Лабораторна робота №2
Х-променевий аналіз сахарози, вітаміну С та модельних неорганічних речовин (на прикладі діоксиду титану)

1. **Мета роботи**

Освоїти методику проведення рентгеноструктурного аналізу та проведення повнопрофільного аналізу дифрактограм за допомогою програми PowderCell 2.4. Провести якісний та кількісний аналіз фазового складу заданої речовини.

2. **Обладнання та інструмент**

1. Ренгенівський дифрактометр Shimadzu 7000 (лабораторія 112, ЦК ПНУ).
2. Програмний комплекс PowderCell 2.4 (пакет з інструкціями знаходиться в Google Classroom).

3. Загальні положення

Рентгенівські промені відкриті в 1895 р. німецьким фізиком В. К. Рентгеном і одержали назву Х-променів. Така назва (‘X-Ray’) переважно використовується в іноземній літературі. У 1901 р. Рентгену – першому з фізиків – присуджується Нобелівська премія. Експерименти з катодними трубками на той час проводили й інші дослідники, серед них і українець – уродженець Тернопільщини І. П. Пулюй. В англомовній літературі використовується термін Х-променевий аналіз, в Україні співіснують терміни рентгенівські промені та Х-промені. Тому Х-променевий аналіз є тотожним рентгеноструктурному аналізу.

Залежно від того, яку властивість рентгенівських променів при взаємодії з речовиною взято за основу, рентгенографію в цілому можна поділити на рентгеноструктурний (Х-променевий) аналіз, рентгенівську (Х-променеву) дефектоскопію та рентгеноспектральний (Х-променевий спектральний) аналіз.

Рентгеноспектральний аналіз базується на здатності атомів випромінювати характеристичне рентгенівське випромінювання під дією високоенергетичного потоку електронів або квантів жорсткого електромагнітного випромінювання. Аналізуючи характеристичний спектр, одержують інформацію про хімічний склад речовини, енергетичний стан електронних рівнів атомів, особливості хімічного зв’язку.

Рентгенівська дефектоскопія використовує різну проникаючу здатність рентгенівського випромінювання залежно від густини та товщини досліджуваного об’єкта. Цьому методу притаманна висока чутливість та універсальність. Він широко використовується як в наукових дослідженнях, так і в промисловості та медицині. В основу ***рентгеноструктурного аналізу*** покладено явище дифракції рентгенівських променів на кристалічній ґратці, відкрите в 1912 році М. Лауе.

Виходячи з припущення, що рентгенівські промені можуть відбиватися від кристалографічних площин аналогічно відбиттю видимого світла від дзеркальних поверхонь із виконанням законів геометричної оптики, Вульф і Брегги (батько і син) вивели рівняння, що описує дифракцію Х-променів на кристалі.

Уявляємо!!!!

Нехай під кутом θ до сімейства паралельних площин кристалу падає паралельний пучок рентгенівських променів із довжиною хвилі λ (рис.1).

Коли різниця ходу променів при розсіюванні від сусідніх паралельних площин (АО + ОВ) = $2d\sin(\theta)$ буде така, що дорівнює цілому числу n довжин хвиль λ, тоді промені будуть у фазі і в результаті інтерференції підсилюватимуться в напрямку відбиття променя.

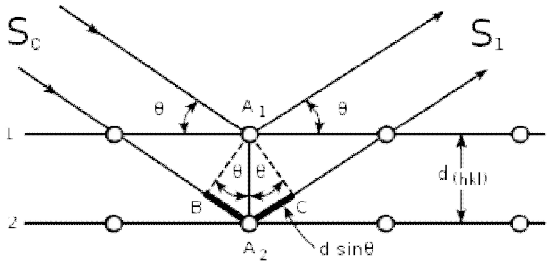


Рисунок 1 – Схема ходу рентгенівських променів при дифракції від сімейства атомних площин: θ – кут падіння променя; d – міжплощинна відстань

Математично це виражається рівнянням Вульфа - Брегга:

$$2d\sin(\theta) = n\lambda.$$

Рівняння пов'язує довжину хвилі λ та кут 2θ відносно падаючого променя, під яким буде спостерігатися дифракційний максимум від сімейства площини з міжплощинною відстанню d (рис.1).

Реальний кристал являє собою мозаїку із кристалічних блоків розміром близько 0,1 мкм, які розорієнтовані на кути порядку до 0,01°. Таким чином, у більшості випадків речовина знаходиться у полікристалічному стані і представляє собою сукупність великої кількості хаотично орієнтованих у просторі дрібних кристалітів у вигляді порошку або твердого матеріалу міцно зчеплених між собою частинок (причина зчеплення когезія та адгезія). Полікристал може складатися із кристаликів різних фаз і важливо дослідити його структуру та властивості в такому стані.

У рентгеноструктурному аналізі використовують довжини хвиль λ порядку 0,02 – 0,2 нм. Генерація рентгенівського випромінювання потрібної довжини хвилі здійснюється електронними вакуумними рентгенівськими трубками. Джерелом електронів служить розжарений катод у вигляді вольфрамової спіралі. Електрони прискорюються під дією електричного поля (прискорююча напруга U до 60 кВ) та направляються на металічний анод. Енергія електронів при їх різкому гальмуванні перетворюється в фотони рентгенівського випромінювання з різними довжинами хвиль. Мінімальна довжина хвилі λ_{min} відповідатиме повній зупинці електронів

$$hc/\lambda_{min} = eU,$$

де h – стала Планка; c – швидкість світла; e – заряд електрона. Так формується неперервний (білий) спектр, який зі сторони великих довжин хвиль.

Енергія електронного променя рентгенівської трубки витрачається в основному на нагрівання аноду, в рентгенівське випромінювання перетворюється менше 1 %, а в характеристичне – 0,1 % її потужності.

Основним вузлом дифрактометра є гоніометр, який із високою кутовою точністю дозволяє повертати зразок і детектор навколо декількох осей відносно падаючого променя. В якості детекторів використовують сцинтиляційні, напівпровідникові, пропорційні детектори, а також напівпровідникові CCD-детектори. Сканування дифрактограми здійснюється в горизонтальній або вертикальній площині (в нашому випадку -вертикально).

Розрізняють дифрактометричну зйомку на проходження рентгенівського променя через зразок та на відбиття від площини зразка (в нас - на відбивання).

При реєстрації дифракційного максимуму hkl у відбиваючому положенні будуть тільки ті кристалики, кристалографічні площини {hkl} яких будуть паралельні площині досліджуваного зразка (це дозволяє вивчати текстуру та макронапруги в зразках).

Вирішення більшості завдань на основі даних порошкової дифрактометрії потребує більш точного визначення характеристик дифракційних профілів таких, як інтегральна інтенсивність, кутове положення в шкалі 2θ та значення ширини на половині висоти максимуму (*FWHM*).

Одержання цих параметрів ускладнюється при наявності в досліджуваному зразку двох і більше фаз, піки яких накладаються або частково перекриваються.

Сучасна реєстрація дифракційної картини в цифровому форматі та застосування для обробки отриманих даних потужних обчислювальних програмних комплексів (PowderCell, GSAS, FullProf, PDXL та ін.) дозволяють в більшості випадків побороти вказані труднощі. Загальноприйнятим у цьому плані є проведення повнопрофільного аналізу дифракційної картини (метод Рітвельда). Суть методу полягає в порівнянні експериментальної дифрактограми з теоретично розрахованою дифрактограмою. Критерієм достовірності є найкращий збіг теоретичної та експериментальної картин після уточнення заданих параметрів.

4. ХІД РОБОТИ

1. Ознайомитися з роботою ренгенівського дифрактометра Shimadzu 7000.

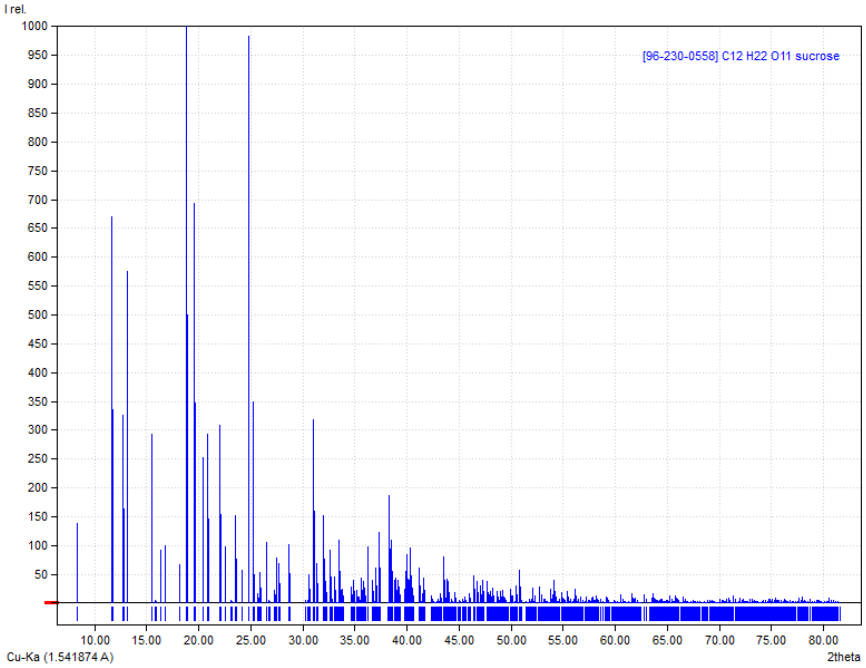
2. Приготувати порошкоподібні зразки кристалічних сахарози та аскорбінової кислоти (приготування передбачає подрібнення порошків сахарози та аскорбінової кислоти в агатовій ступці з наступним заповненням отриманим дрібнодисперсним порошком алюмінієвої кювети).

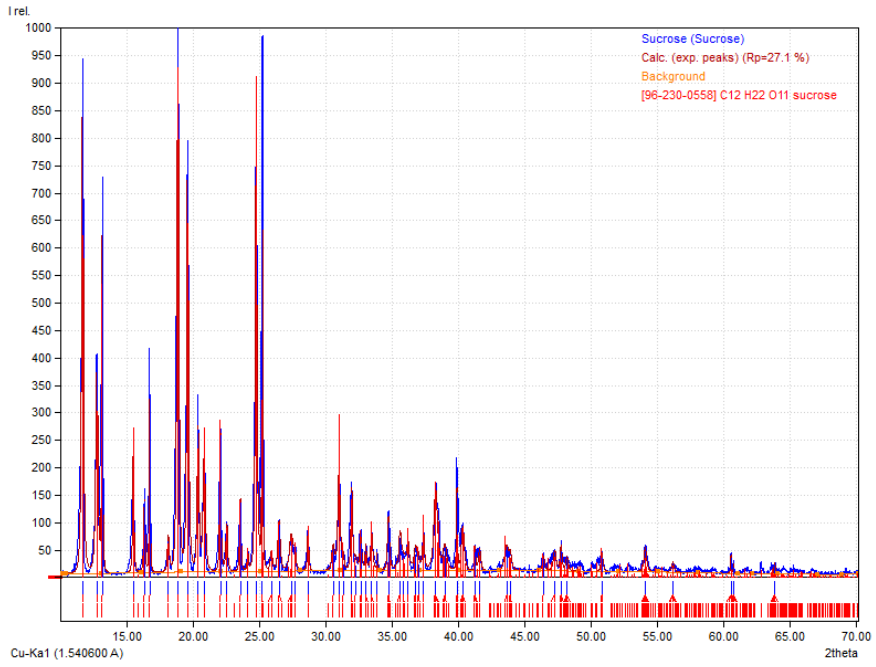
Додатково відбувається підготовка плавлених зразків сахарози та аскорбінової кислоти з використанням водяної бані. Отримані в результаті плавлення зразки після охолодження подрібнюються механічно на невеликі шматки та перетираються та досліджуються аналогічно до кристалічних порошків. Зразки позначаються як СахарозаК (кристалічна) та СахарозаА (аморфна) та АскорбінкаК(кристалічна) та АскорбінкаА(аморфна)

3. Отримання дифрактограми для кристалічних сахарози та аскорбінової кислоти. Результатом в кожному випадку є файл, що містить дві колонки чисел. Перша колонка це подвійний кут Брега (рівний куту лічильника), друга колонка- інтенсивність дифрашованого рентгенівського випромінювання.

4. Побудова отриманих дифрактограм для пар зразків сахарози та аскорбінової кислоти в Origin.

5. Співставлення отриманих дифрактограм з дифрактограмами сахарози і аскорбінової кислоти з баз даних з використанням програми Match (рис. 2) (https://www.crystalimpact.com/match/).


I rel.
[96-230-0558] C12 H22 O11 sucrose
Cu-Ka (1.541874 A)
2theta


I rel.
Sucrose (Sucrose)
Calc. (exp. peaks) (Rp=27.1 %)
Background
[96-230-0558] C12 H22 O11 sucrose
Cu-Ka1 (1.540600 A)
2theta

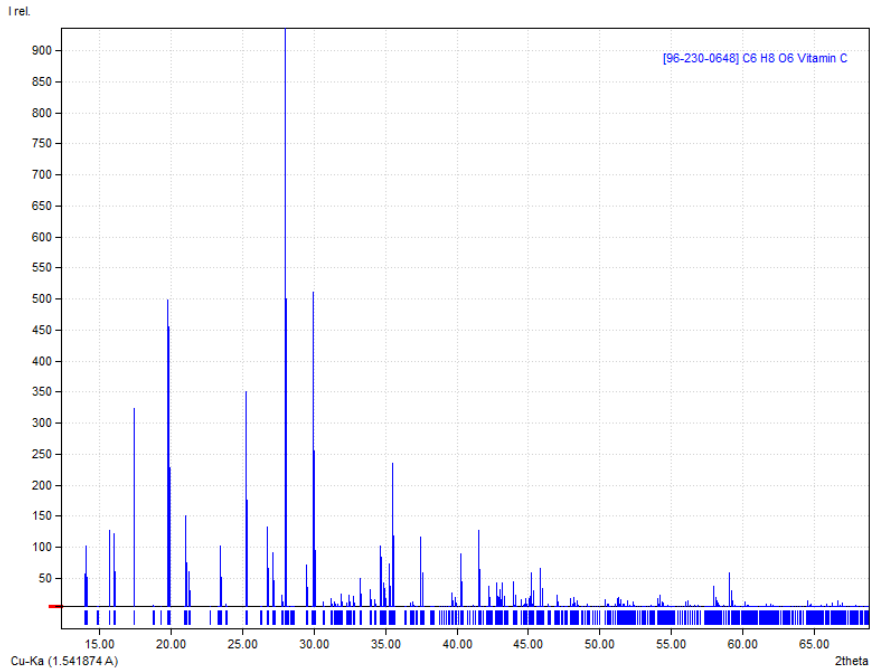


Рисунок 2. Приклади дифрактограм цукрози та аскорбінової кислоти.

Отримані дифрактограми є складними- багато рефлексів різної інтенсивності і тому аналіз такої дифрактограми є складною задачею. Тому ми додатково отримаємо та опрацюємо модельну дифрактограму неорганічної речовини- діоксиду титану (комерційний зразок Degussa P25), який представляє собою суміш двох фаз (анатазу та рутилу) з різним типом структури впорядкування. Саме на прикладі дифрактограми TiO2 відбуватиметься навчання.

6. Приготувати зразок Degussa P25 в кюветі.

7. Отримати дифрактограму діоксиду титану Degussa P25

8. Витконати структурний аназід дифрактограми аналіз діоксиду титану Degussa P25 з використанням програмного забезпечення **PowderCell 2.4**

Робота з програмою PowderCell 2.4

Програма PowderCell версії 2.4, розроблена знаходиться у вільному доступі на сайті Міжнародного союзу кристалографів і не потребує додаткової ліцензії.

Запускаємо программу PCW 2.4. На моніторі відкривається робоче вікно програми. Для завантаження експерементальної рентгенограми нам потрібно натиснути на панелі меню пункт *Diffraktion* та вибрати підменю *Load powder pattern*, перед нами з'являється стандартне вікно для відкриття файла (рис. 3).Комплекс розрахований на зчитування даних у різних форматах, одержаних при зйомці на дифрактометрах різних провідних виробників. Ми будемо користуватися текстовим форматом, файли якого повинні мати розширення (x_y). Тобто, нам необхідно змінити розширення отриманих експериментально файлів з дифрактограмами на .x_y

У цьому разі як приклад розглянуто аналіз діоксиду титану Degussa P25, одного з еталонних матеріалів, що широко застосвується на практиці як фотокаталізатор.

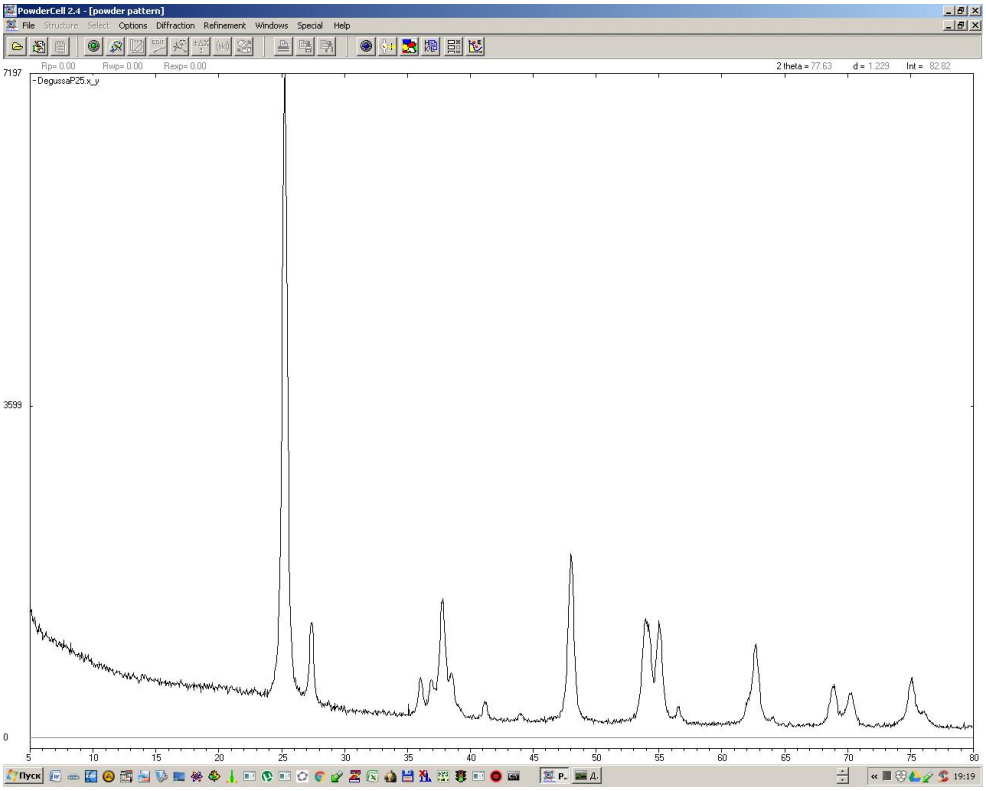


Рисунок 3 – Вікно PCW 2.4 після завантаження рентгенограми діоксиду титану (в нас вона може вигляжати трошки по іншому , але положення піків повинно зберегтися)

Після завантаження експериментальної дифрактограми необхідно перевірити в програмі налаштування параметрів експерименту. Для цього вибираємо вкладку *Diffraktion* та натискаємо *Experiment* (рис.4). У робочому вікні, що з'явилося, можна налаштувати такі параметри:

- тип джерела випромінювання;
- довжину хвилі $K\alpha_1$ і $K\alpha_2$ з урахуванням аномальної дисперсії;
- геометрію експерименту, щілини постійної чи змінної ширини;
- інтервал значень 2θ і початкове значення величини фону;
- максимальну ширину дифракційного профілю в одиницях *FWHM*.

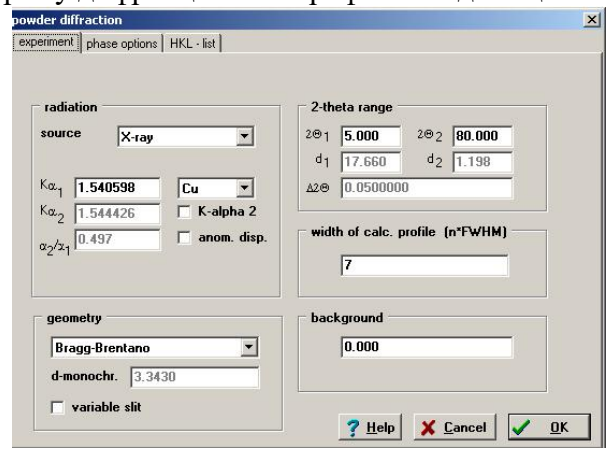


Рисунок 4 – Налаштування параметрів експерименту

Для рентгенівського випромінювання можна використовувати такі матеріали аноду: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ag і W. Тільки для цих випромінювань відповідні поправки (глибина проникнення, масовий коефіцієнт поглинання) враховуються при розрахунку порошкової дифрактограми. Це важливо для кількісного фазового аналізу.**PowderCell** розраховує дифракцію в геометрії Брегга-Брентано (Bragg-

Brentano) і Гіне (Guinier), також враховується наявність чи відсутність монохроматора. Розрахунок можна робити і для дифракції нейтронів.

Зробивши попередій аналіз за допомогою програми Match і переконавшись, що отримана дифрактограма відповідає дікксиду титану, ми переходимо до побудови моделі структури та розрахунку теоретичної дифрактограми.

Для створення нової структури необхідно натиснути на панелі меню *File* та вибрати закладку *New*. У діалоговому вікні, що з'явилося, потрібно ввести назву речовини, порядковий номер елемента за таблицею Менделєєва, номер просторової групи, параметри елементарної комірки, координати атомів в елементарній комірці, коефіцієнт заповнення позиції та значення температурного фактора. Цю інформацію отримуємо з бази даних (наприклад http://www.crystallography.net/cod/3500015.html).

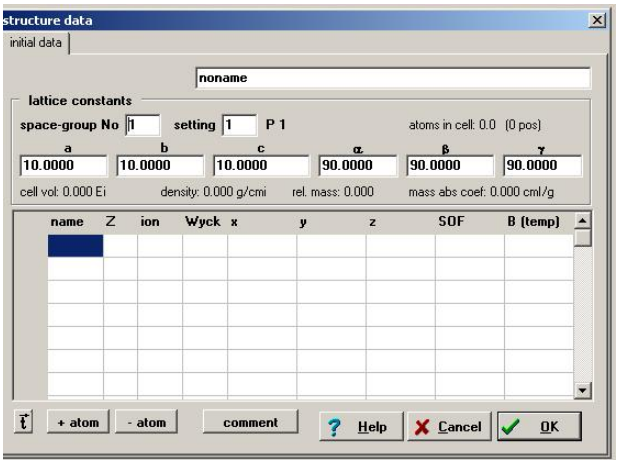


Рисунок 5 – Вікно для введення атомних параметрів кристалічної структури анатазу

Шукаємо кристалографічну інформацію про анатаз та рутил.

Необхідна інформація для анатазу має наступний вигляд :

Інформація про симетрію гратки:

Space Group I 41/a m d Z -

SG Number 141 – номер просторової (федорівської) групи симетрії

Cryst Sys tetragonal - сингонія

Unit Cell 3.78479(3) 3.78479(3) 9.51237(12) 90. 90. 90. – параметри елементарної гратки

Інформація про базис – розміщення (координати) атомів в елементарній гратці

Atom	**#**	**OX**	**SITE**	**x**	**y**	**z**	**SOF**	**H**
Ti	**1**	**+4**	**4 a**	**0**	**0**	**1.**	**0**	**0.39(6)**
O	**1**	**-2**	**8 e**	**0**	**0.7919(2)**	**1.**	**0**	**0.61(9)**

Вводимо ці дані (рис. 6)

Вікно після заповнення необхідних параметрів матиме вигляд вказаний на (рис.).

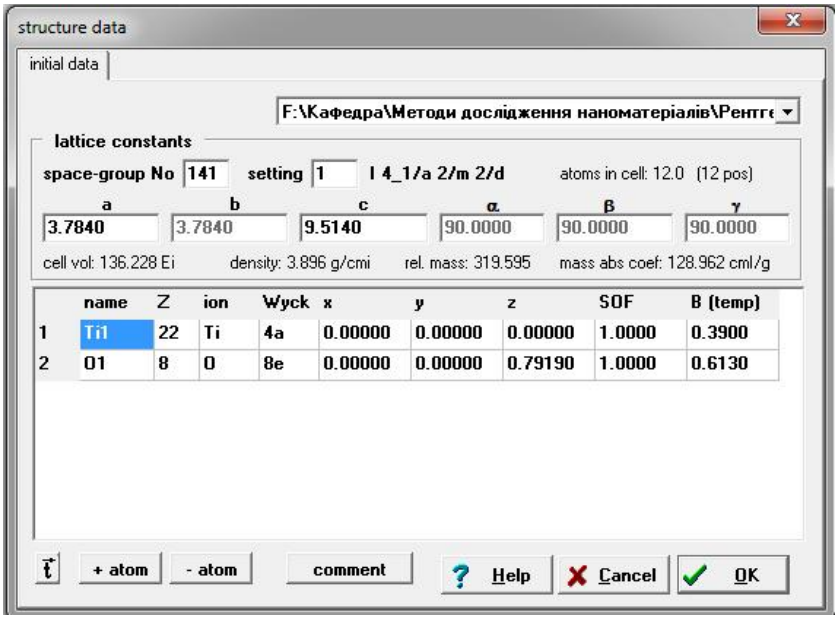


Рисунок 6 – Вікно після введення атомних параметрів кристалічної структури анатазу

Для перегляду елементарної комірки після створення теоретичної рентгенограми потрібно на панелі меню натиснути *Structure* та вибрати підпункт *Representation ON*, елементарна кристалічна ґратка магнію виглядатиме як на рис. 7., дифрактограма- на рис. 8

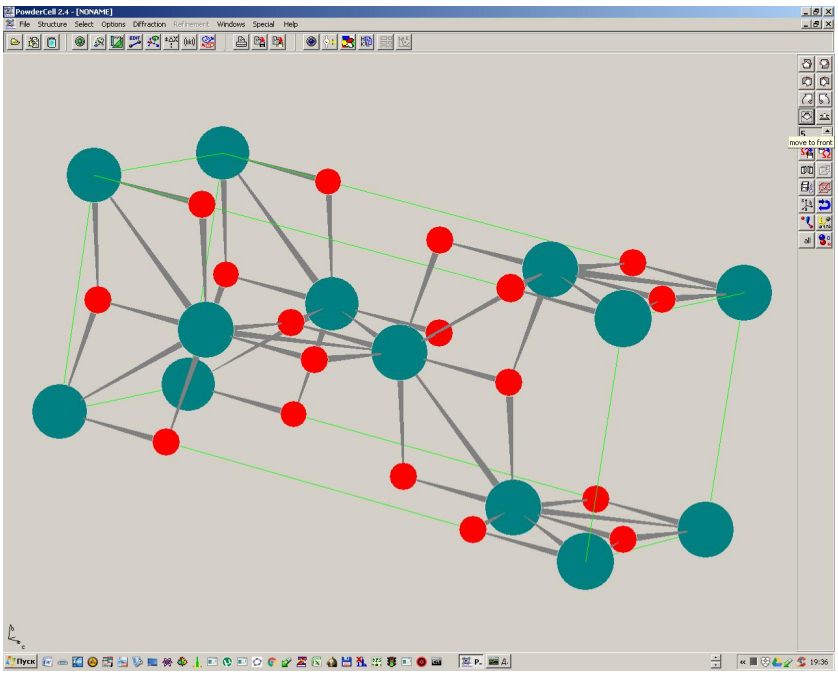


Рисунок 7 – Розрахована елементарна комірка тетрагональної структури анатазу

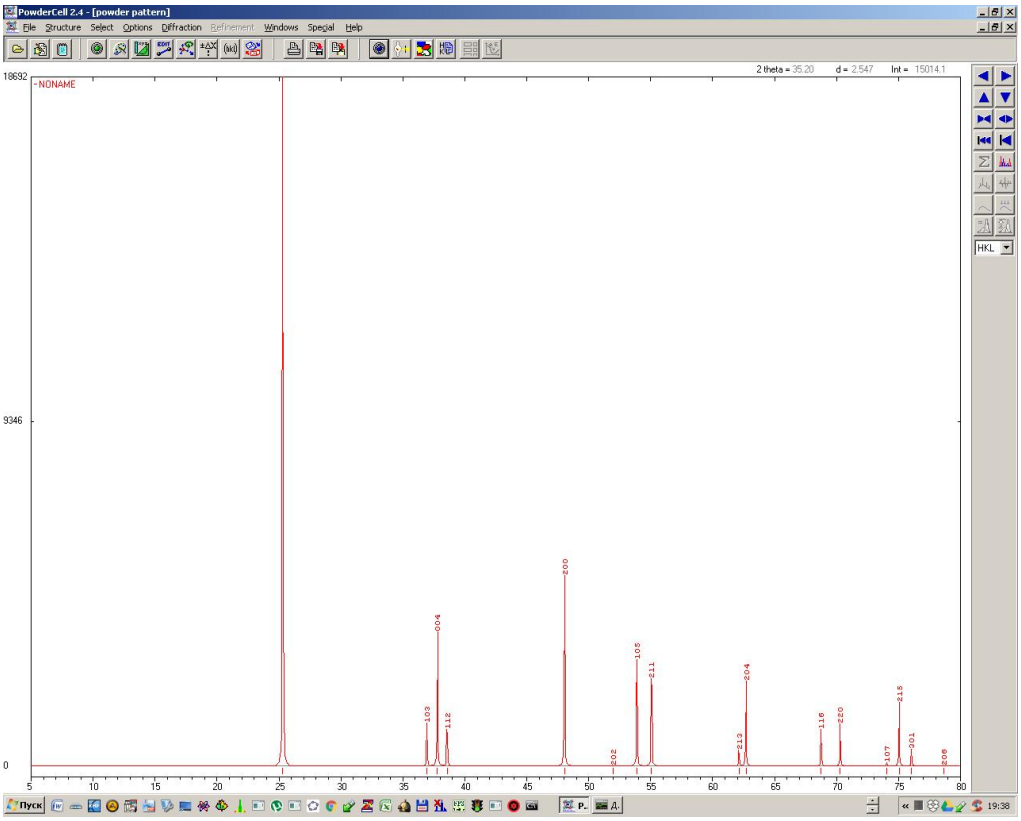


Рисунок 8 – Розрахована дифракційна картина тетрагональної структури анатазу

Наступний крок - знову введення експериментально отриманої дифрактограми анатазу, яка за цей час десь загубилася).

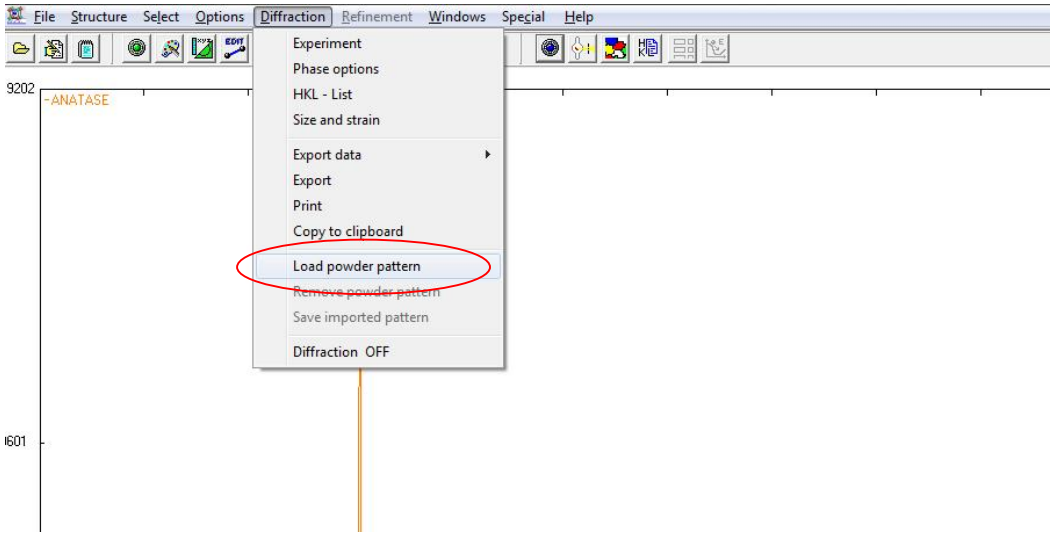


Рисунок 9 – Введення експеритентальної дифрактограми діоксиду титану

Тепер у робочому вікні програми одночасно зображені експериментальна та теоретична рентгенограми, накладені одна на одну. Як видно з рисунка 10, всі піки теоретичної дифрактограми збігаються з експериментальними, отже, дана фаза присутня в зразку. На основі того, що експериментальна дифрактограма ще містить піки, які відсутні в теоретичній, можна зробити висновок, що досліджуваний матеріал складається з більшої кількості фаз.

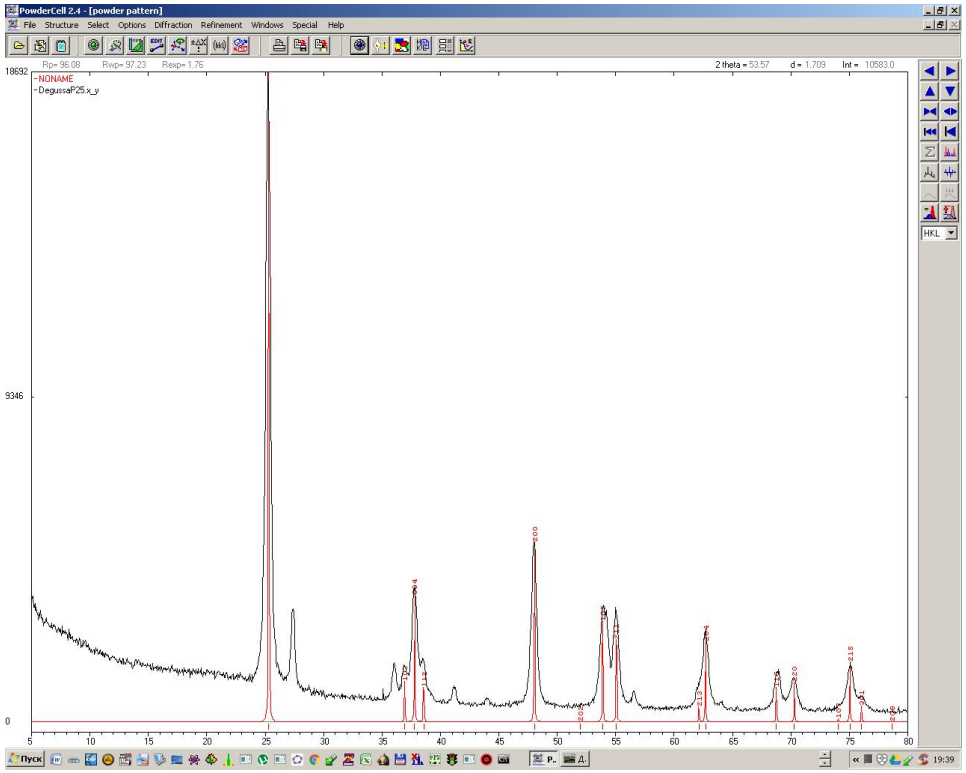


Рисунок 10 – Експериментальна дифрактограма діоксиду титану та розрахункова дифрактограма анатазу

Робимо припущення про те, що додатковою кристалічною структурою може бути рутил (інша модифікація діоксиду титану з іншою кристалічною структурною та аналогічним хімічним складом TiO_2). Створюємо структурний файл даних для розрахунку теоретичної дифрактограми структури рутилу[7] аналогічно до того, як створювали відповідний структурний файл для структури анатазу. Ця кристалічна структура містить в своєму складі таку ж кількість атомів. Робоче вікно зі створення структурного файла даних для розрахунку теоретичної дифрактограми виглядає таким чином.

Вихідні дані для рутилу

Space Group P 42/m n m
SG Number 136
Cryst Sys tetragonal
Unit Cell 4.5937 4.5937 2.9587 90. 90. 90.

Atom	#	OX	SITE	x	y	z	SOF	H
Ti	1	+4	2 a	0	0	0	1.	0
O	1	-2	4 f	0.3049(2)	0.3049(2)	0	1.	0

Створивши та зберігши структурний файл даних для розрахунку теоретичної рентгенограми рутилу, можна подивитися на елементарні кристалічні ґратки обох фаз. (рис.7 та 11). Закривши вікна з елементарними ґратками, бачимо дві теоретичні дифрактограми, піки яких збігаються з максимумами на експериментальній картині дифракції від двофазного порошку TiO_2 (рис. 12).

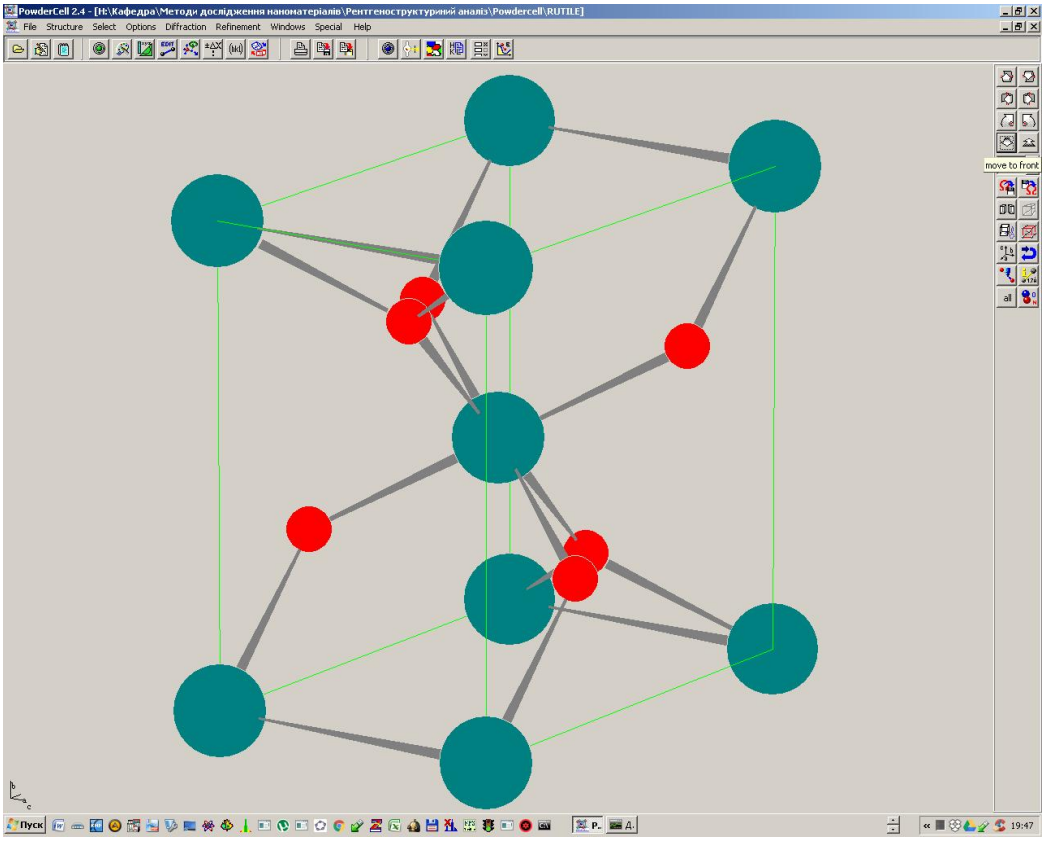


Рисунок 11 – Елементарна комірка кубічної структури рутилу

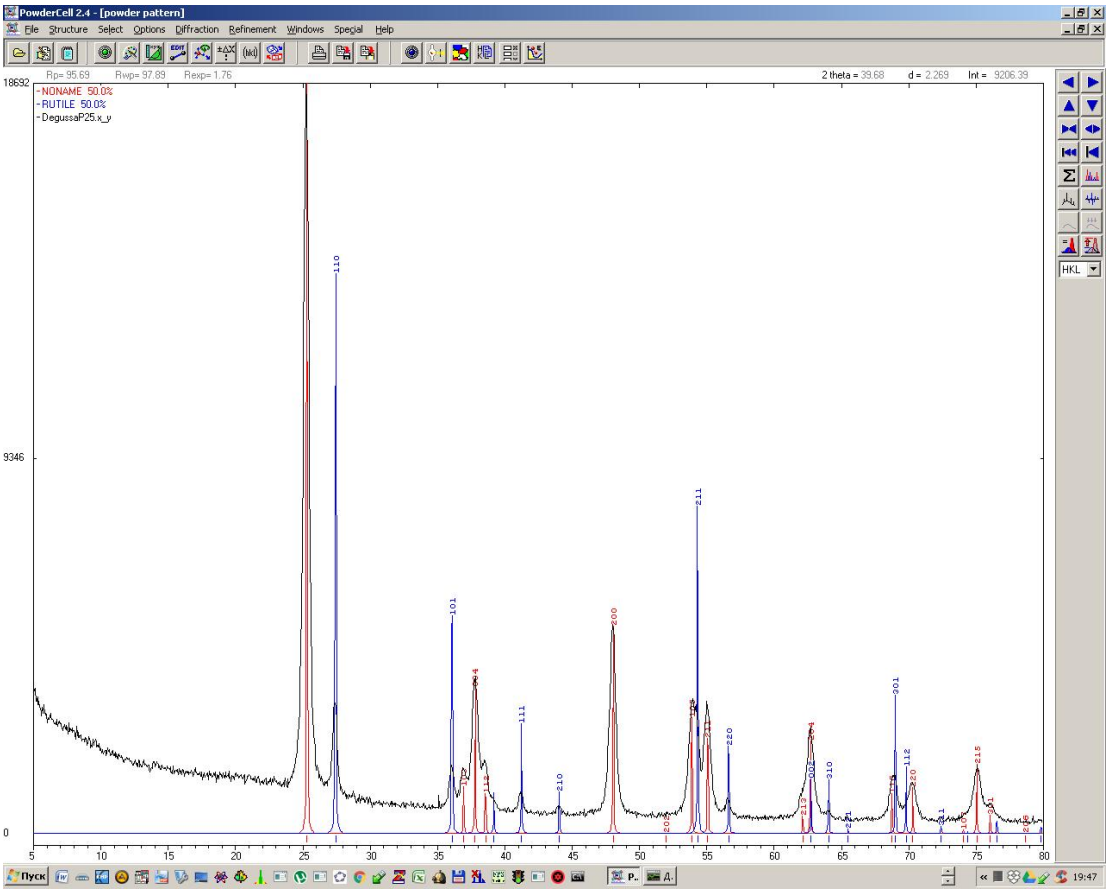
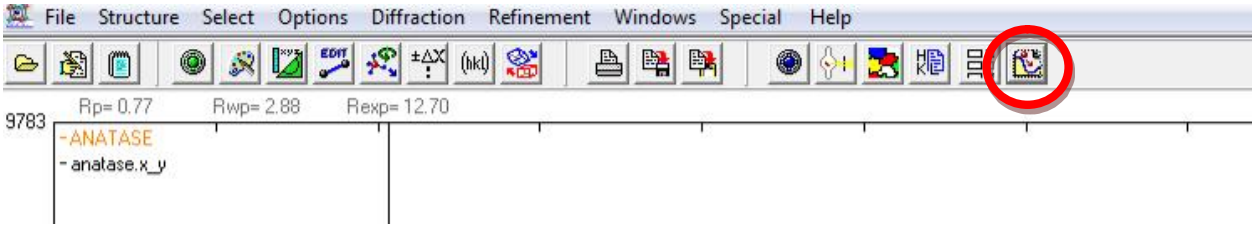


Рисунок 12 – Експериментальна дифрактограма порошку діоксиду титану та розраховані дифракційні спектри структур антатазу та рутилу

Відповідно з цим можна зробити висновок, що фазовий склад даного зразка ідентифікується як суміш фаз анатазу та рутилу.

Кількісний аналіз полягає в підборі параметрів кристалічних ґраток та інтенсивностей піків кожної з фаз. Натискаємо кнопку Start Refinment



Отримуємо результат (рис.13)

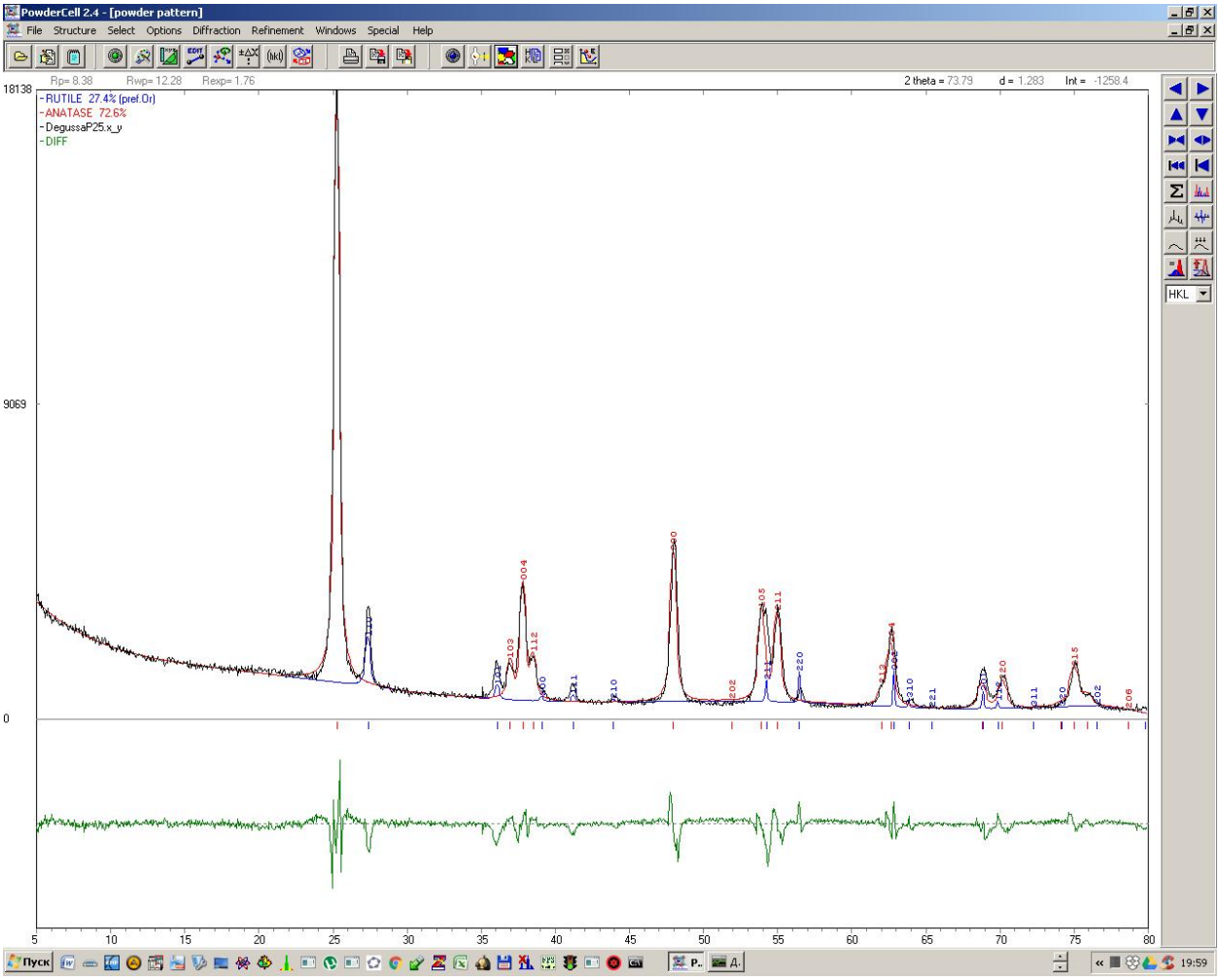


Рисунок 13 – Результуючий вигляд повнопрофільного аналізу дифракційної картини з різницевим спектром

Збіг експериментальної і розрахованої дифракційних картин математично оцінюється за значеннями трьох R-факторів: R_p – всієї картини; R_{wp} – з урахуванням інтенсивності (ваги) окремих піків та R_{exp} – очікуваного, виходячи зі статистики експерименту. Pfgbce'vj відсотковий склад суміші (в молярних %) та кристалографічні характеритики фаз , що входять до складу суміші.

Формулюємо висновки) Ми молодці!