

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET
Sveučilišni preddiplomski studij kemije

**Uporaba LaB₆ kalibracijskog standarda u metodi difrakcije
pri široko kutnom području (WAXS)**
ZAVRŠNI RAD

Mia Jurišić

123

Split, rujan 2012.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET, SPLIT
Sveučilišni preddiplomski studij kemije

**Uporaba LaB₆ kalibracijskog standarda u metodi difrakcije
pri široko kutnom području (WAXS)**
ZAVRŠNI RAD

Mia Jurišić

123

Split, rujan 2012.

*Rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju, pod nadzorom mentora dr. sc.
Dražana Jozića, doc. u vremenskom razdoblju od svibnja do srpnja 2012.g.*

Zahvaljujem se svom mentoru, dr.sc. Dražanu Joziću, doc. na predloženoj temi, stručnoj pomoći, te savjetima koje mi je pružio tijekom izrade završnog rada.

Također, želim se zahvaliti svojim roditeljima, koji su mi omogućili ovo i bili mi velika podrška u protekle tri godine.

Zadatak završnog rada

Zadatak završnog rada je primjena standarda LaB₆ kao kalibracijskog standarda za eksperimentalno dobivene slike raspršenje/difrakcija rendgenskog zračenja pri širokom kutu (Wide Angle X-Ray Diffraction, WAXS) koje su prikupljene na Sinhrotronu Trieste na Austrijskoj SAXS liniji. Podatci su prikupljeni pri eksperimentalnim uvjetima udaljenosti uzorak-detektor 130 mm, energiji fotona od 8 keV (odnosno valnoj duljini CuK_α=1.5418 Å), a korišteni detektor je dvodimenzinski detektor Pilatus 100k.

Sažetak

Primjena različitih instrumentalnih tehnika i metoda uz uporabu rendgenskog zračenja u svrhu istraživanja strukture i svojstava tvari je vrlo široko rasprostranjeno u znanstvenoj zajednici, a u zadnje vrijeme metode postaju i standardne za pojedine industrije. U ovom radu će biti prikazan jedan od uobičajenih eksperimentalnih postava za široko kutnu difrakciju (WAXS) na Austrijskoj SAXS liniji na Sinhrotronu Trieste (Elettra), uz poseban osvrt na primjenu kalibracijskih standarda.

Eksperimentalni postav korišten u ovom mjerenu (na poziciji namijenjenoj za prihvat difrakcijskih maksimuma u širokokutnom području) korišten je detektor Pilatus 100k, postavljen na udaljenosti od cca. 130 mm u odnosu na ispitivani uzorak i pod kutom od 45° u odnosu na primarni snop rendgenskog zračenja. Energija korištenog zračenja je bila 8keV što odgovara rendgenskom zračenju valne duljine CuK α . Kao i u svim instrumentalnim tehnikama (i odgovarajućim metodama snimanja) koje se koriste pri analizi uzorka prije samog mjerena nužno je provesti postupke instrumentalne kalibracije, kojom se osigurava što je moguće veća točnost i pouzdanost primijenjene metode na odgovarajućoj instrumentalnoj tehniči. Uobičajeni postupak kalibracije WAXS signala može se ugrubo podijeliti u dvije skupine i to kalibracija metodom unutarnjeg standarda ili metodom vanjskog standarda. U ovom radu korištena je metoda vanjskog standarda i to primjenom LaB₆ (lantanovog heksaborida).

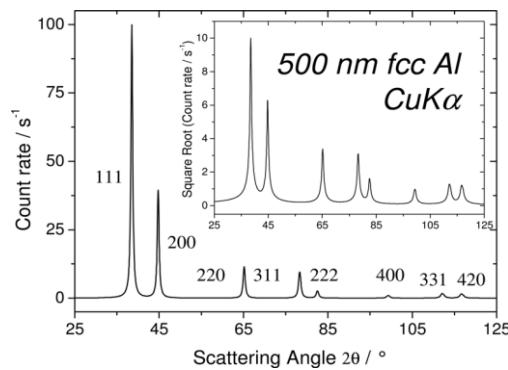
Rezultati primjene kalibracijskog standarda daju točnu udaljenost detektor-uzorak, točan kut nagiba detektora prema direktnom snopu rendgenskog zračenja kao i lateralni kut zakriviljenosti detektora (zakriviljenost u odnosu na horizontalnu ravninu) što omogućava određivanje eksperimentalnih pozicija difrakcijskih maksimuma kao i njihovo odstupanje u odnosu na teoretske pozicije. Upravo svi navedeni parametri omogućavaju provedbu kalibracije instrumentalnog postava na način da se svi čimbenici koji imaju utjecaj na konačnu difrakcijsku sliku ispitivanog uzorka svedu na minimum te da se eksperimentalno dobivene vrijednosti difrakcijski maksimuma mogu korigirati i postaviti na teorijske vrijednosti. Samo pravilno provedena kalibracija omogućava pouzdanost u rezultate i omogućava primjenu svih ostalih potrebnih korekcija dobivenih signala na ispravan i pouzdan način.

SADRŽAJ

1. OPĆI DIO	3
1.1. STRUKTURA I SVOJSTVA TVARI	3
1.1.1. Bravaisova rešetka.....	5
1.1.2. Millerovi indeksi	6
1.2. PRIRODA I SVOJSTVA RENDGENSKOG ZRAČENJA	7
1.2.1. Izvori rendgenskih zraka.....	8
1.2.2. Interakcija elektromagnetskog zračenja i tvari	10
1.2.2.1. Fotoelektrični efekt	10
1.2.2.2. Tvorbom parova elektron – pozitron	10
1.2.2.3. Comptonovo raspršenje (nekoherentno raspršenje).....	10
1.2.3. Koherentno raspršenje rendgenskih zraka - Thomsonov efekt.....	12
1.2.3.1. Raspršenje rendgenskog zračenja na jednoj ne nabijenoj točki.....	12
1.2.3.2. Interakcija elektromagnetskog zračenja s elektronom.....	14
1.2.3.3. Interakcija elektromagnetskog zračenja s atomima	14
1.3. DIFRAKCIJA NA KRISTALU	16
1.3.1. Laueove jednadžbe.....	16
1.3.2. Braggov zakon	17
1.3.3. Ewaldova sfera	19
1.4. DETEKCIJA RENDGENSKIH ZRAKA	21
1.4.1. Elektronički fotoosjetljive ploče (image plates).....	22
1.5. BAZE PODATAKA.....	23
2. EKSPERIMENTALNI DIO	26
2.1 WAXS EXPERIMENT	26
3. REZULTATI I RASPRAVA	28
3.1. OBRADA EKSPERIMENTALNO DOBIVENIH PODATAKA NA WAXS DETEKTORU	28
4. ZAKLJUČAK	33
5. LITERATURA.....	34

UVOD

Rendgenska difrakcija (*eng.* X-Ray diffraction (XRD)) je nedestruktivna metoda kojom se određuje fazni sastav uzorka odnosno udjeli amorfne i kristalne faze, veličine kristala, faznih transformacija, kristalne strukture itd.. Tehnike i metode rendgenske difrakcije se temelje na promatranju identiteta raspršenih rendgenskih zraka u funkciji upadnog kuta, polarizacije, valne duljine ili energije. Ovisno o strukturnom uređenju materijala kao i fizikalno kemijskim svojstvima postupak strukturne karakterizacije može se provesti metodom difrakcije na monokristalu odnosno difrakcije na polikristalnim uzorcima (praškastom uzorku) tzv. metodom difrakcije na prahu. [1]



Slika 1. Difrakcijska slika plošno centrirane kubične rešetke aluminija

Metoda rendgenske difrakcije na prahu je vrlo često korištena metoda i u zadnje vrijeme sve više prisutna ne samo u znanstvenim laboratorijima, nego i u industriji i to kao standardna metoda. Drugi razlog široke primjene leži i u činjenici da vrlo često nismo u mogućnosti pripremiti neki spoj u obliku monokristala, nego je dosta često riječ o različitim prahovima. Metoda difrakcije na prahu koristi se za određivanje faznog sastava na temelju različitih kristalografskih karakteristika tvari od kojih je uzorak sačinjen. Za razliku od difrakcije na prahu metode difrakcije rendgenskog zračenja na monokristalu koristi se za točno određivanje strukturnih uređenja svih vrsta kemijskih spojeva koje je moguće pripraviti u obliku monokristala kao što su npr. proteini, organometalni kompleksi, poluvodiči, supravodiči, tekući kristali itd..

U literaturi vrlo često se nailazi na različite skraćenice kao što su WAXS (*eng.* Wide Angle X-Ray Scattering) ili WAXD (*eng.* Wide Angle X-Ray Diffraction) ili pak XRD (*eng.* X-Ray Diffraction). Sve navedene skraćenice upućuju na tehniku rendgenske difrakcije gdje se kao uzorak uglavnom koriste praškasti materijali iako pored njih mogu biti i istraživani gelovi, tekućine, tanki filmovi itd.. Zajedničko za sve

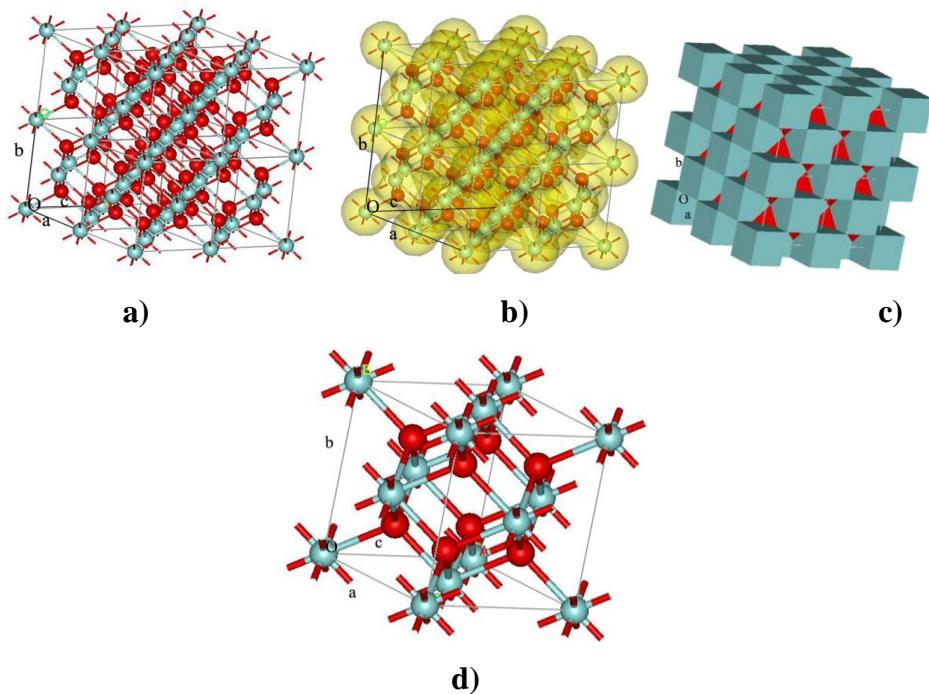
ove tehnike je da pokrivaju široko kutno područje difrakcije uz moguću primjenu različitih geometrijskih postavki, uzoraka (prah, tekućina, plin) i detektora.

1. OPĆI DIO

1.1. Struktura i svojstva tvari

Čvrste tvari se mogu podijeliti u dvije skupine i to strukturno uređene tvari tzv. kristale i strukturno ne uređene tvari odnosno tvari kod kojih postoji uređenje ali kratkog dosega tzv. amorfne tvari. Kristalne tvari su čvrste tvari, čiji atomi, ioni ili molekule od kojih su izgrađeni čine visoko uređen sustav, što se odražava na njihova fizikalno kemiska svojstva, geometriju (kristali razvijaju kao geometrijska tijela s ravnim ploham, bridovima i vrhovima). Amorfne tvari su čvrste/tekuće tvari, kojima nije svojstvena pravilna unutrašnja građa (npr. maslac, guma, staklo). [2]

Jedinice koje izgrađuju kristal su pravilno složene u tri dimenzije, te ako se predstave kao točke, kristal se može zamisliti kao set paralelnih dvodimenzijskih mreža tzv. mrežnih ravnina. Setovi mrežnih ravnina u cjelini predstavljaju trodimenzionalni set točaka koji nazivamo kristalna rešetka. Svaka kristalna rešetka je građena od elementarnih ćelija identičnog volumena koje nazivamo jediničnim ćelijama. Idealni kristal bi nastao beskonačnim ponavljanjem jednakih strukturnih jedinica u prostoru. Međutim, u prirodi ne postoje idealni kristali, jer je periodičnost rešetke narušena raznim defektima. Prema vrsti veze i rasporedu strukturnih elemenata, razlikuju se: metalna kristalna rešetka, atomska kristalna rešetka, ionska kristalna rešetka i molekulska kristalna rešetka. Pravci triju neparalelnih bridova ćelije su kristalografske osi, označavaju se sa x, y i z osi; a njihove duljine bridova se označavaju kao a, b i c. Uobičajeni prikaz strukture tvari u raznim literaturama najčešće se prikazuje kao što je prikazano na slici 2 na modelu strukture ZrO₂. [3]

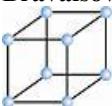
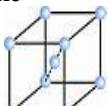
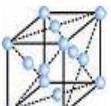
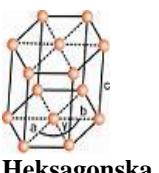
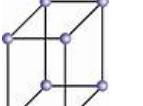
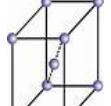
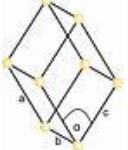
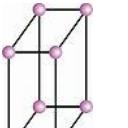
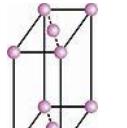
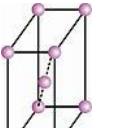
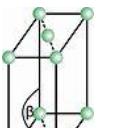
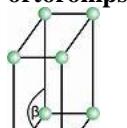
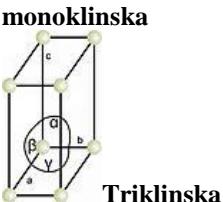


Slika 2. Različiti uobičajeni prikazi strukturnih uređenja ZrO (izostrukturani sa NaCl, prostorna grupa Fm3m) primjenom modela a) žičani model, b) žičani model sa prikazom distribucije elektronske gustoće, c) poliedarski prikaz te d) prikaz jedinične celiji u obliku tzv. žičanog modela.

1.1.1. Bravaisova rešetka

Francuski kristalograf Auguste Bravais (1811. – 1863.) je ustanovio, da se u prostoru može konstruirati samo četrnaest različitih kristalnih rešetki u sedam različitih kristalnih sustava, te da se svi kristalni materijali mogu uklopiti u jedan od ovih rasporeda. [4]

Tablica 1. Bravaisove kristalne rešetke

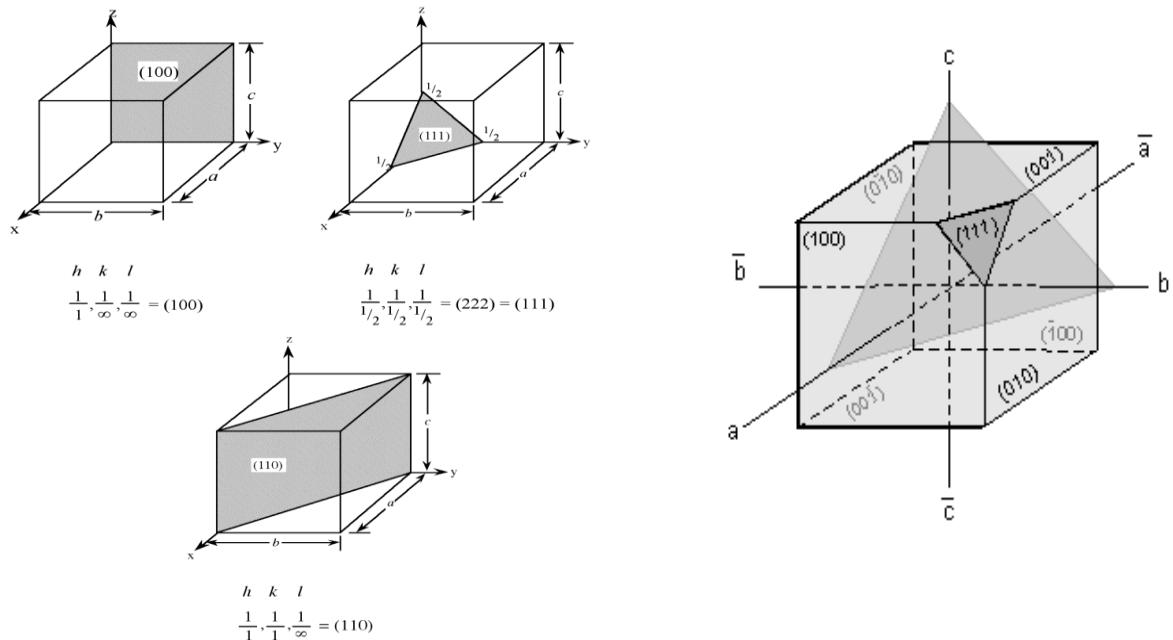
Kristalni sustavi	Bravaisove kristalne rešetke
Kubični $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	 Jednostavna kubična (p)
	 Prostorno centrirana kubična (bcc)
	 Plošno centrirana kubična (fcc)
Heksagonski $a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$	 Heksagonska
Tetragonski $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma<120^\circ\neq90^\circ$	 Jednostavna tetragonska
	 Prostorno centrirana tetragonska
Romboedarski $a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	 Romboedarska
Ortoromski $a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	 Jednostavna ortoromska
	 Bazno centrirana ortoromska
	 Prostorno centrirana ortoromska
Monoklinski $a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$	 Bazno centrirana monoklinska
	 Jednostavna monoklinska
Triklinski $a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma$	 Triklinska

Bravaisova rešetka je beskrajni niz zasebnih točaka, čiji se raspored i orijentacija ponavljaju iz koje god točke niza se gledalo.

1.1.2. Millerovi indeksi

Kako svojstva kristala ovise o pravcu (smjeru) djelovanja vanjske pobude, razvijen je sustav označavanja kristalnih pravaca i ravnina s ciljem kraćeg i jednoznačnijeg definiranja smjerova. Ako su jedinične dužine tri osi koje definiraju jediničnu čeliju a , b i c i ako ih promatrana ravnina siječe na rastojanjima od ishodišta na mjestima ma , nb i pc , karakterističan odnos odsječka je $ma:nb:pc$. Vrijednosti m , n i p mogu biti cijeli brojevi, ili razlomci ili čak i beskonačnost (ukoliko je jedna od osi paralelna s promatranom ravninom). Koeficijenti m , n i p poznati su kao Weissovi indeksi. Za obilježavanje kristalografskih ravnina primjenjuju se Millerovi indeksi h , k i l . Millerovi indeksi su dobiveni tako što se uzimaju recipročne vrijednosti Weissovih indeksa i svedu na najmanji zajednički nazivnik. Obilježavanje ravnina ima praktičan značaj, a sve iz razloga što se ravnine različito ponašaju. Površinske pojave na kristalima, kao što su kemijska adsorpcija, kataliza i drugo ovise od toga koja se ravnina nalazi na površini. [5]

Za odabranu čeliju moguće je definirati ravninu, paralelnu plohi kristala, koja na bridovima jedinične čelije čini odsječke a/h , b/k i c/l , pri čemu su h , k i l cijeli brojevi.



Slika 3. Millerovi indeksi

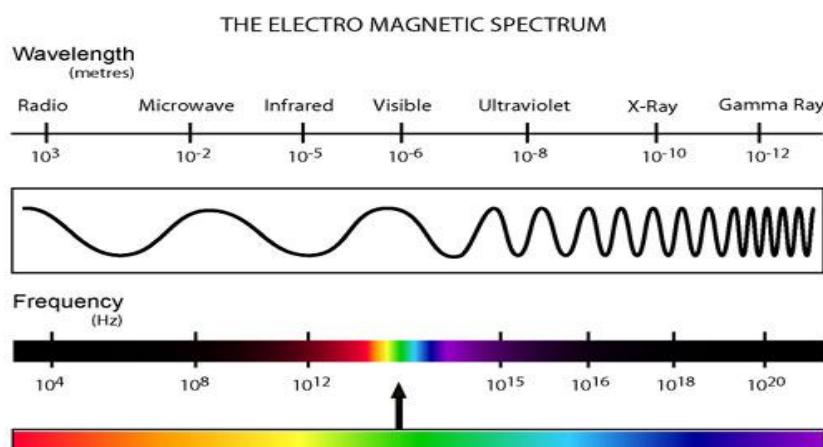
Millerovi indeksi ploha h , k i l se pišu u oblim zagradama. Kod difrakcije rendgenskih zraka radit će se s refleksima hkl , tj. sa snopovima koji se reflektiraju sa skupa ravnina (hkl). Po dogovoru, simbol bez zagrada označava indekse nekog refleksa. Otuda i refleks 111 dolazi od ravnina paralelnih sa plohom (111) kristala.

U vitičastim zagradama se opisuje kristalna forma, pa npr. {100} označava skup ploha kocke (100), ($\bar{1}00$), (010), (0 $\bar{1}$ 0), (001) i (00 $\bar{1}$).

U uglatim zagradama, npr. [100] indeksi pokazuju smjer u kristalnoj rešetci.

1.2. Priroda i svojstva rendgenskog zračenja

Elektromagnetski spektar se prema energiji koju nosi elektromagnetski val dijeli na dva dijela: ionizirajuće i neionizirajuće zračenje. U ionizirajuće zrake spadaju: rendgenske X-zrake, gama zrake, kozmičke zrake, a iste mogu štetno djelovati na ljudske stanice. Neionizirajuće zrake su zrake manje energije i one nemaju jačinu koja je potrebna za ioniziranje. U neionizirajuće zračenje se ubrajaju: radiovalovi, mikrovalovi, vidljiva svjetlost, ultraljubičasto i infracrveno zračenje. [6]



Slika 4. Elektromagnetski spektar

Rendgenske zrake su elektromagnetski valovi, poput vidljive svjetlosti, radio i TV valova, infracrvenih, ultraljubičastih i gama zraka. Valna duljina rendgenskih zraka iznosi od nekoliko nanometara do stotinki nanometra (od $\sim 10^{-9}$ m do $\sim 10^{-11}$ m), što znači da je tisuće puta manja od valne duljine vidljive svjetlosti (od $\sim 4 \cdot 10^{-7}$ m do $\sim 7 \cdot 10^{-7}$ m). Rendgenske zrake su nevidljive, a šire se pravocrtno brzinom vidljive svjetlosti u vakuumu od $3 \cdot 10^8$ m/s. Ne otklanjaju se u električnom i magnetskom polju, kao ni pri prolazu bilo kakvom lećom, ali ogibom u kristalu mijenjaju smjer širenja. Pri prijelazu iz jedne tvari u drugu ne dolazi do loma rendgenskih zraka, ali može doći do pojave

potpunog odbijanja od ravne plohe čvrste tvari, ako je kut između te plohe i rendgenskih zraka vrlo malen. Rendgenske zrake prodiru kroz tvari, a dubina prodiranja ovisi o vrsti tvari, njenom kemijskom sastavu, te o energiji rendgenskih zraka. Općenito, apsorpcija rendgenskih zraka je veća u tvari s atomima većeg rednog broja. Na tom svojstvu osniva se primjena rendgenskih zraka u medicini (dijagnostika, kompjuterizirana tomografija, CT), metalurgiji (kontrola zavarenih spojeva i sl.), umjetnosti (istraživanje unutrašnjosti umjetnine bez razaranja), arheologiji, biologiji i dr. Rendgenske zrake jesu ionizirajuće zračenje; izbijaju elektrone atoma u tvari, kojom prolaze. Prolazom kroz tkivo živih bića rendgenske zrake mogu oštetiti stanice tkiva; na tom svojstvu osniva se radioterapija u liječenju raka, te sterilizacija namirnica i dr.

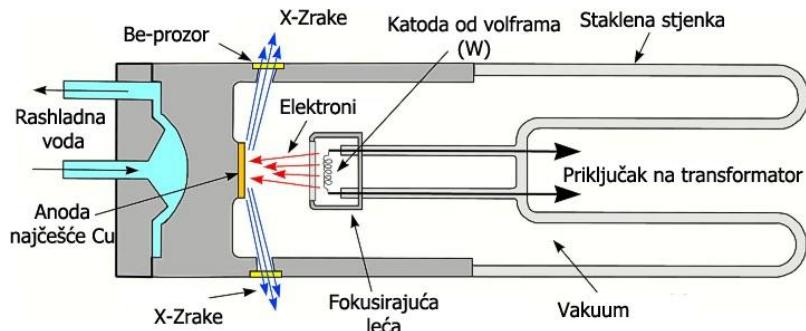
1.2.1. Izvori rendgenskih zraka

Davne 1895 god. Wilhelm Conrad Röntgen (rođen u Lennepu, Njemačka) je objavio da je u Crooksovoj cijevi otkrio nevidljive zrake, koje izazivaju fluorescenciju i prolaze kroz materiju, te se ne otklanjaju u magnetskom polju, za razliku od katodnih zraka.

Izvođenjem pokusa s katodnim zrakama u Crooksovoj cijevi, u zamračenoj sobi opazio je svjetlucanje fluorescentnog zastora. Ustvrdio je da zastor svjetluca, iako je odmaknut par metara u cijevi, koja je bila pokrivena crnim kartonom. Zbog njihove nepoznate prirode, nazvao ih je X-zrakama. Röntgenov rad je pobudio interes znanstvenika širom svijeta, a X-zrake, vrlo brzo nalaze primjenu u različitim granama znanosti, kao npr. u medicini (dijagnostika, radioterapija), keramičkoj, kemijskoj i farmaceutskoj industriji, tehnički radiografiji bez razaranja), fizici, biologiji, kriminalistici, te drugim granama znanosti. [7]

U Coolidge – ovoj cijevi, katoda je u obliku niti i grijе se pomoću električne struje. Elektroni koje emitira užarena katoda ubrzavaju se gradijentom potencijala ka anodi koja fizički služi kao meta ili antikatoda. Cijev je izrađena od metala i stakla i trajno je evakuirana. Dobra strana ovakve cijevi je stabilan rad i dugovječnost (oko 5000 – 10 000 sati). Cijev je zabrtvljena, pa je ograničena samo na jednu vrstu mete. Postoje cijevi s užarenom katodom, ali se i vakuum mora održavati pumpama.

Kod suvremenih Coolidge-ovih cijevi (slika 5.), koje se upotrebljavaju u kristalografskim laboratorijima, rendgenske zrake izlaze iz cijevi kroz četiri prozora. Prozori su načinjeni od tanke pločice berilija, čije su dobre karakteristike da vrlo malo apsorbira rendgenske zrake, a dovoljno je čvrst da može izdržati razliku tlakova. Loša je strana berilija njegova velika otrovnost.



Slika 5. Suvremena rendgenska cijev

Da bi se dobio točan uvid u kristalnu strukturu tvari potrebno je koristiti monokromatsko X-zračenje. U laboratorijskim izvedbama koristi se rendgenska cijev. Funkcija rendgenske cijevi i povezane elektronike je proizvesti ograničen energetski snop od visokog intenziteta X-zrake. Na slici 5. je shematski prikazana rendgenska cijev. Sa crvenim strelicama je označen smjer elektrona generirani pomoću užarene volframove niti. Kroz nit prolazi struja jakosti između 25 i 40 mA (miliampera). Između anode i katode nalazi se potencijalni gradijent od 30-45 kV koji emitirane elektrone ubrzava prije samog sudara sa anodom. Anoda je čisti metal i to najčešće od Cu, a koriste se također Mo, Fe i Cr koji su u općoj upotrebi u XRD uređajima. Vrsta korištenog metala određuje energiju generiranog zračenja, odnosno valnu duljinu rendgenskog zračenja. Rashladna voda (obično termostatirana pri 20°C) cirkulira kroz rendgensku cijev (hladi anodu) u cilju da zadrži radnu temperaturu niskom. Tanki metalni prozori od lakih metala (berilij) koji su transparentni za X-zrake, koriste se kako bi se omogućilo generiranim X-zrakama nesmetan prolaz u smjeru uzorka, uz istovremeno omogućavanje postizanja vakuma u cijevi. Rendgenske cijevi koje se koriste na rendgenskim difraktometrima na prahu, unatoč činjenici da imaju četiri prozora koji omogućavaju korištenje i više priključaka, uobičajeno se koristi samo jedan eksperimentalni postav na jednoj rendgenskoj cijevi.

Za razliku od laboratorijskih uređaja, sinhrotronska zračenja se uvelike razlikuju kako po svojoj izvedbi tako i načinu generiranja rendgenskog zračenja. Sinhrotronska zračenja su posljedica promjene smjera elektrona (ubrzanih do brzina svjetlosti) uporabom različitih magneta različite snage (bending, undulator i wigler). Primjenom magnetskog polja rezultira promjenu smjera elektrona, a rezultat je nastajanje rendgenskog zračenja. Ovisno o brzini promjene smjera ovisi i intenzitet odnosno energija generiranog rendgenskog zračenja. [7]

1.2.2. Interakcija elektromagnetskog zračenja i tvari

Pri prolasku rendgenskog zračenja kroz tvar, dolazi do interakcije rendgenskog zračenja sa tvari što za posljedicu ima promjenu svojstva upadnog zračenja, a ponekad i svojstva tvari. Atenuacija (smanjenje intenziteta) rendgenskog zračenja može biti prouzročena kroz tri mehanizma i to fotoelektrični efekt, Comptonov efekt i produkcija parova koji su odgovorni za većinu atenuacije. [8]

1.2.2.1. Fotoelektrični efekt

U fotoelektričnom efektu, upadni foton rendgenskog zračenja predaje svoju energiju direktno i potpuno orbitalnom elektronu. Dio energije fotona se troši na kidanje veza orbitalnog elektrona, a ostatak prelazi u kinetičku energiju elektrona. Energija upadnog fotona mora biti jednaka ili veća energiji veze elektrona da bi elektron mogao absorbitati upadni foton. Ovaj efekt se pojavljuje prilikom djelovanja fotona rendgenskog zračenja većih valnih duljina na atome s većom težinom. Za lakše atome i za više nivoe bitnu ulogu igraju prijelazi bez zračenja, u njima se energija pobuđenog atoma prenosi na jedan elektron iz omotača atoma, pri čemu on izlazi van iz atoma (Augerov elektron) i dolazi do nove ionizacije tzv. autoionizacije. Kao posljedica ovog procesa atom ostaje sa dvije vakancije.

1.2.2.2. Tvorbom parova elektron – pozitron

U ovom procesu upadni foton rendgenskog zračenja sudara se s jezgrom atoma i potpuno nestaje. Kao rezultat ovog međudjelovanja pojavljuje se par elektron-pozitron. Ovaj proces je nemoguć kod energija fotona ispod onog nivoa koji je potreban za kreiranje para čestica. Elektron i pozitron iz para u sudarima predaje svoju kinetičku energiju atomima na koje nailazi, i kad se kinetička energija dovoljno spusti pozitron se sjedinjuje s najbližim elektronom tj. dolazi do uzajamne ahilacije i emitiranja dva fotona jednakih energija.

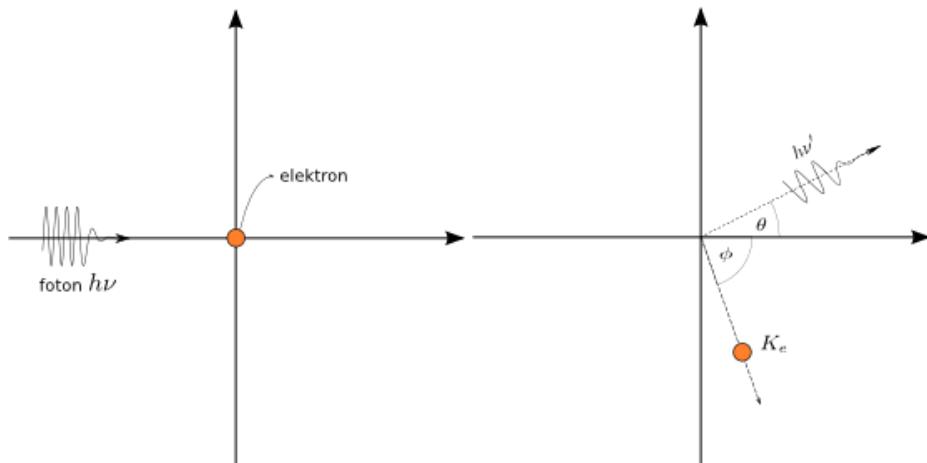
1.2.2.3. Comptonovo raspršenje (nekoherenntno raspršenje)

Comptonovo raspršenje ili Comptonov efekt je smanjenje energije (porast valne duljine) fotona X- zraka ili gama-zraka u interakciji s materijom koje je popraćeno povećanjem valne duljine. Iako postoji i nuklearno Comptonovo raspršenje, pod Comptonovim raspršenjem podrazumijevamo interakciju koja uključuje samo elektrone u atomu.

Arthur H. Compton je 1923 god. je X - zrakama, točno određene valne duljine gađao metu od grafita. X - zrake su se na meti raspršivale, te je mjerio valnu duljinu raspršenih zraka u ovisnosti o kutu pod kojim su se raspršile. [9]

Primjetio je da se pri kutu $\theta = 0^\circ$ nije događalo ništa neobično, detektor je detektirao istu valnu duljinu raspršenih zraka, kao i prije raspršenja. Međutim kako se detektor pomicao (povećavajući kut θ) nastajala su dva maksimuma jedan na valnoj duljini upadnih valnih zraka (nema promjene valne duljine λ), a drugi s većom valnom duljinom ($\lambda' = \lambda + \Delta\lambda$). Kako se kut θ povećavao, povećavao se i razmak između ta dva maksimuma. Osim grafita, i drugi materijali pokazuju isti efekt.

Rezultate ovog eksperimenta objasnio je pretpostavkom da X- zrake imaju čestičnu prirodu (po uzoru na Einsteinovo objašnjenje fotoelektričnog efekta). X- zraka nije val frekvencije, već roj fotona svaki energije $E = h\nu$.



Slika 6. Prikaz fotona prije i poslije Comptonova raspršenja

Budući da se fotoni pri sudaru s elektronima ponašaju poput biljarskih loptica, a kako ovaj efekt ne ovisi o materijalu, prepostavljamo da se fotoni sudaraju samo s elektronima. Prilikom sudara foton preda nešto svoje energije elektronu, tako da pri izlasku ima manju frekvenciju, odnosno veću valnu duljinu. Za ovakvo raspršenje, vrijede zakoni neelastičnog sudara fotona s elektronom. Uključujući zakone očuvanja energije i impulsa gibanja može se promjena u valnim duljinama zračenja ($\lambda' - \lambda$) prikazati jednadžbom:

$$\lambda' - \lambda = h / \frac{m}{c} (1 - \cos 2\theta) = 0,024 (1 - \cos 2\theta) \quad (1)$$

Gdje je:

λ - valna duljina fotona **prije** raspršenja,

λ' - valna duljina fotona **poslije** raspršenja,

- h - Planckova konstanta,
- m - masa elektrona,
- c - brzina svjetlosti,
- $h/(mc)$ - duljina,
- θ - kut pod kojim se rasprši foton

Comptonova valna duljina je 2.43×10^{-12} m.

Ovakav efekt se da opaziti samo kod gama zraka i tvrdih rendgenskih zraka. Za vidljivi dio spektra, čija je valna duljina nekoliko tisuća angstrema, promjena je neznatna u odnosu na valnu duljinu.

1.2.3. Koherentno raspršenje rendgenskih zraka - Thomsonov efekt

Koherentno raspršenje može se zamisliti kao proces apsorpcije upadnog zračenja i sukcesivne ponovne emisije zračenja u svim smjerovima. Atom koji se nalazi u snopu rendgenskih zraka, ponaša se kao da je točkasti izvor raspršenog rendgenskog zračenja. Rendgensko zračenje je ustvari elektromagnetski val, koji pobuđuje električki nabijene čestice na koje nailazi. Ako se na putu rendgenskog vala nalazi jedan elektron, taj će elektron biti prisiljen na vibracije zbog promjenljivog elektromagnetskog polja rendgenskog zračenja. Takve oscilacije uključuju ubrzanja i usporenja elektrona. [9]

Poznato je da ubrzana električki nabijena čestica postaje izvor elektromagnetskog zračenja, a budući da elektron oscilira u fazi s rendgenskim valom, on postaje izvor elektromagnetskog zračenja iste frekvencije (iste valne duljine kao i početni EM val). Ovakva interakcija elektrona i rendgenske zrake zove se raspršenje rendgenske zrake na elektronu. Thomsonovo raspršenje je koherentno, u smislu da postoji dobro definirana promjena faze između upadnog i raspršenog zračenja.

1.2.3.1. Raspršenje rendgenskog zračenja na jednoj ne nabijenoj točki

Jednadžba, koja prikazuje titranje izvora tj. širenja vala u vremenu, ima oblik:

$$Y = Y_0 \cos 2\pi vt \quad (2)$$

Gdje je

Y_0 - amplituda vala

v – frekvencija zračenja, koja je obrnuto – proporcionalna s valnom duljinom

$$\lambda = \frac{c}{v} (c - \text{brzina širenja vala})$$

Budući da čestica na udaljenosti x od izvora počinje titrati kasnije, i to za vrijeme $t_1 = x/c$, jednadžba ima oblik:

$$Y = Y_0 \cos \left\{ 2\pi v \left(t - \frac{x}{c} \right) \right\} \quad (3)$$

Valnu jednadžbu, najbolje je pisati u kompleksnom obliku:

$$Y = Y_0 e^{2\pi v t (t - \frac{x}{c})} \quad (4)$$

$$Y = Y_0 \cos(2\pi v (t - \frac{x}{c})) + i Y_0 \sin(2\pi v (t - \frac{x}{c})) \quad (5)$$

ili

$$Y = Y_0 e^{k\rho} = Y_0 \cos \rho + i Y_0 \sin \rho = Y_R + i Y_I \quad (6)$$

Gdje je

Y_0 - amplituda vala (pri čemu realni dio odgovara pomaku vala, a omjer imaginarnog (Y_I) i realnog (Y_R) dijela daje tangens faznog kuta Φ ($\tan \Phi = \frac{Y_I}{Y_R}$) u točki (x, t) u odnosu na ishodište)

Ako se promatra val amplitude A , koji se rasprši u točki O pod kutem 2θ , širenje raspršenog vala ovisi o sljedećim faktorima:

- a) val se promatra u točki, koja je x daleko od mesta gdje se val raspršio; dolazi do kašnjenja u fazi u odnosu na val koji se nalazi u točki raspršenja (kašnjenje = $-2\pi x / \lambda (c)$),
- b) raspršenje izaziva promjenu faze, pa raspršeni val zaostaje u odnosu na upadni val u točki raspršenja (α_s)
- c) zbog zakona smanjenja intenziteta s kvadratom udaljenosti dolazi do smanjenja amplitude (A).

Prema tome, širenje vala se može opisati i pomoću sljedeće jednadžbe, u koju su uključeni svi faktori:

$$Y(2\theta, x, t) = f_{2\theta} A / x \cos(2\pi v (t - \frac{x}{c}) - \alpha_s) \quad (7)$$

Gdje je:

$f_{2\theta}$ - faktor proporcionalnosti, ima dimenziju dužine

2θ – kut raspršenja

U kompleksnom obliku, jednadžba vala u točki koja je za x udaljena od mesta raspršenja, bit će: $Y(2\theta, x, t) = k \frac{A}{x} e^{2\pi i v (t - \frac{x}{c}) - i \alpha s} \quad (8)$

gdje je:

$Y_0 = k A / x$ amplituda raspršenog vala

$\Phi = 2\pi v x / c - \alpha_s$ fazni pomak

1.2.3.2. Interakcija elektromagnetskog zračenja s elektronom

Kad se elektromagnetski val sudari s elektronom, vektor oscilirajućeg električnog polja prouzrokuje oscilirajuću akceleraciju (ubrzana nabijena čestica emitira EM zračenje). Međutim ovaj proces se može opisati i kao apsorpcija, te reemitirano zračenje.

Ukoliko, upadno zračenje ima precizan smjer, raspršeno zračenje će biti emitirano u svim smjerovima. Ako je upadno zračenje jedan val, kontinuirani i monokromatski, ubrzanje elektrona bit će u vidu harmoničkih oscilacija, pa će stoga emitirano zračenje imati istu frekvenciju kao i upadno (energija se ne gubi).

Jednadžba:

$$I_{2\theta} = I_0 \frac{1+\cos^2 2\theta}{2} \left\{ \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 c^2 m} \right\} 1^2 \quad (9)$$

Gdje je

$$\left(\frac{1}{2} (I_0(1+\cos^2 2\theta)) \right) - \text{faktor polarizacije}$$

$1/m^2$ - pokazuje da samo elektroni mogu raspršiti rendgenske zrake (proton ima istu količinu naboja kao i elektron, ali masa mu je 1837 puta veća od mase elektrona i na taj način intenzitet zračenja postaje zanemariv).

U svim procesima, koji se odnose na raspršenje rendgenskih zraka, elektroni su vezani u atomu, pa se prema tome treba analizirati proces raspršenja na skupu elektrona, koji pripadaju nekom atomu. Atom se sastoji od pozitivne jezgre i elektronskog omotača. Zbog velike mase jezgre, njezin doprinos pri raspršenju rendgenskog vala na atomu može biti zanemaren. Ipak, svaki elektron iz omotača raspršuje rendgenski val, pa atom kao cjelina raspršuje rendgenske valove ovisno o broju elektrona koji se nalaze u atomu. Dakle, intenzitet raspršenog zračenja $I_{2\theta}$ varira sa smjerom raspršenja, tj. s kutom 2θ između upadnog i raspršenog zračenja, a ovisi i o intenzitetu I_0 upadnog zračenja.

1.2.3.3. Interakcija elektromagnetskog zračenja s atomima

Promatraju elektroni koji više nisu slobodni, nego vezani u dobro definirana energijska stanja – atome, a atomi su vezani u molekule. Budući da se ti elektroni nalaze u diskretnim energijskim stanjima, Thomsonovo raspršenje će se dogadati bez promjene energije, dok će Comptonovo raspršenje odgovarati određenim energijskim skokovima (prijelazu iz jednog u drugo energijsko stanje ili ionizaciji). Obe ove vrste raspršenja

imaju ulogu pri raspršenju rendgenskih zraka na atomu. Amplituda raspršena na cijelom atomu dobije se zbrajanjem svih amplituda dobivenih na pojedinim elektronima iz atoma.

Da bi se ustanovila relativna važnost pojedine vrste raspršenja, trebalo bi dobro razmotriti kvantomehanički pristup procesu raspršenja. Moguće je pronaći amplitudu koherentno raspršenog vala smatrajući da je naboј elektrona raspodjeljen u prostoru i da nije lokaliziran u jednoj točki. Rješenje valne jednadžbe za jedan elektron u atomu daje nam valnu funkciju iz koje se dobiva raspodjela elektronske gustoće.

Potrebito je razmotriti:

- a) atomski i
- b) temperaturni faktor raspršenja.

- a) **Atomski faktor** raspršenja se definira kao omjer između amplitude vala raspršenog koherentno na jednom atomu u mirovanju i amplitude raspršene na jednom elektronu postavljenom u centru tog atoma. Kad bi cijeli atom bio koncentriran u toj jednoj točki, onda bi bilo $f = Z$, odnosno bio bi jednak atomskom broju ili broju elektrona u omotaču. Ali, atom ima promjer usporediv s duljinom vala rendgenskih zraka, pa zbog toga sekundarni valovi raspršeni na elektronima koji se nalaze na različitim mjestima u prostoru omotača nisu u fazi, te se u nekim smjerovima oslabljuju, a u nekim pojačavaju. Rezultat je da efikasnost raspršenja ovisi o $(\sin\theta) / \lambda$ i o elektronskoj gustoći u atomu. Ako dodijelimo svakom atomu njegovu vrijednost faktora raspršenja, možemo svaki atom smatrati jedinkom na kojoj se raspršuje rendgenski val.
- b) **Temperaturni faktor** - promjene temperature utječu na termalno gibanje atoma, a ono opet utječe na intenzitet raspršenog zračenja. 1914.g. Debye je pokazao da termalno gibanje atoma uzrokuje smanjenje intenziteta za faktor $e^{-B(\sin\theta/\lambda)^2}$, gdje je $B = 8 \pi^2 \langle u^2 \rangle \beta$, a veličina $\langle u \rangle$ je srednje odstupanje atoma duž normale na reflektirajuću ravninu. OštRNA refleksa se pritom ne mijenja.

Veliki temperaturni faktor uključuje brzi pad intenziteta s Braggovim kutem θ i prema tome ograničava rezoluciju strukture.

Veličina B određuje se empirijski i može se uzeti kao gruba aproksimacija, jer rezultat je ne samo termalnog gibanja, nego i raznih drugih faktora kao što je statički nered, loše

skaliranje mjernih veličina, apsorpcija, nedovoljno točne krivulje atomskih faktora raspršenja itd.

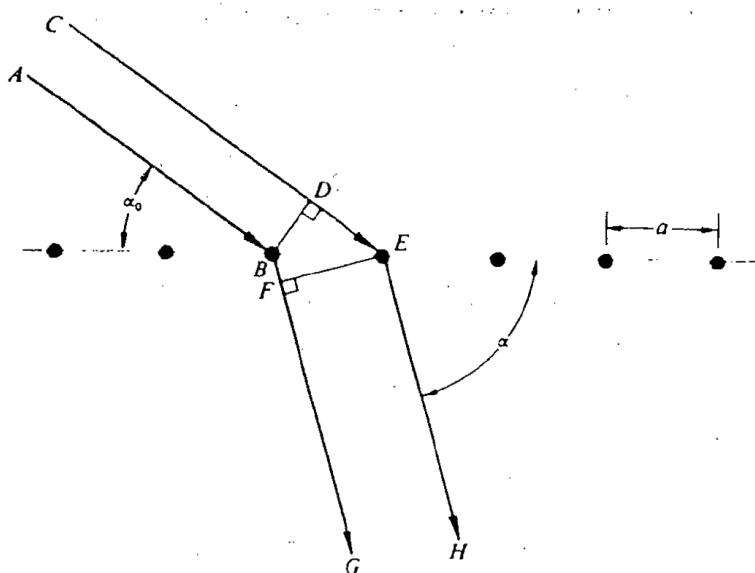
Općenito, atomi ne vibriraju jednako u svim smjerovima, pa se izotropni temperaturni faktor B zamjenjuje sa šest anizotropnih temperaturnih faktura koji predstavljaju elipsoid vibracije u recipročnom prostoru.

1.3. Difrakcija na kristalu

Difrakciju rendgenskih zraka na kristalu, otkrio je Max von Laue 1912. g., tj. 17 g. nakon što je Röntgen otkrio njihovo postojanje. Dugo vremena se nije znalo jesu li to valovi ili čestice. Tek je otkriće difrakcije, potvrdilo njihova valna svojstva. Slijedeći eksperimentalne činjenice, von Laue je pokazao da se taj fenomen može prikazati kao difrakcija na trodimenijskoj rešetci. [10]

1.3.1. Laueove jednadžbe

Geometrijska načela difrakcije rendgenskog zračenja na kristalu objašnjena su preko snopa svjetla, koji prolazi kroz staklenu ploču. Staklo je ogreban i na ogrebotini se raspršuje svjetlo. Svaka ogrebotina raspršit će svjetlo, ali uzajamna interferencija tih raspršenih zraka poništava opaženi intenzitet posvuda, osim za neke određene kuteve.



Slika 7. Raspršenje svjetla na difrakcijskoj rešetci s periodom a

$$DE-BF = n\lambda \quad (10)$$

$$DE = a \cos \alpha_0 \quad (11)$$

$$BF = a \cos \alpha \quad (12)$$

$$a (\cos \alpha_0 - \cos \alpha) = n\lambda \quad (13)$$

Relacija 13 je Von Laueova linearna formula za difrakciju na rešetki. Za dani α_0 kut α ovisi o periodu rešetke, valnoj duljini i cijelom broju n .

Gdje je

λ – valna duljina svjetla

m – cijeli broj, pozitivan ili negativan

a – period rešetke

$a (\cos \alpha_0 - \cos \alpha) = n\lambda$ – uvjet za difrakciju na nizu atoma

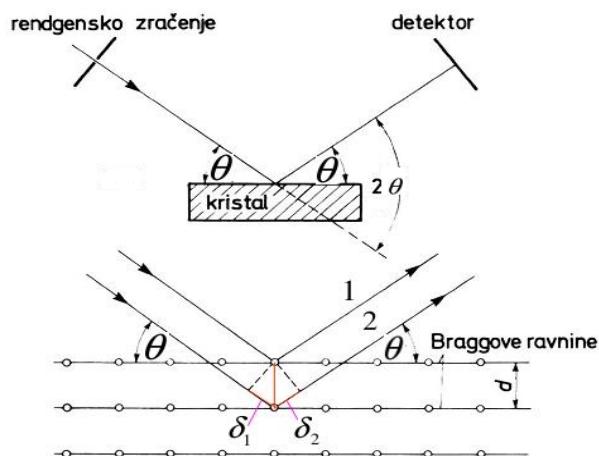
Valna priroda rendgenskih zraka nije mogla biti dokazana na optičkoj rešetki, jer period rešetke i duljina vala mora biti istog reda veličine, a u ovom slučaju to je oko 1 \AA . Von Laue je uočio da je razmak kod optičke rešetke nekoliko puta veći od valne duljine rendgenskog zračenja. Zato je predložio da se kristali iskoriste za difraktiranje rendgenskih zraka, slično kao rešetka za slučaj vidljive svjetlosti, na temelju tri prepostavke:

1. kristali su periodički,
2. rendgenske zrake su valovi
3. valna duljina rendgenskih zraka istog je reda veličine kao duljina periodičnog ponavljanja.

1.3.2. Braggov zakon

1912.g. Bragg je uočio da je difrakcija slična običnoj refleksiji. Izveo je jednadžbu u kojoj se difrakcija tretira kao „reflektiranje“ na ravninama kristalne rešetke. Kasnije su izvedeni Laueovi uvjeti za difrakciju, za koje se može prikazati da su ekvivalentni Braggovom zakonu.[11]

Braggov zakon nam daje uvjet interferencije tj. stvaranja difrakcijske slike.



$$\delta = \delta_1 + \delta_2$$

$$\delta_1 = d \sin \theta$$

Slika 8. Difrakcija kao reflektiranje na mrežnim ravninama kristala

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (14)$$

Gdje je:

θ - kristalografski kut, između upadne zrake i ravnine uzorka

$2d \sin(\theta)$ - razlika u putu između zraka reflektiranih na susjednim ravninama

$\lambda \leq 2d$ - uvjet na valnu duljinu

U izvodu Braggovog zakona, prepostavljeno je da elektronska gustoća leži u ravninama prikazanim na slici. U stvarnim kristalnim sustavima, elektronska gustoća je raspodijeljena posvuda u jediničnoj ćeliji i ne leži u zasebnim ravninama.

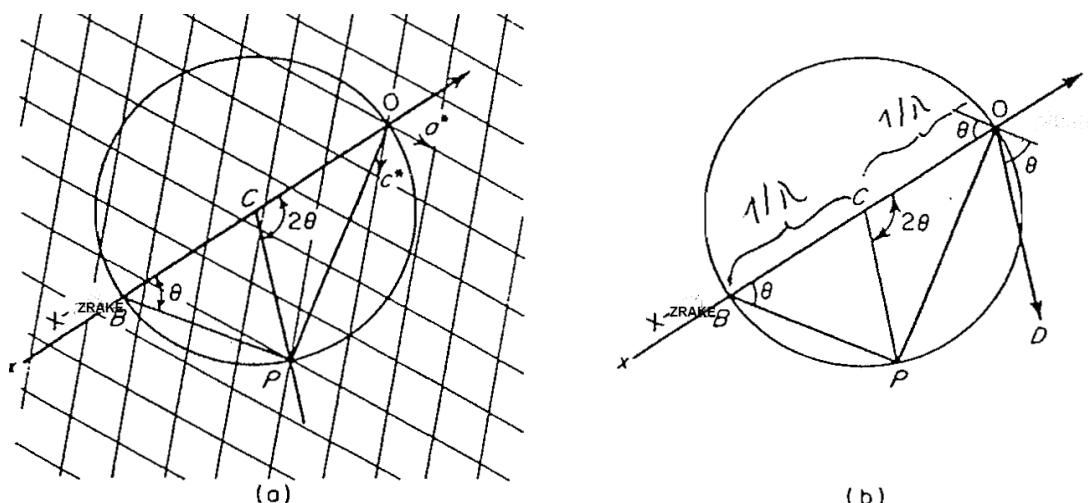
Proces reflektiranja je opisan pomoću upadne i reflektirane zrake. Obje, ove zrake se nalaze pod kutem θ prema nepomičnoj kristalnoj ravnini. Također se ista stvar može promatrati tako da je smjer upadne zrake nepromjenljiv i da dolazi pod kutem θ na ravninu, a da se od te ravnine reflektira tako da upadna i reflektirana zraka čine kut 2θ . Ovaj opis je bliže eksperimentalnim uvjetima, pa se češće koristi. Mnogo je lakše zakretati kristal tako da ravnina u kojoj leže atomi zatvara kut θ u odnosu na upadne rendgenske zrake, nego zakretati glomazni izvor rendgenskih zraka u odnosu na nepomični kristal.

Opisujući difrakciju kao reflektiranje rendgenskih zraka na mrežnim ravninama unutar kristala, Bragg je pokazao da su parametri $\sin\theta$ i d međusobno obrnuto – proporcionalni. Kut θ predstavlja mjeru devijacije difraktiranog snopa prema upadnom snopu, a d predstavlja udaljenost između mrežnih ravnina u kristalu; stoga kut θ je za velike udaljenosti malen (difrakcijska slika zgusnuta), a za male udaljenosti velik (difrakcijska slika proširena).

Budući da je interpretacija difrakcije na kristalu otežan, jer je kut θ obrnuto, a ne direktno proporcionalan sa d , razvijena je ideja recipročne rešetke. Konstrukcija se bazira na veličini $1/d_{hkl} = 1/\lambda \cdot 2\sin\theta$. Svakoj realnoj rešetki se pridružuje njen recipročna rešetka. Recipročna rešetka se definira pomoću normale na sve moguće mrežne ravnine (hkl) u realnoj rešetki. Kao ishodište normala uzima se ishodište realne rešetke. Svaka normala završava na udaljenosti $1/d_{hkl}$ daleko od ishodišta gdje je d_{hkl} razmak između dvije mrežne ravnine iz skupa (hkl). Vrh normale, naziva se čvor recipročne rešetke. Skup tako određenih čvorova, tj. vrhova normala tvori recipročnu rešetku.

1.3.3. Ewaldova sfera

Uvjet da bi rendgenske zrake difraktirale na kristalu, može se izraziti ili pomoću Braggovog zakona ili pomoću Laueovih jednadžbi. Ewald je 1912.g. predložio jednostavnu konstrukciju, koja obuhvaća oba zakona i olakšava opis uvjeta difrakcije.



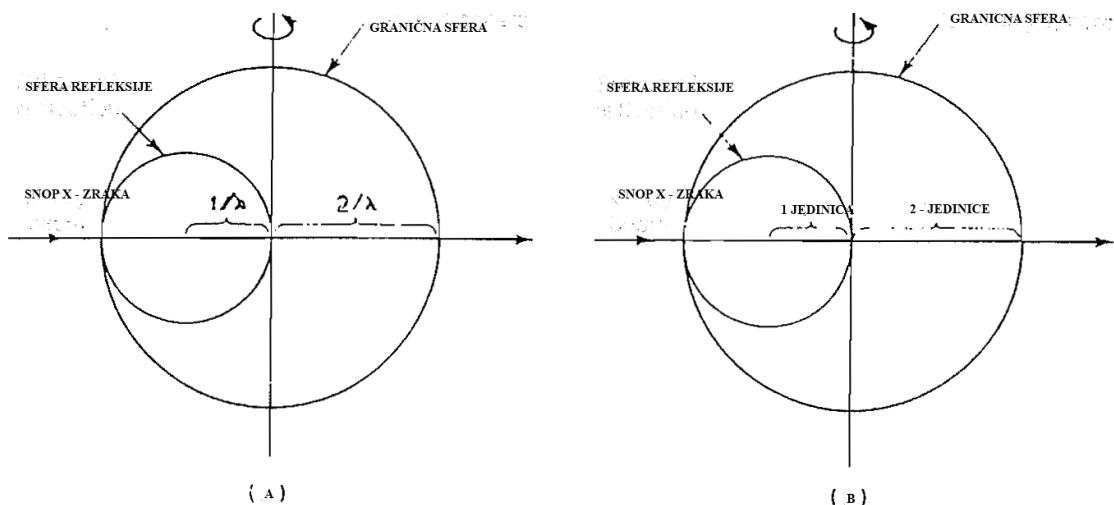
Slika 9. Difrakcija prikazana pomoću recipročne rešetke a) Recipročna rešetka i Ewaldova sfera refleksije; b) BO je smjer upadne zrake, OD je smjer reflektirane zrake

Zamisli se kristal u snopu rendgenskih zraka valne duljine λ i promatra se a^*c^* (dimenzije čelije u recipročnom prostoru) sekcija njegove rešetke. Pretpostavlja se da je kristal orijentiran tako da je snop rendgenskih zraka paralelan s a^*c^* ravninom. Povuče se linija BO u smjeru zrake tako da prolazi kroz ishodište O rešetke. Na pravcu BO odabere se točka C, koja će biti središte kruga radijusa $(2/\lambda)$ (promjer je $2/\lambda$), ali tako da kružnica prolazi kroz točku O. Na slici se vidi da se čvor P recipročne rešetke, nalazi na toj kružnici.

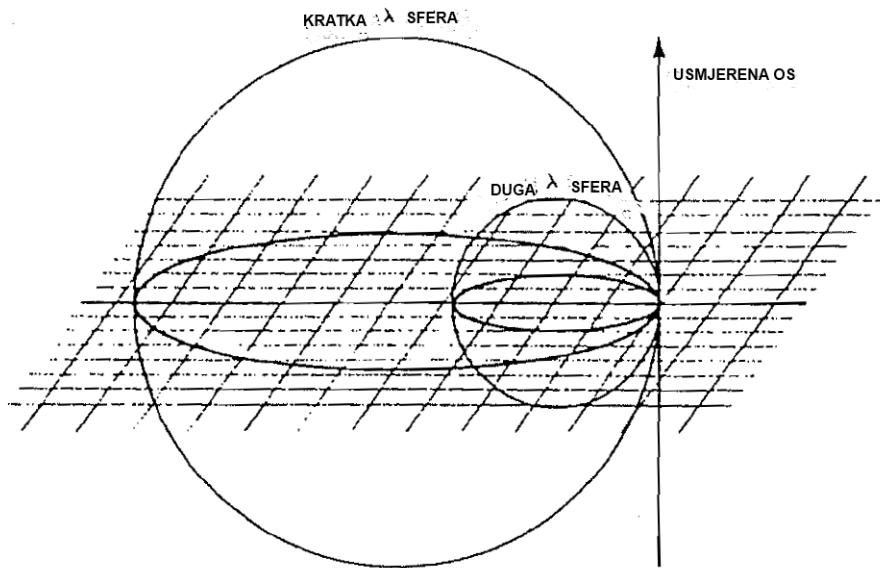
$$\sin \theta = OP/OB = OP / (2/\lambda) = (OP/2) \lambda$$

Budući da je P čvor recipročne rešetke, duljina OP je po definiciji jednaka $1/d_{hkl}$, pa supstitucija daje:

$$\sin \theta = \lambda/2d_{hkl} \quad (15) \quad \text{ili} \quad \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (16)$$



Slika 10. Presjek kroz Ewaldovu sferu refleksije i graničnu sferu za recipročnu rešetku definiranu s $1/d$ (a) i λ/d (b)



Slika 11. Ewaldove sfere refleksije za dvije različite valne duljine. Recipročni prostor je definiran veličinom $1/d_{hkl}$, a polumjer Ewaldove kugle je $1/\lambda$.

Veća sfera refleksije obuhvaća veći broj čvorova recipročne rešetke, a bit će veća ako se koristi rendgensko zračenje manje valne duljine. Najveći mogući broj refleksa N , koji je dostupan mjerenu jednak je:

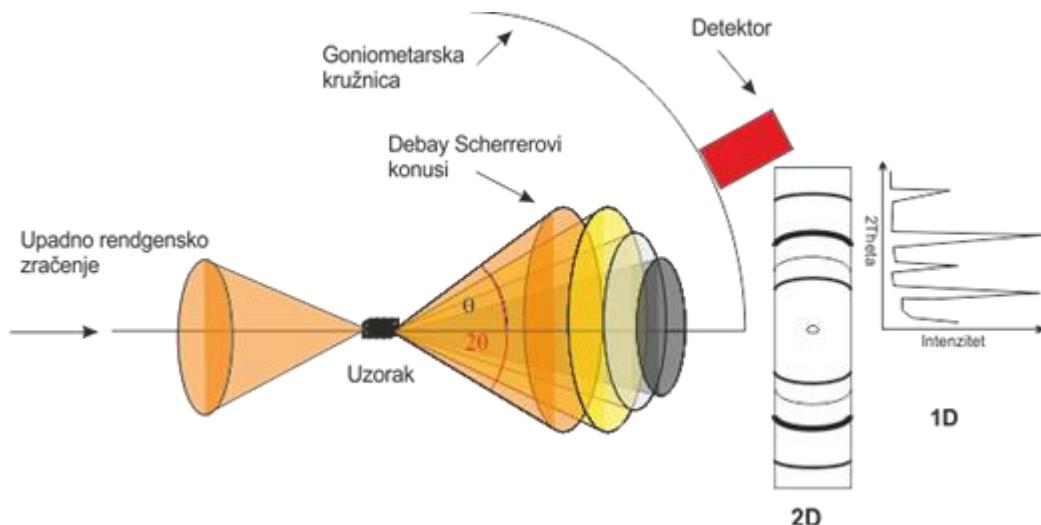
$$N = \text{Volumen granične kugle} / \text{Volumen recipročne čelije}$$

$$N = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2}{\lambda}\right)^3 \frac{1}{V^*} = \frac{33.6}{\lambda^3} \frac{1}{V^*} = \frac{33.6 V}{\lambda^3} \quad (17)$$

1.4. Detekcija rendgenskih zraka

Rendgenske zrake se mogu registrirati uz primjenu različitih vrsta mjerne opreme tzv. detektora koji funkcioniraju na različitim principima kao što su:

- *luminiscentnih materijala, upotrijebljena kod scintilacijskih brojila i fluorescentnih zastora*
- *fotografskog filma,*
- *detektorima koji rade na principu ionizacije plinova,*
- *area detektora i*
- *elektronički fotoosjetljivih ploča (image plates)*



Slika 12. Debye – Scherrerova metoda (detektor se koristi za točno određenu valnu duljinu)

Na slici 12, ilustrativno su prikazane neke mogućnosti detekcije difrakcijske slike kod metode difracije na praškastom uzorku. Kod laboratorijske opreme detektor se uobičajeno nalazi na točno određenoj udaljenosti od uzorka i za vrijeme mjerena kruži po tzv. geometrijskoj kružnici i tu se najčešće koriste jednodimenzijski detektori (1D). Drugi način je korištenje statičkih dvodimenzijskih (2D) detektora koji se nalaze na također točno određenoj udaljenosti u odnosu na uzorak postavljen na poziciju u kojoj detektor pokriva određeno kutno područje difracije.

1.4.1. Elektronički fotoosjetljive ploče (image plates)

Fotoosjetljive ploče (2D) se koriste na isti način na koji se upotrebljavaju i filmovi. Snimanje i očitavanje se izvodi u više koraka, kao i kod filma: eksponacij, procesiranje, te očitavanje i pohranjivanje podataka u memoriju računala.

Razlikuju se u tome što fotoosjetljive ploče imaju i do deset puta veću osjetljivost, a i dinamičko područje im je mnogo šire ($1 - 10^5$), te je i očitavanje brže (svega par minuta). Zbog toga se čitavo područje od slabih do vrlo jakih refleksa može mjeriti na istoj ploči, te se refleksi mogu pouzdano registrirati za vrijeme iste eksponacije. Ove ploče imaju prednost i kod sinkrotronskog zračenja, jer su vrlo osjetljive i na kratke valne duljine, a to omogućava veliku prodornost, pa se apsorpcija može zanemariti i ne mora se vršiti korekcija apsorpcije.

Fotoosjetljive ploče su načinjene tako da se na ravnu plohu nanese tanak sloj anorganskog materijala koji ima centre boje. Fotoni rendgenskih zraka pobude elektrone u takvom materijalu na više energijske razine. Dio te energije se emitira u

obliku običnog fluorescentnog svjetla u vidljivom području. Također, znatan dio te energije u materijalu zadrže elektroni uhvaćeni u centre boja.

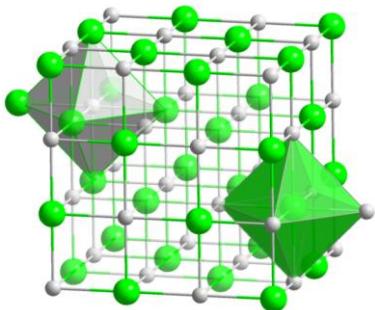
Loša strana fotoosjetljivih ploča je da se ta zadržana količina energije rasipa u prvim minutama, prilično brzo, ali onda se uspori, pa se u roku od nekoliko stotina sati, spremljena energija smanji na 50% početne količine.

Očitavanje ove ploče se temelji na tome da se pohranjena energija brzo oslobađa ako se ploča osvjetli (skenira se crvenim laserom, pa se emitira plavo svjetlo). Crveno svjetlo se filtrira, a plavo mjeri fotomultiplikatorom. Uz određenu pažnju i korekciju, plavo svjetlo je proporcionalno broju fotona koji su pali na posebno odabrano mjesto na ploči.

Položajna osjetljivost ploče, da se istovremeno može snimiti mnoštvo refleksa temelji se na činjenici da na ploči postoje centri osjetljivosti, koji se nazivaju pikseli. Ovdje uočavamo analogiju sa filmom, međutim kod ploča su promjene koje se zbivaju u pikselima samo fizikalne prirode.

1.5. Baze podataka

Brižljivo prikupljeni i analizirani podatci kao rezultat istraživanja na različitim sustavima i materijalima objavljaju se u različitim specijaliziranim časopisima ali i u kristalografskim bazama podataka. Baze kristalografskih podataka vrlo su korisne i relativno jednostavne za pretraživanje, a neke su čak i besplatno dostupne. Jedna od najčešće korištenih komercijalnih baza podataka je ICDD baza podataka (International Centre for Diffraction Data) koju koristimo za analizu difrakcijskih slika. Podatci unutar ove bez su pohranjeni u obliku PDF kartica koje sadrže sve relevantne podatke za određenu strukturu spojeva. Na primjeru NaCl, strukturno uređenje NaCl je prikazano na slici 13 (kombinacija poliedarskog i žičanog modela) dok su osnovni kristalografski podatci prikazani na slici 14 kao PDF (*eng.* Powder diffraction file) kartica koja se uobičajeno označava PDF# 05-628 (05-628 je oznaka koja se odnosi na NaCl). [12]



Slika 13. Model strukture NaCl, koji kristalizira u kubičnoj kristalnoj rešetci tipa fcc u prostornoj grupi Fm3m. Zelene kuglice predstavljaju atome klora dok sive kuglice predstavljaju atome Na

①	5-628	②	3.26	③	Na Cl	④	↓
d	2.82	1.99	1.63		Sodium Chloride	(Halite)	★
$\frac{I}{I_0}$	100	55	15	13			
Rad. CuK α , $\lambda = 1.5405$	Filter Ni	Dia.					
Cut off	$\frac{I}{I_0}$	Diffractometer	$\frac{I}{I_0}$ cor.				
Ref. Swanson and Fuyat, NBS Circular 539, Vol. 2, 41							
(1953)							
Sys. Cubic	S.G. Fm3m (225)						
$a_0 = 5.6402$	b_0	c_0	A	C			
α	β	γ	Z = 4	Dx = 2.164			
Ref. Ibid.							
$e\alpha$	$n\omega\beta$	$e\gamma$	Si	gn			
2ν	D	mp	Color	Colorless			
Ref. Ibid							
An ACS reagent grade sample recrystallized twice from hydrochloric acid.							
X-ray pattern at 26°C							
Merck Index, 8th Ed., p. 956							
Halite-galena-periclase group.							
					d A	$\frac{I}{I_0}$	hkl
					3.258	13	111
					2.821	100	200
					1.994	55	220
					1.701	2	311
					1.628	15	222
					1.410	6	400
					1.294	1	331
					1.261	11	420
					1.1515	7	422
					1.0855	1	511
					0.9969	2	440
					0.9533	1	531
					0.9401	3	600
					0.8917	4	620
					0.8601	1	533
					0.8503	3	622
					0.8141	2	444

Slika 14. PDF kartica za NaCl, brojčane vrijednosti na kartici odnose se na: 1) Broj dokumenta (file number), 2) tri najjače linije, 3) najniži kut linije, 4) kemijska formula i ime, 5) podatci o korištenoj difrakcijskoj metodi, 6) kristalografski podatci, 7) optički i drugi podatci, 8) podatci o uzorku i 9) podatci na difrakcijskoj slici

PDF kartice koriste se u analizi i identifikaciji spojeva prisutnih u eksperimentalno dobivenim difrakcijskim slikama. Na tržištu dostupni programi koji mogu pretraživati baze podataka te uspoređivati eksperimentalno dobivene vrijednosti pozicija difrakcijskih maksimuma sa vrijednostima u bazama podataka kao i omjere intenziteta su uglavnom komercijalni programi. Unatoč brojnim mogućnostima ovakvih programske podrške presudnu ulogu u analizi podataka ima obrada i priprema eksperimentalno dobivenih podataka (kalibracija podataka) koju je nužno sprovesti prije

same analize. Pod pripravom eksperimentalnih podataka podrazumijevaju se osnovne korekcije i to:

- uklanjanje svih šumova i signala koji ne pripadaju uzorku, a prisutni su u difrakcijskoj slici (npr. signal od nosača uzorka),
- korekcija primarnog snopa na apsolutni intenzitet,
- korekcija na geometrijske nedostatke eksperimentalnog postava.

U ovom radu je prikazano korištenje LaB₆ kao kalibracijskog standarda metodom vanjskog standarda, a pomoću kojeg se provode korekcije na geometrijske nedostatke eksperimentalnih postava. Rezultat navedene kalibracije je postavljanje eksperimentalno dobivenih pozicija difrakcijskih maksimuma na teorijske vrijednosti.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1 WAXS eksperiment

U ovom radu korišteni su podaci prikupljeni u okviru projekta br. 20115315, provedenom na Sinhrotronu Trieste. Eksperimentalni postav koji je korišten na Austrijskoj SAXS liniji je prikazan na slici 15. Eksperimentalni postav je bio pripravljen za simultano snimanje SAXS (eng. Small angle X-Ray Scattering) i WAXS signala u isto vrijeme. Budući da se eksperimentalna postavka nužno mora i kalibrirati u ovom radu će biti prikazan postupak, kojim se podaci koji su prikupljeni na WAXS detektoru (eksperimentalne vrijednosti) korigiraju da budu što je moguće bliskije teorijskim vrijednostima.

Za kalibraciju WAXS signala korišten je standardni uzorak lantanovog heksaborida (LaB_6) u obliku praha.



Slika 15. Eksperimentalni postav za prikupljanje SAXS i WAXS signala na Austrijskoj SAXS liniji na Sinhrotronu Trieste.

Kao što je na slici prikazano na poziciji za prikupljanje SAXS signala korišten je detektor Mar300 Image Plate (MarResearch) dvodimenzijski detektor s kružnim aktivnom površinom od 300 mm u promjeru što je ujedno i najveće aktivno područje detektora dostupno na SAXS liniji, s prostornom rezolucijom (veličina piksela) od 150 μm . Ovaj detektor ima dva načina rada (180mm ili 300mm), ovisno o željenom aktivnom području, koje rezultiraju slika veličine 1200x1200 odnosno 2000x2000 piksela. Dok je na poziciji za WAXS signal postavljen dvodimenzijski detektor Pilatus 100k, koji radi na principu brojača pojedinačnih fotona koji dospiju na detektor na osnovu

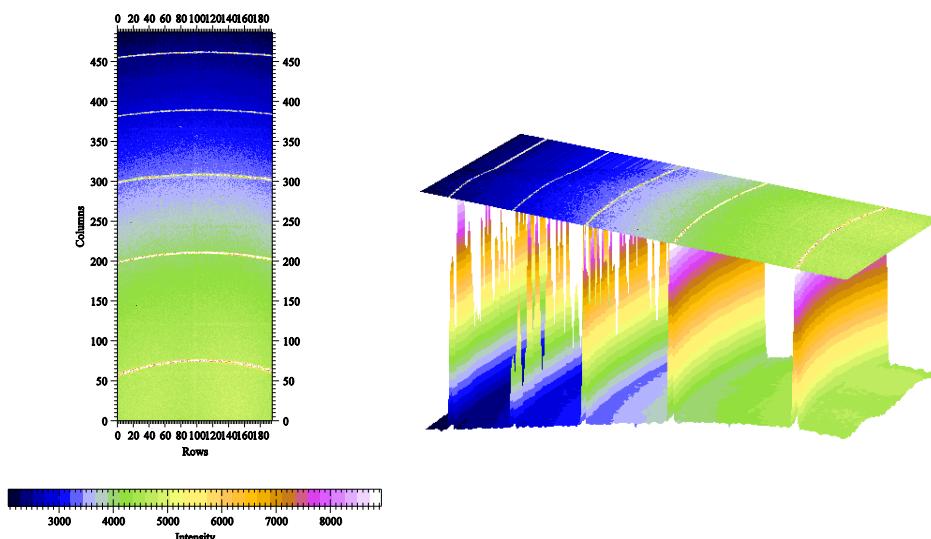
CMOS hibrid piksel tehnologije: X-zrake se direktno transformirane u električni naboј i obrađene su u CMOS. Novi dizajn detektora nema prisutnih šumova od tzv. dark currenta, i odlikuje ga visoko dinamičko područje rada do 1×10^6 (counts), očitavanje slike manje od 3 ms te broj slika je preko 200/sekundi.

Energija korištena u eksperimentalnom radu je 8 keV što odgovara valnoj duljini od Cu K α zračenja (1.5418 Å).

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Obrada eksperimentalno dobivenih podataka na WAXS detektoru

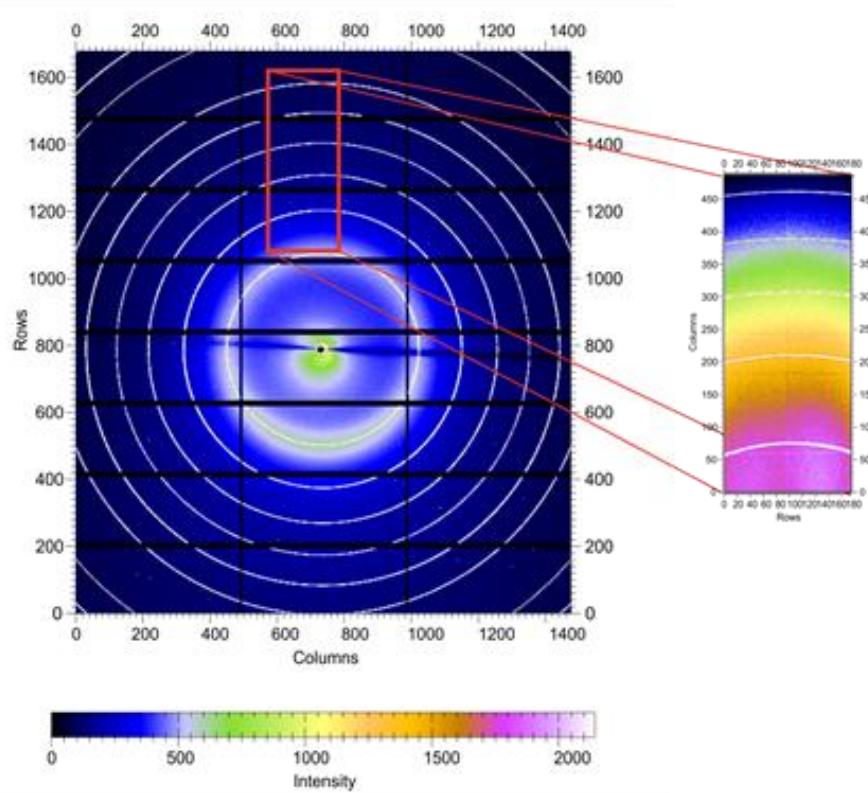
Podatci prikupljeni na WAXS detektoru prikazani su na slici 16, i to kao ovisnost svakog pojedinog intenziteta o kanalima na detektoru. Detektor posjeduje 486 (vertikalnih kanala) \times 186 (horizontalnih kanala). Velika prednost korištenja dvodimenzijski detektora je površina koja je izložena zračenju prilikom prikupljanja podataka, što uvelike doprinosi boljoj statističkoj distribuciji prikupljenih podataka, a time i vjerodostojnjim vrijednostima intenziteta i njihovim relativnim omjerima.



Slika 16. Difrakcijska slika polikristalnog uzorka (praha) na dvodimenzijskom detektoru Pilatus 100k

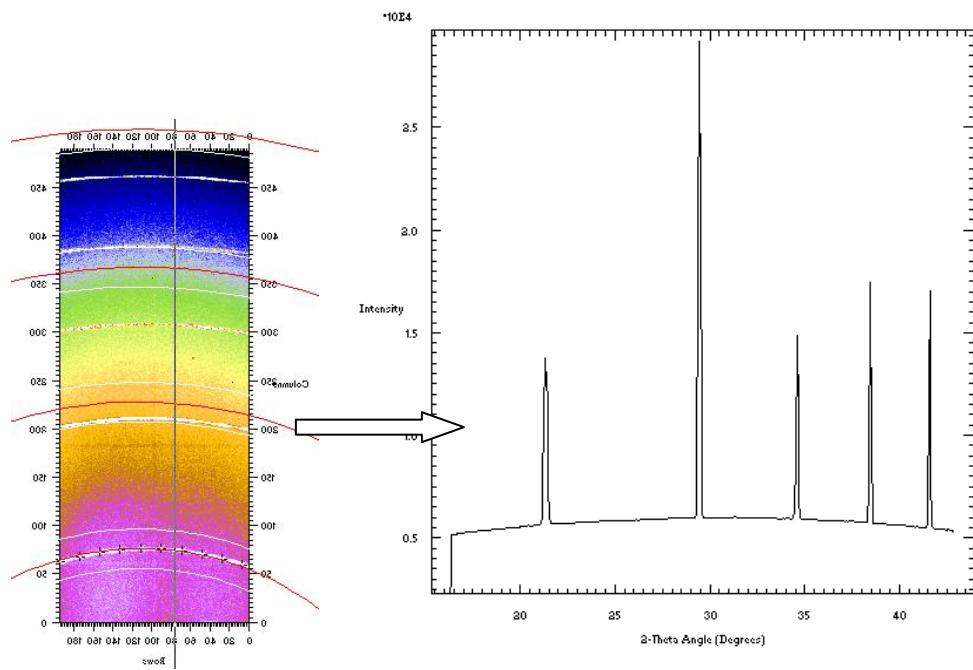
Na slikama 16-18, prikazane su difrakcijske slike standardnog uzorka LaB_6 gdje je svako pojedini intenzitet prikazan relativno u odnosu na tzv. kanale (aktivna mjesta detektora). Uporaba kalibracijskih standarda ovdje ima vrlo važnu ulogu. Budući da su pozicije na kojima se pojavljuju difrakcijski maksimumi poznati i stalni u standardnim uzorcima njihovim korištenjem omogućava se kalibracija eksperimentalne postavke odnosno određuje se pozicija detektora, kutu nagiba detektora (vertikalni kut) u odnosu na primarni snop kao i njegovo horizontalno nagnutosti u odnosu na primarni snop (lateralni kut) te se vrijednost na kojem se nalaze difrakcijski maksimumi standarda preračunavaju u vrijednosti difrakcijskog kuta 2Θ . Za razliku o klasičnih laboratorijskih XRD uređaja kao i optimiziranih XRD linija na Sinhrotronu na SAXS liniji (gdje je primarni signal SAXS signal) WAXS je ograničen na manje kutno

područje (2Theta). Upravo navedena razlika je prikazana na slici 17, gdje je na difrakcijskoj slici (LaB_6) dobivenoj na XRD Sinhrotronskoj liniji prikazan i dio koji se odnosi na WAXS signal označen pravokutnikom crvene boje. Vidljivo je da WAXS signal pokriva samo jedan dio ukupne difrakcijske slike. U eksperimentima njegova pozicija se podešava na ona područja u kojima se nalaze karakteristični difrakcijski maksimumi ispitivanog sustava.



Slika 17. Difrakcijska slika polikristalnog uzorka LaB_6 dobivena na detektoru Pilatus2M korištenom na XRD liniji (crveni pravokutnik označava dio koji se odnosi na WAXS signal dobiven na SAXS liniji)

Za provedbu kalibracije WAXS difrakcijskih podataka najčešće korišteni program u tu svrhu je FIT2D. Nakon očitanja snimke standardnog uzorka i odabiru kalibracijskog standarda unutar programa FIT2D u postupku kalibracije nužno je odrediti prvenstveno poziciju primarnog snopa (odnosno poziciju gdje se nalazi apsorber primarnog zračenja (tzv. beam-stop)), a kasnije u postupku kalibracije se određuje pozicija samog detektora na temelju parametara pozicije difrakcijskih maksimuma standarda (teorijskih vrijednosti).



Slika 18. Difrakcijska slika polikristalnog uzorka LaB_6 (praha) transformirana iz a) dvodimenzionske slike u b) jednodimenzionsku sliku

Rezultati kalibracije dobiveni korištenjem FIT2D su sljedeći:

$$\begin{aligned} \text{Pozicija apsorbera direktnog snopa (beam stop)} & \quad X=105.0921 \text{ (pixels)} \\ & \quad Y -245.8591 \text{ (pixels)} \end{aligned}$$

$$\text{Utočnjena udaljenost uzorak detektor} = 143.140 \text{ mm}$$

$$\text{Korištena valna duljina} = 1.54180 \text{ \AA}$$

$$\text{Energija zračenja (keV)} = 8.04159$$

$$\text{Nagnutost prema direktnom snopu} = 36.45100^\circ$$

$$\text{Utočnjeno odstupanje kuta} = -7.220987^\circ$$

Neovisno o točno određenoj poziciji detektora uvijek zaostaje dio izvjesnog odstupanja detektora od idealne krivulje difrakcije (koja je kružnica) što je posljedica ograničenja geometrije detektora (ravna površina). Primjenom programske podrške na difrakcijske snimke standardnog uzorka u postupku kalibracije i nakon najboljeg slaganja eksperimentalnih podataka sa teorijskim uvijek zaostaje određeni pomak u odnosu na teorijske podatke pa je potrebno izvršiti dodatno korekciju difrakcijskih maksimuma u odnosu na teorijske. U tu svrhu koriste se osim programa FIT2D koriste i drugi programski paketi koji omogućavaju i dodatnu obradu difrakcijskih slika. Međutim sam dodatni postupak korekcije može se sprovesti čak i u MS-Excelu. U tom slučaju je nužno kreirati 1D snimke. Kreiranje 1D snimki najlakše je sprovesti u FIT2D

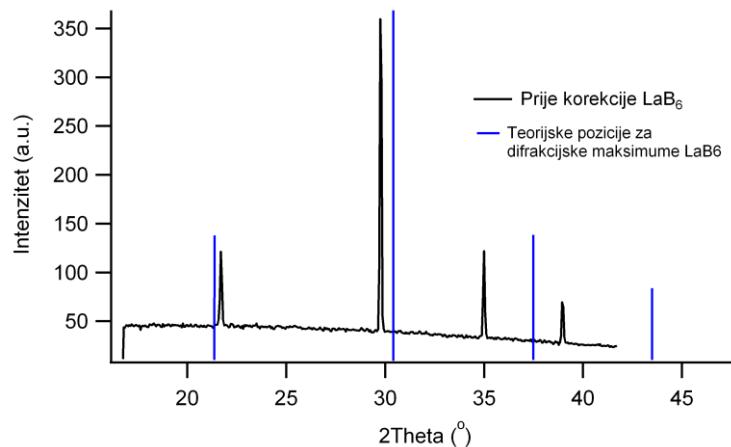
gdje se nakon sprovedene kalibracije i uporabe dobivenih parametara sprovede kružna integracija 2D snimka s centrom snimke u poziciji gdje se nalazi beam-stop. Rezultat ovakve konverzije je prikazan na slici 18.

Da bi se sprovedla kalibracija WAXS signala primjenom programskega paketa FIT2D kao i dodatna korekcija pozicije difrakcijskih maksimuma nužno je znati kristalografske podatke za korišteni standard, (Tablica 2.).

Tablica 2. Kristalografska kartica za spoj LaB₆ pod rednim brojem PDF#34-427

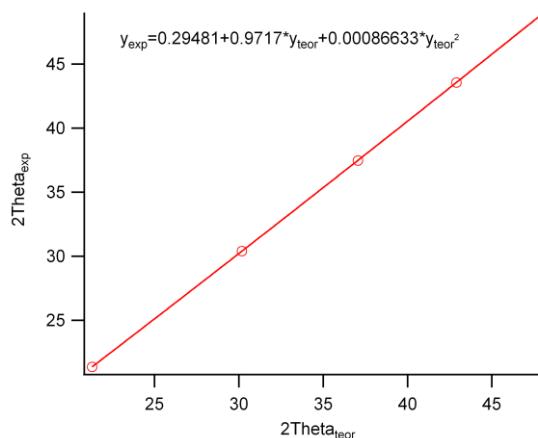
34-427 JCPDS-ICDD Copyright (c) 2000 Radiation: 1.54180 Quality: *		2-theta	Int.	h k l
LaB				
6				
		21.371	54	1 0 0
Boron Lanthanum		30.411	100	1 1 0
		37.475	41	1 1 1
		43.552	22	2 0 0
		49.010	46	2 1 0
-----	-----	-----	-----	-----
Rad: CuKα1 Lambda: 1.540598 Filter: Mono. d-sp: Diff.				
Cutoff: 22.1 Int: Diffractometer I/Icor:		54.040	24	2 1 1
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 20 62 (1984); von Stackelburg, M., Neumann,		63.273	8	2 2 0
Z. Phys. Chem. (Leipzig), B19 314 (1932)		67.626	23	3 0 0
		71.819	16	3 1 0
-----	-----	-----	-----	-----
Sys: Cubic S.G.: Pm-3m (221)		75.918	10	3 1 1
a: 4.15690(5) b: c: A: C:				
A: B: C: Z: 1 mp:		79.945	2	2 2 2
Ref: Ibid.		83.928	6	3 2 0
		87.876	13	3 2 1
Dx: 4.711 Dm: SS/FOM: F(24)=190.5(.0052,24)		95.761	2	4 0 0
-----	-----	-----	-----	-----
ea: nxB: ey: Sign: 2V:		99.748	8	4 1 0
Ref:				
		103.774	7	4 1 1
Color: Violet-black		107.882	3	3 3 1
The sample was obtained from Koch-Light Laboratories, Colnbrook Bucks, England,		112.068	4	4 2 0
UK, and donated by Gobel, H., Munich, Germany. CAS no.: 12008-21-8. The		116.391	9	4 2 1
structure was determined by von Stackelburg and Neumann (1932). \B6 Ca\ type.		120.893	3	3 3 2
Fluorophlogopite, silver used as internal standards. PSC: cp7. To replace				
00-006-0401. Mwt: 203.77. Volume[CD]: 71.83.		130.610	3	4 2 2
		136.014	3	5 0 0
		142.049	10	5 1 0
		148.998	6	5 1 1

Na slici 19. je prikazana usporedba difrakcijske slike LaB₆ kao standardnog uzorka nakon sprovedene kalibracije u programskom paketu FIT2D u odnosu na teoretske vrijednosti pozicija difrakcijskih maksimuma.



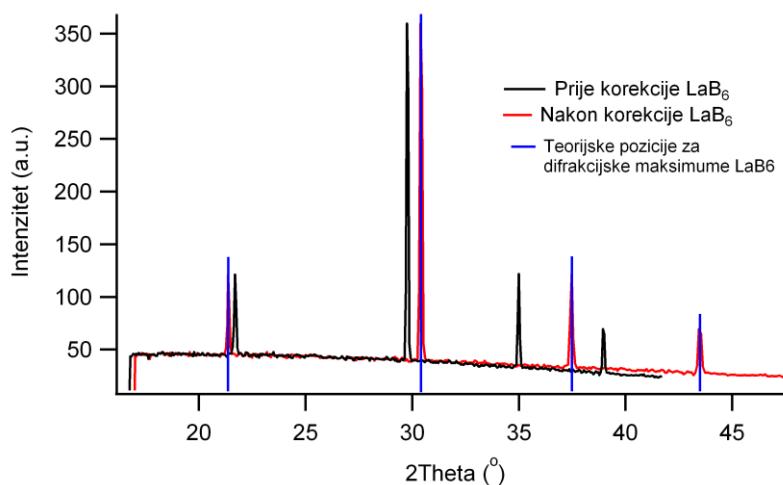
Slika 19. Usporedba pozicije eksperimentalno dobivenih difrakcijskih maksimuma WAXS signala u odnosu na teoretske pozicije za spoj LaB₆

Iz prikazanog je vidljivo odstupanje između teorijskih i eksperimentalnih vrijednosti pozicije difrakcijski maksimuma. Ovo uočeno odstupanje podataka nužno je svesti na najmanju moguću mjeru. Dodatna korekcija pozicije difrakcijskih maksimuma sprovodi se na način da se odredi funkcionalna ovisnost (slika 20) između pozicije eksperimentalno dobivenih difrakcijskih maksimuma ($2\text{Theta}_{\text{exp}}$) i teoretskih pozicija difrakcijskih maksimuma ($2\text{Theta}_{\text{teor}}$).



Slika 20. Ovisnost pozicije eksperimentalno dobivenih difrakcijskih maksimuma ($2\text{Theta}_{\text{exp}}$) o teoretskim pozicijama difrakcijskih maksimuma ($2\text{Theta}_{\text{teor}}$)

Nakon utvrđivanja funkcionalne ovisnosti eksperimentalnih podataka o teorijskim vrijednostima omogućena je korekcija eksperimentalnih podataka. Rezultat korekcije je prikazan na slici 21, gdje je vidljivo gotovo idealno preklapanje eksperimentalnih podataka sa teorijskim vrijednostima.



Slika 21. Difrakcijska slika LaB_6 prije i nakon sprovedene korekcije

4. ZAKLJUČAK

Primjena standarda u različitim instrumentalnim metodama i tehnikama je nužna ne samo radi kalibracije i korekcije nego i radi provjere ispravnosti rada instrumenta kao i provjere pogodnosti primjene odgovarajuće metode na ispitivani sustav. LaB₆ je vrlo dobro kristaliničan materijal koji u kutnom području 2Theta od 17-45° pokazuje četiri difrakcijska maksimuma, što je sasvim dosta za kalibraciju detektora i korekciju pozicije difrakcijskih maksimuma. Međutim u slučaju da detektor pokriva područje ispod 30°, gdje LaB₆ ima samo jedan difrakcijski maksimum kalibracija samo sa ovim standardom nije moguća. U ovom slučaju potrebno je imati na raspolaganju standard koji u navedenom području pokazuje difrakcijske maksimume distribuirane po cijelom području 2Theta koje detektor pokriva.

5. LITERATURA

1. Popović Stanko, *Otkriće rendgenskih zraka, njihova svojstva i primjene*, 1996.
2. Vicković Ivan, *Difrakcijske metode određivanja kristalnih struktura*, Zagreb 1996.
3. http://bs.wikipedia.org/wiki/Kristalna_struktura
4. <http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=Bravaisova+rešetka>
5. <http://web.math.pmf.unizg.hr/~bruckler/pdf/kristalisimetrije5.pdf>
6. http://bs.wikipedia.org/wiki/Rendgensko_zračenje
7. [http://www.physics.mefos.hr/programi/Osijek/zastita08/skripte/5\[1\]rdg_medicina.PDF](http://www.physics.mefos.hr/programi/Osijek/zastita08/skripte/5[1]rdg_medicina.PDF)
8. http://eskola.chem.pmf.hr/udzbenik/spektri/spektri_03.php3
9. http://phy.grf.unizg.hr/media/download_gallery/4_Comptonov%20efekt%20predavanje.pdf
10. Kaitner Branko, *Difrakcija rendgenskih zraka na monokristalu*, Zagreb, 1983.
11. <http://kemija.blog.hr/2010/05/1627557287/braggov-zakon.html>
12. M. Birkholz, Knjiga: Thin Film Analysis by X-Ray Scattering, poglavlje: 1Principles of X-ray Diffraction, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.