

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ

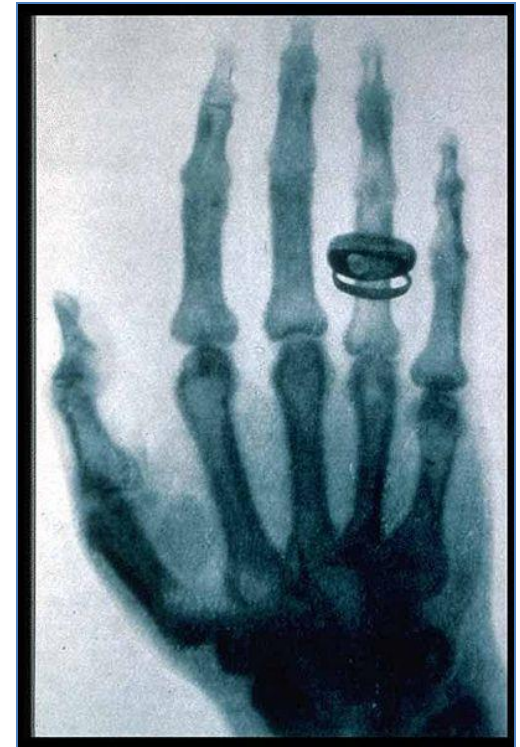
‘Φυσικοχημικές, φασματοσκοπικές και βιοχημικές μέθοδοι στη Βιοανόργανη Χημεία’

ΔΔΠΜΣ Ανόργανη Βιολογική Χημεία

ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΜΑΝΟΣ

ΑΚΤΙΝΕΣ Χ

- Wilhelm Conrad Röntgen
- Γερμανός φυσικός που ανακάλυψε τις Röntgen rays, or X-rays, το 1895.
- Βρήκε ότι αυτές οι ακτίνες ήταν αόρατες, ταξίδευαν σε ευθεία γραμμή και επηρέασαν το φωτογραφικό φίλμ σαν ορατό φως, αλλά ήταν πολύ πιο διεισδυτικές.
- Βραβεύεται με το 1ο Νόμπελ Φυσικής το 1901.



ΑΚΤΙΝΕΣ Χ



Ο Λάουε θεώρησε ότι η δομή των στερεών θα μπορούσε να προσδιοριστεί αν τα ακτινοβολούσαμε με ακτίνες-Χ, δεδομένου ότι το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ είναι παρόμοιο με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων στα στερεά .

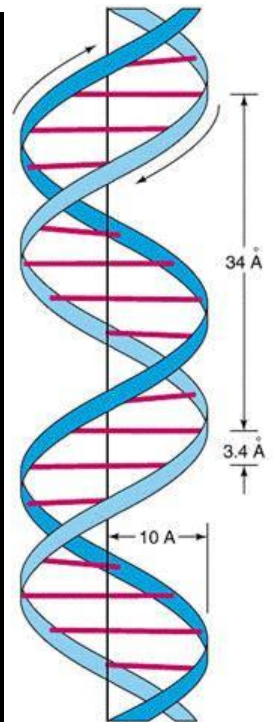
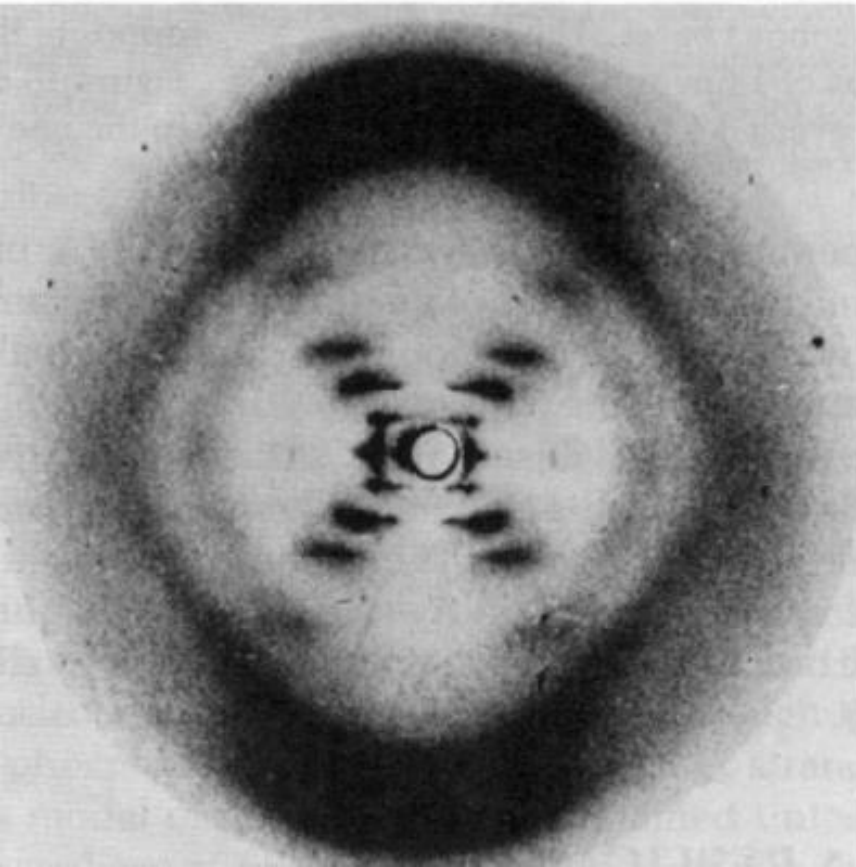
- Πράγματι τα αποτελέσματα των πειραμάτων του που ανακοινώθηκαν την άνοιξη του 1912, επιβεβαίωσαν ότι οι ακτίνες-Χ έχουν κυματικές ιδιότητες και οι ιδιότητες αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη της δομής.
- Για το επίτευγμα του αυτό βραβεύθηκε δύο χρόνια αργότερα με το βραβείο Νομπέλ Φυσικής του 1914.

28 Νόμπελ έχουν δοθεί σε εργασίες που χρησιμοποίησαν άμεσα ή έμμεσα την κρυσταλλογραφία.

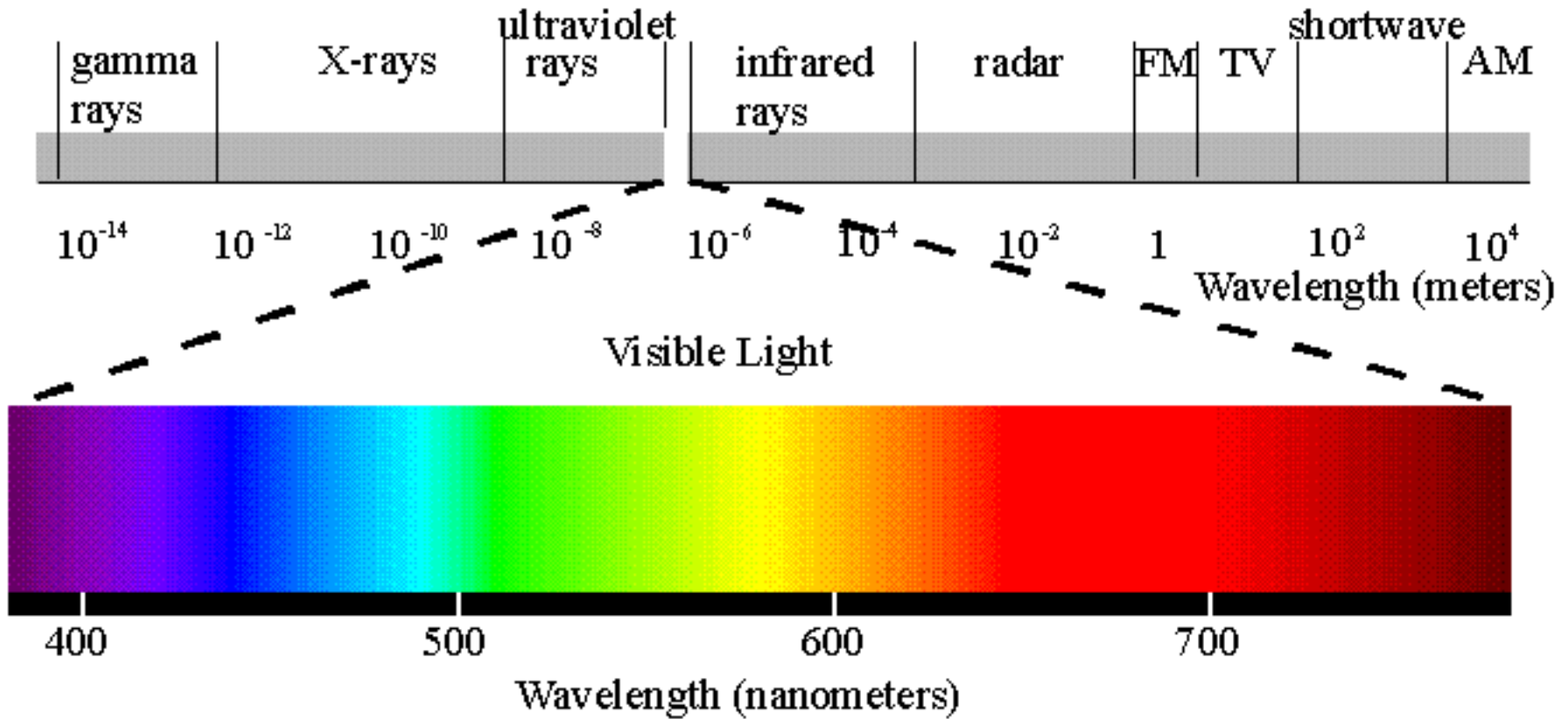
- Προσδιορισμός της δομής του DNA από τους Crick, Watson & Wilkins
- Προσδιορισμός της δομής σφαιρικών πρωτεϊνών
- Προσδιορισμός της δομής της βιταμίνης B12 και της ινσουλίνης από την Dorothy Hodgkin.
- Προσδιορισμός της δομής του ριβοσώματος κλπ.

ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΑΠΟ ΤΟ DNA

Η εικόνα που προήλθε από την αλληλεπίδραση ακτίνων Χ με το DNA σε συνδυασμό με θεωρητικές μελέτες Οδήγησε στην επίλυση της δομής του DNA από τους Watson και Crick το 1953

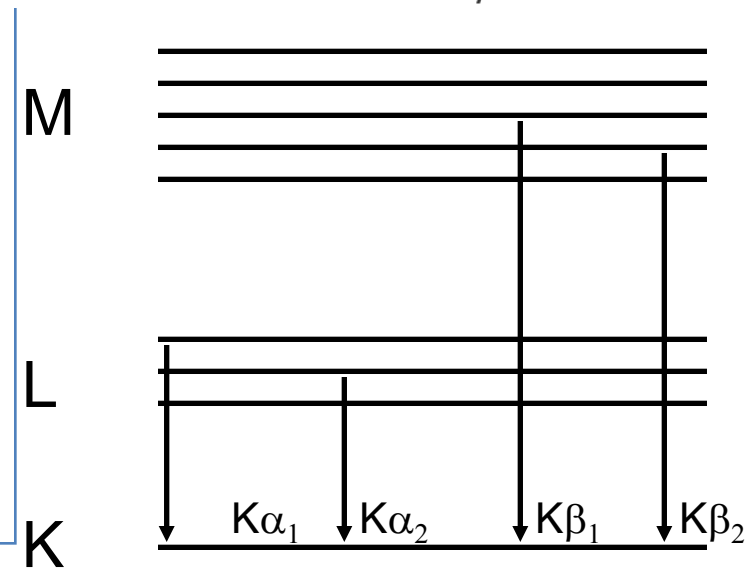
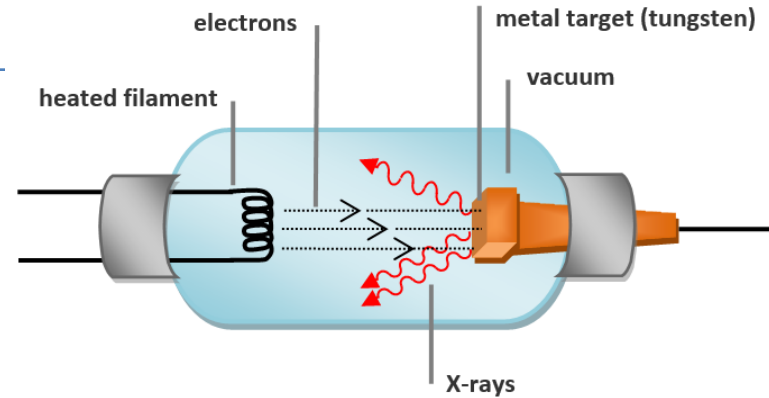
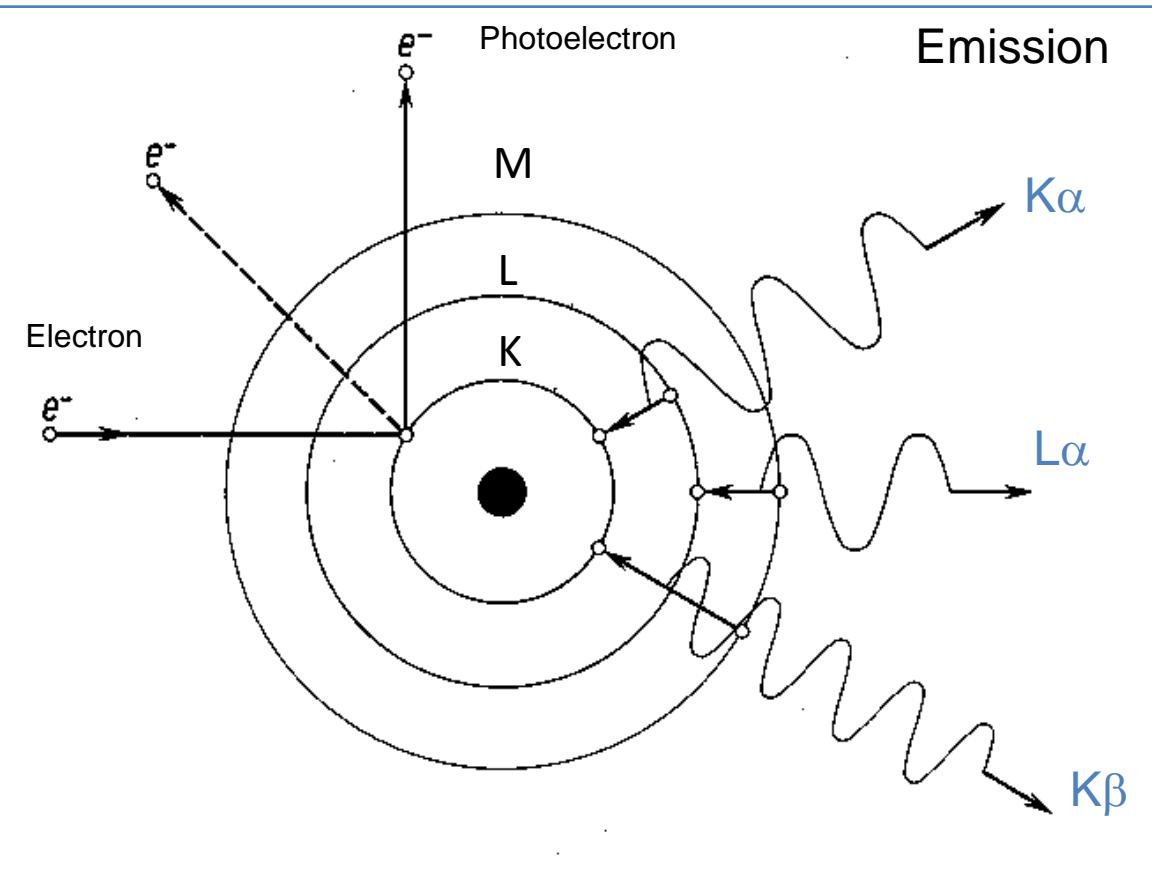


ΑΚΤΙΝΕΣ Χ

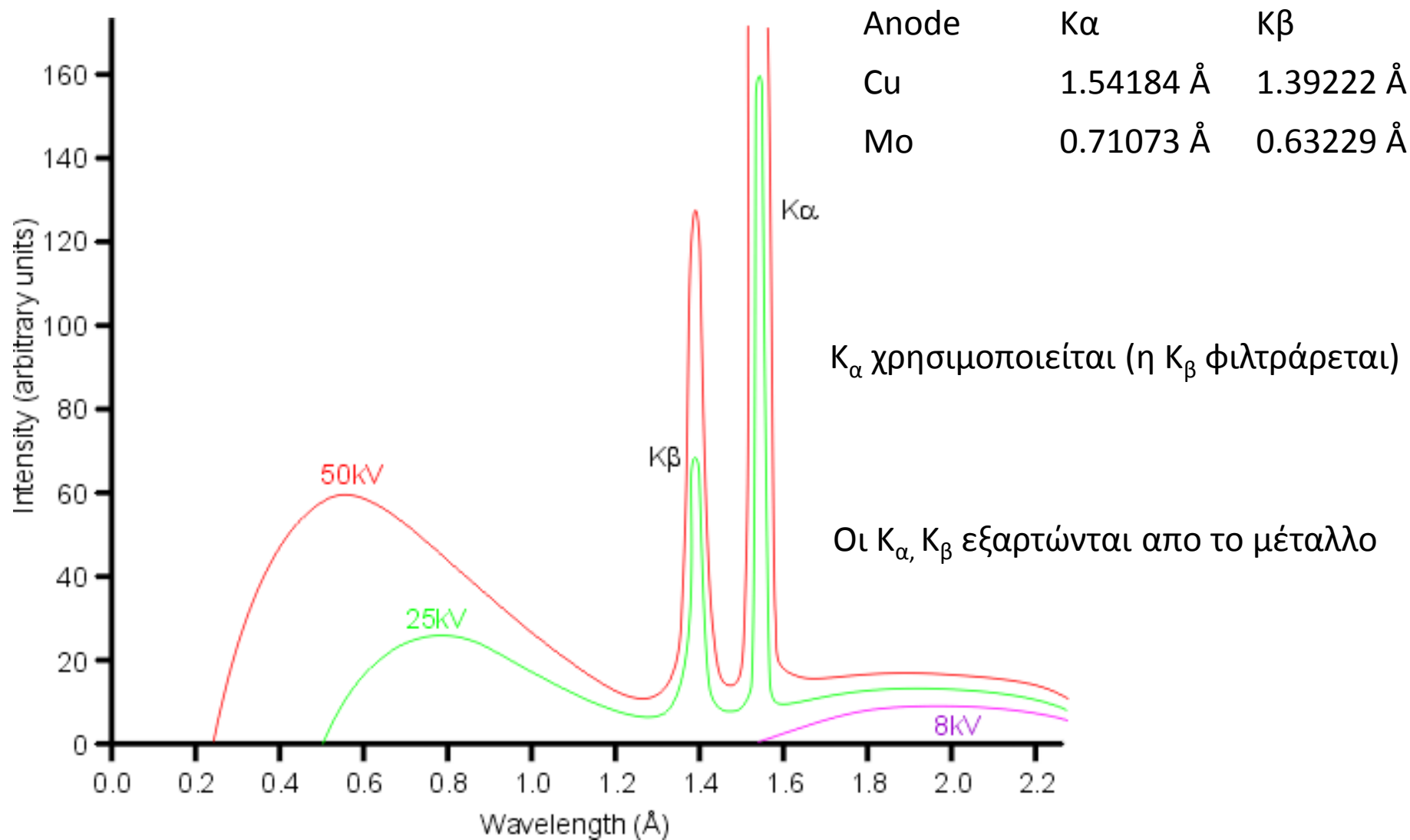


Οι ακτίνες Χ έχουν μήκη κύματος 10^{-12} - 10^{-9} nm (0.01 - 10 Å) κατάλληλα για προσδιορισμό μοριακών δομών (οι αποστάσεις δεσμών σε ενώσεις είναι συνήθως ≥ 1 Å οπότε οι ακτίνες Χ έχουν την απαραίτητη διακριτική ικανότητα).

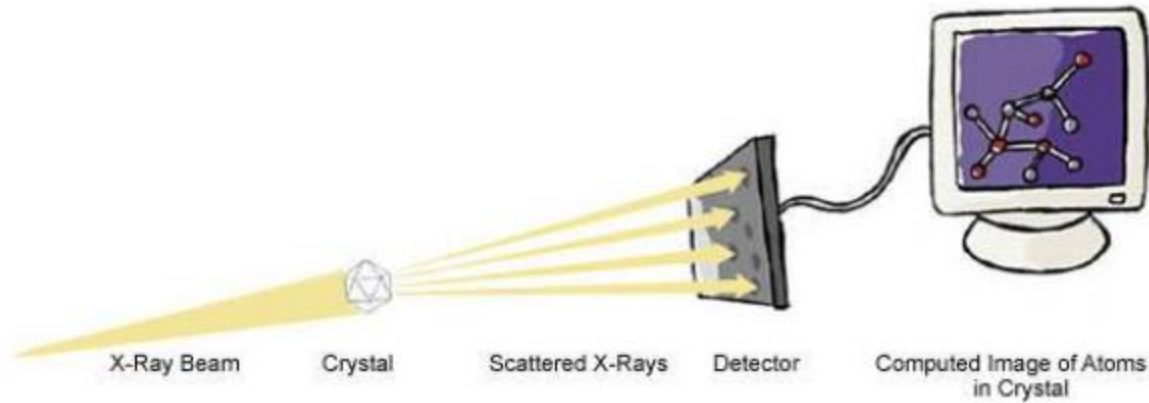
ΑΚΤΙΝΕΣ Χ



ΑΚΤΙΝΕΣ Χ



ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ – Χ (ΓΕΝΙΚΑ)



Οι ακτίνες προσκρούουν στα διάφορα άτομα και εξέρχονται από τον κρύσταλλο με διαφορετικές γωνίες. Μελετώντας την περίθλαση του εξερχομένου φωτός εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με τη θέση των ατόμων και τη δομή του μορίου.

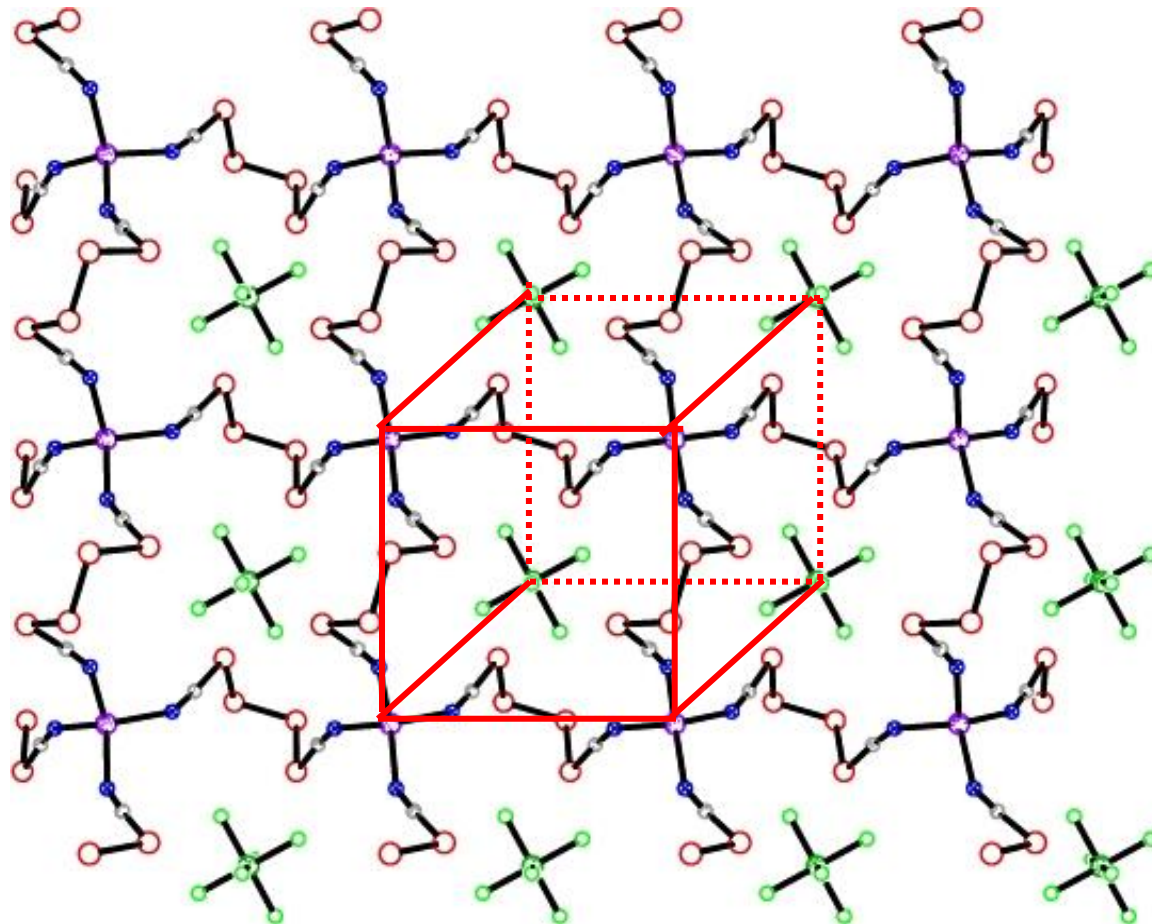
ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ

Η μελέτη του κρυσταλλικού πλέγματος, μέσω της χρήσης ακτίνων Χ. Αποκαλύπτει τη διάταξη των δομικών μερών τα οποία συγκροτούν τον κρύσταλλο.

ΒΑΣΙΚΑ ΔΟΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

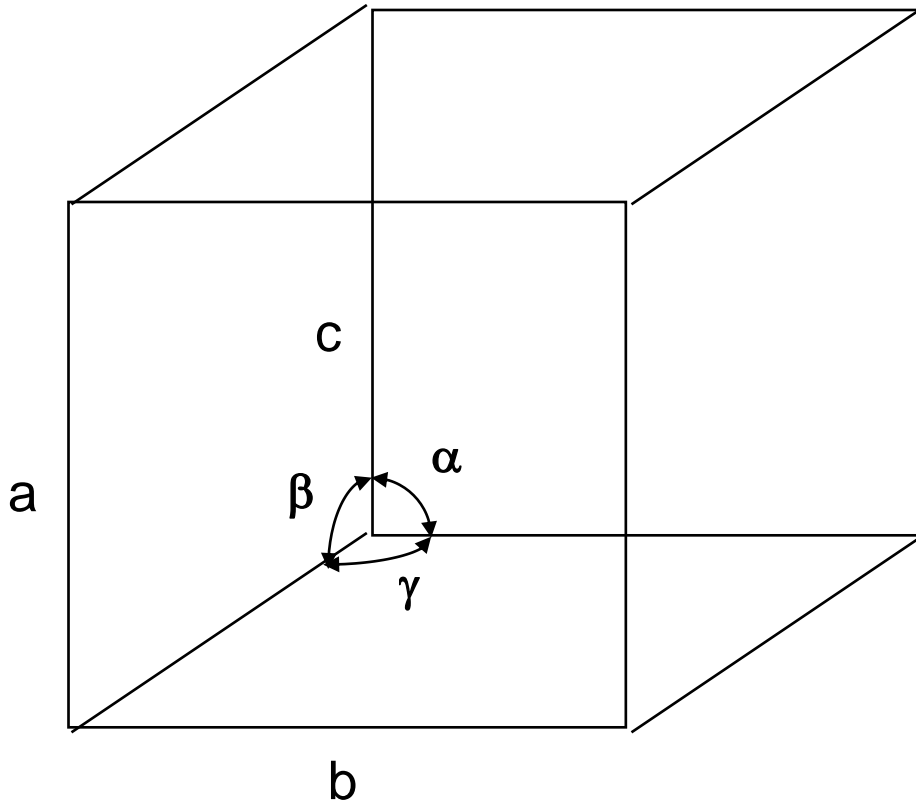
ΜΟΝΑΔΙΑΙΑ ΚΥΨΕΛΙΔΑ (UNIT CELL):

ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΕΠΑΝΑΛΑΜΒΑΝΟΜΕΝΗ ΔΟΜΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΣΕ ΕΝΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟ



ΜΟΝΑΔΙΑΙΑ ΚΥΨΕΛΙΔΑ

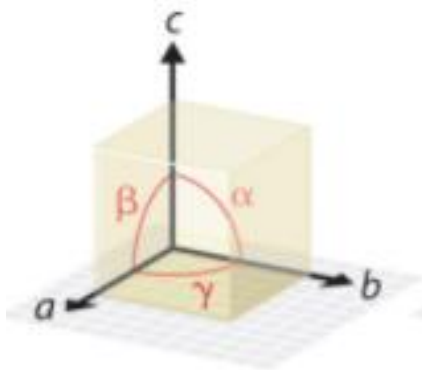
Ορίζεται από 3 μήκη αξόνων ($x, y, z = a, b, c$) and
3 γωνίες (α - μεταξύ b and c ; β - μεταξύ b και c ; γ - μεταξύ b και c)



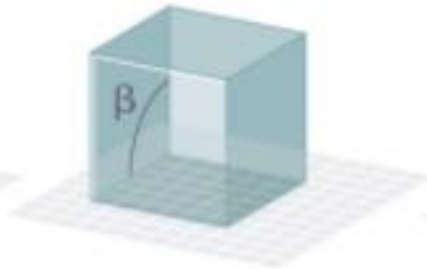
ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ	ΜΗΚΗ ΑΞΟΝΩΝ	ΓΩΝΙΕΣ
ΚΥΒΙΚΟ	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
ΕΞΑΓΩΝΙΚΟ	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
ΡΟΜΒΟΕΔΡΙΚΟ/ΤΡΙΓΩΝΙΚΟ	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90 \text{ or } 120^\circ$
ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΟ	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
ΟΡΘΟΡΟΜΒΙΚΟ	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
ΜΟΝΟΚΛΙΝΕΣ	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90 \text{ or } 120^\circ$
ΤΡΙΚΛΙΝΕΣ	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90 \text{ or } 120^\circ$

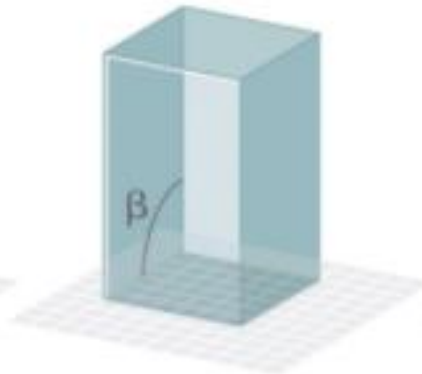
ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ



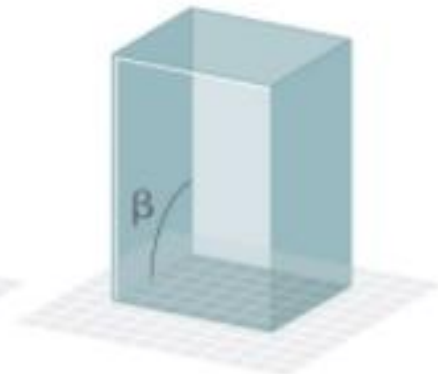
Edges and angles



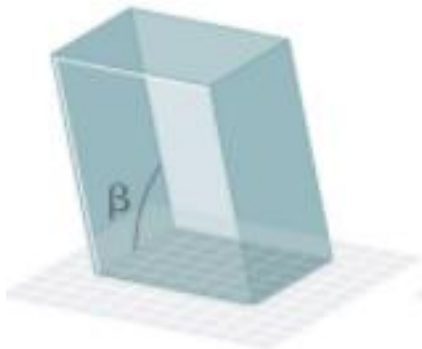
Cubic
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



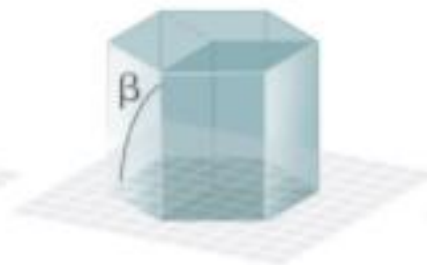
Tetragonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



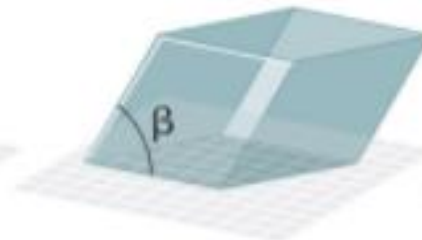
Orthorhombic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



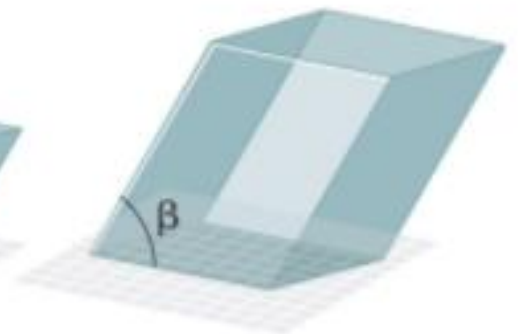
Monoclinic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$



Hexagonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



Rhombohedral
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

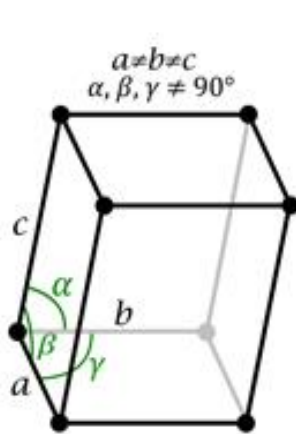


Triclinic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

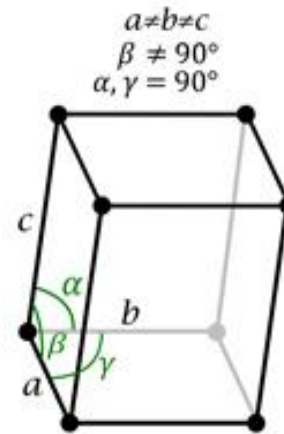
ΠΛΕΓΜΑΤΑ BRAVAIS

Οι πιθανές διευθετήσεις των σημείων(ατόμων) στο χωρό οδηγούν στα 14 πλέγματα Bravais

P: ΣΗΜΕΙΑ ΜΟΝΟ ΣΤΙΣ ΓΩΝΙΕΣ, C: ΕΠΙΠΛΕΟΝ ΣΗΜΕΙΑ ΣΤΙΣ ΒΑΣΕΙΣ AB

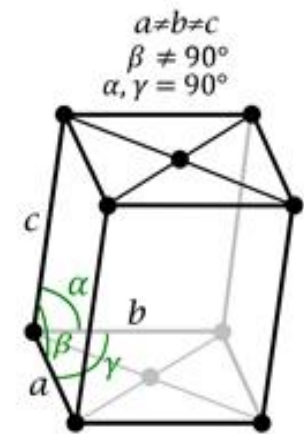


Triclinic



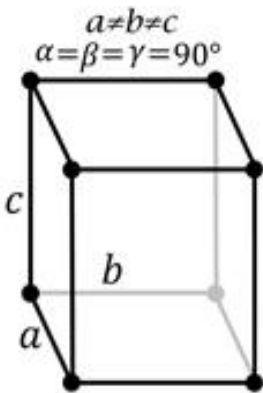
P

Monoclinic

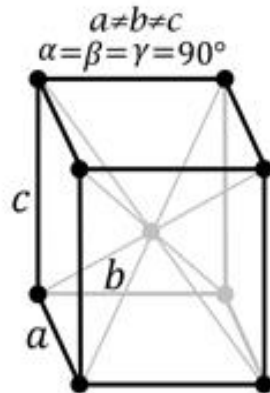


C

I: ΕΠΙΠΛΕΟΝ ΣΗΜΕΙΟ ΣΤΟ ΚΕΝΤΡΟ F: ΣΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΣΤΟ ΚΕΝΤΡΟ ΟΛΩΝ ΤΩΝ ΠΛΕΥΡΩΝ



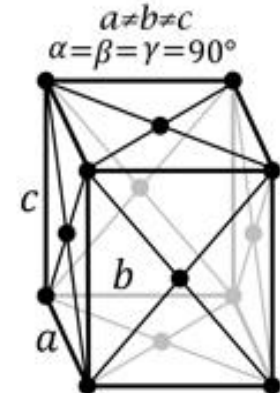
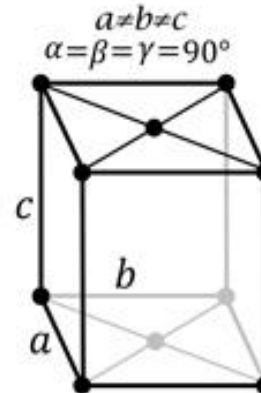
P



I

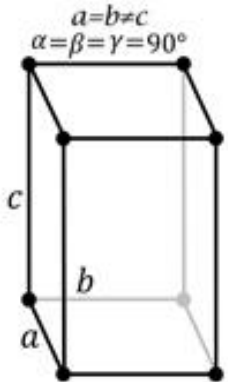
Orthorhombic

C

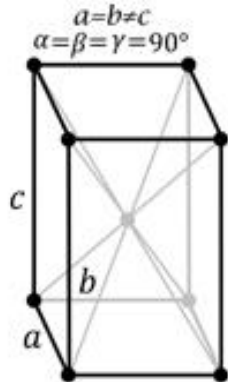


F

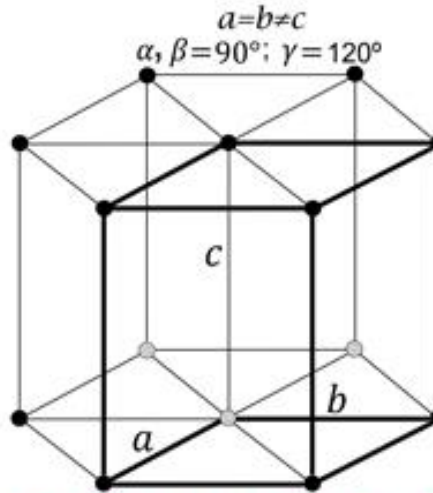
ΠΛΕΓΜΑΤΑ BRAVAIS



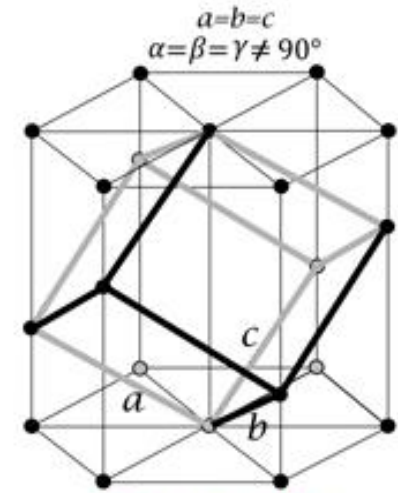
P Tetragonal



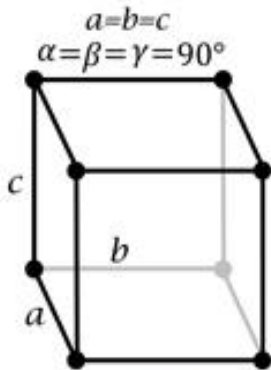
I



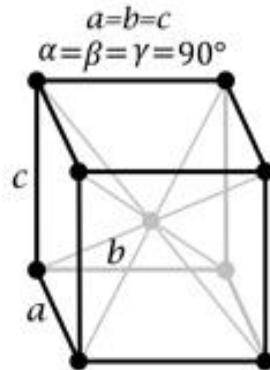
Trigonal / Hexagonal P



Trigonal R

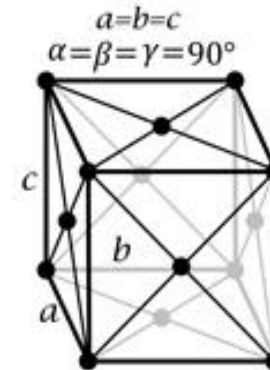


P



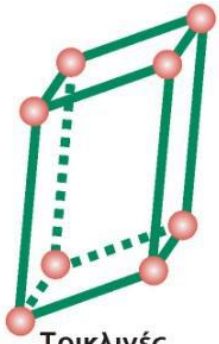
I

Cubic

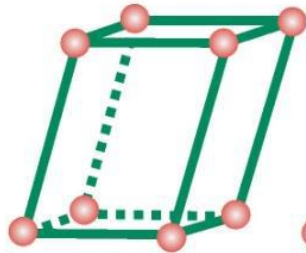


F

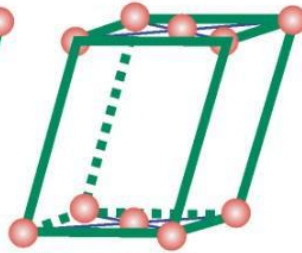
ΠΛΕΓΜΑΤΑ BRAVAIS



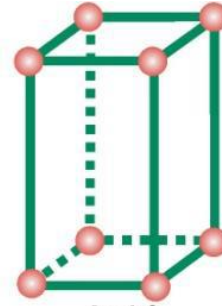
Τρικλινές



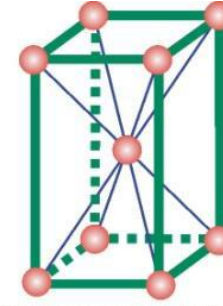
Απλό
Μονοκλινές



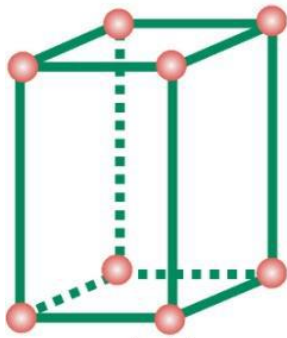
Μονοεδρικό
Μονοκλινές



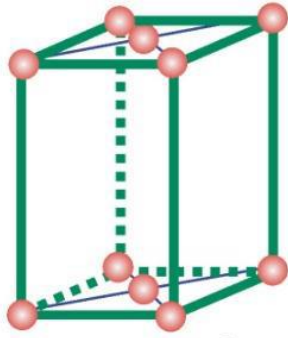
Απλό
Τετραγωνικό



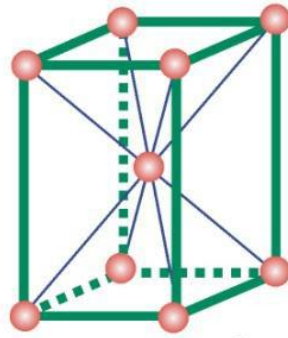
Χωροκεντρωμένο
Τετραγωνικό



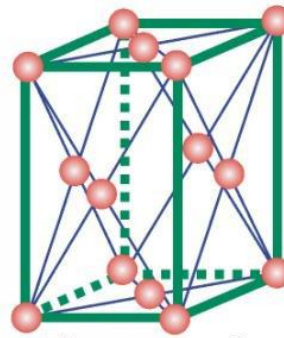
Απλό
Ορθορομβικό



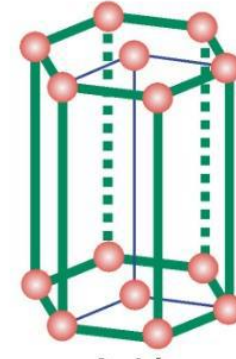
Μονοεδρικό
Ορθορομβικό



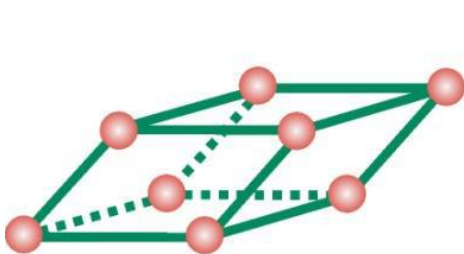
Χωροκεντρωμένο
Ορθορομβικό



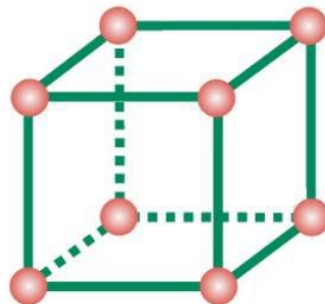
Εδροκεντρωμένο
Ορθορομβικό



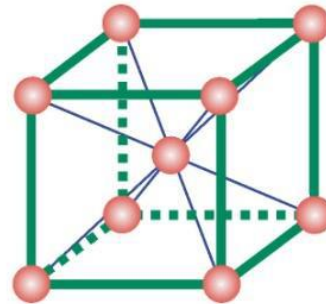
Απλό
Εξαγωνικό



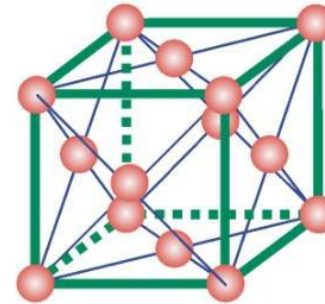
Τριγωνικό ή
Ρομβοεδρικό



Απλό
Κυβικό



Χωροκεντρωμένο
Κυβικό



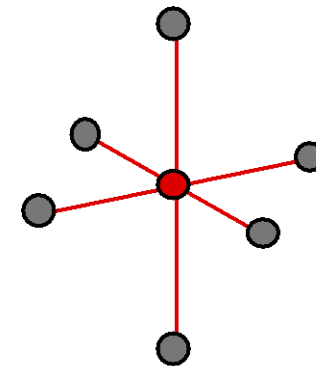
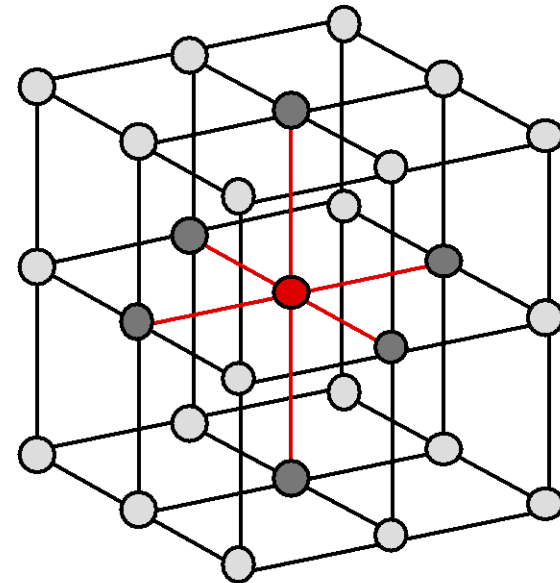
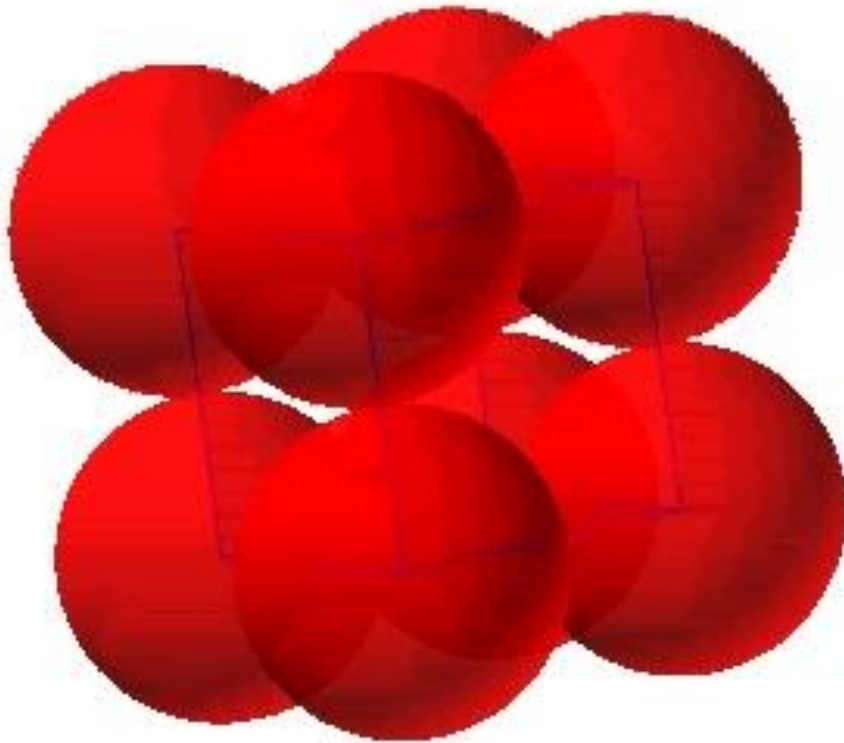
Εδροκεντρωμένο
Κυβικό

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΔΟΜΩΝ

Simple Cubic Structure (SC)

Δομή πολωνίου (Po)

Απλή Κυβική (P) δομή



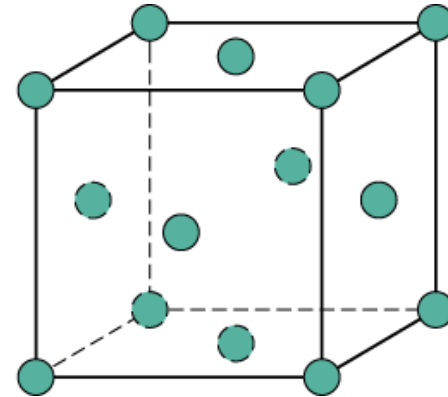
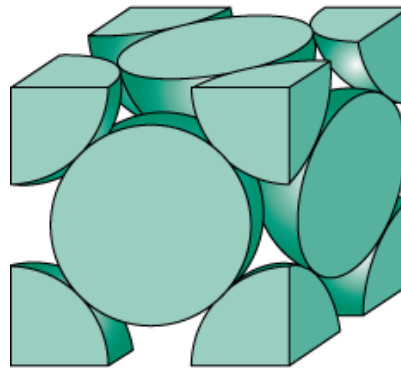
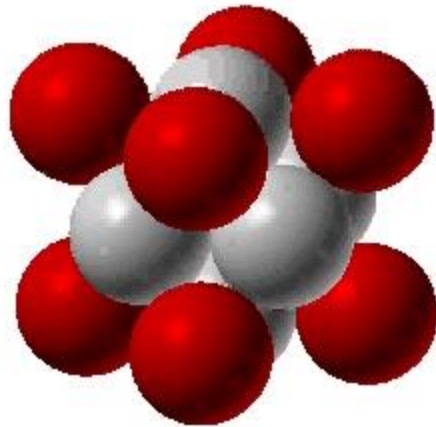
Αριθμός ένταξης = 6

ΚΥΒΙΚΗ (ΕΔΡΟΚΕΝΤΡΩΜΕΝΗ)

Face Centered Cubic Structure (FCC)

Δομή: Al, Cu, Au, Pb, Ni, Pt, Ag

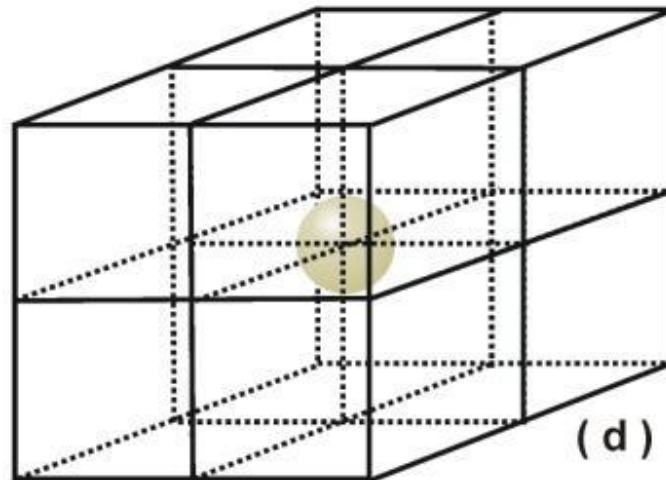
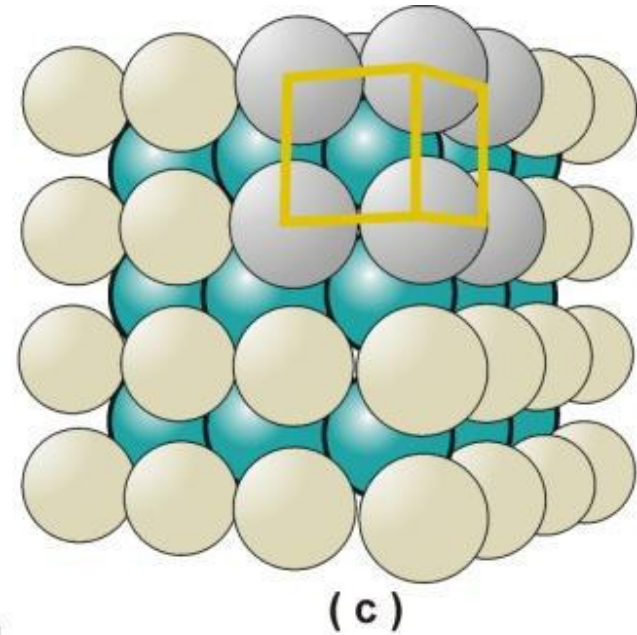
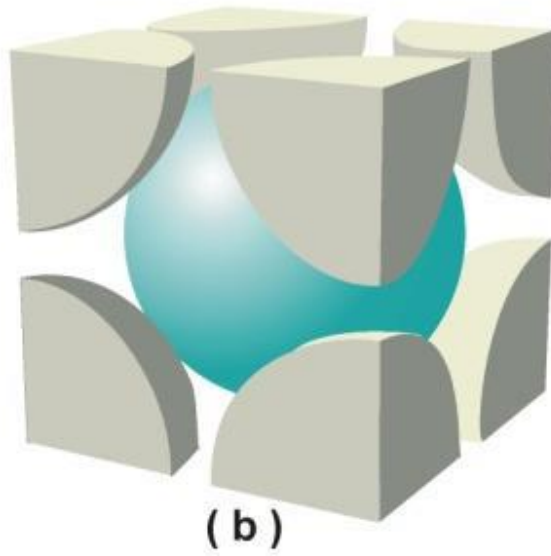
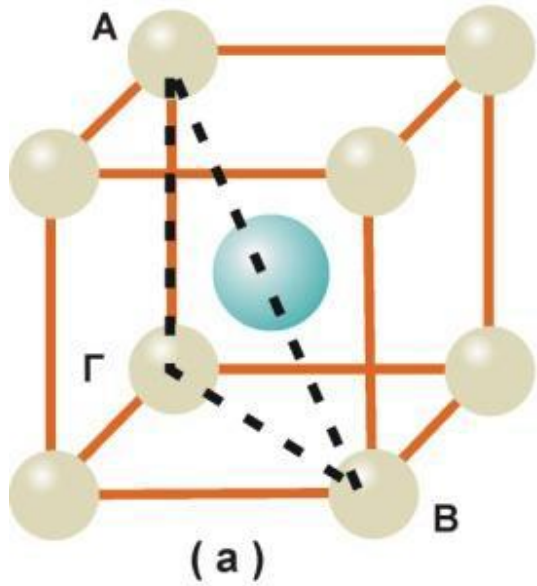
- Αριθμός ένταξης = 12



Adapted from Fig. 3.1, *Callister 7e*.

4 άτομα/μοναδιαία κυψελίδα: $(6 \text{ πλευρικά} \times \frac{1}{2}) + (8 \text{ γωνιακά} \times \frac{1}{8})$

ΚΥΒΙΚΗ (ΧΩΡΟΚΕΝΤΡΩΜΕΝΗ)



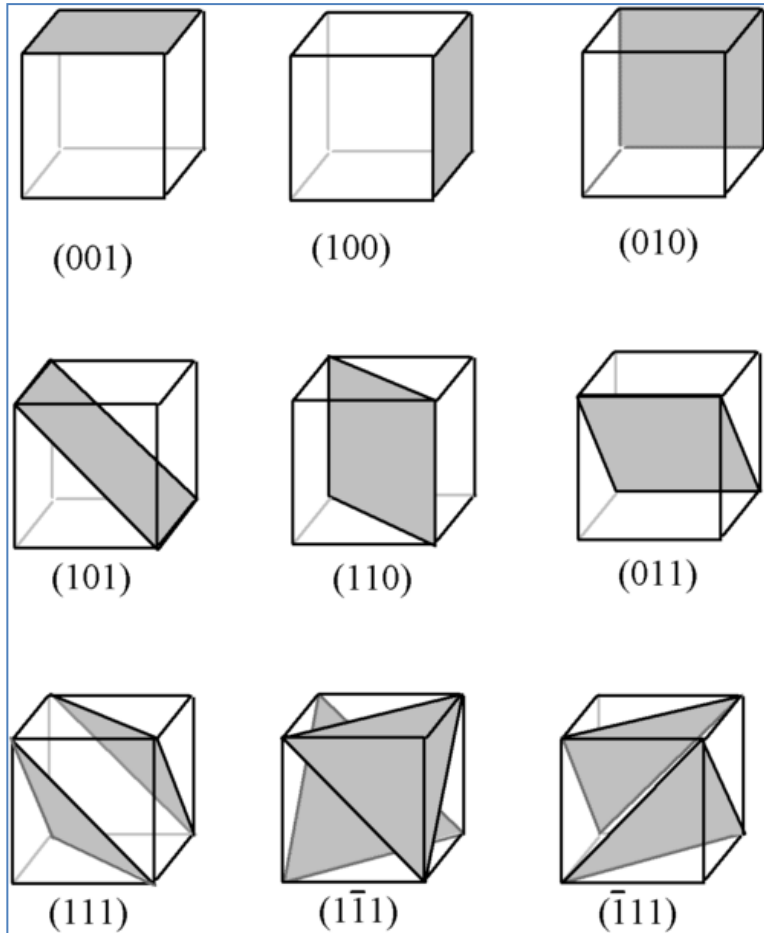
ΔΕΙΚΤΕΣ MILLER

Κάθε επίπεδο περιγράφεται με δείκτες (hkl) που ονομάζονται δείκτες *Miller* και αποτελούν τα σημεία τομής των επιπέδων με τους άξονες (h, k, l) τα σημεία τομής με τους άξονες x, y, z αντίστοιχα)

$$h = 1/a, k = 1/b, l = 1/c$$

Αν $h, k, l < 1$ τότε οι τιμές h, k, l μετατρέπονται σε ακέραιες.

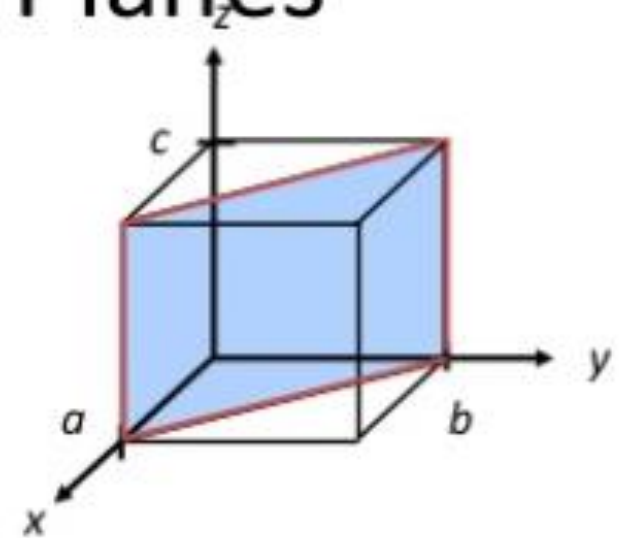
Δηλαδή αν το σημείο τομής είναι $a/2$ τότε $h = 2$



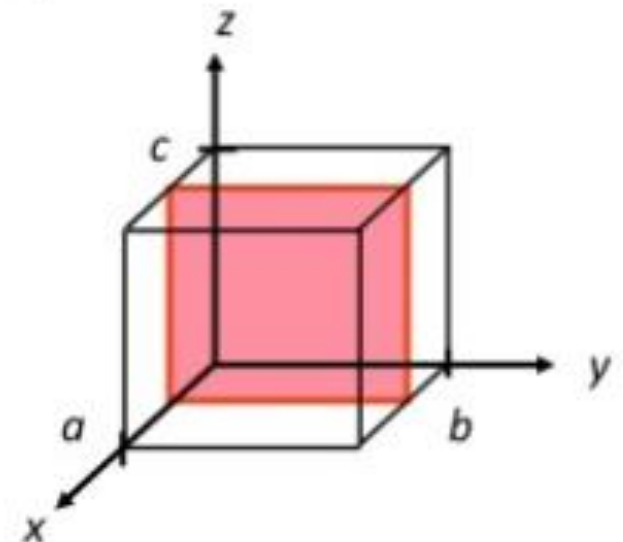
ΔΕΙΚΤΕΣ MILLER

Crystallographic Planes

<u>example</u>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1. Intercepts	1	1	∞
2. Reciprocals	1/1	1/1	1/ ∞
	1	1	0
3. Reduction	1	1	0
4. Miller Indices	(110)		

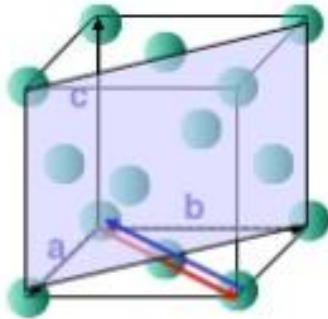


<u>example</u>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1. Intercepts	1/2	∞	∞
2. Reciprocals	1/1/2	1/ ∞	1/ ∞
	2	0	0
3. Reduction	2	0	0
4. Miller Indices	(200)		



ΔΕΙΚΤΕΣ MILLER

Directions in a Crystal



Procedure:

1. Any line (or vector direction) is specified by 2 points.
 - The **first point** is, typically, at the origin (000).
2. Determine length of vector projection in each of 3 axes in units (or fractions) of a , b , and c .
 - $X(a), Y(b), Z(c)$
 $1 \quad 1 \quad 0$
3. Multiply or divide by a common factor to reduce the lengths to the smallest integer values, **$u v w$** .
4. Enclose in square brackets: $[u v w]$: **$[110]$ direction**.
5. Designate **negative** numbers by a bar $[\bar{1} \bar{1} 0]$
 - Pronounced "bar 1", "bar 1", "zero" direction.
6. "Family" of $[110]$ directions is designated as **$\langle 110 \rangle$** .

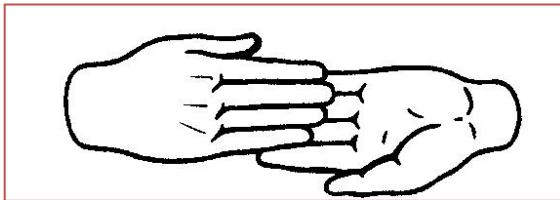
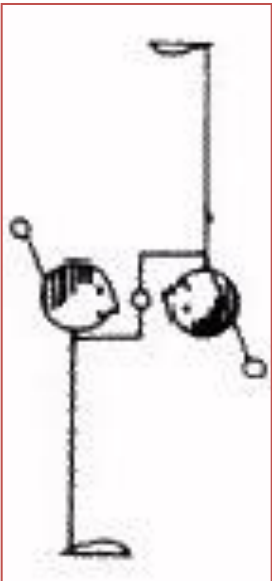
ΕΚΤΟΣ ΑΠΟ ΕΠΙΠΕΔΑ ΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ MILLER ΟΡΙΖΟΥΝ ΚΑΙ ΓΡΑΜΜΕΣ (ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΕΙΣ)

ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΥΜΜΕΤΡΙΑΣ

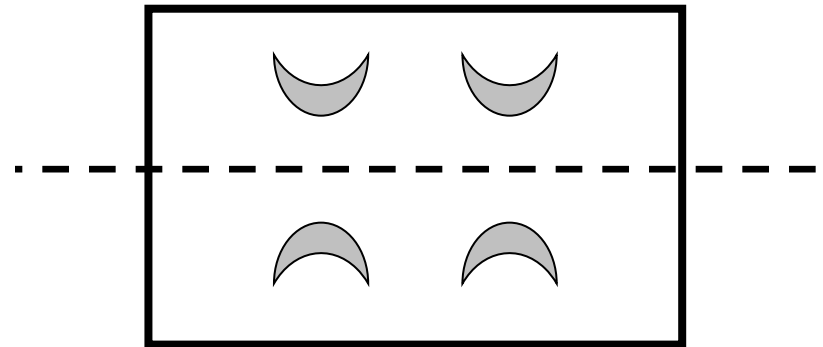
Ένα αντικείμενο είναι συμμετρικό αν, μετά από διεργασία συμμετρίας, το αποτέλεσμα δεν μπορεί να διακριθεί από το αρχικό αντικείμενο.

Διεργασίες (στοιχεία) συμμετρίας

Κέντρο συμμετρίας



Επίπεδο συμμετρίας

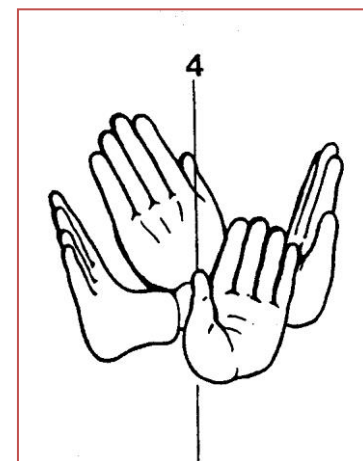
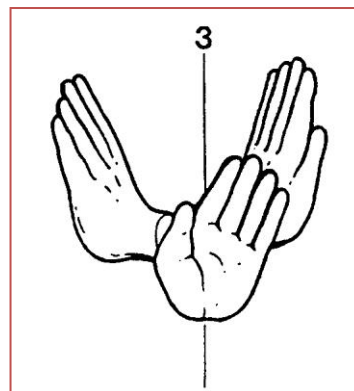
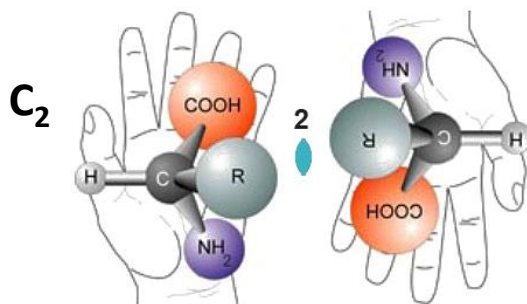
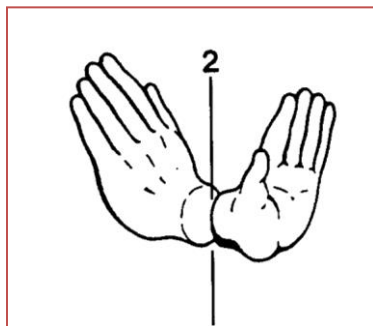
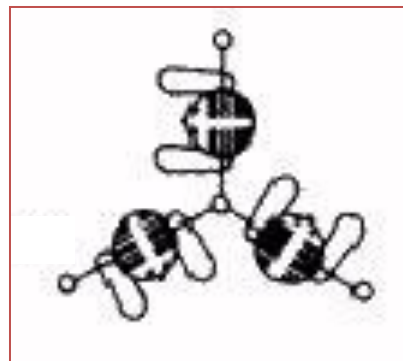
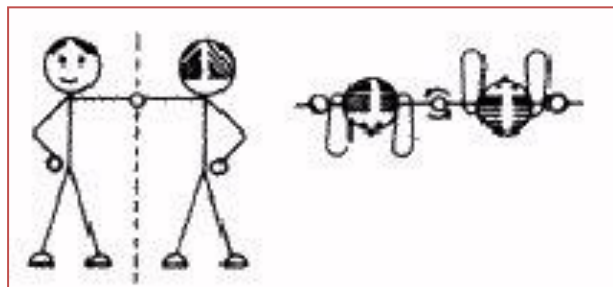


ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΣΥΜΜΕΤΡΙΑΣ

Άξονας περιστροφής, C_n

Ένας άξονας περιστροφής C_n περιστρέφει το αντικείμενο κατά $360 / n$ °.

n πρέπει να είναι ένας ακέραιος αριθμός.



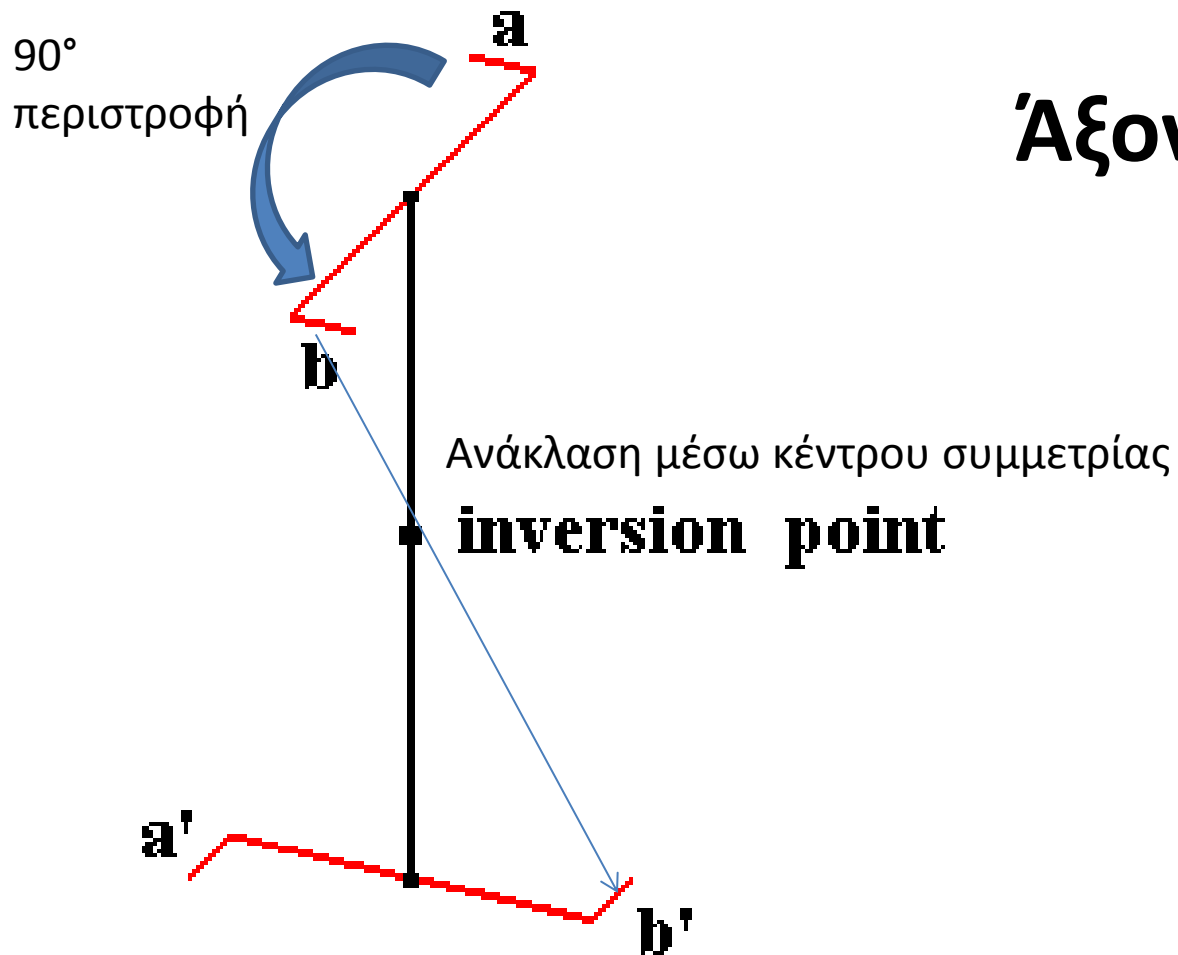
2-fold rotation

3-fold rotation

4-fold rotation

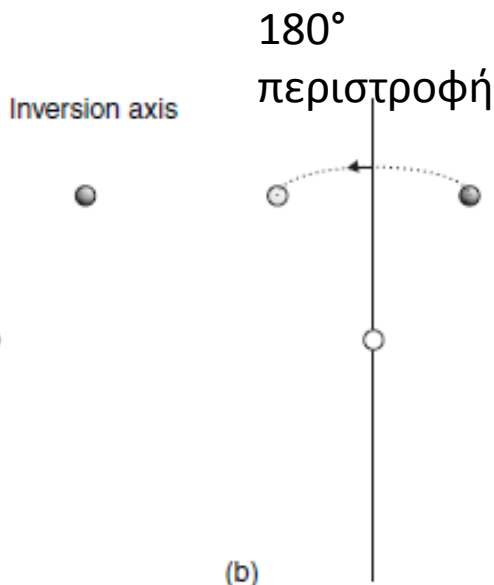
C_4

Άξονας περιστροφικής ανάκλασης



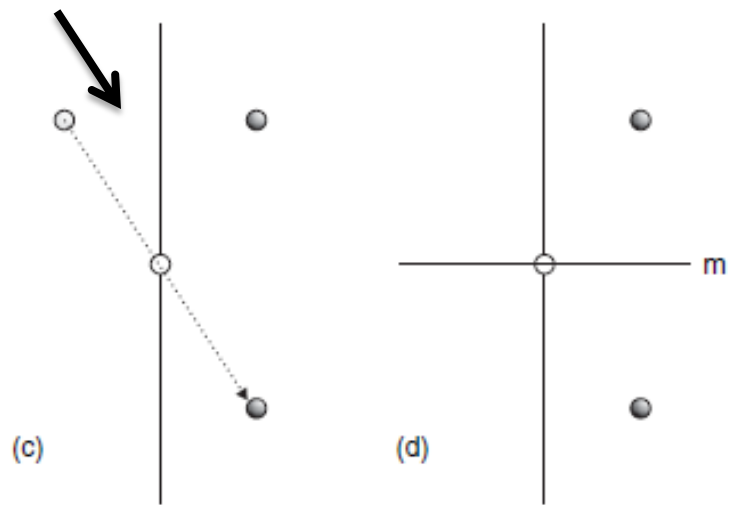
Άξονας $\bar{4}$

Άξονας περιστροφικής ανάκλασης



Άξονας $\bar{2}$

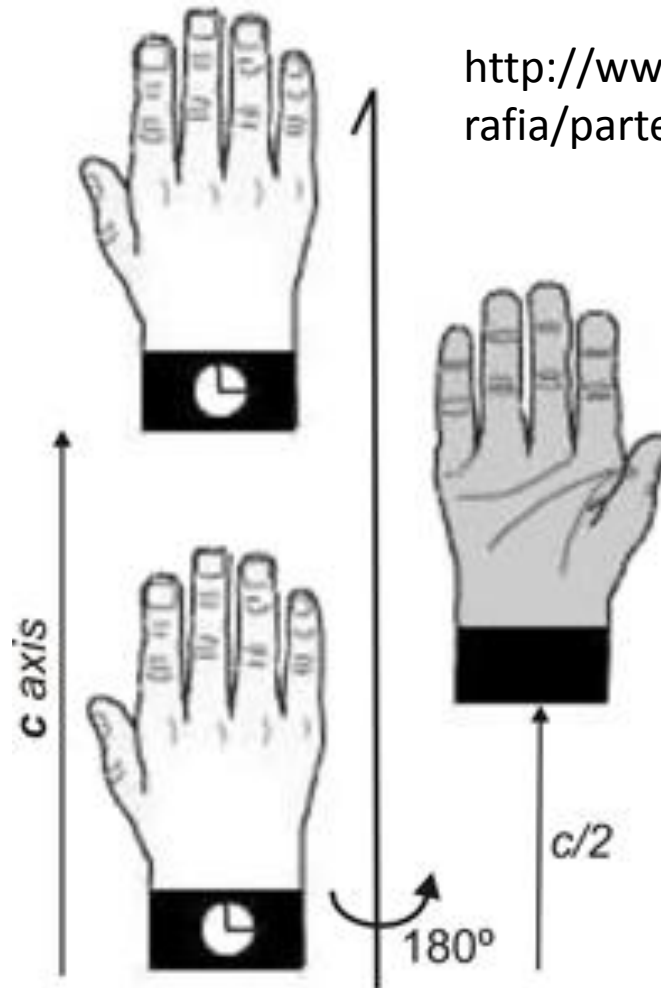
Ανάκλαση μέσω κέντρου συμμετρίας



Άξονας περιστροφής-ολίσθησης (screw axis), n_r

Ένας άξονας περιστροφής-ολίσθησης n_r προκύπτει από τον συνδυασμό περιστροφής ($360 / n$ °) και μεταφοράς παράλληλης προς τον άξονα κατά r / n του μήκους αυτού του άξονα.

2-fold screw axis, 2_1 :

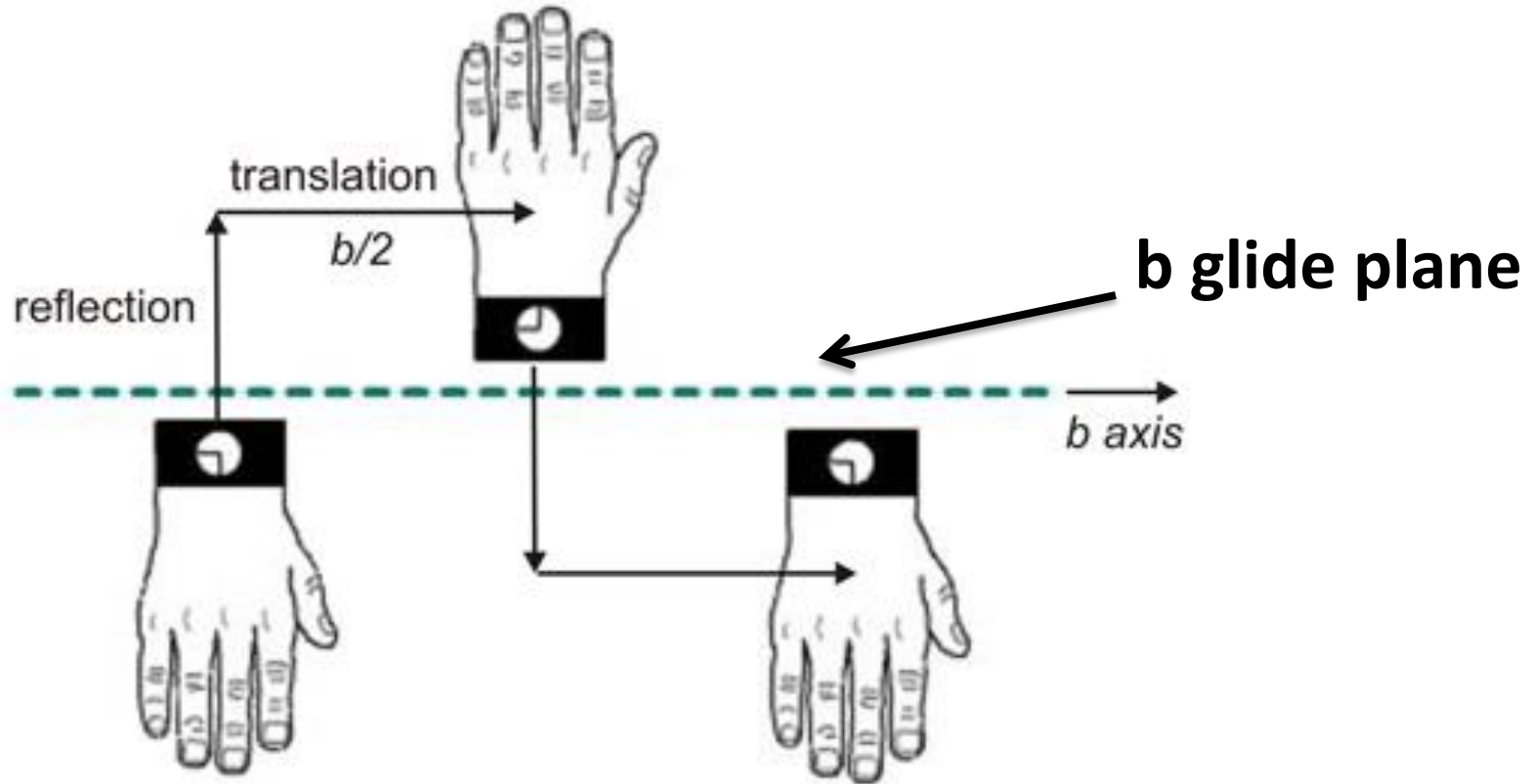


http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_03-en.html

Επίπεδο ολίσθησης (Glide plane)

Συνδυασμός αντανάκλασης ως προς ένα επίπεδο και μεταφοράς παράλληλα στο επίπεδο κατά

- 1) $a/2$ (a glide plane)
- 2) $b/2$ (b glide plane)
- 3) $c/2$ (c glide plane)
- 4) $(a+b)/2$, $(a+c)/2$ ή $(b+c)/2$ (n glide plane)
- 5) $(a+b)/4$, $(a+c)/4$ ή $(b+c)/4$ (d glide plane)



ΟΜΑΔΑ ΣΗΜΕΙΟΥ

Το σύνολο όλων των διεργασιών συμμετρίας που παρατηρούνται σε έναν κρύσταλλο σχηματίζει την ομάδα σημείου (point group).

Υπάρχουν 32 ομάδες σημείου.

triclinic	1	$\bar{1}$					
monoclinic	2	m	$2/m$				
orthorhombic	222	$mm2$	mmm				
trigonal	3	$\bar{3}$	32	$3m$	$\bar{3}m$		
tetragonal	4	$\bar{4}$	$4/m$	422	$4mm$	$\bar{4}2m$	$4/mmm$
hexagonal	6	$\bar{6}$	$6/m$	622	$6mm$	$\bar{6}2m$	$6/mmm$
cubic	23	$m\bar{3}$	432	$\bar{4}3m$	$m\bar{3}m$		

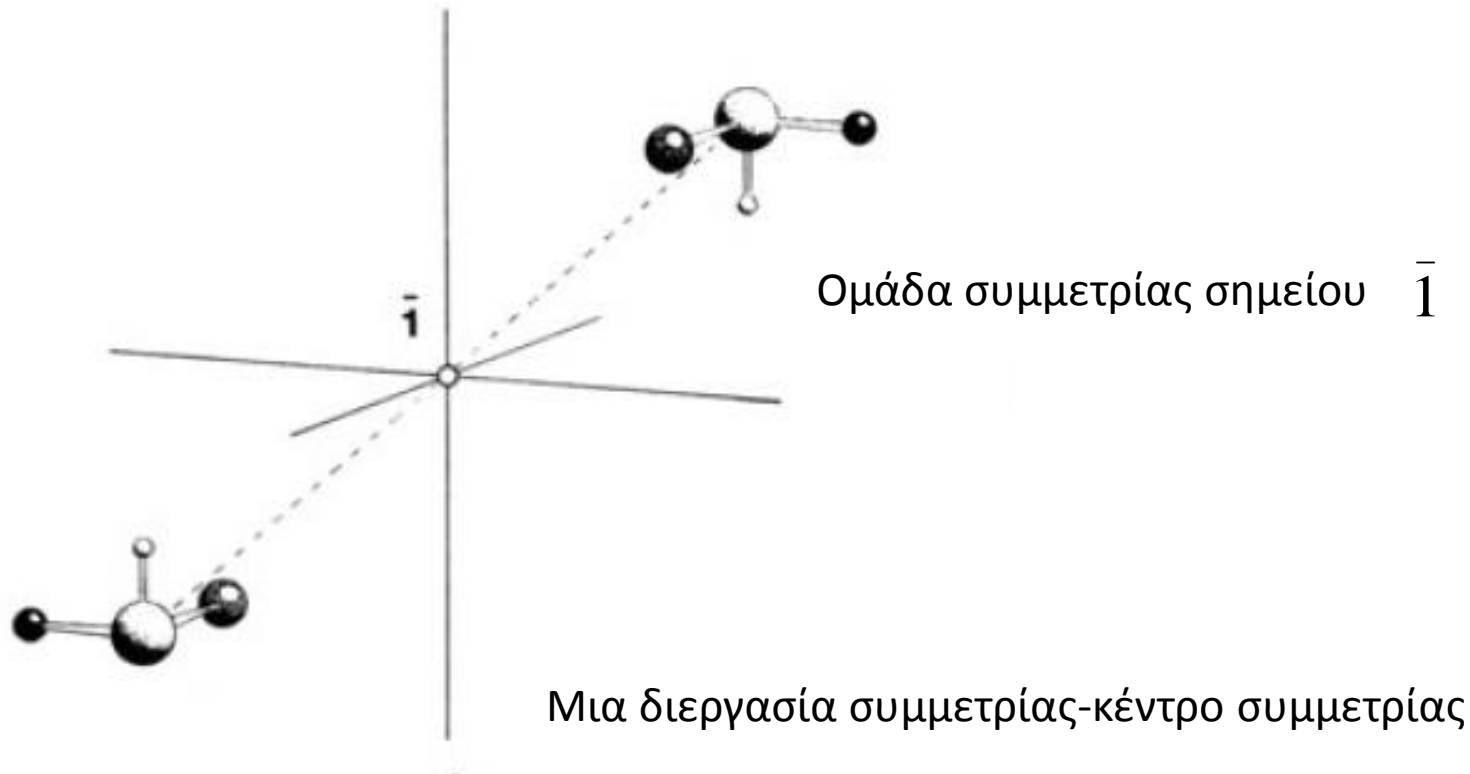
ΟΜΑΔΑ ΣΥΜΜΕΤΡΙΑΣ ΣΗΜΕΙΟΥ

Το σύμβολο Hermann-Mauguin περιέχει την ακολουθία των στοιχείων συμμετρίας σύμφωνα με την ακόλουθη ιεράρχηση:

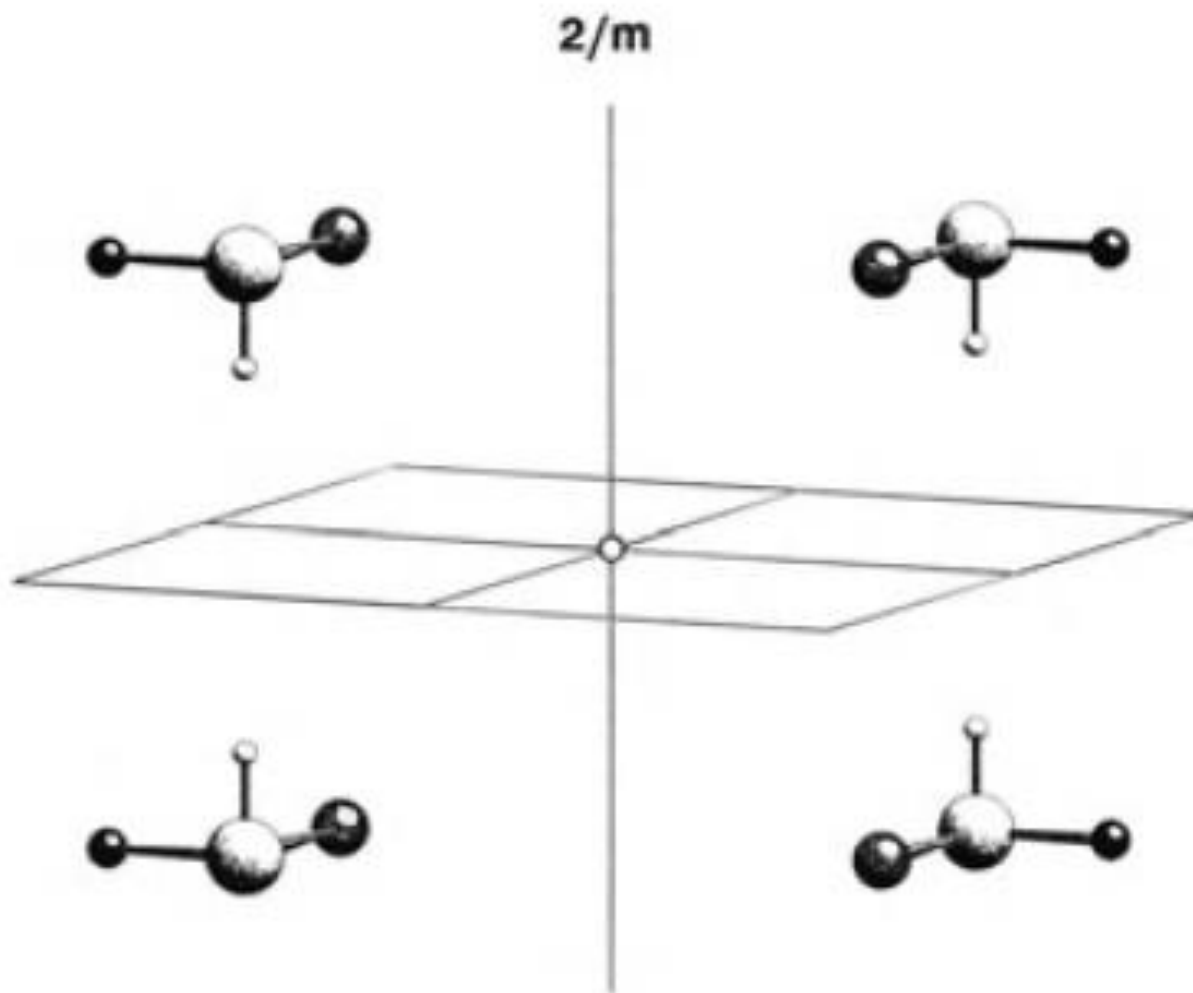
Ο άξονας περιστροφής μεγαλύτερης τάξης μπαίνει πρώτος στο σύμβολο.

Επιπλέον στοιχεία συμμετρίας τοποθετούνται μετά.

Εάν δύο τύποι στοιχείων συμμετρίας είναι κάθετοι μεταξύ τους, διαχωρίζονται με "/".



ΟΜΑΔΑ ΣΥΜΜΕΤΡΙΑΣ ΣΗΜΕΙΟΥ



Ομάδα συμμετρίας σημείου $2/m$:

Άξονας $2^{\text{ης}}$ τάξης και ένα επίπεδο συμμετρίας κάθετος στον άξονα

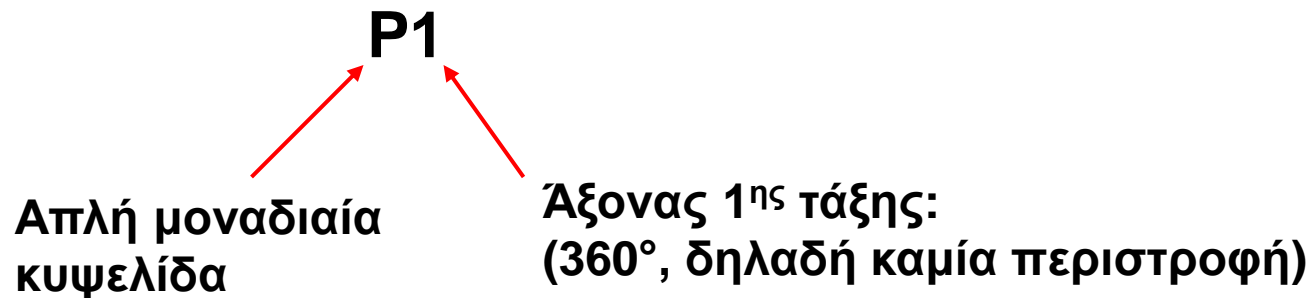
Ομάδες συμμετρίας χώρου (space groups)

Ο συνδυασμός ομάδων σημείου με τα Bravais πλέγματα οδηγεί σε 230 ομάδες συμμετρίας χώρου (space groups).

Ασύμμετρη μονάδα: Ελάχιστη ομάδα ατόμων των οποίων οι θέσεις, μαζί με εκείνες που παράγονται από τις λειτουργίες συμμετρίας της ομάδας συμμετρίας χώρου δημιουργούν το πλήρες περιεχόμενο της μοναδιαίας κυψελίδας

ΟΜΑΔΑ ΣΥΜΜΕΤΡΙΑΣ ΧΩΡΟΥ P1

- Η απλούστερη ομάδα χώρου
- Καμία συμμετρία
- Τρικλινές



- Η μοναδιαία κυψελίδα και η ασύμμετρη μονάδα ταυτίζονται

P2

- Μονοκλινές
- Άξονας 2^{ης} τάξης παράλληλος με τον b άξονα

Ο άξονας 2^{ης} τάξης αλλάζει τις συντεταγμένες (x,y,z) σε (-x, y, -z)

P2

Απλή μοναδιαία κυψελίδα

Άξονας 2^{ης} τάξης: (180° περιστροφή)

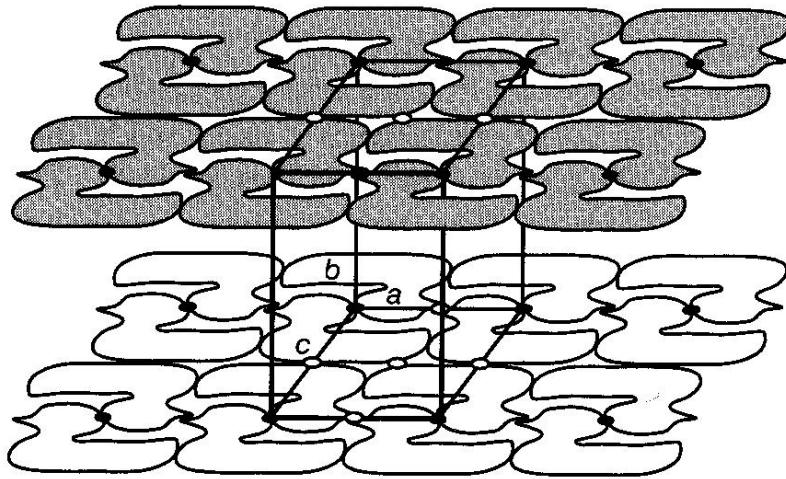


Fig. 2.37 Symmetry and equivalent positions in space group P2. A 2-fold axis along **b** creates two asymmetric units in the unit cell. Each unit has four 2-fold axes associated with it, at $x, z = (0, 0)$ (black circles), and at $(0, 1/2), (1/2, 0), (1/2, 1/2)$ (open circles).

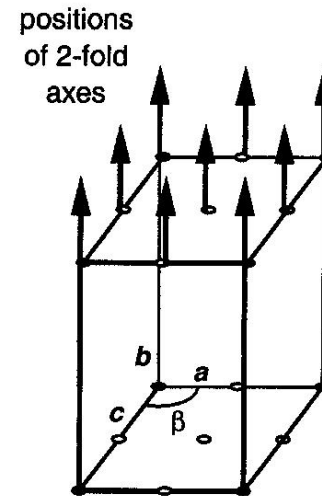


Fig. 2.38 A unit cell of space group P2.

$P2_1$

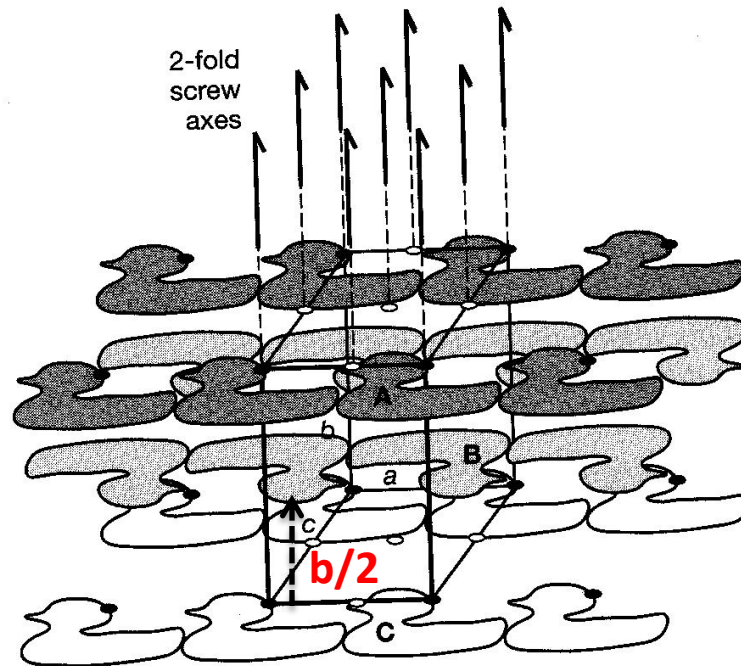
➤ Μονοκλινές

➤ Άξονας 2_1

Απλή μοναδιαία
κυψελίδα

$P2_1$

Άξονας 2_1 (περιστροφή $2^{η}$ ς τάξης κατά τον άξονα b
συνοδευόμενη από μετάτοπίση κατά $b/2$)



C2

➤ μονοκλινές

➤ 2 ασύμμετρες μονάδες

C2

Εδροκεντρώμενη δομή Άξονας 2^{ης} τάξης:
(180° περιστροφή)

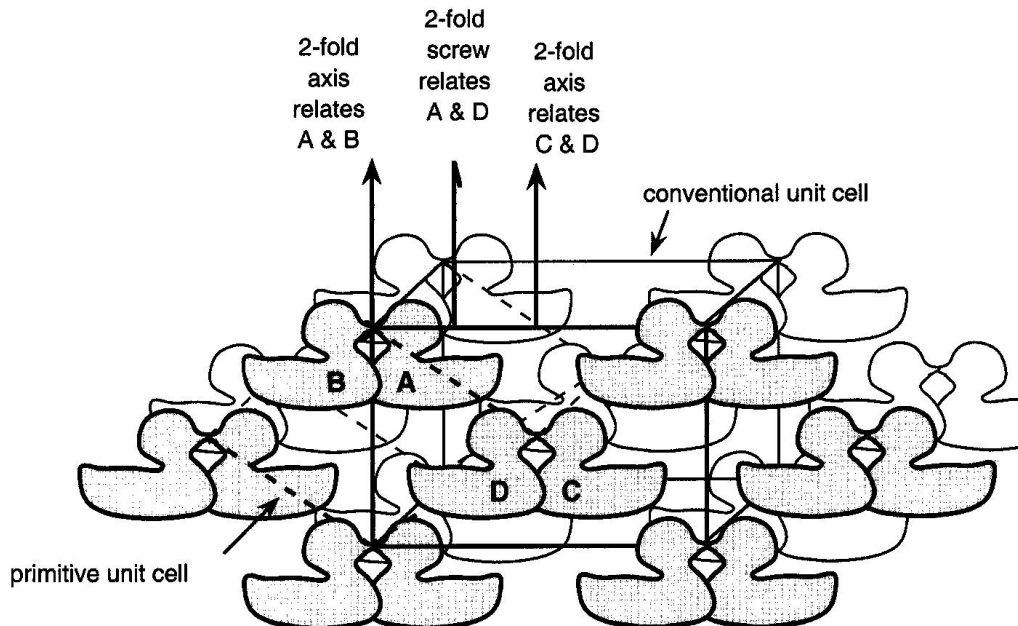
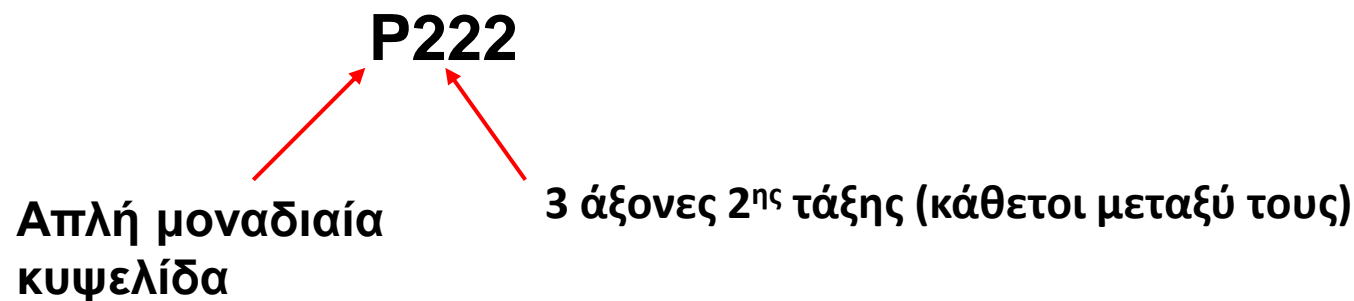


Fig. 2.39 A C-face centred monoclinic structure.

P222

➤ Ορθορομβικό

➤ ασύμμετρη μονάδα = $\frac{1}{4}$
μοναδιαίας κυψελίδας



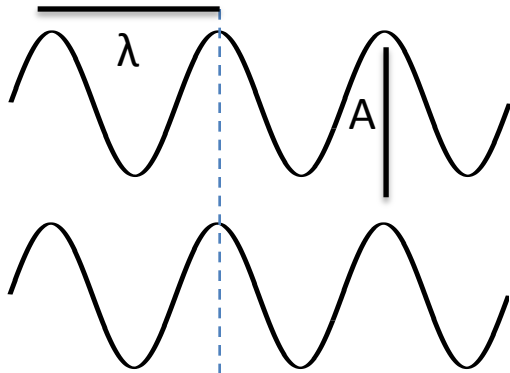
Αλληλεπίδραση ακτίνων-Χ και ατόμων-Περίθλαση

Οι ακτίνες Χ αλληλεπιδρούν σχεδόν αποκλειστικά με τα ηλεκτρόνια στα άτομα, όχι με τους πυρήνες. Το επερχόμενο ηλεκτρομαγνητικό κύμα ασκεί μια δύναμη στα ηλεκτρόνια. Αυτό προκαλεί τα ηλεκτρόνια να ταλαντεύονται με την ίδια συχνότητα με την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Τα ταλαντούμενα ηλεκτρόνια δρουν ως διασκορπιστές ακτινοβολίας και εκπέμπουν ακτινοβολία στην ίδια συχνότητα με την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Αυτό το φαινόμενο είναι η περίθλαση ακτίνων-Χ.

Όταν μια ακτίνα ακτίνων Χ προσπίπτει σε ένα υλικό, εκπέμπονται ακτίνες Χ σε όλες τις κατευθύνσεις. Οι περισσότερες από τις εκπεμπόμενες ακτίνες είναι εκτός φάσης και αλληλοεξουδετερώνονται. Ορισμένες ακτίνες είναι σε φάση και παρατηρείται επικοιδομητική παρεμβολή. Ένας κρύσταλλος αποτελείται από πολλές επαναλαμβανόμενες μοναδιαίες κυψελίδες σε 3-διαστάσεις, δηλαδή αποτελεί τριδιάστατο πλέγμα. Η εποικοδομητική παρεμβολή ακτίνων μετά από αλληλεπίδραση τους με τον κρύσταλλο (δηλαδή μετά την περίθλαση) αποτυπώνεται ως μοτίβο σημείων στον ανιχνευτή. Οι σχετικές θέσεις αυτών των σημείων σχετίζονται μαθηματικά με τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας.

Περίθλαση ακτίνων Χ

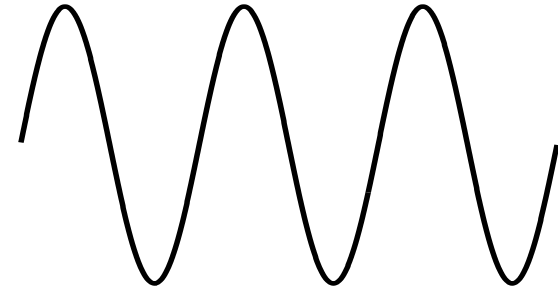
ΕΠΙΚΟΙΔΟΜΗΤΙΚΗ ΠΑΡΕΜΒΟΛΗ



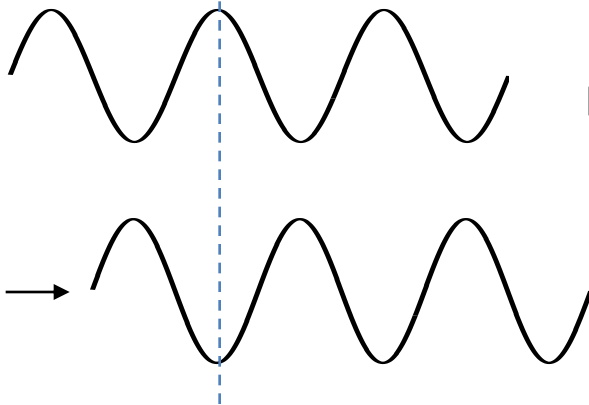
Εντός φασης

=

Μήκος κύματος = λ
Ισχύς = A



ΜΗ ΕΠΙΚΟΙΔΟΜΗΤΙΚΗ ΠΑΡΕΜΒΟΛΗ

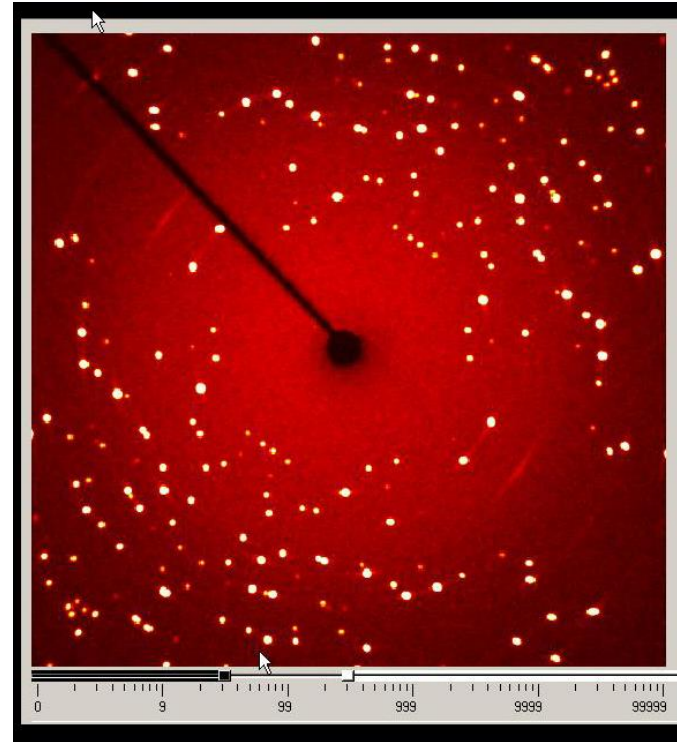
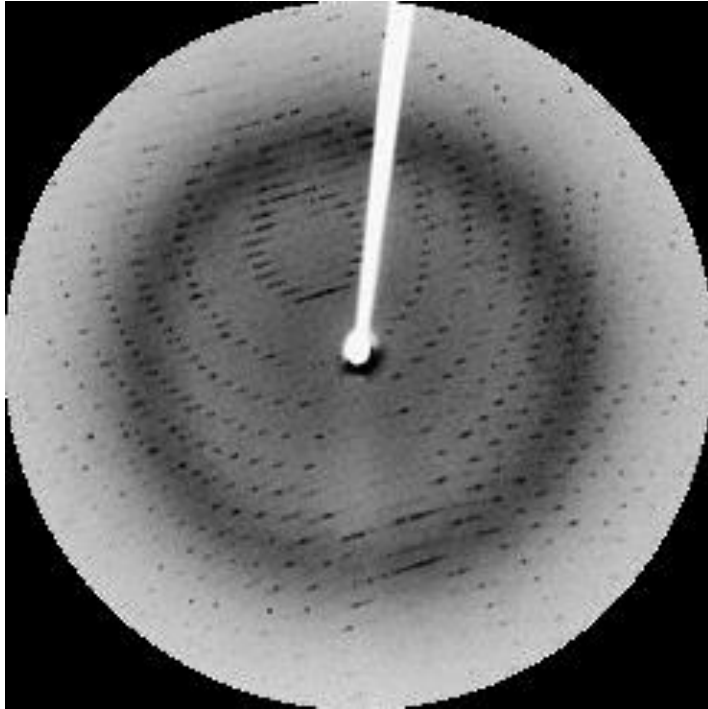


Εκτός φασης

=

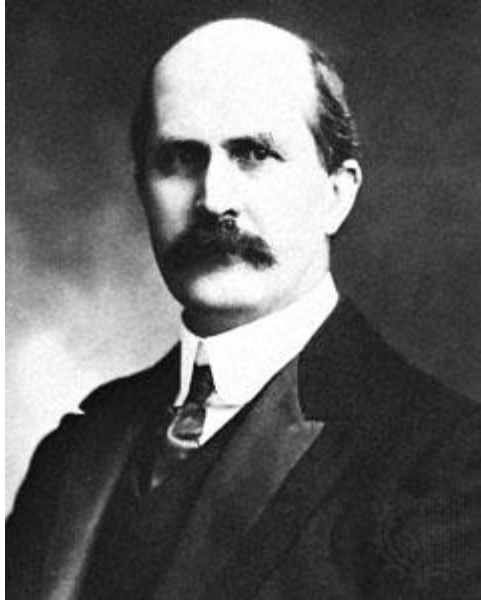


ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΑΠΟ ΜΟΝΟ-ΚΡΥΣΤΑΛΛΟ



Μια δέσμη ακτίνων-Χ πέφτει πάνω στον κρυστάλλο και το μοτίβο περίθλασης (diffraction pattern) που δημιουργείται αποτυπώνεται πάνω σε ένα φιλμ σαν μια τακτοποιημένη σειρά κουκίδων, η οποία δεν είναι τυχαία, αλλά δίνει πλούσιες πληροφορίες για τη δομή του κρυστάλλου (πχ. διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας).

Νόμος Bragg

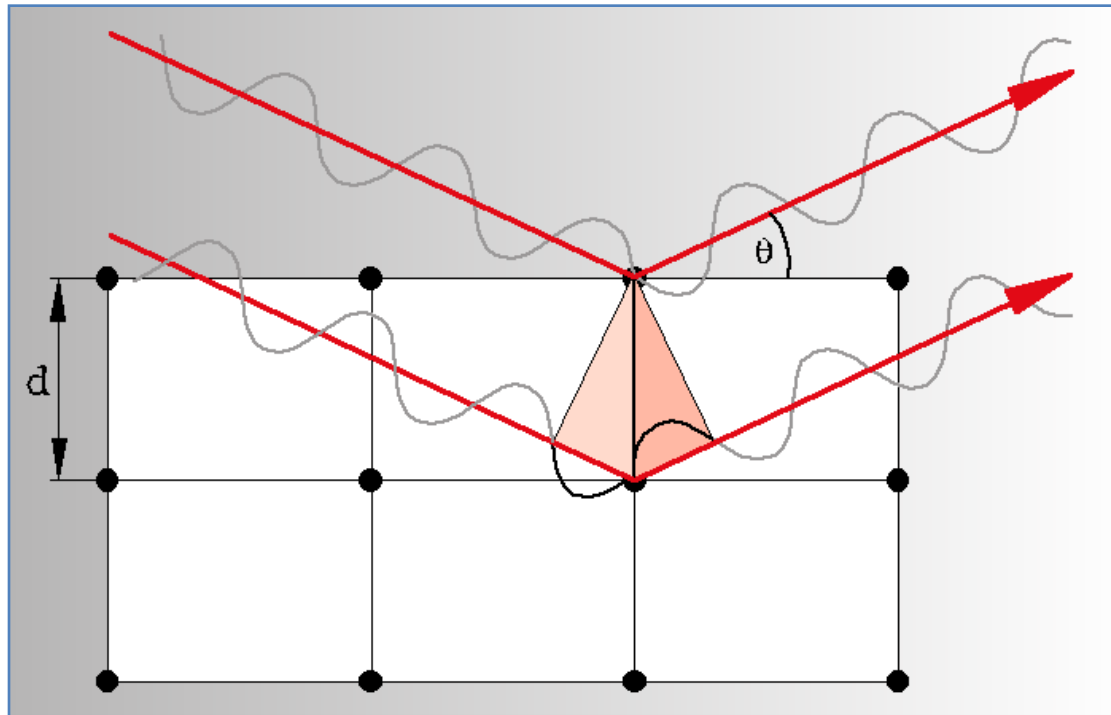


Ο Άγγλος καθηγητής Φυσικής Γουίλιαμ Χένρι Μπραγκ και ο γιος του Γουίλιαμ Λόρενς Μπραγκ, εντυπωσιασμένοι από την ανακάλυψη του Λάουε προχώρησαν αμέσως στη μαθηματική ανάλυση του φαινομένου. Αποτέλεσμα της δουλειάς τους ήταν η διατύπωση του νόμου της περίθλασης των ακτίνων-Χ από έναν κρύσταλλο.

Για το λόγο αυτό βραβεύθηκαν με το βραβείο Νομπέλ Φυσικής του 1915.

Παρατηρείται περίθλαση (**ΕΠΙΚΟΙΔΟΜΗΤΙΚΗ ΠΑΡΕΜΒΟΛΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ**) μόνο όταν ικανοποιείται ο νόμος Bragg

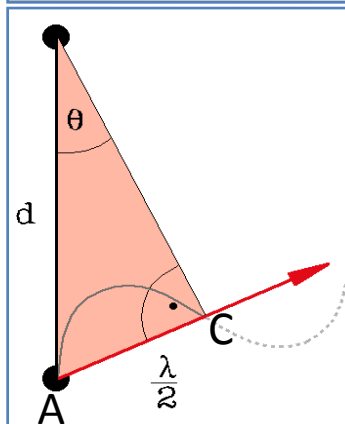
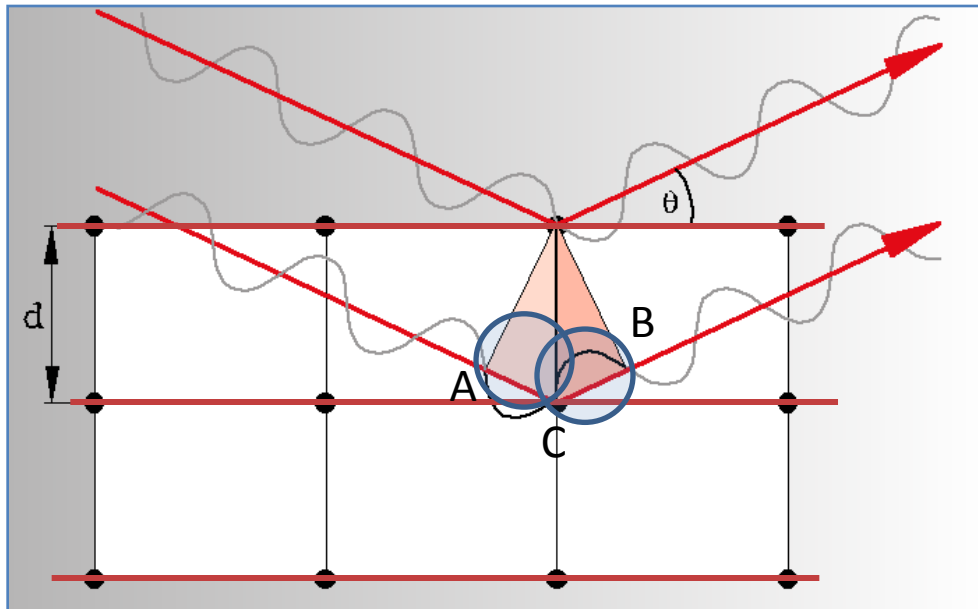
Νόμος Bragg



Οι ακτίνες περιθλούν εντός φάσης απο παράλληλα επίπεδα που απέχουν απόσταση d

Η γωνία πρόσπτωσης/ανάκλασης είναι ίση με θ .

Νόμος Bragg



$$AC=BC$$
$$AC+BC=2AC$$

$$2AC=n\lambda$$

$$AC/d = \sin\theta$$

- Η συνθήκη για την εποικοδομητική παρεμβολή δύο κυμάτων είναι ότι η διαφορά διαδρομής τους είναι ίση με έναν ακέραιο αριθμό μηκών κύματος.

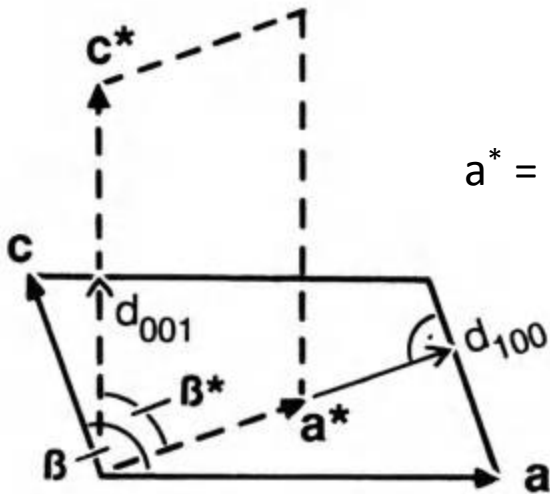
(Διαφορά διαδρομής = επιπλέον διαδρομή που διανύει το κύμα πριν και μετά την προσπτωση)

- Αυτό συμβαίνει μόνο υπο συγκεκριμένες γεωμετρικές συνθήκες

Νόμος Bragg

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

ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΟ ΠΛΕΓΜΑ (Reciprocal lattice)



$$a^* = 1/a, b^* = 1/b, c = 1/d$$

a^* διάνυσμα



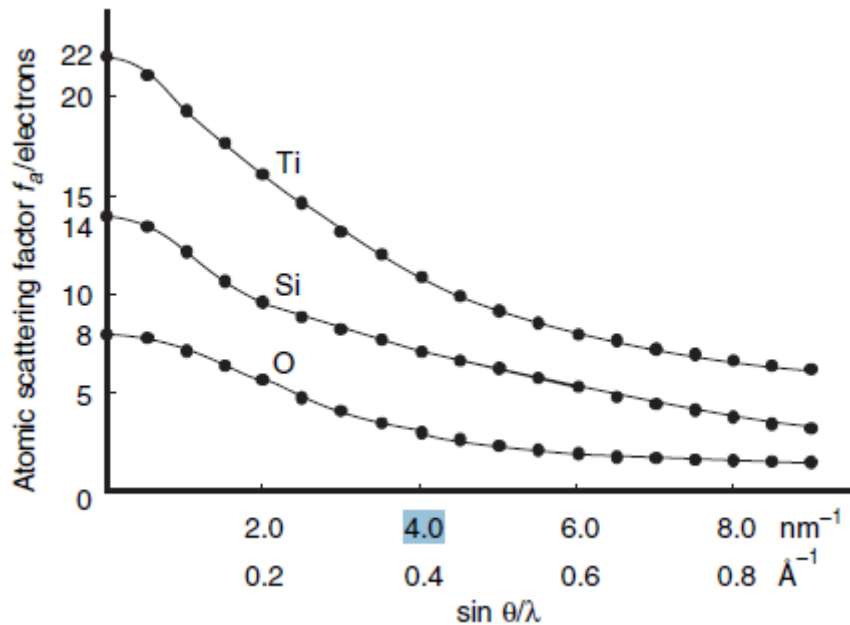
Κάθετο στο
bc επίπεδο

Η αναπαράσταση ενός κρυσταλλικού πλέγματος γίνεται γρήγορα ακατανόητη αν πολλά σύνολα επιπέδων φαίνονται ταυτόχρονα. Θα ήταν πολύ πιο εύκολο να περιγραφεί κάθε σύνολο επιπέδων από ένα διάνυσμα d του οποίου η κατεύθυνση είναι κάθετη στα επίπεδα και του οποίου το μήκος αντιπροσωπεύει την απόσταση μεταξύ των επιπέδων. Στη συνέχεια, κάθε παρατηρούμενο σημείο που αντιπροσωπεύει μια περίθλαση, πχ. σε φίλμ, θα μπορούσε να αναγνωριστεί ως ένα σημείο της μοναδιαίας κυψελίδας, συγκεκριμένα το άκρο αυτού του d -διανύσματος.

Αντίστροφο πλέγμα: Σχηματίζεται από τις κάθετες (διανύσματα) στα επίπεδα και οι διαστάσεις κυψελίδας (a, b, c) είναι οι αντίστροφες τιμές των διαστάσεων του πραγματικού πλέγματος (real lattice). Το τέλος κάθε διανύσματος αντιστοιχεί σε ένα σημείο του πλέγματος (πχ. σε ένα άτομο).

Στην πραγματικότητα τα diffraction spots που παρατηρούμε στο πείραμα αποτελούν σημεία του αντίστροφου πλέγματος.

ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΤΟΜΟΥ



- Ο συντελεστής περίθλασης είναι μέτρο της περίθλασης ενός ατόμου σε συγκεκριμένη κατεύθυνση
- Η περίθλαση αυξάνεται με τον ατομικό αριθμό
- Η περίθλαση μειώνεται με τη γωνία περίθλασης

Για $\sin \theta / \lambda = 0$ ο συντελεστής περίθλασης ενός ατόμου ισούται με τον ατομικό του αριθμό.
Για ιόντα ο ο συντελεστής περίθλασης είναι ίσος με τον αριθμό των ηλεκτρονίων.

ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΔΟΜΗΣ (STRUCTURE FACTOR)

Η περίθλαση ακτίνων-Χ από όλα τα άτομα συνδυάζεται για να ληφθεί η συνολική ακτινοβολία περίθλασης.

Τα κύματα που περιθλώνονται από το σέτ επιπέδων (hkl) προστίθενται για να δώσει το συντελεστή δομής (structure factor) $F(hkl)$.

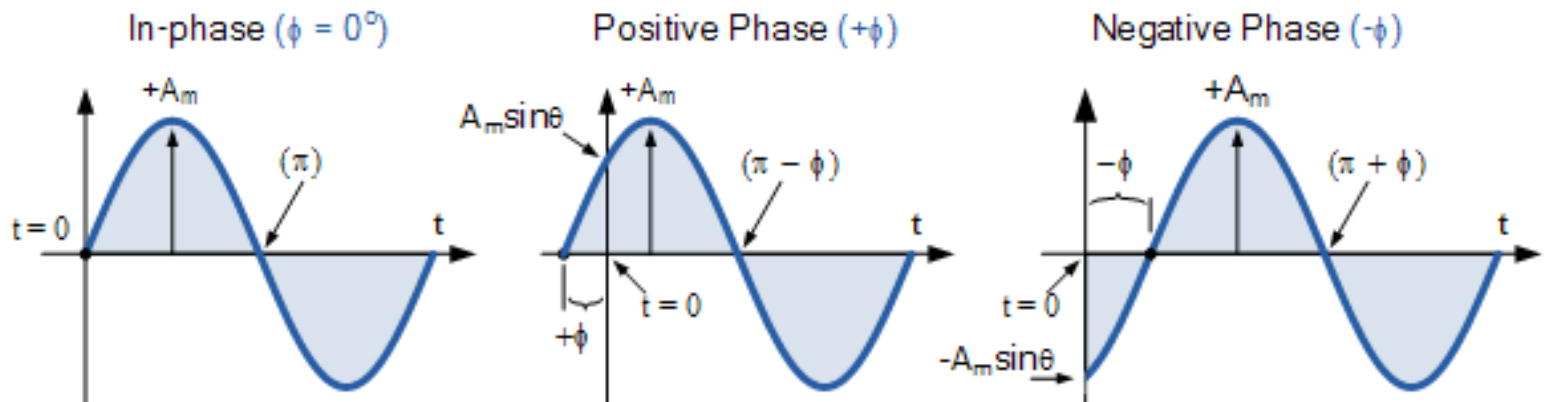
$$F(hkl) = f_1 e^{i\phi} + f_2 e^{i\phi} + f_3 e^{i\phi} + \dots \\ + f_N e^{i\phi} + f_1 e^{i\phi} + f_2 e^{i\phi} + f_3 e^{i\phi} + \dots$$

$$F(hkl) = \sum f_j e^{i\phi}$$

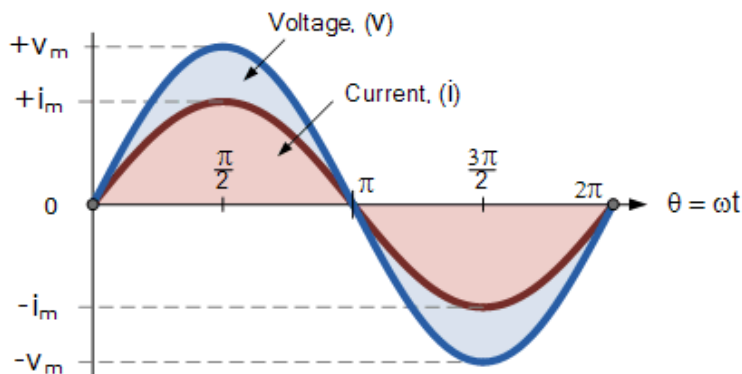
f_j = συντελεστής περίθλασης ατόμου

Φ = σχετική γωνία φάσης

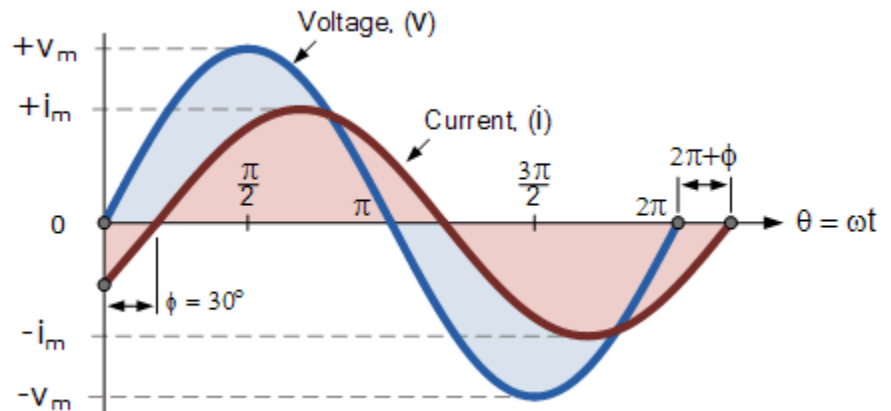
Γωνία φάσης σε ένα κύμα



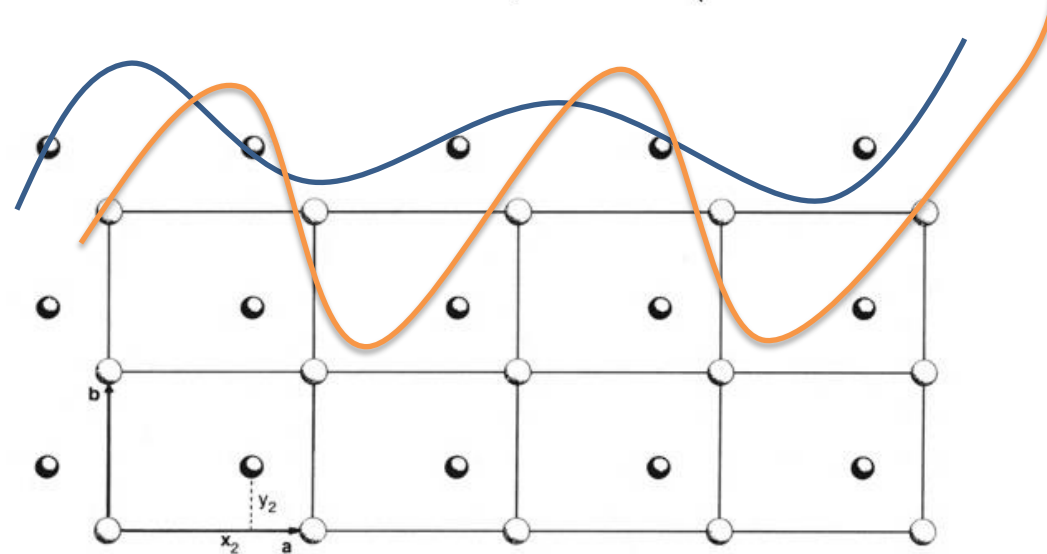
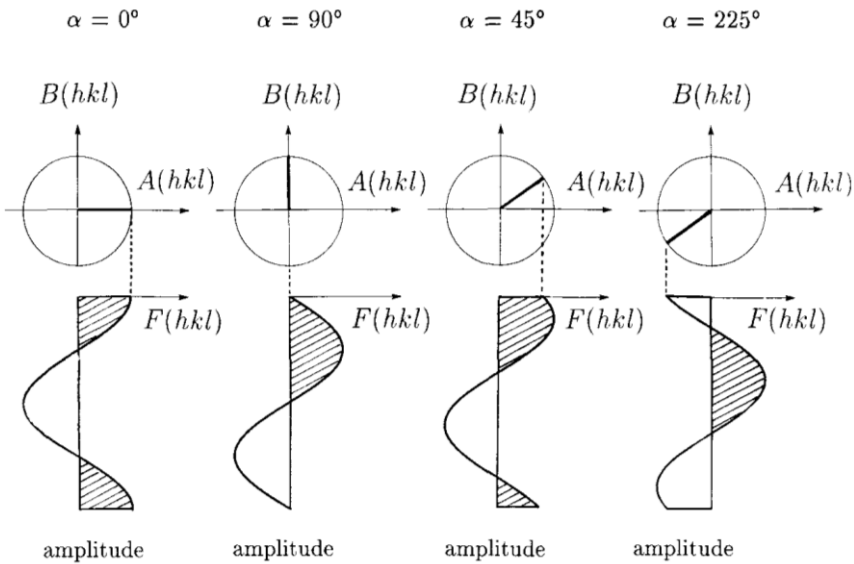
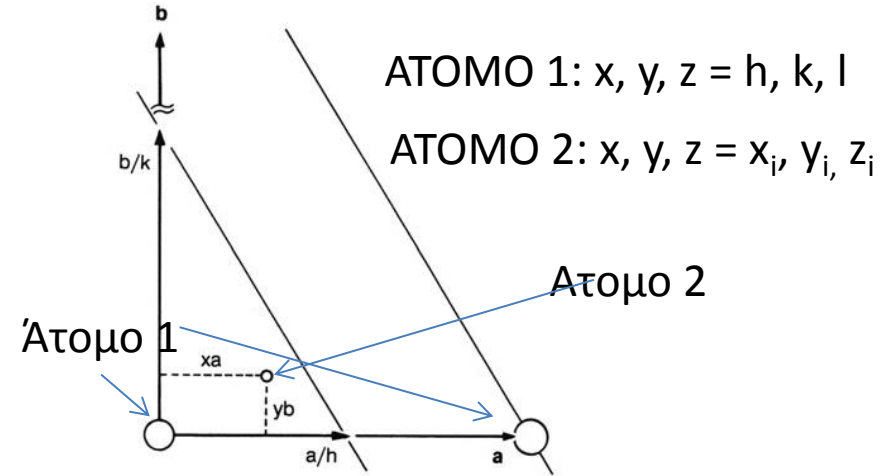
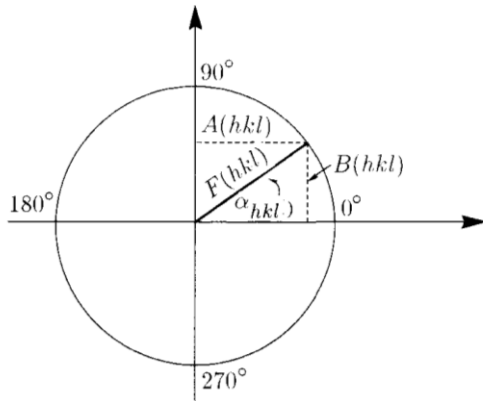
ΕΝΤΟΣ ΦΑΣΗΣ ΚΥΜΑΤΑ



ΔΙΑΦΟΡΑ ΦΑΣΗΣ ΜΕΤΑΞΥ ΚΥΜΑΤΩΝ



Σχετική γωνία φάσης



Η σχετική γωνία φάσης δύο κυμάτων που προκύπτουν μετά την περίθλαση σε διαφορετικά άτομα είναι η διαφορά φάσης αυτών των κυμάτων.

Η φάση αλλάζει από 0 μέχρι 360° (0 ως 2π)

$$\text{σχετική γωνία φάσης } \phi = 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)$$

Ηλεκτρονική πυκνότητα

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \left\{ F_{(1,0,0)} \cos \frac{x}{a} + F_{(0,1,0)} \cos \frac{y}{b} + F_{(0,0,1)} \cos \frac{z}{c} + F_{(1,1,0)} \cos \left(\frac{x}{a} + \frac{y}{b} \right) + \text{etc.} \right\}$$

Fourier synthesis

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V_c} \sum_{\text{all } hkl} F(hkl) e^{[-2 \pi i(hx + ky + lz)]}$$

$V_c =$ όγκος μοναδιαίας κυψελίδας

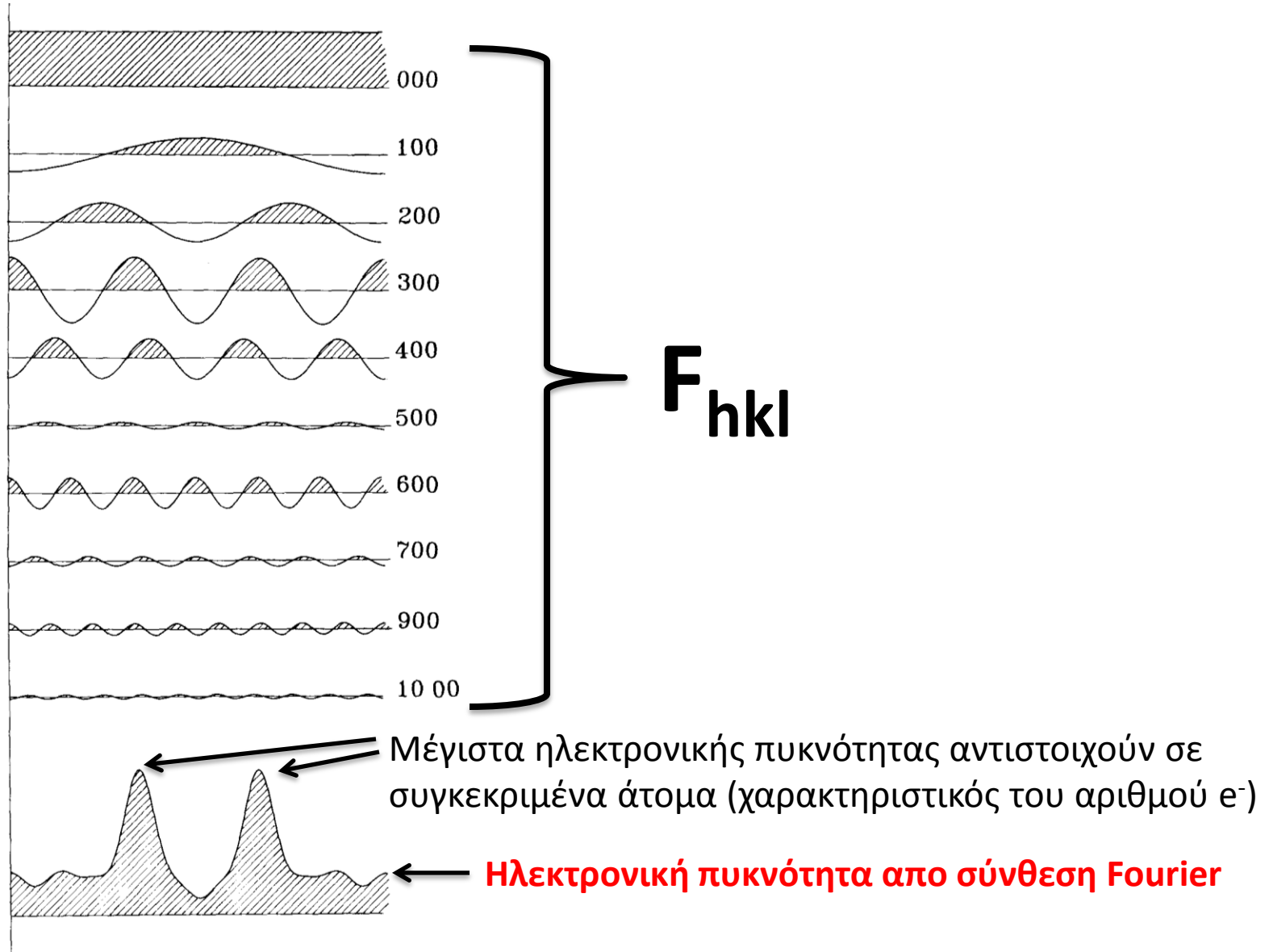
Για $\phi = 2 \pi(hx + ky + lz)$ δείχνεται οτι,

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V_c} \sum_{\text{all } hkl} |F| \cos(\phi - \alpha)$$

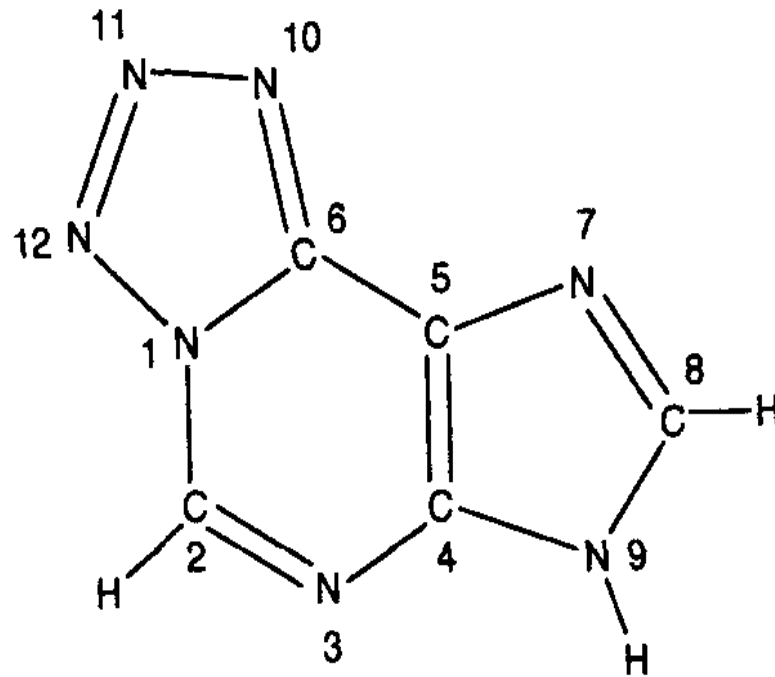
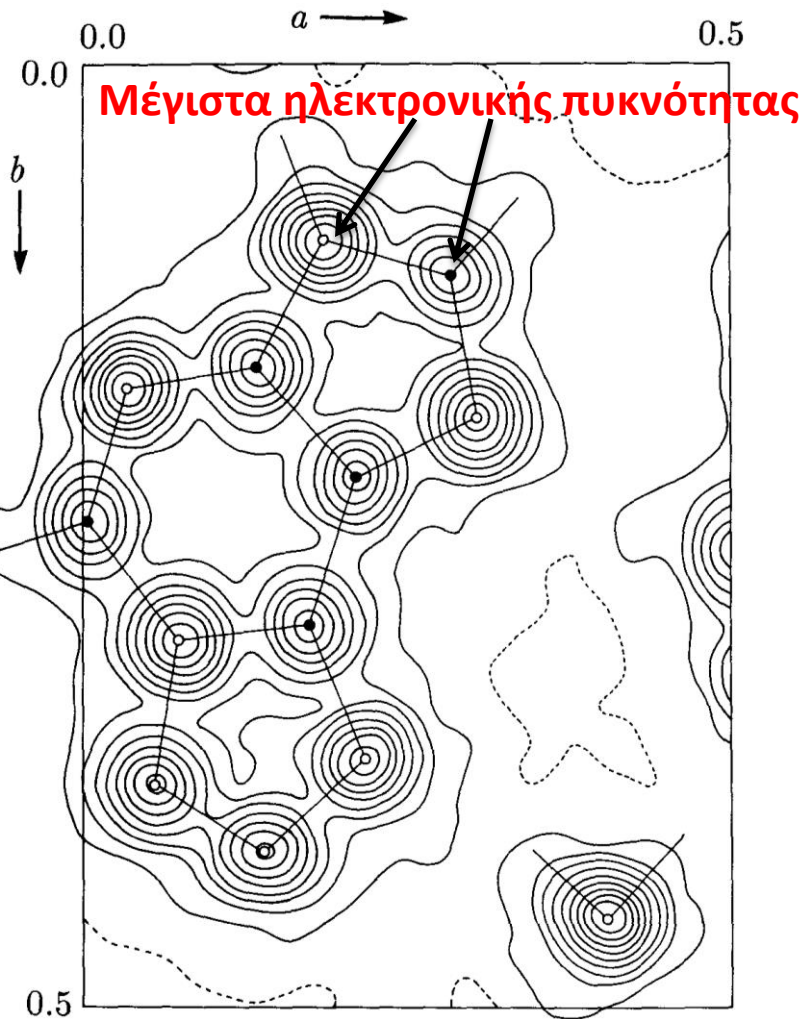
**Το πρόβλημα επίλυσης της δομής
είναι ο προσδιορισμός της σχετικής γωνίας φάσης α**

Το τέταγωνο του $F(hkl)$ είναι ίσο με την ένταση της περίθλασης
Οπότε $|F| =$ τετραγωνική ρίζα της έντασης (βρίσκεται απο το πείραμα)

Fourier synthesis



ELECTRON DENSITY MAP

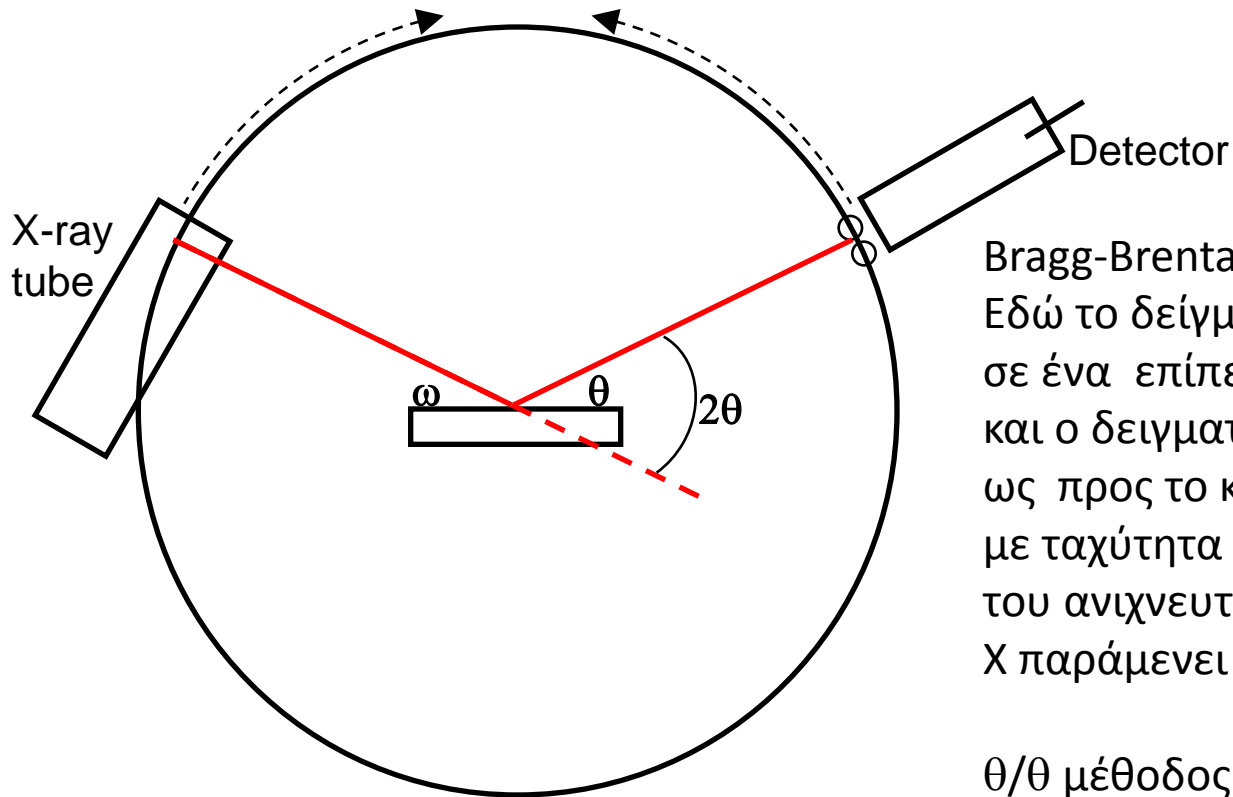


Fourier synthesis \rightarrow Electron density map

\swarrow
Θέσεις των ατόμων στο χώρο

\downarrow
Κρυσταλλική δομή

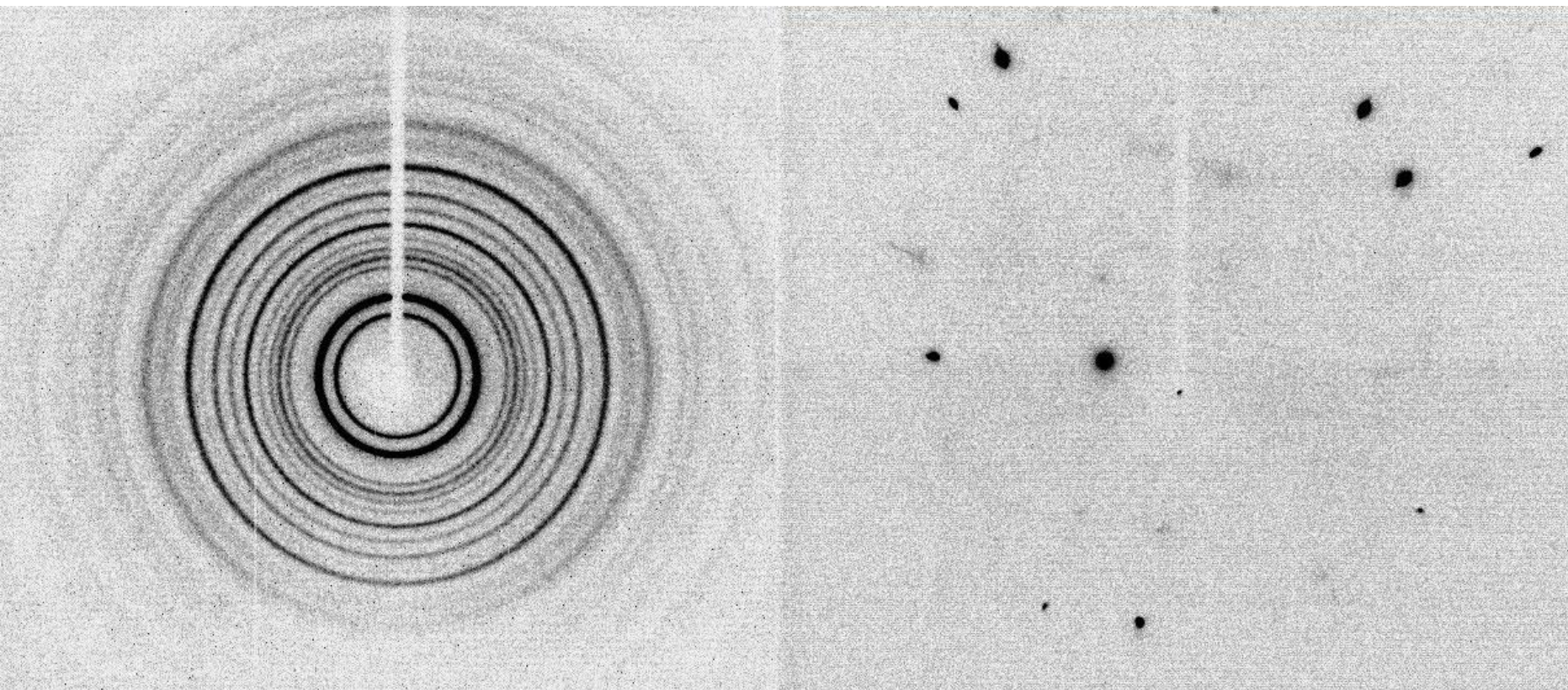
ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΣΚΟΝΗΣ



Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$) μέθοδος:
Εδώ το δείγμα σκόνης τοποθετείται σε ένα επίπεδο δειγματοφορέα και ο δειγματοφορέας περιστρέφεται ως προς το κέντρο του περιθλασίμετρου με ταχύτητα ίση με την μισή περιστροφής του ανιχνευτή . Ο σωλήνας (πηγή) ακτίνων Χ παράμενει ακίνητος

θ/θ μέθοδος:
Ο δειγματοφορέας παράμενει ακίνητος και μετακινείται η πηγή ακτίνων Χ.

ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΣΚΟΝΗΣ vs. ΜΟΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ



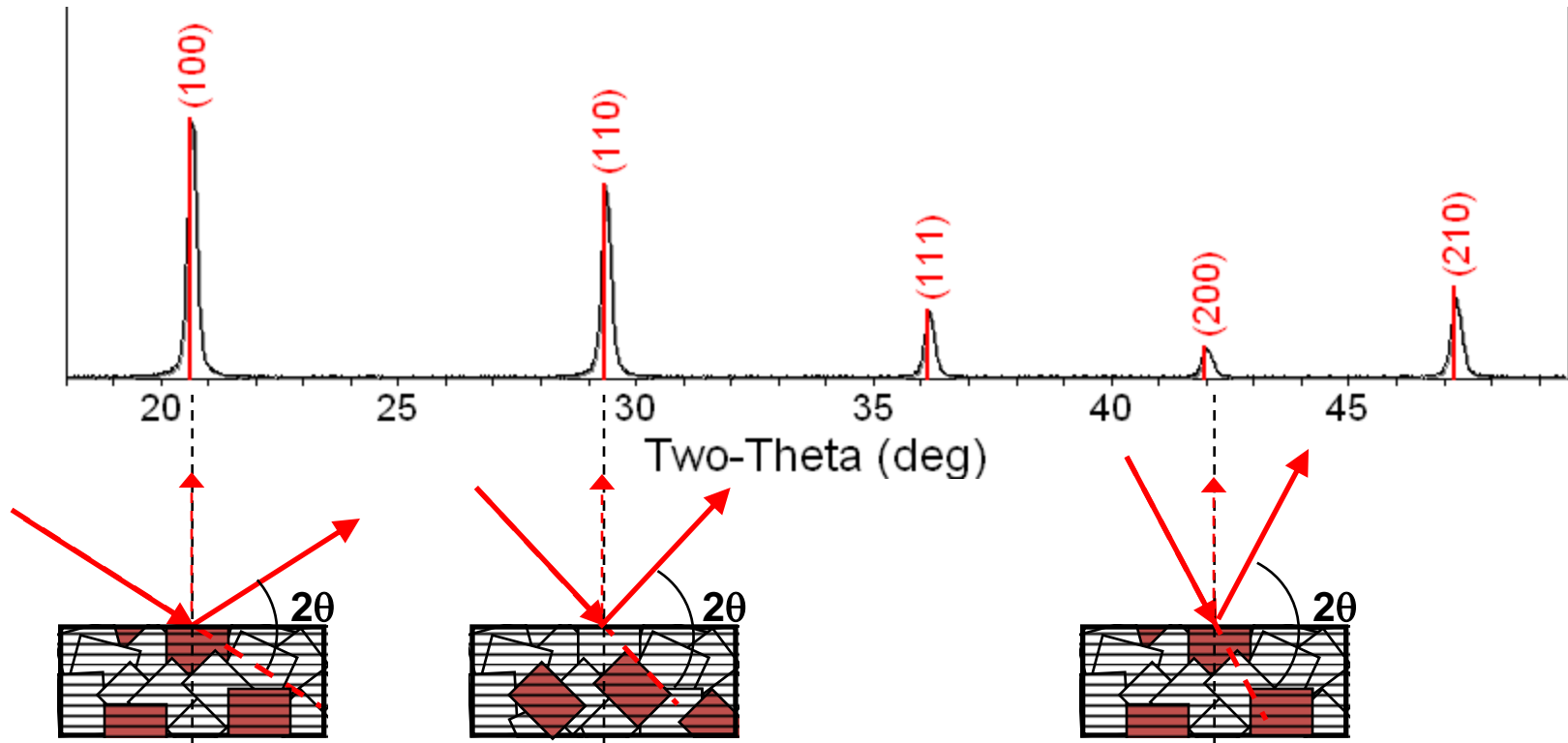
ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΣΚΟΝΗΣ

ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΜΟΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ

Η σκόνη αποτελείται από πολλούς μονοκρυστάλλους που διευθετούνται τυχαία.
Οι περιθλάσεις αυτών των κρυσταλλιτών επικαλύπτονται (δημιουργία δακτυλίων)

ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ-ΣΚΟΝΗΣ

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΣΚΟΝΗΣ: Ένταση συναρτήσει 2θ



Ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα περιέχει χιλιάδες κρυσταλλίτες. Συνεπώς, πρέπει να παρατηρηθούν όλες οι πιθανές κορυφές περιθλάσεως.

ΓΙΑΤΙ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΣΚΟΝΗΣ

Αρχικά, η περίθλαση σκόνης χρησιμοποιήθηκε κυρίως για την ταυτοποίηση φάσεων.

Πλεονεκτήματα περίθλασης ακτίνων Χ σκόνης σε σχέση με περίθλαση σε μονοκρυστάλλους:

- 1) Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οποιοδήποτε δείγμα. Αν μπορείτε να το τοποθετήσετε, μπορείτε να το μετρήσετε!
- 2) Για ορισμένα υλικά, η ανάπτυξημόνοκρυστάλλου είναι δύσκολη ή αδύνατη
- 3) Η περίθλαση σε σκόνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μείγματα ενώσεων

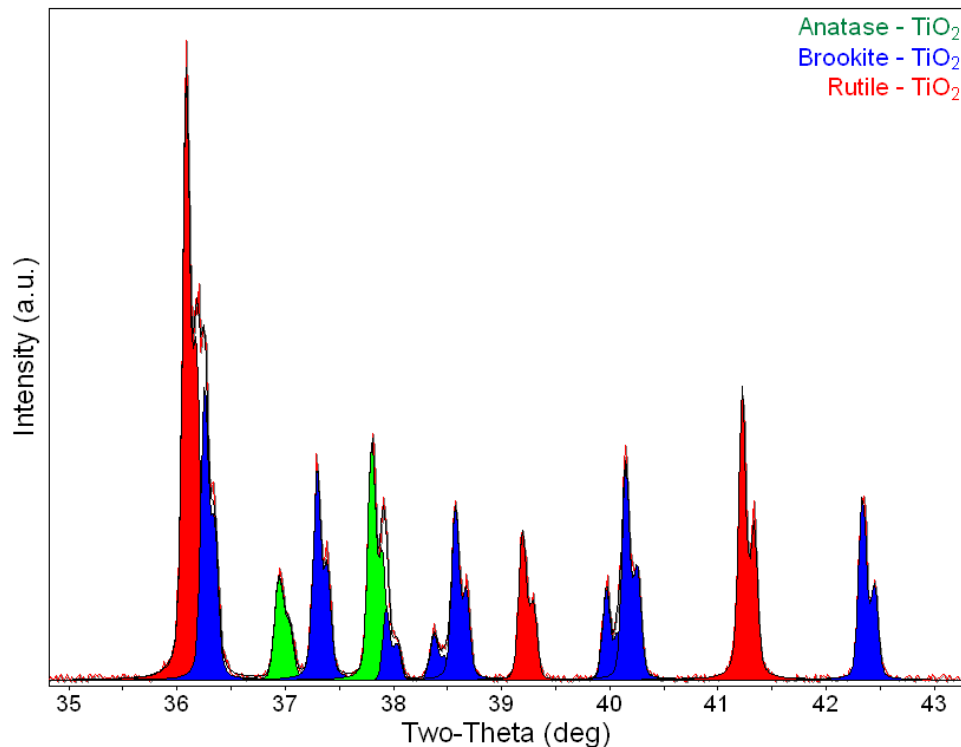
Η επίλυση κρυσταλλικής δομής ωστόσο είναι πολύ πιο εφικτή με χρήση κρυσταλλογραφίας ακτίνων-Χ σε μονοκρυστάλλους.

ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΣΕ ΣΚΟΝΗ

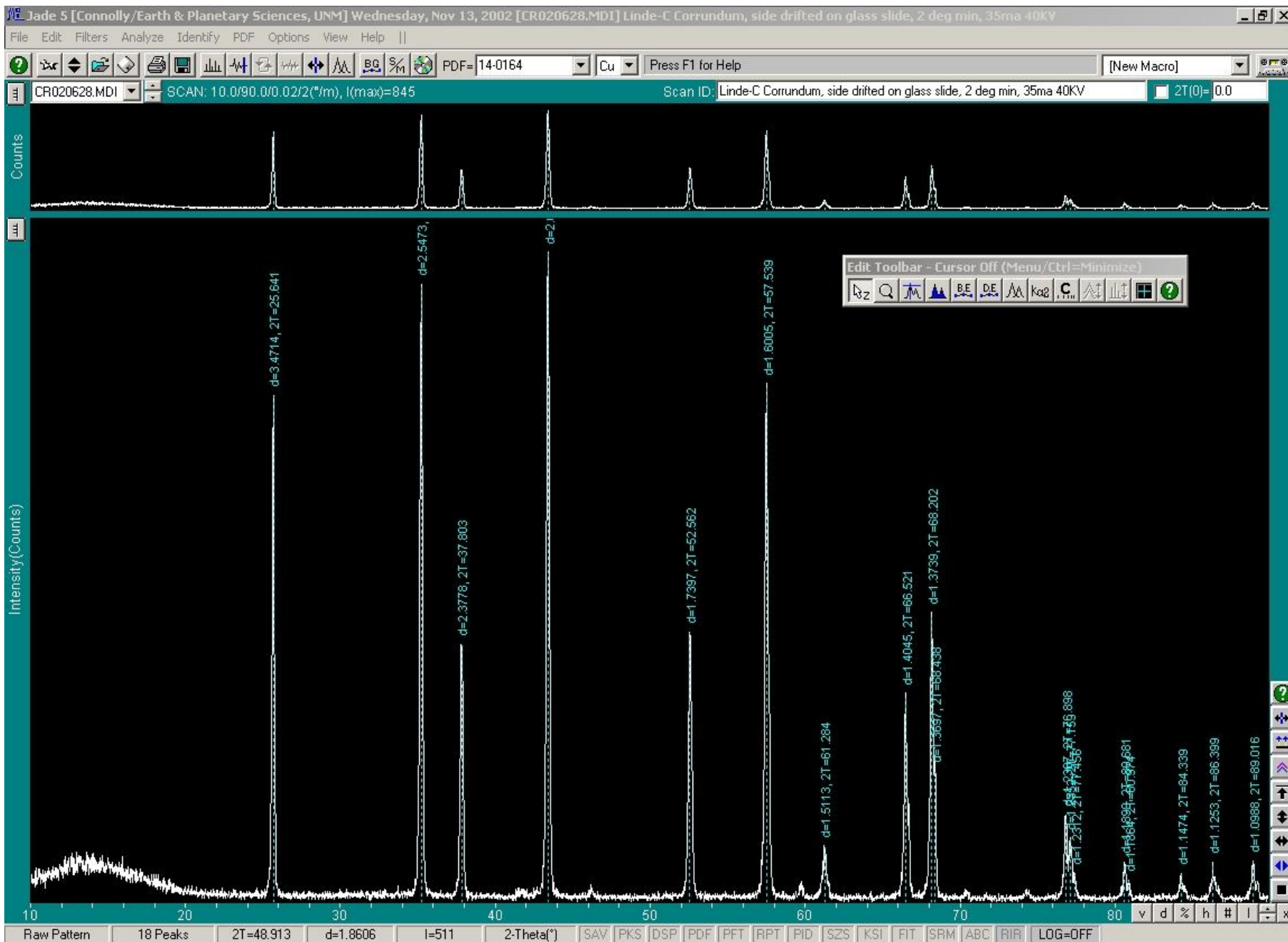
Το διάγραμμα περίθλασης για κάθε ένωση είναι τόσο μοναδικό όσο το δακτυλικό σας αποτύπωμα

Ενώσεις με την ίδια χημική σύσταση μπορεί να έχουν δραστικά διαφορετικά διαγράμματα περίθλασης.

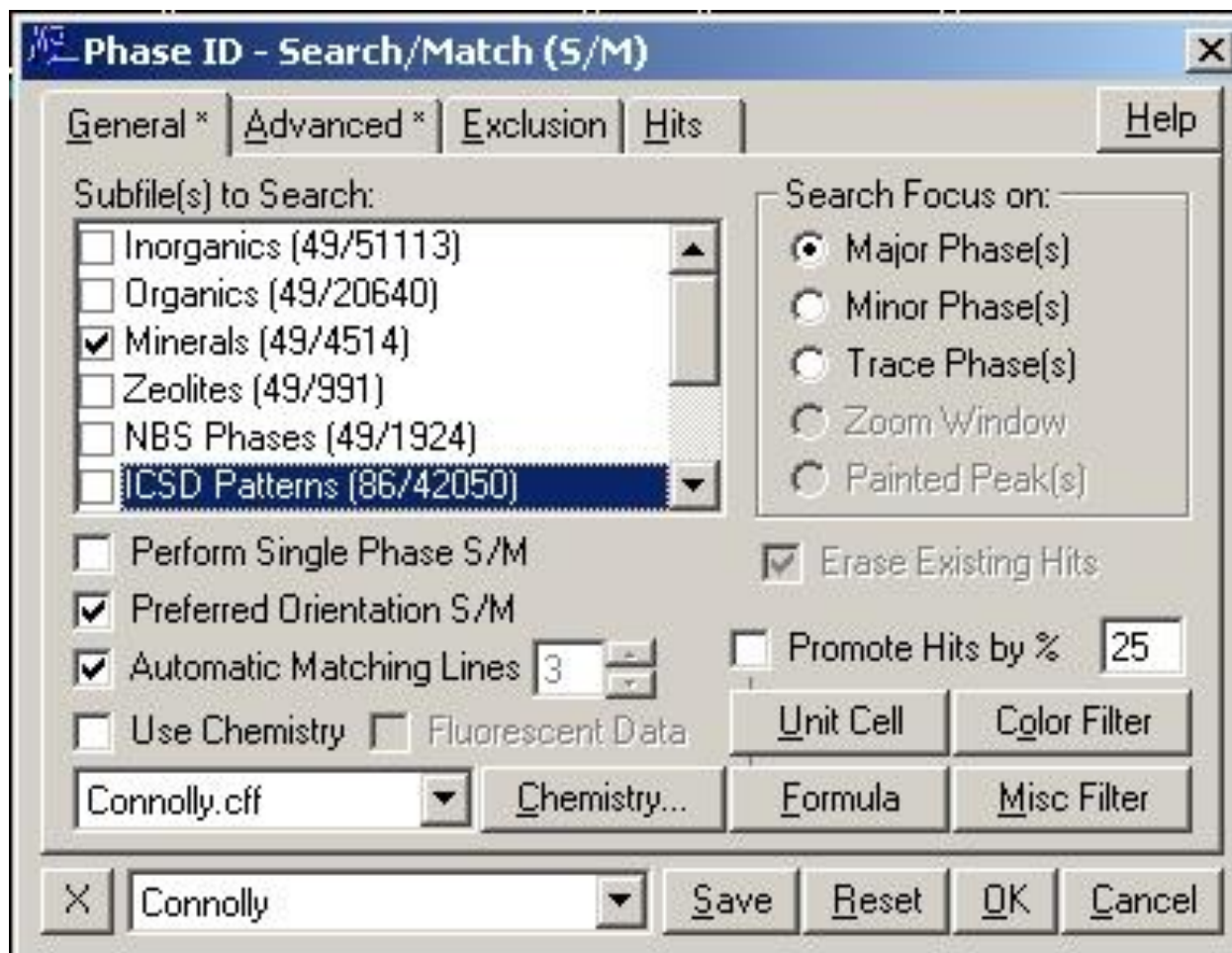
Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τη θέση και τη σχετική ένταση μιας σειράς κορυφών για να ταιριάξουμε τα πειραματικά δεδομένα με τα πρότυπα διαγράμματα στη βάση δεδομένων



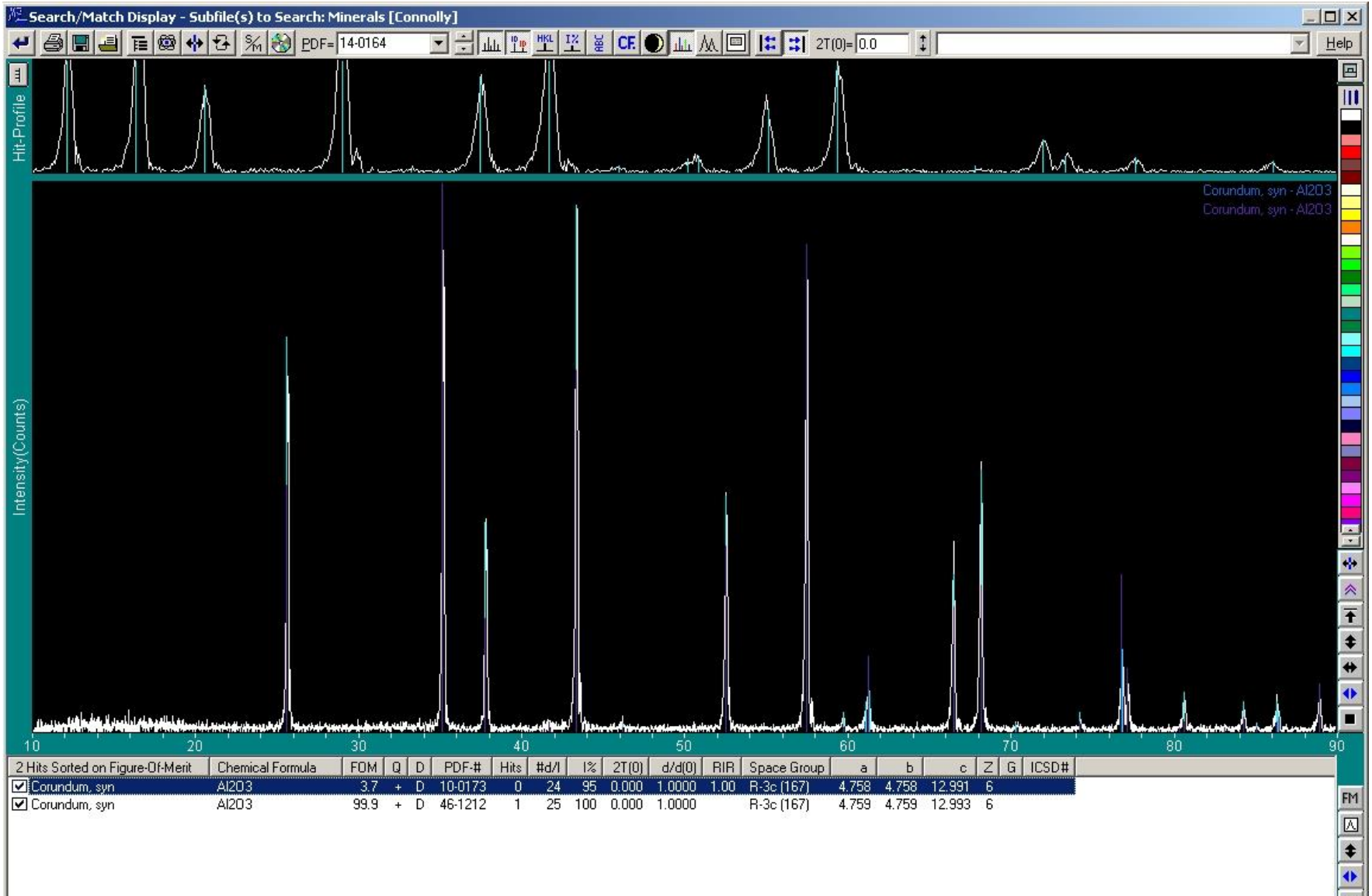
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΣΚΟΝΗΣ ΕΝΟΣ ΑΓΝΩΣΤΟΥ ΟΡΥΚΤΟΥ



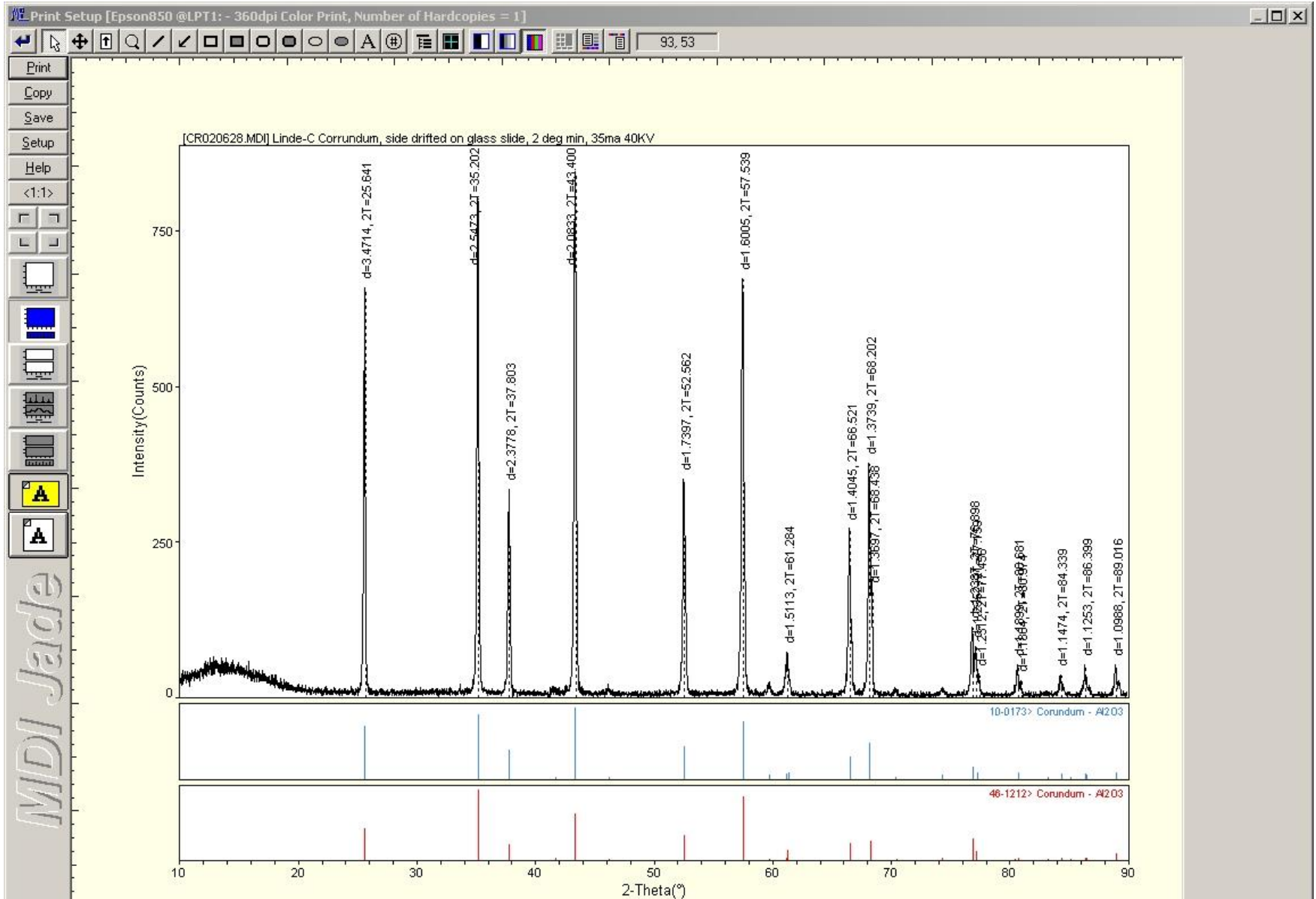
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ



ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ



ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ



ΘΕΣΕΙΣ/ΕΝΤΑΣΕΙΣ ΚΟΡΥΦΩΝ ΣΤΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΣΚΟΝΗΣ

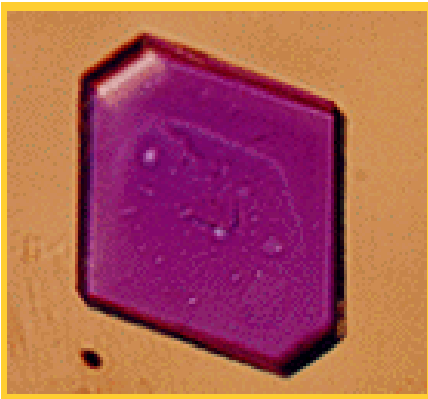
Οι θέσεις των κορυφών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απόκτηση των ακόλουθων πληροφοριών:

- 1) Διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας. Η απόσταση d σχετίζεται με τις σταθερές μοναδιαίας κυψελίδας
- 2) Εύρεση συστηματικών απουσιών περιθλάσεων –προσδιορισμός ομάδας χώρου
- 3) Ποιοτική ανάλυση του δείγματος.

Οι εντάσεις των κορυφών περιέχουν πληροφορίες για τις θέσεις και τον τύπο των ατόμων. Ουσιαστικά μπορεί να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της δομής μιας ένωσης.

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ

Οι μονοκρύσταλλοι έχουν συνήθως ορισμένο σχήμα, επίπεδες και καθαρές επιφάνειες. Απαιτείται πολύ προσοχή στο μικροσκόπιο για την επιλογή κρυστάλλου καλής ποιότητας

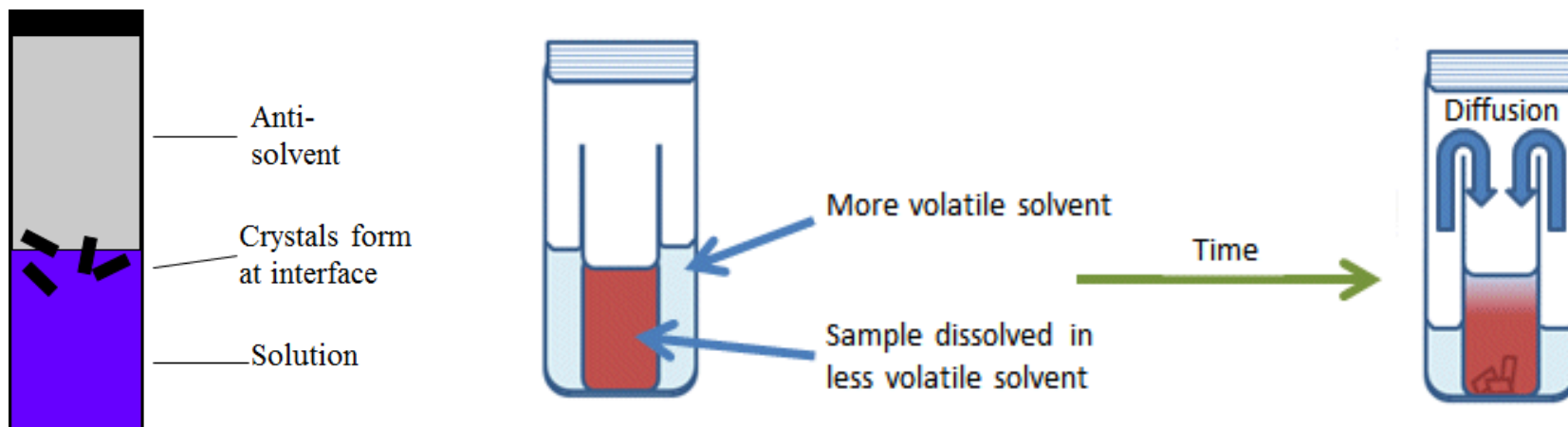


Sperm whale myoglobin



ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ

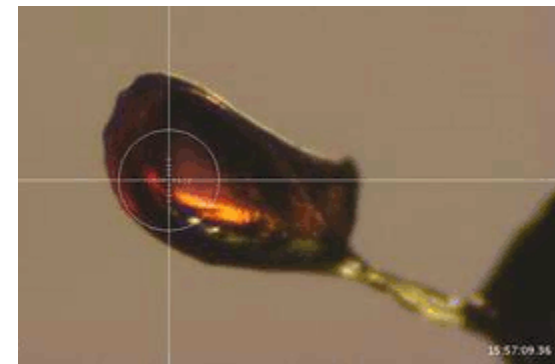
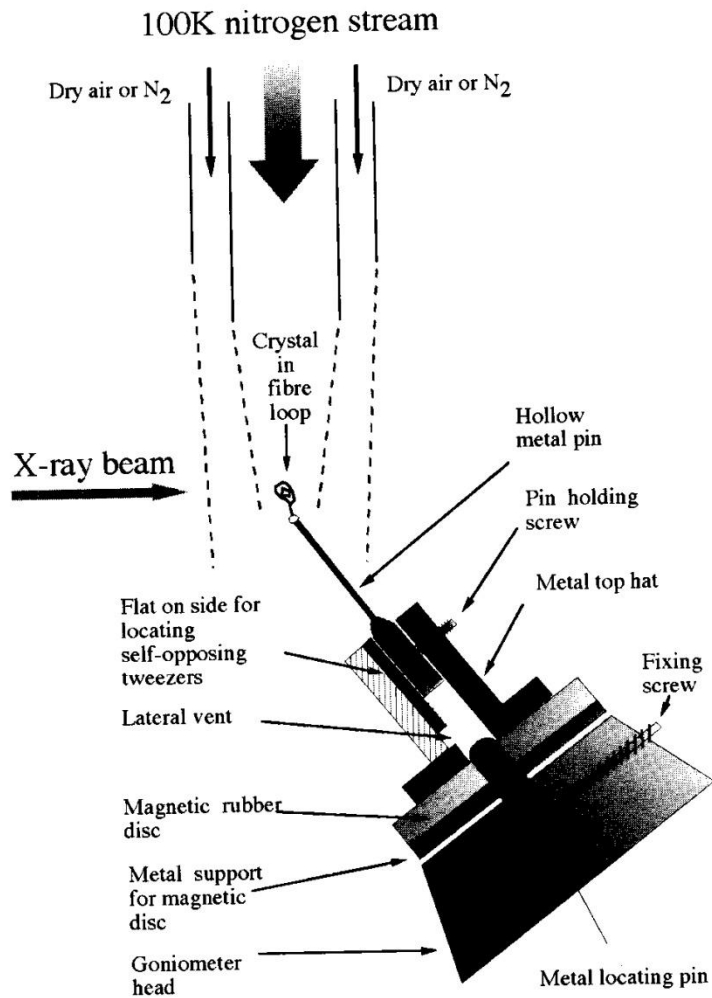
1. Ψύξη: Παρασκευή θερμού, σχεδόν κορεσμένου διαλύματος και αργή ψύξη (γενικά διαλυτότητα μειώνεται με T)
2. Αργή εξάτμιση: Μείωση της όγκου του διαλύτη οδηγεί σε κρυστάλλωση
3. Αργή διάχυση (layering): α) Διάλυση της ένωση στον κατάλληλο διαλύτη σε δοκιμαστικό σωλήνα ή vial. Β) Προσθήκη διαλύτη καταβύθισης (αντι-διαλύτη) ώστε να σχηματιστούν δύο φάσεις (στρώματα) . Τα στρώματα θα αναμειχθούν αργά και οι κρύσταλλοι θα αναπτυχθούν στη διεπαφή.



4. Αργή διάχυση (vapour diffusion): α) Διάλυση της ένωση στον κατάλληλο διαλύτη σε δοκιμαστικό σωλήνα ή vial. Β) Το vial ή δοκιμαστικός σωλήνας τοποθετείται σε δεύτερο σκεύος που περιέχει πτητικό διαλύτη καταβύθισης . Ατμοί του διαλύτη διαχεόνται αργά στο διάλυμα της ένωσης και προοδευτικά η ένωση καταβυθίζεται με την μορφή κρυστάλλων.

5. Διαλυτοθερμική σύνθεση-σύνθεση σε υψηλές θερμοκρασίες

ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ ΓΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗ

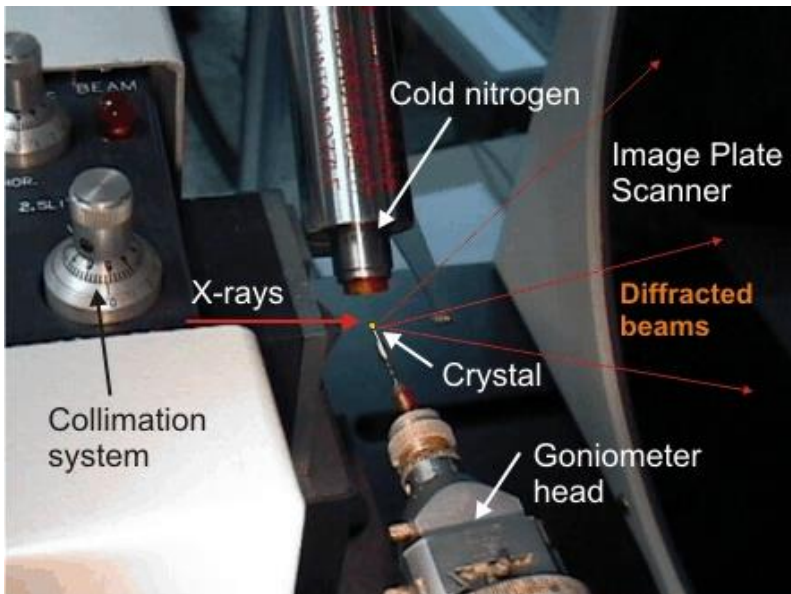
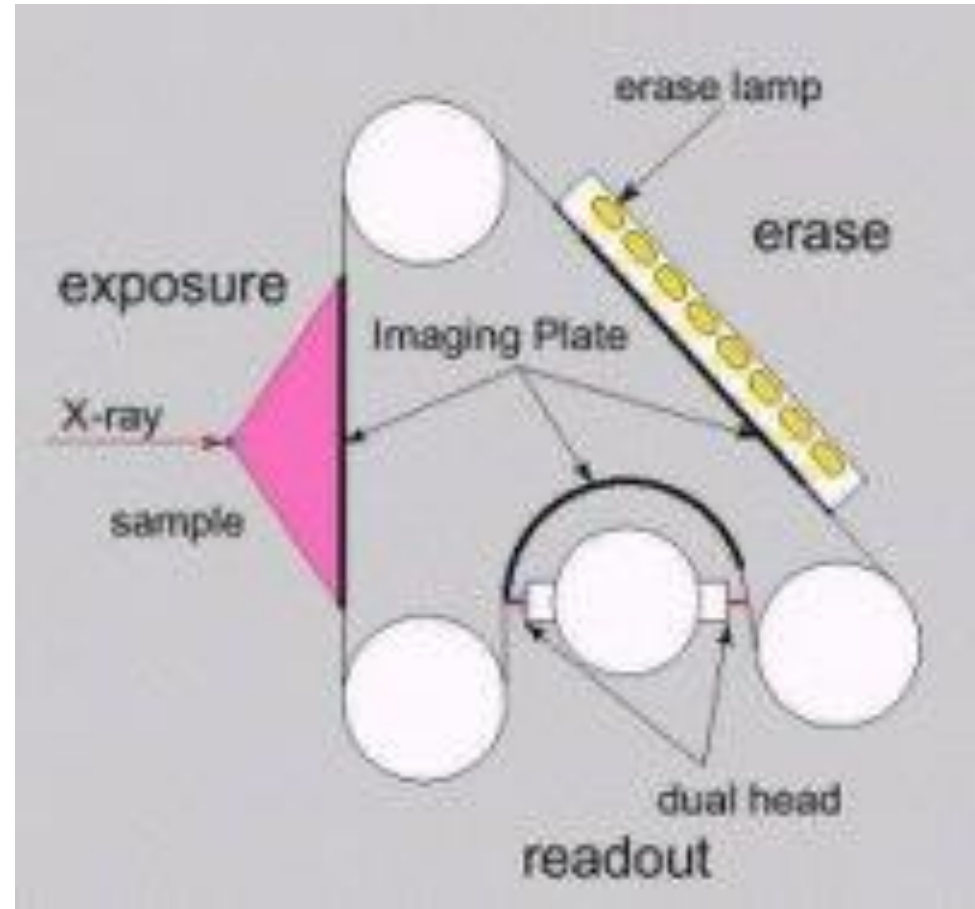
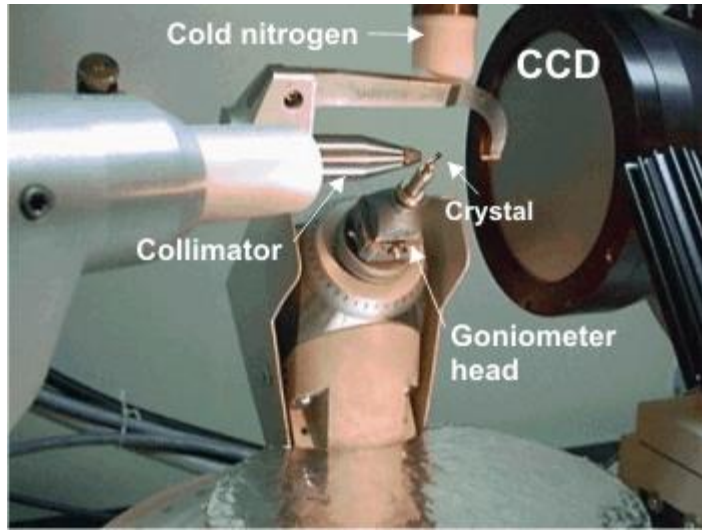


Γωνιόμετρο

Fig. 6.1 A typical experimental arrangement for cryocrystallographic data collection (reproduced from Garman and Schneider (1997) by permission of the International Union of Crystallography).

Οι κρύσταλλοι τοποθετούνται με κόλλα ή λίπος (paratone oil)

ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΑ



Οι ανιχνευτές image plate περιέχουν άτομα που φθορίζουν (πχ. Eu) με την πρόσπτωση ακτίνων Χ. Ο φθορισμός αυτός ανιχνεύεται και μετατρέπεται σε ενέργεια των ακτίνων Χ.

ΕΠΙΛΥΣΗ-ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ

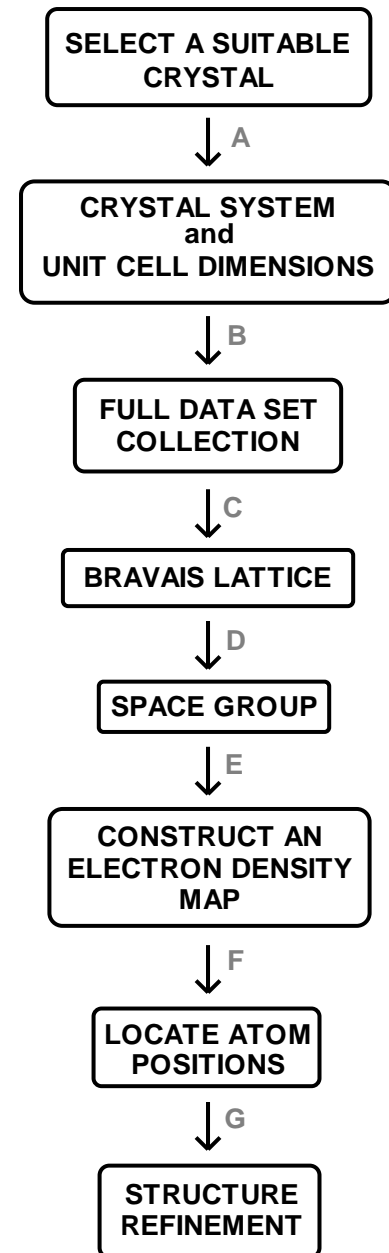
1. ΕΥΡΕΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ
ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ

2. Ολοκλήρωση των δεδομένων

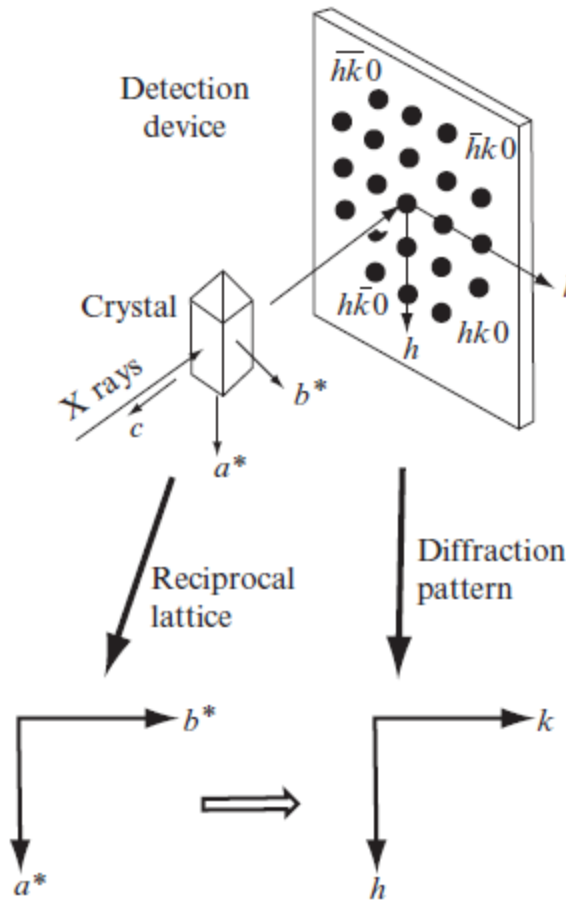
3. Επιλογή κατάλληλης ομάδας
χώρου

4. ΕΠΙΛΥΣΗ ΔΟΜΗΣ

5. ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ



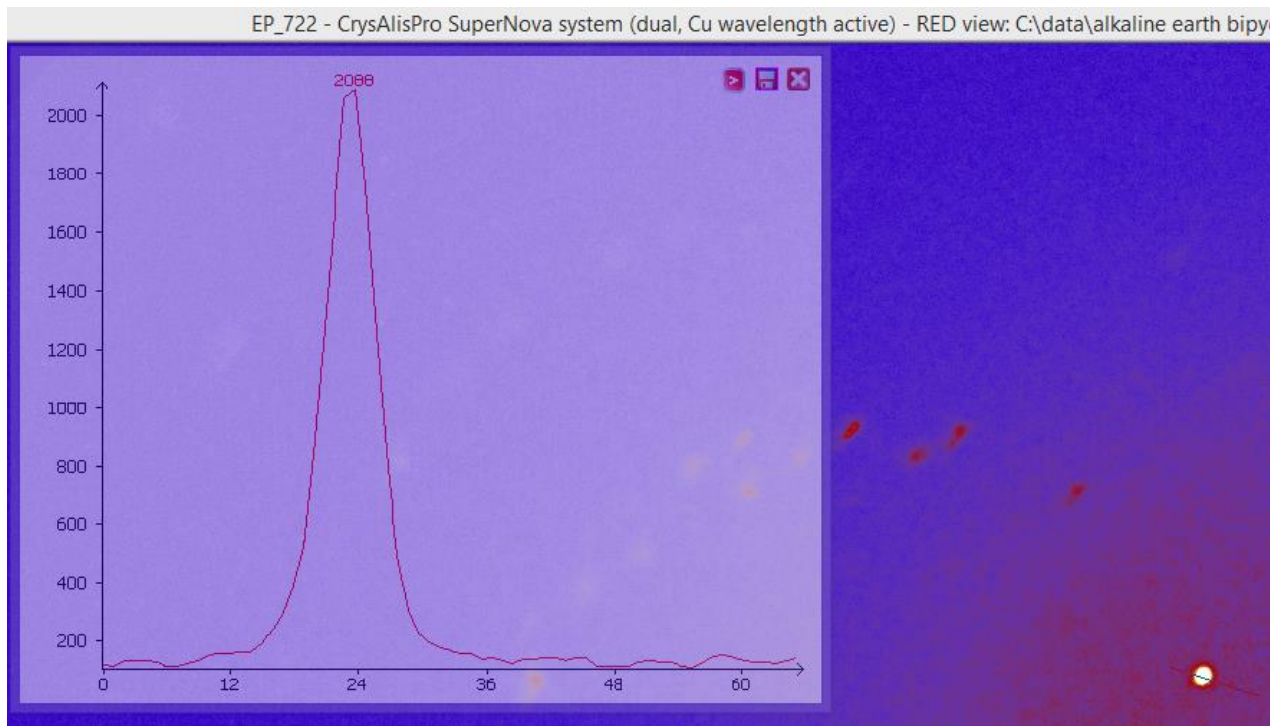
ΕΥΡΕΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ



Με κατάλληλα προγράμματα οι περιθλάσεις αποδίδονται στο κατάλληλο κρυσταλλικό σύστημα και υπολογίζονται τα δεδομένα κυψελίδας.

Για παράδειγμα οι αποστάσεις μεταξύ των περιθλάσεων μπορεί να αντιστοιχηθούν στα μήκη κυψελίδας a, b, c , από τα οποία μπορεί να εξαχθεί και το πιθανό κρυσταλλικό σύστημα.

Ολοκλήρωση των δεδομένων



Οι παρατηρούμενες περιθλάσεις περιγράφονται με τη μορφή κορυφών (ένταση συναρτήσει του 2θ).

Τα ολοκλήρωματα των κορυφών αντιστοιχούν στο $F^2(hkl)$ (structure factor)

Ακολουθεί το λεγόμενο data reduction, η εύρεση των τελικών δεδομένων μετά από κατάλληλες διορθώσεις

(π.χ. Διόρθωση για το background, διόρθωση για την απορρόφηση του κρυστάλλου κλπ).

Επιλογή κατάλληλης ομάδας χώρου

1. TRIAL AND ERROR (δυνατό για ομάδες χώρου χαμηλής συμμετρίας)

Για τρικλινές σύστημα υπάρχουν 2 πιθανές ομάδες χώρου (μπορεί να ελεγχθούν και οι 2)

2. Συστηματικές απουσίες περιθλάσεων

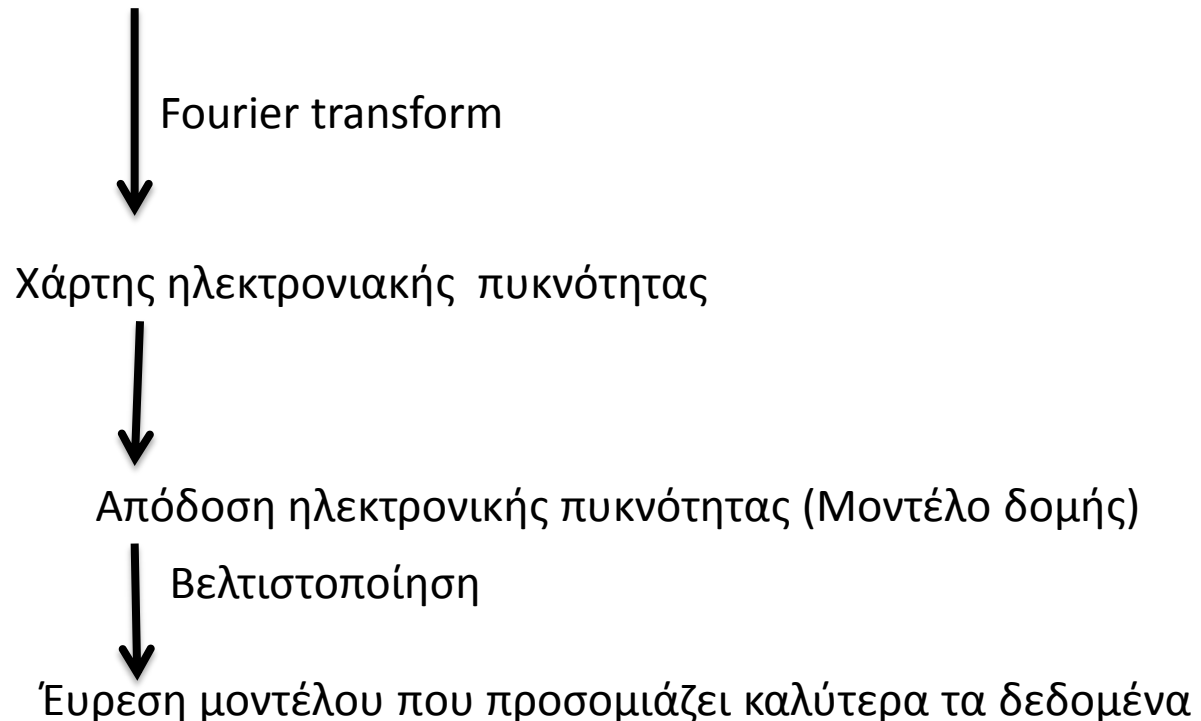
Αυτές παρατηρούνται για εδροκεντρωμένα (πχ. C) και χωροκεντρωμένα πλέγματα (I), όχι για το απλό πλέγμα (P) και για ορισμένα στοιχεία συμμετρίας, συγκεκριμένα αυτά που περιλαμβάνουν κάποια μετατόπιση όπως άξονας περιστροφής-ολίσθησης και επίπεδο ολίσθησης.

Domain of condition	Reflections affected	Conditions for reflections	Symmetry element
general	<i>hkl</i>	—	<i>P</i>
		$h + k + l = 2n$	<i>I</i>
		$h + k = 2n$	<i>C</i>
		$k + l = 2n$	<i>A</i>
		$h + l = 2n$	<i>B</i>
		$-h + k + l = 3n$	<i>R</i> (obverse)
		$h - k + l = 3n$	<i>R</i> (reverse)
zonal	<i>0kl</i>	$k = 2n$	$b \perp a$
		$l = 2n$	$c \perp a$
		$k + l = 2n$	$n \perp a$
	<i>h0l</i>	$k + l = 4n$	$d \perp a$
		$l = 2n$	$c \perp b$
		$h + l = 2n$	$n \perp b$

Μόνο οι περιθλάσεις που ικανοποιούν αυτό το κριτήριο παρατηρούνται για I πλέγμα

ΕΠΙΛΥΣΗ-ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΔΟΜΗΣ

Απαιτείται να γνωρίζουμε τα στοιχεία που συμμετέχουν στη δομή, υποκαταστάτες και τους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στη σύνθεση-κρυστάλλωση.
Μετά την ολοκλήρωση-data reduction και επιλογή της ομάδας χώρου
Με διάφορες μεθόδους υπολογίζονται οι φάσεις των περιθλάσεων (οι εντασεις βρίσκονται απο την ολοκλήρωση).



ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΕΠΙΛΥΣΗΣ- ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΔΟΜΗΣ

$$\sum (|F_o| - |F_c|) = \sum \Delta$$

Συγκεκριμένες παράμετροι είναι ενδεικτικές της ποιότητας της επίλυσης και βέλτιστοποίησης της δομής (δείχνουν την αξιοπιστία της επίλυσης-βελτιστοποίησης)

R_1 Παράγοντας αξιοπιστίας της δομής
<10% δημοσιεύσιμη δομή
<5% πολύ καλά επιλυμένη δομή

Goof (S)
Goodness of fit
Πρέπει να είναι ίσο με 1 ± 0.2

R_{int} Δείχνει την συσχέτιση των ισοδύναμων περιθλάσεων
Ιδανικά ίσο με 0 (δηλαδή ισοδύναμες περιθλάσεις πρέπει να έχουν ίσες έντασεις)
Συνήθως κάτω από 0.1 είναι αποδεκτό

$$R_1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum (|F_o|)}$$

F_o = observed structure factors
 F_c = calculated structure factors

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \Delta^2}{m - n}}$$

m = number of reflections,
 n = number of parameters

Πολυ σημαντικό: Η ηλεκτρονική πυκνότητα που δεν έχει αποδοθεί σε άτομα να είναι πολύ μικρή (<1).