eman ta zabal zazu
Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea

SOLIDO EZORGANIKOAK: MATERIA KRISTALINOA ETA X IZPIEN DIFRAKZIOA

Egileak

PALOMARES DURÁN, VERÓNICA
ITURRONDOBEITIA ELLACURIA, AMAIA

EUSKARAREN ETA ETENGABEKO PRESTAKUNTAREN ARLOKO ERREKTOREORDETZAREN SARE ARGITALPENA

Argitalpen honek UPV/EHUko Euskararen eta Etengabeko Prestakuntzaren arloko Errektoreordetzaren laguntza izan du

ISSN 2603-8900

Solido ezorganikoak: materia kristalinoa eta X izpien difrakzioa

1. Sarrera

Egungo bizitzan, inguratzen gaituen guztia materiaz eratua dago. Materiaren konposizioa, egitura eta propietateak elkarturik agertzen diren hiru alderdi garrantzitsu dira, eta haien arteko menpekotasuna ulertzea ezinbestekoa da materia ondo ezagutzeko. Helburu horretarako, oinarrizko unitatetzat hartzen dira atomoak eta molekulak, eta materia maila mikroskopikoan aztertzen da.

Atomoen ordenamenduaren arabera, bi motatako materia bereiz daiteke: i) amorfoa, non atomoak eta ioiak ez baitira ordenaturik agertzen espazioan zehar, eta ii) kristalinoa, zeinetan atomo, ioi eta molekulak ordenaturik ageri baitira espazioan zehar eta hiru dimentsioko egitura bat osatzen baitute. Oro har, konposatuak karakterizatzeko erabiltzen diren teknikak ugariak dira. Horien artean aipa ditzakegu, besteak beste, X izpien difrakzioa, infragorri hurbileko espektroskopia, mikroskopia, oinarrizko analisia, analisi termikoa etab.

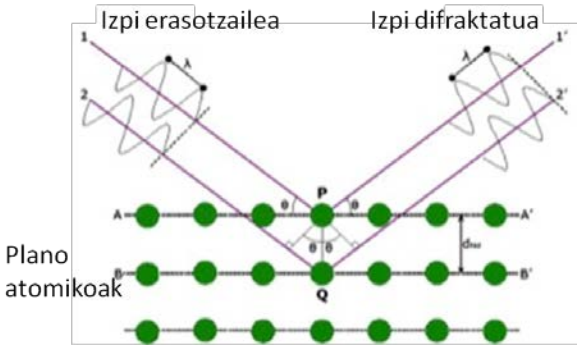
Testu-biltegi hau solido kristalinoen X izpien difrakzioan oinarritzen da, eta bere helburua da karakterizazio-teknika horren oinarriak ahalik eta era egokienean azaltzea. Horretarako, bi atal nagusitan bereizten da lana: alde batetik, kontzeptu nagusiak azaltzen diren atal teorikoa dauka, eta, beste alde batetik, teknika horren aplikazioari egokitutako atal praktikoa.

2. X izpien difrakzioa

2.1. Zertarako erabiltzen da X izpien difrakzioa?

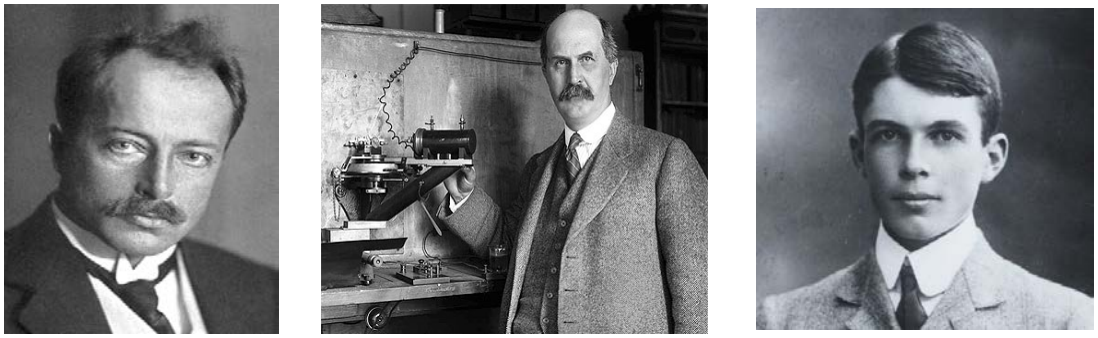
X izpien difrakzioa materiaren ikerketa eta analisia egiteko erabiltzen den teknika esperimental bat da. Teknika hori X izpiek materia kristalinoan daukaten difrakzioan oinarritzen da. Difrakzioa uhinen berezko fenomeno bat da, non uhinak sakabanatu egiten baitira objektu ordenatu batekin elkar eragiten dutenean. Fenomeno hori mota guztietako uhinetan (soinu-uhinak, uhin elektromagnetikoak zein X izpiak) gertatzen da. X izpien kasuan, beren uhin-luzera materia kristalinoan ageri diren atomo arteko distantzien magnitude berdinekoa da (**1. irudia**). Ondorioz, X izpien difrakzioak egitura molekularren izaerari buruzko informazioa eman diezaguke. Era horretan, egitura

kristalinoak ikertzen dituen zientziari *kristalografia* deritzo. Kristalografiak aplikazio ugari dauzka zientziaren diziplina ezberdinetan, hala nola, mineralogian, kimikan, biologia molekularrean, farmakologian, geologian, fisika aplikatuan eta materialen zientzietan.



1. irudia. X izpien difrakzioa era eskematikoan azaltzen duen errepresentazioa

X izpien difrakzioaren lehen esperimentuak Max Von Laue fisikari alemaniarrak egin zituen 1912. urtean. Von Lauek, William Henry Bragg-ek eta William Lawrence Bragg-ek garatu zuten kristalen difrakzioaren lehen teoria. Era horretan, 1920ko hamarkadan zehar egin ziren aurrerapen teorikoek X izpien eta atomoen arteko elkarrekintza zehaztea ahalbidetu zuten.

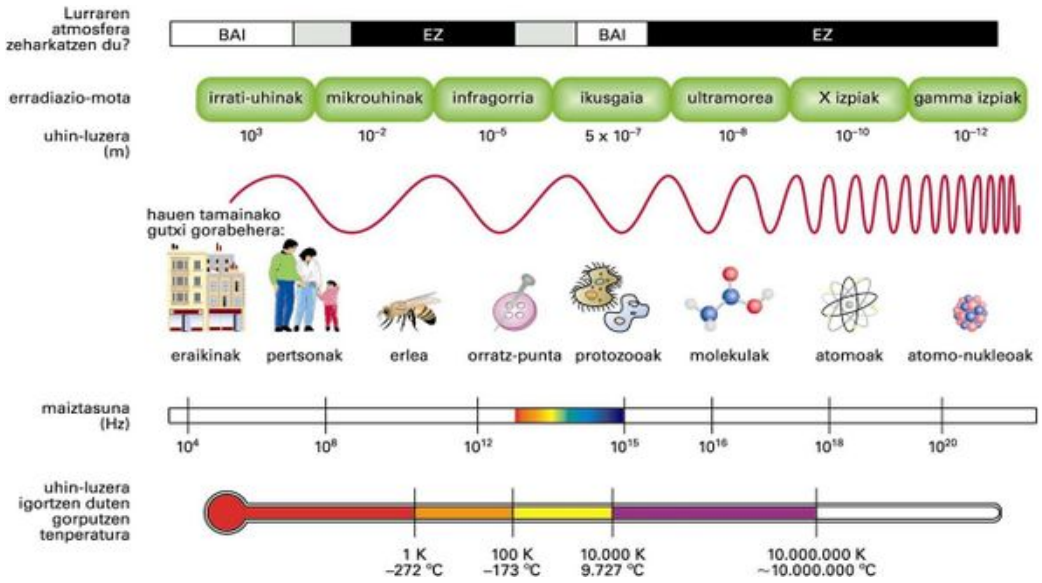


2. irudia. Ezkerretik eskuinera: Max Von Laue, William Henry Bragg eta William Lawrence Bragg.

2.2. X izpien difrakzioaren oinarriak

2.2.1. X izpien jatorria

X izpiak irrati-uhinen, mikrouhinen, izpi infragorrien, argi ikuskorraren, izpi ultramoreen zein gamma izpien izaera berdina duten uhin elektromagnetikoak dira. Erradiazio horien desberdintasun nagusia bakoitzaren uhin-luzeran, λ, datza. Era horretan, **3. irudian** ikus daitekeen bezala, X izpien uhin-luzera erradiazio ultramorearen eta gamma izpien tartean agertzen da.

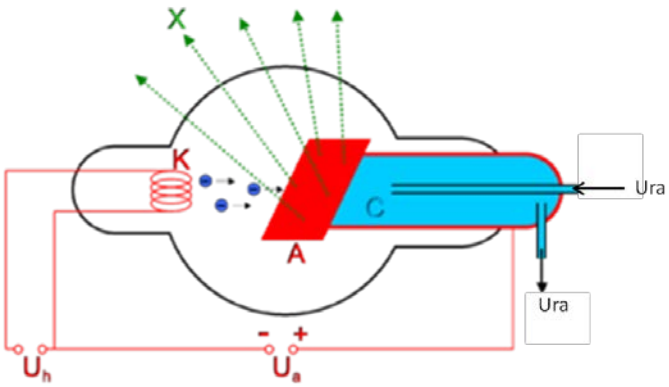


3. irudia. Espektro elektromagnetikoa eta erradiazio bakoitzari dagozkion ezaugarriak.

X izpien aurkikuntza 1895. urtean ausaz gertatu zen, Wilhelm Conrad Röntgen fisikari alemaniarra beste ikerketa-lan batzuk egiten ari zen bitartean. Conradek izpi berri haiei *X izpi* izena ematea erabaki zuen, ez baitzekien erradiazio berri hura zer zen. Urteak pasa ahala, nahiz eta erradiazio horren izaera eta ezaugarriak ezagutzera eman ziren, jatorrizko izena kontserbatzea erabaki zen.

X izpien sorrerari dagokionez, laborategi mailan X izpiak *X izpien hodi* deritzon huts-balbula baten bidez eratzen dira. Hodirik ezagunenen artean, *Coolidge* motako hodia dugu, **4. irudian** ageri den bezala. Hodi hori anodora elektroiak igortzen dituen katodo batez eratua dago. Katodoa, normalean, wolframiozko filamentu bat izaten da,

zeina ampere gutxi batzuetako korronte elektriko baten bidez berotzen baita. Era horretan, filamentutik zirkulatzen duten elektroien zati bat askatu egiten da efektu termoionikoaren ondorioz. Katodotik igorritako elektroi sorta hori korronte alterno baten bidez azeleratzen da. Elektroi horiek talka egiten dute anodoarekin, eta, ondorioz, energia bilakatzen dira; horren zati txiki bat X izpien emisio moduan ageriko da (energiaren zatirik handiena bero bezala galduko da). Aipatzekoa da, elektroiak katodora itzul ez daitezen, artezteko makinak erabiltzen direla.



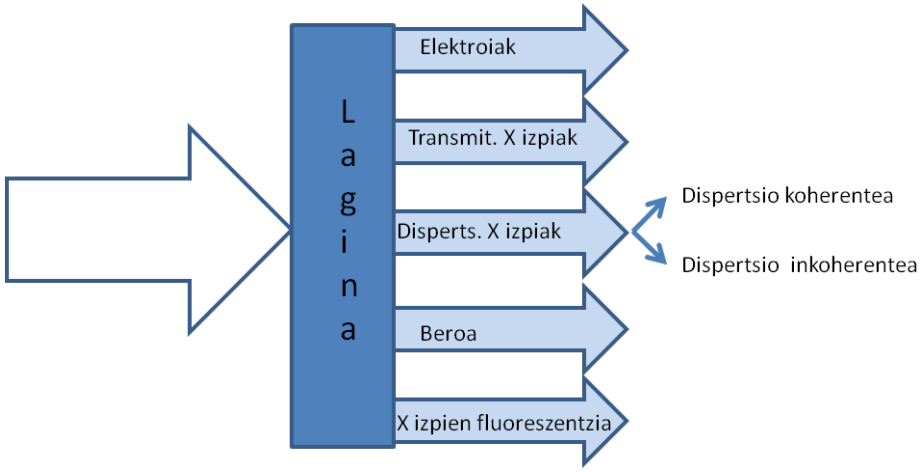
4. irudia. *Coolidge* motako hodia.

Era honetan, X izpien ezaugarri nagusien artean honako hauek daude:

- Ezin daitezke gizakiaren zentzumenen bidez detektatu.
- Lerro zuzenena bidaiatzen dute argiaren abiaduran.
- Eremu elektriko edo magnetiko bat ezartzean, ez dute ibilbidea aldatzen.
- Hainbat material zeharka ditzakete.
- Beren uhin-luzera 0.1 - 100 Å tartekoa da.
- 0.9 Å baino uhin-luzera txikiagoa duten X izpiei *X izpi gogor* deritze.
- 50 Å baino uhin-luzera altuagoa duten X izpiei *X izpi bigun* deritze.
- Abiadura handiko elektroi sorta batek material batekin talka egiten duen bakoitzean, X izpiak eratuko dira.
- Eraturiko X izpien energia ezin daiteke izan haiek sortzeko erabili diren elektroien energia zinetikoa baino handiagoa.

2.2.2. X izpien elkarrekintza materiarekin

X izpiek, materia zeharkatzen dutenean, hainbat elkarrekintza jasan ditzakete, **5. irudian** batzen den bezala.



5. irudia. X izpiek materia zeharkatzean izan ditzaketen elkarrekintzak.

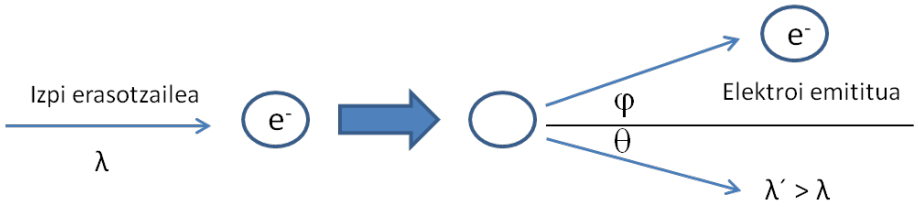
Era horretan, elkarrekintza garrantzitsuenen artean aurki ditzakegu dispertsio koherentea, dispertsio inkoherentea, X izpien fluoreszentzia eta X izpien absortzioa, besteak beste. Ondoren, era laburrean azalduko da fenomeno horietariko bakoitza.

- **Dispertsio koherentea.** X izpi erasotzailea hasierako norabidez aldatu duen fotoi bilakatzen da; hau da, energia-galerarik gabeko dispertsioa gertatzen da eta, ondorioz, ez da λ aldatzen (**6. irudia**).

6. irudia. Dispertsio koherentearen errepresentazio grafikoa.

Erradiazio koherente hori X izpien difrakzioaren oinarria da, aurrerago azalduko den bezala. Alde horretatik, kristal baten atomoak periodikoki ordenaturik daudenez, berau X izpiekin irradiatzean sortzen den erradiazio koherenteak baliogabetzeak eta errefortzuak pairatuko ditu norabide jakin batzuetan. Errefortzu horien ondorioz, difraktaturiko X izpiak eratuko dira.

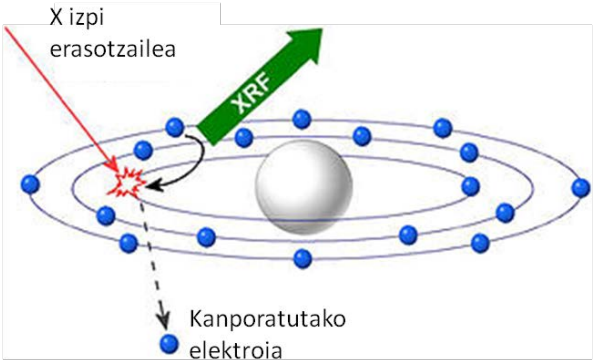
- **Dispertsio inkoherentea.** X izpiak ahulki loturiko elektroi bat edo elektroi libre bat erasotzen duenean, elektroia kanporatu egiten da. Bere aldetik, X izpien fotoia ere desbideratu egiten da hasierako norabidetik, **7. irudian** ageri den bezala.



7. irudia. Dispertsio inkoherentearen errepresentazio grafikoa.

Talka horretan, igorriko den elektroiari energia zinetikoa emateko erabiltzen da fotoiaren hasierako energiaren zati bat. Ondorioz, dispertsaturiko erradiazioaren λ´ handiagoa izango da hasierako erradiazioarena baino. Fenomeno horri *Compton efektu* deritzo.

- **X izpien fluoreszentzia.** X izpien fotoiak energia nahikoa badauka, atomoaren barnealdeko geruza elektronikoetan sartzeko aukera izango du. Hortaz, K, L, M… geruzetako elektroiak erauziko dira, eta irradiatutako elementuarekiko bereizgarria den X irradiazioa sortuko da, **8. irudian** adierazten den bezala. Aipatzekoa da X izpien fluoreszentzia analisi kimikoa gauzatzeko teknika bat dela, eta ez dugula X izpien difrakzioarekin nahastu behar, zeinak egiturari buruzko informazioa ematen baitigu.



8. irudia. X izpien fluoreszentziaren errepresentazio grafikoa.

Teknika honetan, analizatu nahi dugun lagina hauts fin batean birrintzen da, eta, ondoren, aglutinatzaile baten laguntzaz konprimatzen da. Aurretiaz aipatu den

bezala, laginak, absorbaturiko X izpien energiaren ondorioz, materiala osatzen duten atomo bakoitzarekiko bereizgarriak diren espektroak sortuko ditu. X izpi bereizgarri horiei *X izpi sekundario* deritze, eta emisioaren fenomenoa *X izpien fluoreszentzia* bezala ezagutzen da.

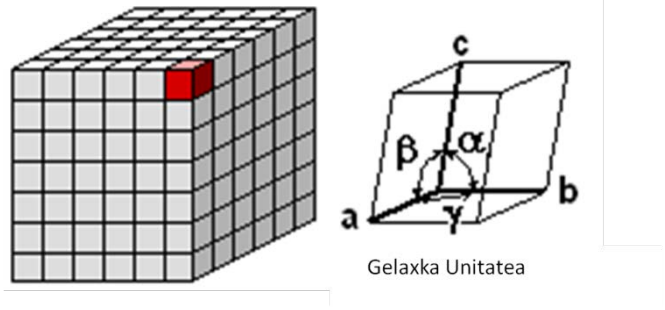
- **X izpien absortzioa.** I_0 intentsitatea duen X izpi sorta batek substantzia homogeneo bat zeharkatzen duenean, zeharkaturiko materialaren lodierarekiko proportzionala izango da hasierako intentsitatearen beherapena edo galera, **1. ekuazioan** adierazten duen bezala (non μ = taulaturik ageri den absortzio linealeko koefizientea eta x= lodiera baitira).

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad \text{non} \qquad (\textbf{1. ekuazioa})$$

X izpien espektroskopiak (XAS: X-Ray Absorption Spectroscopy) X irradiazioa absorbatzen duen atomo baten inguruan dauden gainerako atomoen ingurumen lokalari buruzko informazioa ematen digu.

2.2.3. X izpien difrakzioa monokristaletan, hauts polikristalinoetan eta materia amorfoan

Aurretiaz aipatu den bezala, X izpien difrakzioa da materia kristalinoaren egitura ikertzeko erabiltzen den teknika bat, non *kristal* hitzak materiaren egoera ordenatua adierazten baitu. Kristal batean, atomoak era ordenatu eta periodikoan daude antolaturik. Hortaz, kristalek barneko ordena dutela esan dezakegu. Barneko ordena horren oinarrizko unitateari *gelaxka unitate* deritzo, eta bere errepikapenak, espazioan, solido kristalinoa eratzen du, **9. irudian** ikus daitekeen bezala.

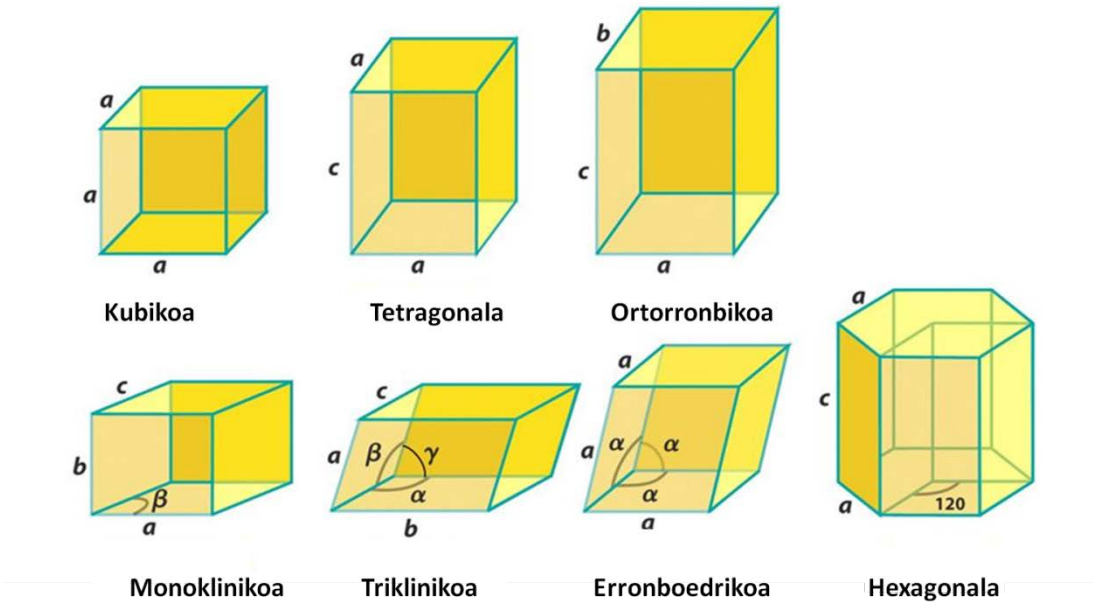


9. irudia. Solido kristalinoa eta gelaxka unitatea.

Gelaxka unitatearen parametroen arabera, zazpi sistema kristalino bereiz daitezke, honako **1. taula** eta **10. irudi** hauek erakusten duten bezala:

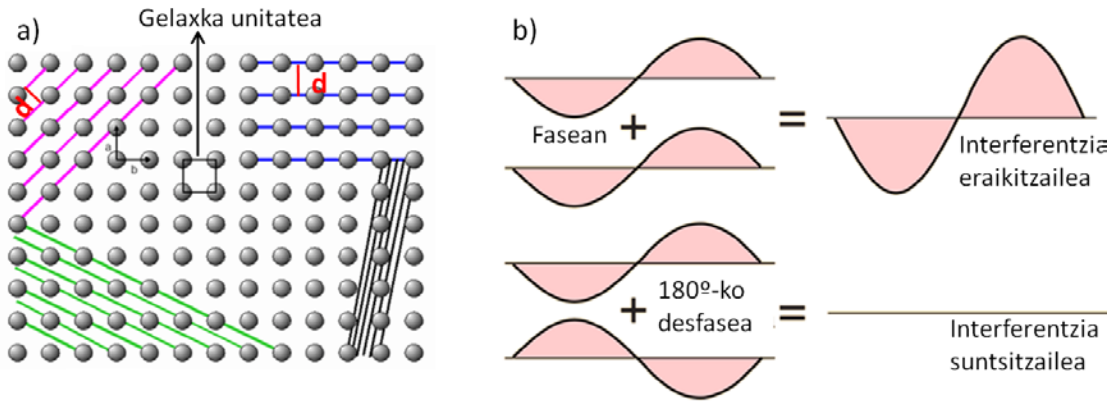
1. taula. Sistema kristalinoak deskribatzen dituzten parametroak.

Triklinikoa	$a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinikoa	$a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90º$; $\beta \neq 90º$
Ortorronbikoa	$a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma$
Tetragonala	$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma$
Erronboedrikoa	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90º \neq 120º$
Hexagonala	$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90º$; $\gamma = 120º$
Kubikoa	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90º$



10. irudia. Sistema kristalinoen geometria.

Atomoek, beren aldetik, plano kristalinoak eratuko dituzte solidoaren barnean. Familia bereko plano kristalinoak «d» definitzen den distantzia batek banatzen ditu (**11. irudia**). Planoen arteko espazio horiek X izpien magnitudearen ordena berekoak dira, eta, ondorioz, difraktatzeko gai izango dira.



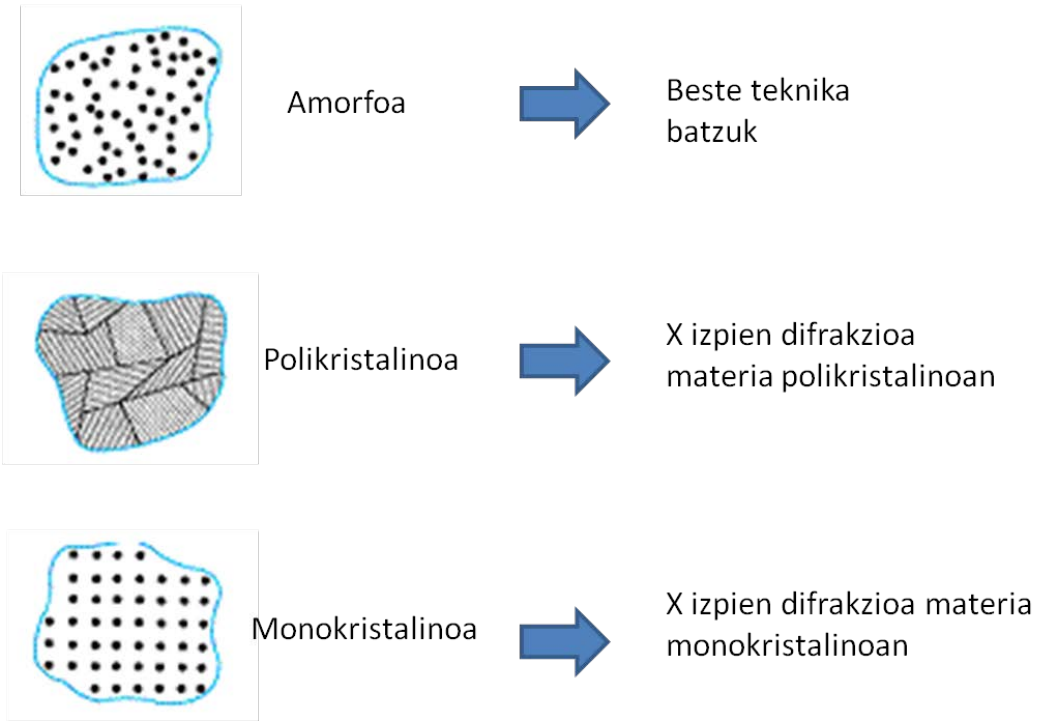
11. irudia. a) Plano kristalinoak eta haien arteko «d» distantzia eta b) interferentzia eraikitzailea eta suntsitzailea.

Aipatzekoa da, X izpi sorta difraktatu bat era dadin, beharrezkoa dela plano berdineko atomo bakoitzak difraktatzen duen erradiazioen artean interferentzia eraikitzailea pairatzea. Era horretan, interferentzia eraikitzailea izango da, atomo bakoitzak igortzen duen erradiazioaren arteko fase-diferentzia 2π-rekiko proportzionala denean. Baldintza hori **Bragg-en legearen** bidez azaltzen da, **2. ekuazioan** adierazten den bezala:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \qquad \textbf{(2. ekuazioa)}$$

(non *n* zenbaki oso bat, λ uhin-luzera, *d* planoen arteko distantzia eta θ izpi erasotzailearen eta dispertsio planoen arteko angelua baitira)

X izpien difrakzioaren erabilerari dagokionez, teknika hau batez ere monokristaletan eta polikristaletan erabiltzen da. Era horretan, monokristal bat sare kristalino jarraitua duen material bat da, eta polikristal bat, aldiz, kristal txikien agregatu bat. Bestalde, materia amorfoaren karakterizazioari dagokionez, X izpien difrakzioa ez da oso teknika erabilgarria izaten; izan ere, solido amorfoen egiturek ez dute ordena tarte luzean mantentzen, **12. irudian** ikus daitekeen bezala.



12. irudia. Materia amorfo, polikristalino eta monokristalinoaren errepresentazioa.

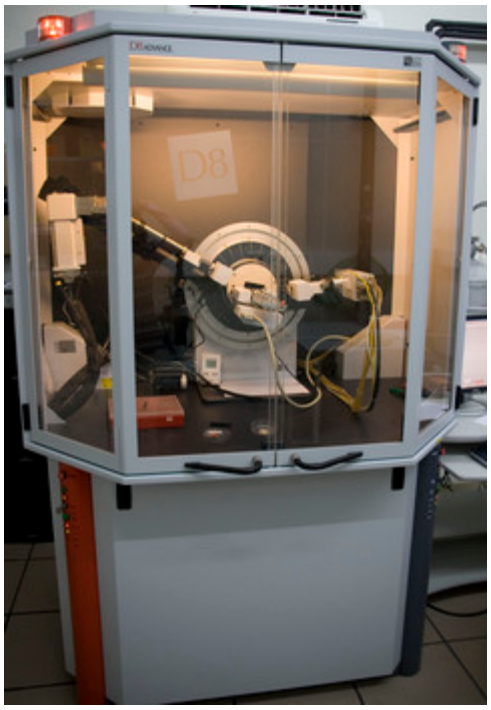
X izpien difrakzioa erabiltzen da monokristalean kristalen barneko egitura eta simetria ezagutzeko. Era horretan, gelaxka unitatea eratzen duten elementu bakoitzaren koordenatu atomikoak zehaztuko dira. Bere aldetik, X izpien difrakzioa materia polikristalinoan erabili izan da, urteetan zehar, gelaxka-parametroak determinatzeko zein fase kristalinoak identifikatzeko. Kasu horretan, kontuan hartu behar da materia kristalinoa ausaz ordenaturik ageri diren kristal txikien multzo batez eratua dagoela. Ondorioz, kristal txiki bakoitzak bere sarea edukiko du, eta Bragg-en legea jarraituz difraktatuko du.

2.2.4. Difraktometroa

X izpien difrakzioa gauzatzeko erabiltzen den instrumentuari *difraktometro* deritzo (**13. irudia**). Ohiko difraktometro baten osagaiak honako puntu hauetan laburbiltzen dira:

- X izpien sortzailea eta hodia.
- Izpi erasotzailearen optikari dagozkion elementuak (kolimatzailea, dibergentzia zirrikitua, etab.).
- Lagin euskarria eta osagarriak.

- Difraktaturiko izpiaren optikari dagozkion elementuak.
- Monokromatzailea.
- X izpien detektagailua.



13. irudia. Ohiko difraktometroa.

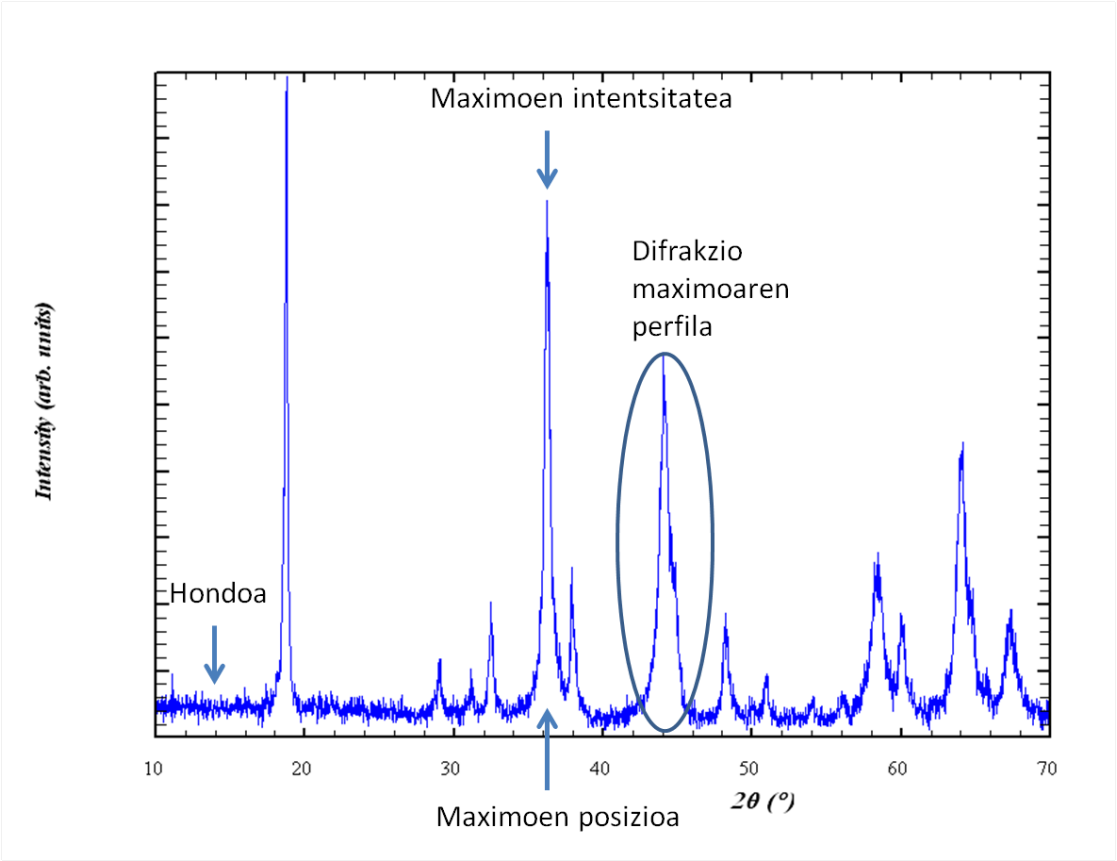
2.2.5. Difraktograma eta bertatik lor daitekeen informazioa

X izpien difrakzioa lagin kristalino batean gauzatzean lortzen dugun grafikoari *difraktograma* deritzo, non y ardatzean neurturiko seinaleen intentsitateak ageri baitira, eta x ardatzean 2θ angeluak (**14. irudia**). Difraktograma bat aztertzean, oso garrantzitsua da hondoa, maximoen intentsitatea, maximoen posizioa eta difrakzio maximoen perfila aztertzea. Era horretan, ikertzen ari garen laginaren informazio ugari lortzeko aukera izango dugu.

Hondoaren intentsitatea aztertzen dugunean, difraktometroak zein laginak izan dezaketen ekarpenari buruzko informazioa atera dezakegu. Instrumentuaren ekarpenari dagokionez, honako alderdi hauek ondoriozta daitezke: erabilitako erradiazio mota, laginaren inguruko dispertsioa, aireari egokitutako dispertsio-difusioa, edota detektagailuari dagokion zarata elektronikoa. Bere aldetik, laginari egokitutako

ekarpenen artean, Compton efektua, fluoreszentzia, kristalinitate baxua, eta abar aurki ditzakegu.

Bestalde, maximoen posiziotik, planoen arteko «d» distantzia eta gelaxka-parametroak lor daitezke (a, b, c). Aipatu beharra dago maximoen posizioa gelaxka-parametroen araberakoa dela soilik. Bere aldetik, difrakzio maximoen perfilari dagokionez, oro har, altuera erdiko zabalera (FWHM= *Full Width at Half Maximum*) izaten da parametro garrantzitsuena. Parametro hori instrumentuaren zein laginaren kontribuzioaren araberakoa da. Dena den, maximoen perfila funtzio matematiko ezberdinen bidez defini daiteke.



14. irudia. Difraktograma baten errepresentazio grafikoa.

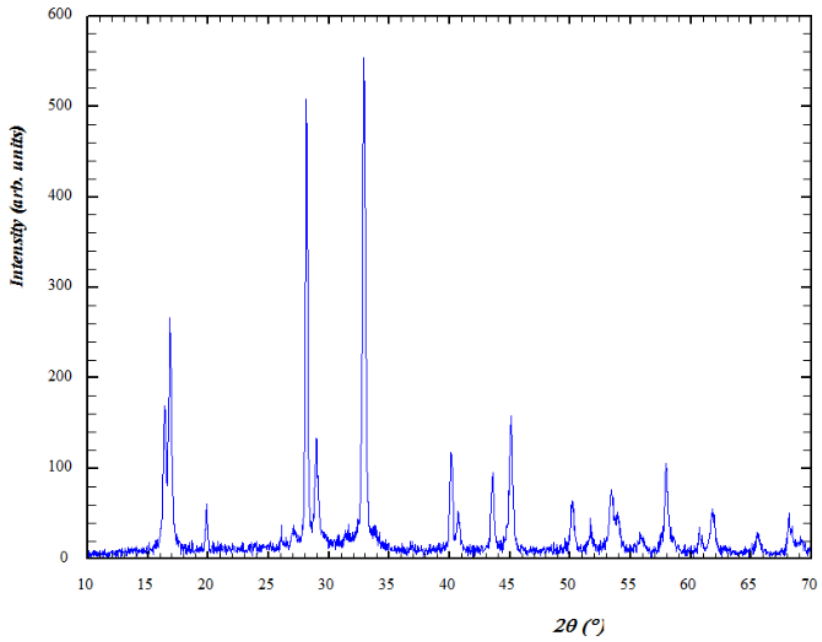
3. Atal praktikoa

Atal honen helburua izango da difraktograma baten azterketa ikuspuntu praktikotik nola egin daitekeen azaltzea. Laborategian lan egitean, ezagunak edo ezezagunak diren konposatuen sintesiak egin ondoren, jakin nahi dugu kimikariok

espero genituen konposatuak sortu diren ala ez. Laborategian gehien lortzen diren materialak polikristalinoak direnez, atal hau garatzeko lagin polikristalino baten difraktograma hartuko da adibide gisa. Oro har, honako puntu hauetan laburbil daiteke difraktograma batetik lor daitekeen informazioa:

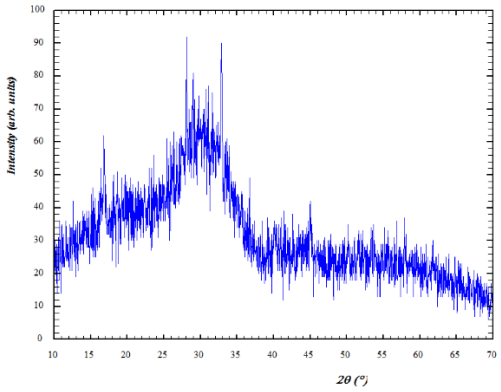
- Material kristalinoa den ala ez.
- Laginaren purutasuna, konposatu batez osatuta dagoen ala osagai gehiago dauden.
- Lagina eratzen duten osagai kristalinoen identifikazioa.
- Konposatu edo fase horien gelaxka-parametroak. Azken puntu hori oso garrantzitsua da materiala sakonago aztertzeko eta egituraren aldaketa txikiak detektatzeko, gelaxka-tamainaren aldaketa izan daitekeen bezala.

Hemendik aurrera, adibide moduan lagin baten difraktograma (L1) erabiliko dugu, aurretiaz aipatu den informazioa lortzeko asmoz. L1 laginari dagokionez, sintesi hidrotermalaren bidez prestatutako hauts polikristalinoa da. X izpien difrakzioa Philips X´Pert MPD difraktometroa erabiliz gauzatu da, laginak hauts egoeran daudelarik. Lan-baldintzak honako hauek izan dira: 5˚-tik 70˚-rako tartekatze angeluarra, posizioa 0,026˚-naka aldatuz, 59,67 segundoko bidean eta kobrezko anodoari dagokion uhin-luzeran, 1,5406 Å, hain zuzen ere. **15. irudi**an agertzen da lortutako difraktograma.



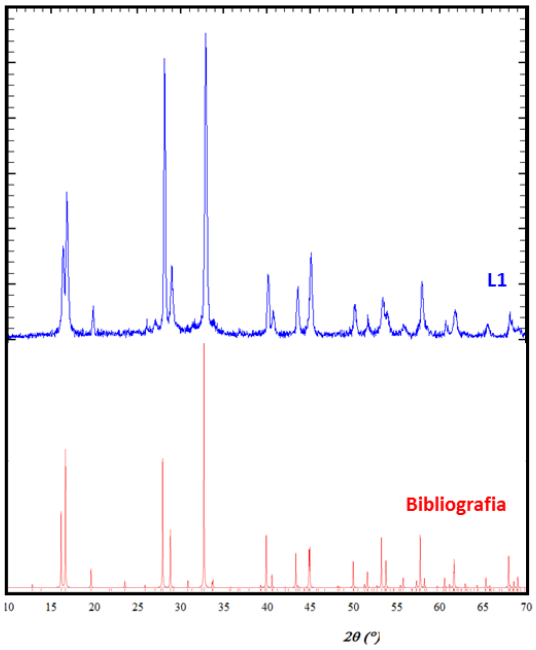
15. irudia. L1 laginari dagokion difraktograma esperimentala.

L1 laginaren difraktograma aztertzean, aipagarria da difrakzio maximoak agertzen direla, hau da, prestatutako materiala kristalinoa dela. Aurreko ataletan aipatu den bezala, solido amorfoen egiturek ez dute ordena tarte luzean zehar mantentzen, eta, horregatik, ez dute difrakzio maximorik erakusten. Ondorioz, forma gabeko hondoaren igoera nabarmentzen da, **16. irudi**an ikus daitekeen moduan.



16. irudia. Material amorfo baten difraktograma, difrakzio maximorik gabe.

Beraz, behin jakinda sintetizatutako materiala kristalinoa dela, gure laginean osagai kristalino bat baino gehiago dagoen ala ez aztertuko dugu. Horretarako, lorturiko difraktograma esperimentala bibliografian ezagunak diren konposatu edo faseen difraktogramekin alderatzen da. Kasu honetan, helburua $Na_3(VO)_2(PO_4)_2F$ konposatua prestatzea zenez, L1 difraktograma esperimentala bibliografian ageri den difraktograma batekin alderatuko dugu (Tsirlin, A.; Nath, R.; Abakumov, A.; Fukurawa, Y.; Johnston, D.; Hemmida, M.; Krug von Nidda, H.-A.; Loidl, A.; Geibel, C.; Rosner, H., Physical Review B 2011, 84, 014429/1-16). **17. irudi**an ikusten denez, laginaren difrakzio maximo guztiak bat datoz bibliografian agertzen direnekin. Horrek esan nahi du prestatutako lagina fase kristalino bakarraz osatuta dagoela, $Na_3(VO)_2(PO_4)_2F$, hain zuzen ere.



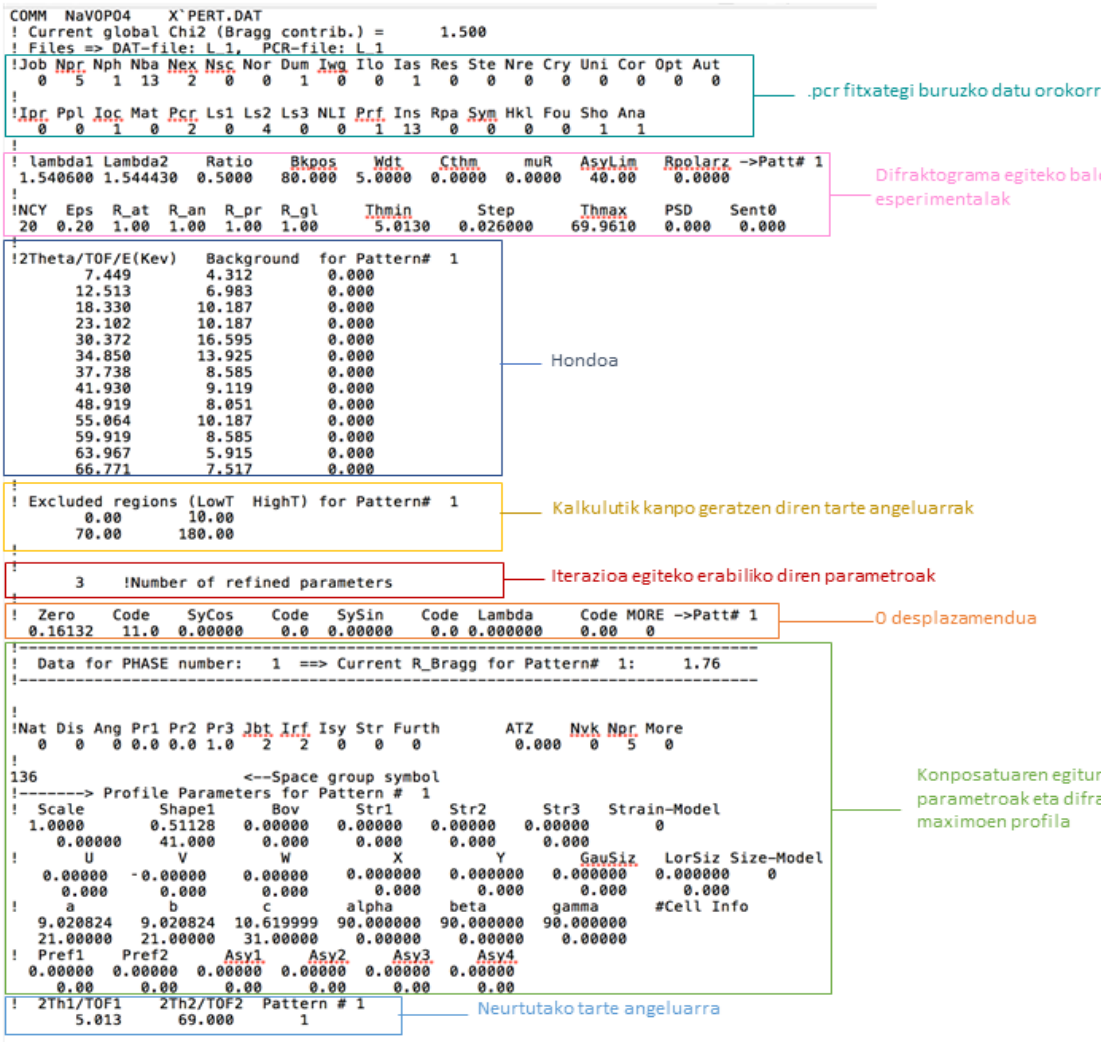
17. irudia. L1 eta bibliografian ageri den difraktograma baten arteko alderaketa**.**

Behin lagina fase edo konposatu bakarraz eratua dagoela egiaztatzen dugunean, lortutako materialari dagozkion gelaxka-parametroak kalkula daitezke *Winplotr* (*Fullprof Suite)* programako *patternmatching* funtzioa erabiliz. Era horretan, konposatua ezaguna den kasuetan, bibliografian agertzen diren talde espaziala eta gelaxka-parametroak erabiliz, iterazio-kalkuluak egin daitezke neurtutako materialaren gelaxka-parametro esperimentalak ezagutzeko. Horrela, *patternmatching* funtzioak, guk emandako hasierako parametroetatik abiatuta (talde espazial eta gelaxka-parametro bibliografikoak), difraktograma teoriko bat kalkulatzen du. Aipatzekoa da difraktograma teorikoaren eta esperimentalaren arteko desberdintasunak minimizatzen saiatuko dela programa, hainbat parametroren segidako iterazioak eginez (batez ere, gelaxka-parametroak).

3.1. Patternmatching*aren oinarriak*

Patternmatching bat gauzatzeko eta hari dagozkion kalkuluak egiteko, oro har, *.pcr* luzapena daukan sarrera-fitxategi bat behar izaten da. Fitxategi horren egitura eta atal nagusiak **18. irudi**an agertzen dira. Ikus daitekeen moduan, kalkuluak egiteko beharrezko informazioa deskribatzeko kode asko erabiltzen dira (letraz adierazita), eta bakoitza zenbaki bati lotuta dago, oro har bere azpian dagoenari. Zenbaki hori lotuta

egongo da bere gainean edo alboan dagoen kodeari. Kasu batzuetan, zenbaki horrek aukera bat edo funtzio matematiko bat deskribatuko du, eta, beste kasu batzuetan, kalkuluetan sartuko diren kode baten balioa izango da. Era horretan, alde batetik letraz osatutako lerroak daude («!» ikurraz markatuta), eta beste alde batetik zenbakizko lerroak.



18. irudia. *pcr* fitxategi baten egitura.

1. Ondorengo puntuetan, **18. irudi**an ageri den *pcr* fitxategian aurki daitekeen informazio nagusia laburbiltzen da. Aipagarria da informazio hori desberdina izango dela neurketa bakoitzerako, eta, beraz, esperimentu batetik bestera fitxategiko balioak aldatu beharko ditugula; *.pcr* eta difraktograma fitxategiei buruzko datu orokorrak (turkesa koloreko karratua). Hemen agertzen den informazioa hau izaten da: zein datu mota diren difraktograma esperimentalean

agertzen direnak (X izpien difrakziokoak, neutroien difrakziokoak…), zein den datu esperimentaleko fitxategiko luzapena (X izpien datuak gordetzeko formatu ugari daude difraktometroen eta neurketaren araberakoak: .UDF, :XRDML…), etab.

2. Difraktograma esperimentaleko lan-baldintza nagusiak: neurtutako tarte angeluarra, difraktometroak erabiltzen duen erradiazioaren uhin-luzera, etab. (arrosa koloreko karratua).

3. Hondoa osatzen duten puntuak. Difrakzio maximoak hondotik desberdintzeko, hondoa osatzen duten puntu esperimentalen zerrenda bat sartu beharko da *.pcr* fitxategian (more koloreko laukia).

4. Neurketatik kanpo geratzen diren tarte angeluarrak (hori koloreko laukia).

5. Iterazioak egiteko erabiltzen den parametro kopurua (gorri koloreko laukia).

6. «0 desplazamendua». Kode honek laginak euskarritik duen desbiderapenari egiten dio erreferentzia (laranja koloreko laukia).

7. Konposatuaren egitura parametroak (**a, b, c, alpha, beta** eta **gamma**) eta difrakzio maximoen perfila (**Shape**) (berde koloreko laukia).

Honako lerro hauetan 1-7 puntuetan sakonduko da, eta atal bakoitzean agertzen diren parametrorik interesgarrienak azalduko dira banan-banan.

<u>PCR fitxategiko datu orokorrak</u>

19.a irudian, *pcr* fitxategiko datu orokorrei dagozkien parametro nagusiak daude markatuta lauki urdinen bidez. Ikusten denez, hor agertzen diren parametro guztiak (Job, Npr, Nph, Nba, Nex, Pcr, Ins) hiru letraz izendatuta daude, eta haien behean zenbakiak agertzen dira. Parametro eta zenbaki bakoitzaren azalpenak honako puntu hauetan zehazten dira:

- **Job** (*Jobtype*). *Winplotr* programa mota askotako datuak tratatzeko erabil daitekeenez, kode baten bidez zehaztu behar da zein datu motarekin ari garen lanean (**0:** X izpiak; **1:** neutroiak…).

- **Npr** (*Normalized peak shape function*). Difrakzio maximoak irudikatzeko erabiliko den funtzio matematikoa. Orokorrean erabiltzen dena **5** kodearekin izendatzen da (*pseudo-Voight* funtzioa). Funtzio hori Lorentz-en eta Gauss-en kurben konbinazio lineala da. Bi kurba horien ekarpena **Shape** kodearen bidez kontrola daiteke (geroago azalduko da).

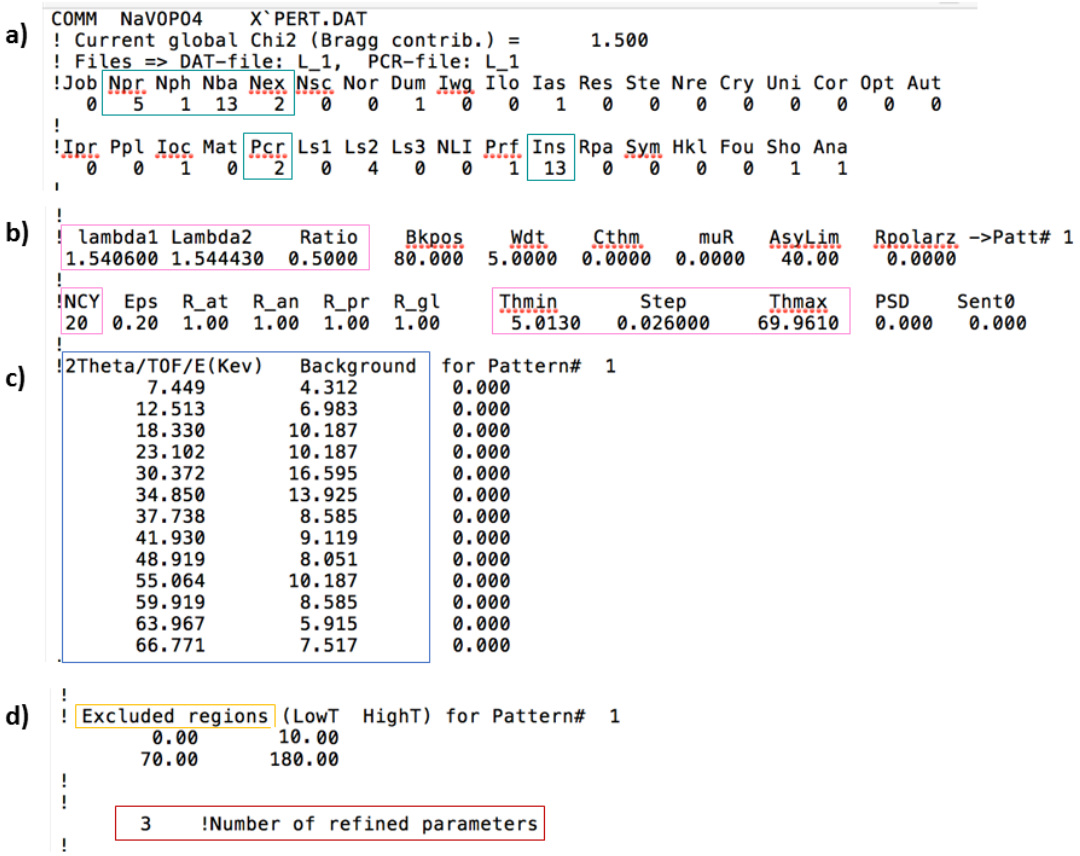
- **Nph** (*Number of phases*). Fase kristalino kopurua. L1 adibidean, fase kristalino bakarra dugunez, Nph-K 1-eko balioa izango du.

- **Nba** (*Number of background points*). Hondoa definitzen duten puntu esperimental kopurua. 19a irudian ageri den bezala, kasu honetan, 13 puntu erabili dira hondoa definitzeko.

- **Nex** (*Excluded regions*). 0-180º-ko tarte angeluarraren barnean, kalkuluetatik kanpo geratzen diren tarteak adierazten ditu. Oro har, difraktogramak 10º-tik 70º-ra neurtzen direnez, bi tarte angeluar geratuko dira baztertuta: 0-10º-koa eta 70-180º-koa. Beraz, Nex 2 izango da.

- **Pcr.** 2 zenbaki-kodea erabiltzen da orokorrean. Era honetan, kalkuluak egitean, aurreko pausoa ez da ezabatuko. Ondorioz, kalkulu bakoitzean programak ez du *.pcr* fitxategia berridazten, baizik eta fitxategi berri bat eratzen du, *.new*, kalkulatutako azken balioekin. Lan egiteko era horren abantaila nagusia da aurreko pausora itzul gaitezkeela, zentzurik gabeko emaitzak baztertzea ahalbidetuz.

- **Ins** (*Instrument*). Datu esperimentalen formatua, difraktograma esperimentalaren fitxategiko luzapenari lotuta, hain zuzen ere. Gure kasuan, difraktograma esperimentalak *.UDF* luzapena duenez, **13** zenbakia da horrekin lotuta dagoen kodea.



19. irudia. *Pcr* fitxategiko a) datu orokorrei, b) lan-baldintzei, c) kalkulutik kanpo agertzen diren tarteei, eta d) iterazioa egiteko erabiltzen diren aldagaiei buruzko parametro nagusiak.

<u>Lan-baldintzak</u>

Bestalde, **19.b** irudian difrakzio-diagrama bat egiteko erabili diren lan-baldintzak zehazten dira (arrosa koloreko laukia):

- **lamda1, lambda2 eta ratio.** Difraktometroak ekoizten dituen X izpien uhin-luzerak eta haien arteko erlazioa, hurrenez hurren. Ekipoaren konfigurazioaren arabera, uhin-luzera bat edo bi erabil daitezke, eta, ondorioz, haien arteko erlazioa alda daiteke. Gure kasuan, bi uhin-luzera agertzen dira ($k\alpha_1$ eta $k\alpha_2$), eta, bien ekarpena berdina denez, **ratio**k 0,5eko balioa du.

- **Thmin, Thmax eta Step.** 2θ-ren balio minimoa, maximoa (tarte angeluar esperimentala) eta segidan dauden puntu esperimentalen arteko distantzia, hurrenez hurren.

Hondoa

Behin informazio orokorrari eta baldintza esperimentalei dagozkien kodeak sartu ditugularik, hondoa osatzen duten puntuak sartu behar ditugu (**19c irudia,** more koloreko laukia). Hondoa osatzen duten puntuak programak berak aukera ditzake automatikoki, edo guk aukera ditzakegu eskuz. Aukeratzen ditugun puntuen arabera, hainbat lerro agertuko zaizkigu *pcr* fitxategian. Kasu honetan, daukagun adibidean, **Nba** (*number of background points*) 13 denez, 13 lerro agertuko dira atal honetan.

Neurketatik kanpo geratzen diren tarteak

19.d irudian, kalkuluetatik kanpo geratuko diren tarte angeluarrak agertzen dira. Gure kasuan, lehen atalean **Nex** kodean 2 jarri dugunez, bi izango dira baztertutako tarte angeluarrak: 0º eta 10º artekoa, eta 70º eta 180º artekoa.

Iterazioak egiteko erabiltzen den parametro kopurua

19d irudiko gorri koloreko karratuan ***X number of refined parameters*** agertzen da. Lerro horretan, ***X*** zenbakia erabiliz, iterazio-kalkuluetan sartuko diren parametroen kopurua zehazten da. Lehen aipatu denez, programak iterazioziklo ak egingo ditu guk sartutako parametroen balioak aldatuz, eratutako difraktograma teorikoaren eta esperimentalaren arteko desberdintasunak ahalik eta txikienak izan daitezen. Alde horretatik, kalitate oneko difraktograma teorikoa lortzeko, programak banaka kalkulatzen ditu ziklatu nahi ditugun parametroak. Horrek esan nahi du X-ren balioa aldatuz joan beharko garela (X= 1, 2, 3…..n, non n=iterazioak egiteko kontuan hartu nahi ditugun parametro kopuru garaia), eta, aldatzen dugun bakoitzean, programak kalkulu-ziklo bat egingo du.

«0 desplazamendua» eta konposatuaren egitura-parametroak

Konposatuaren egitura-parametroei dagokienez, **20. irudi**ak erakusten du parametro horiek *.pcr* fitxategiko zein lekutan ageri diren.

a)

```
!  Zero     Code    SyCos     Code   SySin    Code  Lambda     Code MORE ->Patt# 1
 0.16132   11.0  0.00000      0.0 0.00000     0.0 0.000000     0.00   0
```

b)

```
!-------------------------------------------------------------------------------
!  Data for PHASE number:   1  ==> Current R_Bragg for Pattern#  1:     1.76
!-------------------------------------------------------------------------------

!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth       ATZ    Nvk Npr More
   0   0   0 0.0 0.0 1.0   2   2   0   0   0         0.000   0   5   0
!
136                      <--Space group symbol
!-------> Profile Parameters for Pattern #  1
!  Scale        Shape1      Bov       Str1      Str2      Str3   Strain-Model
  1.0000       0.51128   0.00000   0.00000   0.00000   0.00000       0
     0.00000    41.000     0.000     0.000     0.000     0.000
!       U          V         W         X         Y        GauSiz   LorSiz Size-Model
    0.00000    0.00000   0.00000   0.000000  0.000000  0.000000  0.000000    0
      0.000      0.000     0.000       0.000     0.000     0.000     0.000
!      a          b         c        alpha      beta      gamma     #Cell Info
   9.020824   9.020824  10.619999  90.000000 90.000000 90.000000
   21.00000   21.00000  31.00000    0.00000   0.00000   0.00000
!  Pref1    Pref2     Asy1      Asy2      Asy3      Asy4
  0.00000  0.00000  0.00000   0.00000   0.00000   0.00000
     0.00     0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
```

20. irudia. a) 0 desplazamendua; b) fase kristalinoaren egitura-parametroak.

20.a irudian lauki laranjan agertzen den informazioari *0 desplazamendu* deritzo. 0 desplazamenduak laginak euskarritik duen desbiderapenari egiten dio erreferentzia, eta *.pcr* fitxategian **Zero** edo **SyCos** kodeen bidez agertzen da errepresentatua. 0 desplazamenduak difraktograma osoa ezkerraldera edo eskuinaldera mugitzea eragin dezake, eta, efektu hori zuzentzeko, aldatu egiten dira **Zero** edo **SyCos** parametroen balioak. L1 kasuaren adibidean **Zero** erabili denez, **SyCos**-en balioa 0 izango da. Horrez gain, **20.a irudi**an ikusten denez, **Zero** eta **SyCos** parametroen alboan ***Code*** agertzen da. Kasu horretan, **Zero**ren behean agertzen den zenbakia da parametro horren balioa (0.16132), eta **Code**ren behean agertzen den zenbakiak (**11.00000**) adierazten du **Zero**ren balioa iterazioen bidez kalkulatuko den ala ez. Hau da «**1**1.00000» itxurako kodeen esangura: bigarren zenbakiak (urdinez markatuta dagoen 1) esan nahi du kode horrekin markatuta dagoen parametroa kontuan hartuko dela iterazio-kalkuluak egiteko, eta bere balioa aldatu egingo dela. Lehenengo zenbakiak (gorriz markatuta dagoen **1**), iterazio-kalkuluak egiteko ordena adierazten du; kasu honetan, ziklatuko den lehenengo parametroa izango dela.

Azkenik, **20.b irudi**an, karratu berdeen bidez adierazita, konposatu kristalinoaren egitura-parametroak eta difraktograma teorikoa kalkulatzeko erabilgarriak izango diren beste parametro batzuk agertzen dira:

- **Jbt.** Datu esperimentalen gainean egingo den kalkulu mota adierazten du. Gure kasuan, «2» kodeak *Patternmatching* (*Profile Matching mode with constant scale factor*) aukera adierazten du.

- **Irf.** Kode honek difraktatzen duten planoen zerrenda non aurkitzen den adierazten du, hau da, zein angelutan agertuko diren difrakzio maximoak eta zein planorekin erlazionatuta egongo diren. Bi aukera daude kode honetan:

    - **=0** → difraktatzen duten planoen *hkl* zerrenda automatikoki kalkulatuko da talde espaziala erabiliz.

    - **=2** → difraktatzen duten planoen *hkl* zerrenda *.hkl* luzapeneko fitxategi batetik irakurriko da.

- **Space Group Symbol.** Lerro honetan, fasearen talde espazialaren sinboloa edo dagokion zenbakia jartzen dira. Gure kasuan, talde espazialari dagokion zenbakia 136 izango da (nazioarteko kristalografia-tauletan agertzen dena).

- **a, b, c, alpha, beta, gamma.** Fasearen gelaxka-parametroak adierazten dituzte. Oro har, hasiera batean bibliografian agertzen diren parametroak erabiltzen dira, eta iterazioen bidez prestaturiko laginenak, hau da, esperimentalak, kalkulatzen dira.

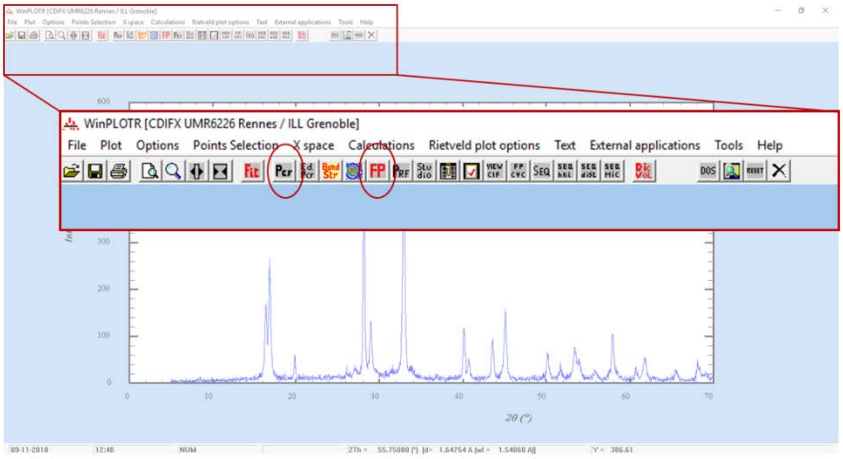
- **Shape.** Difrakzio maximoen formarekin lotuta dago. *Pseudo-Voight* funtzioa maximoak irudikatzeko erabiltzen denean (**Npr=5**) **Shape** kalkulatu behar da, eta

bere balioa 0-1 tartekoa izango da. *Pseudo-Voight* funtzioa Lorentz-en eta Gauss-en kurbaren konbinazio lineala denez, **Shape** parametroaren bidez modulatzen da Lorentz-en eta Gauss-en kontribuzioa.

Azken atal honetan, aurreko puntuetan eman diren azalpenez gain, **20.b irudi**an ikus daitekeen bezala, **a, b, c** eta **Shape** parametroen behean **2**1.00000, **3**1.00000 eta **4**1.00000 kodeak agertzen dira. **Zero** kasuan, lehen aipatu denez, urdinez markatutako zenbakiak adierazten du iterazio-kalkuluetan kontuan hartuko dela parametro hori. Gorriz markatuta dagoen zenbakiak, aldiz, iterazioak egiteko ordena markatzen du. Aipagarria da, gure kasuan, egitura tetragonal bat erabiltzen ari garenez, **a** eta **b** gelaxka-parametroen balioa berdina izan behar dela. Horregatik, bi parametro horien balioa berdin mantentzeko, **2**1.00000 kode bera erabiltzen da.

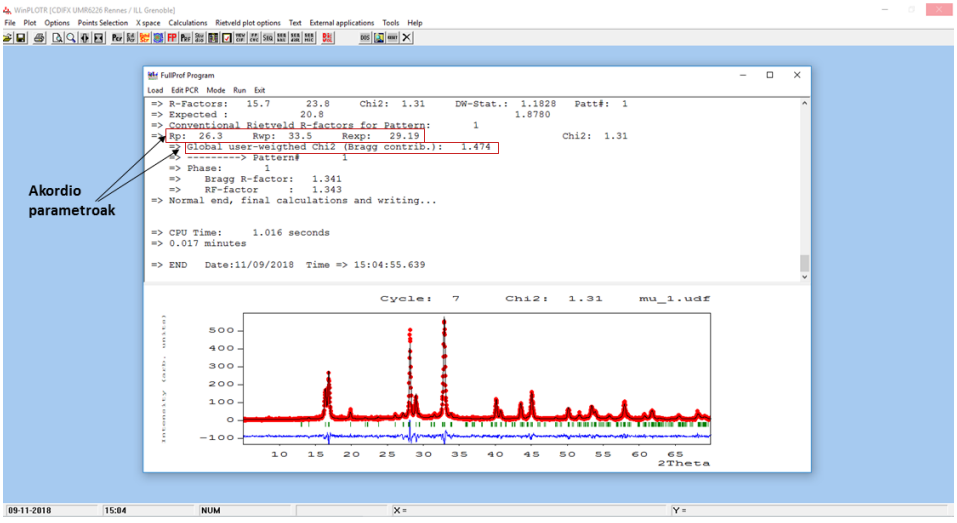
*3. 2. Pattermatching*aren lanketa

Beraz, orain arteko informazio guztia *.pcr* fitxategian sartuta, *Fullprof* programaren bidez, gure laginari egokitutako datu esperimentalak kalkulatu ahal izango ditugu; esate baterako, laginaren gelaxka-parametroak. **21. irudi**an *Winplotr* programaren leiho nagusia ikusten da. *Patternmatching*a egiten hasteko, FP botoia sakatu behar da behin *.pcr* fitxategia prest izanda.

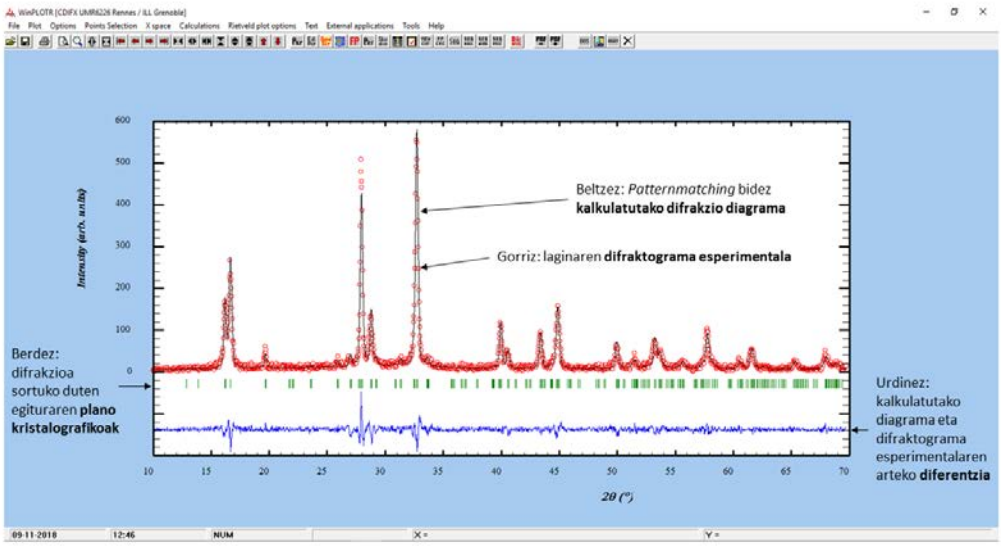


21. irudia. *Winplotr* programaren leiho nagusia, non Pcr eta FP botoiak gorriz markatuta agertzen baitira. Pcr botoia *.pcr* fitxategiak irekitzeko erabiltzen da, eta FP botoia, aldiz, *Fullprof* funtzioa aktibatzeko.

Horrela, iterazio-kalkuluetan sartuko diren parametroen kopurua handituz (0tik hasita: 11.0000, 21.0000.....41.0000, gorriz markatuta agertzen direnak), parametro esperimental bakoitzaren balioa aldatuz joango da kalkulatutako difraktogramaren eta diagrama esperimentalaren arteko diferentzia ahalik eta txikiena izateko. Iterazio-kalkuluetako parametro kopurua handitzen joateko, *.pcr* botoia erabiliko da. Era horretan, *pcr* fitxategia agertuko da, eta, horrela, ***X number of refined parameters*** aldatu ahal izango dugu (0, 1, 2, 3, 4...). Horrela, iterazio bakoitzaren ostean emaitza batzuk lortzen dira, **22. irudi**an ikus daitekeen bezala:



a)



b)

22. irudia. *Patternmatching*a egitean lortzen diren emaitzak; markatuta daude a) kalkuluen akordio-parametroak (gauzaturiko kalkuluen egokitasuna adierazten dute), R_p, R_{wp}, R_{exp} eta χ^2 (gorri koloreko karratuen barnean); eta b) doikuntzaren

irudikapena, difraktograma esperimentala, kalkulatutakoa, haien arteko diferentzia eta difrakzioa pairatuko duten plano kristalografikoak.

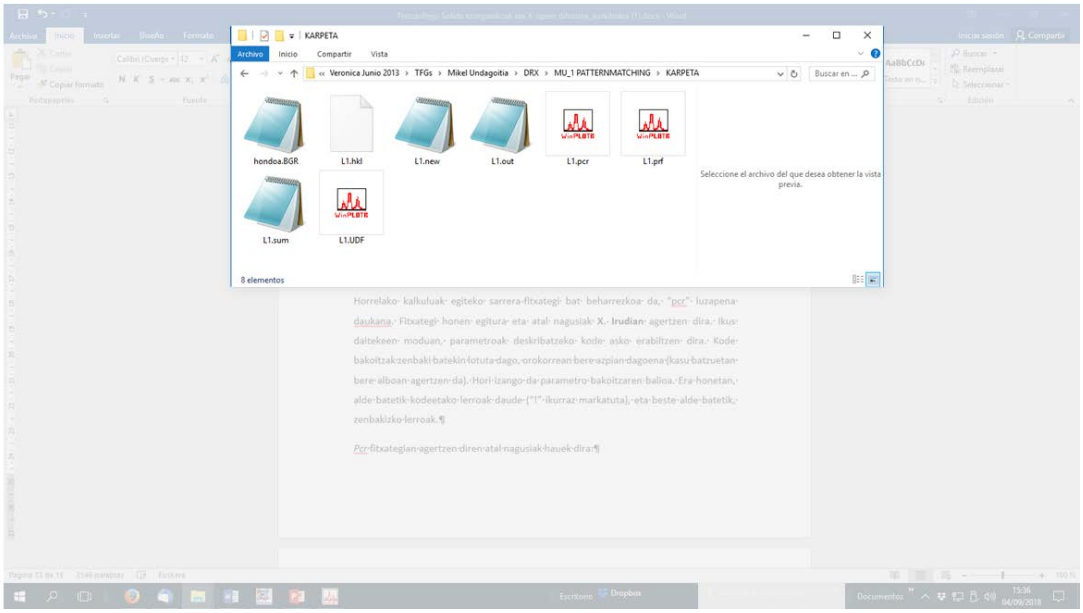
Fullprof programak egindako doikuntzaren kalitatea ebaluatzeko bi modu daude: alde batetik, akordio-parametroen bidez (**22.a irudia**), eta, beste alde batetik, grafikoki (**22.b irudia**).

Akordio-faktoreei dagokienez, kalkuluen egokitasuna ebaluatzeko R_p, R_{wp}, R_{exp} eta χ^2 parametroak erabiltzen dira. R_p parametroak (R *profile*) difraktograma esperimentalaren eta kalkulatutakoaren arteko hondar-diferentzia adierazten du. R_{wp} parametroak (*weighted* R *profile*), aldiz, R_p-k azaltzen duen diferentzia orekatzen du, difrakzio maximo bakoitzaren intentsitatea kontuan edukiz. Doikuntza on bat lortzeko, R_{wp} parametroaren balioa 10ekoa baino txikiagoa izan behar da. Bere aldetik, R_{exp} parametroak (R *expected*) datu esperimentalen ebaluaketa estatistikoari egiten dio erreferentzia. Kasu horretan, aipatu beharra dago, zenbat eta txikiagoa izan R_{exp} parametroaren balioa, orduan eta hobea izango dela datuen kalitatea. Era berean, doikuntzaren kalitate orokorra kuantifikatzeko era egoki bat da $\frac{Rwp^2}{Rexp^2}$ formula erabiltzea, non emaitza onak lortu ditugula esateko, zatidura honen balioak 4 baino txikiagoa izan behar baitu.

Bestalde, doikuntzaren irudikapenak informazio baliagarria ematen du era azkar eta zuzen batean. **22.b irudi**an ikus daitekeen moduan, begi-bistaz ondoriozta dezakegu difraktograma esperimentala eta kalkulatutakoa bat datozen, eta haien arteko diferentzia (marra urdinez adierazita) eta egituraren difrakzio maximoak non agertu behar diren, emandako talde espazialaren eta gelaxka-parametroen arabera (lerro berdeen bidez adieraziak).

3.3. Pattermatching *gauzatu ondoren sorturiko fitxategiak*

Fullprof programaren *patternmatching* funtzioa erabili ondoren, fitxategi batzuk sortuko dira jatorrizko karpetan, *.new*, *.hkl*, *.sum* eta *.out* luzapena dutenak, besteak beste, **23. irudi**an ikusten den bezala.



23. irudia. *Winplotr* programaren *patternmatching* funtzioa erabili ostean sortzen diren fitxategiak.

Era honetan, *.sum* eta *.out* fitxategiek gelaxka-parametroei eta akordio-faktoreei buruzko informazioa izango dute. *Out* fitxategian, egindako iterazio guztien emaitzak agertzen dira, zikloz ziklo. *Sum* fitxategian, aldiz, lortutako emaitzak laburbiltzen dira. Akordio-parametroak bi fitxategitan agertuko dira, baina kalkulatutako gelaxka-parametroen balioak ezagutzeko bi fitxategietako informazioa bildu behar da. **24. irudi**an ikus daiteke informazio hori.

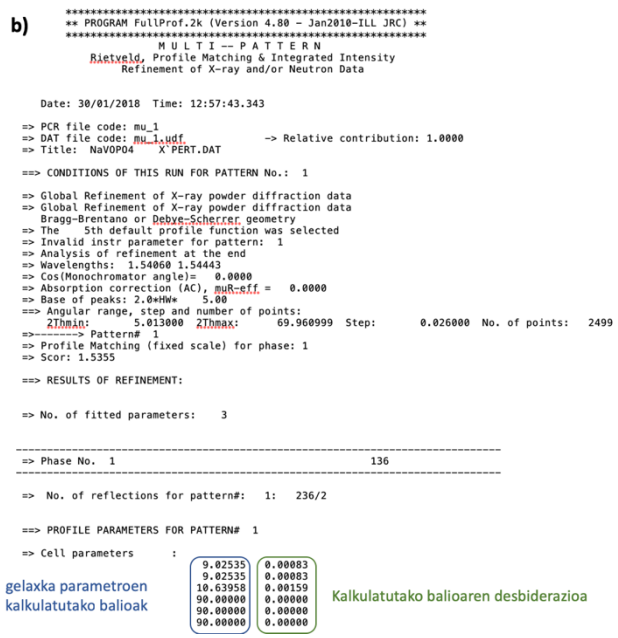
```
a)  ------------------------------------------------------------
    SYMBOLIC NAMES AND INITIAL VALUES OF PARAMETERS TO BE VARIED:
    ------------------------------------------------------------

     ->  Parameter number    1   -> Symbolic Name:           Zero_pat1    0.16132000
     ->  Parameter number    2   -> Symbolic Name:      Cell_A_ph1_pat1     9.0208244
     ->  Parameter number    3   -> Symbolic Name:      Cell_C_ph1_pat1     10.619999

=> No optimization for routine tasks

 Standard deviations have to be multiplied by: 1.5355
  (correlated residuals) See references:
 -J.F.Berar & P.Lelann, J. Appl. Cryst. 24, 1-5 (1991)
 -J.F.Berar, Acc. in Pow. Diff. II,NIST Sp.Pub. 846, 63(1992)

++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++
```



24. irudia. Kalkulatutako gelaxka-parametroak lortzeko beharrezkoa den informazioa a) *.out* eta b) *.sum* fitxategietan dago.

Kalkulatutako gelaxka-parametroak *.sum* fitxategian agertzen dira (**24.b irudia**, lauki urdinean), balio bakoitzaren desbideratzearekin batera (**24.b irudia**, lauki berdean). Baina desbideratzeak zuzendu egin behar dira *.out* fitxategian agertzen den koefiziente bat erabiliz (**24.a irudia**, lauki laranja). Hau guztia kontuan izanda, **2. taula**n agertzen dira aurkeztu den kasu praktikoan lortutako gelaxka-parametroen balioak.

2. taula. Kalkulatutako gelaxka-parametroak lantzeko prozesua.

	Gelaxka-parametroak	**Desbideratzea**	**Zuzendutako desbideratzea (x 1.5355)**	**Kalkulatutako gelaxka-parametroak**	
a=b	9.02535 Å	0.00083	0.0013	9.025(1) Å	**a=b**
c	10.63958 Å	0.00159	0.0024	10.64(2) Å	**c**
α=β=γ	90.000º	-	-	90.000º	**α=β=γ**