

# Röntgenstruktuuranalüüs I

*X-ray structure analysis I*

**Kood:** LOFY.02.020  
**Kogumaht:** 3 EAP  
**Õppejõud:** Hugo Mändar, Tartu Ülikool, füüsika instituut  
**Toimumise aeg ja koht:** 2022.a. sügissemester: K 10.15 - 14.00; W.Ostwaldi 1, loengud ja arvutused ruumis A204, laboritöö ruumis C218.

## **Eesmärk:**

Omandada vajalikud teadmised röntgendifraktsiooni alustest, mis on vajalikud polükristalliliste ainete faasianalüüside läbiviimiseks ning kristallstruktuuride arvutimudelite koostamiseks.

*The main aim of the course is to learn the basics of X-ray diffraction that is required for phase analysis of polycrystalline materials and building of crystal structure models for presentations and computer simulations of diffraction patterns.*

## **Annotatsioon:**

Kursus õpetab kristallstruktuuride kirjeldamisega ja kristallvõre mudeli koostamisega seotud mõisteid, difraktsiooniaparatuuri erinevaid liike ja komponente, difraktogrammide saamise viise, polükristalliliste ainete faasianalüüsi läbiviimist kasutades difraktomeetrit SmartLab, arvutiprogramme AXES, TREOR, LSUCRE ning difraktsiooni- ja struktuuriandmete andmebaase PDF-2 ja ICSD. Kristallstruktuuride arvutimudelite koostamist õpitakse programmide PowderCell, Ball & Sticks, Schakal abil.

*The students learn the basics of crystallography, X-ray diffraction methods for phase analysis of polycrystalline materials, the components of diffraction equipment, preparation of samples, adjustment of diffraction equipment, collection of diffraction data on a X-ray powder diffractometer SmartLab, data preprocessing, indexing and refinement of cell parameters using computer programs AXES, TREOR, LSUCRE. Phase analysis is performed on the bases of the latest version of powder diffraction file PDF-2. The model building is based on the crystal structure database ICSD and computer programs PowderCell, Ball & Sticks, Schakal.*

**Suunatud:** valikaine

**Keel:** eesti keel

**Õppeastmed:** Bakalaureuseõpe, Magistriõpe. Doktoriõpe

materjaliteaduse bakalaureuseõppe, materjalide füüsika ja keemia eriala üliõpilastele, rakendusfüüsika eriala üliõpilastele

**Mitu korda antakse ainepunkte (osade arv):** 1

**Kestus semestrites:** 1

**Õppetöö aeg:** sügissemester

**Õppetöö algusnädal:** 3.

**Auditoorse töö tunde kokku:** 40 (10 nädalat x 4 tundi)

**Loengutunde:** 19.5

**Praktilise töö tunde:** 16.5

**Harjutuste, kontrolltöö ja seminaritöö tunde:** 4

**Iseseisva töö tunde:** 40

**Praktilise töö aruandeid:** üks koondaruanne kõigi tööde kohta.

**Kontrolltöid:** 1

**Eksameid:** 1

**Löplik kontrolli vorm:** eksam

**Eeldusained:** soovitavad: FKTF.04.006, FKMF.01.101, FKMF.01.102

**Veebiaadress:** õppeinfosüsteem

**Veebipõhine:** ei

**Õppevorm:** statsionaar

**Osalejate piirarv:** ühes rühmas kuni 18 üliõpilast arvutiklassis ja kuni 5 praktilistes töödes laboris, osalejate miinimumarv kursuse toimumiseks on 5.

**Eksamihinde kujunemine:** 25% **kontrolltöö** hindest, 40% **praktiliste tööde koondaruande** ja sellega seotud küsimuste suulise vastamise hindest, 10% **seminari ettekande** hindest ja 25% **osaletud kordade** suhtelisest arvust. Eksamile pääseb see, kes on osalenud kontrolltööl, osalenud vähemalt 60%-l kordadest, esinenud seminaris ettekandega ja esitab praktiliste tööde aruande. Praktiliste tööde koondaruande esitab üliõpilane kirjalikult ja vastab suuliselt eksamil. Kontrolltöö koosneb kuni seitsmest küsimusest kursuse teoreetilise osa põhipunktide kohta. Vastamist hinnatakse kümne punkti skaalas.

**Võlgnevuste likvideerimise võimalused:** Praktilisi töid on võimalik antud semestri jooksul järele teha iseseisvalt, saades selleks õppejõult eelkonsultatsiooni. Kontrolltööd on võimalik antud semestri jooksul järele teha üks kord kursuse viimasel nädalal. Uuesti registreerumist järgmisel aastal on vajalik sellisel juhul, kui kontrolltöö on jäänud tegemata ja 40% loengutest on puudunud või kui praktilistest töödest on 40% tegemata.

Programm:

1. Ülevaade teoreetilisest osast, praktilistest töödest ja lisakirjandusest. Röntgenstruktuuranalüüsi läbiviimise põhimõtteskeem. Struktuuranalüüsi põhitulemused. Kristalliliste ainete põhiomadused ja liigitus.
2. Kristallvõrede sümmeetria, elemendid, operatsioonid, graafiline tähistamine, maatriksesitus, liigitus.
3. Sümmeetriaelementide rühmitamine, kristallograafilised süngooniad, kategooriad, klassid, punktrühmad ja ruumirühmad.
4. Ühikrakk ja sellega seotud mõisted: baas, võresõlm, punktvõre, ühikrakkude liigid, Bravais võred, aatomite koordinaadid, aatomtasand, tasandite kimp, vormi tasandid, pöördvõre. Praktiline töö määramaks etteantud ühikraku jaoks sõlmede arvu ja võre liiki. Töö programmiga **Ball and Sticks**.
5. Ruumirühmade tabel ja selle kasutamine, arvutiprogrammid SGINFO, SPGEXE.

6. Röntgenkiirguse ja aine vastastikune toime. Kiirguse hajumine, neeldumine, peegeldus.
7. Difraktsioonimaksimumide asukoht: Laue ja Braggi valemid.
8. Difraktsioonimaksimumide kõrgus (intensiivsus) ja selle faktorid: aatomfaktor, struktuurfaktor, temperatuurifaktor, tekstuur. Kvantitatiivse faasianalüüsi põhimõtted.
9. Röntgenstruktuuranalüüsi aparatuur: röntgentoru, pilud ja kollimaatorid, filtrid, monokromaatorid, detektorid, röntgenkaamera, difraktomeeter.
10. Difraktsioonipildi registreerimise optilised skeemid. Difraktogrammi eeltöötlemise etapid: silumine, fooni lahutamine,  $K\alpha_2$  komponendi lahutamine, maksimumide koordinaatide määramine. Indekseerimine, võretüübi ja ühikraku tsentreerituse tüübi määramine maksimumide esinemise põhjal. Ekvivalentsed maksimumid.
11. Kordamine, kontrolltöö.
12. Tutvumine difraktomeetriga SmartLab. Uuritavate objektide ettevalmistamine: pulbrid, keraamikad, kileobjektid. Difraktogrammi registreerimine.
13. Praktiline töö programmiga **AXES**. Difraktogrammide eeltöötlemise etapid, reflekside asukohtade määramine, indekseerimine, võretüübi määramine ja võreparameetrite arvutamine. Praktiline töö programmidega **AXES, TREOR, LSUCRE**.
14. Difraktsiooniandmete baas **PDF-2**, kvalitatiivse faasianalüüsi läbiviimine. Kristallstruktuuride andmebaas **ICSD** (lokaalne ja WWW põhine), kristallvõre mudeli koostamine. Töö programmidega **AXES, ICDD DDView ja FindIt**.
15. Kristallstruktuuri 3D mudeli loomine ja kujundamine arvuti abil. Struktuuri iseärasuste määramine. Praktiline töö programmidega **AXES, PowderCell, Ball and Sticks, SCHAKAL**.
16. Praktiliste tööde lõpetamine, aruande vormistamine.
17. Aruanded läbiviidud praktilistest töödest.

**Ajakava:**

Nr	Nädal	Loeng, tunde	Praktikum, tunde	Harjutus/Seminar/ Kontrolltöö, tunde	toimumiskoht
1	3	4	0	0	arvutiklass (A204)
2	4	2.5	1	0.5	arvutiklass, labor (C218)
3	5	2.5	1	0.5	arvutiklass
4	6	2.5	1	0.5	arvutiklass
5	7	2.5	1	0.5	arvutiklass
6	8	2.5	1	0.5	arvutiklass, labor
7	9	0	4	0	labor
8	10	1	1.5	1.5	arvutiklass
9	11	1	3	0	arvutiklass
10	12	1	3	0	arvutiklass
	Kokku tunde	19.5	16.5	4	40
11	13	2	2	0	konsultatsioon, arvutiklass

## Laiendatud annotatsioon:

Kursuse teoreetilises osas õpitakse kristallstruktuuride kirjeldamisega ja kristallvõre mudeli koostamisega seotud mõisteid, milledest suuremat tähelepanu osutatakse järgmistele: kristallvõrede liigid, sümmeetria, süngooniad, punktrühmad, ruumirühmad. Õpitakse tunda difraktsiooniaparatuuri erinevaid liike ja komponente, difraktsioonijoonte asukohtade ja intensiivuste arvutamise teoreetilisi aluseid Rietveldi meetodis. Antakse ülevaade ainete faasianalüüsi läbiviimiseks kasutatavatest difraktsiooni- ja struktuuriandmete andmebaasidest ja kristallstruktuuride arvutimudelite koostamise programmidest.

Kursuse praktilistes töodes õpitakse polükristalliliste ainete röntgendifraktsiooni oluliseimat uurimismeetodit - kvalitatiivset faasianalüüsi. Praktiliste tööde käigus omandatakse polükristalliliste objektide röntgendifraktsiooni eksperimendiks ettevalmistamise oskused, registreeritakse difraktsioonipilt ja viiakse läbi selle eeltöötlus. Teostatakse difraktsioonijoonte indekseerimine ja võretüübi määramine ning arvutatakse võreparameetrid. Viiakse läbi faasianalüüs andmebaasi ICDD PDF-2 abil ja koostatakse uuritava aine kristallvõre mudel. Mudeli alusel arvutatakse teoreetiline difraktsioonipilt. Praktiline osa lõpeb ühikraku kolmemõõtmelise arvutimudeli koostamise õppimisega.

Loengute osa toimub arvutiklassis. Proovide ettevalmistamise ja mõõtmistega seotud praktilised tööd toimuvad laboris. Ülejäänud, arvutuslikku laadi tööd viiakse läbi arvutiklassis.

## Õppekirjandus

### Põhiline

1. Haav, A. Röntgenipraktikumi juhend. Tartu, 1981. 79 lk.
2. Mändar, H. Röntgendifraktsiooni kursus. Difraktogrammide saamine, töötlemine ja analüüs. Tartu 1996, 54 lk.; Tartu 1999, 76 lk.
3. Mändar, H. Röntgendifraktsiooni kursus. Põhimõisteid kristallvõredest ja difraktsiooniteooriast. Tartu 1999, II täiendatud ja parandatud trükk, 54 lk.
4. Tamm, J. Valitud peatükke kristalokeemiast. Tartu, 1977, 90 lk.
5. Giacovazzo, C. Fundamentals of Crystallography. Oxford University Press, 1994. 654 pp.
6. International Tables for X-Ray Crystallography, Vol.1,2,3,4. England, 1969.
7. International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. C. 1999.
8. International Tables for Crystallography.

Volume A: Space-group symmetry. <http://it.iucr.org/A/>

Volume A1: Symmetry relations between space groups. <http://it.iucr.org/A1/>

Volume B: Reciprocal space. <http://it.iucr.org/B/>

Volume C: Mathematical, physical and chemical tables. <http://it.iucr.org/C/>

Volume D: Physical properties of crystals. <http://it.iucr.org/D/>

Volume E: Subperiodic groups. <http://it.iucr.org/E/>

Volume F: Crystallography of biological macromolecules. <http://it.iucr.org/F/>

Volume G: Definition and exchange of crystallographic data. <http://it.iucr.org/G/>

### Täiendav

9. Mf. Ladd, R. A. Palmer. Structure determination by x-ray crystallography, 4rd ed., 2003, 864 pp.
10. G.H.Stout, L.H.Jensen. X-ray Structure Determination. A Practical Guide. John Wiley & Sons. New York, 1989.
11. Jens Als-Nielsen, Des McMorrow. Elements of Modern X-ray Physics. John Wiley &

- Sons, 2001, 336 pp.
12. R. Allmann. Röntgen-pulverdiffraktometrie, 1994, 228 S. Sven von Loga Verlag.
  13. A. Guinier. X-Ray Diffraction : In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies. Dover Pubs, 1994.
  14. Selected Powder Diffraction Data for Education and Training. Search Manual and Data Cards. JCPDS, ICDD, USA, Pennsylvania, 1988. Use of the Powder Diffraction File. An Educational Resource Package. JCPDS, ICDD, USA, Pennsylvania, 1986.
  15. Woolfson, M.M. An Introduction to X-Ray Crystallography, 2<sup>nd</sup> ed. Cambridge University Press, 1997. 402 pp.
  16. Eric J. Mittemeijer, Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials. Springer, 2004, 550 pp.
  17. Young, R.A. The Rietveld Method. IUCr monographs on crystallography. Oxford University Press, 1995, 308 pp.
  18. Catlow, C.R.A. Computer Modelling in Inorganic Crystallography. Academic Press, 1997, 340 pp.
  19. Cullity, B. D. Elements of X-ray diffraction. Addison-Wesley Publ.Comp.Inc., 1978, 560 pp.

### **Makromolekulide struktuurianalüüs**

20. Drenth, J. Principles of Protein X-ray Crystallography. New York: Springer Verlag, 1994, 305 pp.
21. Glusker, J.P., Lewis, M., Rossi, M. Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists. New York: VCH Publishers, Inc. 1994, 854 pp.
22. McRee, Duncan E. Practical Protein Crystallography. San Diego, New York, Academic Press, Inc., 1993, 386 pp.
23. Rhodes, G. Crystallography made crystals clear. A guide for users of macromolecular models. San Diego: Academic Press, 1993, 202 pp.