

Primjena Rietveldove metode utočnjavanja u određivanju kristalne strukture

Štefanović, Elza

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:960228>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-22**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Elza Štefanović

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Elza Štefanović

**PRIMJENA RIETVELDOVE METODE UTOČNJAVANJA U ODREĐIVANJU
KRISTALNE STRUKTURE**

ZAVRŠNI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Hrvoje Ivanković

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Hrvoje Ivanković

doc. dr. sc. Anamarija Rogina

prof. dr. sc. Marica Ivanković

Zagreb, rujan 2019.

Zahvaljujem mentoru prof.dr.sc. Hrvoju Ivankoviću na prihvaćenom mentorstvu.

Također zahvaljujem asistentu Leonardu Baueru na savjetima i pomoći pri izradi ovog rada.

Zahvaljujem se i svojoj obitelji i prijateljima na ukazanoj podršci tijekom mog studiranja.

SAŽETAK

U ovom radu opisane su teorijske osnove rendgenske difrakcijske analize, objašnjena je Rietveldova metoda te postupak utočnjavanja kristalnih struktura primjenom Rietveldove metode. Rietveldova metoda koristi cijelu difrakcijsku sliku pri analizi kristalnih uzoraka, za razliku od klasičnih metoda, koje promatraju samo difrakcijski maksimum kao eksperimentalni podatak. Postupak utočnjavanja proveden je na primjeru kristalne strukture hidroksiapatita (HAp) u programu TOPAS v.5.0 (Bruker). Struktura hidroksiapatita utočnjena je Rietveldovom metodom i dalje je korištena kao početna struktura za utočnjavanje uzoraka Mg-HAp. Utočnjavani su parametri jedinične rešetke, veličina kristalita, pozadina, parametri funkcije profila. Različiti udjeli magnezija (1, 2,5, 5 i 10 %) dodani su u uzorak hidroksiapatita kako bi se ispitaio utjecaj magnezija na kristalnu strukturu hidroksiapatita. Dobiveni rezultati pokazuju da sa povećanjem sadržaja magnezija dolazi do smanjenja parametara i volumena jedinične ćelije hidroksiapatita. Kao razlog se može navesti zamjena većeg ionskog radijusa Ca^{2+} -iona sa manjim ionskim radijusom Mg^{2+} -iona.

Ključne riječi: rendgenska difrakcijska analiza, Rietveldova metoda utočnjavanja, kristalna struktura, hidroksiapatit (HAp)

ABSTRACT

This paper describes the theoretical basics of X-ray diffraction analysis, explains the Rietveld method and crystal structure refinement using Rietveld method. Rietveld method uses the whole diffraction pattern when analyzing crystal samples, unlike the classical methods, which consider only the diffraction peak as a experimental data. The refinement process was carried out on the example of the crystal structure of hydroxyapatite (HAp) in TOPAS v.5.0. (Bruker). The hydroxyapatite structure was refined with Rietveld refinement and used as initial structure for refinement Mg-HAp samples. The unit lattice parameters, crystallite size, background, profile function parameters were specified. Different contents of magnesium (1, 2,5, 5 i 10 %) were added to the hydroxyapatite sample to examine the effect of magnesium on the structure of hydroxyapatite. The obtained results show that with increase of magnesium content there is a decrease in the parameters and volume of the unit cell of hydroxyapatite. Reason for this is the replacement of a larger ionic radius of Ca^{2+} -ions with a smaller ionic radius of Mg^{2+} -ions.

Key words: X-ray diffraction analysis, Rietveld refinement method, crystal structure, hydroxyapatite (HAp)

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Rendgensko zračenje.....	2
2.2. Kristalne strukture.....	4
2.3. Difrakcija - Braggov zakon	5
2.4. Rendgenska difrakcijska slika	8
2.5. Rietveldova metoda.....	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO	13
4. REZULTATI I RASPRAVA	15
5. ZAKLJUČAK	20
6. LITERATURA	21

1. UVOD

Rendgenska difrakcija praha metoda je kojom se mogu dobiti kvalitativni i kvantitativni podatci o kristalnom materijalu koji se analizira, također može se odrediti njegova kristalna struktura, parametri jedinične ćelije te veličina kristalita. Metoda je brza i jednostavna i može se primjeniti za širok raspon materijala. No, kao nedostaci navode se problemi preklapanja difrakcijskih maksimuma, nemogućnost preciznog određivanja njihova položaja i detekcije amorfne faze te prisutnost usmjerene orijentacije kristalita.

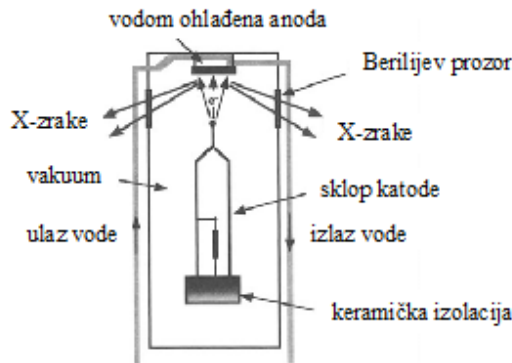
Rietveldova metoda može umanjiti ili eliminirati većinu tih problema. Također, omogućuje uspješno utočnjavanje velikog broja kristalnih struktura. U ovoj metodi promatra se svaka podatkovna točka što znači da se pri analizi koristi cijela difrakcijska slika. Utočnjavanje se provodi dokle god se izračunati difrakcijski profil (temeljen na strukturnom modelu) najbolje ne podudara s promatranom (eksperimentalnom) difrakcijskom slikom. Rietveldovom metodom moguće je provesti analizu uzoraka koji sadrže amorfne komponente, upotrebom unutarnjeg standarda. Rietveldova metoda utočnjavanja daje precizne i točne parametre jedinične rešetke, no zahtijeva poznavanje približne kristalne strukture svake faze prisutne u smjesi. Prisutnost usmjerene orijentacije kristalita može utjecati na točnost intenziteta difrakcijskih maksimuma rezultirajući lošom ili netočno utočnjenom strukturom. [1,2]

Cilj rada je opisati postupak Rietveldove metode utočnjavanja. Utočnjavani su prethodno pripremljeni uzorci čistog hidroksiapatita i uzorci hidroksiapatita dopiranog različitim udjelima magnezija. S obzirom da hidroksiapatit u svoju strukturu može primiti samo određenu količinu magnezija očekivano je da će dodatak magnezija utjecati na strukturu hidroksiapatita. Zamjenom većih kalcijevih iona s manjim magnezijevim ionima dolazi do naprezanja rešetke hidroksiapatita, a posljedica toga je smanjenje parametara i volumena jedinične rešetke hidroksiapatita.

2. OPĆI DIO

2.1. Rendgensko zračenje

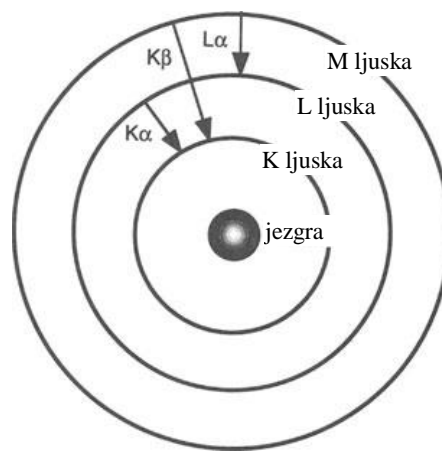
Rendgensko zračenje vrsta je elektromagnetskog zračenja visokih energija i malih valnih duljina. Raspon energije rendgenskog zračenja kreće se od 200 eV do 1 MeV, a raspon valne duljine od 0,1 Å do 100 Å, što znači da se u elektromagnetskom spektru nalazi između γ -zraka i ultraljubičastog zračenja. Difrakcija rendgenskog zračenja može se opisati kao interakcija između rendgenskih zraka i elektronskog omotača atoma jer dolazi do prijenosa energije iz rendgenskih zraka u atom te taj atom zrači rendgensko zračenje iste valne duljine. Rendgensko zračenje nastaje u rendgenskoj cijevi koja se sastoji od dviju metalnih elektroda (anode i katode) zatvorenih u vakuumskoj komori. Elektroni napuštaju užarenu katodu na kojoj je jako negativan potencijal. Nastali snop elektrona ubrzava se u jakom električnom polju, između katode i anode, i velikom brzinom udara u anodu. Energija koju elektroni izgube prilikom sudara s anodom oslobađa se kao rendgensko zračenje odnosno samo se mali postotak (manje od 1 %) energije pretvara u rendgensko zračenje, dok se velika većina oslobađa kao toplina u metalnoj anodi koju je zbog toga potrebno hladiti. [3-5]



Slika 1. Shematski prikaz rendgenske cijevi [4]

Rendgensko zračenje koje izlazi iz cijevi čini dva spektra, kontinuirani ili „Bremsstrahlung“ i diskontinuirani ili karakteristični rendgenski spektar. Diskontinuirani (linijski) spektar nastaje sudarom onih elektrona sa atomima materijala anode čija je energija dovoljna da izbaci elektrone s energetske razine (atomske ljuske) atoma materijala anode. Praznine koje se tako stvaraju popunjavaju se preskakanjem elektrona s viših energetske razine u atomu uz oslobađanje rendgenskog zračenja točno određene (karakteristične) energije pri čemu nastaje karakteristični spektar. Linije karakterističnog rendgenskog spektra označuju se prema

ljuskama u koje se vraćaju elektroni pa tako elektroni koji iz L ljuske skaču u K ljusku oslobađaju K_{α} zračenje, elektroni koji iz M ljuske skaču u K ljusku oslobađaju K_{β} zračenje, elektroni koji iz M ljuske skaču u L ljusku oslobađaju L_{α} zračenje, itd. Najvažnije karakteristične linije su $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ linije koje se prema valnim duljinama vrlo malo razlikuju te se zato mogu nazivati i K_{α} dubletom. No, može se reći da je $K_{\alpha 1}$ linija otprilike dvostruko jačeg intenziteta od $K_{\alpha 2}$ linije. Budući da je K_{α} linija najintenzivnija karakteristična linija, anodna cijev obično se bira na temelju valne duljine K_{α} linije. U difrakciji rendgenskih zraka najčešće se koristi $\text{Cu}K_{\alpha}$ zračenje valne duljine $1,54 \text{ \AA}$ jer je ta valna duljina pogodna za primjenu na većini polikristalnih materijala. [3,6]



Slika 2. Prijelazi elektrona u atomu pri čemu nastaju K_{α} , K_{β} i L_{α} valne duljine karakterističnog rendgenskog zračenja [4]

Za većinu difrakcijskih ispitivanja želi se koristiti monokromatsko rendgensko zračenje točno određene valne duljine. Najjednostavniji način za dobivanje takvog zračenja filtriranje je neželjenih rendgenskih linija koristeći metalne filtre koji apsorbiraju neželjeni dio spektra. Metalni filtri mogu prigušiti samo određene valne duljine zračenja. Zato se kod većine rendgenskih difraktometara monokromatsko zračenje dobiva korištenjem kristalnog monokromatora (optičke rešetke). Kristalni monokromator propušta samo željenu valnu duljinu, dok ostale valne duljine prigušuje što znači da će propustiti samo K_{α} zračenje, a ne i K_{β} zračenje. [4]

2.2. Kristalne strukture

Čvrste tvari možemo podijeliti u tri općenite kategorije: monokristal, polikristal i amorfna tvar. Kristal posjeduje uređenost dugog doseg jer se sastoji od atoma koji su pravilno i periodički raspoređeni u sve tri dimenzije u uzorku. Takav periodički raspored naziva se kristalna struktura. U monokristalu uređenost se proteže širom cijelog volumena materijala. Polikristalni materijal sastoji se od puno manjih monokristalnih zrna koji su odvojeni granicama zrna, koja mogu biti različite veličine, oblika i orijentacije. U jednofaznim polikristalnim materijalima zrna imaju istu kristalnu strukturu, ali su različite orijentacije, a kod višefaznih materijala više vrsta kristalnih struktura pomiješano je zajedno. Za razliku od kristala, amorfni materijali ne posjeduju uređenost ili je ona kratkog doseg što znači da se uređenost proteže na samo nekoliko najbližih susjednih atoma. U amorfnim materijalima atomi nisu uređeni u pravilan periodički raspored. [4,6]

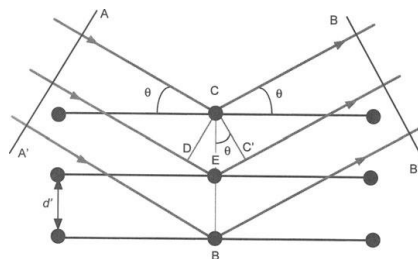
Kristalna struktura može se jednostavno opisati pomoću čvorova rešetke. Čvorovi rešetke predstavljaju trodimenzionalan raspored atoma u kristalnoj strukturi i mogu biti minimalno predstavljeni jediničnom ćelijom. Jedinična ćelija je osnovna prostorna jedinica kristala koja sadržava jedan strukturni motiv ili veći broj strukturnih motiva čime odražava kemijski sastav kristala. Veličina i oblik jedinične ćelije definirani su trima vektorima (a , b i c) koji se nazivaju kristalografske osi ćelije i međuosnim kutovima (α , β i γ) koji se nalaze između tih osi. Različiti odnosi između navedenih parametara rešetke rezultiraju različitim kristalnim sustavima. Razlikujemo sedam kristalnih sustava: monoklinski, triklinski, tetragonski, kubični, heksagonski, trigonski i ortorompski. Najjednostavniji kristalni sustav je kubični sustav u kojem su sve tri kristalografske osi jednake po duljini i okomite jedna na drugu ($a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Pojedini kristalni sustav može se dalje granati na najviše četiri Bravaisove rešetke, koje su definirane beskonačnim sustavom točaka. Razlikuju se prema rasporedu čvorova u paralelepipedu pa tako primitivna kubična rešetka (P) sadrži čvorove samo u vrhovima paralelepipeda. Kod složenijih struktura, čvorovi mogu biti smješteni tako da predstavljaju središta svih ploha, središta gornje i donje baze ili središte samog paralelepipeda. Tada govorimo o prostorno centriranoj kubičnoj rešetki (I) ili plošno centriranoj kubičnoj rešetki (F). Dakle, postoji ukupno četrnaest Bravaisovih rešetaka. [6]

Orijentacija ravnina rešetke može se opisati korištenjem skupa od tri cijela broja koji se nazivaju Millerovi indeksi ($h k l$). Millerovi indeksi predstavljaju položaje atoma na plohi i uvijek se svode na najmanji cijeli broj. Iz dobivenih vrijednosti Millerovih indeksa može se odrediti vrsta kubične rešetke: primitivna (P), plošno centrirana (F) ili prostorno centrirana

(I) kubična rešetka. Kod primitivne kubične rešetke moguće je postojanje difrakcijskih maksimuma za sve vrijednosti Millerovih indeksa. Kod prostorno centrirane kubične rešetke, difrakcijski maksimumi su odsutni za plohe čiji je zbroj Millerovih indeksa, $h + k + l$, neparan. Kod plošno centrirane kubične rešetke prisutni su oni difrakcijski maksimumi koji zadovoljavaju sljedeće uvjete: $h + k = \text{paran broj}$, $k + l = \text{paran broj}$, $h + l = \text{paran broj}$. [3,6]

2.3. Difrakcija - Braggov zakon

Monokromatsko rendgensko zračenje obasjava uzorak i stvara raspršene rendgenske zrake koje imaju istu valnu duljinu kao i upadne zrake te se takav tip raspršenja naziva elastično ili koherentno raspršenje. Raspršene rendgenske zrake sa uzorka nisu ravnomjerno raspoređene u prostoru, no funkcija su rasporeda elektronske gustoće u uzorku. Raspored atoma u uzorku može biti uređen kao u monokristalu ili neuređen kao u staklu ili tekućini. Intenziteti i prostorne raspodjele raspršenih rendgenskih zraka tvore specifičnu difrakcijsku sliku, koja je jedinstveno određena strukturom uzorka, prikazanu na slici 6. [4]



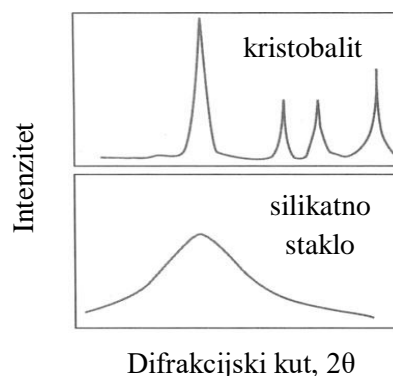
Slika 3. Difrakcija rendgenskih zraka na kristalu [4]

Braggov zakon jednostavan je način opisivanja difrakcije rendgenskih zraka na kristalu. Upadne rendgenske zrake padaju na kristalnu ravninu pod upadnim kutom θ i reflektiraju se pod kutom refleksije θ . Na paralelnim ravninama atoma (ekvidistantnim plohama), s razmakom d_{hkl} između njih, do konstruktivne interferencije će doći ako je zadovoljen Braggov zakon:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

gdje je λ valna duljina rendgenskih zraka u nm, d je razmak ekvidistantnih ploha, θ je Braggov kut pri kojem se promatra difrakcijski maksimum i n je cijeli broj, nazvan redom refleksije. U difrakcijskim eksperimentima koristi se fiksna valna duljina, razmaci d_{hkl} nepoznato su svojstvo uzorka koji se analizira dok su difrakcijski kutevi rezultat promatranog svojstva. Uobičajeno je da se uzima $n = 1$ budući da se uvijek mogu opisati difrakcijski maksimumi za $n = 2, 3, \dots$ kao difrakcija sa ploha n -tog reda međuplošnog razmaka d_{hkl} . [6-8]

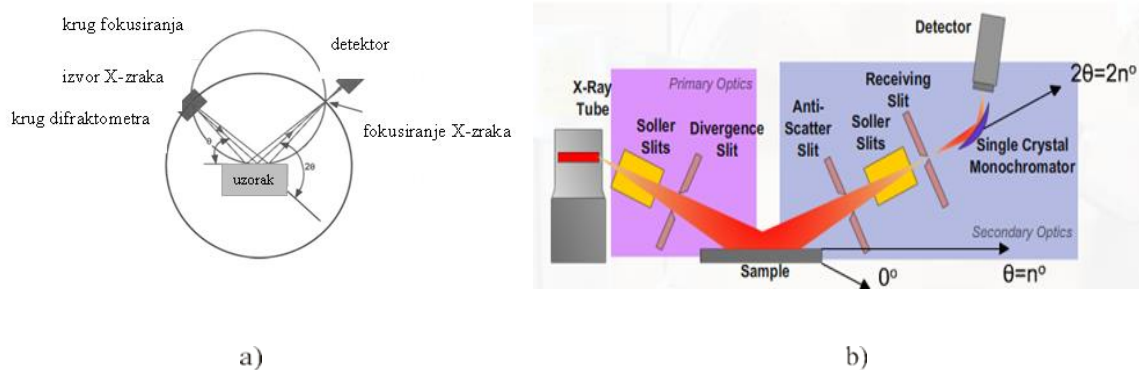
Uvjet za rendgensku difrakciju postojanje je duge periodičnosti u kristalnim materijalima, no rendgenskom difrakcijom možemo dobiti informacije o rasporedu atoma i u materijalima kao što su naprimjer plinovi, tekućine i amorfne krute tvari. Difrakcijska slika, dobivena difrakcijom na kristalu, daje puno oštrih maksimuma koji su rezultat difrakcije s različitim kristalnih ravnina temeljenih na Braggovom zakonu. U odnosu na kristale, tekućine i amorfne krute tvari nemaju uređenost dugog doseg a što znači da raspršenjem rendgenskih zraka nastaju jedan ili dva maksimuma sa vrlo širokom raspodjelom. Difrakcijska slika materijala koji sadrži i amorfnu i kristalnu strukturu ima široku pozadinu uslijed amorfne faze i oštre maksimume uslijed kristalne faze. [6]



Slika 4. Rendgenska difrakcijska slika a) kristalnog kristobalita i b) silikatnog stakla [4]

Rendgenska difrakcijska analiza koristi se za analizu kristalnih uzoraka i njome se može identificirati fazni sastav, izmjeriti parametri jedinične ćelije, procijeniti veličina kristalita, mikronaprezanja i koncentracija defekata, odrediti orijentacija monokristala i doznati struktura analiziranog materijala. Uzorci koji se koriste za rendgensku difrakcijsku analizu većinom su praškasti polikristalni materijali i analiziraju se instrumentom koji se naziva difraktometar. Najbitnije komponente difraktometra su izvor rendgenskog zračenja, uzorak i detektor rendgenskog zračenja. Upadni kut, θ , je kut između izvora rendgenskih zraka i uzorka, a difraktirani kut, 2θ , je kut između upadnog snopa zraka i detektora. Uzorak se

nalazi u sredini kruga, a izvor rendgenskog zračenja i detektor leže na obodu kruga. Goniometar je centralna komponenta rendgenskog difraktometra koja sadrži nosač uzorka. Ima ruke na kojima su montirani detektor i izvor rendgenskog zračenja, a njegova baza obično se sastoji od dvije osi u paralelnim smjerovima koje se preklapaju kroz središte instrumenta. Kod većine difraktometara za difrakciju praškastih uzoraka goniometar je vertikalno postavljen, dok je kod drugih difraktometara, naprimjer za proučavanje tankih filmova, goniometar postavljen horizontalno. [4-6]

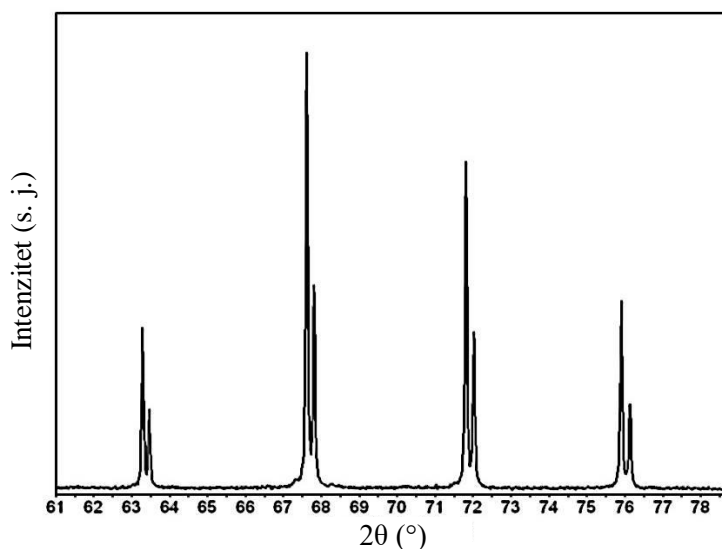


Slika 5. a) Geometrija rendgenskog difraktometra i b) Konfiguracija Bragg Brentano difraktometra [4,6]

Većina difraktometara zasniva se na geometriji refleksije u kojoj se izvor rendgenskog zračenja i detektor nalaze na istoj strani uzorka. Raspršene rendgenske zrake iz rendgenske cijevi prolaze kroz primarnu optiku i padaju na uzorak. Od uzorka se odbijaju, prolaze kroz sekundarnu optiku te potom padaju na detektor. Ovakav tip geometrije poznat je pod nazivom Bragg-Brentano geometrija i dominantna je u većini laboratorija. Difraktometar u Bragg-Brentano geometriji djeluje s divergentnim snopom koji se širi sve dok ne dosegne uzorak. Postoje dvije vrste Bragg-Brentano geometrije, θ - 2θ i θ - θ geometrija. U geometriji θ - 2θ , izvor rendgenskog zračenja je fiksiran, uzorak se kreće oko θ , a detektor se kreće oko 2θ . No, u ovoj vrsti geometrije problem se javlja ako 2θ prelazi 90° jer tada uzorak može skliznuti sa nosača. U geometriji θ - θ , uzorak je fiksiran dok se izvor rendgenskog zračenja i detektor kreću oko θ° .

2.4. Rendgenska difrakcijska slika

Rendgenska difrakcijska slika svakog kristalnog materijala je jedinstvena, stoga dvije različite tvari ne mogu dati istu difrakcijsku sliku. Primjer tipične difrakcijske slike prikazan je na slici 6. Rendgenska difrakcijska slika sadrži serije maksimuma, intenzitet maksimuma nalazi se na ordinati (y-os) dok se difrakcijski kut, 2θ , nalazi na apscisi (x-os).



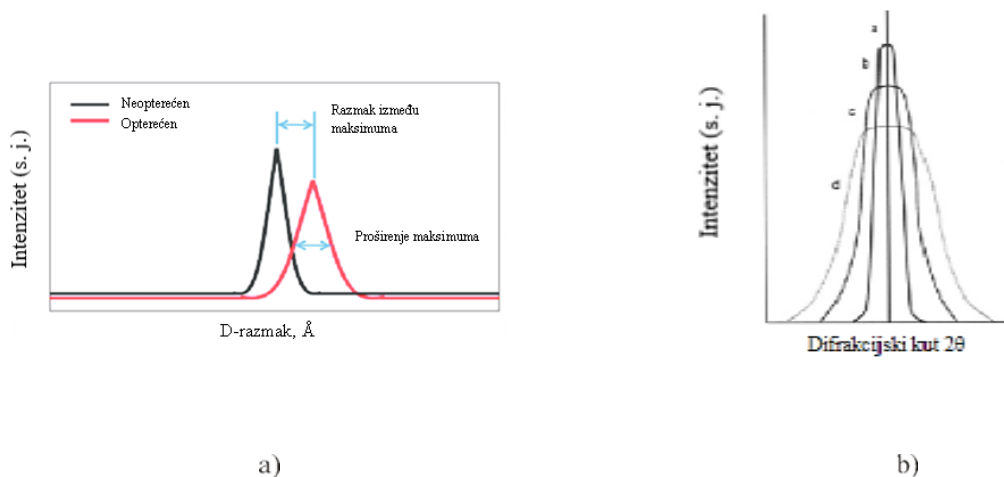
Slika 6. Rendgenska difrakcijska slika [5]

Svaki difrakcijski maksimum na difrakcijskoj slici rezultat je raspršenja rendgenskih zraka sa seta ravnina u uzorku, i ti maksimumi različitog su intenziteta. Intenzitet je proporcionalan broju fotona rendgenskih zraka određene energije koje je detektor računao za svaki kut 2θ . Pozicija maksimuma na difrakcijskoj slici zavisi o kristalnoj strukturi materijala (točnije obliku i veličini jedinične ćelije) što omogućuje određivanje strukture i parametara kristalne rešetke materijala. Pozicija maksimuma također ovisi i o valnoj duljini upotrebljenih rendgenskih zraka. Doprinos uzorka u profilima difrakcijskih maksimuma često se opisuje kao kombinacija Gaussove i Lorentzove funkcije. Voigtova funkcija skup je Gaussove i Lorentzove funkcije. Pseudo-Voigtova funkcija linearna je kombinacija (težinski zbroj) Gaussove i Lorentzove funkcije. Navedene funkcije imaju neka zajednička svojstva: simetrične su i nemaju definirani presjek, ali se na obje bočne strane spuštaju asimptotski prema nuli. Za opisivanje profila difrakcijskog maksimuma najbitniji parametri su oblik i širina maksimuma. Oblik maksimuma može se opisati naprimjer parametrom miješanja između Gaussovih i Lorentzovih doprinosa profilu, a širina maksimuma može se opisati

različitim parametrima od kojih se najčešće koriste puna širina na pola maksimuma (engl. *full width at half maximum*, FWHM) ili integralna širina (engl. *integral breadth*, IB).

Iz difrakcijske slike, dobivene rendgenskom difrakcijom na kristalu, mogu se dobiti informacije iz položaja maksimuma, intenziteta maksimuma te širine i oblika maksimuma. Položaj maksimuma daje informacije o razmaku d i parametrima kristalne rešetke (dimenzija jedinične ćelije), intenzitet maksimuma govori o kristalnoj strukturi i udjelu faza u kristalu. Oblik i širina maksimuma govore o veličini kristalita i defektima kristalne rešetke. [4,8]

Širenje difrakcijskih maksimuma lako je uočljivo na difrakcijskim slikama dobivenim difraktometrom i ta se informacija može direktno kvantificirati. Širenje difrakcijskog maksimuma posljedica je više čimbenika kao što su instrumentacija, veličina kristalita, deformacije rešetke, udio defekata, temperaturni faktori itd. Kristaliti manji od 120 nm uzrokuju širenje difrakcijskih maksimuma i ovo proširenje maksimuma može se upotrijebiti za mjerenje srednje veličine kristalita koristeći Scherrerovu jednadžbu (2). Što je veličina kristalita manja to difrakcijski maksimum postaje širi, međutim preko određene veličine kristalita (100-500 nm) proširenje je zanemarivo. [4,5,7]



Slika 7. a) Prikaz širenja difrakcijskog maksimuma i njegov pomak dobiven XRD analizom
 b) Širine difrakcijskog maksimuma: a) idealno, b) uslijed instrumentacije, c) uslijed instrumentacije i veličine kristalita i d) kombinacijom efekata instrumentacije, veličine kristalita i deformacije rešetke [9,4]

Scherrer je povezoao širinu difrakcijskog maksimuma i veličinu kristalita. Proširenje zbog veličine kristalita smatra se najdominantnijim faktorom koji dovodi do proširenja maksimuma. Scherrerova jednažba, opisuje obrnutu ovisnost širine difrakcijskog maksimuma (B) i veličine kristalita (L), i dana je izrazom:

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos\theta} \quad (2)$$

gdje je K konstanta proporcionalnosti (Scherrerova konstanta) koja ovisi o širini maksimuma, obliku kristala i raspodjeli veličine, λ je valna duljina rendgenskih zraka (nm), a θ je difrakcijski kut. Najčešće vrijednosti Scherrerove konstante (K) su 0,94 (za FWHM sferne kristale sa kubičnom simetrijom) i 0,89 (za integralnu širinu sfernih kristala sa kubičnom simetrijom). Scherrerova metoda predviđa veličinu kristalita umjesto veličine čestica, predviđa i debljinu kristalita ako su kristali manji od 1000 Å. Scherrerova jednažba je široko primjenjivan alat u određivanju veličine kristalita polikristalnih uzoraka. [5,8,10-12]

2.5. Rietveldova metoda

Rietveldova metoda tehnika je koja obuhvaća podešavanje cijele eksperimentalne difrakcijske slike uzorka s izračunatim profilom temeljenom na modelu koji uključuje parametre kristalne strukture, dimenzije jedinične ćelije, oblik i širinu maksimuma, pozadinu i usmjerenu orijentaciju. Prije samog provođenja Rietveldove metode potrebno je unijeti ulazne podatke kao što su točna pripadajuća prostorna simetrijska grupa, približni početni položaji atoma u rešetci i što točnija dimenzija elementarne ćelije. Prednosti koje nudi ova metoda su: upotreba cijele difrakcijske slike smanjujući time sistematske efekte usmjerene orijentacije i ugašenosti, eliminiranje problema preklapanja maksimuma što omogućava promatranje difrakcijskih slika veće složenosti i onih koje sadrže šire maksimume, sposobnost utočnjavanja kristalne strukture i parametara profila maksimuma za pojedine faze u smjesi, sposobnost utočnjavanja pozadine preko cijele difrakcijske slike što dovodi do boljeg definiranja intenziteta maksimuma. Kao glavni nedostaci mogu se navesti: potreba strukturnog modela za svaku kristalnu fazu u uzorku, metoda nije jednostavna za korištenje, potrebno je znanje i iskustvo te kod praškastih uzoraka, iz difrakcijske slike, se ne može direktno uočiti simetrija. [13]

Glavni cilj Rietveldove metode predstavlja utočnjavanje kristalne strukture varijacijom strukturnih parametara te parametara koji imaju direktan efekt na difrakcijsku sliku, kako bi se postiglo najbolje moguće slaganje između izračunate i eksperimentalne difrakcijske slike. Kao ulazni podatci u obradi mogu se koristiti difrakcijske slike istraživanih uzoraka, snimljene standardnim rendgenskim difraktometrom. Ulazni podatci moraju biti digitalizirani, te se utočnjavaju metodom najmanjih kvadrata kako bi se minimizirale razlike između izračunate i eksperimentalne difrakcijske slike. Veličina koja se minimizira dana je sljedećim izrazom:

$$D = \sum_i \varpi_i |y_i(o) - y_i(c)|^2 \quad (3)$$

gdje su $y_i(o)$ i $y_i(c)$ opaženi i izračunati intenzitet u i -tom koraku na difrakcijskoj slici, a $\varpi_i = \frac{1}{y_i}$ je pridružena matematička težina.

Difrakcijski intenzitet $y_i(c)$ u i -tom koraku, određen je zbrajanjem doprinosa pozadine i svih K difrakcijskih maksimuma koji daju mjerljiv intenzitet, dan izrazom:

$$y_i(c) = y_{ib}(c) + S \sum_K p_K L_K |F_K|^2 G(\Delta\theta_{iK}) P_K \quad (4)$$

gdje je $y_{ib}(c)$ intenzitet pozadinskog zračenja odnosno šum, S množitelj normiranja, L_K je Lorentzov i polarizacijski faktor, F_K je strukturni faktor, p_K je faktor višekratnosti za mrežne ravnine (hkl), P_K je funkcija usmjerene orijentacije, θ_{iK} je Braggov kut, a $G(\Delta\theta_{iK})$ je funkcija profila K -tog difrakcijskog maksimuma.

Strukturni faktor, F_K , fizički je vrlo značajan budući da su u njemu sadržane informacije o relativnim koordinatama atoma u jediničnoj ćeliji, faktoru zauzeća atomskih mjesta i o izotropnom temperaturnom faktoru. [14]

Da bi se postiglo dobro slaganje između izračunate i eksperimentalne difrakcijske slike potrebno je imati kvalitetne ulazne difrakcijske i strukturne podatke. Faktor slaganja, odnosno R -faktor brojčano opisuje kvalitetu utočnjavanja. Najčešće korišteni faktor slaganja je težinski faktor, R_{wp} , definiran jednačinom:

$$R_{wp} = 100 \times \sqrt{\left[\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_{oi}^2} \right]} \quad (5)$$

Ako je proces utočnjavanja vođen ispravno, krajnja vrijednost R_{wp} faktora trebala bi biti što sličnija vrijednosti očekivanog faktora, R_{exp} :

$$R_{exp} = 100 \times \sqrt{\left[\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_{oi}^2} \right]} \quad (6)$$

gdje je: w_i – težinska funkcija,

$N - P + C$ – broj stupnjeva slobode,

N – broj izmijenjenih intenziteta,

P – broj parametara koji se utočnjavaju,

C – broj ograničenja koja se koriste u metodi najmanjih kvadrata.

Ako je red veličine faktora R_{wp} oko 10 % ili manji, takav rezultat smatra se prihvatljivim. Parametri čija se vrijednost mijenja tijekom postupka usklađivanja utočnjavaju se dokle god se faktor R_{wp} ne mijenja tijekom tri uzastopna ciklusa utočnjavanja. [14,15]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Softver TOPAS v.5.0 (Bruker) [16] korišten je za provedbu Rietveldove metode utočnjavanja na uzorcima koji su prethodno pripremljeni na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu [17,18] i dani za korištenje za potrebe ovog završnog rada. Rendgenskom difrakcijskom analizom na XRD Shimadzu 6000 uređaju snimljene su difrakcijske slike uzorka čistog hidroksiapatita (HAp) i uzoraka hidroksiapatita dopiranog magnezijem (Mg-HAp) s različitim udjelom magnezija od 1, 2,5, 5 i 10 %. Korišteno je $\text{CuK}\alpha$ zračenje pri 40 kV i 30 mA, u mjernom području kuteva $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$ s brzinom snimanja od $0,02^\circ/\text{s}$ i vremenskom zadržkom od 2 s za kvalitativnu analizu te $0,02^\circ/\text{s}$ i vremenskom zadržkom od 10 s za kvantitativnu analizu.

Rietveldova metoda podrazumijeva poznavanje početnog strukturnog modela na osnovi kojeg se izračuna difrakcijska slika. Potrebno je unijeti strukturne informacije o svakoj kristalnoj fazi, a to podrazumijeva unošenje CIF datoteka koje sadrže kristalografske informacije o pojedinoj fazi (eng. *Crystallographic Information File*) koja je odobrena od strane International Union of Crystallography. CIF datoteka predstavlja standardnu tekst datoteku ASCII, koja uključuje prikaz kristalografskih informacija poput prostorne grupe, položaja atoma, parametara jedinične ćelije i druge. Rietveldova metoda podrazumijeva usklađivanje eksperimentalne difrakcijske slike s difrakcijskom slikom izračunatom na osnovi strukturnog modela. Usklađivanje se provodi na osnovi variranja pozadine, parametara profila (oblika difrakcijskog maksimuma, parametri poluširine), parametara jedinične ćelije i strukturnih parametara (atomske koordinate, zaposjednutost kristalograskih položaja). Usklađivanje izračunatih i eksperimentalno dobivenih difrakcijskih podataka izvodi se pomoću računalnog programa, u našem slučaju TOPAS-a. Kao početni parametri utočnjavanja uzete su literaturne vrijednosti položaja atoma i prostorne grupe ($P6_3/m$, broj 176) za strukturu hidroksiapatita [19], a za preostale kristalne faze struktura vitlokita utočnjena od strane Gopal i sur. [20] te struktura aragonita [21]. Utočnjena struktura hidroksiapatita dalje je korištena kao početna struktura za utočnjavanje uzoraka hidroksiapatita dopiranog magnezijem (Mg-HAp).

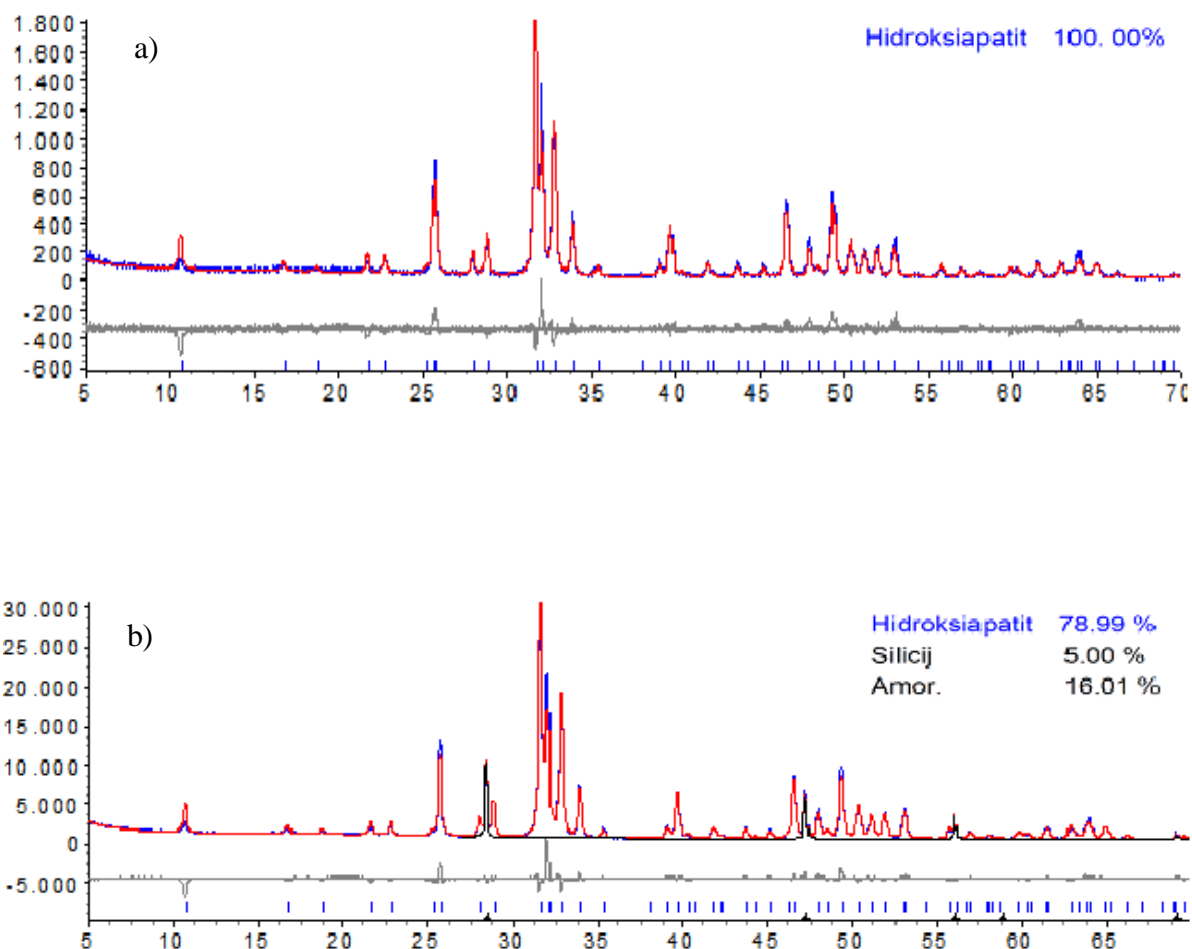
Utočnjavani su faktor razmjere, pomak uzorka, veličina kristalita, mikronaprezanja, parametri jedinične rešetke i parametri funkcije profila. Svi parametri utočnjeni su istodobno. Pozadina je opisana Chebychevim polinomom 5. reda, a profili difrakcijskih maksimuma opisani su pseudo-Voigtovom funkcijom koja predstavlja kombinaciju Lorentzove i Gaussove funkcije u omjeru $\eta/(1-\eta)$, pri čemu η predstavlja pseudo-Voigtov parametar miješanja:

$$P(2\theta)_{pV} = \eta \frac{2}{\pi W} \left[1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_j)^2}{W^2} \right]^{-1} + (1-\eta) \frac{2}{W} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[-4 \ln 2 \frac{(2\theta_i - 2\theta_j)^2}{W^2} \right] \quad (7)$$

gdje je W širina profila na polovici maksimuma (engl. *full width at half maximum*, FWHM), A asimetrija maksimuma, $P(2\theta_i)$ je matematička funkcija koja modelira profil maksimuma i η je udio Lorentzove funkcije.

4. REZULTATI I RASPRAVA

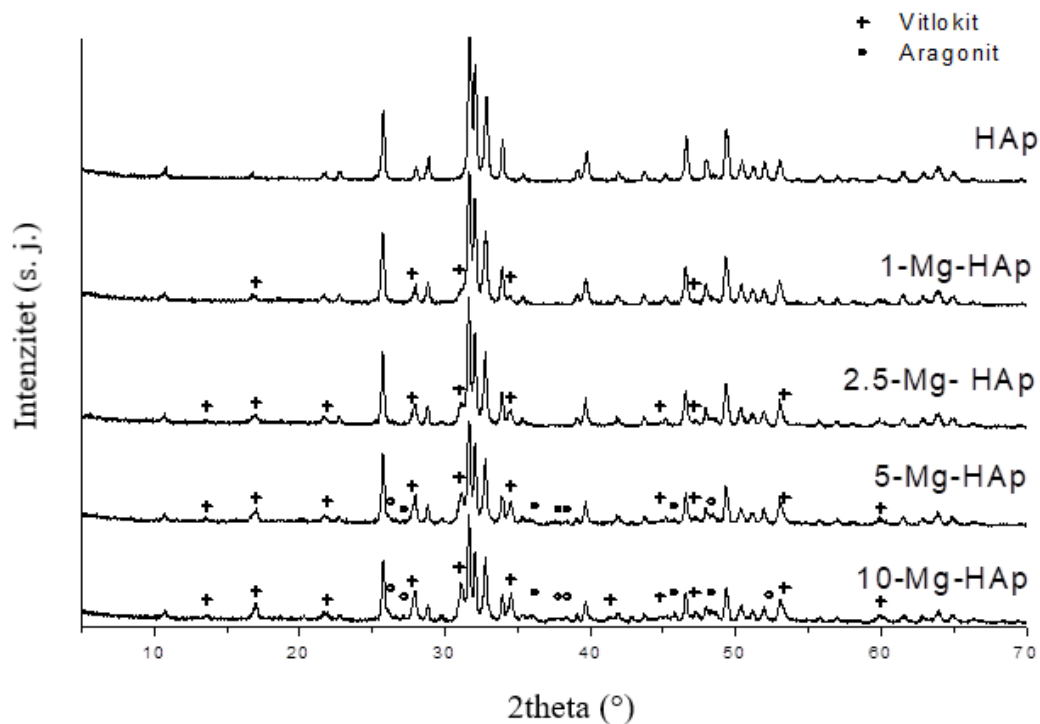
U uzorke je dodan standard, silicij ($w = 5\%$) [22], kako bi se odredio udio amorfne faze te provjerila pozicija difrakcijskog maksimuma. Na slici 8. prikazane su difrakcijske slike čistog hidroksiapatita i hidroksiapatita kojem je dodan silicij kao standard. Rietveldovom metodom utočnjavanja potvrđena je prisutnost amorfne faze u uzorku čistog hidroksiapatita.



Slika 8. Rendgenska difrakcijska slika a) uzorka čistog hidroksiapatita i b) uzorka hidroksiapatita s dodatkom 5 % silicija kao standarda. Plava linija prikazuje snimljenu difrakcijsku sliku, a crvena linija prikazuje izračunatu. Siva krivulja ispod difrakcijske slike predstavlja razliku između snimljene i izračunate difrakcijske slike.

Iz dobivenih difrakcijskih slika može se vidjeti da dodatak silicija nije utjecao na difrakcijsku sliku hidroksiapatita. Nije došlo do evidentnog širenja difrakcijskih maksimuma ili opadanja njihova intenziteta. Na difrakcijskoj slici uzorka hidroksiapatita s dodatkom silicija, dolazi do pojave novih difrakcijskih maksimuma označenih crnom linijom na slici 8.b). Difrakcijski maksimumi pojavljuju se na *hkl* pozicijama (111), (022) i (311) s kutom 2θ od $28,435^\circ$, $47,292^\circ$ i $56,112^\circ$ koji odgovaraju dodanom standardu, siliciju. Usporedbom ovih dviju difrakcijskih slika, može se uočiti bolje slaganje izračunate i snimljene difrakcijske slike kod uzorka hidroksiapatita sa dodatkom silicija (slika 8.b)) nego kod uzorka čistog hidroksiapatita (slika 8.a)).

Ako usporedimo difrakcijski maksimum silicija na *hkl* poziciji (111), koji bi se prema standardu [22] trebao nalaziti na $28,441^\circ$, s podacima snimljene difrakcijske slike, gdje se taj difrakcijski maksimum nalazi na $28,35^\circ$, očito je odstupanje pozicije maksimuma od $0,09^\circ$. Navedeno ukazuje da je došlo do pomaka kuta koje je vidljivo i na ostalim *hkl* pozicijama silicija. Na temelju dodatka silicij standarda programom je moguće unijeti korekciju uslijed odstupanja prilikom nesavršenosti uređaja, pripreme uzorka i postupka mjerenja.



Slika 9. Difrakcijske slike uzoraka hidroksiapatita dopiranog magnezijem. Položaji 2θ označeni s + pripadaju vitlokitu u skladu s karticom JCPDS broj 70-2064, položaji 2θ označeni s ° pripadaju aragonitu u skladu s karticom JCPDS broj 41-1475, preostali difrakcijski maksimumi pripadaju HAp-u (JCPDS broj 09-0432).

Prema dobivenim difrakcijskim slikama vidljiva je razlika između uzorka čistog hidroksiapatita i uzorka hidroksiapatita dopiranog magnezijem, a to je pojava vitlokita. Vitlokit ($\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$) je kalcij ortofosfatni kristal u kojem je kalcij djelomično zamijenjen magnezijem. Vitlokit može sadržavati veliku količinu magnezija, što znači da je i očekivano da dodatkom veće količine magnezija dolazi do povećanog formiranja vitlokita. Hidroksiapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) u svoju strukturu može primiti samo određenu količinu magnezija. Kod uzorka hidroksiapatita u kojem je dodano 5 odnosno 10 % magnezija, može se primjetiti da je prisutna mala količina aragonita. Prisutnost aragonita može se protumačiti da pri određenim uvjetima sinteze gdje je dodana velika količina magnezijevih iona, reakcija nije u potpunosti transformirala aragonit u hidroksiapatit i vitlokit. S porastom sadržaja magnezijevih iona uočava se širenje difrakcijskih maksimuma i opadanje njihovog intenziteta što ukazuje na smanjenje veličine kristalita (L) kao i stupnja kristalnosti uzorka Mg-HAp.

Dobivene difrakcijske slike ukazuju na dobro slaganje izmjenjenog i izračunatog strukturnog modela analiziranih uzoraka, a to potvrđuju i dobivene vrijednosti faktora slaganja, R_{wp} , prikazane u Tablici 2.

Prema dobivenim rezultatima u Tablici 1. može se uočiti smanjenje masenog udjela hidroksiapatita odnosno povećanje masenog udjela vitlokita dodatkom magnezija. Kod uzorka hidroksiapatita s dodatkom 2,5 % magnezija proračunom je dobiveno da je prisutna mala količina aragonita kao i u uzorcima s dodatkom magnezija od 5 i 10 %. No, na gore prikazanoj slici 9. prisutnost aragonita u uzorku 2,5-Mg-HAp nije jasno izražena kao što je kod uzoraka 5-Mg-HAp i 10-Mg-HAp.

Tablica 1: Rezultati kvantitativne analize uzoraka hidroksiapatita dopiranog magnezijem

Maseni udio/%	HAp	1-Mg-HAp	2,5-Mg-HAp	5-Mg-HAp	10-Mg-HAp
Hidroksiapatit	78,99	68,53	67,79	60,30	41,91
Silicij	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Amorfna faza	16,01	17,14	15,47	2,64	9,89
Aragonit	/	/	1,45	1,77	7,15
Vitlokit	/	9,32	10,28	30,28	36,05

Rezultati izračuna dimenzija jedinične ćelije hidroksiapatita i vitlokita ovisno o udjelu magnezija prikazani su u Tablicama 2. i 3. U hidroksiapatitu dolazi do nepravilne promjene dimenzija u smjeru kristalografske osi a , u uzorcima 1-Mg-HAp i 2,5-Mg-HAp os a se smanjuje, a u uzorcima 5-Mg-HAp i 10-Mg-HAp njena vrijednost se povećava dok se os c smanjuje. Volumen jedinične ćelije mijenja se kao i os a , dok veličina kristalita raste. U kristalnoj rešetki vitlokita dolazi do smanjenja svih parametara jedinične ćelije što dovodi do smanjenja volumena jedinične ćelije. Smanjenje parametara jedinične rešetke hidroksiapatita i vitlokita posljedica je zamjene Ca^{2+} -iona (0,99 Å), većeg ionskog radijusa, s Mg^{2+} -ionom (0,65 Å), manjeg ionskog radijusa. [23]

Tablica 2: Parametri jedinične ćelije hidroksiapatita u uzorcima hidroksiapatita dopiranog magnezijem

	HAp	1-Mg-HAp	2,5-Mg-HAp	5-Mg-HAp	10-Mg-HAp
$a/\text{Å}$	9,4330	9,4326	9,4303	9,4347	9,4368
$c/\text{Å}$	6,8979	6,8962	6,8988	6,8946	6,8906
$V/\text{Å}^3$	531,5481	531,3742	531,3121	531,4863	531,4212
L/nm	36,599	42,045	51,257	57,863	60,578

Rwp	10,096	9,697	9,631	9,457	8,260
-----	--------	-------	-------	-------	-------

*Hidroksiapatit ICDD PDF # 09-0432 ($a = 9,418$; $b = 6,884$; $V = 528,80$).

Tablica 3: Parametri jedinične ćelije vitlokita u uzorcima hidroksiapatita dopiranog magnezijem

	1-Mg-HAp	2,5-Mg-HAp	5-Mg-HAp	10-Mg-HAp
$a/\text{Å}$	10,3756	10,3724	10,3708	10,3571
$c/\text{Å}$	37,2523	37,2408	37,2522	37,2114
$V/\text{Å}^3$	3473,0135	3469,8000	3469,7966	3456,8835
L/nm	26,224	27,772	23,999	26,094

*Vitlokite ICDD PDF # 70-2064 ($a = 10,35(5)$; $b = 37,085$; $V = 3440,41$).

Slične rezultate dobili su Ren [24], Lala [25] i Cacciotti [26]. Istraživanjem koje su proveli Ren i sur. [24], dobiveni eksperimentalni rezultati pokazuju da magnezij jako utječe na kristalnost, morfologiju, veličinu kristala i toplinsku stabilnost hidroksiapatita. Povećanjem sadržaja magnezija, kristaliti postaju manji i nepravilniji, a njihova se kristalnost smanjuje. Očigledno je da magnezij destabilizira apatitnu strukturu što se može objasniti supstitucijom s mnogo manjim ionima, pri čemu dolazi do naprezanja rešetke što pogoduje raspadu hidroksiapatita odnosno prijelazu hidroksiapatita u vitlokite.

5. ZAKLJUČAK

Prema dobivenim rezultatima, potvrđena je točnost i preciznost Rietveldove metode utočnjavanja kristalnih struktura. Utočnjavani su uzorci čistog hidroksiapatita i hidroksiapatita dopiranog magnezijem. Rietveldovom metodom utočnjavanja postignuto je dobro slaganje između izmjerene i izračunate difrakcijske slike, što potvrđuju vrijednosti faktora slaganja (R_{wp}). S obzirom da hidroksiapatit u svoju strukturu može primiti samo ograničenu količinu magnezija, iz viška Mg^{2+} -iona došlo je do formiranja vitlokita. Dodatak manjih količina magnezija u kristalnu strukturu hidroksiapatita utječe na kristalnost i parametre rešetke hidroksiapatita. S povećanim sadržajem magnezija dolazi do smanjenja parametara (osi a i c) kao i volumena jedinične ćelije hidroksiapatita. Smanjenje parametara jedinične ćelije hidroksiapatita može se protumačiti kao posljedica zamjene Ca^{2+} -iona, većeg radijusa, s Mg^{2+} -ionom manjeg radijusa.

6. LITERATURA

- [1] Bish, D. L., Post, J. E., Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method, *Am. Miner.*, **78** (1993) 932-940.
- [2] Bish, D. L., Post, J. E., Modern Powder Diffraction, *Rev. Mineral., Mineralogical Soc. Amer.*, **20** (1989) 277-279.
- [3] Hammond, C., The basics of crystallography and diffraction, *Acta Cryst.*, **54** (1998).
- [4] Suryanarayana, C., Norton, M. G., X-Ray Diffraction: A Practical Approach, Springer Science & Business Media, Boston, 1998., str. 3-222.
- [5] Speakman, S. A., The Wonders of X-Ray Diffraction, Center for Mat. Sci. And Eng. at MIT (2008).
- [6] He, B. B., Two-dimensional X-ray Diffraction, 2.izdanje, John Wiley & Sons, Inc., 2018, str. 1-55.
- [7] Speakman, S. A., Ph.D., Basics of X-Ray Diffraction, Center for Mat. Sci. And Eng. at MIT (2008).
- [8] Girgsdies, F., Peak Profile Analysis in X-ray Powder Diffraction, Fritz-Haber-Institut der MPG, Berlin.
- [9] https://www.researchgate.net/figure/A-simplification-sketch-of-how-peak-broadening-and-peak-shift-appear-on-a-XRD-result-3_fig3_301364994 (pristup 24. travnja 2019.)
- [10] Abdullah, M., Khairurrijal, K., Derivation of Scherrer Relation Using an Approach in Basic Physics Course, *J. Nano Saintek.*, **1** (2008) 28-32.
- [11] Monshi, A., Foroughi, M. R., Monshi, M. R., Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD, *World J. Nano Sci. and Eng.*, **2** (2012) 154-160.
- [12] Muniz, F. T. L., Miranda, M. A. R., Morilla dos Santos, C., Sasaki, J. M., The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction, *Acta Cryst.*, **72** (2016) 385-390.
- [13] Hill, R. J., Howard, C. J., Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using the Rietveld Method, *J. Appl. Cryst.*, **20** (1987) 467-474.

- [14] Young, R. A. (Ed)., The Rietveld Method, IUCr Monographs on Crystallography 5, Oxford University Press, 1996., str. 1-36.
- [15] Veselinović, Lj. M., Rendgenska analiza nanostrukturnih prahova kalcijum fosfata dobijenih novim postupcima sinteze, Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, (2010).
- [16] TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. - User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, (2002)
- [17] Ivanković, H., Tkalčec, E., Orlić, S., Gallego Ferrer, G., Schauerl, Z., Hydroxyapatite formation from cuttlefish bones: kinetics, J. Mater. Sci.-Mater. M., **21** (2010) 2711-2722.
- [18] Bauer, L., Ivanković, M., Ivanković, H., Magnesium substituted hydroxyapatite scaffolds hydrothermally synthesized from cuttlefish bone, Proceedings of International Conference MATRIB (2018) 1-13.
- [19] Sudarsanan, K., Young, R.A., Significant precision in crystal structural details: Holly Springs hydroxyapatite, Acta Crystallogr. B, **25** (1969) 1534-1543.
- [20] Gopal, R., Calvo, C., Ito, J., Sabine, W. K., Crystal structure of synthetic Mg-whitlockite, $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$, Can. J. Chem., **52** (1974) 1155-1164.
- [21] Caspi, E. N., Pokroy, B., Lee, P. L., Quintana, J. P., Zolotoyabko, E., On the structure of aragonite, Acta Crystallogr. B, **61** (2005) 129-132.
- [22] Small, J.A., Watters, R.L. Jr., Certificate: Line Position and Line Shape Standard for Powder Diffraction (Silicon Powder), SRM 640e, (2015).
- [23] Fadeev, I.V., Shvorneva, L.I., Barinov, S.M., Orlovskii, V.P., Synthesis and structure of magnesium substituted hydroxyapatite, Inorg. Mater., **39**(9) (2003) 947-950.
- [24] Ren, F., Leng, Y., Xin, R., Ge, X., Synthesis, characterization and ab initio simulation of magnesium-substituted hydroxyapatite, Acta Biomater., **6** (2010) 2787-2796.
- [25] Lala, S., Ghosh, M., Das, P.K., Das, D., Kar, T., Pradhan, S.K., Magnesium substitution in carbonated hydroxyapatite: Structural and microstructural characterization by Rietveld's refinement, Mater. Chem. Phys., **170** (2016) 319-329.

[26] Cacciotti, I., Bianco, A., Lombardi, M., Montanaro, L., Mg-substituted hydroxyapatite nanopowders: Synthesis, thermal stability and sintering behaviour, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29** (2009) 2969-2978.