

# Određivanje kristalne strukture

---

Lisjak, Ivan

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:978715>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-16**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

Ivan Lisjak

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

## **Određivanje kristalne strukture**

### **Završni rad**

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković

Neposredni voditelj rada: dr. sc. Mladen Borovina

Zagreb, 2020.



Datum predaje prve verzije Završnog rada:

11. travnja 2020.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

30. rujna 2020.

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković

Potpis:



## Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME .....	3
2.1. Simetrija, kristalni sustavi i prostorne grupe.....	3
2.2. Kristalizacija.....	7
2.3. Difrakcija rentgenskog zračenja – uvod .....	15
2.4. Građa difraktometra i montiranje kristala .....	22
2.5. Difrakcija na jediničnom kristalu.....	27
2.6. Ostale metode određivanja kristalne strukture.....	33
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XXXVIII



## § Sažetak

Kristalne su one tvari koje imaju pravilnu, periodičnu unutarnju građu i difraktiraju rentgensko zračenje pri čemu daju oštre difrakcijske maksimume. Najčešće korištena metoda određivanja njihove strukture je difrakcija rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Preduvjet za uspješan difrakcijski eksperiment je priprema jediničnog kristala odgovarajućih dimenzija što je ujedno i jedini korak u kojem izvođač eksperimenta može izravno utjecati na rezultate eksperimenta. Kristalizacija treba biti što sporija da bi se izbjeglo nastajanje defekata u kristalu, a temelj svih tehnika kristalizacije je polako postići prezasićenje otopine s obzirom na otopljenu tvar. Najčešće korištene tehnike su evaporacija, hlađenje, konvekcija, i difuzijske tehnike. Odabir tehnike ovisi o svojstvima tvari, ponajprije o topljivosti u različitim otapalima i sustavima otapala pri različitim temperaturama.

Uređaj za određivanje kristalne strukture difrakcijom rentgenskog zračenja naziva se difraktometar. Zračenje se u većini slučajeva generira u rentgenskoj cijevi nakon čega se monokromatizira i usmjerava na pravilno montiran i centriran kristal. Ulaskom zračenja u kristal dolazi do njegovog raspršenja na elektronima u materijalu te do interferencije raspršenog zračenja. Konstruktivnom interferencijom nastaju zasjenjenja na filmu, tzv. difrakcijski maksimumi, koja čine difrakcijsku sliku uzorka. Uvjet za konstruktivnu interferenciju matematički je opisan Braggovim zakonom.

Nastala difrakcijska slika povezana je s elektronskom gustoćom u kristalu operacijom Fourierove transformacije. Međutim, tijekom eksperimenta gubi se podatak o fazi difraktiranog zračenja koji je nužan za uspješno računanje elektronske gustoće. Stoga su razvijene različite metode određivanja faze; odabir najbolje ovisi o vrstama atoma prisutnih u kristalu, a metode se mogu i kombinirati. Nakon što se odredi dio molekulske strukture, on se koristi kao modelna struktura za određivanje ostatka te je u svakoj iteraciji nova modelna struktura bliža pravoj. Kad su pronađeni svi nevodikovi atomi, pristupa se utočnjavanju modelne strukture uvođenjem različitih parametara da bi se postiglo bolje slaganje s eksperimentalnim podacima. Uz to, u procesu utočnjavanja lociraju se vodikovi atomi. Konačni rezultat difrakcijskog eksperimenta je poznata kristalna struktura tvari: dimenzije jedinične ćelije, prostorna grupa i koordinate svih atoma u asimetričnoj jedinici, a struktura se može i vizualizirati u nekom od računalnih



programa. Ti se rezultati pohrane u odgovarajuću bazu podataka (npr. CSD, *Cambridge Structural Database*) kojoj drugi znanstvenici mogu pristupiti i pronaći potrebne informacije.

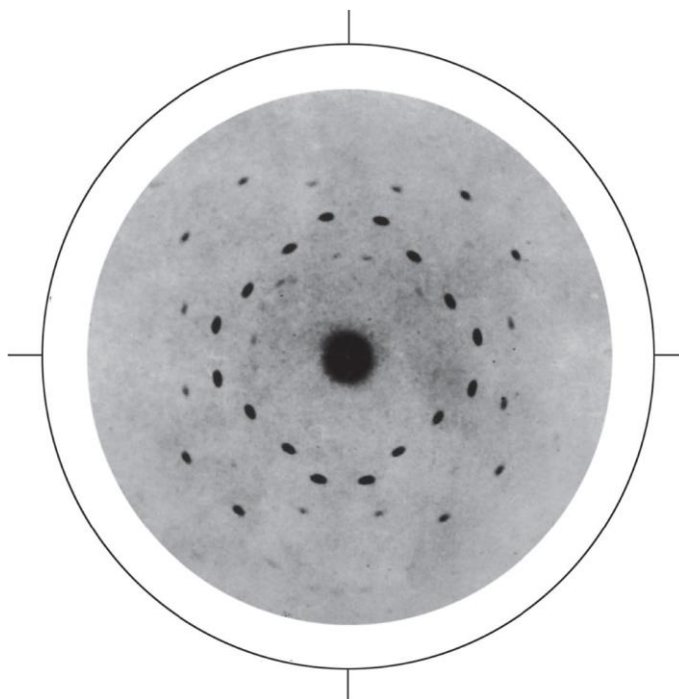
Osim na jediničnom kristalu difrakcijski se eksperiment može provesti i na polikristalnom uzorku. Takav eksperiment najčešće se koristi za kvalitativnu i kvantitativnu faznu analizu uzoraka, no moguće ga je koristiti i za određivanje kristalne strukture. Za određivanje kristalnih struktura umjesto rentgenskog zračenja ponekad se koristi zraka neutrona ili elektrona. Neutroni se difraktiraju na jezgrama zbog čega se neutronsom difrakcijom preciznije mogu odrediti položaji atoma. Uz to je, zbog drugačijih interakcija neutrona s materijom, pogodna za lociranje lakih atoma te za razlikovanje atoma bliskih atomskih brojeva i izotopa. Međutim, dobivanje zrake neutrona odgovarajuće brzine zahtijeva nuklearni reaktor ili akcelerator čestica što ograničava dostupnost ove metode. Difrakcija elektrona koristi se za transmisijsku elektronsku mikroskopiju, metodu kojom se mogu analizirati znatno manji kristali nego rentgenskom ili neutronsom kristalografijom. Također, zbog drugačije izvedbe instrumenta, ova se metoda koristi za proučavanje kristalnih defekata i granica domena u kristalu. Transmisijaska elektronska mikroskopija pri sniženoj temperaturi, tzv. krioelektronska mikroskopija, popularna je metoda strukturne analize biomolekula.

## § 1. UVOD

Sve se tvari mogu naći u tri agregacijska stanja: čvrstom, tekućem ili plinovitom. U čvrstom je agregacijskom stanju kinetička energija čestica dovoljno mala da čestice zauzimaju određeni ravnotežni položaj oko kojeg samo titraju. Tvari u čvrstom stanju imaju stalan oblik i volumen te mogu, ali ne moraju, imati pravilnu unutrašnju građu. One tvari koje imaju pravilnu unutrašnju građu češće su<sup>1</sup> i nazivaju se kristalnim, a njihovo je karakteristično svojstvo da obasjane rentgenskim zračenjem daju simetričan difrakcijski uzorak. Amorfne su tvari one tvari čiji su dijelovi lokalne strukture uređeni uslijed djelovanja usmjerenih međučestičnih interakcija, ali se to uređenje ne proteže kroz cijeli materijal te za razliku od kristalnih tvari ne daju oštre difrakcijske maksimume.

S obzirom da većina prirodnih kristala ima pravilan i simetričan vanjski izgled, bili su predmet zanimanja kroz povijest. Međutim, ideja o povezanosti vanjskog izgleda i unutarnje građe pojavila se tek kasnije. U 18. stoljeću René Just Haüy je proučavanjem lomljenja kristala zaključio da je svaki kristal građen od mnoštva identičnih jedinica, tzv. „molekula sastavljačica“ koje se periodički ponavljaju u prostoru.

Budući da golim okom, zbog odnosa valne duljine svjetlosti i njihove veličine, nije moguće vidjeti atome, daljnja su istraživanja u tom području postala moguća tek nakon otkrića rentgenskih zraka 1895. Godine 1912. su W. Friedrich, P. Knipping i M. von Laue otkrili da obasjavanjem kristala rentgenskim zračenjem dolazi do raspršenja zračenja te na fotografskom filmu nastaje pravilan uzorak (slika 1). Iste su godine W. H. Bragg i W. L. Bragg, otac i sin, pronašli način kako iz tog uzorka matematički odrediti položaje atoma u kristalu te su ubrzo odredili kristalne strukture kuhinjske soli, dijamanta, kalcita i sličnih krutina. Bio je to početak rentgenske kristalografije, danas najvažnije metode određivanja strukture tvari u čvrstom stanju.<sup>2</sup>



Slika 1. Difrakcijski uzorak dobiven obasjavanjem kristala cinkova sulfida rentgenskim zračenjem, preuzeto iz C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*<sup>3</sup>

Rentgenska se kristalografija može izvoditi na jediničnom kristalu ili na polikristalnom uzorku, odnosno prahu, a njoj komplementarne metode su spektroskopija NMR u čvrstom stanju, IR ili Ramanova spektroskopija te kvantnomehanički proračuni koji se najčešće koriste kod otkrivanja novih polimorfa poznate tvari.

Ovaj će rad pokriti simetriju i unutarnju građu kristala, najčešće tehnike kristalizacije, fizikalne osnove teorije difrakcije, postupak određivanja kristalne strukture difrakcijom rentgenskih zraka u jediničnom kristalu, te dati kratak pregled difrakcije rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku, neutronske i elektronske difrakcije.

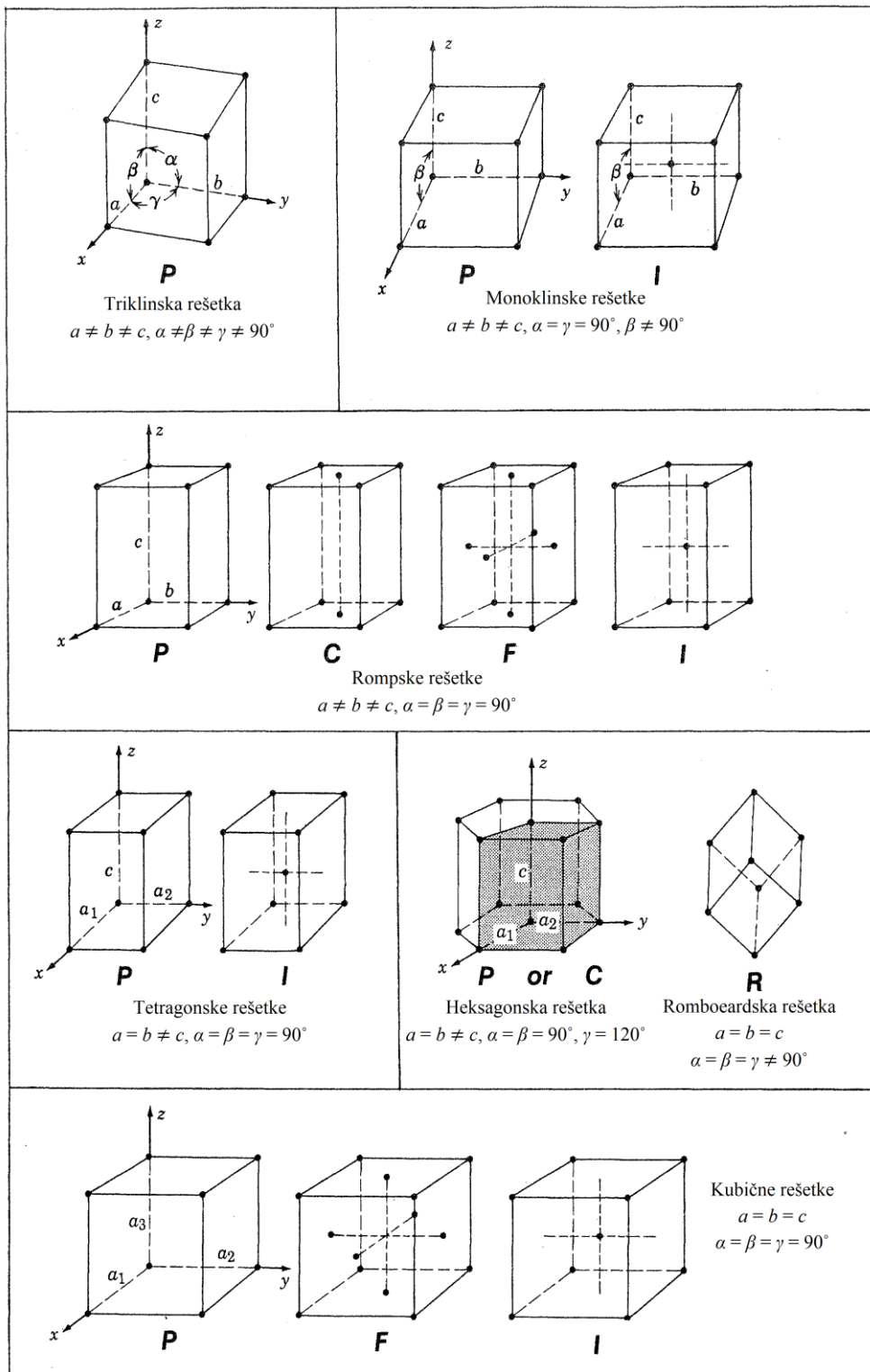
## § 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

### 2.1. Simetrija, kristalni sustavi i prostorne grupe

Unutrašnja građa kristala je periodična što znači da se ponavljanjem, odnosno translacijom određenog dijela njegovog volumena može konstruirati cijeli kristal. Taj se najmanji dio zove jedinična ćelija te se izabire slijedeći ustanovljena pravila. Često se zbog jednostavnosti uvodi matematički model prostorne rešetke: motiv koji se ponavlja zamijeni se čvorom. Tako se prikazuje način ponavljanja u prostoru, ali ne i sadržaj. Da bi se opisala rešetka potrebno je definirati koordinatni sustav na način da se za kristalografske osi uzmu tri nekomplanarna pravca paralelna s bridovima odabrane jedinične ćelije. Ovisno o međusobnom odnosu duljina kristalografskih osi ( $a, b, c$ ) te o veličinama kutova između njih ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) kristali se mogu svrstati u jedan od sedam kristalnih sustava: kubični, tetragonski, heksagonski, trigonski, rompski, monoklinski ili triklinski.

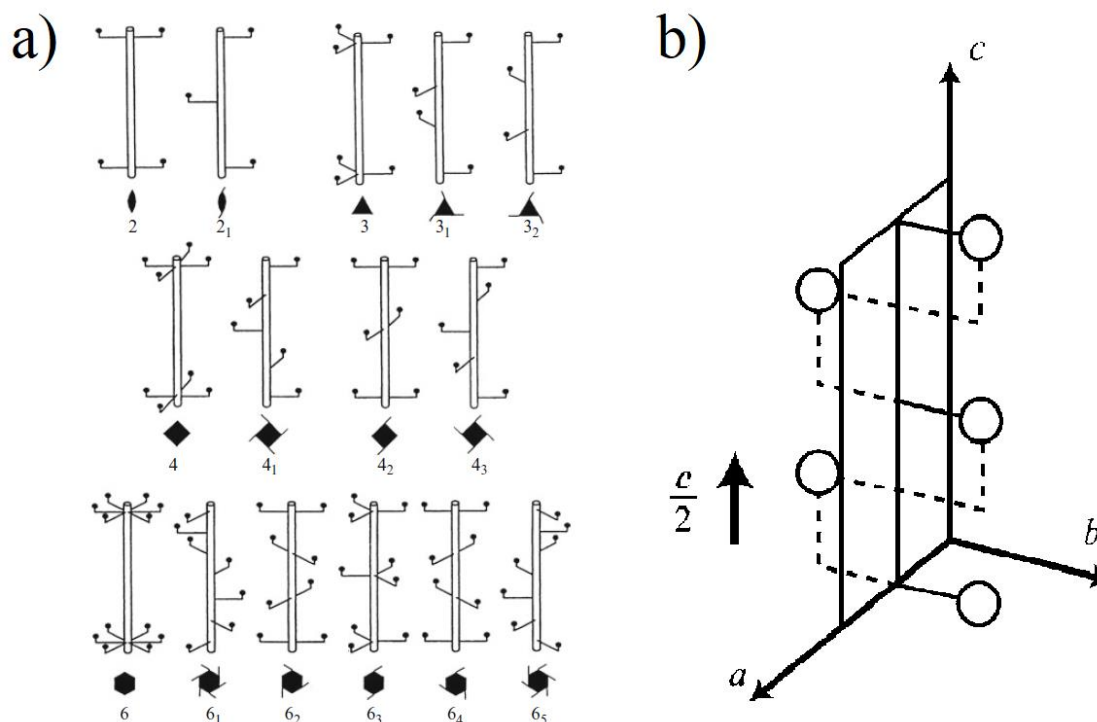
Elementi simetrije koji mogu biti prisutni u morfologiji, tj. vanjskom izgledu kristala su: centar simetrije, ravnine simetrije i osi rotacije  $n$ -tog reda (ponavljaju sva svojstva prostora rotacijom za  $1/n$  punog kuta), te neke njihove kombinacije. Za prave kristale vrijedi teorem kristalografske restrikcije koji kaže da  $n$  može biti samo 1, 2, 3, 4 ili 6 jer je jedino uz taj uvjet moguća translacijska simetrija.<sup>4</sup> Tvari koje difraktiraju rentgensko zračenje (i daju pravilnu difrakcijsku sliku s oštrim difrakcijskim maksimumima), ali ne pokazuju translacijsku simetriju nazivaju se kvazikristalima. Za njih ne vrijedi kristalografska restrikcija, tj. mogu pokazivati rotacijsku simetriju bilo kojeg reda. Svi se elementi simetrije kristala sijeku u jednoj točki u njegovom središtu te se stoga moguće kombinacije tih elemenata simetrije nazivaju točkinim grupama ili kristalnim klasama, a ima ih 32.<sup>4</sup> Točkine se grupe mogu označavati Schönfliesovim te internacionalnim ili Hermann-Mauguinovim simbolima od kojih se Schönfliesovi koriste uglavnom u matematici i spektroskopiji dok se internacionalni koriste u mineralogiji i kristalografiji. Budući da prisutnost nekih elemenata simetrije nužno povlači prisutnost drugih, uobičajeno je pisati oznake točkinih grupa u skraćenom obliku, tako da se navedu samo najnužniji elementi. Iz tog bi razloga čitatelj trebao biti upoznat s međusobnim uvjetovanjem elemenata simetrije.

Ako se želi opisati unutrašnja struktura kristala, potrebno je znati gdje se atomi nalaze u jediničnoj ćeliji. Uvodi se pojam centriranosti, tj. broja čvorova ( $Z$ ) koji predstavljaju atome, ione, skupine atoma ili molekule u jediničnoj ćeliji, i njihovog položaja. Tako postoji sedam tipova rešetki prema centriranosti: primitivna ( $P$ ,  $Z = 1$ ), volumno centrirana ( $I$ ,  $Z = 2$ ), bazno centrirana ( $A$ ,  $B$  ili  $C$ ,  $Z = 2$ ), plošno centrirana ( $F$ ,  $Z = 4$ ) te romboedarska ( $R$ ,  $Z = 1$  ili  $3$ , ovisno o izboru jedinične ćelije). Međutim, zbog simetrije jediničnih ćelija nije svaki tip rešetke moguć u svakom kristalnom sustavu. Pokazano je da postoji 14 tzv. Bravaisovih rešetki koje povezuju centriranost i kristalni sustav, prikazanih na slici 2. Također je potrebno dodati elemente simetrije koji uključuju translaciju: vijčane osi rotacije i klizne ravnine simetrije. Vijčane osi rotacije podrazumijevaju rotaciju za  $1/n$  punog kuta (os  $n$ -tog reda) te translaciju u smjeru paralelnom s osi dok klizne ravnine podrazumijevaju zrcaljenje preko ravnine simetrije te translaciju u smjeru paralelnom s ravninom (slika 3). Kombiniranjem 14 Bravaisovih rešetki sa simetrijom 32 kristalne klase te uvođenjem elemenata simetrije s translacijom ukupno se dobije 230 mogućih kombinacija koje se nazivaju prostornim grupama. Detaljne informacije o prostornim grupama mogu se pronaći u tablicama za kristalografiju koje izdaje IUCr.<sup>5</sup>



Slika 2. Kristalni sustavi i pripadajuće Bravaisove rešetke, preuzeto i prevedeno iz C.

Klein, *Manual of Mineral Science*<sup>6</sup>



Slika 3. Vijčane osi simetrije (a) i klizna ravnina simetrije (b), preuzeto iz Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography*<sup>7</sup>

Prostorne se grupe također mogu označavati Schönfliesovim i internacionalnim simbolima, ali se danas koriste gotovo isključivo internacionalni jer su znatno informativniji i jednostavniji za tumačenje. Svaka oznaka prostorne grupe sastoji se od dva dijela: jednog slova koje označava tip rešetke prema centiranosti i oznake koja pokazuje koji su ključni elementi simetrije prisutni. Prema potonjem može se odrediti kojoj kristalnoj klasi (pa tako i sustavu) pripada dotična prostorna grupa.

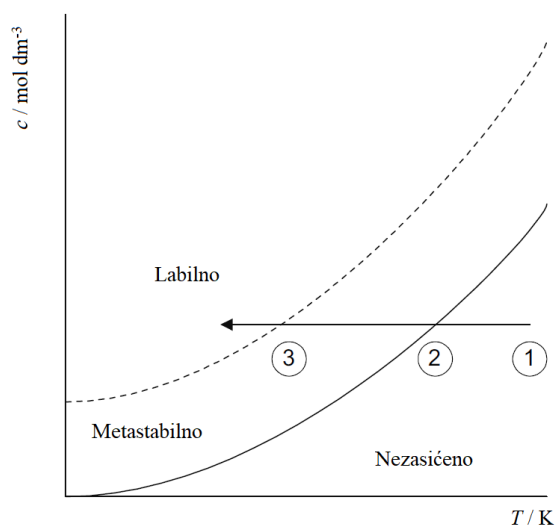
Da bi se opisala struktura potrebno je, uz naznaku prostorne grupe, navesti ili položaje svih atoma u jediničnoj ćeliji ili položaje svih atoma u asimetričnoj jedinici, najmanjem dijelu jedinične ćelije čijim se ponavljanjem pomoću prisutnih elemenata simetrije može konstruirati cijela jedinična ćelija. Svaka prostorna grupa, osim *P1*, ima barem dvije asimetrične jedinice.

## 2.2. Kristalizacija

Prvi je korak u određivanju kristalne strukture priprava jediničnog kristala prikladne kvalitete i dimenzija; s kristalom loše kvalitete ne mogu se očekivati dobri rezultati. Uputno je, jednom kada je željeni spoj sintetiziran, pokušati pripremiti što bolji kristal iako bi to zahtijevalo znatno više uloženog vremena i truda. Dobar je jedinični kristal pod (polarizacijskim) mikroskopom proziran, glatkih ploha i oštih bridova, homogen neovisno o orijentaciji, bez vidljivih defekata. Potrebne dimenzije ovise o uređaju na kojem se provodi rentgenska difrakcija, ali se općenito kreću od 0,1 do 0,3 mm. Idealan oblik kristala je oblik sfere, međutim, s obzirom da sferni kristali ne nastaju prirodno (mogu se dobiti brušenjem, često mukotrpnim), poželjan je oblik kocke ili prizme sa sve tri dimenzije približno jednake. Iskoristivi su i pločasti i igličasti kristali ako nisu pretanki, tj. ako su dvije dimenzije u povoljnom rasponu, a treća do desetak puta manja od njih.<sup>8</sup>

Postupak pripreme pogodnog jediničnog kristala ovisi o preciznoj kontroli uvjeta kristalizacije što se stječe iskustvom (uz, svakako, poznavanje osnova teorije nukleacije i kristalizacije), ali je potrebno i nešto sreće. Osnova je svake kristalizacije pripremiti otopinu prezasićenu s obzirom na željenu tvar da bi iz nje moglo početi taloženje, odnosno kristalizacija. Prezasićena je otopina metastabilna u određenom području, tj. ne dolazi do kristalizacije točno u trenutku izjednačavanja koncentracije tvari u otopini s njezinom topljivošću, a širina tog područja ovisi o sustavu. Daljnjim povećanjem koncentracije otopljene tvari sustav izlazi iz metastabilne zone i nastupa proces nukleacije koji je preduvjet za nastajanje kristala. Do nukleacije dolazi kad se u međusobnoj blizini nađe dovoljan broj čestica koji osigurava da omjer njihovog volumena i površine postane veći od kritične vrijednosti. U tom trenutku daljnji rast kristala oko nastalog nukleacijskog centra postaje energetski povoljan te kristalizacija traje sve dok se ne postigne ravnotežno stanje između tvari u kristalnom i otopljenom obliku.<sup>9</sup> Opisani je proces prikazan na slici 4.





Slika 4. Prezasićenje i područje metastabilnosti kod kristalizacije hlađenjem, preuzeto iz P. Crafts, u K. M. Ng, R. Gani, K. Dam-Johansen (ur.), *Computer Aided Chemical Engineering*<sup>9</sup>

Da bi nastalo što manji broj što većih kristala, potrebno je smanjiti broj nastalih nukleacijskih centara. Budući da kao nukleacijski centar može poslužiti i onečišćenje, npr. prašina iz zraka, važno je spriječiti ulazak onečišćenja u posudu za kristalizaciju. Također, posudu treba ostaviti na mirnom mjestu (i ne dirati ju) kroz dulji vremenski period jer vibracije potiču nukleaciju. Bitan je i odabir pogodnog otapala: otopljena bi tvar u njemu trebala biti umjereno topljiva. Ako je previše topljiva, nastat će više malih kristala, a ako je preslabo topljiva, prebrzo će se postići zasićenje te će opet nastali kristali biti manji. Posljednji važan faktor je vrijeme. Poželjno je da se kristalizacija odvija što sporije jer se tako kristalu daje vremena za pravilnije slaganje jediničnih ćelija u rešetku što posljedično daje bolji difrakcijski uzorak.<sup>8, 10, 11</sup>

### 2.2.1. Tehnike

Ovisno o svojstvima korištenog otapala i tvari koju želimo kristalizirati mogu se koristiti različite tehnike i posude za kristalizaciju. Bitna su svojstva stabilnost kristala na zraku, osjetljivost na vlagu, higroskopsnost, kristalizira li tvar kao solvat i je li sklona otpuštanju ili zamjeni molekula jednog otapala iz kristalne rešetke drugim. Kao kristalizacijska posuda može se rabiti čaša, epruveta, Petrijeva zdjelica, satno staklo, pa i NMR cjevčica.<sup>8, 10</sup> Slijedi pregled nekih čestih kristalizacijskih metoda.

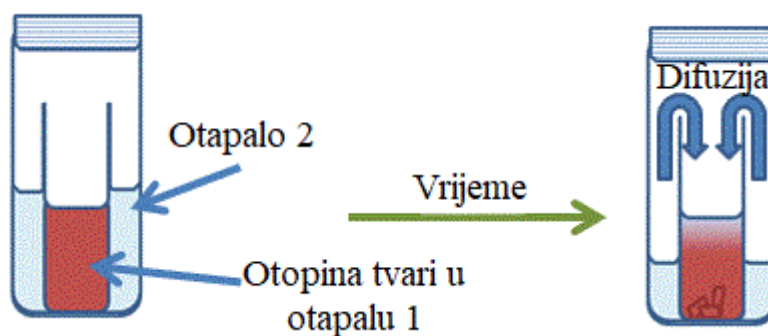
Evaporacija: Polagano isparavanje otapala najjednostavnija je tehnika, a može se koristiti ako je tvar stabilna na zraku i nije osjetljiva na vlagu. Pripremi se gotovo zasićena otopina tvari u prikladnom otapalu, profiltrira u čistu kristalizacijsku posudu i pokrije aluminijskom folijom, papirom ili parafilmom s nekoliko izbušenih rupa, te se ostavi stajati. Posuda ne smije ostati potpuno otvorena jer bi to uzrokovalo prebrzo isparavanje otapala i, vjerojatno, nastanak loših kristala. Ovisno o isparljivosti otapala, brojem i veličinom rupa može se djelomično kontrolirati brzina isparavanja.<sup>8, 11, 12</sup>

Hlađenje: Pogodno je za tvari koje su slabije topljive u odabranom otapalu pri sobnoj temperaturi, a bolje u vrućem, te posebno ako je vrelište otapala ispod 100 °C. Pripremi se gotovo zasićena otopina pri temperaturi bliskoj vrelištu. Takva se zagrijana otopina prelije u epruvetu, začepi i uroni u termos-bocu s vodom temperature nekoliko stupnjeva ispod vrelišta otapala, koja se također začepi plutenim čepom te se ostavi da se polagano hladi. Razina vode u termos-boci trebala bi biti iznad razine otopine u epruveti, ali ispod gornjeg ruba epruvete. Glavni je nedostatak ove metode relativno visoka početna temperatura što može dovesti do povećanog nastajanja kristalnih defekata, a osobit je problem za termolabilne tvari.<sup>8, 11, 12</sup>

U slučaju da se ovim metodama pripremi kristal pogodnih svojstava, ali ne i oblika ili veličine, kristalizacija se može pokušati iz sustava dvaju ili više otapala. Time se potencijalno postiže drugačija brzina rasta pojedinih kristalnih ploha što mijenja i oblik kristala. U tom se slučaju u kristalnu rešetku mogu ugraditi molekule različitih otapala čime se mijenja struktura te je moguće dobiti kristal boljeg oblika. Otapala koja se koriste trebala bi biti relativno bliskih vrelišta i slične polarnosti.<sup>8, 12</sup>

Sublimacija: Tehnika se može koristiti za tvari koje sublimiraju, a pogotovo za one koje su nestabilne na zraku. Izvodi se pod sniženim tlakom uz zagrijavanje jednog dijela posude dok na drugom, hladnijem dijelu dolazi do kristalizacije. Iznad krutog uzorka stavi se sloj staklene vune koji sprečava prolaz krutih čestica, potencijalnih nukleacijskih centara, u hladniji dio posude. Hladniji se dio može jednostavno ostaviti nezagrijan, ali se češće aktivno hladi, npr. vodom ili suhim ledom, čime se osigurava određeno mjesto za kristalizaciju umjesto da do nje dolazi bilo gdje na stijenkama. Nije široko primjenjiva s obzirom na ograničen broj sublimirajućih tvari, a dodatan su nedostatak uvjeti povišene temperature. Visoka temperatura i relativno naglo hlađenje povećavaju mogućnost nastajanja defekata, a tehnika je neupotrebljiva i za termolabilne tvari zbog čega se često izbjegava.<sup>8, 11, 13</sup>

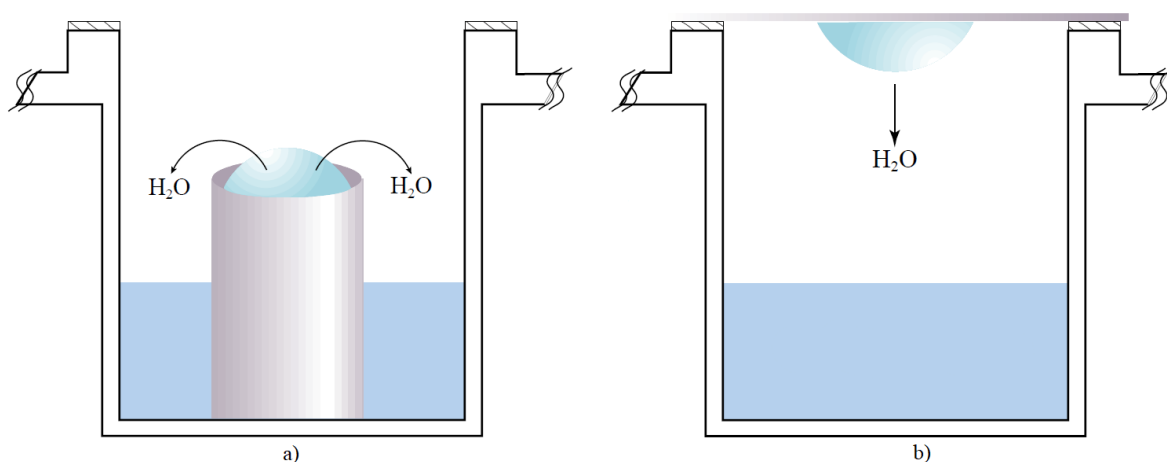
Difuzija para: Potreban je sustav dvaju otapala koja se miješaju: u onom s višim vrelištem (otapalo 1) tvar treba biti dobro topljiva, a u onom s nižim (otapalo 2) gotovo netopljiva. Pripremi se otopina tvari u otapalu 1 u manjoj posudi koja se zatim stavi u veću posudu u kojoj se nalazi otapalo 2. Manja se posuda ostavi otvorena, a veća se potpuno zatvori. S vremenom će otapalo 2 isparavati i kondenzirati u manjoj posudi te tako smanjivati topljivost otopljene tvari u otapalu 1 i rezultirati kristalizacijom. Niže vrelište otapala 2 osigurava da će razina otopine u manjoj posudi rasti, da neće doći do kristalizacije na stijenkama i da kristal neće ostati na suhom. Tehnika je pogodna i za male količine tvari, a lako je kontrolirati brzinu difuzije (npr. temperaturom). Najveći je problem naći sustav otapala koji zadovoljava sve navedene uvjete.<sup>8, 11, 13</sup>



Slika 5. Difuzija para, preuzeto i prevedeno s

[https://www.chemistryviews.org/details/education/2538941/Tips\\_and\\_Tricks\\_for\\_the\\_Lab\\_Growing\\_Crystals\\_Part\\_3.html](https://www.chemistryviews.org/details/education/2538941/Tips_and_Tricks_for_the_Lab_Growing_Crystals_Part_3.html)<sup>13</sup>

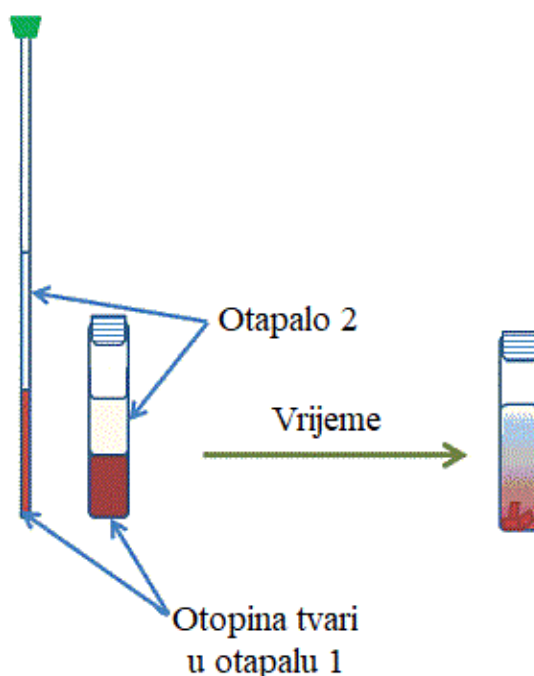
Difuzija para česta je u proteinskoj kristalografiji, pogotovo metode sjedeće kapi i viseće kapi. One se zasnivaju na istom principu te je jedina razlika položaj kapi. U oba se slučaja pripreme dvije otopine koje sadrže protein, prikladni pufer i taložni reagens (sol, organsko otapalo, ili polimer), ali s različitim koncentracijama taložnog reagensa. Kap se uzima iz razrjeđenije otopine dok se u posudu ulije koncentriranija otopina. U metodi sjedeće kapi kap se nalazi na postolju iznad otopine, a u metodi viseće kapi ona visi na poklopcu posude. U zatvorenom sustavu dolazi do isparavanja otapala i njegove difuzije iz kapi u otopinu čime se postiže prezasićenje koje uzrokuje kristalizaciju proteina u kapi.<sup>14</sup>



Slika 6. Metode: a) sjedeće kapi, b) viseće kapi, preuzeto i prilagođeno s

[http://skuld.bmsc.washington.edu/~merritt/bc530/local\\_copies/Crystal\\_Growth\\_Techniques\\_\(Hampton\\_Research\).pdf](http://skuld.bmsc.washington.edu/~merritt/bc530/local_copies/Crystal_Growth_Techniques_(Hampton_Research).pdf)<sup>14</sup>

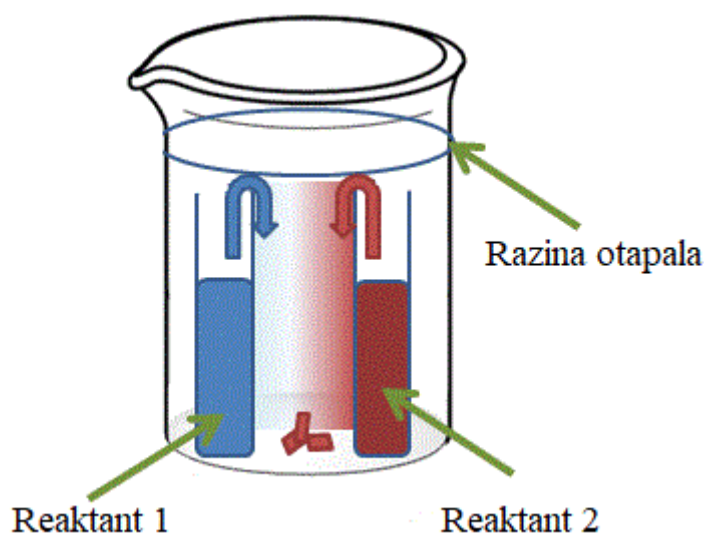
Difuzija tekućina: Tehnika sliči difuziji para, ali su umjesto vrelišta bitne gustoće otapala. Tvar se mora bolje otapati u otapalu veće gustoće (otapalo 1), a vrlo slabo u onom manje gustoće (otapalo 2). Razlika gustoća mora biti dovoljno velika da nadslojavanjem na početku nastaju jasno odvojeni slojevi. Budući da je nadslojavanje lakše u užoj posudi, česta je uporaba cjevčica za NMR. Otopina tvari može se prethodno zamrznuti da bi se nadslojavanje dodatno olakšalo. S vremenom otapalo 2 difundira u otopinu i smanjuje topljivost tvari te do kristalizacije dolazi na granici dvaju otapala zbog čega se tehnika može koristiti za tvari koje su nestabilne na zraku. Potencijalni je problem pronaći pogodan sustav otapala, ali su do sada već predloženi neki od uobičajenih početnih sustava, npr. diklormetan/dietil-eter ili diklormetan/etanol (ako je kristal netopljiv u potonjem otapalu).<sup>8, 11, 13</sup>



Slika 7. Difuzija tekućina, preuzeto i prevedeno s

[https://www.chemistryviews.org/details/education/2538941/Tips\\_and\\_Tricks\\_for\\_the\\_Lab\\_Growing\\_Crystals\\_Part\\_3.html](https://www.chemistryviews.org/details/education/2538941/Tips_and_Tricks_for_the_Lab_Growing_Crystals_Part_3.html)<sup>13</sup>

Difuzija reaktanata: Ova tehnika sličí prethodnim dvjema difuzijskim tehnikama. Epruvete s otopinama reaktanata stave se u čašu ispunjenu istim otapalom, u kojem je produkt njihove reakcije netopljiv. Difuzijom reaktanata iz epruveta u čašu na mjestu njihova dodira dolazi do reakcije i trenutačne kristalizacije produkta. Koristi se rjeđe od prethodne dvije tehnike, ali je pogodna za ravnotežne reakcije u kojima je ravnoteža pomaknuta prema reaktantima jer taloženje produkta „vuče“ reakciju prema njegovom daljnjem nastajanju. Druga je primjena ove metode u slučaju kad je produkt slabo topljiv ili netopljiv u većini otapala zbog čega se metode koje zahtijevaju otapanje produkta ne mogu koristiti.<sup>8, 12</sup>



Slika 8. Difuzija reaktanata, preuzeto i prevedeno s

[https://www.chemistryviews.org/details/education/2538901/Tips\\_and\\_Tricks\\_for\\_the\\_Lab\\_Growing\\_Crystals\\_Part\\_2.html](https://www.chemistryviews.org/details/education/2538901/Tips_and_Tricks_for_the_Lab_Growing_Crystals_Part_2.html)<sup>12</sup>

Konvekcija: Ova se tehnika temelji na nastanku temperaturnog gradijenta u kristalizacijskoj posudi. Jedan se dio posude zagrijava ili hladi čime dolazi do strujanja otopine uslijed razlike u temperaturi. Tvar se treba relativno slabo otapati u hladnom otapalu, a bolje u toplom. Tako se postiže da se u toplijem dijelu više tvari otapa, a dolaskom u hladniji dio nastupa zasićenje i kristalizacija. Strujanjem otopine kristal dolazi u topliji dio gdje se djelomično otapa; svakim sljedećim „krugom“ kristal malo naraste te se usput pročišćava. Dodatna je pogodnost potpuno otapanje manjih kristala čiji je nastanak općenito nepoželjan. Za postizanje temperaturnog gradijenta može se oko donjeg dijela cjevčice omotati žica spojena na promjenjiv izvor napona koja služi kao grijač ili se jedna strana posude jednostavno prisloni uz toplinski spremnik, najčešće hladan prozor ili slično.<sup>8, 11, 12</sup>

Većina se ovih tehnika može, u prilagođenom obliku, upotrijebiti i za tvari koje su nestabilne na zraku. U tom se slučaju kao posude za kristalizaciju koriste Schlenkove tikvice koje se mogu evakuirati pa ispuniti inertnim plinom. U sintezi koordinacijskih polimera, koji su uglavnom netopljivi, pribjegava se tehnikama temeljenima na difuziji reaktanata. Na primjer, često se koristi nadslojavanje takvo da su reaktanti u odvojenim slojevima između kojih se stavi sloj čistog otapala. Umjesto sloja čistog otapala moguće je dodavanje gelirajućeg sredstva u jedan od slojeva čime se usporava difuzija dok gel usput služi kao potpora rastućim kristalima.<sup>13, 15</sup>

### 2.3. Difrakcija rentgenskog zračenja – uvod

Rentgenske su zrake elektromagnetsko zračenje kratke valne duljine (od  $10^{-3}$  do 10 nm)<sup>16</sup> i visoke energije čije je postojanje otkrio 1895. godine W. C. Röntgen. Von Laueovim eksperimentom 1912. godine uočena je difrakcija rentgenskih zraka čime je potvrđeno da se radi o elektromagnetskim valovima kratkih valnih duljina.

Ulaskom koherentnog rentgenskog zračenja u kristal dolazi do njegovog raspršenja na elektronima u materijalu. S obzirom da do raspršenja dolazi na vrlo velikom broju elektrona, raspršene zrake međusobno interferiraju. Samo ako je ta interferencija konstruktivna, na filmu će se pojaviti svijetla točka zbog međusobnog pojačanja zraka. U suprotnom će doći do njihovog potpunog ili gotovo potpunog pogašenja. Budući da je kristal građen od atoma koji se periodički ponavljaju u prostoru, on se ponaša kao difrakcijska rešetka za rentgenske zrake te daje znatno jače raspršenje u odnosu na samo jednu molekulu. Pod pojmom *difrakcija* zapravo se misli na *raspršenje nakon kojeg slijedi interferencija raspršenih zraka*.

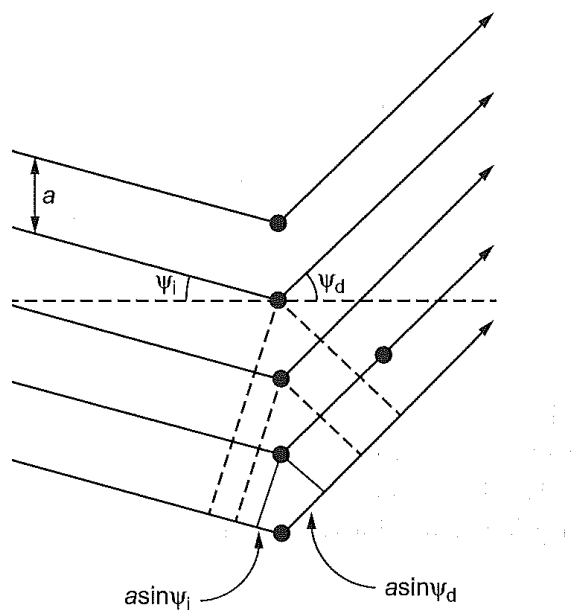
#### 2.3.1. Geometrijska interpretacija difrakcije

U jednodimenzijском slučaju može se promatrati difrakcija na nizu ekvidistantnih točaka, međusobno razmaknutih za  $a$ . Da bi interferencija bila konstruktivna, razlika puta koji su prešle zrake mora biti jednaka cjelobrojnom višekratniku njihove valne duljine, tj. valovi moraju biti u fazi. U suprotnom bi, uslijed vrlo velikog broja interferirajućih valova s nasumičnim fazama, došlo do gotovo potpunog pogašenja difraktiranih zraka. Ovaj je uvjet prikazan na slici 9, a matematički se može zapisati:

$$\Delta = a\sin\psi_i + a\sin\psi_d = h\lambda \quad \text{Jednadžba 1.}$$

gdje  $a$  označava razmak između točaka,  $\psi_i$  i  $\psi_d$  označavaju kuteve pod kojima zraka upada, odnosno difraktira se,  $\lambda$  označava valnu duljinu korištenog zračenja, a  $h$  je cijeli broj. Za određeni fiksni  $\psi_i$  svaka vrijednost  $h$  odgovara jednom vidljivom difrakcijskom maksimumu te se može izračunati pripadna vrijednost  $\psi_d$ , odnosno smjer u kojem će se vidjeti difraktirana zraka.





Slika 9. Difrakcija na nizu ekvidistantnih točaka, preuzeto iz W. Clegg, *X-ray Crystallography*<sup>17</sup>

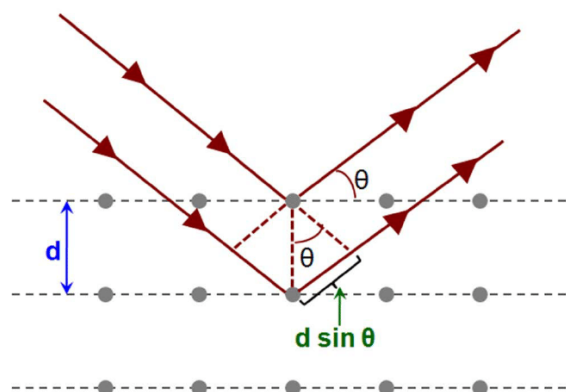
Proširenjem promatranog sustava na tri dimenzije mogu se napisati još dvije jednadžbe analogne ovoj. Druga se odnosi na difrakciju u smjeru kristalografske osi  $b$  i sadrži cijeli broj  $k$ , dok se treća odnosi na difrakciju u smjeru kristalografske osi  $c$  i sadrži cijeli broj  $l$ . Tako se, ako su poznati parametri jedinične ćelije, svaki vidljivi maksimum može jednoznačno označiti uređenom trojkom brojeva  $hkl$ , tzv. Millerovim indeksima. Ove se jednadžbe nazivaju Laueovim uvjetima, a da bi interferencija bila konstruktivna sve tri moraju biti zadovoljene istovremeno.

Ekvivalentan, ali jednostavniji zapis razvio je W. L. Bragg. On je pokazao da se svaka difraktirana zraka može, uz pravilnu orijentaciju kristala, promatrati kao refleksija na skupu jednako razmaknutih paralelnih ravnina koje prolaze kroz točke rešetke, tzv. mrežnih ravnina (slika 10). Za opis položaja mrežne ravnine u odnosu na kristalografske osi potrebna su tri broja, upravo indeksi  $hkl$ .

$$\Delta = 2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Jednadžba 2.

Jednadžba 2 naziva se Braggov zakon;  $d_{hkl}$  označava razmak između paralelnih mrežnih ravnina s indeksom  $hkl$ ,  $\theta$  je kut pod kojim zračenje upada na mrežnu ravninu, odnosno kut pod kojim se reflektira,  $\lambda$  označava valnu duljinu korištenog zračenja, a  $n$  je cijeli broj, takozvani red refleksije.



Slika 10. Braggovo tumačenje difrakcije rentgenskih zraka u kristalu, preuzeto s [https://www.researchgate.net/figure/Braggs-law-A-two-dimensional-crystal-lattice-and-a-set-of-imaginary-planes-is\\_fig10\\_47418334](https://www.researchgate.net/figure/Braggs-law-A-two-dimensional-crystal-lattice-and-a-set-of-imaginary-planes-is_fig10_47418334)<sup>18</sup>

Preraspodjelom članova te jednadžbe dobije se:

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2} \times \frac{1}{d_{hkl}} \quad \text{Jednadžba 3.}$$

U ovom se obliku Braggov zakon koristi za difrakcijski eksperiment jer se mjerenjem kuta pri kojem dolazi do refleksije na određenoj mrežnoj ravnini, uz poznatu valnu duljinu korištenog rentgenskog zračenja, može izračunati međumrežni razmak koji ovisi o parametrima jedinične ćelije na način prikazan u tablici 1. Uz to, udaljenost maksimuma na difrakcijskoj slici od centra slike proporcionalna je  $\sin \theta$ , odnosno obrnuto proporcionalna  $d_{hkl}$  za ravninu na kojoj je došlo do refleksije. O valnoj duljini upadnog zračenja ovisi maksimalna razlučivost (najmanji razmak između mrežnih ravnina za koji difrakcijski maksimumi i dalje postoje). Korištenjem zračenja manje valne duljine razlučivost se povećava, tj. položaji pojedinih atoma mogu se točnije odrediti, a dijelovi strukture bit će jasnije vidljivi.<sup>17</sup>

Tablica 1. Ovisnost međumrežnog razmaka o parametrima jedinične ćelije, preuzeto iz Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography*<sup>19</sup>

Kubični	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$
Tetragonski	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Heksagonski	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2+hk+k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
Trigonski	$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2+k^2+l^2)\sin^2\alpha + 2(hk+kl+hl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{a^2(1-3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)}$
Rompski	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Monoklinski	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos\beta}{ac} \right)$
Triklinski	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl)$

Za triklinski sustav,  $V$  je volumen jedinične ćelije, a koeficijenti su dani ispod:

$$\begin{aligned}
 S_{11} &= b^2 c^2 \sin^2 \alpha, & S_{12} &= abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma), \\
 S_{22} &= a^2 c^2 \sin^2 \beta, & S_{23} &= a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha), \\
 S_{33} &= a^2 b^2 \sin^2 \gamma, & S_{13} &= ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)
 \end{aligned}$$

### 2.3.2. Strukturni faktor i atomski faktor raspršenja

Intenziteti difrakcijskih maksimuma povezani su s položajem i vrstom atoma u jediničnoj ćeliji matematičkom operacijom Fourierove transformacije na način da je difrakcijska slika Fourierov transformat elektronske gustoće, a elektronska gustoća je Fourierov transformat difrakcijske slike. Budući da je rentgensko zračenje valne prirode, praktičan je zapis u obliku kompleksnog broja jer sadrži informaciju o amplitudi i fazi vala u jednom broju. Najčešće se koristi eksponencijalni zapis kompleksnog broja:

$$F = |F| \times e^{i\varphi} \quad \text{Jednadžba 4.}$$

gdje je  $|F|$  amplituda, a  $\varphi$  faza. U kristalografiji se svaki difraktirani val povezuje s mrežnom ravninom indeksa  $hkl$  na kojoj dolazi do refleksije pa se dobije izraz:

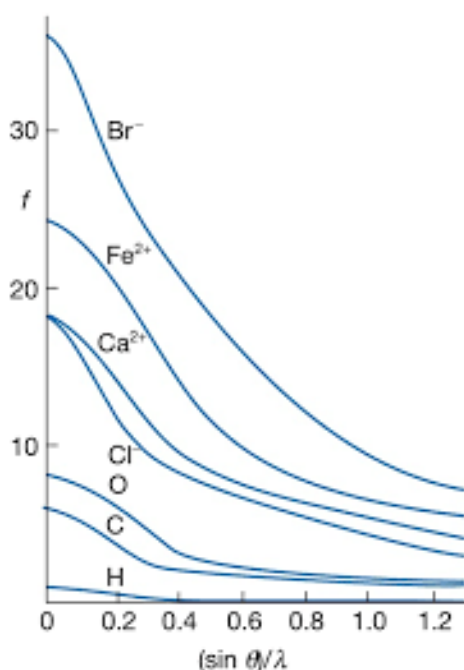
$$F(hkl) = |F(hkl)| \times \exp [i\varphi(hkl)] \quad \text{Jednadžba 5.}$$

Veličina  $F(hkl)$  naziva se strukturni faktor refleksije (difrakcije) na mrežnoj ravnini s indeksima  $hkl$ , ili jednostavno strukturni faktor. Računa se integriranjem elektronske gustoće u svakoj točki jedinične ćelije, pomnožene s kompleksnim brojem, po cijelom volumenu ćelije što pokazuje kako koji dio strukture doprinosi difrakcijskom maksimumu. Međutim, takav je oblik nepraktičan za račun pa se elektronska gustoća promatra u kontekstu pojedinih atoma. Stoga se uvodi atomski faktor raspršenja, oznake  $f_j$ , koji opisuje moć raspršenja rentgenskog zračenja pojedinog atoma. Ovisi o vrsti atoma (broju elektrona u atomu i njegovom radijusu), kutu pod kojim dolazi do difrakcije, i o valnoj duljini upadnog zračenja. Da bi bio primjenjiv za sve eksperimente neovisno o korištenom zračenju, izražava se kao intenzitet raspršenog zračenja u ovisnosti o  $(\sin\theta / \lambda)$  te je ta ovisnost padajuća, tj. pri većem Braggovom kutu difraktirano zračenje je manjeg intenziteta (slika 11). Na slici 11 također se vidi da je za vrijednost Braggova kuta jednakog nuli vrijednost atomskog faktora raspršenja jednaka broju elektrona u atomu.

Pri izvođenju eksperimenta difrakcija se mjeri samo do određene vrijednosti Braggova kuta nakon koje difraktirano zračenje ima zanemarivo mali intenzitet. Uvođenjem atomskog faktora raspršenja izraz za strukturni faktor koji je prije sadržavao integral prelazi u sumu konačnog broja članova povezanih s pojedinim atomima te se dobiva:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j(\theta) \times \exp [2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad \text{Jednadžba 6.}$$

Sumacija se provodi po svakom atomu u jediničnoj ćeliji, koji ima odgovarajući atomski faktor raspršenja  $f_j$  i koordinate  $(x_j, y_j, z_j)$  u odnosu na ishodište ćelije. Iz jednadžbe 6 vidljivo je da strukturni faktor ovisi o vrsti atoma u jediničnoj ćeliji i njenoj centriranosti (broju i položaju atoma u ćeliji), ali ne i o parametrima ćelije, odnosno kristalnom sustavu.



Slika 11. Atomski faktori raspršenja za neke atome i ione, preuzeto s [http://cmacl.myweb.cs.uwindsor.ca/Teaching/553-class/59-553\\_Notes5.pdf](http://cmacl.myweb.cs.uwindsor.ca/Teaching/553-class/59-553_Notes5.pdf)<sup>20</sup>

U praksi je potrebno napraviti obrnuto: iz difrakcijskog uzorka Fourierovom transformacijom izračunati elektronsku gustoću. Budući da maksimuma koji tvore difrakcijski uzorak ima konačno mnogo, Fourierova transformacija koristi sumu umjesto integrala:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} |F(hkl)| \times \exp[i\varphi(hkl)] \times \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad \text{Jednadžba 7.}$$

Potrebno je uračunati sve izmjerene difrakcijske maksimume u uzorku zbog čega se sumira po svim vrijednostima  $h$ ,  $k$  i  $l$  (do granične vrijednosti Braggova kuta), te se račun provodi za velik broj položaja  $(x, y, z)$  da se odrede položaji atoma (koji odgovaraju maksimumima elektronske gustoće). Amplituda strukturnog faktora (prvi član u sumi) ovisi o intenzitetu odgovarajućeg difrakcijskog maksimuma na način da je kvadrat apsolutne vrijednosti amplitude proporcionalan izmjerenom intenzitetu. Međutim, prikupljeni difrakcijski podaci ne sadrže informaciju o fazi strukturnog faktora (drugi član u sumi) te stoga nije moguće jednostavno provesti Fourierovu transformaciju difrakcijskog uzorka da bi se izračunala elektronska gustoća. Taj se problem naziva *problemom faza* te je on glavna prepreka kod određivanja kristalne strukture metodom difrakcije rentgenskog zračenja.<sup>17, 19</sup>

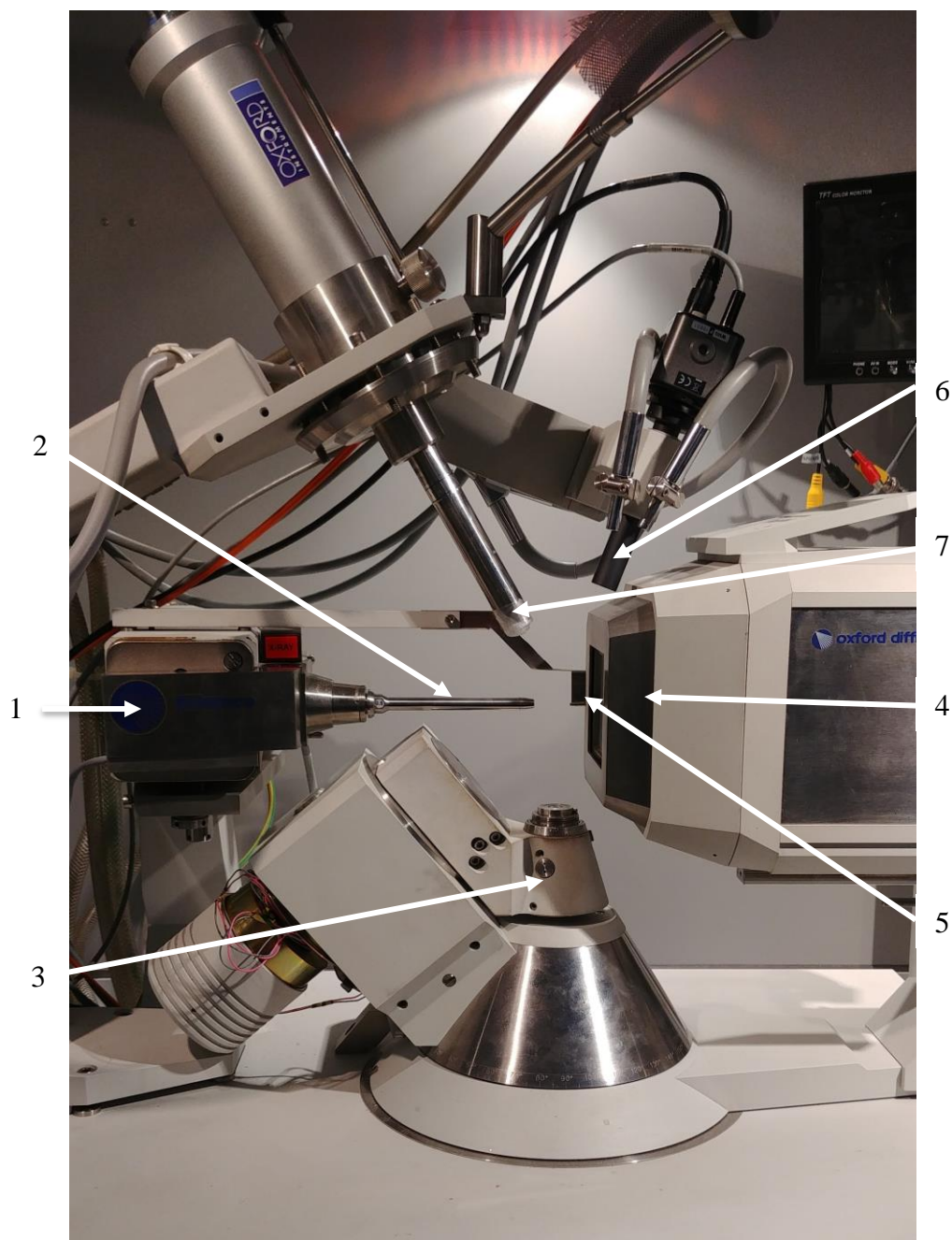
## 2.4. Građa difraktometra i montiranje kristala

### 2.4.1. Difraktometar

Uređaj na kojem se provodi određivanje kristalne strukture metodom difrakcije rentgenskog zračenja naziva se difraktometar. Njegova se izvedba tijekom povijesti mijenjala, ali je oduvijek sadržavala tri glavne komponente: izvor rentgenskog zračenja, pomični nosač na koji se kristal montira (goniometar) i detektor rentgenskog zračenja.

Kao izvor zračenja u laboratoriju najčešće se koristi rentgenska cijev. U njoj rentgensko zračenje nastaje udarima elektrona izbačenih iz volframske katode u metalnu anodu. Elektroni se iz katode izbacuju njenim zagrijavanjem na visoku temperaturu te se ubrzavaju visokim naponom (40 – 60 kV). Udarom u anodu kinetička energija većine elektrona pretvori se u toplinu, ali mali dio stvara rentgenske zrake interakcijom s atomima metala od kojeg je građena anoda. Moguće je izbacivanje unutarnjeg elektrona iz atoma metala nakon čega elektron iz više orbitale popuni njegovo mjesto uz emisiju fotona točno određene valne duljine, ovisne o metalu. Zatim se monokromatorom, najčešće kristalom grafitu položenim tako da zadovoljava Braggov zakon samo za željenu valnu duljinu, izdvoji monokromatsko rentgensko zračenje koje se koristi u eksperimentu. Najčešće se koristi bakrena ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) ili molibdenska ( $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ )<sup>21</sup> anoda. Varijacijama klasične rentgenske cijevi, npr. cijevi s rotirajućom anodom, generira se zračenje desetak puta većeg intenziteta.

Zračenje znatno većeg intenziteta može se dobiti u sinkrotronu gdje se elektroni ubrzavaju do brzine bliske brzini svjetlosti. Jakim se magnetima postiže da se elektroni gibaju kružno, u krugu promjera nekoliko stotina metara. Takvi elektroni emitiraju kontinuirani spektar elektromagnetskog zračenja (od infracrvenog do rentgenskog) tangencijalno na putanju te se optičkim metodama odabire željena valna duljina. Korištenjem zračenja visokog intenziteta za difrakcijski eksperiment skraćuje se vrijeme potrebno za snimanje i mogu se upotrijebiti manji kristali od onih za eksperiment s klasičnom rentgenskom cijevi. Međutim, sinkrotroni su vrlo skupi i nalaze se samo u malom broju međunarodnih znanstvenih instituta.



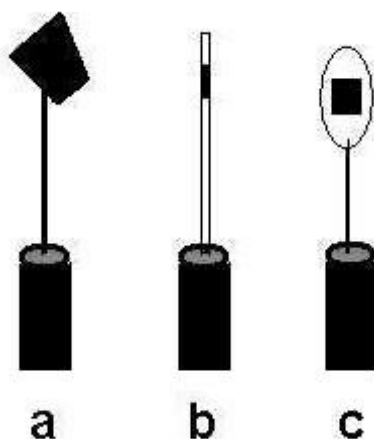
Slika 12. Uređaj za određivanje kristalne strukture metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu s označenim ključnim dijelovima



Na slici 12 prikazan je suvremeni difraktometar koji se koristi za određivanje kristalne strukture metodom jediničnog kristala. Brojem 1 označena je rentgenska cijev s molibdenskom anodom koja se koristi kao izvor zračenja. Brojem 2 označen je kolimator čija je uloga usmjeriti snop zračenja na proučavani kristal. Brojem 3 označen je goniometar na koji se montira goniometarska glava (nije prikazana na slici) s nosačem kristala. Brojem 4 označen je detektor rentgenskog zračenja ispred kojeg stoji zaustavljač rentgenskog zračenja (*beamstop*) (5). Njegova je uloga blokirati primarni, nedifraktirani, snop zračenja koji je velikog intenziteta i može oštetiti detektor. U ovoj se izvedbi goniometar i detektor mogu pomicati neovisno jedan o drugome da se omogući proučavanje difrakcije za što više različitih orijentacija kristala. Brojem 6 označena je kamera koja služi za postavljanje kristala u pravilan položaj u odnosu na upadno zračenje. Brojem 7 označen je dovod tekućeg dušika te se on upotrebljava ako se eksperiment želi provoditi pri sniženoj temperaturi. Snižena temperatura obično poboljšava rezultate jer se sniženjem temperature smanjuje titranje atoma u kristalu, tj. elektronska gustoća je lokaliziranija.<sup>17, 22</sup>

### 2.4.2. Montiranje kristala

Nakon provedene kristalizacije i izbora kristala pogodnih dimenzija i optičkih svojstava, potrebno ga je pričvrstiti za nosač. Postoji nekoliko metoda, a izbor odgovarajuće ovisi o svojstvima kristalizirane tvari, prvenstveno o njenoj stabilnosti na zraku. Vrlo je važno da nosač i sredstvo za fiksaciju budu amorfni jer bi inače došlo do miješanja difrakcijskih uzoraka. Iz tog se razloga koriste stakleni ili plastični nosači i amorfna ljepila.



Slika 13. Načini montiranja kristala, preuzeto i prilagođeno s

[http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/blake/~pczajb2/growcrys.htm#Air-sensitive\\_crystals](http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/blake/~pczajb2/growcrys.htm#Air-sensitive_crystals)<sup>23</sup>

Najjednostavnija je metoda, pogodna samo za kristale stabilne na zraku, lijepljenje kristala za tanku staklenu nit koja se nalazi na vrhu staklenog štapića (slika 13 a). Najčešća su cijanoakrilatno i epoksi-ljepilo. Nedostaci cijanoakrilatnog ljepila su to što nije upotrebljivo za tvari topljive u acetonu i što se vrlo brzo stvrdnjava pa se s njim treba brzo raditi. Postoje i takozvana UV ljepila koja se stvrdnjavaju tek nakon izlaganja ultraljubičastom zračenju.

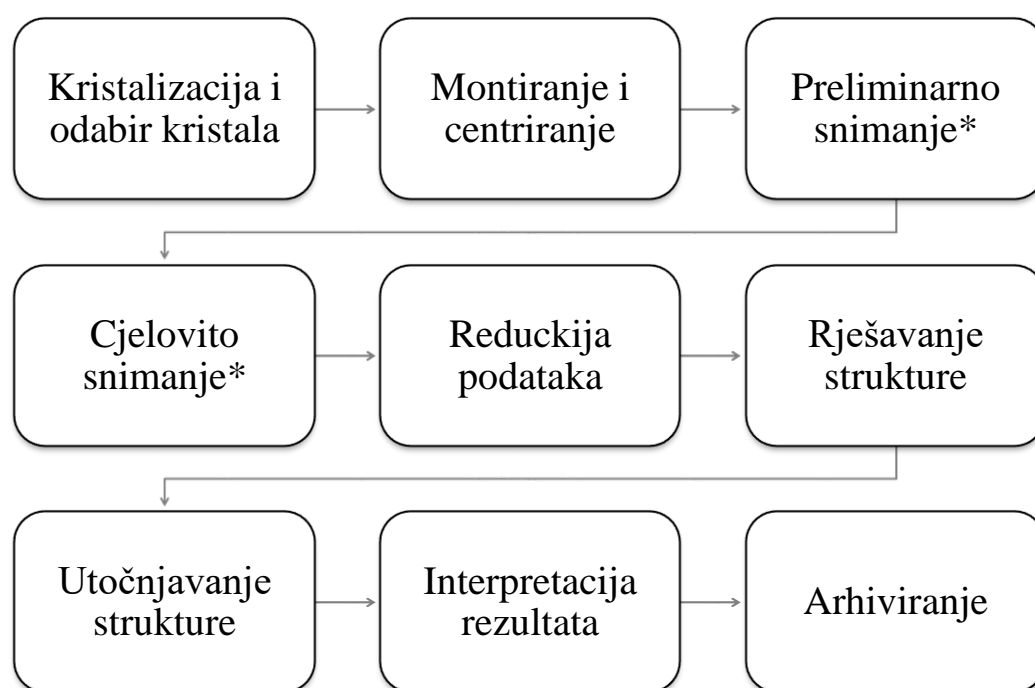
Za kristale koji se na zraku raspadaju uslijed gubitka otapala koristi se nosač s omčom (slika 13 c). Kristal se prebaci u kap inertnog viskoznog ulja, provuče kroz nju da bi se odstranili manji kristali koji na njemu mogu biti zalijepljeni (ukoliko takvi postoje), i uhvati se omčom. Ulje prekriva površinu kristala i tako sprečava doticaj za zrakom, a time i gubitak otapala. Ako se eksperiment provodi pri temperaturi dovoljno niskoj da se ulje stvrdne u staklo ili da mu su znatno poveća viskoznost, tada ono služi i kao sredstvo za fiksaciju. Danas je upravo ova metoda najčešće korištena, bez obzira na svojstva kristala, jer se većina eksperimenata provodi pri sniženoj temperaturi.

Ako kristal ne može podnijeti ni kratki doticaj za zrakom, snimanje se provodi u staklenoj kapilari s tankim stijenkama (slika 13 b). Odabrani se kristal kapilarom, zajedno s dijelom matičnice, izdvoji iz kristalizacijske posude nakon čega se vrhovi kapilare zatale ili začepi komadićem voska. U slučaju da je kristal podložan reakciji s kisikom iz zraka, postupak montiranja kristala može se provesti u inertnoj atmosferi, u *glove boxu*.<sup>8, 24, 25, 26</sup>

Nakon pričvršćivanja kristala na nosač, nosač se stavlja na goniometarsku glavu koja se pak stavlja na goniometar difraktometra. Posljednji je korak prije početka snimanja centrirati kristal. U tome pomaže kamera (slika 12, broj 6) povezana s ekranom na kojem se nalazi mreža oznaka. Kristal se centrira okretanjem vijaka na goniometarskoj glavi koji reguliraju njen položaj duž osi  $x$ ,  $y$  i  $z$  dok se centar kristala ne nađe u središtu mreže. Takav položaj odgovara poravnavanju osi rotacije kristala i osi rotacije goniometarske glave te se time postiže da kristal tijekom cijelog eksperimenta ostaje unutar zrake, tj. da nema translacije kristala u odnosu na zraku, odnosno izlaska kristala izvan zrake tijekom difrakcijskog pokusa.

## 2.5. Difrakcija na jediničnom kristalu

U prošlosti je postupak određivanja kristalne strukture difrakcijom na jediničnom kristalu bio vrlo složen i dugotrajan, kako snimanje difrakcijskog uzorka (prikupljanje difrakcijskih maksimuma), tako i obrada prikupljenih podataka. Razvojem računala i modernih instrumenata proces je znatno skraćen i pojednostavljen za kristalografa. Danas se eksperimentalni parametri postavljaju na računalo koje je povezano s difraktometrom, svi su prikupljeni podaci sadržani u jednoj elektroničkoj datoteci te se obrađuju računalno u specijaliziranim programima za određivanje strukture. Međutim, sami koraci u postupku nisu se znatno promijenili, a prikazani su na slici 14.



Slika 14. Tijek određivanja kristalne strukture (\*snimanje = prikupljanje difrakcijskih maksimuma)

### 2.5.1. Preliminarno snimanje

Prije cjelovitog provodi se preliminarno snimanje (tj. prikupljanje difrakcijskih maksimuma) čija je svrha procijeniti kvalitetu kristala te dobiti informacije o parametrima jedinične ćelije i njenoj simetriji. Ti se podaci onda koriste u optimizaciji parametara za glavni eksperiment.

Preliminarno snimanje uglavnom se izvodi tako da se snimi 15 difrakcijskih slika za različite orijentacije kristala te se refleksijama koje tvore te slike dodijele Millerovi indeksi. Na temelju tako prikupljenih podataka izračunaju se parametri jedinične ćelije, a u nekim se slučajevima može odrediti i prostorna grupa (ili barem suziti izbor) jer je simetrija difrakcijske slike povezana sa simetrijom jedinične ćelije. Difrakcijska slika uvijek ima simetriju jednaku ili veću nego jedinična ćelija: konkretno, ona sadrži centar simetrije bez obzira na to postoji li on u stvarnosti ili ne. Također, na difrakcijskoj slici određeni maksimumi mogu nedostajati što je pokazatelj prisutnosti elemenata simetrije koji uključuju translaciju. Procjena kvalitete kristala vrši se jednostavno proučavanjem snimljenog difrakcijskog uzorka pa se tako u preliminarnom snimanju mogu primijetiti defekti u kristalu koji nisu vidljivi pod polarizacijskim mikroskopom. Ako su maksimumi nedovoljno oštri, preslabog intenziteta ili je maksimalna razlučivost nezadovoljavajuća, treba uzeti bolji kristal.<sup>24</sup>

### 2.5.2. Cjelovito snimanje

Vodeći se podacima prikupljenima u preliminarnom snimanju uvide se eksperimentalni parametri kao što je maksimalni Braggov kut (za veći kut intenziteti su slabiji, ali mogu doprinijeti točnosti podataka, a posljedično i strukture), vrijeme ekspozicije (za kristal koji daje maksimume relativno malog intenziteta u preliminarnom snimanju vrijeme ekspozicije se povećava) te koliki će se skup podataka prikupiti. Ako je poznata prostorna grupa, u teoriji nije potrebno snimiti potpunu difrakcijsku sliku nego samo njen najmanji dio, tzv. jedinstveni skup, koji je s ostatkom uzorka povezan elementima simetrije. Snimanje većeg skupa od jedinstvenog zahtijeva više vremena, ali daje podatke veće točnosti i potvrđuje pretpostavljenu prostornu grupu.

Difrakcijski se uzorak dobije obasjavanjem kristala monokromatskim rentgenskim zračenjem i detekcijom difraktiranog zračenja za različite orijentacije kristala i detektora koje zadovoljavaju Braggov zakon. Rezultat snimanja je računalna datoteka koja sadrži popis svih refleksija (uobičajeno više tisuća), s pripadnim Millerovim indeksima i izmjerenim intenzitetima, uz standardnu devijaciju za svaki intenzitet.<sup>24</sup>

### 2.5.3. Redukcija i korekcija podataka

Prikupljene podatke prije rješavanja strukture potrebno je obraditi: izmjerene intenzitete prevesti u amplitude strukturnih faktora (kvadrat apsolutne vrijednosti amplitude je proporcionalan intenzitetu) i uvesti određene korekcije.

Korekcije su uglavnom potrebne zbog ostalih interakcija zračenja s uzorkom (sve osim difrakcije). Na primjer, prolaskom zračenja kroz kristal dio se apsorbira: apsorpcija ovisi o duljini puta koji zraka prijeđe, stoga varira s orijentacijom kristala. Jedan od načina korekcije apsorpcije koristi uspoređivanje intenziteta simetrijski ekvivalentnih refleksija dobivenih za različite orijentacije kristala dok se drugi temelji na preciznom mjerenju dimenzija kristala i računanju puta koji zraka prolazi kroz kristal. Također, difraktirano zračenje djelomično je polarizirano, a u svrhu te korekcije koriste se tzv. Lorentzovi polarizacijski faktori.

Ako se prikupi veći skup difrakcijskih podataka od jedinstvenog, dobije se više intenziteta koji pripadaju refleksiji s iste mrežne ravnine. Oni se uprosječe te mogu služiti kao pokazatelj slaganja između ekvivalentnih refleksija, a time i kao mjera preciznosti mjerenja. Isti se postupak obrade mora provesti i za standardne devijacije intenziteta svih refleksija: prevesti ih u standardne devijacije amplituda i primijeniti korekcije.<sup>24</sup>

### 2.5.4. Rješavanje strukture

Cilj cijelog difrakcijskog eksperimenta je riješiti (odrediti) kristalnu strukturu: uz parametre jedinične ćelije saznati vrstu i koordinate svakog atoma u njoj. Za to je potrebno izračunati elektronsku gustoću iz prikupljenih difrakcijskih podataka što se radi Fourierovom transformacijom, koristeći jednadžbu 7.

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} |F(hkl)| \times \exp[i\varphi(hkl)] \times \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad \text{Jednadžba 7.}$$

Kao što je ranije spomenuto, prvi i treći član u sumi mogu se izračunati, dok je informacija o fazama izgubljena. Za rješavanje problema faza postoji nekoliko metoda od kojih je svaka pogodna u različitim slučajevima, uglavnom ovisno o prisutnosti teških atoma (u odnosu na ostale) u strukturi.

Budući da atomi s više elektrona jače interagiraju s rentgenskim zračenjem, njih je lakše locirati. Za lociranje teških atoma pogodna je Pattersonova metoda: pretpostavi se da su sve faze jednake nuli. Tako nastaje prikaz koji nalikuje prikazu elektronske gustoće, ali umjesto

položaja pojedinih atoma u odnosu na ishodište jedinične ćelije on prikazuje položaj svakog atoma u odnosu na sve ostale. Također, visine maksimuma u prikazu elektronske gustoće odgovaraju broju elektrona pripadnog atoma dok u Pattersonovom prikazu one odgovaraju umnošku broja elektrona dvaju atoma. Iz tog su razloga maksimumi povezani s najtežim atomima daleko najjače izraženi. S druge strane, Pattersonovom se metodom vrlo teško mogu locirati lakši atomi jer se pripadni maksimumi ne ističu. Ova je metoda učinkovita i ako je poznat oblik većeg dijela molekule proučavane tvari jer se za taj dio može izračunati očekivani izgled Pattersonovog prikaza i usporediti s onim dobivenim iz eksperimentalnih podataka. Još je jedan njezin nedostatak to što se ne može jednostavno automatizirati pa se danas rjeđe koristi.

Direktne se metode, s druge strane, lakše automatiziraju jer se temelje na statistici. Računi se provode tako da se pretpostavi neka početna vrijednost faza (ponekad i potpuno nasumično) i statističkim se metodama odredi najbolja. Koristeći izmjerene amplitude i pretpostavljene faze izračuna se elektronska gustoća te se traže prepoznatljivi dijelovi molekula.

Postoje još i metode koje koriste dualni prostor: one koriste konstante pretvorbe između elektronske gustoće (koordinata atoma), tzv. direktnog prostora, i difrakcijske slike (amplituda i faza), tzv. recipročnog prostora. Početni korak može biti u bilo kojem od prostora, npr. nasumičan raspored očekivanih vrsta atoma u jediničnoj ćeliji ili neki početni skup faza. I prilagodbe sa svrhom poboljšanja rezultata se mogu izvoditi u bilo kojem ili u oba prostora, npr. promjenom položaja atoma u jediničnoj ćeliji ili promjenom faza. Na kraju se, nakon dovoljno koraka, dobije dio ili cijela molekulska struktura.

Kad se odredi dio strukture, npr. koordinate nekoliko teških atoma u Pattersonovoj metodi, ona služi za određivanje njenog ostatka. Iz te modelne strukture izračuna se njezina difrakcijska slika (pripadajući skup strukturnih faktora s amplitudama i fazama). U sljedećem se koraku provede Fourierova transformacija difrakcijskog uzorka koristeći eksperimentalno izmjerene amplitude i faze izračunate pomoću modelne strukture. Tako se kreira nova modelna struktura koja je u većini slučajeva bliža stvarnoj. Proces se ponavlja dok se ne pronađu svi nevodikovi atomi, koji uglavnom imaju premalu elektronsku gustoću da bi se mogli izravno detektirati. Jedna od mogućih varijacija ovog postupka u Fourierovoj transformaciji koristi razliku izmjerenih i izračunatih amplituda umjesto samo izmjerene. Time se dobije prikaz razlike elektronske gustoće koji ne sadrži atome modelne strukture pa se novootkriveni atomi puno jasnije ističu.<sup>24</sup>

### 2.5.5. Utočnjavanje

Nakon što su pronađeni svi nevodikovi atomi, strukturu treba utočniti, tj. prilagođavanjem parametara koji opisuju strukturu postići najbolje moguće slaganje između eksperimentalno izmjerenog difrakcijskog uzorka i onog izračunatog iz određene strukture. S obzirom da ne postoje eksperimentalni podaci o fazama, utočnjavanje se vrši metodom najmanjih kvadrata koristeći isključivo amplitude.

Konkretno, uvode se parametri koji opisuju vibracije atoma, a opis vibracija može biti izotropan ili anizotropan. Za atome teže od vodika, u svim slučajevima kada je to moguće, koristi se anizotropan opis jer, iako zahtijeva više parametara (9 po atomu u usporedbi s 4 za izotropan), realnije opisuje sustav i poboljšava slaganje izračunatih podataka s izmjerenima. Na sreću, u tipičnom difrakcijskom eksperimentu prikupi se znatno više podataka nego što je potrebno za parametrizaciju (najmanje 6 puta više)<sup>24</sup> zbog čega se parametri mogu dobro definirati.

Uvođenjem parametara za vibracije u većini se slučajeva u prikazu razlike elektronske gustoće pojave relativno mali, ali primjetni maksimumi koji približno odgovaraju položajima vodikovih atoma. Pronalaženje vodikovih atoma zahtjevno je zbog njihove male elektronske gustoće koja uglavnom nije sferno raspoređena oko jezgre. Oni koji sudjeluju u jakim vodikovim vezama (vezani na jake donore vodikovih veza) lociraju se izravno preko elektronske gustoće koja je „izdužena“ u smjeru veze. Vodikovim atomima vezanima na ugljikove atome položaj se računa prema matematičkom modelu nakon čega se model uspoređuje s eksperimentalnim podacima. Tijekom utočnjavanja strukture za vodikove atome se uvode ograničenja na njihove položaje, te im se dodijele vibracijski parametri u skladu s parametrima teških atoma na koje su vezani. Nakon provedenog utočnjavanja prikaz razlike elektronske gustoće ne smije sadržavati znatne maksimume te se to uzima kao potvrda uspješnosti utočnjavanja.<sup>24</sup>



### 2.5.6. Interpretacija i prezentacija rezultata

Konačni rezultat difrakcijskog eksperimenta je poznata kristalna struktura proučavane tvari: parametri jedinične ćelije, prostorna grupa, koordinate svakog atoma u asimetričnoj jedinici, i njihovi parametri za opis vibracija, svaki s pripadajućom standardnom devijacijom. Iz koordinata atoma može se izračunati njihov relativni položaj u odnosu na druge atome (duljine veza, vezni kutovi, torzijski kutovi, konformacije i konfiguracije molekula), te zaključiti nešto o unutarmolekulskim i međumolekulskim interakcijama.

U svrhu lakše predodžbe struktura se potom često vizualizira u nekom od računalnih programa kao što je Mercury. Najčešće upotrebljavani prikazi su *ball-and-stick* (prikazuje atome kao kuglice proizvoljne veličine koje su povezane vezama), *wireframe*, *capped sticks* (prikazuju samo konektivnost bez naglašavanja položaja atoma), *space-filling* (prikazuje atome kao sfere radijusa jednakih tabličnim vrijednostima van der Waalsovih radijusa atoma) i *ellipsoid* (prikazuje položaje atoma uzimajući u obzir parametre za anizotropni pomak), a programi često omogućuju i prikaz slaganja jediničnih ćelija u trodimenzijsku rešetku. Ukupno, učinak difrakcijskog eksperimenta može se usporediti s proučavanjem tvari kroz mikroskop s povećanjem reda veličine  $10^8$  (ref. 24).

### 2.5.7. Arhiviranje i baze podataka

Naposlijetku, rezultati se trebaju pohraniti u neku od međunarodnih kristalografskih baza podataka u obliku tzv. CIF (*Crystallographic Information File*) datoteke koja sadrži sve podatke o kristalnoj strukturi navedene na početku prošlog potpoglavlja i podatke o fizičkim svojstvima kristala. Takva datoteka prolazi detaljne provjere od strane posebnih računalnih programa i stručnjaka iz područja kristalografije nakon čega se javno objavljuje u odgovarajućoj bazi podataka.

Ovisno o vrsti tvari, odabire se jedna od četiri baze u koju se riješena struktura pohranjuje: *CrystMet* za metale, legure i intermetalne spojeve, *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) za anorganske spojeve, *Cambridge Structural Database* (CSD) za organske i organometalne spojeve te koordinacijske spojeve s organskim ligandima, ili *Protein Data Bank* (PDB) za proteine, nukleinske kiseline i ostale velike biomolekule. Uz podatke o kristalnoj strukturi i njezin vizualni prikaz, unos u bazi podataka sadrži eksperimentalne uvjete pri kojima je struktura određena i poveznicu na znanstveni rad u kojem je struktura prvi put opisana čime se olakšava istraživanje znanstvenicima koji žele proučavati isti ili slične spojeve.<sup>24</sup>

## 2.6. Ostale metode određivanja kristalne strukture

### 2.6.1. Difrakcija u polikristalnom uzorku

Vremenski najzahtjevniji dio kod određivanja kristalne strukture metodom difrakcije u jediničnom kristalu je pripremiti kristal dobre kvalitete i dimenzija, a ponekad tvar jednostavno ne želi kristalizirati u zadovoljavajućoj mjeri, bez obzira na broj pokušanih tehnika i varijaciju uvjeta kristalizacije ili je kristalizacija dugotrajna i mukotrpa te zahtijeva veliku količinu uzorka spoja. Tada se određivanje strukture može pokušati provesti difrakcijom rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (prahu). Kao što i samo ime govori, u ovoj metodi uzorak je prah, odnosno velik broj malih kristala (dimenzija reda veličine mikrometra). Ideja je da velik, praktički beskonačan, broj kristala u nasumičnim orijentacijama može dati potpunu difrakcijsku sliku, s učinkom sličnim rotaciji jediničnog kristala. Međutim, u realnom se slučaju često pojavljuje efekt preferirane orijentacije uslijed oblika kristala, npr. pločasti kristali će s većom vjerojatnošću ležati na plohi veće površine. Zbog toga nisu sve orijentacije kristala jednako zastupljene pa su neki difrakcijski maksimumi većeg intenziteta od očekivanog dok drugi mogu potpuno izostati.

Difraktometar za prah drugačije je građen od onog za jedinični kristal: izvor zračenja i detektor nalaze se na kružnici, a u njenom središtu nalazi se nosač uzorka. Da bi se smanjio učinak preferirane orijentacije, neki se dijelovi instrumenta zakreću: u jednoj se izvedbi zakreću izvor i detektor, oba za jednak kut  $\theta$ , a u drugoj se uzorak zakreće za  $\theta$  dok se detektor zakreće za  $2\theta$ . Takvi načini zakretanja omogućuju da zraka difraktirana s uzorka uvijek pada na detektor. Rezultat snimanja difrakcijskog uzorka praha prikazuje se kao ovisnost intenziteta detektiranog zračenja o kutu  $2\theta$ . Polikristalni uzorak može se snimati i na difraktometru za jedinični kristal na način da se stavi u kapilaru. Ovaj se postupak koristi ako difraktometar za prah nije dostupan, ako je dostupna mala količina uzorka (difraktometar za prah zahtijeva nekoliko miligrama uzorka, a difraktometar za jedinični kristal može raditi s nekoliko mikrograma) te ako se eksperiment želi provesti pri sniženoj temperaturi (neki difraktometri za prah nemaju mogućnost hlađenja uzorka).<sup>27</sup>

Osnovna je svrha difrakcije na prahu bila identifikacija uzorka. Budući da difrakcijski uzorak ovisi o sastavu i rasporedu atoma u strukturi tvari, on je karakterističan za svaku pojedinu tvar. Nekad se identifikacija izvodila npr. Hanawaltovom metodom koja se temelji na uspoređivanju položaja i relativnih intenziteta triju najintenzivnijih refleksija s literaturnim podacima. Danas se taj postupak izvodi računalno na način da se u bazi podataka traži difrakcijski uzorak koji je u najboljem slaganju s izmjerenim. Dodatna je pogodnost difrakcije na prahu to što se mogu analizirati uzorci koji sadrže više tvari ili polimorfa iste tvari pa je ona izvrsna metoda za analizu realnih uzoraka kao što su minerali i lijekovi. Iz snimljenog difrakcijskog uzorka moguće je odrediti sadržaj pojedine kristalne tvari u uzorku, a čak i prisutnost amorfne tvari te njezin udio, tj. provesti faznu analizu uzorka.

Problem određivanja kristalne strukture iz difraktograma praha proizlazi iz niske kvalitete i malog broja prikupljenih podataka u usporedbi s difrakcijom u jediničnom kristalu te iz mogućeg preklapanja difrakcijskih maksimuma. U teoriji, za određivanje strukture iz polikristalnog uzorka koriste se iste metode kao i u slučaju jediničnog kristala, uz neke modifikacije te ako su podaci dovoljno visoke razlučivosti. Utočnjavanje se vrši tzv. Rietveldovom metodom koja se temelji na metodi najmanjih kvadrata zbog čega zahtijeva modelnu strukturu koja je bliska pravoj. Izvor dodatnih informacija o strukturi može biti spektroskopija NMR u čvrstom stanju te IR ili Ramanova spektroskopija, a uz Rietveldovu metodu za utočnjavanje se, uglavnom u slučaju difrakcijskih podataka lošije kvalitete, mogu koristiti kvantnomehanički proračuni, najčešće DFT metoda. Međutim, iako su metode određivanja kristalne strukture iz polikristalnog uzorka znatno napredovale, difrakcija na jediničnom kristalu i dalje je pouzdanija metoda za tu svrhu. Difrakcija na prahu još uvijek se koristi uglavnom za faznu analizu.<sup>22, 28, 29, 30</sup>

Pripadna elektronička baza podataka naziva se PDF (*Powder Diffraction File*) i sadrži, kako eksperimentalno izmjerene difraktograme praha, tako i one izračunate na temelju podataka dobivenih drugim metodama strukturne analize. Jedan unos u bazi PDF sadrži difraktogram praha, tablično navedene kutove i intenzitete difrakcijskih maksimuma s pripadajućim indeksima, te dodatne podatke o tvari kao što su njena kemijska i strukturna formula, kristalografski podaci i eksperimentalni uvjeti, te bibliografske podatke.<sup>31</sup>

### 2.6.2. Neutronska difrakcija

Umjesto rentgenskog zračenja za određivanje kristalne strukture može se koristiti zraka elementarnih čestica (uglavnom neutrona ili elektrona) ubrzanih na takvu brzinu da, prema de Broglievoj jednadžbi, imaju valnu duljinu usporedivu s rentgenskim zračenjem.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad \text{Jednadžba 8.}$$

Neutroni tih valnih duljina nastaju u nuklearnim reaktorima ili u akceleratorima čestica procesom nuklearne spalacije: ispaljivanjem protona ubrzanih u sinkrotronu u komad metala, npr. volframa, čime se iz metala izbacuju neutroni.<sup>32</sup> Neutroni se, za razliku od rentgenskog zračenja, difraktiraju na jezgrama čime se detektira točan položaj jezgre umjesto da se o njemu mora zaključiti na temelju raspodjele elektronske gustoće. Budući da je jezgra puno manja od elektronskog oblaka, vjerojatnost difrakcije je manja pa su i izmjereni intenziteti slabiji te su zbog toga za neutronske kristalografije uglavnom potrebni veći kristali nego za rentgensku.

Za razliku od rentgenskog zračenja, atomski faktor raspršenja za neutronske zračenje ne mijenja se pravilno s atomskim brojem, ali je svejedno poznat za sve vrste atoma. Također, on je konstantan s obzirom na Braggov kut, tj. s porastom Braggova kuta intenziteti difrakcijskih maksimuma ne opadaju. S obzirom na nepravilnost promjene atomskih faktora raspršenja s atomskim brojem, neutronske difrakcije lako je razlikovati atome bliskog atomskog broja, kao i izotope istog elementa (tablica 2). Razlikovanje atoma sličnih atomskih brojeva posebno je korisno u proučavanju strukture legura, minerala i metalnih kompleksa koji sadrže različite metalne centre. Uz to, vodik ima relativno velik atomski faktor raspršenja za neutrone u odnosu na onaj rentgenskog zračenja pa se atomi vodika, koje je rentgenskom difrakcijom gotovo nemoguće izravno locirati, bez problema lociraju ovom metodom. Neutronska se difrakcija, kao i rentgenska, može provoditi na jediničnom kristalu ili na polikristalnom uzorku.<sup>30, 33</sup>

Tablica 2. Usporedba relativnih faktora raspršenja za rentgensko zračenje i za neutrone.

Napomena: faktori nisu na istoj skali, oni za neutrone su manji od istih za rentgensko zračenje, preuzeto i prevedeno iz W. Clegg, *X-ray Crystallography*<sup>30</sup>

Atom	Rentgensko zračenje	Neutroni
H	1	-3.7
D	1	6.7
C	6	6.6
N	7	9.4
O	8	5.8
<sup>35</sup> Cl	17	11.7
<sup>37</sup> Cl	17	3.1
V	23	-0.4
W	74	4.8
Re	75	9.2
U	92	8.4

### 2.6.3. Elektronska difrakcija

Osim neutrona, koje je tehnički zahtjevno dobiti, za difrakciju se koriste i elektroni. Oni se oslobađaju na isti način kao i kod dobivanja rentgenskih zraka: propuštanjem električne struje kroz metalnu žicu ona se zagrijava i emitira elektrone. Tako oslobođeni elektroni ubrzavaju se visokim naponom (200 – 300 kV) čime se postiže brzina bliska brzini svjetlosti, a njoj, prema de Broglievoj jednadžbi, odgovara valna duljina od nekoliko pikometara (za  $U = 300 \text{ kV}$   $\lambda = 1,97 \text{ pm}$ ).<sup>34</sup> Elektroni tih brzina imaju energiju veću od rentgenskog zračenja koje se koristi za difrakciju i jače interagiraju s uzorkom zbog čega proučavani kristali mogu biti znatno manji nego za rentgensku, a pogotovo neutronske kristalografije. Osnovne interakcije su Coulombove interakcije s protonima (jezgrama) i s elektronima koji uzrokuju efekt zasjenjenja jezgre pa je atomski faktor raspršenja za elektrone,  $f_e$ , proporcionalan sa  $(Z - f)$ , gdje je  $f$  atomski faktor raspršenja za rentgensko zračenje.

Najčešća metoda određivanja kristalne strukture koja koristi elektronsku difrakciju naziva se transmisijska elektronska mikroskopija (TEM). Da bi se mogle zanemariti ostale interakcije elektrona s materijom (osim difrakcije) uzorak za TEM mora biti izuzetno tanak (najviše 100 nm)<sup>34</sup> što predstavlja problem kod pripreme uzorka. Prednost TEM eksperimenta je to što se sustavom leća u elektronskom mikroskopu može varirati promjer zrake pa je moguće zasebno proučavati različite dijelove realnog uzorka (promjera svega nekoliko nm). Iz tog je razloga elektronska difrakcija pogodna za proučavanje granica domena unutar kristala, sraslaca i ostalih kristalnih defekata. Glavni je nedostatak ove metode relativno niska razlučivost u usporedbi s rentgenskom kristalografijom. Da bi se postigla razlučivost jednaka onoj u rentgenskoj kristalografiji, potreban je instrument koji koristi izuzetno visok napon, a takvi su instrumenti vrlo skupi.

Jedna od čestih varijanti je izvođenje eksperimenta pri sniženoj temperaturi, najčešće uz hlađenje tekućim dušikom ili tekućim helijem. Ta se tehnika naziva krioelektronska mikroskopija (*cryo-TEM*) i česta je u strukturnoj analizi proteina jer ne zahtijeva njihovu kristalizaciju koja je ponekad nemoguća.<sup>35</sup>

## § 3. LITERATURNI IZVORI

1. M. De Graef, M. E. McHenry, *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007, poglavlje 1
2. B. Kojić-Prodić, K. Molčanov, *Kem. Ind.* **62** (2013) 247–260
3. C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Fourth Edition, Oxford University Press, Oxford, 2015, str. xvi
4. W. D. Nesse, *Introduction to Mineralogy*, Oxford University Press, New York, 2000, poglavlje 2
5. *International Tables for Crystallography*, Volume A: Space Group Symmetry, Second Online Edition, 2016
6. C. Klein, *Manual of Mineral Science*, 22<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001, poglavlje 5
7. Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography*, Springer, Berlin, 2011, poglavlje 6
8. A. Linden, M. Wörle, *Crystal Growth, Selection and Mounting*, The Zürich Crystallography School, University of Zürich, 2007
9. P. Crafts, u K. M. Ng, R. Gani, K. Dam-Johansen (ur.), *Computer Aided Chemical Engineering*, Vol. 23, Elsevier Science, Amsterdam, 2007, str. 29–31.
10. [https://www.chemistryviews.org/details/education/2532131/Tips\\_and\\_Tricks\\_for\\_the\\_Lab\\_Growing\\_Crystals\\_Part\\_1.html](https://www.chemistryviews.org/details/education/2532131/Tips_and_Tricks_for_the_Lab_Growing_Crystals_Part_1.html) (datum pristupa 6. travnja 2020.)
11. <https://web.mit.edu/x-ray/crystallize.html> (datum pristupa 6. travnja 2020.)
12. [https://www.chemistryviews.org/details/education/2538901/Tips\\_and\\_Tricks\\_for\\_the\\_Lab\\_Growing\\_Crystals\\_Part\\_2.html](https://www.chemistryviews.org/details/education/2538901/Tips_and_Tricks_for_the_Lab_Growing_Crystals_Part_2.html) (datum pristupa 6. travnja 2020.)
13. [https://www.chemistryviews.org/details/education/2538941/Tips\\_and\\_Tricks\\_for\\_the\\_Lab\\_Growing\\_Crystals\\_Part\\_3.html](https://www.chemistryviews.org/details/education/2538941/Tips_and_Tricks_for_the_Lab_Growing_Crystals_Part_3.html) (datum pristupa 6. travnja 2020.)
14. [http://skuld.bmsc.washington.edu/~merritt/bc530/local\\_copies/Crystal\\_Growth\\_Techniques\\_\(Hampton\\_Research\).pdf](http://skuld.bmsc.washington.edu/~merritt/bc530/local_copies/Crystal_Growth_Techniques_(Hampton_Research).pdf) (datum pristupa 9. travnja 2020.)

15. S. R. Botten, S. M. Neville, D. R. Turner, *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009, poglavlje 1
16. Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography*, Springer, Berlin, 2011, poglavlje 1
17. W. Clegg, *X-ray Crystallography*, Second Edition, Oxford University Press, Oxford, 2015, poglavlje 1
18. [https://www.researchgate.net/figure/Braggs-law-A-two-dimensional-crystal-lattice-and-a-set-of-imaginary-planes-is\\_fig10\\_47418334](https://www.researchgate.net/figure/Braggs-law-A-two-dimensional-crystal-lattice-and-a-set-of-imaginary-planes-is_fig10_47418334)
19. Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography*, Springer, Berlin, 2011, poglavlje 3
20. [http://cmacd.myweb.cs.uwindsor.ca/Teaching/553-class/59-553\\_Notes5.pdf](http://cmacd.myweb.cs.uwindsor.ca/Teaching/553-class/59-553_Notes5.pdf) (datum pristupa 26. kolovoza 2020.)
21. *International Tables for Crystallography*, Volume C: Mathematical, physical and chemical tables, First Online Edition, Wiley, 2006, poglavlje 4
22. W. D. Nesse, *Introduction to Mineralogy*, Oxford University Press, New York, 2000, poglavlje 8
23. [http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/blake/~pczajb2/growcrys.htm#Air-sensitive\\_crystals](http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/blake/~pczajb2/growcrys.htm#Air-sensitive_crystals)
24. W. Clegg, *X-ray Crystallography*, Second Edition, Oxford University Press, Oxford, 2015, poglavlje 2
25. [https://www.bruker.com/fileadmin/user\\_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction\\_ElementalAnalysis/SC-XRD/Webinars/Bruker\\_AXS\\_Fast\\_Intuitive\\_Structure\\_Determination\\_I\\_Crystal\\_Mounting\\_20121031.pdf](https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction_ElementalAnalysis/SC-XRD/Webinars/Bruker_AXS_Fast_Intuitive_Structure_Determination_I_Crystal_Mounting_20121031.pdf) (datum pristupa 29. kolovoza 2020.)
26. [https://www.chem.byu.edu/static/media/uploads/XRD%20lab/brukerwebinar\\_growing%26mountingsinglecrystals.pdf](https://www.chem.byu.edu/static/media/uploads/XRD%20lab/brukerwebinar_growing%26mountingsinglecrystals.pdf) (datum pristupa 29. kolovoza 2020.)
27. <https://www.rigaku.com/webinars/micro-xrd/diffractometer> (datum pristupa 11. rujna 2020.)
28. C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Fourth Edition, Oxford University Press, Oxford, 2015, poglavlje 10
29. C. Tedesco, M. Brunelli, *Compr. Supramol. Chem. II*, **2** (2017) 45–73.



- 
30. W. Clegg, *X-ray Crystallography*, Second Edition, Oxford University Press, Oxford, 2015, poglavlje 4
31. C. Klein, *Manual of Mineral Science*, 22<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001, poglavlje 7
32. <https://www.isis.stfc.ac.uk/Pages/How-ISIS-works.aspx> (datum pristupa 7. rujna 2020.)
33. C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Fourth Edition, Oxford University Press, Oxford, 2015, poglavlje 9
34. C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Fourth Edition, Oxford University Press, Oxford, 2015, poglavlje 11
35. L. A. Bendersky, F. W. Gayle, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **106** (2001) 997–1012.