

Röntgenkristallografia

IHMISEN JA ELINYMPÄ-
RISTÖN KEMIAA, KE2

Yleisesti ottaen röntgenmenetelmät jaetaan kahteen ryhmään: spektroskopiaan ja diffraktioon.

- Spektroskopiassa analysoidaan röntgensäteiden aallonpituuksia ja sitä käytetään pääosin *alkuaineanalytiikkaan*.
- Diffraktiotutkimuksissa käytetään monokromaattista (= vain yhtä aallonpituutta) säteilyä ja sillä tutkitaan *aineen rakennetta*. Siis röntgenkristallografia perustuu aina diffraktioilmiöön.

Diffraktiotutkimukset jaetaan edelleen kahteen ryhmään lähinnä laitteiden pohjalta:

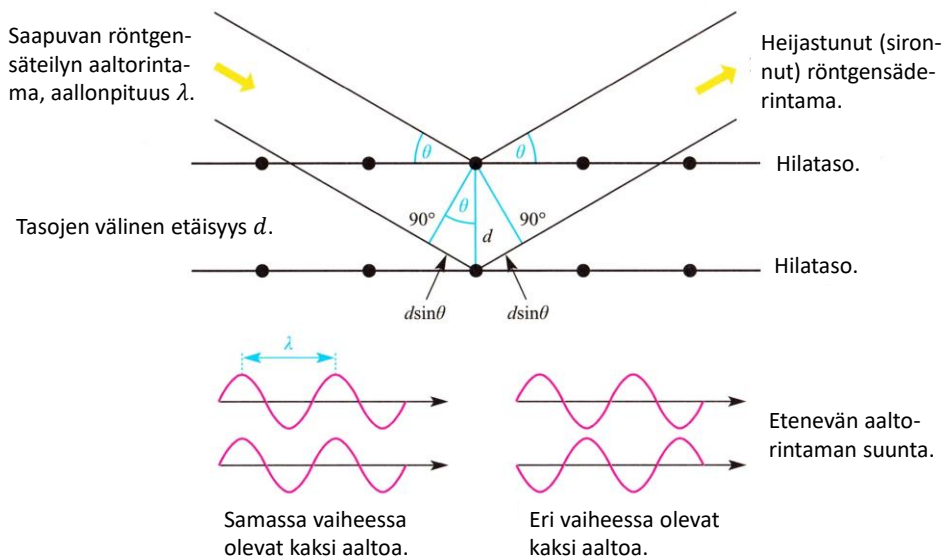
- Jauhediffraktio (=pulveridiffraktio)
- Yksikidediffraktio

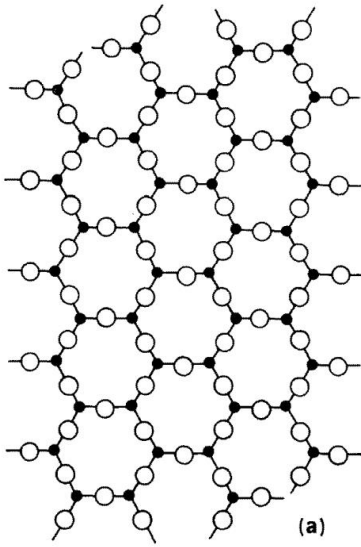
Kiteinen aine aiheuttaa siis diffraktion röntgensäteilyssä. Ilmiö perustuu siihen, että röntgensäteilyn aallonpituus on samaa suuruusluokkaa kuin atomitasojen väliset etäisyydet kiteessä.

Menetelmä hyödyntää mm. Braggin lakia $n\lambda = 2d \sin \theta$

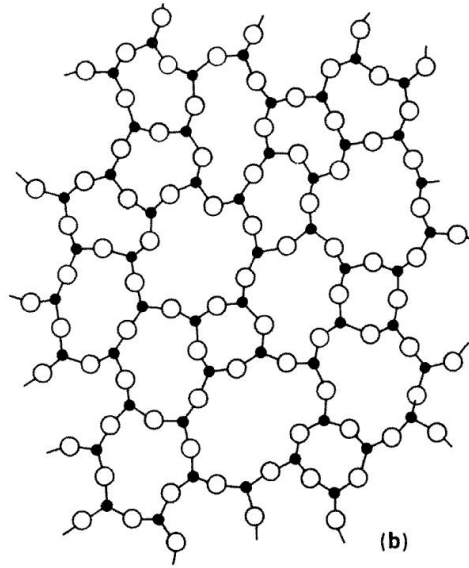
Braggin laki

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad n = 1, 2, \dots$$

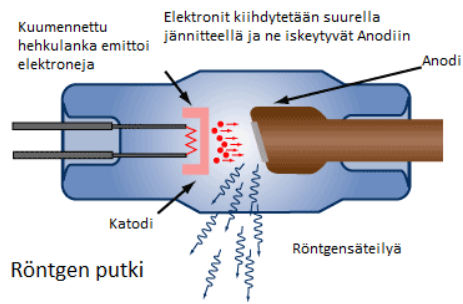




a) Kiteinen aine, jolla on säännöllinen (3-ulot.) rakenne, tarkka sp.



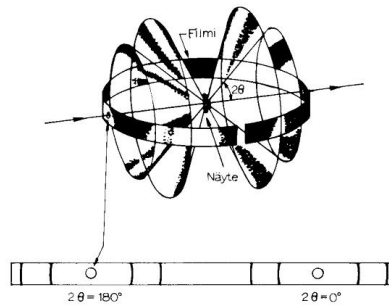
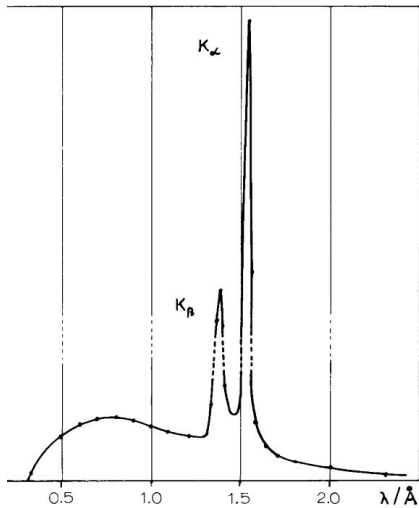
b) Amorfinen aine, jolla ei ole sään. rakennetta eikä tarkkaa sp.



Eri menetelmien säteilylähteenä toimii röntgenputki. Röntgenputket nimetään anodimateriaalin mukaan, usein kupari tai molybdeeni.

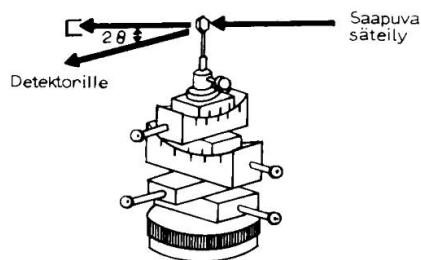
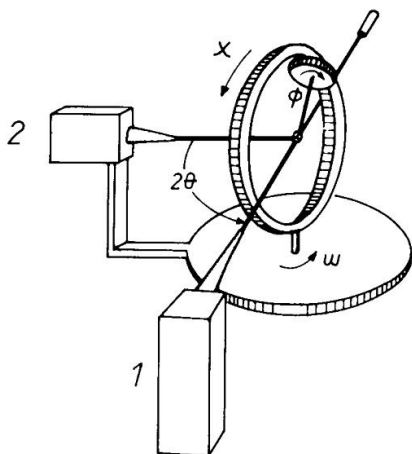
Kuvassa Kappa-CCD diffraktrometri on ylh. kesk., röntgensäteiden lähde (eli putki) vas. ja ilmaisimien oik. reunassa. Kide asetetaan goniometrin (kesk.) päähän. Musta "putkilo" (ylh. vas.) on mikroskooppi.

Kaavio 1: Yksinkertaistettu kaavio rakenneratkaisun vaiheista, kun kyseessä on normaalikokoinen molekyyli ($M < 1000$). Tutkimuskohteena on riittävän kokoinen ja mikroskooppitarkastelun avulla sopivaksi havaittu erilliskide.



Kuva 3: Kuparianodilla varustetun röntgenputken antamat K -sarjan huiput α ja β . Säteilyn lähteenä pyritään käyttämään vain K_{α} -huippua, joka sekini itse asiassa koostuu kahdesta komponentista α_1 ja α_2 .

Kuva 4: Debye-Scherrer diagrammin synty sylinterinmuotoiselle filmille röntgensäteilyn osuessa keskellä olevaan pulverinäytteeseen. Kun kamerasäde tunnetaan, voidaan filmille syntyvien renkaiden 2θ (tai d -arvot) laskea.



Kuva 6: Nelikehädiffraktometrin rakenne. Kidepintojen, röntgensäteilyn (1) ja detektorin (2) keskinäinen asema voidaan valita muuttamalla kulmia ϕ , ω , 2θ ja χ . ←

Kuva 7: Goniometripään rakenne. Kide voidaan keskittää ja kallistaa säätöruuvien avulla. ↑

Table 1. Crystal data and structure refinement for cad4.

Identification code	cad4	
Empirical formula	C15 H18 N2 O5	
Formula weight	306.31	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	?	
Space group	?	
Unit cell dimensions	a = 9.987 Å	a = 90°
	b = 11.015 Å	b = 90°
	c = 12.874 Å	g = 90°
Volume	1416.2 Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.437 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.109 mm ⁻¹	
F(000)	648	
Crystal size	? x ? x ? mm ³	
Theta range for data collection	2.43 to 24.95°.	
Index ranges	0 ≤ h ≤ 11, 0 ≤ k ≤ 13, -1 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	1575	
Independent reflections	1551 [R(int) = 0.1138]	
Completeness to theta = 24.95°	100.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1551 / 0 / 212	
Goodness-of-fit on F ²	1.038	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for cad4. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	1416(3)	6761(3)	7445(2)	43(1)
O(2)	643(3)	8865(3)	6148(3)	53(1)
O(3)	1087(3)	8199(2)	4123(2)	44(1)
O(4)	-3312(3)	5230(3)	613(3)	62(1)
O(5)	-2118(4)	6411(3)	-347(3)	62(1)
C(1)	1957(4)	6526(3)	5634(3)	33(1)
C(2)	377(4)	7251(4)	2070(3)	35(1)
C(3)	-1469(4)	6165(4)	1361(3)	34(1)
C(4)	128(4)	6705(3)	3031(3)	31(1)
C(5)	-416(4)	6969(4)	1232(3)	36(1)
C(6)	838(4)	6668(4)	6431(3)	35(1)
C(7)	-1754(4)	5634(4)	2313(3)	39(1)
C(8)	2860(4)	5429(4)	5877(4)	44(1)
C(9)	917(4)	7096(4)	3961(3)	35(1)
C(10)	-65(4)	7773(4)	6350(4)	44(1)
C(11)	-923(4)	5901(4)	3142(3)	37(1)
C(12)	2776(6)	4626(5)	4964(4)	70(2)
C(13)	1535(4)	4937(4)	4379(4)	46(1)
C(14)	337(5)	7111(5)	8104(4)	54(1)
C(15)	-633(6)	7847(6)	7449(4)	70(2)
N(1)	1358(3)	6238(3)	4624(2)	34(1)
N(2)	-2363(4)	5906(3)	485(3)	41(1)

