8\text{S}_{22}$, monoklinska simetrija, izgled kristalne strukture (T.Žunić i S.Šćavničar)

Važne informacije o *mikrostrukтури* uzorka mogu se izvesti iz (malih) promjena na difrakcijskoj slici. U *čvrstim otopinama* atomi otopljene tvari mogu zamijeniti atome osnovne tvari. Ako su dvije vrste atoma, otopljene tvari i otapala, različitog polumjera, dolazi do malih pomaka difrakcijskih maksimuma. Mjerenjem tih pomaka može se odrediti koncentracija otopljene tvari u otapalu. Tako se mogu odrediti granice topljivosti odnosno identificirati faze nastale raspadom čvrste otopine, pri prijelazu prezasićene čvrste otopine u ravnotežno stanje.

Slika 2. Molekula azitromicina, poznatog pod nazivom sumamed (antibiotik); kristalna struktura određena rentgenskom difrakcijom (B.Kamenar i dr.)

Snimanje difrakcijske slike pri različitim temperaturama omogućava određivanje ovisnosti *duljine kemijskih veza* i kutova između njih o temperaturi, tj. mjerenje koeficijenta toplinskog širenja i njegove ovisnosti o smjeru u kristalu. Rentgenskom difrakcijom može se

utvrditi temperaturno područje stabilnosti nekog spoja, faze, odnosno odrediti temperaturu *fazne pretvorbe*, na osnovi diskontinuiranih promjena na difrakcijskoj slici pri mijenjanju temperature (sl. 4). Za smjesu faza A i B, ako se njihov udio mijenja od 0 do 1 (tako da je $A+B=1$), može se odrediti *fazni dijagram* i utvrditi koja je kristalna faza stabilna pri danoj temperaturi i danoj koncentraciji. Rentgenskom difrakcijom mogu se dobiti podaci o udjelu *praznina* odnosno *primjesa* pri raznim temperaturama, što je od važnosti u proučavanju čvrstih otopina. Također se može pratiti kemijska stabilnost odnosno raspad nekog spoja pri porastu temperature.

Kristalna rešetka, posebno u metala, može biti *deformirana* uslijed mehaničkog ili toplinskog utjecaja. Difrakcijski maksimumi takvog uzorka su prošireni. Dovođenjem topline deformacija kristalne rešetke takvog uzorka postupno se uklanja, a to se očituje u sužavanju difrakcijskih maksimuma. Ako su *kristaliti* u *uzorku* mali (manji od $\sim 0.5 \mu\text{m}$) difrakcijski maksimumi su također prošireni. Ovo proširenje je veće ako su kristaliti manji. Često su prisutna oba uzroka proširenja. Analizom proširenja difrakcijskih maksimuma mogu se dobiti podaci o deformaciji kristalne rešetke, te o veličini i obliku kristalita. Difrakcijom je moguće pratiti proces *oporavka kristalne rešetke* i *kinetiku rasta kristalita* porastom temperature, kao i pojave *rekristalizacije*.

Primjenom sinkrotronskog rentgenskog zračenja, koje je tisuću puta intenzivnije od zračenja iz klasičnog izvora, rentgenske cijevi, moguće je dobiti difrakcijske podatke u vrlo kratkom vremenu, te pratiti dinamičke pojave u kristalima.

Kristalna struktura i mikrostruktura su u uskoj vezi s fizičkim i kemijskim svojstvima tvari, te je očita važnost rentgenske difrakcije u nizu grana ljudske djelatnosti. Zato je rentgenska difrakcija bitna metoda istraživanja u fizici i kemiji čvrstog stanja, kemiji, kristalokemiji, mineralogiji i biologiji, a izuzetnu primjenu ima u metalurgiji, keramičkoj, farmaceutskoj i općenito kemijskoj industriji.

Slika 3. Kamenica *Ostrea edulis*: mijenjanje mineralnog sastava ljuštore školjke tijekom razvoja, od embrija i ličinke u inkubacijskom (bijela i siva faza) i planktonskom stadiju (D-oblik), tijekom prihvata na podlogu i procesa metamorfoze u odraslu jedinku. Amorfna faza: organski dio ljušturice. Kalcit i aragonit jesu kalcij karbonat, imaju isti kemijski sastav, ali različitu kristalnu strukturu (S.Popović i dr.)

Slika 4. Važne difrakcijske linije slitine Al-40at%Zn pri nizu temperatura. Pri 20°C slitina je dvofazni sustav: faza α (kubična struktura, $\approx 99\text{at\%Al}$) i faza β (heksagonska struktura, $>99.5\text{at\%Zn}$). Slitina je grijana od 20°C do temperature na kojoj nastaje čvrsta otopina (400°C), te opet hlađena do 20°C. Porastom temperature uočava se pomak difrakcijskih linija uslijed toplinskog širenja, te smanjenje intenziteta difrakcijskih linija uslijed povećanih amplituda titranja atoma. Pri $\approx 280^\circ\text{C}$ dolazi

do fazne pretvorbe faze β u fazu kubične strukture α' . Daljnjim porastom temperature povećava se udio Zn u fazi α , a smanjuje u fazi α' , te konačno nastaje čvrsta otopina Zn u Al. Tijekom hlađenja dolazi do fazne pretvorbe $\alpha' \rightarrow \beta$ pri $\approx 250^\circ\text{C}$. Uočava se i proširenje difrakcijskih linija pri faznim pretvorbama uslijed povećanja neuređenosti u kristalnoj rešetki. $\theta = \text{Braggov, difrakcijski, kut}$. Upotrebjeno zračenje: spektralni dublet $\text{CuK}\alpha_1\alpha_2$ (odnos intenziteta linija dubleta ≈ 2) (S.Popović i dr.).