



Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno-matematički fakultet
Departman za fiziku



Aleksandra Gavrilović

Upotreba kristalografskih programa u analizi podataka iz difraktograma praha

» Diplomski rad «

Novi Sad, 2007.

*Zaista bi bilo malo reći samo hvala mojim dragim roditeljima koji su
bili uz mene sve ove godine, pružali mi podršku i strpljivo čekali...
Mojoj mentorki prof dr Agneš Kapor koja mi je nebrojeno puta izašla u
susret,
davala mi savete, bodrila me, uvek nasmejana i spremna za saradnju.
Mojim iskrenim prijateljima koji mi znače toliko mnogo,
za sve one divne trenutke koje smo proveli zajedno i
kad je bilo zaista teško i kad je bilo veoma lepo.
I svim ostalim ljudima koji me znaju i koji me vole...
Zaista bi bilo malo, ali ipak iskreno hvala vam!*

Aleksandra Gavrilović

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Teorijski deo	3
3. Cilj rada	17
4. Eksperimentalni deo	18
5. Rezultati i diskusija	37
6. Izvod	38
7. Abstrakt	39
8. Literatura.....	40
Biografija	41

1. Uvod

Poznato je da se čvrsta supstanca može javiti u četiri različite forme:

- u formi monokristala, skoro idealno hemijski čistog ili sa prisustvom nečistoća koje dovode do stvaranja defekata
- u formi polikristala koji je sačinjen od veoma velikog broja različito orijentisanih kristalića jedne ili više kristalnih faza
- kao tanki film
- kao amorfna supstanca tzv. staklo

U zavisnosti od tipa uzorka koji koristimo, tj. od finalne informacije koju želimo da dobijemo, razlikujemo veoma širok spektar eksperimentalnih metoda.

Ukoliko se radi o monokristalima, moguće je odrediti kristalnu i molekulsku strukturu supstance. To bi značilo da možemo odrediti tačne koordinate svih atoma u elementarnoj ćeliji kristala kao i međuatomska rastojanja i uglove među njima.

Metode difrakcije koje koriste uzorke u formi polikristala najčešće se koriste za identifikaciju kristalnog materijala. Rendgenska difrakcija daje odgovor na pitanje koja je kristalna faza ili koje su kristalne faze prisutne u polikristalnom uzorku. Svaka kristalna supstanca daje karakterističnu difrakcionu sliku na osnovu koje je u principu moguća njena identifikacija.

Tokom decenija ispitivanja različitih kristalnih formi iskustvo je pokazalo da je određivanje molekulske strukture supstance iz monokristala važna ali ne i jedina metoda koja se koristi u ispitivanju materijala. Nedovoljno kvalitetni uzorci monokristala kao i nemogućnost da se pojedini uzorci sintetišu sem u formi polikristala su razlog zašto se u poslednje vreme intenzivno razvijaju računarski programi za obradu podataka iz difrakcije X-zraka na praškastom uzorku.

Metode difrakcije koje koriste uzorke u formi polikristala ili kristalnog praha imaju prednost u odnosu na metode koje koriste monokristalne uzorke, usled činjenice da se u toj formi u svakom slučaju kristali mogu uspešno preparirati. Čak se i problem sa uzorcima koji bi bili isključivo u formi monokristala, lako prevaziđa jednostavnim mrvljenjem.

Razvijanje metoda dobijanja visokokvalitetnih rezultata iz polikristalnih uzoraka pomoću rendgenske difrakcije, jednostavno se samo po sebi nametnulo.

Danas, u vreme visokoautomatizovanog prikupljanja i obrade eksperimentalnih podataka nije dovoljno samo veliko znanje iz kristalografije, već je nužno i poznavanje kompjuterskih programa za obradu izmerenih intenziteta difraktovanih zraka.

Ideja vodilja našeg istraživanja bila je dobijanje kvalitetnih rezultata obradom podataka iz uzorka kristalnog praha. U tu svrhu koristili smo nekoliko kristalografskih programa: **pcw23** (služi za modeliranje teorijskog difraktograma praha iz podataka za rešenu strukturu monokristala, kao i za vizuelni prikaz elementarne ćelije konkretnog jedinjenja), **Mercury** (vizualizacija molekula kao i elementarne ćelije datog jedinjenja, kalkulacija dužine veze i uglova između pojedinih atoma i mogućnost formiranja teorijskog difraktograma praha iz *PDF* podataka), **WinXPow** (kvalitativna analiza tj. utvrđivanje koje su sve faze prisutne u uzorku), **FindIt** (pronalaženje odgovarajućeg *CIF* fajla za svaku fazu pojedinačno u cilju kvantitativne analize kao i formiranja teorijskog difraktograma praha) i konačno **Maud** (kao primer programa koji se često primenjuje za kvantitativnu analizu snimljenog difraktograma praha) [15].

Obzirom da smo imali na raspolaganju rešenu strukturu jedinjenja *natrijum hidrogen maleata tri hidrata* iz monokristalnog uzorka, pokušali smo da na osnovu snimljenog difraktograma iz uzorka kristalnog praha dobijenog u procesu sinteze istog monokristala, izvršimo identifikaciju datog jedinjenja. Drugim rečima, pokušali smo da na osnovu difraktograma praha potvrdimo da se radi o istom jedinjenju čija struktura je unapred bila poznata, odnosno da odredimo kvalitativni sastav kristalnog praha dobijenog u procesu hemijske sinteze.

2. Teorijski deo

2.1. Priroda i dobijanje rendgenskog zračenja

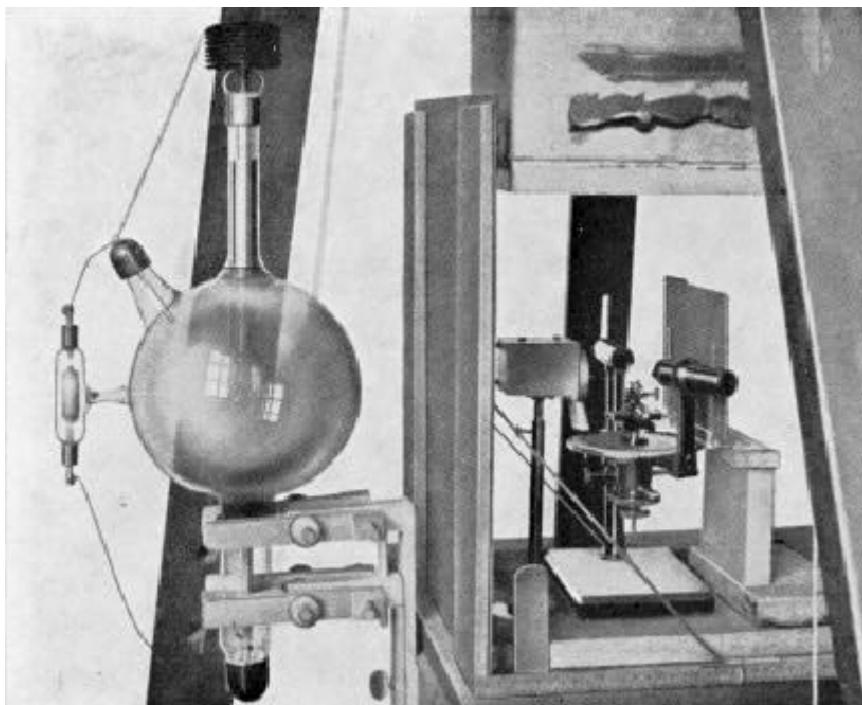
V. K. Rendgen (Röntgen) je 1895. godine, pri eksperimentima za dobijanje katodnih zraka u zatopljenoj vakuumiranoj cevi uvijenoj u crnu hartiju slučajno otkrio X-zračenje. Snop elektrona udarao je u staklo cevi i proizvodio slabe zrake, što je izazvalo neke fluorescentne materijale da svetle u mraku. Rendgen je pravilno predpostavio da je nastala nova vrsta zračenja. Sam Rendgen im je dao naziv X-zraci zbog mnogih nepoznаница u vezi sa tim zračenjem, međutim često se u čast Rendgена nazivaju još i rendgenski zraci. Njegovi pokušaji da izmeri talasnu dužinu ovih zraka bili su bezuspešni, a baš taj problem je i doveo do otkrića difrakcije rendgenskog zračenja u kristalima [5].

Početkom XX veka na Institutu za teorijsku fiziku Minhenskog univerziteta, zajedno su radili mnogi čuvani fizičari: Zomerfeld (Sommerfeld), Rendgen (Röntgen), Vin (Wien), Evald (Ewald), Plank (Planck) i drugi. Godine 1909. tamo je došao i tridesetogodišnji Maks Laue (Max von Laue), već poznat istraživač sa osećajem za optičke pojave. Jedan od najbližih saradnika bio mu je Evald koji je u to vreme radio na teorijskim istraživanjima vezanim za predpostavku o zadržavanju elektromagnetnih talasa u prostornoj rešetki. Pod uticajem svojih kolega Laue se spontano usmerio na ovaj problem, imajući u vidu da su Vin i Zomerfeld ukazivali da su X-zraci, elektromagnetne prirode sa talasnom dužinom reda veličine 10^{-10} m. Već tada su Zonke (Sohncke), a potom i Fjodorov (Фёдоров) i Šenflis (Schonflies), matematičkim putem ukazali na teoriju mogućih prostornih grupa kristalnih sistema, polazeći od uređenog rasporeda atoma u takvим materijalima.

Po analogiji sa drugim predpostavljenim atomskim rastojanjima u čvrstim i tečnim telima, smatralo se da konstante rešetke treba da su reda veličine 10^{-10} m. Polazeći od činjenice da vidljiva svetlost difraktuje na optičkoj rešetki reda veličine talasne dužine tog elektromagnetnog zračenja, Laue je zaključio da bi na uređenoj kristalnoj rešetki trebalo očekivati pozitivnu interferenciju rendgenskih zraka. Bilo je to februara meseca 1912. godine.

Fridrik (Friedrich) i Kniping (Knipping) su odmah pokazali spremnost da eksperimentalno razviju ovu ideju. Kao kristal je poslužio *bakar sulfat* proizvoljne

orientacije koji je stavljen na put X-zracima, a iza se nalazila fotografска ploča. Na njoj su se pored upadljivog traga direktnog snopa pojavile i pravilne tačke jasno skrenute sa pravolinijske putanje. Bio je to pionirski eksperiment interferencije elektromagnetskog zračenja na kristalnoj rešetki za koji je Laue 1914. godine dobio i Nobelovu nagradu [3].



Slika 1. Fridrihova i Knipingova aparatura [6]

Rendgenski zraci nastaju kada se termalni elektroni, koji se kreću velikom brzinom sa užarene katode, naglo zaustave na metalnoj anodi rendgenske cevi, koja tada postaje izvor X-zraka. Katoda je obično takvog oblika (konkavna) da se katodni zraci fokusiraju na antikatodu. Rendgenski zraci sa antikatode prostiru se na sve strane. Manje od 1% kinetičke energije elektrona se transformiše u rendgenske zrake, a ostalo se pretvara u toplotu. Iz tog razloga antikatoda se obično mora hladiti.

Rendgenski zraci su elektromagnetne i talasne prirode kao i svetlost i leže u elektromagnetnom delu spektra između ultraljubičastog i γ -zračenja. Opseg talasnih dužina je približno od 0.1-100 Å ($1\text{\AA} = 0.1\text{nm} = 10^{-10}\text{ m}$). X-zraci ne skreću u električnom i magnetnom polju, što direktno ukazuje na to da nisu nanelektrisane

čestice. Barkla je 1906. godine pokazao da su X-zraci transverzalno polarizovani kao i svetlost.

Na svom putu od katode do anode elektroni se ubrzavaju u električnom polju, te tako ubrzani bombarduju površinu anode sudarajući se sa atomima anode. Kinetička energija jednog elektrona koji bombarduje površinu anode je data izrazom

$$E = eV_a$$

gde je

- V_a – napon između elektroda u cevi pomoću kojeg se ubrzavaju elektroni
- e – nanelektrisanje elektrona i iznosi približno $1.602 \cdot 10^{-19}$ C

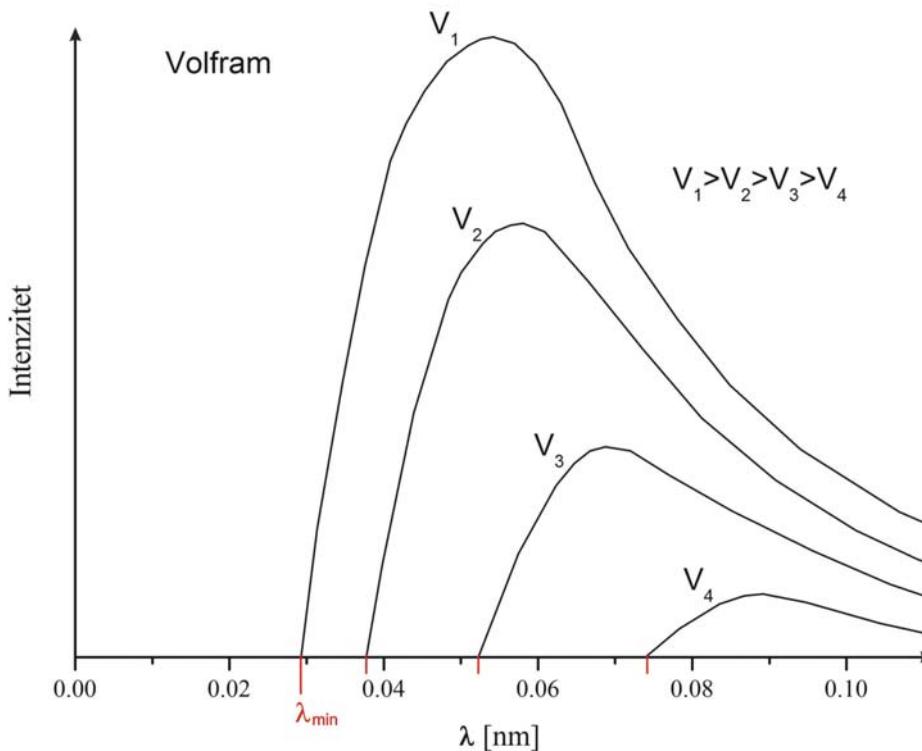
Ako se pri jednom sudaru elektrona sa atomom anode celokupna energija elektrona transformiše u energiju fotona, onda će to biti foton sa najvišom energijom

$$E = eV_a = h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}}$$

gde je

- h – Plankova konstanta ($6.63 \cdot 10^{-34}$ Js)
- ν_{\max} – frekvencija fotona sa najvećom energijom (s^{-1})
- c – brzina svetlosti u vakuumu ($\approx 3 \cdot 10^8$ m/s)
- λ_{\min} – minimalna talasna dužina koja odgovara maksimalnoj frekvenciji fotona (m)

Većina elektrona se ne zaustavi potpuno pri jednom sudaru, već se zaustavlja postepeno sudarajući se pri tome sa više atoma anode. Energija koju ima elektron potpuno ili delimično prelazi u energiju jednog ili više fotona, a rendgensko zračenje koje pri tome nastaje, naziva se kontinualno, belo zračenje.



Slika 2. Kontinualni spektar Volframa, za različite vrednosti napona [2]

Za kontinualni spektar je karakteristično da ima jasno definisanu donju graničnu talasnu dužinu, λ_{min} na kojoj će intenzitet I (J/sm^2), biti nula za određenu vrednost napona V_a . Talasna dužina λ_{min} odgovara elektronu koji je izgubio svu svoju energiju već pri prvom sudaru sa atomom anode. Ova kratkotalasna granica ne zavisi od materijala antikatode, već samo od energije elektrona odnosno napona na cevi.

Na gornjoj slici prikazan je kontinualni spektar x-zraka emitovan sa katode od volframa (W), za različite vrednosti napona između elektroda Rendgenove cevi.

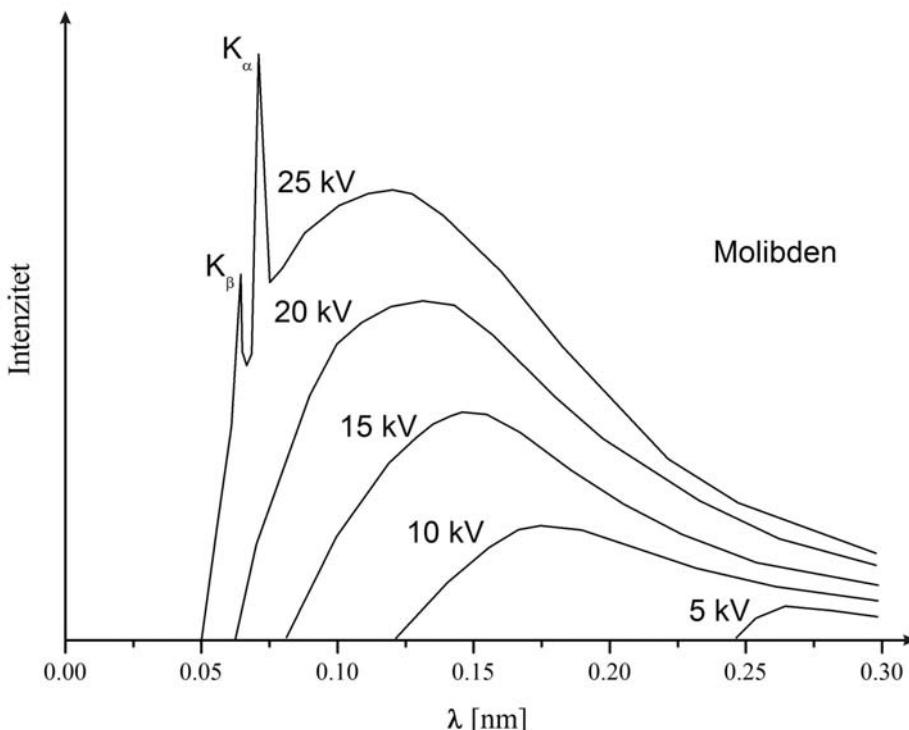
Sa povećanjem energije elektrona, odnosno napona na cevi, kratkotalasna granica se pomera prema kraćim talasnim dužinama, a ukupan intenzitet rendgenskog zračenja se povećava. Zavisnost između λ_{min} (\AA) i primjenjenog napona V_a (kV) između elektroda rendgenske cevi data je izrazom

$$\lambda_{min} = \frac{12.4}{V_a}$$

Ukupan intenzitet X-zraka je proporcionalan atomskom broju elementa od koga je antikatoda napravljena.

Postepenom gubljenju energije elektrona u nekoliko sudara sa atomima anode odgovaraju veće talasne dužine od λ_{min} . Ako se povećava talasna dužina pri istom naponu V_a , intenzitet I će najpre naglo rasti do nekog maksimuma i zatim blago opadati. U smeru većih talasnih dužina od λ_{min} kontinualni rendgenski spektar se proteže u beskonačnost, tj. intenzitet se asymptotski približava nuli.

Kada napon na rendgenskoj cevi pređe određenu kritičnu vrednost V karakterističnu za metal od kojeg je napravljena anoda (tzv. eksitacioni potencijal), izroniće iz kontinuiranog spektra oštri maksimumi na određenim talasnim dužinama.

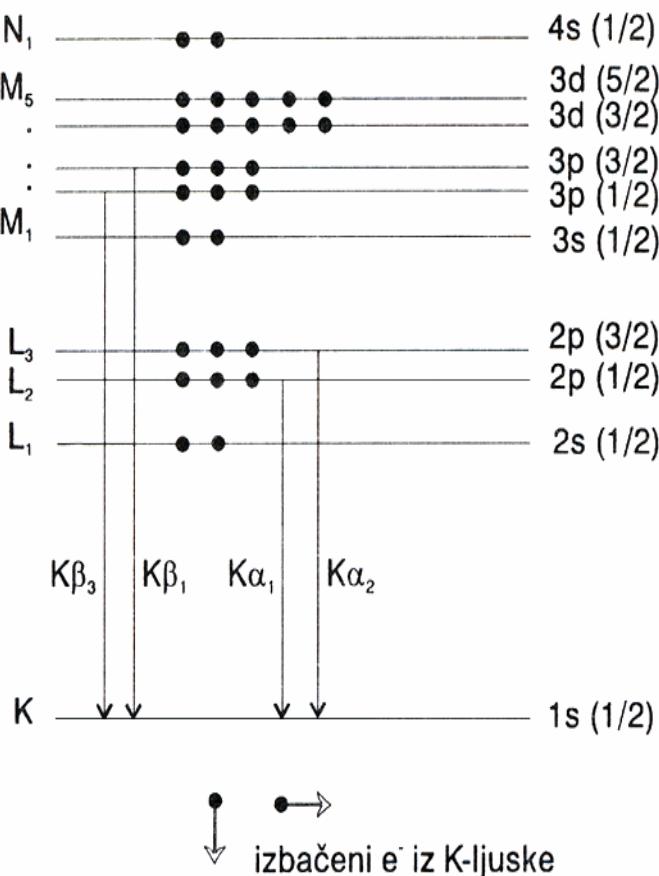


Slika 3. Karakteristični spektar Molibdena, za različite vrednosti napona [1]

Ti maksimumi su karakteristične linije elementa od kojeg je izrađena anoda i oni čine linijski tj. karakteristični spektar. Redovno je linijski spektar superponiran na kontinualan spektar. Ove linije se obeležavaju sa K, L, M, itd. zavisno od toga između kojih atomskih ljudske nastaje prelaz elektrona u atomima anode.

Da bi se doble, na primer K-linije rendgenskog spektra, elektron koji udara u anodu mora da ima dovoljno energije da izbaci elektrone iz K-ljudske atoma, tako da drugi elektroni sa viših (L, M, N) ljudsaka mogu da pređu na K-nivo, emitujući energiju u obliku rendgenskog zračenja.

Prilikom prelaska elektrona sa L na K lјusku, emituje se $K\alpha$ zračenje, a prelaskom sa M na K nastaje $K\beta_1$ zračenje. Ako na L lјusci postoji elektroni čiji se energetski nivoi međusobno malo razlikuju, onda će njihovim prelaskom na K-nivo nastati K-spektar koji se sastoji od $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$ zračenja bliskih talasnih dužina.



Slika 4. Nastajanje karakterističnog rendgenskog zračenja prelaskom elektrona sa više na nižu lјusku atoma [1]

Na slici je prikazano nastajanje karakterističnog rendgenskog zračenja sa bakarne antikatode. Pored oznaka pojedinih putanja u zagradi su dati i kvantni brojevi ukupnog momenta j pomoću kojeg se objašnjava nastanak dubleta, odnosno pojava dve linije bliskih talasnih dužina.

Sve metode rendgenske difrakcije uglavnom koriste monohromatsko rendgensko zračenje određene talasne dužine. Međutim snop rendgenskih zraka koji izlazi iz cevi sa bakarnom (Cu) anodom sadrži ne samo $K\alpha_{1,2}$ liniju već i slabu $K\beta_{1,3}$ liniju i belo zračenje. Jedan od načina da se smanji intenzitet nepoželjnog belog i

$K\beta_{1,3}$ zračenja jeste upotreba filtera. Filter je načinjen od nikla (Ni), čija K apsorpciona ivica leži između $K\alpha_{1,2}$ i $K\beta_{1,3}$ talasne dužine koju emituje Cu-anoda. Tako odabrani filter jače će absorbovati belo zračenje i $K\beta_{1,3}$ komponentu, a slabije $K\alpha_{1,2}$ komponentu. Debljina se mora birati tako da ne oslabi previše $K\alpha_{1,2}$ liniju, a da istovremeno apsorbuje što je moguće više neželjeno zračenje.

Za dobijanje monohromatskog zračenja moderni difraktometri uglavnom koriste monohromatore u vidu kristala. Kristalni monohromatori su monokristali koji difraktuju rendgenske zrake sa odabranog niza ravni pod odgovarajućim uglom 2θ i koji su otporni na dugotrajni uticaj rendgenskih zraka kao i na atmosferski uticaj. Postoji više tipova monohromatora, a u difraktometriji praha najčešće se koriste monohromatori sa linijskim fokusom (line-focusing) [1, 2].

2.2. Merenje i instrumenti u difraktometriji praha

Identifikacija kristalne supstance na osnovu karakteristične difrakcione slike jeste prvi korak u analizi bilo kog materijala. U retkim slučajevima kada su na raspolaganju dovoljno veliki monokristali, razlike u boji, sjajnosti, providnosti itd. za iskusnog kristalografa mogu biti sasvim dovoljne za identifikaciju. Za sitnije kristale pri identifikaciji može da posluži lupa ili mikroskop. Međutim, najefikasnija, najbrža, najpreciznija i najjednostavnija metoda za identifikaciju jeste metoda rendgenske difrakcije praha [1].

Primena rendgenskih zraka u ispitivanju kristalne materije bila je ključna za razvoj kristalografske metode. Do 1912. godine, kristalografi su na osnovu cepljivosti, optičkih osobina i pravilnog oblika, mogli zaključiti da kristali imaju uređenu strukturu, ali je njihovo shvatanje geometrije kristalnih struktura imalo snagu hipoteze. Rendgenski zraci su dali mogućnost ne samo da se izmere međupljosna rastojanja već i položaj različitih atoma, ili jona u kristalu i na taj način otkrili put za određivanje kristalne strukture [5]. Korišćenjem difrakcije, pre svega X-zraka, ali i snopova elektrona, protona, ili neutrona čija je odgovarajuća talasna dužina reda veličine perioda kristalne rešetke, može se realizovati širok spektar nedestruktivnih i veoma značajnih eksperimentalnih metoda. U zavisnosti od tipa uzorka koji se koristi, metode se mogu podeliti u dve grupe:

- metode difrakcije na uzorcima monokristala
- metode difrakcije na polikristalnim uzorcima (kristalnom prahu)

2.2.1. Metode difrakcije na uzorcima monokristala

Ova grupa metoda koristi se pre svega za određivanje parametara elementarne celije, utvrđivanje simetrije koja karakteriše prostornu grupu kristala i za rešavanje strukture. U zavisnosti da li je detektovanje efekata difrakcije preko osetljivih emulzija na filmu (tzv. filmske metode), ili preko sistema osetljivih brojača, postižu se različiti rezultati u nivou tačnosti i susreću različita tehnička rešenja [3].

Obzirom da je jedan od primarnih zadataka ovog diplomskog rada kvalitativna analiza difraktograma praha, kao i opis postupaka i računarskih programa koji se pri tome mogu koristiti, nećemo se dalje udubljivati u problematiku metoda vezanih za difrakciju na monokristalnim uzorcima.

2.2.2. Metode difrakcije na polikristalnim uzorcima

U sintezi novih makromolekula i pri prečišćavanju bioloških materijala i biljnih alkaloida, kao i pri sintezi nanoprahova, relativno se retko sreću dobro formirani monokristali, pa je to između ostalog doprinelo razvoju metode praha za rendgenska ispitivanja ovih jedinjenja.

Pre svega, ova metoda odgovara na prvo i obično najčešće pitanje “Šta je to?”, odnosno koja kristalna faza ili koje su kristalne faze prisutne u polikristalnom uzorku.

Treba naglasiti da je rendgenskom difrakcijom lako razlikovati kristalne faze čak i kada je njihov hemijski sastav potpuno isti. Ovo su dobro poznati slučajevi polimorfizma (na primer, *kalcit* i *ragonit* CaCO_3 ; *rutil*, *anatas* i *brukit* TiO_2).

Teškoće u analiziranju ponekad čine čvrsti rastvori. *Forsterit* Mg_2SiO_4 i *fajalit* Fe_2SiO_4 , na primer imaju istu kristalnu strukturu, poznatu strukturu *olivina* i formiraju neprekidan niz čvrstih rastvora. Jedino precizna merenja parametara celije mogu pokazati kojem članu niza pripada ispitivani uzorak. Ukoliko je uzorak višefazni polikristalni materijal, može se pristupiti kvantitativnoj analizi, odnosno ispitivanju zastupljenosti pojedinih faz u ispitivanom uzorku. Nesumnjivo, pre toga treba utvrditi da li su prisutne faze kristalne ili amorfne. Rendgenska difrakcija je veoma pouzdana metoda koja na to pitanje može da odgovori. U mnogim slučajevima rendgenska difrakcija direktno ili indirektno daje i hemijsku analizu. Metoda praha dajući precizne podatke o parametrima celije može posrednim putem da ukaže na promene u hemijskom sastavu kristalnih faza.

Širenje difrakcionih linija ukazuje na prisustvo defekata i veličinu kristalita koja je naročito bitna pri sintezi nanomaterijala, a postoje i metode da se utvrdi priroda i broj prisutnih defekata.

Broj informacija koji se dobija kod difrakcije na polikristalnim uzorcima, iz intenziteta nezavisnih refleksija, je daleko manji nego kod tehnika vezanih za monokristalne uzorce. To ima za posledicu da je rešavanje strukture (položaja atoma u elementarnoj ćeliji kristala) ovim pristupom, posebno kod kristala koji pripadaju nižim simetrijama, veoma otežano i ređe se primenjuje [1, 3, 5].

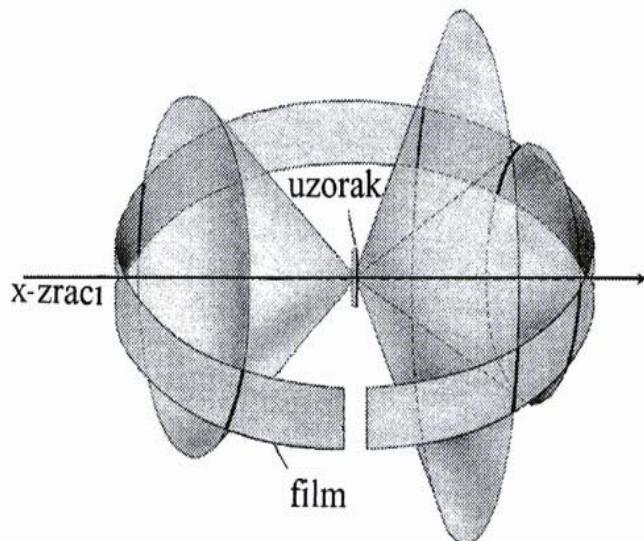
Debaj-Šererova (filmska) metoda

Za ovu metodu praha uzorci se sprašuju što sitnije i prah se stavlja u kapilaru (Lindemanova kapilara), prečnika 0.2 do 0.3 mm. Ovaj kapilarni, praškasti preparat se sastoji, u idealnom slučaju, od kristalnih čestica sa potpuno haotičnom orijentacijom. Da se obezbedi statistička orijentacija izmlevenih kristalića u odnosu na upadni rendgenski snop, u toku merenja preparat obično rotira oko ose normalne na pravac upadnog zračenja. Time se povećava homogenost difrakcionih linija na snimku, mada principijelno gledano, statistički raspored kristalnih zrna u polikristalima i bez obrtanja uzorka obezbeđuje položaj svih kristalnih ravni pod odgovarajućim Bragovim uglom. Kod polikristalnog uzorka za koga su karakteristične značajne kohezione sile između delića materijala, uzorak se najčešće direktno formira u obliku žičanog valjka i pričvršćuje za nosač u centralnom delu kamere.

Kao osnovne karakteristike postavke eksperimenta koji odgovara ovoj metodi mogu se istaći:

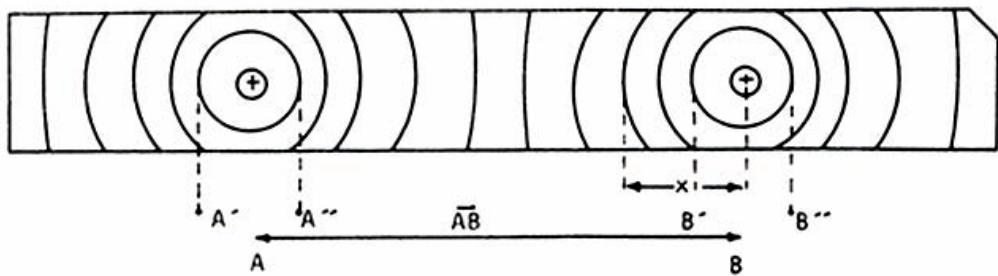
- monohromatsko inicijalno X-zračenje
- polikristalni uzorak koji se obrće
- nepokretna cilindrična filmska kamera kao detektor

Specifičnost ove metode je i činjenica da je za njenu realizaciju potrebna relativno mala količina materijala za preparaciju uzorka.



Slika 5. Šematski prikaz Debaj – Šererove metode [3]

Za precizno određivanje relevantnih međuravanskih rastojanja, potrebno je utvrditi tačnu korelaciju između obima kamere i dimenzija filma. Naime, standardne kamere koje se koriste kod ove metode su obima 180 mm ili 240 mm, ali realizovano naleganje filma i njegovo skupljanje prilikom razvijanja i sušenja, po pravilu proizvodi izvesna odstupanja. Obzirom da su kolimator i antikolimitor obavezno pod uglom od 180° , siguran su reper koji obezbeđuje relativno jednostavnu korekciju i utvrđivanje tačne korelacije između rastojanja sa snimka i uglova difrakcije, korišćenjem jednostavne proporcije $180 : AB = \theta : X$.



Slika 6. Šematski prikaz filma nakon difrakcije po Debaj–Šererovoj metodi [4]

Kada na taj način odredimo ugao θ , upotrebom poznate Bragove (Bragg) relacije :

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

jednostavno se određuju međuravanska rastojanja.

Treba napomenuti da Debaj- Šererova metoda i kada je kvalitetno realizovana i uz preciznu obradu dobijenih informacija, često zahteva veliki napor i iskustvo u identifikaciji materijala. To proizilazi najčešće iz komplikacija koje unosi prisustvo više komponenti u jednom uzorku, ali i iz činjenice da se broj mogućih različitih kristalnih modifikacija kreće na desetine.

Automatski difraktometar za polikristalne uzorke

Klasična kamera Debaj-Šerera omogućuje da se intenziteti difraktovanog zračenja procenjuju na osnovu zacrnjenja osetljive emulzije nanesene na film ili foto ploču. Međutim, daleko je direktnija i efikasnija metoda koja koristi Gajgerov (H. Geiger) proporcionalni ili scintilacioni brojač ili CCD kameru. Tako kod difraktometra za prah, preko jonizacije koju izazivaju fotonii rasejanog X-zračenja, moguće je direktno merenje relativnih intenziteta, do kojih se iz filmskih metoda dolazi na složen i manje tačan način [3, 4].

Činjenica je da se za ispitivanje različitih materijala najčešće koristi metoda praha, a od instrumenata, difraktometar za prah. Zbog svojih prednosti, kao što su jednostavnija priprema uzorka, kraće vreme eksperimenta, tačniji rezultati, ova je metoda gotovo potpuno istisnula korištene metode filma [1].

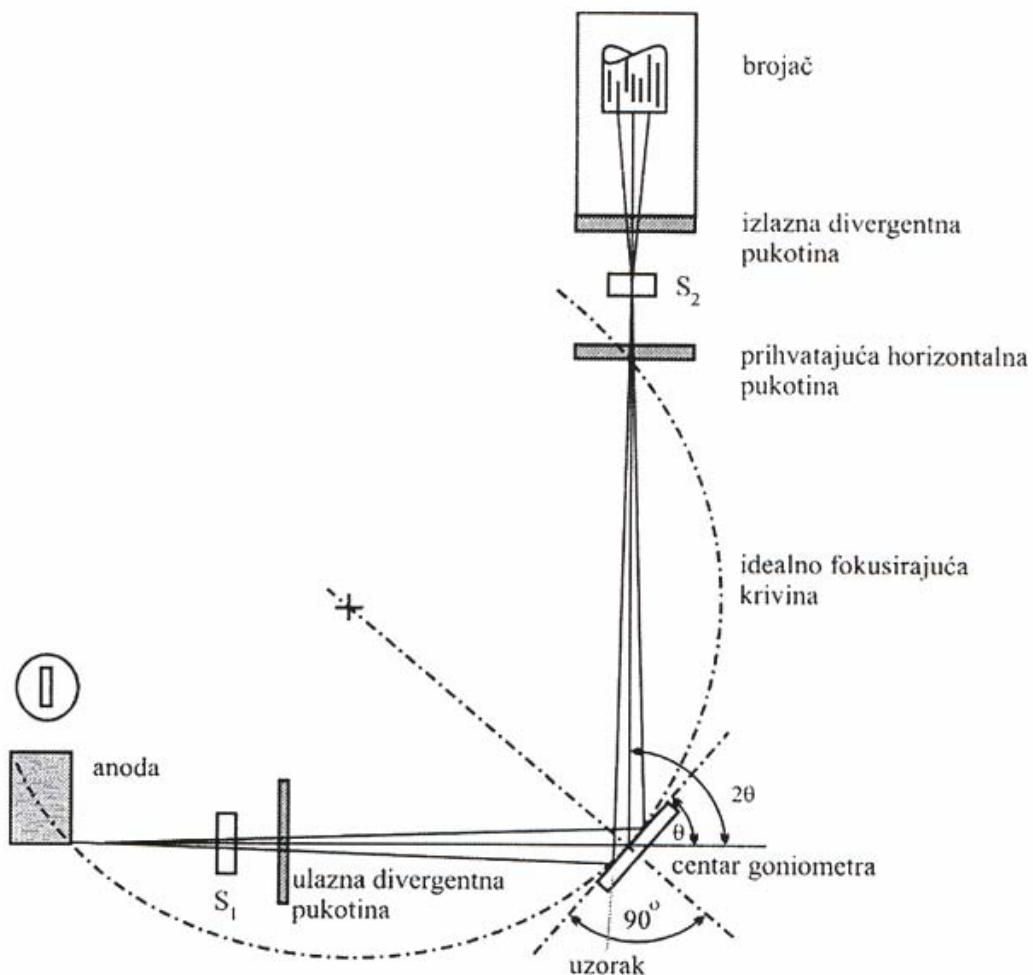
Kao osnovne karakteristike eksperimenta koji odgovara metodi praha mogu se istaći:

- monohromatsko inicijalno X-zračenje
- polikristalni uzorak koji se obrće
- scintilacioni brojač kao detektor koji se sinhrono obrće sa obrtanjem uzorka

Osobenost ove metode je i činjenica da je za njenu realizaciju potrebna relativno velika količina materijala za preparaciju uzorka jer treba omogućiti da meta bude dovoljne veličine kako bi snop upadnog zraka u potpunosti difraktovao na svim uglovima. Polikristalni uzorak se obrađuje do optimalno predviđenih dimenzija (20x10mm), dok se uzorak kristalnog praha presovanjem ili mešanjem sa pogodnim amorfnim nosačem dovodi u stanje potrebne mehaničke čvrstoće. Kod kristalnog praha materijal se sabija u tabletu koja je po pravilu pravougaonog oblika reda veličine centimetra i debljine milimetra, tako da se kod polikristalnog uzorka može direktno formirati meta ukazanog reda veličine i montirati na držač uzorka.

Posebnu pažnju treba obratiti pored obezbeđivanja dovoljne veličine uzorka koja mora omogućiti da snop X-zraka u potpunosti difrakтуje na svim upadnim uglovima, da sama površina bude i dovoljno glatka. Takođe je veoma bitno, ukoliko se uzorak preparira u nekom nosaču, da se obezbedi homogenost cele površine, jer se sa pomeranjem ugla θ donekle šeta i snop X-zraka po uzorku. Pri pripremanju uzorka presovanjem treba izbeći eventualnu tendenciju praškastih delića ka preferentnoj orijentaciji, jer osnovna prepostavka metode leži u idealno haotičnom rasporedu svih kristalografskih ravni. U praškastim uzorcima često postoji tendencija da se pločasti ili štapićasti kristaliti poređaju u jednom pravcu duž ose cilindričnog držača uzorka.

Priprema čvrstih polikristalnih materijala može rezultirati povećanjem zapreminske frakcije usled postojanja preferentne orijentacije kristalita (uobičajeno nazivane tekstura). U takvim slučajevima intenzitet pika može varirati od očekivane do totalno nasumične vrednosti [3, 4, 7].



Slika 7. Šematski prikaz difraktometra za polikristalne uzorke [3]

Kolimisani inicijalni snop X-zraka je monohromatizovan posebnim apsorbacionim filtrima ili monokristalnim monohromatorima. Nakon toga da bi se defokusiranje smanjilo, sistemom pukotina (slitova) se utiče na diferencijaciju upadnog i difraktovanog snopa. Sistem paralelnih pukotina S_1 i S_2 , koje se nazivaju pukotine Solera (Soller), smanjuje divergenciju zračenja iz linijskog fokusa izvora u vertikalnim ravnima.

Najčešća postavka uređaja je takva da se detektorski krug skeniranja nalazi u vertikalnoj ravni. Iz osnovnih postavki Bragovog modela difrakcije, jasno je da ako je uzorak postavljen pod upadnim uglom θ , aktuelno je merenje na dvostruko većem uglu 2θ u odnosu na inicijalni zrak. Zato je neophodno da se prilikom skeniranja obezbedi sinhronizacija pri kojoj obrtanje uzorka prati obrtanje brojača za dvostruko

veći ugao. U centru geometrijskog sistema se nalazi poseban mehanizam za prihvatanje držača uzorka.

Za precizno izračunavanje relevantnih međuravanskih rastojanja, potrebno je isključivo tačno određivanje ugla difrakcije sa horizontalne ose ovakvih difraktograma, što se odabiranjem odgovarajućih brzina obrtanja uzorka i brojača i brzina pomeranja papira pisača, može učiniti sa visokim stepenom tačnosti. Obrada ovako dobijenih vrednosti uglova difrakcije vrši se na osnovu Bragove formule, analogno načinu kako se to čini kod Debaj-Šererove filmske metode.

Dijagram praha se sastoji od niza pikova različitog položaja i intenziteta. Položaj pika se definiše uglom 2θ i zavisi od talasne dužine upotrebljenog rendgenskog zračenja. Kod upotrebe većih talasnih dužina rastojanja između pikova su veća, a kod upotrebe manjih talasnih dužina, pikovi će biti bliži jedan drugom bez obzira što se radi o istom uzorku. Međutim, vrednosti za međupljosna rastojanja d izračunate pomoću poznate Bragove jednačine ostaju jednake u svim slučajevima, jer zavise isključivo od strukture ispitivanog kristalnog materijala [1]. Intenziteti difrakcije sa svake kristalografske ravni linearne su proporcionalni površinama ispod krivih koje na snimku odgovaraju pojedinim pikovima. Tako se na osnovu vrednosti ovih površina mogu direktno vršiti normiranja i određivati međusobni odnosi intenziteta difrakcije. Međutim, relativno visoka tačnost određivanja intenziteta pruža mogućnost za procenu kvantitativnog učešća pojedinih komponenti u sastavu složenog kristalnog uzorka. Naime, sa porastom koncentracije neke komponente raste i površina odgovarajućih difrakcionih pikova. Treba istaći da i vrlo korektan i precizno realizovan postupak ovakve analize omogućuje samo procenu sadržaja sa greškom koja je reda veličine celog procenta. Pri tome je neophodno raspolagati sa odgovarajućim standardima i sačiniti eksperimentalne kalibracione krive [3, 4].

Današnji difraktometri za prah uglavnom su automatizovani, što znači da se svim ovim operacijama upravlja pomoću računara, odnosno kompjuterskih programa. Sve funkcije difraktometra kontroliše mikroprocesor. Direktno preko mikroprocesora ili indirektno, koristeći neki od kristalografskih programa, bira se način prikupljanja podataka. Sakupljeni podaci se mogu prikazati grafički na ekranu računara, što omogućava njihovu brzu proveru i dalju analizu. Sa pojavom automatizovanih difraktometara za prah sada je moguće podatke koji su dostupni na računaru analizirati u velikom broju različitih tehnika [1, 8].

3. Cilj rada

Difrakcijom na monokristalnim uzorcima mogu se dobiti precizni podaci o strukturi, međutim kako smo već ranije spomenuli u svakodnevnoj praksi često se javlja problem dobijanja kvalitetnih uzoraka monokristala prihvatljivih dimenzija a ne retko se javlja i slučaj da pojedine supstance nije moguće iskristalisati u formi monokristala. Iz tog razloga prirodno se nametnula potreba za usavršavanjem metoda dobijanja kvalitetnih podataka iz polikristalnih uzoraka tj. uzoraka kristalnog praha.

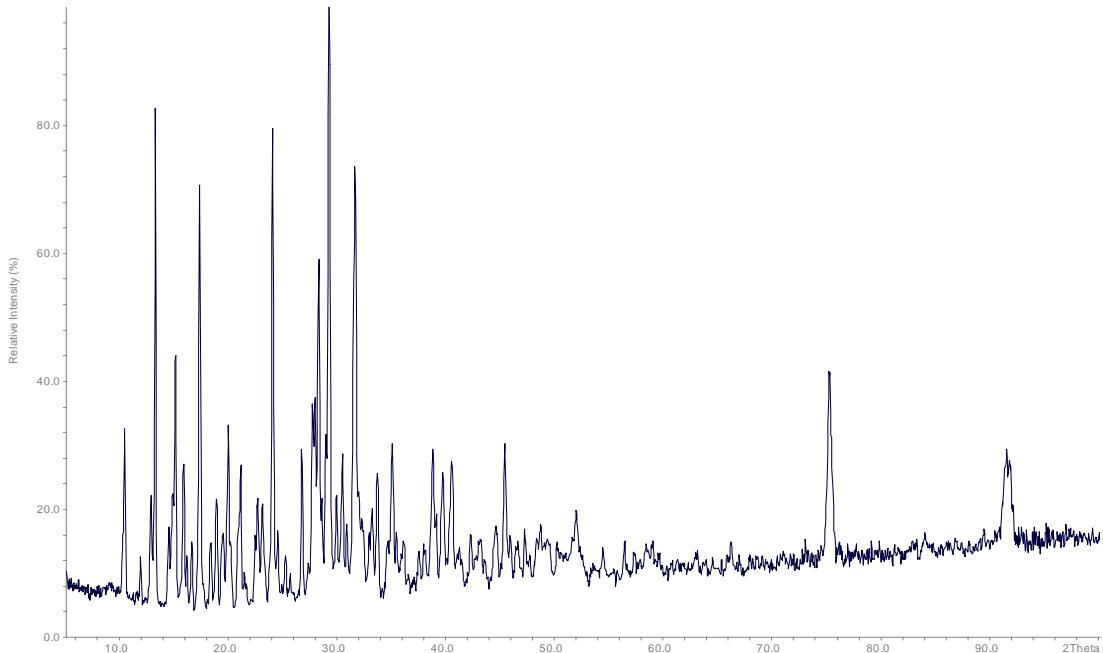
Cilj ovog rada je opisivanje više računarskih programa koji se najčešće koriste pri analizi podataka dobijenih difrakcijom na polikristalnim uzorcima.

Kao konkretan primer uzeli smo uzorak praha istaloženog u procesu sinteze *natrijum hidrogen maleata tri hidrata*. Obzirom da smo unapred posedovali rešenu strukturu *natrijum hidrogen maleata tri hidrata* iz uzorka monokristala, imali smo mogućnost verifikacije kvaliteta dobijenih podataka iz kristalnog praha za koji smo predpostavljali da predstavlja isto jedinjenje.

Pored toga cilj našeg rada bio je t.kđ. da pokažemo prednosti u analizi procesa sinteze i njihovih produkata hemijske sinteze iz prikupljenih podataka difraktograma kristalnog praha u odnosu na analizu podataka dobijenih sa monokristalnih uzoraka.

4. Eksperimentalni deo

Difraktogram praha za koji smo verovali da predstavlja jedinjenje *natrijum hidrogen maleata trihidrata* snimljen je na difraktometru BRUKER D8 ADVANCE na Institutu za nuklearne nauke „Vinča“.



Slika 8. Difraktogram praha ispitivanog uzorka

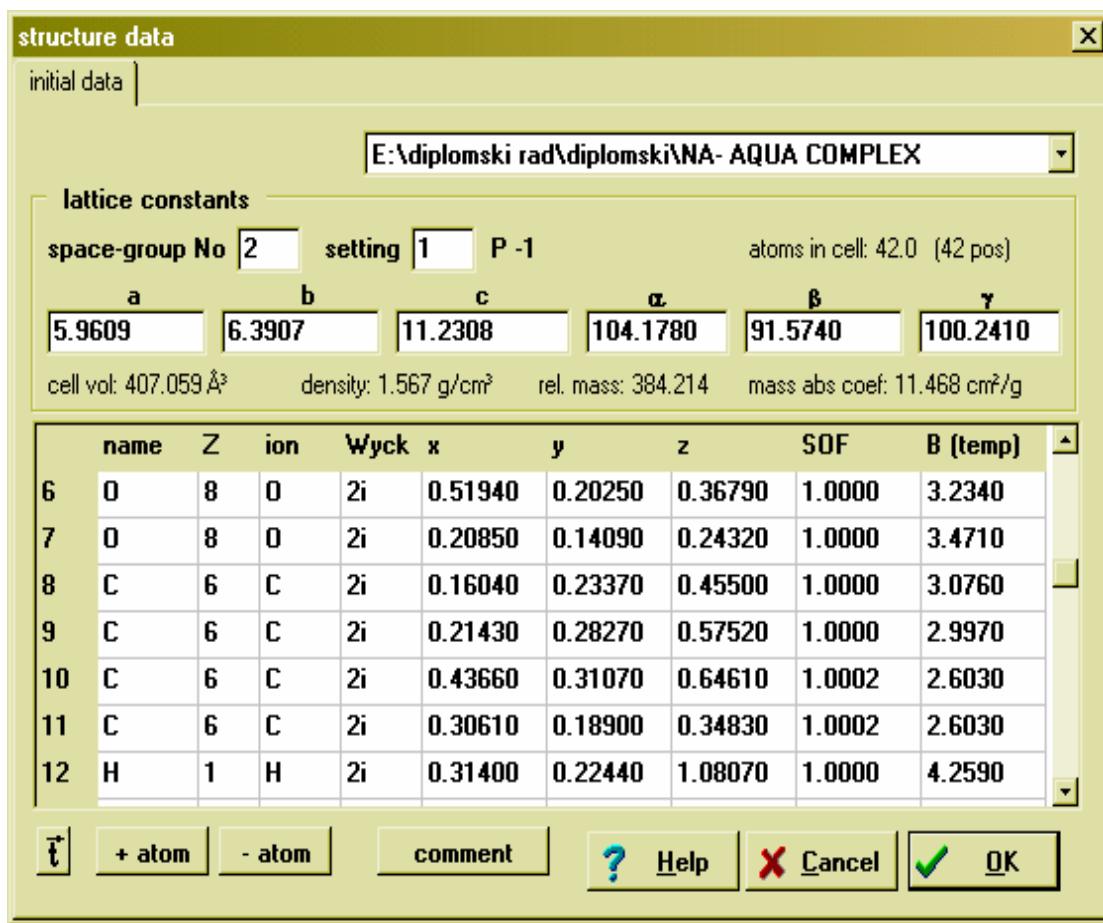
Pcw23

Prva faza našeg istraživanja bila je kreiranje teorijskog difraktograma praha jedinjenja *natrijum hidrogen maleata trihidrata* i to u cilju vizuelnog poređenja sa eksperimentalno dobijenim difraktogramom praha slika 8.

Kristalografski program *pcw23* osmišljen je tako da omogući struktturnu vizualizaciju, struktturnu manipulaciju i pre svega kalkulisanje teorijskog difraktograma praha iz poznatih podataka za rešenu strukturu iz monokristala.

Činjenica je da smo unapred rešili strukturu jedinjenja *natrijum hidrogen maleata trihidrata* iz monokristala, a to znači da smo imali precizne podatke koordinata za svaki atom elementarne čelije kao uostalom i vrednosti parametara elementarne čelije i uglova između njih. Na taj način stekli smo preduslov da upotrebom *pcw23* kreiramo difraktogram praha.

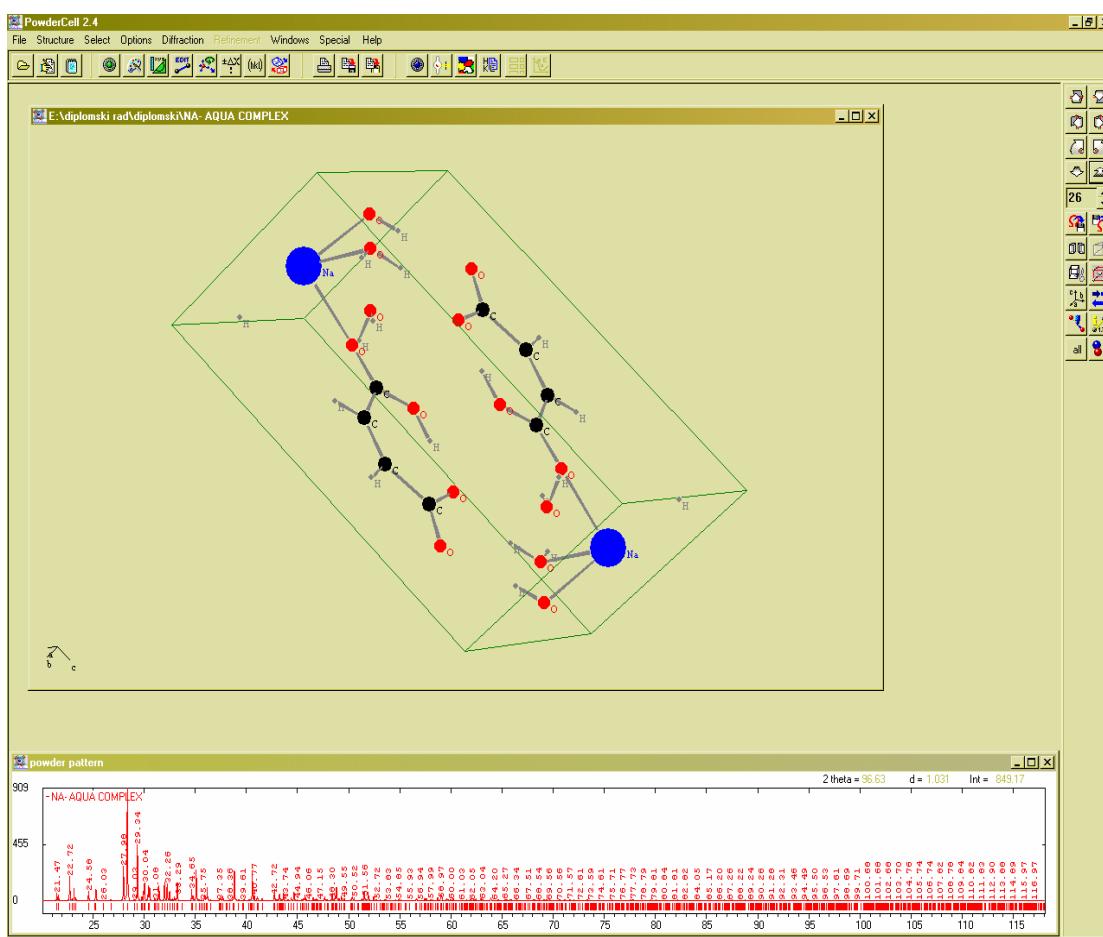
Naime, da bi smo dobili željeni difraktogram praha, potrebno je pre svega uneti precizne podatke za koordinate, simbol, redni broj, okupacioni broj, temperaturni faktor, pojedinačno za svaki atom unutar elementarne čelije. Pored toga u specijalni prozor unutar kristalografskog programa *pcw23*, potrebno je uneti još vrednosti za parametre elementarne čelije, uglove između njih, kao i simbol za prostornu grupu simetrije.



Slika 9. Prozor sa strukturnim podacima unutar programa *pcw23*

Da bi očekivani difraktogram bio verodostojan, pored gore navedenih strukturnih podataka poželjno je tkđ. uneti i podatke o uslovima eksperimenta, odnosno uslove snimanja difrakcionih podataka, tj. od kog materijala je napravljena anoda, koje su vrednosti talasne dužine za dato zračenje, koji tip geometrije je u pitanju. Moguće je tkđ. unapred zadati profil funkcije, tj. tip funkcije pika.

Nakon toga, program automatski generiše kalkulisani, teorijski difraktogram praha kao i sliku elementarne čelije.



Slika 10. Prikaz elementarne čelije i kalkulisanog difraktograma praha za natrijum hidrogen maleat trihidrat pomoću programa pcw23

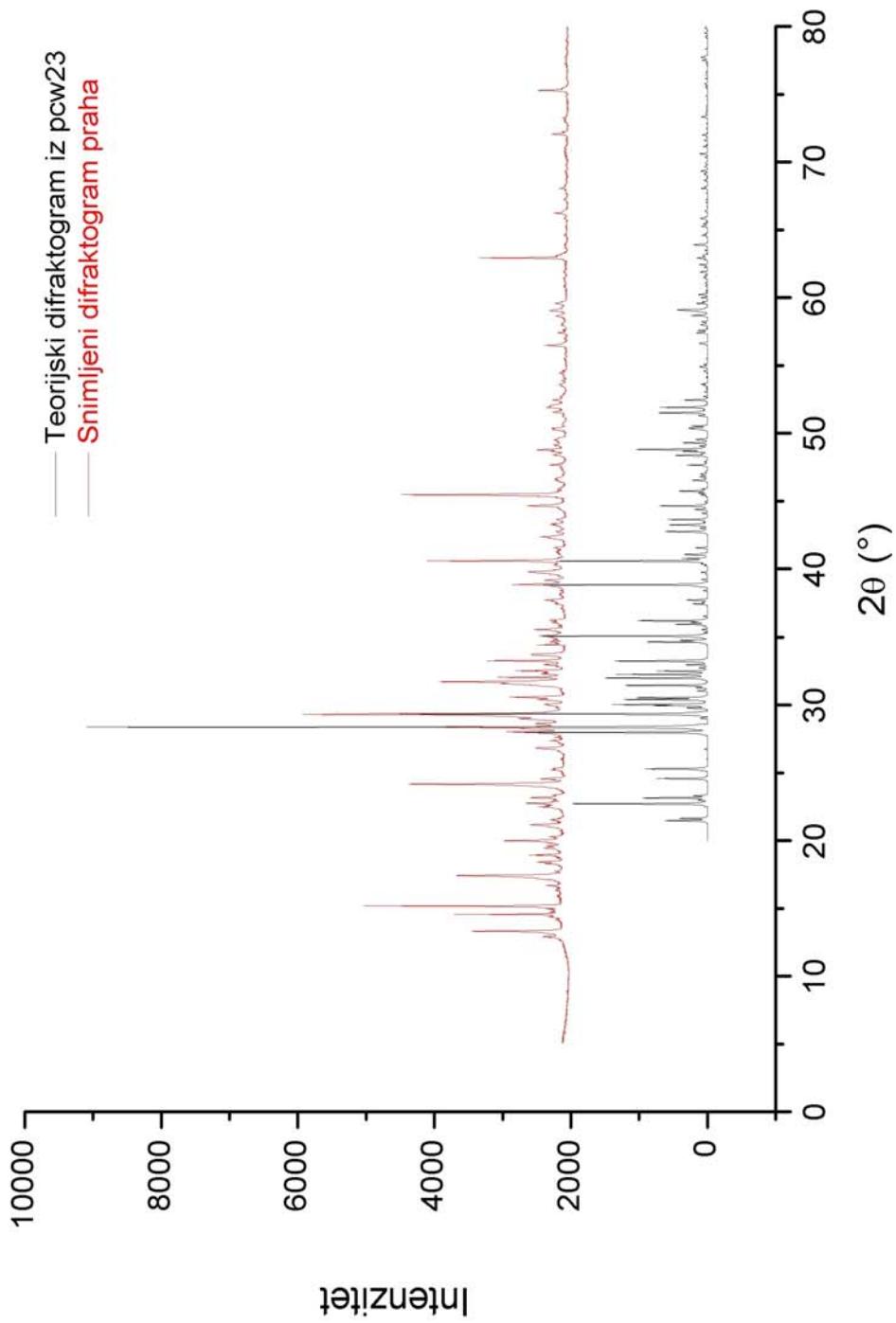
Kristalografski program *pcw23* pruža još obilje drugih mogućnosti za manipulaciju samog difraktograma kao i elementarne celije, međutim za naše istraživanje najvažnije je bilo to da smo sada imali na raspolaganju difraktogram koji možemo uporediti sa snimljenim difraktogramom praha.

Ono što je na prvi pogled bilo očigledno je to da kada se uporede oba difraktograma praha, oni ne počinju u istim tačkama, tj. snimljeni difraktogram praha ima pikove za mnogo manje vrednosti ugla 2θ u odnosu na teorijski difraktogram praha. Pored toga, lako je uočljivo da se većina pikova „poklapa“ za oba difraktograma što direktno ukazuje da je u pitanju ista faza, međutim čak i tada postoji odstupanje u intenzitetu i širini pika. Ono što je za nas bilo posebno interesantno je činjenica da snimljeni difraktogram praha ima daleko veći broj pikova u odnosu na teorijski difraktogram.

Nametnuo se jednostavan zaključak; obzirom da smo pouzdano mogli da tvrdimo da je teorijski difraktogram praha *natrijum hidrogen maleat trihidrat*, tj. da je u pitanju jednofazni sistem, jer smo za njegovu kalkulaciju koristili precizne podatke dobijene iz istovetnog monokristala, tada je očigledno bilo da snimljeni difraktogram praha nije čist *natrijum hidrogen maleat trihidrat*. Bolje rečeno, snimljeni difraktogram jasno nam je ukazivao da je u pitanju prah sa najmanje dve faze, od kojih je jedna vrlo verovatno moguće *natrijum hidrogen maleat trihidrat*.

Istini za volju, samo vizuelno poređenje i nije toliko precizna metoda, ali u našem slučaju, kada je razlika između dva difraktograma toliko očigledna, ovakva metoda bila je prihvatljiva.

Činjenica da je snimljeni difraktogram kristalnog praha višefazni sistem otvorila nam je nove mogućnosti za ispitivanje datog materijala, a samim tim otvorila i nova pitanja na koja je trebalo naći odgovore. Pre svega nas je interesovalo koje sve faze sadrži ovaj kristalni prah i naravno, koliki je doprinos svake faze?!



Slika 11. Vizuelno poređenje kalkulisanog difraktograma praha pomoću softvera pcw23 i snimljenog difraktograma praha

Pre nego što ćemo započeti sa kvalitativnom analizom, poželjno je bilo napraviti još jednu verifikaciju za snimljeni difraktogram praha.

Položaji pikova su upoređeni sa podacima preuzetim sa *PDF* kartice (Powder Diffraction File) za jedinjenje *natrijum hidrogen maleat trihidrata*. Dakle, u ovom slučaju koristili smo unapred poznate podatke dobijene sa kristalnog praha datog jedinjenja snimljenog u drugoj Laboratoriji.

[00-033-1876] PDF-4 PDF2005 Quality: S				Wavelength: 1.540598			
<hr/>							
Sodium hydrogen malate trihydrate C4 H3 Na O4 · 3 H2 O							
Rad.: CuK α (1.54050)	Filter: Beta Ni	d-sp: Diffractometer		I/Icor.: Cutoff:	Int.: Diffractometer		
<hr/>							
Ref.: Jennissen, H., Klapper., Inst. fur Krist., Tech. Hochschule, Aachen, Germany., ICDD Grant-in-Aid, (1982)							
<hr/>							
System: Triclinic	Spacegroup: P-1						
a: 6.384	b: 11.221	c: 5.945		a/b: 0.5689	c/b: 0.5298		
A: 91.52	B: 100.22	C: 104.23		V: 405.1			
Z: 2	Dx: 1.575	Dm: 1.560	Mp:				
SS/FOM: F30 = 64.7 (0.009, 51)	FOM(DeWolff): 41.1						
<hr/>							
d[Å]	2Theta	Int.	h k l	d[Å]	2Theta	Int.	h k l
6.0700	14.581	70	1 0 0	2.4780	36.222	14	1 -4 1
5.9900	14.777	12	-1 1 0	2.3810	37.752	3	-2 -2 1
5.8300	15.185	70	0 0 1	2.3580	38.134	7	0 -3 2
5.3000	16.714	13	0 -1 1	2.3140	38.888	15	1 1 2
4.9840	17.782	6	0 1 1	2.2180	40.644	15	-1 -4 1
4.8050	18.450	20	1 1 0	2.1120	42.781	6	2 -4 1
4.6740	18.972	30	-1 2 0 M	2.0890	43.276	5	-3 1 0
4.6740	18.972	30	-1 0 1 M	2.0710	43.671	8	-3 2 1
4.5210	19.620	15	-1 1 1	2.0370	44.439	12	-3 0 1
4.1260	21.520	10	0 -2 1	2.0270	44.670	8	1 4 1 M
4.0960	21.679	5	-1 -1 1	2.0270	44.670	8	-2 5 0 M
3.9040	22.759	25	1 -1 1	1.9807	45.772	6	-3 3 1
3.8340	23.181	9	0 2 1	1.8638	48.824	20	3 -1 1 M
3.8080	23.341	2	-1 2 1	1.8638	48.824	20	3 -2 1 M
3.6160	24.599	7	1 2 0 M	1.8447	49.363	3	-3 2 2
3.6160	24.599	7	0 3 0 M	1.8107	50.354	7	-2 -4 1 M
3.5140	25.325	13	1 -2 1	1.8107	50.354	7	3 -3 1 +
3.1790	28.046	30	0 -3 1	1.7697	51.605	6	-1 6 1
3.1410	28.392	100	-2 1 0	1.7590	51.942	6	1 0 3
3.0380	29.376	90	2 0 0	1.6692	54.965	2	-3 4 2
2.9960	29.797	14	-2 2 0	1.5858	58.123	2	1 -6 2
2.9760	30.002	20	0 3 1	1.5611	59.133	40	-2 -3 3 M
2.9680	30.085	20	1 -3 1	1.5611	59.133	40	-2 4 3 +
2.9320	30.463	20	-2 0 1	1.5594	59.204	30	-4 1 0
2.8410	31.464	20	-2 2 1	1.5580	59.262	20	-3 0 3
2.7880	32.078	30	-1 1 2	1.5359	60.202	2	-2 6 2
2.7670	32.328	20	0 1 2	1.4549	63.937	3	3 4 0
2.7510	32.521	12	-1 4 0 M	1.4395	64.704	4	4 -3 1 M
2.7510	32.521	12	2 1 0 M	1.4395	64.704	4	-3 4 3 +
2.7120	33.002	5	0 4 0				
2.6890	33.293	14	-2 3 0 M				

Slika 12. Primer PDF kartice za natrijum hidrogen maleat trihidrat

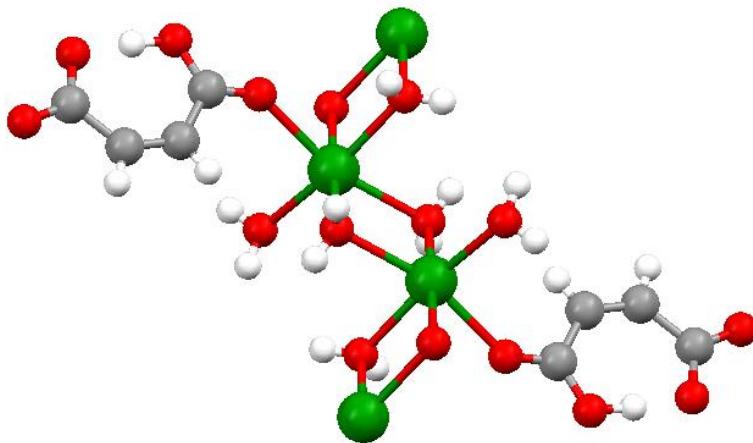
Mercury

Kristalografski program *Mercury* pruža brojne mogućnosti za strukturnu vizualizaciju. Pored toga moguće je dobiti podatke o dužini veze, vrednosti ugla između pojedinih atoma, kao i vrednosti za torzionalne uglove. Ono što je za nas bilo veoma važno je to da program *Mercury* omogućuje da na osnovu unetog *CIF* fajla (rešene strukture monokristala) mi možemo dobiti odgovarajući difraktogram praha.

CIF fajl (Crystallographic Information File) predstavlja standardni tekst fajl format za prezentovanje kristalografskih informacija. Formira se iz rešene kristalne i molekulske strukture, što podrazumeva da je poznat raspored atoma u elementarnoj celiji kristala. Odobren je od strane *IUCr* (International Union of Crystallography). Mnogi računarski programi koji služe za vizualizaciju molekula danas, kompatibilni su sa ovim formatom.

U pojedinim slučajevima za konkretna jedinjenja ili hemijske elemente, autori *PDF* kartica uz strukturne podatke jednostavno „prikače“ i odgovarajući *CIF* fajl. Program *Mercury* predstavlja idealno rešenje jer pruža mogućnost za generisanje difraktograma praha iz tih podataka.

Dakle, sledeća faza našeg istraživanja bila je kreiranje difraktograma praha unutar programa *Mercury* pomoću *CIF* fajla koji je formiran iz rešene kristalne strukture a koji korespondira podacima sa *PDF* kartice za *natrijum hidrogen maleat trihidrat*. Jednostavnim „otvaranjem“ konkretnog *CIF* fajla unutar programa automatski se dobija vizuelni prikaz molekula konkretnog jedinjenja; pored toga, *Mercury* tkđ. kao opciju nudi automatsko generisanje difraktograma praha. Ovde je moguće odabrati opseg vrednosti ugla 2θ tj. početnu i krajnju vrednost, vrednost talasne dužine X-zračenja, *FWHM* (Full Width Half Maximum) odnosno zadati željenu vrednost širine pika na polovini maksimalne visine.

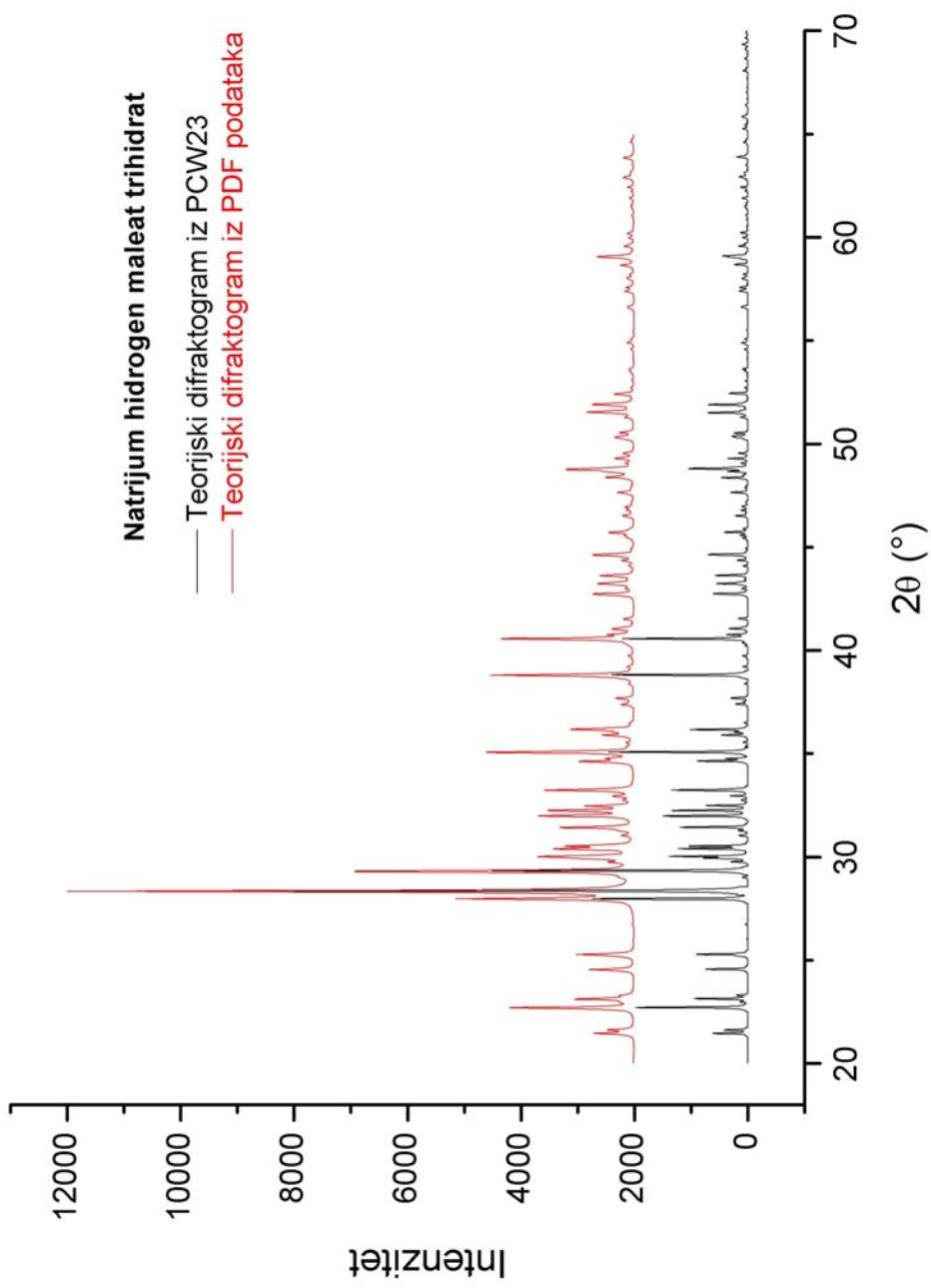


Slika 13. Vizualizacija molekula natrijum hidrogen maleat trihidrata uz pomoc kristalografskog softvera Mercury

Difraktogram praha koji smo dobili u potpunosti se slagao sa kalkulisanim difraktogramom praha dobijenim pomoću programa *pcw23*. Obzirom da su se pikovi „poklapali“ za sve vrednosti uglova 2θ i da su vrednosti intenziteta kao i širine pikova u većini slučajeva bile identične, mogli smo zaključiti da se u oba slučaja zaista radi o istovetnom jednofaznom sistemu tj. *natrijum hidrogen maleat trihidratu*.

Sada smo sa sigurnošću mogli da tvrdimo da je razlika između snimljenog difraktograma praha i bilo kojeg teorijskog difraktograma (kreiranog pomoću *pcw23* ili pak pomoću *Mercury*) evidentna i da je snimljeni difraktogram praha slika 8. višefazni sistem, pri čemu je jedna od faza jedinjenje *natrijum hidrogen maleat trihidrat*.

Sledeći korak u našem istraživanju bilo je utvrđivanje identiteta i brojnosti prisutnih faza, drugim rečima kvalitativna analiza.



Slika 14. Vizuelno poređenje teorijskih difraktograma

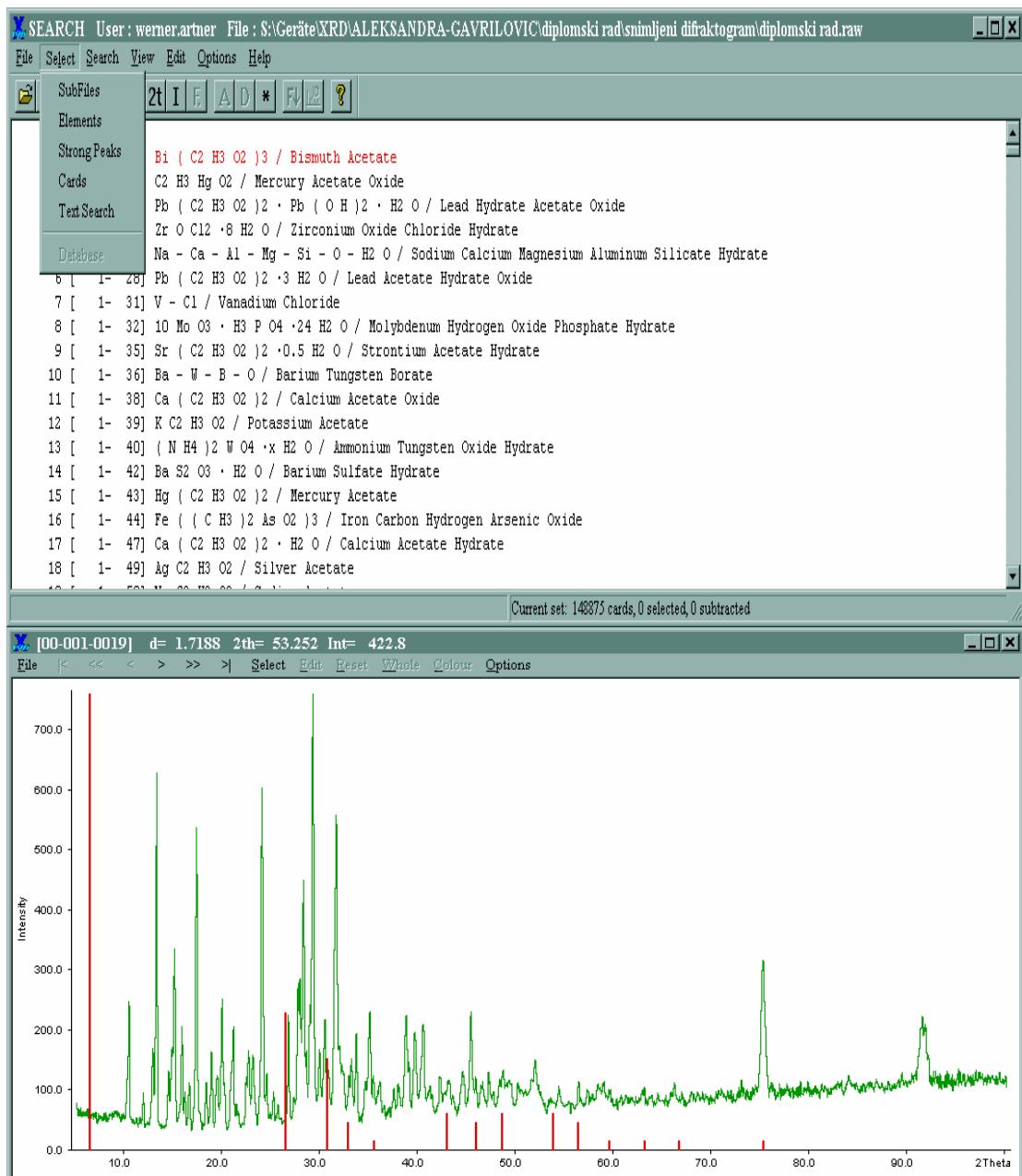
WinXPow

Kristalografski softver *WinXPow* predstavlja mešavinu velikog broja programa koji mogu biti upotrebljeni u proučavanju i analizi podataka dobijenih difrakcijom X-zraka. Naime, pomoću *WinXPow* softvera moguće je prikupljati i analizirati podatke sa visokotemperaturnih merenja, moguća je tkđ. korekcija „background“-a, korekcija pozicije pikova, kalkulisanje teorijskog modela kao i fitovanje postojećeg difraktograma; dalje određivanje stepena kristaliniteta ukoliko postoji mešavina kristalne i amorfne faze. Postoji tkđ. mogućnost za izračunavanje veličine kristalita. Isto tako *WinXPow* nudi opciju za izračunavanje vrednosti deformacije naprezanja kristalne rešetke. Moguće je čak dobiti vrednost za količinski ideo svake faze pojedinačno, ali u ovom slučaju se ne koristi sada već opšte prihvaćena Ritveldova (Hugo Rietveld) metoda za utaćnjavanje profila, tako da se ne mogu očekivati rezultati visoke tačnosti.

Konkretno u našem slučaju *WinXPow* je korišćen za kvalitativnu analizu, tj. za pronalaženje svih prisutnih faza unutar snimljenog difraktograma praha.

Nakon učitavanja *raw* fajla koji sadrži podatke o vrednosti difrakcionih intenziteta za svaku vrednost ugla sa konstantnim korakom merenja drugim rečima nakon učitavanja difraktograma, postoje različite opcije za pronalaženje postojeće faze. Naime, da bi se broj verodostojnih *PDF* kartica smanjio na što optimalniji nivo, potrebno je prilikom pretrage baze uvesti konkretne limite. To se može uraditi na više načina, npr. moguće je definisati da li dato jedinjenje predstavlja mineral, cement, keramiku, polimer, organsko ili pak neorgansko jedinjenje. Nakon toga poželjno je odabrati određene hemijske elemente za koje predpostavljamo da bi mogli ulaziti u sastav našeg kristalnog praha. Sa svakim konkretnim limitom broj *PDF* kartica se smanjuje i izbor pravih tj. stvarno prisutnih jedinjenja ili hemijskih elemenata se sužava.

Postoji tkđ. i mogućnost definisanja položaja tri najintezivnija pika, tako da odabirom uskog opsega vrednosti ugla 2θ za tri najintezivnija pika, znatno sužavamo broj relevantnih *PDF* kartica.



Slika 15. Primer izgleda prozora za pronalaženje prisutne faze pomoću softvera WinXPow

Ukoliko unapred postuliramo koji hemijski element ili jedinjenje ulazi u sastav našeg kristalnog praha, moguće je pronaći konkretnu *PDF* karticu na osnovu bruto formule, hemijskog naziva jedinjenja, ili pak imena minerala.

Ono što je u našem istraživanju bila znatna olakšica jeste činjenica da smo unapred predpostavili prisustvo bar jedne faze - *natrijum hidrogen maleat trihidrata*, a samim tim smo mogli da uzmemo u obzir prisustvo vodonika, ugljenika, kiseonika, i natrijuma jer je bruto formula ovog jedinjenja $C_4H_3NaO_4 \cdot 3H_2O$.

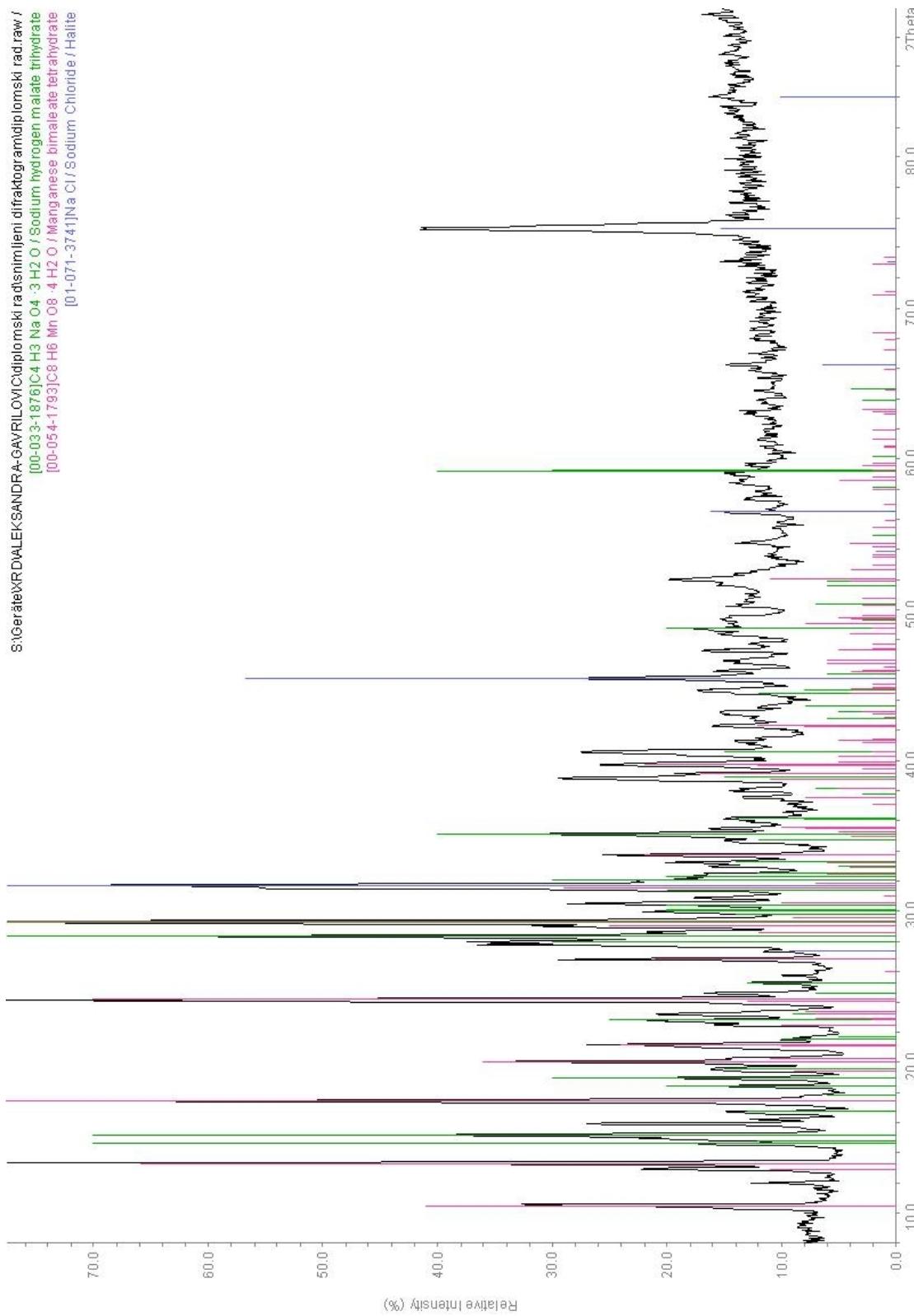
Ispostavilo se da je naša predpostavka bila tačna jer je data faza „pokrivala“ većinu pikova za snimljeni difraktogram praha.

Da bismo smanjili broj pikova koji ulaze u obzir za dalju analizu, bilo je potrebno selektovati one pikove koji pripadaju poznatoj fazi. Nakon toga, definisanjem pozicija tj. tačnih vrednosti ugla 2θ za tri najintezivnija pika bilo je znatno lakše otkriti prisustvo ostalih faza. Ne retko se dešava da program *WinXPow* ponudi mogućnost prisustva faza čije se vrednosti za uglove 2θ savršeno uklapaju sa pozicijama pikova našeg difraktograma, međutim hemijski sastav ponudjenog jedinjenja biva daleko od realnosti. Iz tog razloga kvalitativnoj analizi potrebno je pristupiti krajnje oprezno i sa velikom dozom kritičnosti.

Nakon duže analize otkrili smo tkđ. prisustvo jedinjenja *mangan bimaleat tetrahidrata* $C_8H_6MnO_8 \cdot 4H_2O$ kao i *natrijum hlorida* NaCl.

Dakle, konačno smo mogli sa sigurnošću da tvrdimo da snimljeni difraktogram iz kristalnog praha predstavlja sliku difrakcije X-zraka sa tri različite faze: *natrijum hidrogen maleat trihidrata*, *mangan bimaleat tetrahidrata* i *natrijum hlorida*.

Obzirom da je sistem bio trofazan, prirodno se nametnulo novo pitanje koliki je pojedinačni udeo svake od ovih faza?! Da bismo dobili odgovor na ovo pitanje, pre svega bilo je potrebno da pronađemo odgovarajući *CIF* fajl koji odgovara pronađenoj *PDF* kartici, za svaku fazu pojedinačno.



Slika 16. Kvalitativna analiza za snimljeni difraktogram iz kristalnog praha

FindIt

ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), iliti baza podataka neorganskih kristalnih struktura sadrži informacije u vezi svih neorganskih kristalnih struktura koje su publikovane još od 1913. godine uključujući čiste elemente, minerale, metale i intermetalna jedinjenja uključujući pri tom i vrednosti njihovih atomske koordinata. Ova baza se dopunjava dva puta godišnje, pri čemu se u proseku dodaje 3000 novih podataka.

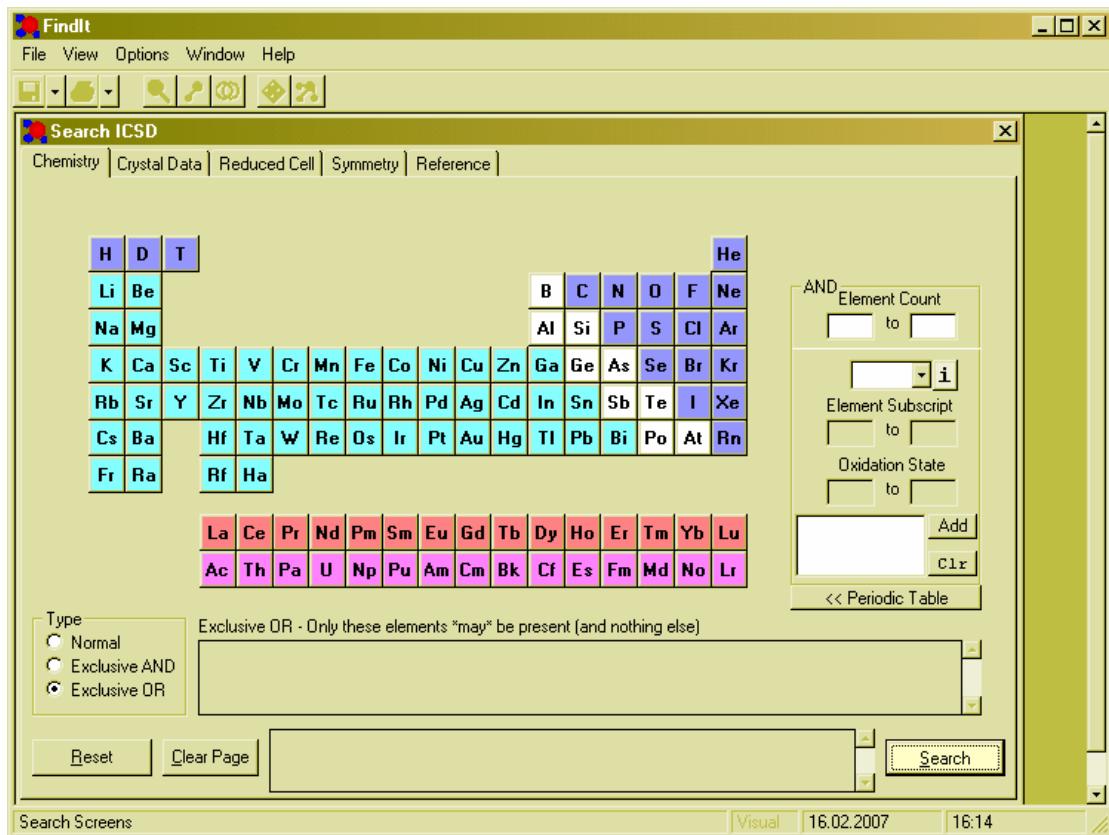
FindIt softver predstavlja elegantno rešenje za pristup ovoj bazi, pri čemu je omogućeno lako pronalaženje i analiza podataka kao i rešenje za strukturnu vizualizaciju.

Ova Windows PC verzija *FindIt* softvera razvijena je u Internacionalnom naučnom institutu *FIZ Karlsruhe* (Fachinformationszentrum Karlsruhe) sa sedištem u Nemačkoj u kooperaciji sa *NIST* (National Institute of Standards and Technology) sa sedištem u USA [9].

Za naše potrebe konkretno, *FindIt* softver je poslužio kao izvor *CIF* fajlova. Naime kako smo već pomenuli gore kristalografski program *Mercury* koristi *CIF* fajl kao ulazne podatke za kreiranje difraktograma praha i vizualizaciju molekula datog jedinjenja.

FindIt nudi zaista veliki broj opcija za pretraživanje po njegovoj bazi podataka. Postoji mogućnost pretraživanja na osnovu hemijskog sastava, na osnovu konkretnih vrednosti parametara elementarne celije i uglova između njih za dato jedinjenje ili hemijski element, isto tako samo na osnovu bruto formule ili simbola za prostornu grupu simetrije. Pretraga se tkđ. može vršiti samo na osnovu unosa hemijskog imena ili pak imena minerala ukoliko postoji. Dalje, naziv autora i godina publikacije mogu biti sasvim dovoljni u potrazi za željenim *CIF* fajlom.

Mi smo potragu za *CIF* fajlovima jedinjenja *natrijum hlorida*, *natrijum hidrogen maleat trihidrata* kao i *mangan bimaleat tetrahidrata* obavili preko hemijskog sastava, tj. pojedinačnim unosom svakog hemijskog elementa koji ulazi u sastav datog jedinjenja, a da smo pri tom imali na umu da konkretni *CIF* fajl odgovara pronađenoj *PDF* kartici u smislu godine publikacije, autora publikacije, kao i autentičnosti prostorne grupe simetrije za dato jedinjenje, jer se ne retko javlja slučaj da jedinjenja istog hemijskog sastava nemaju istu prostornu grupu simetrije.



Slika 17. Prozor za pretragu baze podataka pomoću FindIt softvera na osnovu hemijskog sastava

U okviru našeg istraživanja nismo imali većih poteškoća u pronalaženju konkretnih *CIF* fajlova za jedinjenja *natrijum hidrogen maleat trihidrata* i *natrijum hlorida*, međutim nije bilo načina da pronađemo *CIF* fajl za jedinjenje *mangan bimaleat tetrahidrata*. Obzirom da program *FindIt* nije pružio mogućnost pronalaženja željenog *CIF* fajla, pokušali smo tkđ. i sa bazom podataka *COD* (Crystallography Open Database) kao i sa *CSD* (Cambridge Structural Database), međutim bez uspeha [13, 14]. To konkretno ukazuje da kristalna struktura ovog jedinjenja najverovatnije nije rešena. Vrlo verovatan razlog za to može biti činjenica da kako smo već ranije napomenuli, pojedina jedinjenja nije moguće dobiti u formi monokristala, a samim tim pronalaženje rešene kristalne strukture za dato jedinjenje nije moguće.

Dakle, činjenica da nismo posedovali kompletne podatke za svaku fazu pojedinačno onemogućavala nam je dalju analizu praha, tj. onemogućavala nam je kvantitativnu analizu.

Obzirom da je jedan od ciljeva ovog rada da pokažemo koje su sve mogućnosti vezane za obradu podataka dobijenih iz difraktograma praha mi ćemo ipak okvirno opisati rad kristalografskog programa *Maud*.

Postoje neograničene mogućnosti kombinovanja dva, tri ili više elemenata u hemijsko jedinjenje, čije specifične fizičke karakteristike zavise od hemijskog sastava, vrste veze između atoma i od strukture jedinjenja. Priroda sama predstavlja velikog kreatora: postoje hiljade prirodnih supstanci, uključujući minerale i stvaranje novih jedinjenja kontinualno raste. Danas međutim ulogu tvorca preuzele je čovečanstvo i veštački sintetisana jedinjenja brojno nadmašuju minerale i prirodna organska jedinjenja. Ogomorna kreativna inicijativa uložena je u potragu za novim jedinjenjima uz pomoć specijalnih uslova tehnologije. Prirodni depoziti koji su predmet proučavanja geologa i mineraloga ili pak novosintetisana jedinjenja od strane hemičara ili fizičara moraju biti identifikovana. Dakle, metode za identifikaciju faza su preporučljive. Logičan sled događaja je razvoj metoda za kvantitativnu ocenu udela faza.

Kvantitativna analiza može biti obavljena samo u slučaju ako je poznat hemijski sastav komponenata, ukoliko je sistem dovoljno stabilan i ukoliko je poznat ravnotežni dijagram faza. Iz razloga što se tri gore navedena uslova veoma retko sreću istovremeno, računarske metode za kvantitativnu analizu morale su biti usavršene [10].

Maud

U današnje vreme postoji zaista širok spektar ne komercijalnih kristalografskih softvera koji se mogu koristiti u svrhu kvantitativne analize. Većina ovih softvera podržava Ritveldovo utačnjavanje profila.

Od kako je Ritveld (Hugo Rietveld) 1969. godine publikovao njegov pionirski rad, utačnjavanje strukture sa podataka iz kristalnog praha pomoću ove metode, postalo je dobro utvrđena tehnika. Ritveldova metoda može biti primenjena kako na multifazne tako i na jednofazne uzorke [10].

Ritveldovo utačnjavanje originalno je razvijeno kao metod za utačnjavanje kristalne strukture iz podataka dobijenih neutronskom difracijom. Ovaj metod utačnjavanja radi na principu minimiziranja težinske sume kvadrata razlike između

posmatranih i kalkulisanih intenziteta, za svaku vrednost ugla 2θ za digitalizovane difraktograme praha.

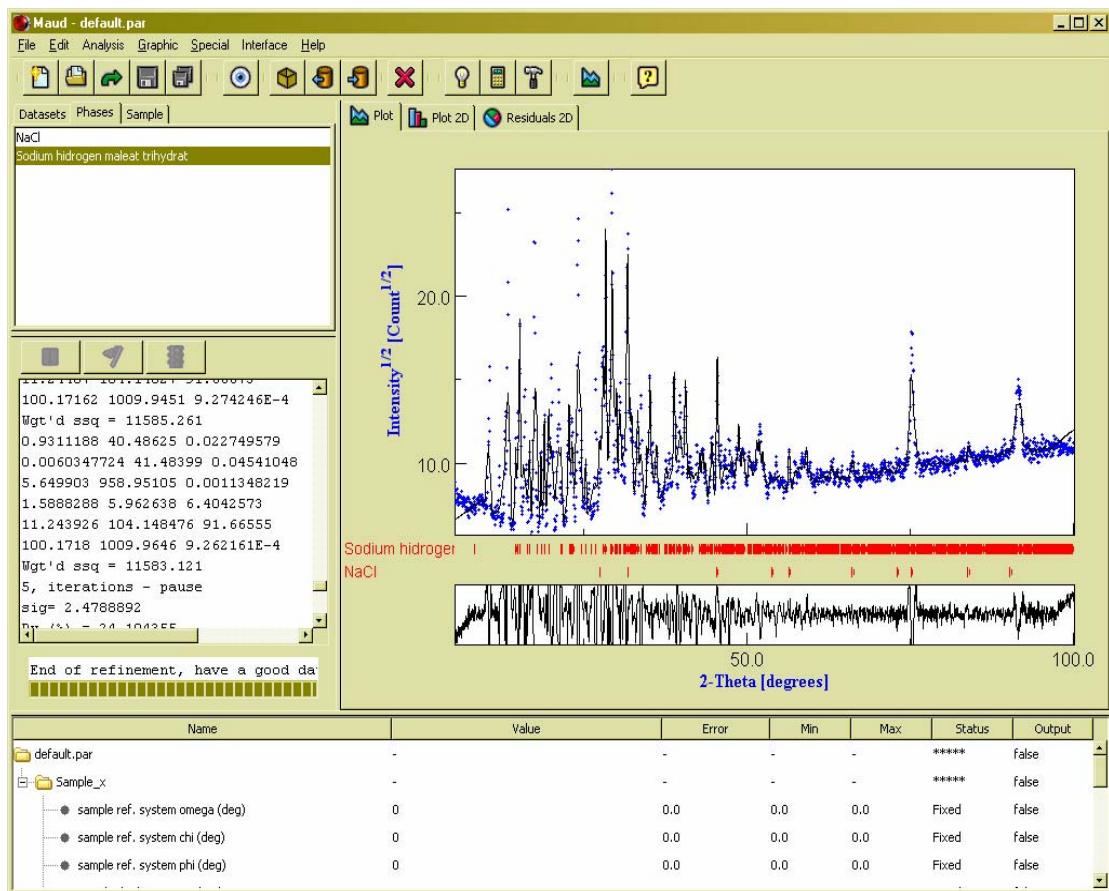
Ritveldova metoda analiziranja pruža brojne prednosti u odnosu na konvencionalne metode kvantitativne analize. Kako ovaj metod koristi algoritam za fitovanje celog modela, sve linije za svaku fazu su sa podjednakom pažnjom uzete u obzir tako da čak i u slučaju preklapanja nekoliko linija ova metoda obezbeđuje pouzdane rezultate[11].

Kristalografski program *Maud* koristi Ritveldovu metodu za utačnjavanje profila, što je bio i jedan od glavnih razloga zašto smo odabrali baš ovaj softver za opis kvantitativne analize.

U samom startu *Maud* pruža mogućnost strogog definisanja eksperimentalnih uslova prikupljanja podataka sa kristalnog praha. Naime, moguće je odabratи tip geometrije, izvor i talasnu dužinu X- zraka, vrstu detektora, način kalibriranja uglova i intenziteta kao i niz drugih parametara. Od kvaliteta definisanja ulaznih podataka veoma zavisi i tačnost Ritveldovog utačnjavanja profila, tj. tačnost vrednosti kvantitativne analize.

Nakon definisanja eksperimentalnih uslova, sledeći korak je definisanje prisutnih faza, što se obavlja prostim učitavanjem unapred pripremljenih *CIF* fajlova.

Od krucijalne je važnosti unos relevantnih faza, tj. dobra kvalitativna analiza uzorka, jer je u suprotnom moguće dobiti potpuno pogrešne rezultate. Naime, u slučaju da se učita pogrešna faza koja na primer ima veoma sličnu difrakcionu sliku kao konkretna, prava faza, Ritveldovo utačnjavanje profila će se i u ovom obaviti, ali će podaci o kvantitativnoj analizi biti netačni.



Slika 18. Primer kvantitativne analize za dve prisutne faze pomoću kristalografskog softvera Maud

Nakon učitavanja potrebnih *CIF* fajlova može se pristupiti kvantitativnoj analizi. Kao krajnji rezultat dobija se slika na kojoj je prikazan eksperimentalno dobijeni difraktogram, kalkulisani difraktogram kao rezultat Ritveldovog utačnjavanja kao i razlika između ova dva difraktograma. Ova razlika predstavlja očigledan primer kvaliteta Ritveldove analize. Naime, u slučaju minimalne razlike dobija se prava linija.

Drugi važan pokazatelj kvaliteta analize predstavlja faktor R . Naime, slika razlike između difraktograma je verovatno najbolji način praćenja i vođenja Ritveldove analize, međutim uklapanje kalkulisanog difraktograma može biti dato i numerički preko faktora R .

Odnos između vrednosti R_{wp} (weighted-profile R value) i vrednosti R_{exp} (expected R value) predstavlja faktor dobrote χ^2 :

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

koji u idealnom slučaju mora da iznosi jedan.

Ukoliko je na primer snimanje uzorka praha trajalo predugo, vrednost R_{exp} će biti veoma mala te će vrednost faktora χ^2 za potpuno utačnjenu strukturu biti mnogo veća od jedan. Sa druge strane, ukoliko su podaci prikupljeni suviše brzo, R_{exp} će biti velik i vrednost faktora dobrote χ^2 može biti manja od jedan.

R vrednosti predstavljaju korisne indikatore za evaluaciju kvaliteta utačnjavanja, posebno u slučaju malih vrednosti napretka u nalaženju dobrog modela, međutim ne treba ih precenjivati.

Najvažniji kriterijum u proceni kvaliteta Ritveldovog utačnjavanja predstavljaju pre svega kvalitet fita kalkulisanog modela sa eksperimentalnim podacima kao i hemijski smisao strukturnog modela [12].

5. Rezultati i diskusija

Zadatak ovog diplomskog rada bila je analiza difraktograma praha upotrebom različitih kristalografskih softvera.

Polazeći od snimljenog difraktograma praha, rutinskim, vizuelnim poređenjem sa kalkulisanim difraktogramom koji je generisan iz podataka za rešenu strukturu monokristala utvrdili smo da je naš eksperimentalno dobijeni difraktogram višefazni sistem. Pri tom smo za kalkulaciju teorijskog modela difraktograma praha koristili program *pcw23*. Dalje, da bismo u potpunosti bili sigurni da su podaci dobijeni sa drugaćijeg uzorka, napravili smo novi teorijski difraktogram praha dobijen iz podataka sa *CIF* fajla koji odgovara *PDF* kartici za jedinjenje *natrijum hidrogen maleat trihidrat* i poređenjem sa drugim teorijskim difraktogramom praha potvrđili da je polazni snimljeni difraktogram zaista višefazni sistem. Za kalkulisanje drugog modela difraktograma praha koristili smo program *Mercury*.

Sledeći korak bila je kvalitativna analiza pomoću programa *WinXPow* koji nam je omogućio da otkrijemo da je naš kristalni prah sačinjen od tri faze: *natrijum hlorida*, *natrijum hidrogen maleat trihidrata* i *mangan bimaleat tetrahidrata*.

Prirodno se nametnula potreba za kvantitativnom analizom, ali je pre toga bilo potrebno obezbediti odgovarajuće *CIF* fajlove za svaku fazu pojedinačno.

Pronalaženje *CIF* fajlova za *natrijum hlorid* i *natrijum hidrogen maleat trihidrat* obavili smo pomoću programa *FindIt*, međutim nismo uspeli pronaći odgovarajući *CIF* fajl za jedinjenje *mangan bimaleat trihidrata*. Iz istog razloga nismo bili u mogućnosti obaviti kvantitativnu analizu, međutim obzirom da je jedan od ciljeva ovog rada ukazivanje na značaj kvalitativne analize podataka iz uzorka praha; proces kvalitativne analize okvirno je opisan i ukazao je na rezultat hemijske sinteze koji nije bio očekivan.

Upotreba pojedinih kristalografskih programa koji imaju opciju Ritveldovog utačnjanja pruža mogućnost rešavanja strukture iz podataka sa kristalnog praha. Međutim, taj zadatak prevazilazi okvire ovog diplomskog rada.

Na temelju gore navedenih informacija možemo zaključiti da analiza podataka sa kristalnog praha možda ne pruža mogućnost dobijanja tako direktnе i pouzdane informacije u vezi strukture posmatranog jedinjenja kao što je to slučaj sa analizom monokristalnog uzorka, ali zato u drugu ruku omogućava analizu višefaznih sistema kao i dobijanja širokog spektra drugih informacija o posmatranom uzorku.

6. Izvod

Analizom eksperimentalno dobijenog difraktograma praha snimljenog na uzorku dobijenom pri sintezi *natrijum hidrogen maleata trihidrata* i poređenjem sa teorijski dobijenim difraktogramom za isto jedinjenje utvrdili smo da je u pitanju višefazni sistem.

Kvalitativnom analizom je utvrđeno da je ispitivani kristalni prah sačinjen iz tri faze:

- ❖ *natrijum hlorida*
- ❖ *natrijum hidrogen maleat trihidrata*
- ❖ *mangan bimaleat tetrahidrata*

Okvirno je opisan proces kvalitativne analize.

Celokupan eksperimentalni rad zasnovan je na upotrebi različitih kristalografskih softvera: *pcw23, Mercury, FindIt, WinXPow, Maud*.

7. Abstrakt

Prilikom postupka sinteze Na-kompleksa kao krajnji produkt javio se veliki broj monokristala kao i talog u vidu kristalnog praha.

Obzirom da je prvobitno urađena analiza na monokristalnom uzorku i da je rešena kristalna struktura ovog jedinjenja difrakcijom X-zraka i da je utvrđeno da se radi o jedinjenju *natrijum hidrogen maleat trihidratu*, prirodno je bilo za predpostaviti da je kristalni prah tkđ. jednofazni sistem.

Ovi podaci pružili su mogućnost za dalju analizu i verifikaciju podataka dobijenih sa istovetnog kristalnog praha.

Upotrebom različitih kristalografskih programa (*pcw23, Mercury, FindIt, WinXPow, Maud*) vizuelno smo uporedili teorijski model difraktograma praha dobijen iz podataka za monokristal sa snimljenim difraktogramom praha, otkrili smo pre svega da je kristalni prah višefazni sistem pri čemu je jedna od prisutnih faza *natrijum hidrogen maleat trihidrat*.

Daljom kvalitativnom analizom otkrili smo prisustvo još dve faze: *natrijum hlorida* i *mangan bimaleat tetrahidrata*. Nakon toga uspeli smo da pronađemo odgovarajuće *CIF* fajlove za samo dve faze. Time je naša analiza difraktograma praha uokvirena.

8. Literatura

- [1] Karanović Lj., Primenjena kristalografija, 1996, Univerzitetski udžbenik, Beograd.
- [2] Janić I., *Interna skripta - Osnovi atomske fizike 1. deo*, 1992, Prirodno-matematički fakultet- Departman za fiziku, Novi Sad.
- [3] Petrović D.M, Lukić S.R., Eksperimentalna fizika kondenzovane materije, 2000, Univerzitetski udžbenik, Novi Sad.
- [4] Carić S., Petrović D.M, Lukić S.R., Fizika čvrstog stanja, 1990, Naučna knjiga, Beograd.
- [5] Janjić S., Ristić P., Mineralogija, 1995, Naučna knjiga, Beograd.
- [6] <http://www.iucr.org/iucr-top/publ/50YearsOfXrayDiffraction/indexs.html>.
Pristupljeno: 15. 11. 2006.
- [7] http://en.wikipedia.org/wiki/Rietveld_refinement
Pristupljeno: 01. 03. 2007.
- [8] Bish D. L., Howard S. A., Quantitative phase analysis using the Rietveld method, 1988, Journal of applied Crystallography, Vol. 21, 86-91
- [9] <http://www.fiz-karlsruhe.de/ecid/Internet/en/DB/icsd>
Pristupljeno: 16. 04. 2007.
- [10] Zevin L. S., Kimmel G., Quantitative X- ray diffractometry, 1995, Springer-Verlag Inc., New York
- [11] Bish D. L., Post J. E., Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method, 1993, American Mineralogist, Vol. 78, 932-940
- [12] McCusker L. B., Von Dreele R. B., Cox D. E., Louër D., Scardi P., Rietveld refinement guidelines, 1999, Journal of applied Crystallography, Vol. 32, 36-50
- [13] <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/>
Pristupljeno: 16. 04. 2007.
- [14] <http://www.crystallography.net/>
Pristupljeno: 16. 04. 2007.
- [15] <http://www.ing.unitn.it/~maud/>
Pristupljeno: 10. 11. 2006.

Biografija

Aleksandra Gavrilović rođena je 03.09.1978. godine u Bačkoj Palanci.

Osnovnu Školu "Petar Drapšin" završava u Bačkoj Palanci i uporedo sa njom završava i Nižu Muzičku Školu "Stevan Hristić" na odseku za duvačke instrumente.

Od 1993. godine učenik je Gimnazije "20. oktobar" (opšti smer) u Bačkoj Palanci. Nakon završetka srednje škole, 1997. godine upisuje se na Prirodno – matematički fakultet u Novom Sadu na Departmanu za fiziku, smer diplomirani fizičar.

U toku studiranja, od 2003. do 2006. godine radi kao nastavnik fizike u Osnovnoj Školi "Moša Pijade" u Bačkom Novom Selu i u Osnovnoj Školi "Ivo Lola Ribar" u Plavni (obe škole pripadaju opštini Bač).

Krajem 2006. godine odlazi za Austriju i započinje stručno usavršavanje u oblasti kvalitativne i kvantitativne analize podataka dobijenih difrakcijom X-zraka na tankim filmovima i kristalnom prahu u istraživačkom centru ECHEM u Wiener Neustadt-u.



Aleksandra Gavrilović

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije:

TD

Monografska dokumentacija

Tip zapisa:

TZ

Tekstualni štampani materijal

Vrsta rada:

VR

Diplomski rad

Autor:

AU

Aleksandra Gavrilović

Mentor:

MN

dr Agneš Kapor, redovni profesor

Naslov rada:

NR

Upotreba kristalografskih programa u analizi
podataka iz difraktograma praha

Jezik publikacije:

JP

srpski (latinica)

Jezik izvoda:

JI

srpski / engleski

Zemlja publikovanja:

ZP

Srbija

Uže geografsko područje:

UGP

Vojvodina

Godina:

GO

2007

Izdavač:

IZ

Autorski reprint

Mesto i adresa: Prirodno-matematički fakultet, Departman za fiziku, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad
MA

Fizički opis rada: 5/41/36/0/15/3/0
FO

Naučna oblast: Fizika
NO

Naučna disciplina: Fizika čvrstog stanja - kristalografska analiza
ND

Predmetna odrednica/Ključne reči: Difraktometar praha, kvalitativna analiza,
PO kvantitativna analiza, kristalografski program

UDK:

Čuva se: Biblioteka Departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu
ČU

Važna napomena: nema
VN

Izvod: Celokupan eksperimentalni rad zasnovan je na upotrebi različitih kristalografskih softvera: *pcw23, Mercury, FindIt, WinXPow, Maud*. Kvalitativnom analizom je utvrđeno da je kristalni prah sačinjen iz tri faze: *natrijum hlorida, natrijum hidrogen maleat trihidrata, mangan bimaleat tetrahidrata*. Okvirno je opisan proces kvalitativne analize.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN Veća: 15.05.2007.
DP

Datum odbrane: 18.06.2007.
DO

Članovi komisije:

KO

Predsednik: dr Sonja Skuban, docent

Mentor: dr Agneš Kapor, redovni profesor

Član: dr Milica Pavkov-Hrvojević, docent

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS
KEY WORDS DOCUMENTATION**

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type:

DT

Monograph documentation

Type of record:

TR

Textual printed material

Contents code:

CC

Final paper

Author:

AU

Aleksandra Gavrilović

Mentor:

MN

prof. PhD Agneš Kapor

Title:

TI

Using of Cristallographyc Softwares in
Powder Diffraction Data Analysis

Language of text:

LT

Serbian (Latin)

Language of abstract:

LA

Serbian / English

Country of publication:

CP

Serbia

Location of publication:

PL

Vojvodina

Publication year:

PY

2007

Publisher:

PU

Author's reprint

Publication place:	Faculty of Science and Mathematics, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad
PP	
Physical description:	5/41/36/0/15/3/0
PD	
Scientific field:	Physics
SF	
Scientific discipline:	Solid State Physics- Crystallography
SD	
Subject / Key words:	Powder diffraction data, Qualitative analysing, Quantitative analysing, Cristallographyc Software
SKW	
UC:	
Holding data:	Library of Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4
HD	
Note:	none
N	
Abstract:	Whole experimental work has been established by using several different Cristallographyc Softwares: <i>pcw23</i> , <i>Mercury</i> , <i>FindIt</i> , <i>WinXPow</i> , <i>Maud</i> . Qualitative phase analysis has been done and described. It was found that powder sample could be multicomponent mixture with three phases: <i>Sodium chloride</i> , <i>Sodium hydrogen maleate trihydrate</i> and <i>Manganese bimaleate tetrahydrate</i> .
AB	
Accepted by the Scientific Board:	May 15 th , 2007.
ASB	
Defended on:	Jun 18 th , 2007.
DE	
Thesis defend board:	
DB	
President:	PhD Sonja Skuban
Mentor:	prof. PhD Agneš Kapor
Member:	PhD Milica Pavkov-Hrvojević