

**Session II, November 19, Tuesday****L5****New possibilities of X-ray methods in forensic science****NOVÉ MOŽNOSTI RENTGENOVÝCH METOD VE FORENZNÍ OBLASTI****Marek Kotrlý¹, Josef Uher², Jana Boháčová², Ivana Turková¹, Petr Čejka¹**¹*Kriminalistický ústav*²*Radalytica a.s.*

Rentgenové metody jsou ve forenzní analýze poměrně hojně využívány. V praxi je nejčastěji použití rentgenstrukturní fázové mikroanalýzy a dále rentgenových zobrazovacích metod, které se používají ve forenzní defektoskopii a metalografii pro studium vnitřních stavby, defektů apod., ale i při analýzách potenciálně nebezpečných předmětů, podezření na nástražné výbušné systémy, nebo i pro detailní analýzu výstavby uměleckého díla a „rukopis“ autora při analýzách padělků, apod.

Rentgenstruturní analýza má mezi ostatními mikroanalytickými metodami poměrně významnou a těžko zastupitelnou roli. Většina ostatních používaných analytických technik jsou instrumentace na bázi spektrálních metod, nebo od nich odvozených. Vzhledem k tomu, že se stále více uplatňuje trend analýzy minimálně dvěma, pokud je možné zcela nezávislými metodami, nebo znalecké posudky jsou základním materiálem např. pro rozhodování o vině a trestu, a závěry musí mít nejvyšší možnou kredibilitu, je role rentgenstruturních metod, které vyhodnocují nezaměnitelné krystalografické strukturní parametry látek, obtížně nezastupitelná. Navíc XRD metody umožňují přímou a přesnou fázovou analýzu látek, organických i anorganických, a to i ve směsích.

Rentgenová difrakce, nejčastěji prášková, přináší proto řadu výhod a analytických možností, které lze jen velmi obtížně nahradit jinou instrumentací. Samozřejmě ale ani XRD metody nejsou samospasitelné a jsou obvykle používány v kombinacích s dalšími metodami (zejména SEM EDS/WDS, Ramanova mikrospektroskopie, optická mikroskopie, XRF, FTIR apod.).

Ve spolupráci Kriminalistického ústavu a společnosti Radalytica je v současné době vyvíjeno a testováno speciální robotické zařízení pro multimodální nedestruktivní analýzu a mapování širokého spektra objektů a materiálů. Principem systému je integrace zobrazovacích a analytických technologií do šestiosých robotických ramen, která umožňují širokou flexibilitu, pokud jde o velikost nebo tvar vzorku, systém umožňuje nedestruktivní zkoumání velkého spektra předmětů s komplikovaným zakřivením. Napomáhá tomu vysoká citlivost, rozlišení a vlastnosti použitých zobrazovacích detektorů jednotlivých fotonů. Jejich původ je v mezinárodní kolaboraci vedené laboratoří CERN, Ženeva. Detektory jsou vyráběny českou firmou Advacam a jsou používány i americkou NASA na mezinárodní stanici ISS. Detektory umožňují ve srovnání s klasickými technikami zcela novou kvalitu rentgenového zobrazení, které je využíváno pro analýzu různých materiálů a rozšiřuje možnosti využití RTG technologie do

oborů, kde dosud použití RTG nebylo možné. Použitý typ zobrazovacích detektorů umožňuje měřit vlnovou délku rentgenového záření. Rozdíly jsou pak reflektovány ve výsledném zobrazení nepravou barvou. Vzniká tak „barevné“ rentgenové zobrazení, kde určuje celkový útlum a barva typ materiálu. Tato metoda je zejména vhodná pro zkoumání např. i uměleckých děl. U obrazů umožňuje detailně studovat tzv. „rukopis“ autora. Aktuálně je plně funkční analýza 2D a 3D objektů pomocí počítačové tomografie nebo laminografie. Jedná se o běžně používané metody při rentgenové inspekci, ale s omezenou použitelností na velké objekty. Konvenční počítačová tomografie je limitována velikostí a tvarem analyzovaného předmětu, který se musí vložit do komory, kde s ním rotační stůl otáčí v ose, a systém zaznamenává snímky z různých úhlů. Poté se ze získaných snímků vytvoří 3D model. Tato operace bývá i z důvodů značných limitů velikosti a tvaru vzorku relativně zdoluhavá. Roboti překonávají tato omezení a navíc umožňují měřit 3D obrazy i ve vybrané oblasti velkého objektu. Další možností je tzv. tomosyntéza, kterou lze považovat jako rozšíření klasického 2D rentgenu o možnost fokusace do různých hloubek objektu. Lze tím docílit lepšího a srozumitelnějšího rozlišení struktur v objemu zkoumaného vzorku. Prostorovém rozlišení je přitom ve všech případech až na úrovni desítek mikrometrů ve 2D nebo 3D zobrazení.

V současné době je testováno rozšíření systému o další modalitu, zejména integraci rentgenové difrakce do robotického skeneru. Byly provedeny první experimenty s energiově disperzní rentgenovou difrakcí, pro kterou se využívají schopnosti spektrálního zobrazovacího detektoru Timepix3, který pro každý detekovaný foton zaznamenává jeho polohu, energii a čas detekce. Díky tomu lze v XRD zařízení vynechat monochromátor. Tím se zásadním způsobem zjednoduší XRD optika a umožní integrace na roboty. Experimenty s energiově disperzní rentgenovou difrakcí byly provedeny v rentgenovém difraktometru ADVACAM X-ray cabinet. Zdrojem polychromatického záření byl Yxlon MGC 41 o napětí 50 kV a proudu 12,8 mA. Pro detekci difraktovaného polychromatického záření byl použit detektor AdvaPIX TPX3 (typ kamery Timepix3) s vysokým rozlišením. Experimenty byly provedeny s malířskými pigmenty nanesenými na malířské plátno, které bylo upevněno v rámečku v ose difraktometru. Experimenty byly provedeny postupně ve dvou geometriích. Robotický skener bude umožňovat skenování a tím i určení krystalografických vlastností zkoumaného objektu ve velké ploše, včetně fázového mapování. Dalšími vyvíje-

nými modalitami je XRF modul, který umožní vytváření prvkových map zkoumaného objektu. Nabízí se široká možnost kombinace XRF dat s transmisními daty z rentgenového zobrazování – robotický skener totiž všechny měřené modality měří ve společné vztažené soustavě. Multispektrální zobrazování zahrnuje oblasti VNIR, SWIR, VIS a UV. Skenování robotickým systémem

navíc dovoluje sledování povrchu a osvětlování z mnoha úhlů pro eliminaci reflexí a stínů.

Jedná se o poměrně komplexní analytický systém, který nalezne široké uplatnění ve forenzní analýze v oblastech metalografie, defektoskopie, balistiky, ve fyzikální chemii, při analýze nosičů dat, nebo neznámých předmětů.

Projekt je řešen v rámci programu Bezpečnostního výzkumu MV - VB01000046.

L6

CRYSTALLITE SIZE AND MICROSTRAIN IN THE STRUCTURE OF SrTiO_3 FORMED BY MAGNETRON DEPOSITION WITH AND WITHOUT O_2 FLOW THROUGH THE DEPOSITION CHAMBRE

Zdeněk Jansa, Štěpánka Jansová, Lucie Nedvědová, Ján Minár

New Technologies Research Centre, University of West Bohemia in Pilsen, Pilsen

Perovskite compounds are ionic in nature. In the ABX_3 formula above, A and B represent two cations, where A is a large cation and B is a medium cation. X is a small anion. The overall ionic structure must be neutral and therefore if we describe the charges on the individual ions q_a , q_b and q_x , then the equation for the neutral configuration will be:

$$q_a + q_b + 3q_x = 0 \quad (1)$$

One of the fields where the properties of Perovskites can and have already been applied is in the power industry. Experimental studies of the last few years have reliably demonstrated that, using simple modifications, perovskite oxides can be used in applications utilizing direct sunlight and photocatalytic applications. The original strontium titanate oxide SrTiO_3 (abbreviated STO) is only able to use the UV component of incident radiation and is inactive in visible light, remaining transparent to visible light. The reason for this state is its wide band gap, which at room temperature has a value of 3.2 - 3.25 eV. Studies have shown that doping the structure of these oxides with transition metals (TM) can cause a shift in the valence and/or conduction band. This is because of the 3d dopant bands that create new energy levels in the mentioned band gap, effectively reducing it [2,3].

One of the elements of the TM group is nickel. According to some studies, it is likely that the Ni ion occurs in the cubic structure of STO in the form of Ni^{2+} and substitutes the Ti^{4+} sites. In the case of using this dopant, the shift of the absorption edge of STO:Nix relative to NiO was found to be 1.1 eV.

The present work investigates the differences in the structure of STO:Nix prepared by magnetron deposition method with different dopant amount settings. At the same time, the difference in structure was observed when prepared under vacuum with Ar working gas and when O_2 was flowed through the deposition chamber. The premise of this experiment was to verify the formation of oxygen vacancies in the STO structure on which the photocatalytic phenomenon could occur [4,5].

All samples were prepared in a magnetron deposition chamber. The deposition chamber in the case of the first series was depleted to a base pressure of 2×10^{-4} Pa and filled with argon working gas. In the second case, the oxygen flow rate through the deposition chamber was set to 1.75 sccm. The samples are labeled A_0 with O_2 - sample without dopant used with O_2 flow rate, A_1 - sample with one Ni pellet, A_1 with O_2 - sample with one Ni pellet with O_2 flow rate. Analogously, the designation is for samples with two and three Ni pellets.

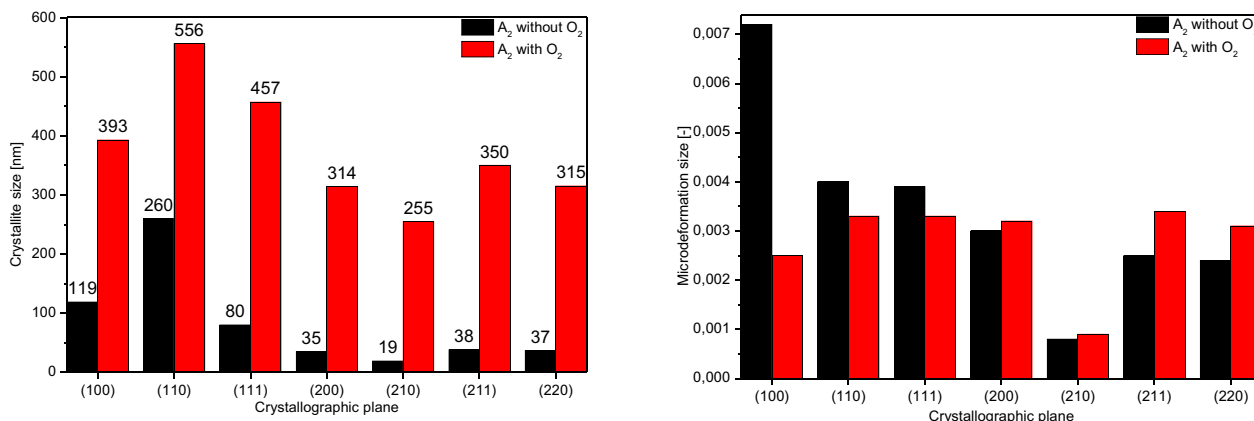


Figure 1. Graphical representation of the dependence of the amount of dopant and the presence of O_2 flow of samples A_2 and A_2 with O_2 on a) the size of the crystallites and b) the size of the microdeformations inside the lattice.



The procedure of the experimental methods was identical for both series. After fabrication, all samples were first subjected to X-ray phase analysis. The samples were measured using both possible geometries available in the goniometer of the machine - the symmetric geometry and the asymmetric ω -2 θ geometry. In the initial stage, the samples were remeasured by GID in their original as-deposited state, then the samples were subjected to an in-situ experiment in a high-temperature chamber with a maximum temperature of 900 °C.

The second experimental method used was scanning electron microscopy. The hemical composition of the samples and observation of the surface morphology of the samples and their fractures was performed on a JSM-7600F electron microscope from JEOL.

The third method was X-ray photoemission electron spectroscopy (XPS). The experiments on the selected samples were carried out in the working chamber. In this chamber, an ultra-high vacuum (base pressure 5×10^{-8} Pa) and a Phoibos 150 hemispherical analyzer were used throughout the experiments. The photon source was a Mg and Al X-ray tube.

Due to the demonstrated effect of O_2 flow rate on the changes in diffraction line parameters, structural data were calculated for two samples of the second series (A_2 and A_2 with O_2). The results for both samples, namely crystallite size and microdeformation, are graphically presented in Figures 1 a) and b). Here, a marked difference in the crystallite sizes can be seen.

By evaluating the XPS spectra of samples A_2 , A_2 with O_2 and A_3 , it was found that the Ni dopant replaces titanium in the STO lattice, which is in the middle of the oxygen tet-

rahedron. In different ways, of course. As a result, ferroelectric phenomena can occur [1], which can be exploited for photocatalytic applications. In the case of comparison of A_2 and A_2 with O_2 , the difference in the measured data for the doping nickel is noticeable. Both samples have used the same amount of nickel pellets (2 pieces) during deposition, but in the case of sample A_2 with O_2 , the air flow through the deposition chamber during deposition has been increased. Thus, the flowing oxygen obviously prevented the incorporation of nickel ions into the STO structure. From the measured data, it can be evaluated that the energies refer indeed to Ni-O bonding, which, however, occurs outside the doped STO:Ni structure. This conclusion is in agreement with the evaluated diffractogram of this sample, where the $Ni(TiO_3)$ phase was detected with the simultaneous formation of the $Sr_5Ni_4O_{11}$ phase. And at the same time, this conclusion is supported by the findings from the SEM examination.

1. Richard J. D. Tilley, Perovskites: Structure-Property Relationships, First edition, 2016, ISBN: 978-1-118-93566-8.
2. A. Shah; Photovoltaic technology: The case for thin-film solar cells. Science, 285(5428): 692-698, jul 1999.
3. J. G. Bednorz and K. A. Müller, Perovskite-type oxides: The new approach to high-Tc superconductivity, Rev. Mod. Phys. 60, 585 (1988).
4. I. A. Sluchinskaya, A. I. Lebedev, and A. Erko, Structural position and charge state of nickel in SrTiO₃, Phys. Solid State 56, 449 (2014).
5. S. K. Rout, S. Panigrahi, and J. Bera, Study on electrical properties of Ni-doped SrTiO₃ ceramics using impedance spectroscopy, Bull. Mater. Sci. 28, 275 (2005).

L7

DIFFUSE SCATTERING AND PDF ANALYSIS NOT ONLY WITH NEUTRONS

J. Kulda

Institut Laue-Langevin, BP 156, 380042 Grenoble Cedex, France
kulda@ill.eu

Electroceramics, similarly to many other modern functional materials, exhibit a considerable portion of structural disorder, playing a key role in their functionality. The details of local atomic arrangements and their short-range correlations can be revealed by the pair distribution function (PDF) technique [1], whose application consists in taking Fourier transform of the complete powder diffraction pattern, including the slowly varying, diffuse scattering part of the signal between and underneath the Bragg peaks and taking into account instrumental contributions to the line widths. The resulting real-space atomic distance distribution by itself often permits qualitative discussions of changes in nearest neighbor distances as a function of chemical composition and/or of thermodynamic parameter variations.

More involved and more quantitative interpretations of the PDF necessarily call for (much) more computing effort following one of the two possible approaches. In the first approach, a model-free technique of reverse Monte-Carlo (RMC) is used to build up a model structure providing a

diffraction pattern coinciding with the observed one within statistical limits [2]. In an ideal case the progress in computing power permits to treat data obtained by various experimental probes (X-ray, neutron and electron scattering, EXAFS, NMR etc.) simultaneously to remove ambiguities inherent in each single technique [3]. Alternatively, molecular dynamics and/or *ab-initio* computational techniques can be employed to build up a model of the studied system, which can then be further refined to match the observed pattern [eg. 4] and analysed in terms of atomic correlations.

1. T. Egami, S.J.L. Billinge: Underneath the Bragg Peaks: structural analysis of complex materials, Pergamon materials series v. 7 (2003).
2. R.L. McGreevy, J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) R877.
3. M. Eremenko et al., Nature Comm. 10 (2019) 2728.
4. M. Pasiaik et al., Phys. Rev. B 99 (2019) 104102.

CL1

New Table-Top Diffractometer Bruker D6 Phaser

NOVÝ STOLNÍ DIFRAKTOMETR BRUKER D6 PHASER

Boris Mič

Měřicí Technika Morava

Nový stolní rentgenový difraktometr Bruker D6 PHASER představuje průlomové řešení pro rentgenovou difrakční analýzu v kompaktním provedení. Díky svým pokročilým funkcím a volitelným doplňkům nabízí výkon, který je běžně dostupný pouze u větších, laboratorních difraktometrů. Uživatelé mohou využít široké škály aplikací, od základní fázové analýzy po pokročilé studium struktury materiálů. D6 PHASER podporuje vysokou flexibilitu při konfiguraci experimentů a je ideální pro výzkum i průmyslové aplikace. Mezi jeho volitelné doplňky patří například automatický měnič vzorků,

nízkoteplotní komory, a různé typy detektorů, které umožňují měření při specifických podmínkách. Navíc, díky své stolní velikosti, je D6 PHASER vhodný i pro menší laboratoře, kde je prostor omezený. Navzdory kompaktnímu designu nedochází ke kompromisům v přesnosti a citlivosti měření. Tento difraktometr je tedy ideální volbou pro uživatele, kteří potřebují výkonné a všestranné zařízení v dostupném a praktickém balení. D6 PHASER přináší vysokou úroveň inovace a spolehlivosti do světa rentgenové difrakce.

Studentská přehlídka I

SL1

FROM UNCERTAINTY TO MOLECULAR MECHANISM: MISSENSE MUTATIONS IN *BRAF* AND *MAP2K1* IN COGNITIVE DISORDERS

P. Havlickova, A. Koutska, I. Kuta Smatanova, M. Fenckova

Faculty of Science, University of South Bohemia in Ceske Budejovice, Branisovska 1760,
Ceske Budejovice, 37005, Czech Republic
fenckm00@prf.jcu.cz

The RAS/MAPK signalling pathway is one of the most extensively studied pathways, mainly due to its fundamental role in the regulation of cell cycle, proliferation, or senescence. Mutations in RAS/MAPK are primary drivers of cancer [1]. They also contribute to developmental syndromes known as RASopathies. These syndromes are associated with body malformations of different severity and with impaired cognitive function. Individuals with these syndromes often experience intellectual disability (ID) and autism spectrum disorder (ASD) [2, 3]. In this study, we investigate *de novo* recurrent single-point missense mutations in the *BRAF* and *MAP2K1* genes (encoding kinases BRAF and MAP2K1), found in individuals with ID and ASD. They are currently classified as variants of unknown significance (VUS) [4]. It is crucial to investigate whether and how they impact the protein function, as some variants in RASopathies are known to increase while decreasing the kinase activity.

The variants were selected from large sequencing studies [4] using an initial dataset of all missense variants found in ID/ASD individuals. We considered the number of affected individuals with each variant and the presence of secondary mutations in other genes. Further, the variants were cross-validated for their association with ID or ASD with ClinVar Miner (<https://clinvarminer.genetics.utah.edu/>), SysNDD (<https://sysndd.dbmr.unibe.ch/>) and SFA-RI database (<https://gene.sfari.org/>).

We cloned the wild-type BRAF (BRAFwt), wild-type MAP2K1 (MAP2K1wt), and the corresponding VUS-containing variants. We express and purify the proteins for assessment of kinase activity and for investigating the effect of VUS on 3D structure with X-ray crystallography. This study aims to elucidate the pathogenicity of the novel mutations and the molecular mechanisms by which they lead to ID/ASD. This will help to improve diagnostics and find tailored treatments targets.

1. Hanahan, D., & Weinberg, R. A. (2000). The hallmarks of cancer. *Cell*, 100(1), 57–70. [https://doi.org/10.1016/s0092-8674\(00\)81683-9](https://doi.org/10.1016/s0092-8674(00)81683-9).
2. Rauen K. A. (2013). The RASopathies. Annual review of genomics and human genetics, 14, 355–369. <https://doi.org/10.1146/annurev-genom-091212-153523>.
3. Geoffroy, M. M., Falissard, B., Green, J., Kerr, B., Evans, D. G., Huson, S., Burkitt-Wright, E., & Garg, S. (2021). Autism Spectrum Disorder Symptom Profile Across the RASopathies. *Frontiers in psychiatry*, 11, 585700. <https://doi.org/10.3389/fpsy.2020.585700>.
4. Wang, T., Kim, C. N., Bakken, T. E., Gillentine, M. A., Henning, B., Mao, Y., Gilissen, C., SPARK Consortium, Nowakowski, T. J., & Eichler, E. E. (2022). Inte-