

NAISL Volume 2, Number 3, 2018 Pages:105-111 Print ISSN: 2588-6401 Online ISSN: 2588-641X Website: shaajournal.msrt.ir

Abstract

Fundamental Principles of Single-crystal X-ray Diffraction

Abdolreza Yazdani^{1*}

Dingle-crystal X-ray diffraction is a non-destructive analytical technique which may be used to provide detailed information about the internal lattice of crystalline substances and structural determinations including bond-lengths and bond-angles. X-ray diffractometers consist of three basic elements: an X-ray tube, a sample holder and goniometer, and a detector. Pure X-rays leave the collimator while directed at the crystal sample. Diffracted rays at the correct orientation are then collected by the detector. After data collection, the phase problem must be solved to determine the electron density and finally the crystal structure. Breakthrough technologies such as microfocus X-ray sources, STOE eulirian cradle and hybrid photon counting detectors have been enabling us to study a wide range of crystal samples from small molecules to clusters and proteins.

Key Words:

X-ray diffractometer, crystal lattice, unit cell, hybrid photon counting detectors, STOE eulirian cradle

> (*) Corrosponding author 1. Field Application Scientist, Tehran, Iran. E-mail: a.yazdani@teyfazma.com Tel: 09123655682

اصول کارکردی پراش پرتو ایکس تک بلور

عبدالرضا يزداني *

پراش پرتو ایکس تک بلور یک تکنیک تجزیهای غیرتخریبی است که میتوان از آن برای بدست آوردن اطلاعات تفصیلی شبکه بلور تا جزییات ساختاری همچون طول و زاویه پیوند استفاده کرد. به طور خلاصه، نمونه بلوری تحت تابش باریکه تکفام شده متمرکز پرتو ایکس قرار گرفته و چیدمان منظم الکترونها در بلور مطابق قانون براگ چندین هزار بازتابش ایجاد مینماید و سیستم تثبیت کننده تغییرات شدت پرتو پراشیده برحسب زاویه را رسم میکند. آرایش فضایی این بازتابها یک الگو پراش بدست داده که به نقشه تراکم الکترونی و ساختار ابتدایی ختم میگردد و نهایتا با تعیین اتمها ساختار بلوری نهایی بدست میآید. دستگاه پراش پرتو ایکس از سه عنصر اصلی تشکیل شده است: لوله پرتو ایکس، نگهدارنده نمونه و آشکارساز. منبع پرتو ایکس میکروفوکوس میتواند برای بررسی نمونههای بلوری کوچک و پراشهای ضعیف مورد استفاده قرار گیرد، گونیامتر یولریان چهارمحوره با قابلیت انعطاف پذیری فراوان امکان جمعآوری طیف وسیعی از زمان ممکن جمعآوری میکند. توسعه این تکنولوژیهای نوین سبب شده است تا بتوانیم از یک سیستم زمان ممکن جمعآوری میکند. توسعه این تکنولوژیهای نوین سبب شده است تا بروری ایک سیت پیشرفته مانند استدیویری (STADIVARI STOE) برای بررسی طیف وسیعی از ماکولهای کوچک تا کلاسترها و پروتئینها استفاده کنیم.



نشریه رویکردهای نوین در آزمایشگاههای علمی ایران سال دوم، شماره ۳, ۱۳۹۷ مفحات ۲۱۱-۱۱۵ شاپای چاپی: ۶۴۰۱-۶۸۸۹ شاپای الکترونیکی: ۶۴۱۲-۶۸۸۸ وبسایت: shaajournal.msrt.ir





عبدالرضا يزداني



پراش پرتو ایکس، شبکه بلور، سلول واحد، شمارشگر هیبرید فوتون پیلاتوس، گونیامتر یولریان چهارمحوره

(*) مسئول مکاتبات. ۱. مشاور علمی، تهران، ایران. ایمیل: a.yazdani@teyfazma.com تلفن: ۹۱۲۳۶۵۵۶۸۲

۱ مقدمه

پراش پرتو ایکس تک بلور یک تکنیک تجزیهای غیرتخریبی است که میتواند اطلاعات تفصیلی شبکه بلور (lattice crystal) همچون حجم و اندازه سلول واحد (cell unit)، طول و زاویه پیوند را ارایه دهد. مواد کریستالین ساختارهایی با آرایش منظم و متناوب هستند که در سه بعد تکرار شدهاند. به آرایش اتمها در ساختار بلوری، شبکه بلور گفته میشود. کوچکترین گروه اتمها که دارای تقارن کلی شبکه بلور هستند و با تکرار آن در سه بعد کل شبکه تشکیل میشود، سلول واحد گفته میشود. اندازه و شکل قرارگیری بردارها و زوایای سلول واحد، هفت شبکه بلوری (mestys lastyrc) ارایه داده که میتوان با بهرگیری از آن به همراه چهارده شبکه براوه (lattice Bravais) مام ساختارهای بلوری را بر اساس تقارن

گروه فضایی بلوری روشی شناخته شده برای توصیف تقارن موجود در بلور از نظر ریاضی به شمار میرود. در مقایسه با تقارن نقطهای، ۲۳۰ گروه فضایی بلوری وجود دارد که تمامی عملیات تقارنی را شرح میدهد. گروه فضایی بلوری به همراه عملیات تقارنی وابسته به آن به شکل باقاعده در جدول بینالمللی بلورشناسی گردآوری شده است[۲].

پراش پرتو ایکس که روشی معمول برای مطالعه ساختارهای بلوری و فواصل اتمی به شمار میرود، نتیجه تداخل پرتو ایکس و نمونه بلوری است که توسط ویلیام لارنس براگ* مورد بررسی قرار گرفت. قانون براگ بلورها را صفحات موازی تشکیل شده از اتمها در نظر میگیرد که با فاصله کمی از یکدیگر قرار گرفتهاند. چنانچه پرتوهایی با طول موج مشخص و با زاویه مشخص به جسم بلوری تابیده شوند، با برخورد به اتمهای مختلف جسم با تاخیر فازهای مختلف بازتابشهایی ایجاد مینوانیم از این اطلاعات برای شناسایی ساختارها استفاده نماییم. برای مثال با این روش میتوان با توجه به زاویه بازتابش پرتو انعکاس یافته از شبکه بلور، فاصله صفحات بلور را بدست آورد که این قانون از فرمول زیر تبعیت میکند [۳]:

$\lambda n = \forall dsin\theta$

در این فرمول n عدد صحیح و مرتبه بازتاب، λ طول موج پرتو ایکس، d d فاصله میان صفحات اتمها و θ زاویه پرتوهای بازتابیده شده است (شکل ۱).

اصول اساسی پراش پرتو ایکس تک بلور



شکل ۱. نمای تصویری قانون براگ که در آن d، λ و θ نمایش داده شدهاند.



روشهای دستگاهی پراش پرتو ایکس تک بلور دستگاه پراش پرتو ایکس از سه عنصر اصلی تشکیل شده است: لوله پرتو ایکس (tube ray-X)، نگهدارنده نمونه و آشکارساز. عموما نمونه بلوری روی سر گونیامتر که برای قرارگیری نمونه در موقعیت مکانی مناسب استفاده میشود نصب شده و سیس نمونه بلوری تحت تابش باریکه تکفام شده متمرکز پرتو ایکس، قرار گرفته که الگوی پراش مورد نظر را ایجاد مینماید. در نهایت سیستم تثبیت کننده جریان الکتریکی ایجاد شده در آَشکارساز را به صورت تغییرات شدت يرتو يراشيده برحسب زاويه رسم مي كند. شكل ۲ اين طرح كلي را نشان مے دھد.

در یراش پرتو ایکس تک بلور، پرتوهای ایکس به چیدمان منظم الکترونها در بلور برخورد نموده و بازتابش میشوند. یک ساختار معمول شامل چندین هزار بازتابش است که آرایش فضایی آن یک الگو پراش ایجاد مینماید. میتوان به هر کدام از این بازتابها برای مشخص كردن موقعيت آن بازتاب، نمايه (hkl) اختصاص داد. اين بازتابها با بهرهگیری از محاسبات تبدیل فوریه معکوس به شبکه بلور الم و سلول واحد در فضای اصلی مرتبط میگردند. در مرحله بعد مشکل فاز (porblem phase) حل گردیده و نقشه تراکم الکترونی بدست ÿ مىآيد كه نتيجه آن ايجاد ساختار ابتدايي بوده و نهايتا با تعيين اتمها، -ا ساختار بلوري نهايي بدست ميآيد.



شکل ۲. طرح کلی دستگاه پراش پرتو ایکس

اصول كاركردى پراش پرتو



پرتو ایکس در لامپ پرتوی کاتدی ایجاد میشود. الکترونهای تولید شده با گرمایش فیلامنت، با اعمال ولتاژ، شتاب یافته و وقتی به انرژی لازم برای بیرون راندن الکترونهای لایه درونی مواد هدف میرسند، با آن برخورد نموده و پرتو ایکس مشخص مورد نظر را ایجاد مینمایند. این پرتوها شامل طیفی از چندین جزء است که مهمترین آنها _م K هستند که پس از فیلترینگ با استفاده از تکفامساز پرتو ایکس خالص تولید میگردد. امروزه با پیشرفت تکنولوژی لولههای پرتو ایکس مایکروفوکوس ارایه گردیدهاند که نسبت به مدلهای پیشین دارای مزیتهای زیادی میباشند. از جمله این مزیتها میتوان به تراکم شار بالای مزیتهای زیادی میباشند. از جمله این مزیتها میتوان به تراکم شار بالای بیشینه، و پهنای نقطه اثر حدود μm ۰۰۰ در نیمبیشینه اشاره کرد. چنین

مزیتهایی خصوصا زمانی که نمونههای بلوری دارای اندازه کوچک بوده پراشهای ضعیف از خود نشان داده و یا دارای بینظمی جزیی هستند (disorder partial) اهمیت ویژه مییابند [٤].

نگهدارنده نمونه و گونیامتر با کنترل دقیق زوایا، رابطه بین شبکه بلوری، پرتو ایکس تابیده شده و آشکارساز را تعیین مینمایند. پس از نصب نمونه بر روی نگهدارنده متصل به گونیامتر، تنظیماتی لازم صورت پذیرفته و نمونه در کانون پرتو ایکس قرار میگیرد. با توجه به انعطافپذیری گونیامترهای چهارمحوره در کنترل تمامی زوایای کای، فای، تتا و امگا، امکان جمعآوری طیف وسیعی از دادههای ارزشمند در زوایای گوناگون فراهم میآید [۵]. در شکل ۳ نمایی از این زوایا ارایه گردیده است.



شکل ۳. طرح کلی گونیامترهای چهارمحوره



همچنین وقتی ضمیمههایی مانند کنترل دمای پایین به دستگاه اضافه شود، میتوان یکی از محورها را ثابت و از محورهای دیگر برای تابش پرتو و جمعآوری اطلاعات استفاده کرد. گونیامترهای پیشرفته چهارمحوره معروف به یولریان در استو آلمان ابداع و توسعه یافتهاند و علاوه بر حالتهای استاندارد، امکان نصب وارون را جهت بررسی نمونههای بلوری پروتئینی فراهم میآورد. شکل ٤ استقرار گونیامتر چهارمحوره یولریان را نمایش میدهد.



شکل ٤. نمای گونیامتر چهارمحوره یولریان استو

به از آنجا که امکان دارد پرتو ایکس پس از عبور از تکفام ساز از نمونه عبور به نموده و به آشکار ساز آسیب رساند، لذا در طراحی چنین سیستمهایی از به متوقف کننده پرتو در جهت مخالف تکفام ساز استفاده میگردد. لذا نهایتا به آشکار ساز پراش پرتوها در زوایای مناسب را ثبت می نماید. از جمله به مشکلات عدیده آشکار سازهای قدیمی می توان به نویز بالا و سرعت پایین به ثبت داده ها اشاره نمود که این خود سبب افزایش چندین ساعته زمان فرآیند جمع آوری اطلاعات حتی برای یک ملکول ساده میگردد. به آشکار سازهای نسل جدید شمار شگر هیبرید فوتون پیلاتوس (etcors گونه ای طراحی گردیده اند که امکان جمع آوری بالاترین کیفیت داده ها را در گونه ای طراحی گردیده اند که امکان جمع آوری بالاترین کیفیت داده ها را در کمترین زمان ممکن فراهم نمایند. آشکار سازهای نسل پیشین CCD و CMOS پرتو ایکس را ابتدا به نور مرئی تبدیل نموده که این مراحل میانی سبب افزایش نویز می گردد. این در حالی است که نسل جدید آشکار سازه ای



) کارکر

ردی پراش پرتو ایکس تک بلو

پیلاتوس، پرتو ایکس دریافتی را مستقیما به پیام الکتریکی تبدیل میکنند. از طرفی مدت زمان بازخوانی یک فریم کامل در این آشکارسازها فقط ۷ ms بوده که سبب افزایش بسیار چشمگیر سرعت جمعآوری اطلاعات میگردد [7 و ۲].

نتيجەگىرى

پیشرفتهای تکنولوژیکی سبب شده است تا بتوانیم از یک سیستم پیشرفته مانند استدیویری (STOE STADIVARI) با منبع پرتو ایکس میکروفوکوس، گونیامتر چهارمحوره و دتکتور پیلاتوس برای بررسی طیف وسیعی از ملکولهای کوچک تا کلاسترها و پروتئینها استفاده کنیم. برای مثال با تنظیمات دستگاهی میتوان یک ملکول ساده مانند کلسیوم ت تارتارات را در کمتر از بیست دقیقه مورد تابش پرتو ایکس قرار داد، اطلاعات پراش ان را ثبت کرد و ساختار آن حل نمود. با تغییرات پارامترهای دستگاهی، میتوان از همان سیستم جهت حل ساختارهایی با سلول واحد بسیار بزرگ مانند کلاسترها با بیش از دو هزار اتم استفاده نمود [۸ و ۹].

مراجع

- Molloy, C. K. (2004). Group theory for chemists: fundamental theory and applications. London: Woodhead Publishing.
- [2] Hahn, T. (1983). International tables for crystallography. Boston: Reidel Pub. Co., Published for the International Union of Crystallography.
- [3] Bragg, L. W. (1913). The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 17, 43-57.
- [4] Aragão, D., Aishima, J., et al. (2018). MX2: a high-flux undulator microfocus beamline serving both the chemical and macromolecular crystallography communities at the Australian Synchrotron. Journal of Synchrotron Radiation, (25)3, 885 -891.
- [5] Fayos, J., Mendez, M.P. (1993). Structural characterization of an (InAs)8(AlAs)2 superlattice on GaAs(001) with a four-circle X-ray diffractometer. Journal of Solid State Chemistry, (107)2, 381-386.



- [7] Wright, G. S. a. et al. (2013). The application of hybrid pixel detectors for in-house SAXS instrumentation with a view to combined chromatographic operation. Journal of Synchrotron Radiation, 20, 2009–2011.
- [8] Bestgen, S. et al. (2016). Adamantyl- and Furanyl-Protected Nanoscale Silver Sulfide

Clusters. Chemistry: A European Journal, 22, 9933–9937.

.....

[9] Bestgen, S. et al. (2016). [Ag115S34(SCH2C6H4tBu)47(dpph)6]: synthesis, crystal structure and NMR investigations of a soluble silver chalcogenide nanocluster. Chemical Science, 8, 2235–2240.



111