

Röntgenstruktuuranalüüs II

X-ray structure analysis II

Kood: LOFY.02.021

Kogumaht: 3 EAP

Õppejõud: Hugo Mändar, Tartu Ülikooli füüsika instituudi kaasprofessor

Eesmärk: Omandada vajalikud teadmised röntgenstruktuuranalüüsi eritehnikatest, mis on vajalikud polükristalliliste ainete kvantitatiivse faasianalüüsi (kvalitatiivne ja kvantitatiivne), struktuuriparameetrite määramise ning täpsustamise, termoröntgeno-graafiliste analüüside, röntgenpeegelduse ja röntgenhajumise analüüside läbiviimiseks.

The main aim of the course is to learn the special technics of X-ray structure analysis that is required for quantitative phase analysis, structure refinement, investigation of phase changes by thermal X-ray diffraction analysis, surface analysis of thin films by X-ray reflection (XRR) and nano-particle analysis by X-ray diffraction and scattering (SAXS).

Annotatsioon:

Kursus õpetab kristalliliste ainte struktuuride määramist kasutades röntgendifraktsiooni meetodit, mudelite koostamist struktuuriparameetrite täpsustamiseks ja arvutuste läbiviimist kasutades difraktogrammide modelleerimist ja lähendamist kasutades *le Baili* (programmid *AXES* ja *FULLPROF*) ja *Rietveldi* meetodit (*FULLPROF*). Tutvutakse supersümmeetriaga struktuuride (ühismõõduga ja ühismõõduga) kristallvõre modelleerimise ning parameetrite määramise alustega. Õpetatakse faasiüleminekute ja soojuspaisumistegurite määramist kasutades termoröntgenograafilist analüüsi. Tutvutakse röntgepeegelduse meetodiga (XRR) siledade pindade ja õhukeste kilede tiheduse, kareduse ja paksuse määramiseks. Õpitakse nanosakeste suuruse ja kuju määramist kasutades nii difraktsioonijoone kuju analüüsi polükristallilistel ainetel kui ka röntgenhajumise meetodit (SAXS) mittekristallilistel (amorfsete, kolloidsete või polümeeride) ainetel. Täiendavalt õpitakse tundma programmpakettide *R* ja *Wolfram Mathematica* võimalusi struktuuriarvutuste läbiviimiseks ja selleks vajalike abivahendite loomiseks.

*The course teaches the methods of X-ray crystal structure determination whereas the main attention is paid on the using of diffraction pattern fitting by *le Bail* and *Rietveld* analysis methods (based on computer programs *AXES* and *FULLPROF*). In addition to the regular crystal structures that serve the main part of the course, introduction about modeling and structure refinement of incommensurate and commensurate structures will be presented, too. Students learn preparation of samples and performing experiments of thermal X-ray diffraction analysis for investigation of phase transitions and determination of thermal expansion coefficients. The principles and experimental realizations of X-ray reflection analysis for characterization of thin films and surfaces in terms of surface density, roughness and film thickness are presented. The methods of diffraction peak shape analysis and small angle X-ray scattering for determination of nanoparticle shape, mean size, size distribution, and lattice deformation for crystalline but also noncrystalline (amorphous materials, colloids, polymers) materials are taught. In addition the usage of program packages *R* and *Wolfram Mathematica* are taught for performing calculation in the field of X-ray diffraction analysis and writing tools for performing specific calculations in the field of crystal structure analysis.*

Õppeastmed: bakalaureuseõpe, magistriõpe, doktoriõpe; soovitatav erialadele: keemia, geoloogia, keskkonnanähtused, materjaliteadus, rakendus- ja fundamentaalfüüsika.

Õppevorm:	statsionaar	Suunatud	valikaine
Mitu korda antakse ainepunkte (osade arv)	1	Praktilise töö aruandeid	üks
Kestus semestrites	1	Kontrolltööd	1
Õppetöö aeg	kevadsemester	Eksameid	1
Õppetöö algusnädal	7. või 8.	Lõplik kontrolli vorm	eksam
Auditoorse töö tunde kokku	42	Veebiaadress:	õppeinfosüsteem
Loengutunde	19	Veebipõhine: ei	ei
Harjutuste, kontrolltöö ja seminaritöö tunde	2	Osalejate piirarv:	minimaalne 5, maksimaalne 10 üliõpilast
Iseseisva töö tunde	40		
Praktilise töö ja konsultatsiooni tunde	21	Eeldused:	väga oluline: LOFY.02.020
Praktilise töö aruandeid	üks	Keel	eesti keel

Eksamihinde kujunemine: 25% kontrolltöö hindest, 50% praktiliste tööde koondaruande vastamise hindest ja 25% auditoorse töö osavõtust. Eksamil pääseb see, kes on osalenud kontrolltööl ja osalenud vähemalt 60%-l kordadest ja esitab praktiliste tööde aruande. Praktiliste tööde koondaruande esitab üliõpilane kirjalikult ja vastab suuliselt eksamil. Kontrolltöö koosneb kümnest küsimusest kursuse teoreetilise osa põhiküsimuste kohta. Vastamist hinnatakse 10 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 viimisel 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. Difraktsioonireflekside parameetrite määramine kasutades **analüütiliste funktsioonidega lähendamist** (programm AXES).
2. Kristallstruktuuri määramise ja täpsustamise meetodid: **Le Baili** ja **Rietveldi meetod**. Andmebaas ICSD ja selle kasutamine ainete struktuuri analüüsil. Lähteandmefailide koostamine struktuuri täpsustamiseks. Programmi FULLPROF kasutamine Rietveldi analüüsis. Struktuurimudeli kvaliteedi hindamise kriteeriumid. Tulemuste esitamise ja kontrolli põhimõtted.
3. **Kvantitatiivse analüüsi** meetodid: sisemise etaloni meetod, neeldumise ja difraktsiooni meetod, Chungi meetodid, Rietveldi meetod (FULLPROF).

4. **Elektroniheduse jaotusfunktsioon.** Fourier analüüs ja süntees, struktuurfaktori amplituud ja faas. **Pattersoni funktsioon.** **Fourier** ja Pattersoni **ridade** kasutamine struktuuranalüüsis. Programm GFOUR ja selle kasutamine struktuuranalüüsis. **Faasiprobleem** ja selle lahendamise meetodid.
5. **Mitteregulaarsete kristallstruktuuride** (ühismôöduga ja ühismôöduta) **supervôre** kirjeldamise ja nende parameetrite määramise põhimõtted kasutades röntgendifraktsiooni meetodit.
6. **Termoröntgenograafiline analüüs (HT-XRD)** ja selle kasutamine faasiüleminekute ning soojuspaisumistegurite määramisel.
7. **Röntgenpeegelduse** (XRR) kasutamine siledade ja tasaste pindade ja õhukeste kilede füüsikaliste parameetrite määramiseks (programmid AXES ja Parrat).
8. **Difraktsioonijoone kuju analüüs** polükristalliliste ainete nanostruktuuri uurimisel (AXES ja FULLPROF).
9. **Röntgenhajumise meetodi** (SAXS) kasutamine polümeeride ja kolloidsete ainete nanostruktuuri uurimisel (GNOM, DAMMIN).

Orienteeruv ajakava

Nädal (aasta algusest)	Loeng, tunde	Praktikum, tunde	Harjutus/Se minar/ Kontrolltöö, tunde	Teema	Toimumiskoht
7	2	2	0	Difraktogrammi lähendamine	arvutiklass (A204)
8	2	2	0	le Bail ja Rietveldi XRD	arvutiklass (A204)
10	1	3	0	le Bail ja Rietveldi XRD	arvutiklass (A204)
11	2	2	0	kvantitatiivne XRD	arvutiklass (A204), labor (C218)
12	3	1	0	Fourier analüüs ja süntees	arvutiklass (A204)
13	3	1	0	Mitteregulaarsed struktuurid	arvutiklass (A204)
14	1	3	0	HT-XRD	arvutiklass (A204), labor (C218)
15	2	2	0	XRR	arvutiklass (A204), labor (C218)
16	2	2	0	Nanostruktuurid	arvutiklass (A204)
17	1	2	1	SAXS	arvutiklass (A204), labor (C218)
18	0	1	1		arvutiklass (A204)
Kokku	19	21	2		42

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 Crystallography¹.
Volume A: Space-group symmetry. <http://it.iucr.org/Ab/>
Volume A1: Symmetry relations between space groups. <http://it.iucr.org/A1a/>
Volume B: Reciprocal space. <http://it.iucr.org/Ba/>
Volume C: Mathematical, physical and chemical tables. <http://it.iucr.org/Cb/>
Volume D: Physical properties of crystals. <http://it.iucr.org/Da/>
Volume E: Subperiodic groups. <http://it.iucr.org/Ea/>
Volume F: Crystallography of biological macromolecules. <http://it.iucr.org/Fa/>
Volume G: Definition and exchange of crystallographic data. <http://it.iucr.org/Ga/>

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-pulverdifraktometrie, 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

¹ITC raamatud 2006.a. versioonis on Ülikooli sisevõrgus olevate arvutite kaudu kättesaadavad.

- Diffraction File. An Educational Resource Package. JCPDS, ICDD, USA, Pennsylvania, 1986.
15. Woolfson, M.M. An Introduction to X-Ray Crystallography, 2nd 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.
 20. Robert E. Dinnebier, Andreas Leineweber, John S.O. Evans. Rietveld Refinement. Practical Powder Diffraction Pattern Analysis using TOPAS. Walter de Gruyter GmbH, 2019, 331 pp.
 21. Myeongkyu Lee. X-RAY DIFFRACTION FOR MATERIALS RESEARCH. From Fundamentals to Applications. Apple Academic Press, 2016, 282 pp.
 22. Georg Will. Powder Diffraction The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006, 224 pp.
 23. Robert E. Dinnebier, Simon J. L. Billinge. Powder Diffraction. Theory and Practice. The Royal Society of Chemistry, 2008, 582 pp.
 24. Paolo Scardi, Robert E. Dinnebier. Extending the reach of powder diffraction modelling by user defined macros. Trans Tech Publications Ltd. 2010, 223 pp.

Makromolekulide struktuurianalüüs

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