

Волинський національний університет імені Лесі Українки

Факультет хімії та екології

Кафедра неорганічної та фізичної хімії

Любомир Гулай

КРИСТАЛОГРАФІЯ І РЕНТГЕНОГРАФІЯ

Методичні рекомендації

до лабораторних робіт

для студентів V курсу

Луцьк

2023

УДК 548.73 (072)

Г 94

Рекомендовано до друку науково-методичною радою
Волинського національного університету імені Лесі Українки
(протокол № 2 від 25 жовтня 2023 р.).

Рецензенти:

Василина Шемет - кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри матеріалознавства Луцького національного технічного університету.

Людмила Піскач - кандидат хімічних наук, професор, професор кафедри хімії та технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки.

Гулай Любомир

Г 94 **Гулай Л. Д.** Кристалографія і рентгенографія. Методичні рекомендації до лабораторних робіт. Для студентів V курсу. Луцьк: ПП Іванюк. В.П, 2023. – 48 с.

Наведено методики виконання та оформлення 10 лабораторних робіт, а також контрольні запитання. Для студентів спеціальності 102 Хімія.

УДК 548.73 (072)

© Гулай Л.Д., 2023

© Волинський національний університет
імені Лесі Українки, 2023

Зміст

ВСТУП	4
Лабораторна робота №1. Підготовка зразків для отримання порошкових дифрактограм. Загальна характеристика дифрактограми	5
Лабораторна робота №2. Обробка порошкових дифрактограм	9
Лабораторна робота №3. Індексуння порошкових дифрактограм	14
Лабораторна робота №4. Уточнення параметрів комірки для сполуки з відомою структурою	20
Лабораторна робота №5. Розрахунок кристалічної структури сполуки відомого структурного типу методом полікристалу	25
Лабораторна робота №6. Побудова елементарної комірки та координаційних многогранників атомів за допомогою програми WinCSD	31
Лабораторна робота №7. Побудова теоретичних дифрактограм	34
Лабораторна робота №8. Фазовий аналіз	38
Лабораторна робота №9. Графічна презентація структури сполук за допомогою програми PowderCell	40
Лабораторна робота №10. Графічна презентація структури сполук за допомогою програми Diamond	42
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	47

ВСТУП

Лабораторний курс дисципліни «Кристалографія і рентгенографія» охоплює інформацію щодо:

- основних методів рентгенівських досліджень;
- підготовки і проведення рентгенівського дослідження неорганічних матеріалів методом полікристалу;
- комп'ютерної обробка результатів експерименту.

Дані методичні вказівки допоможуть ознайомитись з:

- основними аспектами проведення рентгенофазових і рентгеноструктурних досліджень;
- практичними методами з розрахунку кристалічної структури методом полікристалу.

Методичний посібник включає завдання розрахункового та описового характеру.

Лабораторна робота №1

Підготовка зразків для отримання порошкових дифрактограм. Загальна характеристика дифрактограми.

Мета роботи: засвоїти методику приготування зразків для роботи на порошковому дифрактометрі ДРОН 4-13.

Прилади і матеріали: агатова ступка, кювета, зразки досліджуваних матеріалів, вазелін, етиловий спирт, вата.

Теоретична частина

Завданням рентгенофазового аналізу є отримання відомостей про якісний склад зразків. При рентгеноструктурному аналізі отримуються дані про кристалічну структуру сполуки. В основі рентгенівського аналізу лежить рівняння Брега:

$$2d\sin\Theta = n\lambda, \text{ де}$$

d – міжплощинна відстань;

Θ - кут падіння рентгенівського променя;

n – порядок відбиття;

λ - довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

Джерелом рентгенівського випромінювання є рентгенівська трубка (рис. 1.1.).

Різниця потенціалів між катодом і анодом зумовлює бомбардування поверхні аноду швидкими електронами, що зумовлює утворення проміння, яке називають рентгенівським. Суцільний рентгенівський спектр показано на рис. 1.2. Для дослідження використовується серія $K\alpha$. В залежності від матеріалу анода, отримується рентгенівське випромінювання різної довжини хвилі. Найбільш поширеним для порошкових дифрактометрів є використання трубок з мідним анодом (довжина хвилі $\lambda_{CuK\alpha}$ становить 1,54178 Å), для

монокристалних дифрактометрів - з молібденовим анодом (довжина хвилі $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ становить 0,71073 Å).

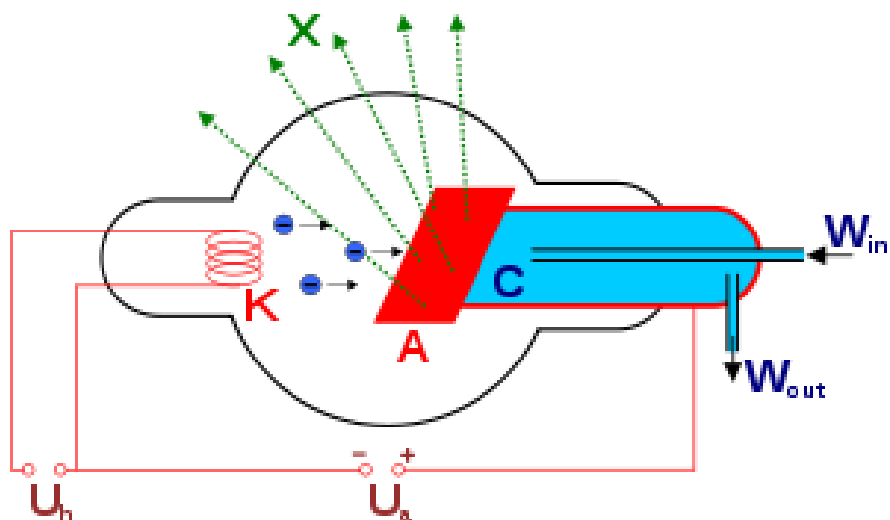


Рис. 1.1. Будова рентгенівської трубки (<https://sites.google.com/site/adernafizikacomua/rentgenivske-viprominuvanna?tmpl=%2Fsystem%2Fapp%2Ftemplates%2Fprint%2F&showPrintDialog=1>): К – катод; А – анод; U_h – напруга розжарювання катода; U_a – напруга між катодом і анодом; W_{in} , W_{out} – охолодження анода.

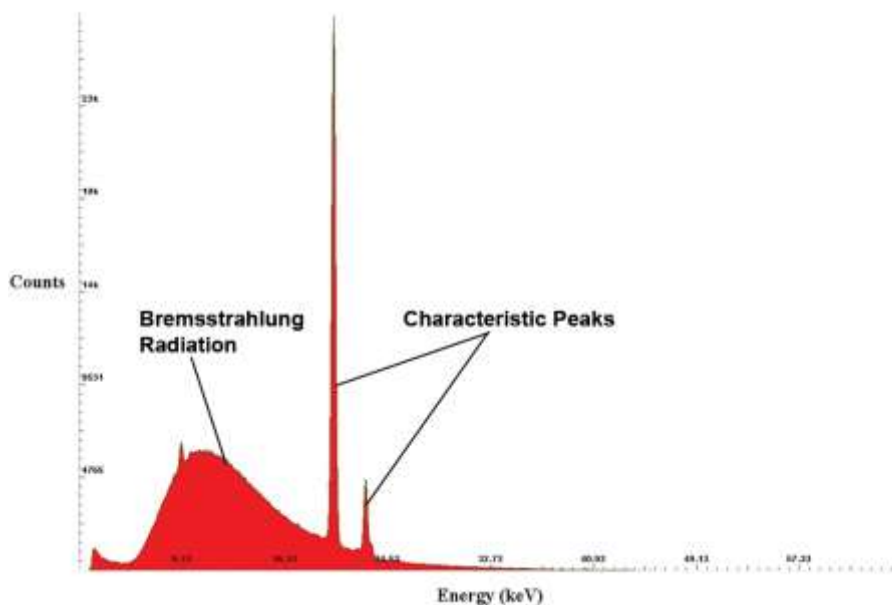


Рис. 1.2. Суцільний рентгенівський спектр (<https://xray.oxinst.com/learning/view/article/typical-x-ray-spectra-by-anode-material>).

Гоніометр порошкового дифрактометра ДРОН 4-13 побудовано за геометрією Брега-Брентано (рис. 1.3).

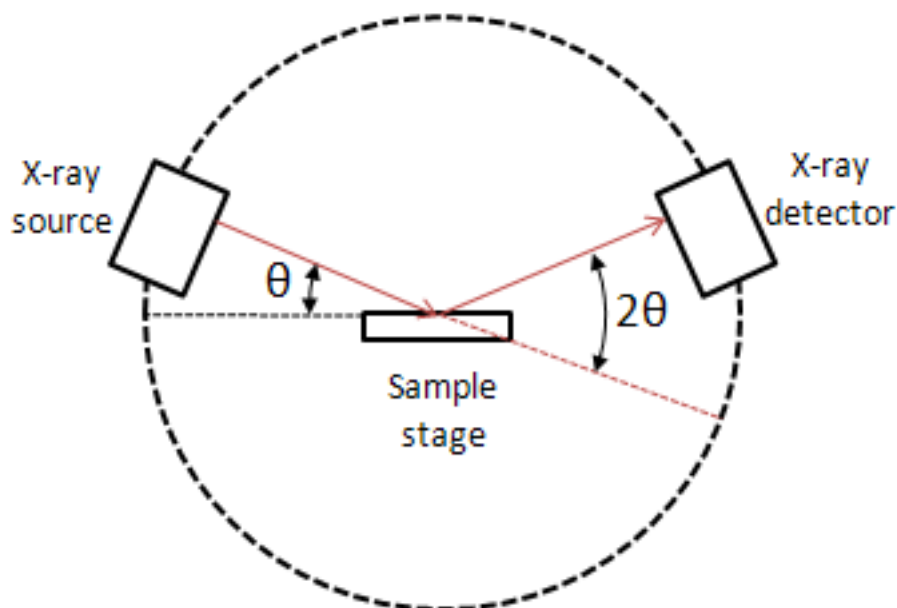


Рис. 1.3. Гоніометр порошкового дифрактометра з геометрією Брега-Брентано

[https://chem.libretexts.org/@api/deki/files/232/xrd.png?revision=1&size=bestfit& width=323&height=237](https://chem.libretexts.org/@api/deki/files/232/xrd.png?revision=1&size=bestfit&width=323&height=237)).

Хід виконання роботи

Відібрати кількість зразка, необхідну для проведення аналізу. Відібраний зразок подрібнити поза межами агатової ступки. В агатовій ступці не дозволяється розбивати тверді зразки, так як це може привести до її руйнування. Для попереднього подрібнення дуже твердого зразка можна використати металічну ступку. В агатовій ступці потрібно проводити тільки розтирання дрібних частинок зразка. При попередньому подрібненні зразка потрібно вважати, щоб у досліджуваний матеріали не потрапили сторонні матеріали. Попередньо подрібнений зразок розтирають в агатовій ступці до дрібнозернистого стану.

Отриманий порошкоподібний матеріал насипають на лицьову сторону кювети з попередньо нанесеним тонким шаром вазеліну. Вазелін служить

тримачем порошкоподібного матеріалу. Залишки зразка струшують в ступку. Ступку очищають від залишків зразка і промивають ватою, змоченою в етиловому спирті.

Приготовлену кювету із зразком передають відповідальній особі, яка встановлює її на тримач кювети дифрактометра ДРОН 4-13 і отримує дифрактограму.

У випадку пластичного зразка розтирання його в агатовій ступці неможливе. В цьому випадку переведення зразка в порошкоподібний вигляд можливе за допомогою напилка.

Контрольні запитання

1. Джерела рентгенівського випромінювання.
2. Рентгенівський спектр.
3. Принцип роботи рентгенівської трубки.
4. Принцип роботи рентгенівського порошкового дифрактометра.
5. Для чого при приготуванні зразка використовується агатова ступка.

Лабораторна робота №2

Обробка порошкових дифрактограм

Мета роботи: засвоїти методику обробки і аналізу порошкових дифрактограм.

Прилади і матеріали: експериментальні дифрактограми сполук, програма WinCSD (Cell).

Теоретична частина

Для отримання дифрактограми за допомогою дифрактометра ДРОН 4-13 використовують зйомку по точках. Інтервал зйомки (кути 2θ) в більшості випадків становить $10 - 100^\circ$ з кроком $0,05^\circ$ і часом відліку в точці 20 с. Такі параметри зйомки достатні для розрахунку кристалічної структури на основі отриманих дифрактограм. Для якісного аналізу (фазовий аналіз) зйомку проводять в інтервалі $10 - 80^\circ$ з кроком $0,05^\circ$ і часом відліку в точці 1-5 с, що дозволяє зекономити час роботи дифрактометра.

Результатом зйомки зразка на дифрактометрі є цифровий двомірний масив 2θ - інтенсивність (I). В нашому випадку використовуємо дифрактограму формату *.pro. Її можна відкрити в текстовому редакторі. Вона має вигляд

```
10.000 .02000
 1039  1083  1049  1053  1062  1118  1084  1022
   998  1035  1046  1069  1016  1067  1079   979
 1022  1027  1097  1023  1072  1076  1082  1077
 1026  1014  1018  1039  1013  1007  1069  1075
 1025  1045   977  1072  1046  1052   962  1020
.....
.....
 587   579   618   587   601   625   680   633
 659   663   666   602   651   611   632   584
 637   612   648   582   628
```

В першій стрічці вказано початковий кут зйомки ($10,000^\circ$) і крок зйомки ($0,0200^\circ$). З другої стрічки наведено інтенсивності, починаючи від 10° з кроком $0,02^\circ$, тобто $10,00^\circ$, $10,02^\circ$, $10,04^\circ$ і т.д. Останнє значення інтенсивності (628) відповідає куту 100° .

Графічне представлення дифрактограми зразка сполуки $TbAgTe_2$ показано на рис. 2.1.

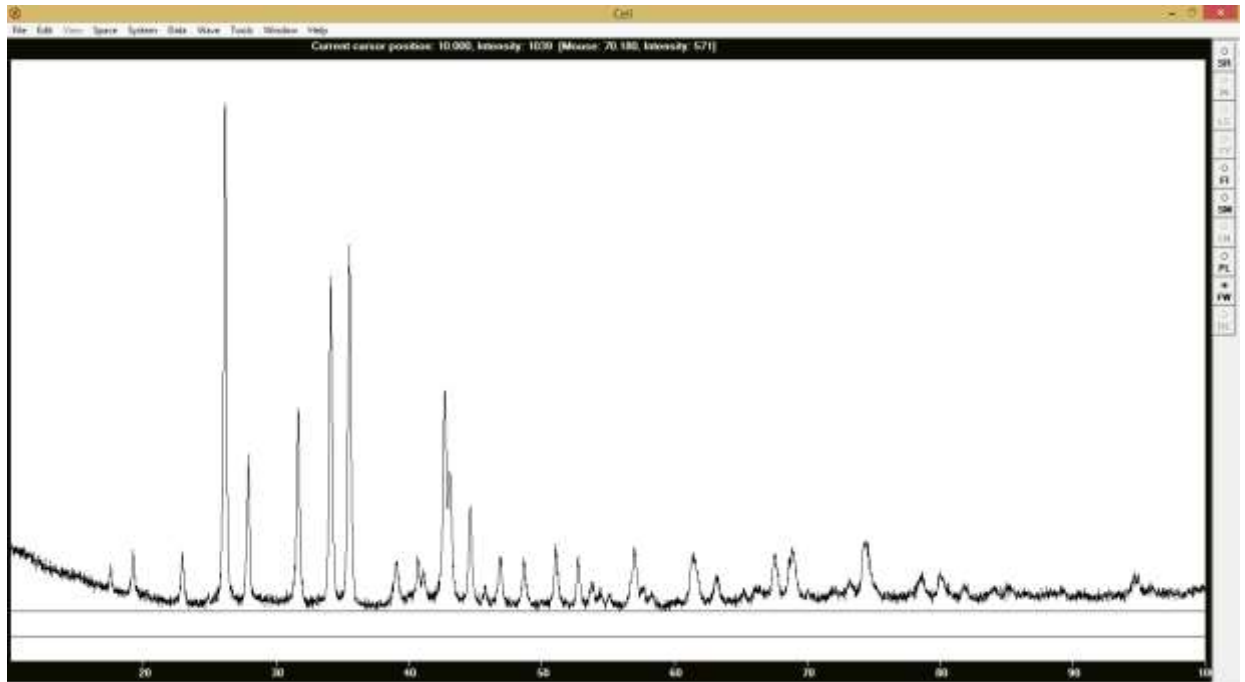


Рис. 2.1. Дифрактограма зразка сполуки $TbAgTe_2$.

По осі абсцис відкладено значення кута 2Θ , осі ординат - інтенсивність (I). Нижня плавна лінія називається фоном, горби різної інтенсивності – відбиттями від певних атомних площин.

З рівняння Брега

$$2d\sin\Theta = n\lambda$$

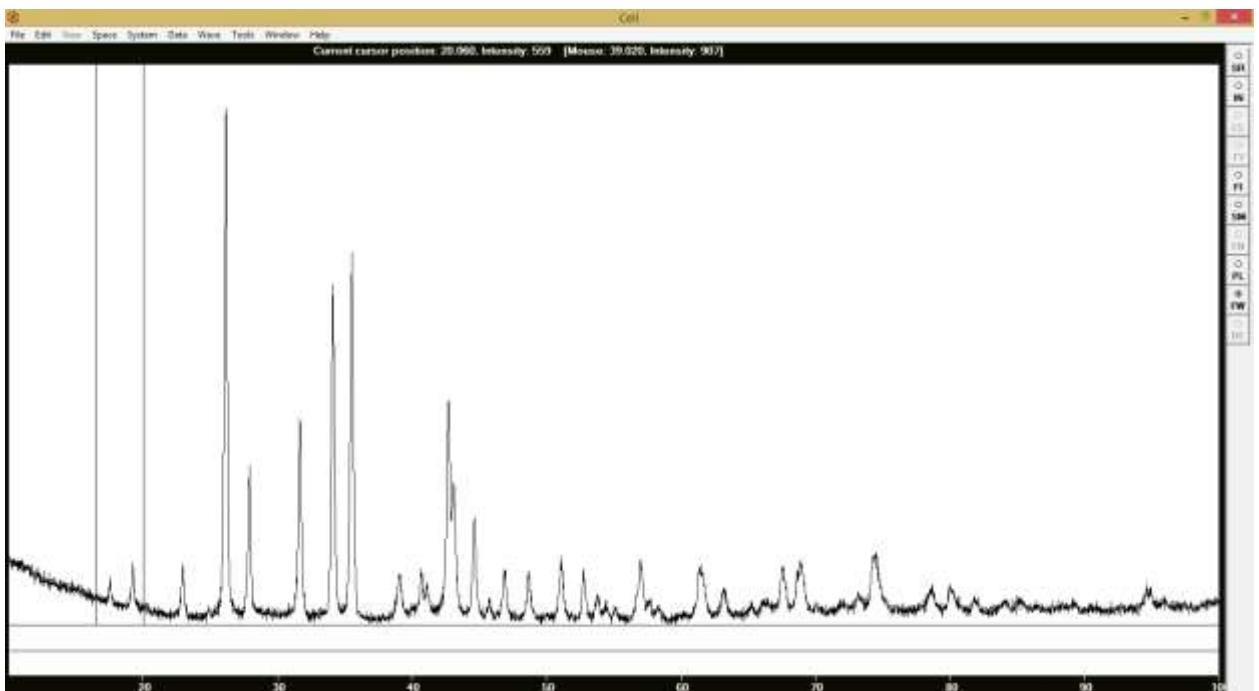
можна отримати значення кута Θ (чи 2Θ):

$$2\Theta = 2 \cdot \arcsin(n\lambda/2d).$$

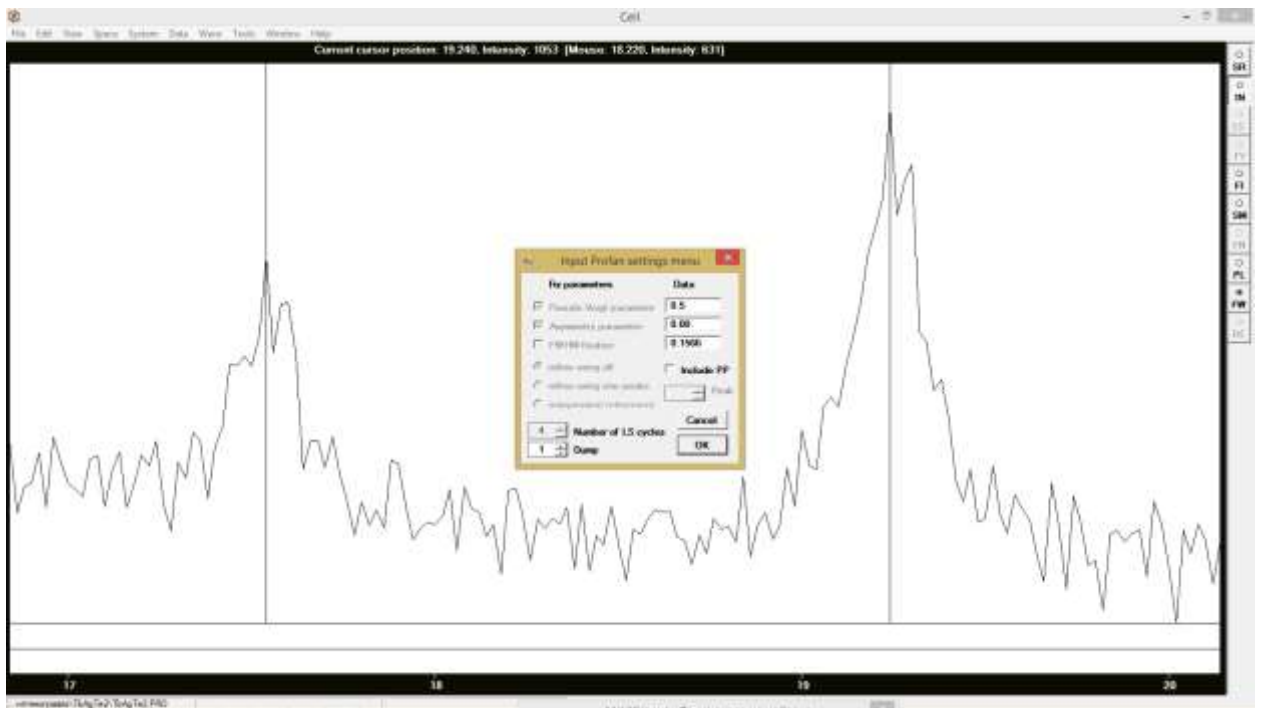
Для кожної атомної площини в кристалічній структурі наявне певне відбиття. Чим більше атомів знаходиться в даній площині, тим інтенсивніше відбиття.

Хід виконання роботи

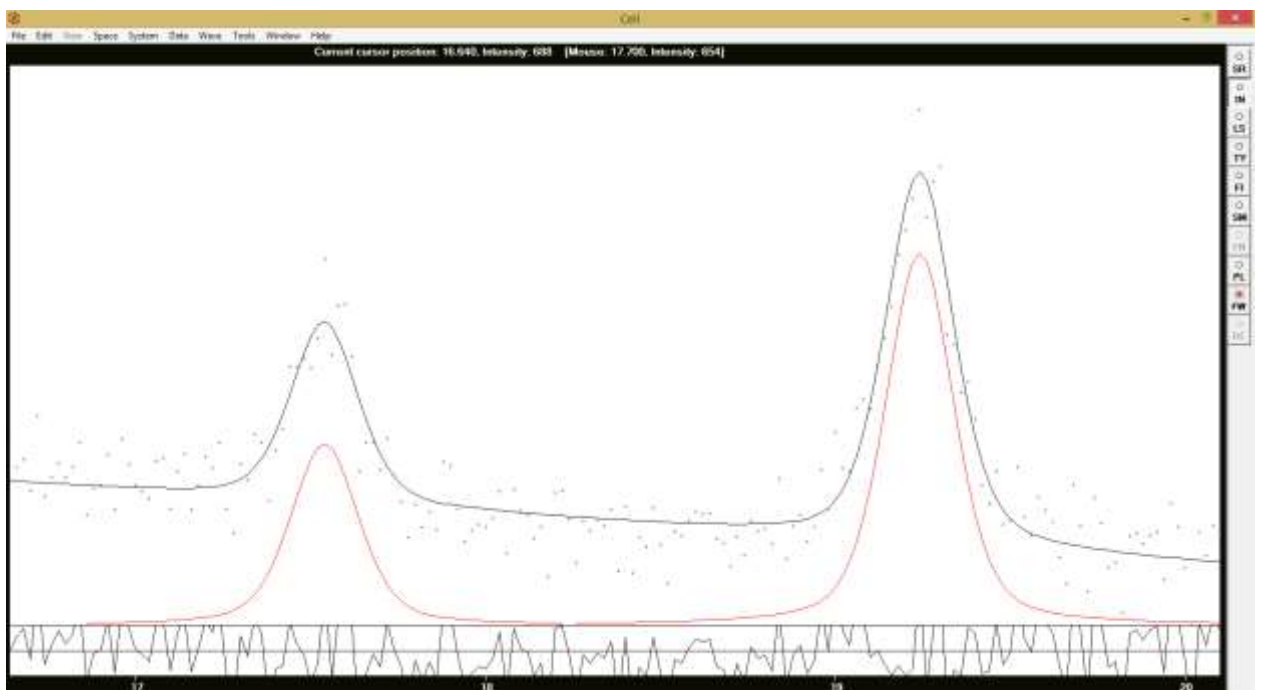
1. Запускаємо програму Cell.
2. Відкриваємо файл з експериментальною дифрактограмою (File→Open PRO). Вихідний файл повинен мати формат *.pro.
3. В меню Window вибираємо опцію Profan.
4. В меню Wave вибираємо довжину хвилі рентгенівського випромінювання (за замовчуванням використовується $\text{CuK}\alpha$).
5. Стрілками курсора вибираємо окремих пік або групу піків, які розташовані близько один до одного. Кнопкою Space фіксуємо ліву і праву границі. Коли досліджуваний інтервал вибрано, натискаємо Esc. Не потрібно обробляти за один підхід великий інтервал піків. Краще обробляти окремо кожен пік або групу піків, які розташовані близько один до одного.



6. Стрілками курсора вибираємо центр окремого піка і кнопкою Space фіксуємо його положення. Після завершення натискаємо Esc. З'являється меню, яке пропонує провести аналіз вибраних піків. Можна використати запропоновані параметри, можна їх змінити. Натискаємо ОК.



Можна повторити цю саму процедуру ще раз (кнопка LS меню справа), поки не отримаємо задовільний результат.



Якщо результат задовільний, потрібно зберегти отримані дані, натиснувши кнопку FW.

7. Аналогічно потрібно провести обробку всієї дифрактограми. Вивести на екран всю дифрактограму можна за допомогою кнопки PL.

Отримані результати збережено в файлі з розширенням *.pks (перша колонка – інтенсивності, третя – кути 2θ). Файл *.pks можна подивитися в текстовому редакторі або відкрити за допомогою програми Cell. Значення кутів 2θ і інтенсивності заносимо в таблицю 2.1, так як ми їх будемо використовувати в наступних роботах.

Таблиця 2.1

Результати аналізу дифрактограми зразка

2θ	Інтенсивність (I)

Контрольні запитання

1. Умови дифракції рентгенівських променів.
2. Міжплощинні відстані.
3. Абсолютна і відносна інтенсивність відбиття.
4. Якими функціями описуються рентгенівські відбиття?
5. Причина виникнення фону на дифрактограмі.

Лабораторна робота №3

Індексування порошкових дифрактограм

Мета роботи: засвоїти методику індексування порошкових дифрактограм.

Прилади і матеріали: експериментальні дифрактограми сполук, програма WinCSD (Cell).

Теоретична частина

У випадку кубічної сингонії індексування дифрактограми досить просте.

З рівняння Брега

$$2d\sin\Theta = n\lambda,$$

використаємо лише відбиття першого порядку ($n = 1$) і отримуємо

$$\sin^2\Theta = \lambda^2/4d^2.$$

Для кубічної сингонії квадратичне рівняння має вигляд:

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2.$$

Звідси отримуємо

$$\sin^2\Theta = (\lambda^2/4a^2)(h^2 + k^2 + l^2).$$

Відношення

$$\sin^2\Theta_1 / \sin^2\Theta_2 = (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) / (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)$$

є відношенням цілих чисел.

Після знаходження значень hkl відбить 2Θ визначаємо значення періоду комірки для кожного відбиття:

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

і визначаємо середнє значення a .

За набором індексів hkl визначаємо тип ґратки Браве (табл. 3.1).

Індекси hkl для різних типів ґраток Браве

$h^2 + k^2 + l^2$	Примітивна (P)	Об'ємноцентрована (I)	Гранецентрована (F)
1	100	-	-
2	110	110	-
3	111	-	111
4	200	200	200
5	210	-	-
6	211	211	-
8	220	220	220
9	221, 300	-	-
10	310	310	-
11	311	-	311
12	222	222	222
13	320	-	-
14	321	321	-
16	400	400	400
17	322, 410	-	-
18	330, 411	330, 411	-
19	331		331
20	420	420	420
21	421	-	-
22	332	332	-
24	422	422	422
25	430	-	-
26	431, 510	431, 510	-
27	333, 511	-	333, 511

Хід виконання роботи

1. Ручне індексування дифрактограми сполуки кубічної сингонії.

Для індексування використаємо дифрактограму сполуки PbS. За допомогою програми програма WinCSD (Cell) проведемо обробку дифрактограми як описано в роботі 2. Отримані в результаті обробки дифрактограми значення кута 2Θ потрібно записати в таблицю 3.2. Провести необхідні розрахунки і записати їх в таблицю 3.2. Визначити індекси hkl для кожного значення відбиття (кут 2Θ). Після знаходження значень hkl відбить 2Θ визначаємо значення періоду комірки a для кожного відбиття. Визначаємо середнє значення періоду комірки a . За результатами аналізу індексів hkl дифрактограм вказати тип ґратки Браве.

Таблиця 3.2

Індексування дифрактограми зразка

2Θ	Θ	$\sin\Theta$	$\sin^2\Theta$	$(h_n^2 + k_n^2 + l_n^2) / (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)$	$h^2 + k^2 + l^2$	hkl

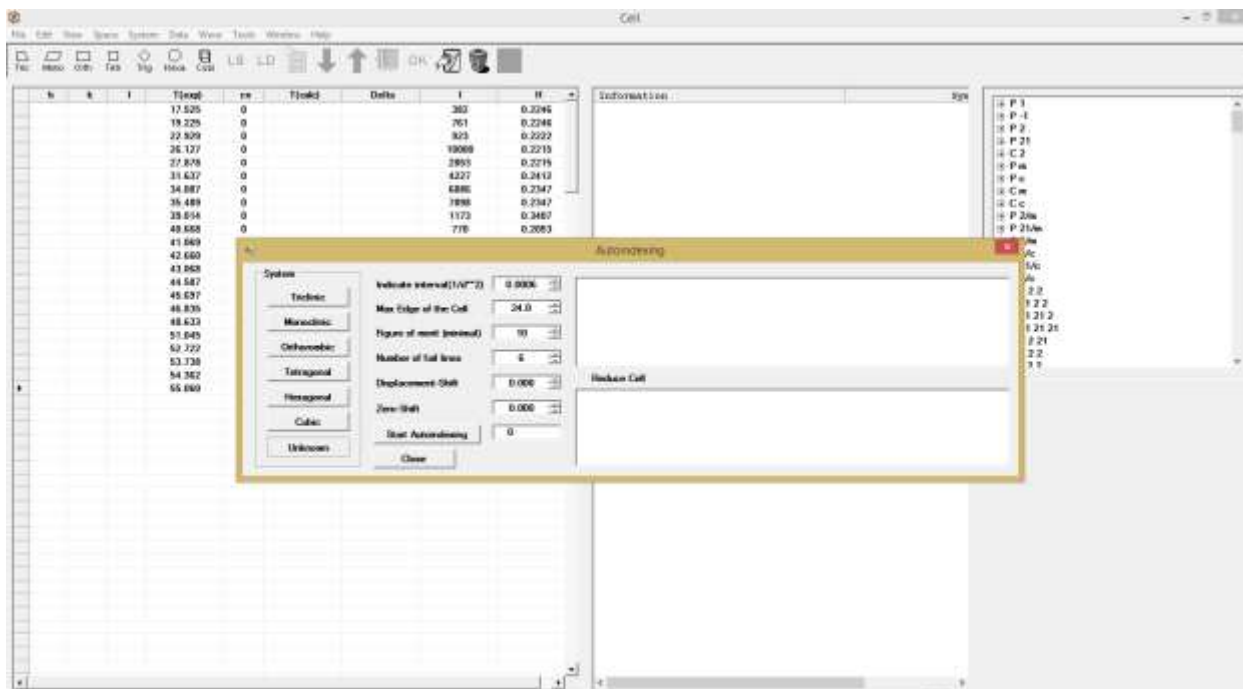
2. Індексування дифрактограми сполуки за допомогою комп'ютерної програми.

Існує багато програм комп'ютерного індексування дифрактограм сполук. В цій роботі використаємо програму WinCSD (Cell).

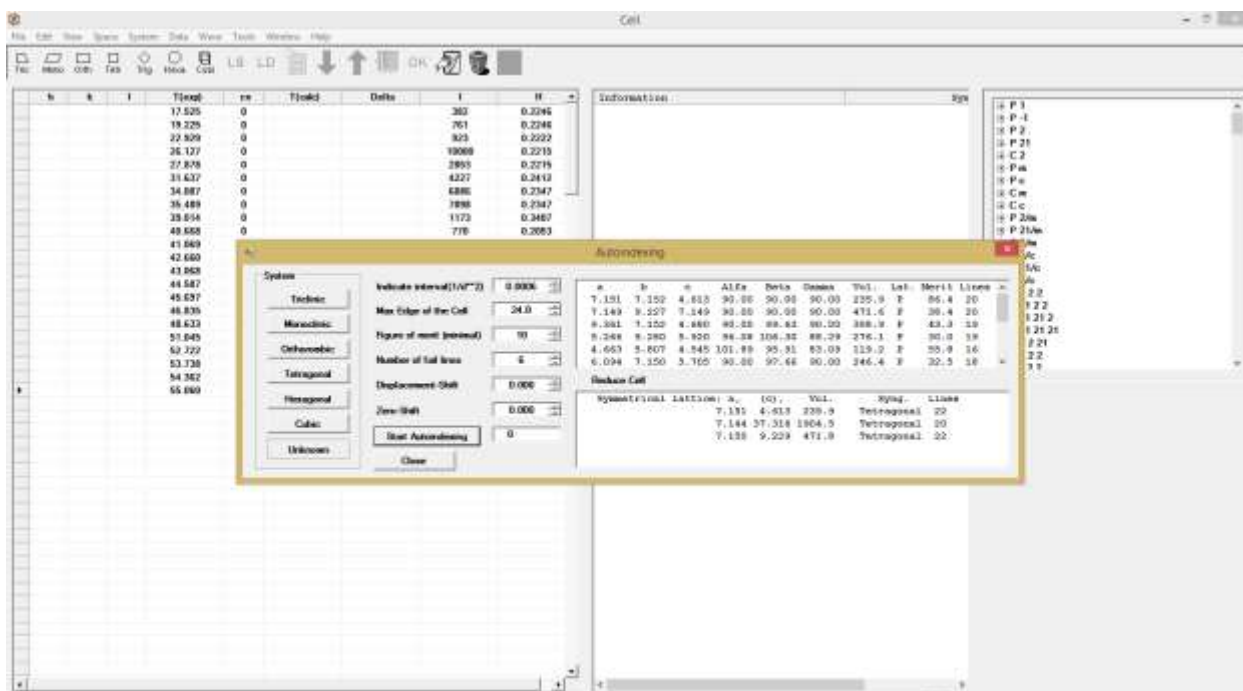
1. Запускаємо програму Cell. Відкриваємо збережені дані обробки дифрактограми сполуки TbAgTe₂, яку було зроблено в попередній

роботі (робота 2 (File → Open → *.pks). При роботі з дифрактограмою іншої сполуки проводимо її обробку згідно методики роботи 2.

2. В меню Tools вибираємо Autoindexing. Отримуємо таке вікно



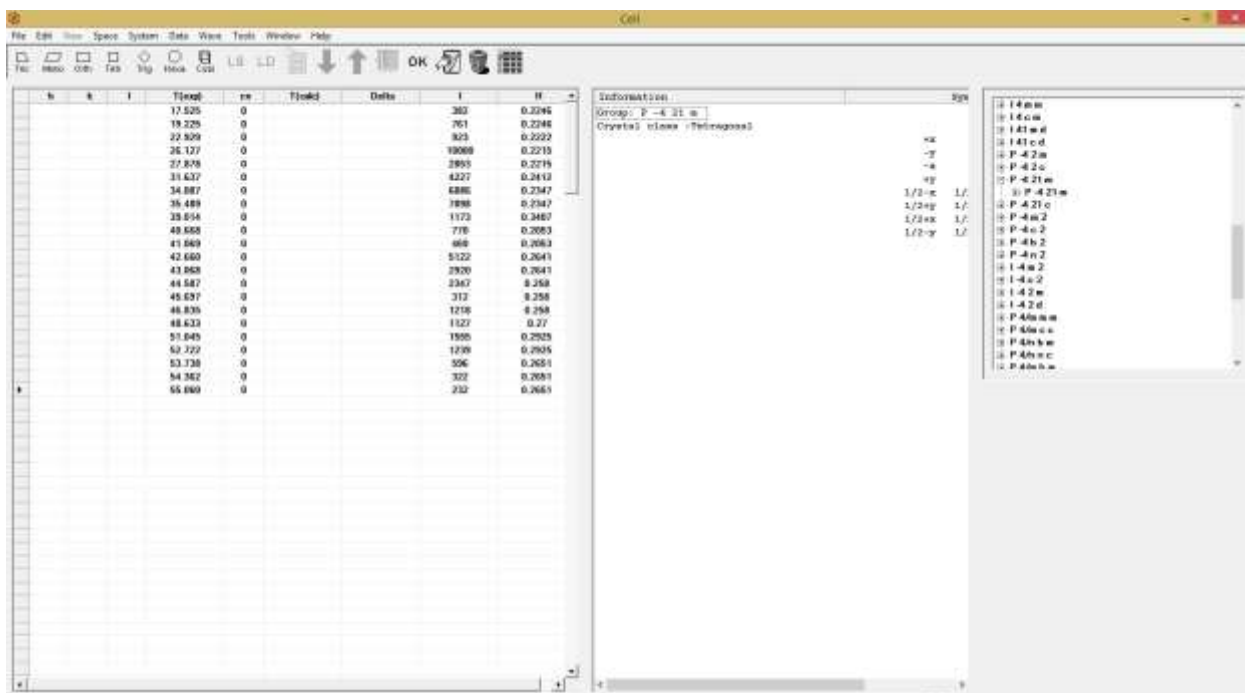
3. Якщо відома сингонія сполуки, можна її вказати. Запускаємо індексування кнопкою Start Autoindexing. Отримуємо таке вікно



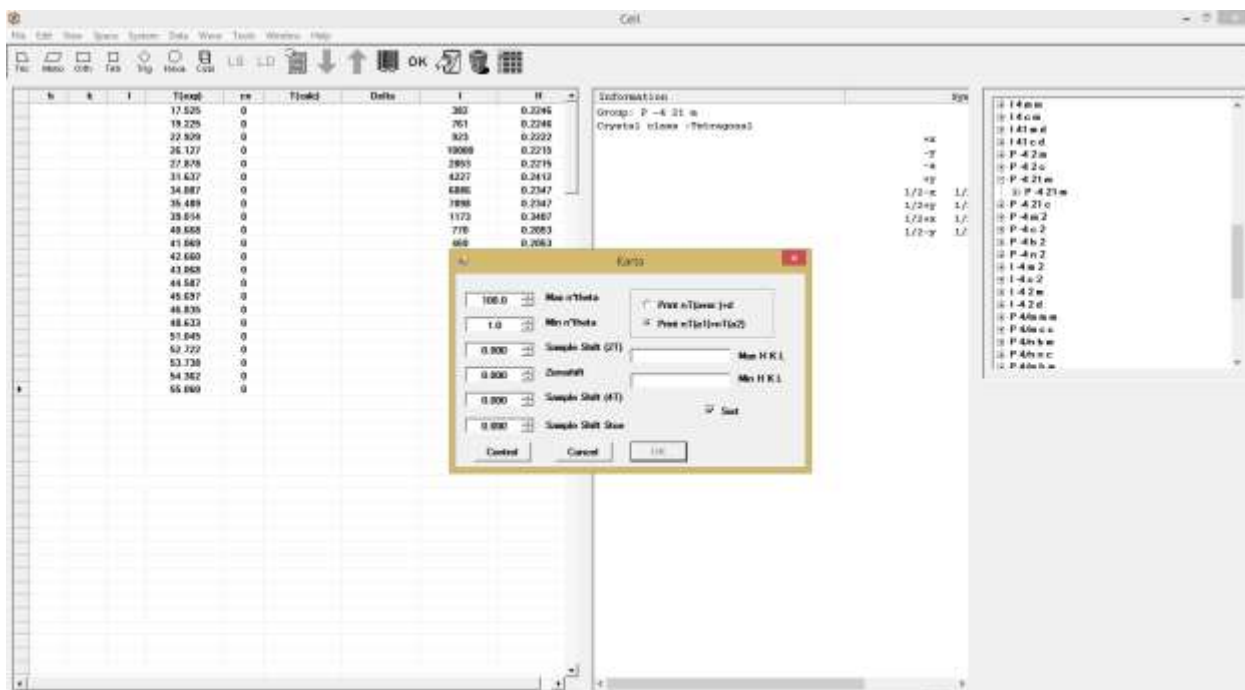
4. У верхньому вікні справа показано результати індексування. Найкращі результати відображено у нижньому вікні. Вибираємо

потрібний результат (у випадку $TbAgTe_2$ це буде перший результат).
 Подвійним натискуванням лівої кнопки мишки вибираємо цей результат.

- У правому вікні пропонується список просторових груп тетрагональної сингонії. Вибираємо просторову групу $P-4_2m$ і натискаємо ОК. Отримуємо таке вікно



- В меню Tools вибираємо Карта. Отримуємо таке вікно



7. Натискаємо Control і Ok. Зберігаємо результати у вигляді файла з розширенням *.ref (File → Save REF → Karta).

Контрольні запитання

1. Що таке індексування дифрактограми?
2. Індеси площин.
3. Що таке параметри комірки?

Лабораторна робота №4

Уточнення параметрів комірки для сполуки з відомою структурою

Мета роботи: засвоїти методику визначення параметрів комірки для сполук з відомою структурою.

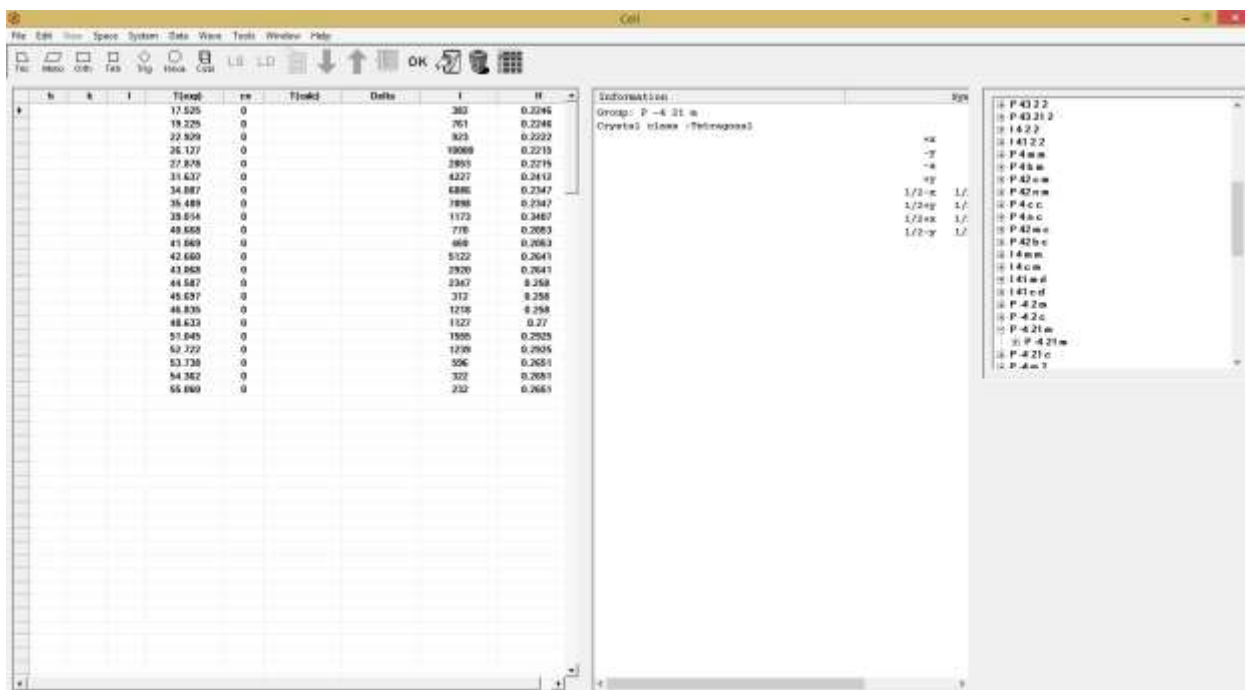
Прилади і матеріали: відомості про кристалічну структур досліджуваних сполук, програма WinCSD (Cell).

Теоретична частина

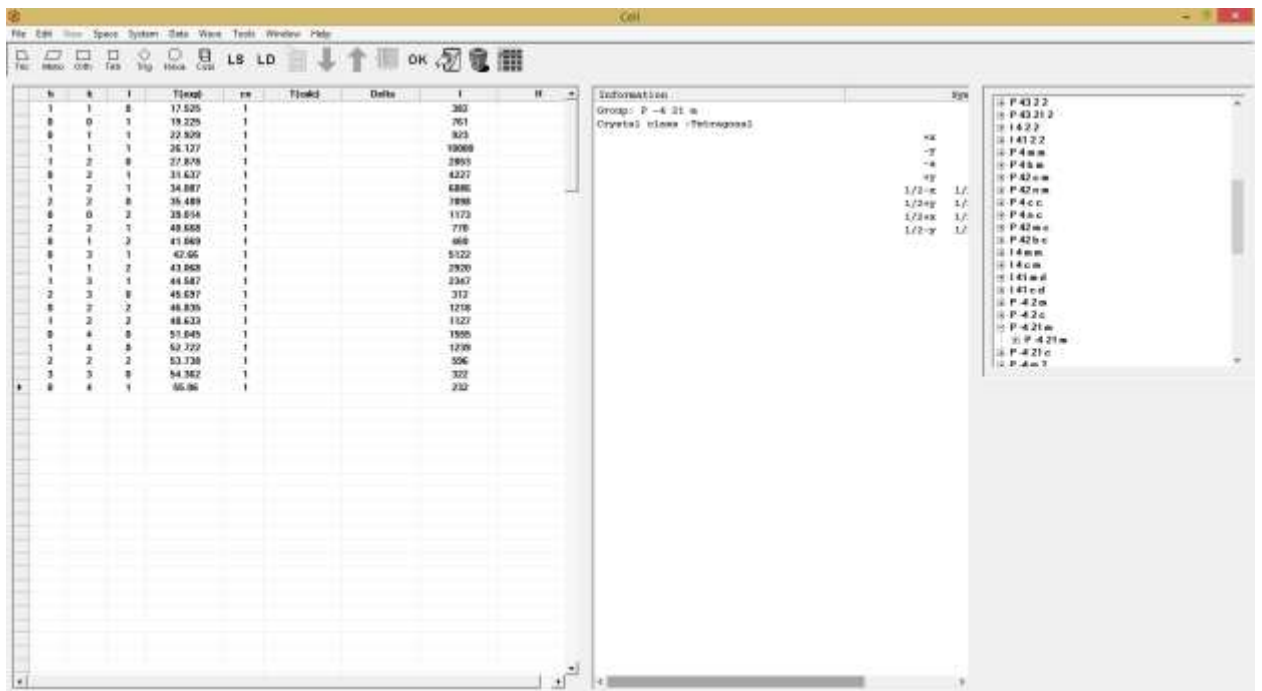
Визначення параметрів комірки виконується методом найменших квадратів, який реалізовано в багатьох кристалографічних програмах. В даній роботі використовуємо програму WinCSD (Cell).

Хід виконання роботи

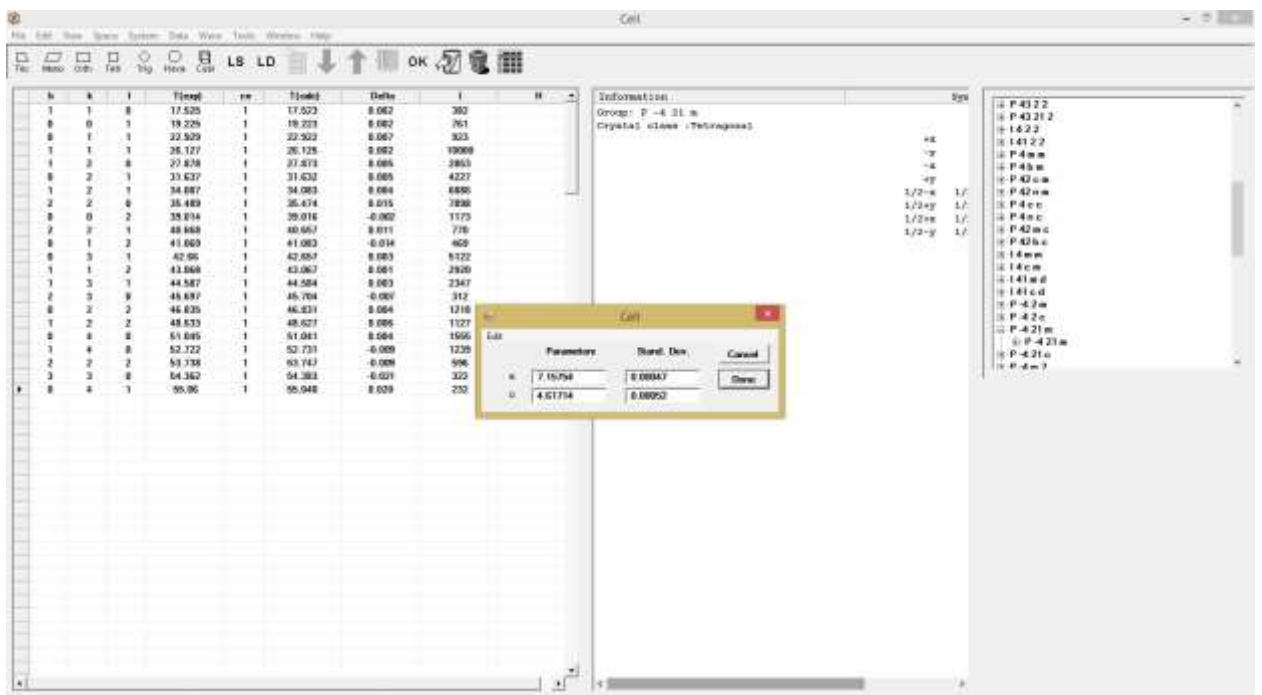
1. Запускаємо програму Cell.
2. Здійснюємо обробку дифрактограми (файл *.pro) як описано в роботі 2. Якщо обробка дифрактограми зроблена раніше, цю процедуру можна пропустити.
3. Відкриваємо файл *.pks (File→Open PKS). Вибираємо сингонію. Для TbAgTe₂ сингонія тетрагональна (Tetr). Також вибираємо просторову групу. Для сполуки TbAgTe₂ просторова група P-42₁m. В роботі 3 проведено індексування дифрактограми зразка сполуки TbAgTe₂. В результаті індексування отримано потрібні нам параметри комірки і вибрано сингонію на просторову групу. Після завершення внесення даних натиснути кнопку ОК. В результаті проведених процедур отримуємо таке вікно



4. Для уточнення параметрів комірки потрібно прописати відповідним значенням кута 2θ індекси hkl . Їх можна взяти із побудованої теоретичної дифрактограми (наприклад, програма PowderCell). Як це зробити, розглянемо пізніше у наступних роботах. В нашому випадку відкриємо в текстовому редакторі збережений у попередній роботі файл *.ref, який містить всі можливі для даної просторової групи із заданими параметрами комірки рефлекси (індекси hkl і кути 2θ).
5. В програмі WinCSD (Cell) в меню Edit вибираємо Input Start. Прописуємо значення індексів hkl для відповідних рефлексів. Після завершення внесення значень індексів hkl в меню Edit вибираємо Input End. Отримуємо таке вікно



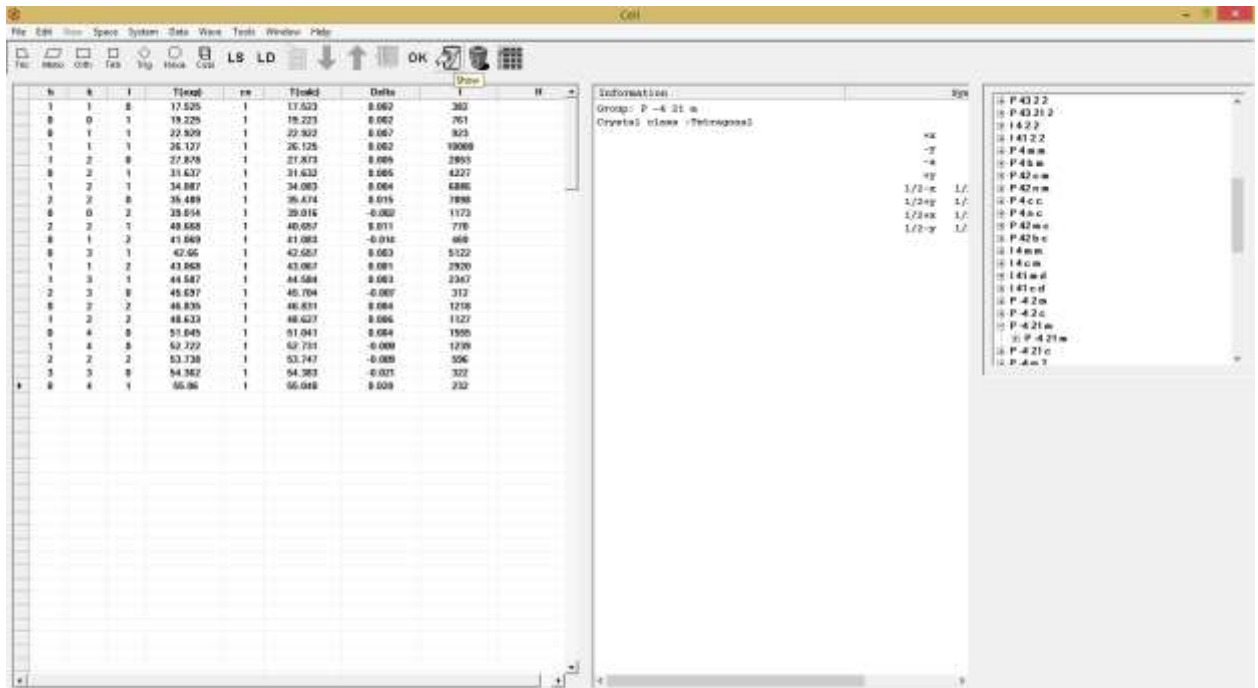
6. Для визначення параметрів комірки в програмі WinCSD (Cell) потрібно натиснути кнопку LS.



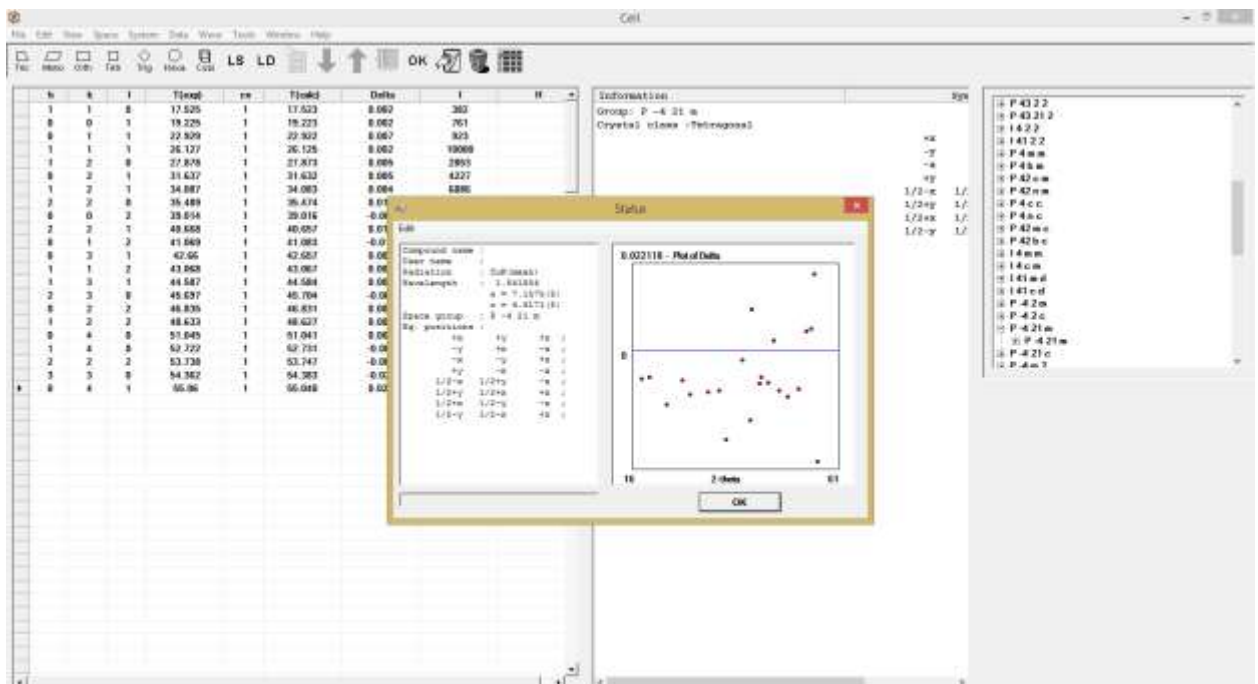
Уточнене значення параметрів комірки бачимо на екрані ($a = 7.1575(4) \text{ \AA}$, $c = 4.6171(5) \text{ \AA}$). Проаналізуємо колонку 7 (Delta), яка показує різницю між експериментальними і розрахованими значеннями кута 2θ . Якщо ця різниця для окремого рефлексу значно більша, ніж для решти рефлексів, потрібно виправити значення індексів hkl або

знайти іншу помилку. Після внесення поправок потрібно знову провести уточнення (LS).

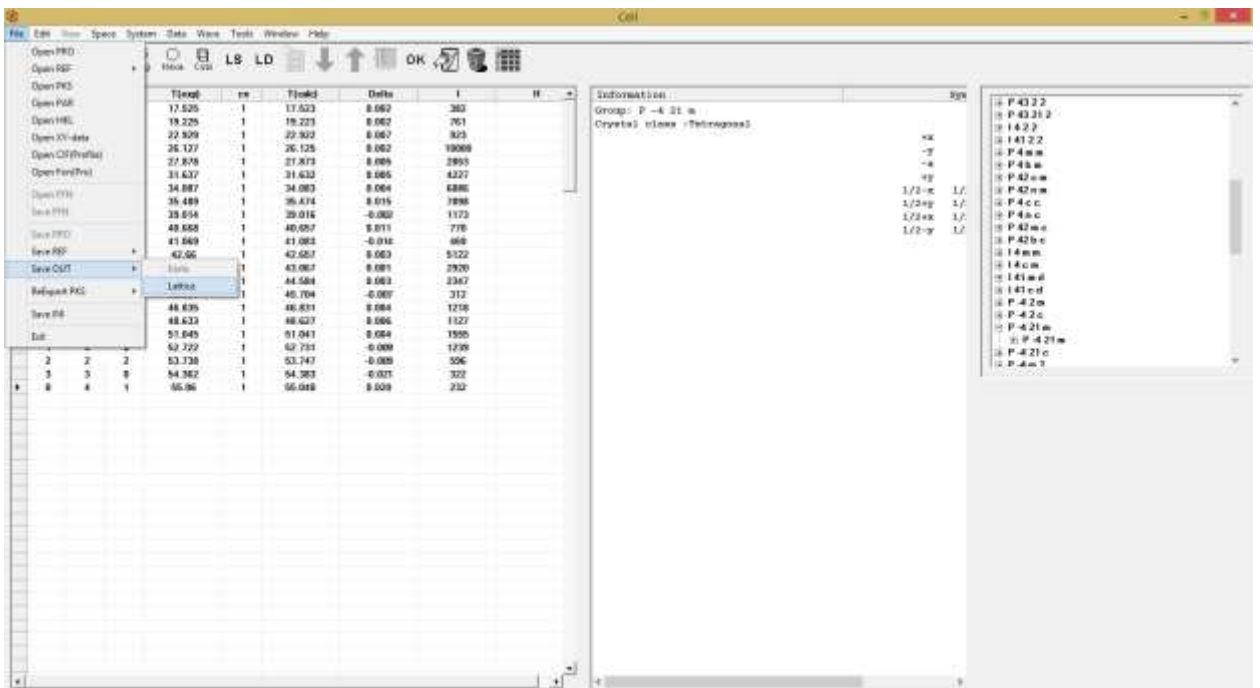
Різницю між експериментальними і розрахованими значеннями кута 2θ можна показати у вигляді графіка. Для цього вибираємо опцію Show



і отримуємо такий результат



Отримані результати можна зберегти у вигляді файла *.out (File → Save OUT → Lattice)



Контрольні запитання

1. Що таке сингонія?
2. Що таке просторова група?
3. Що таке параметри комірки?
4. Що таке параметри атомів?
5. Що таке правильна система точок?

Лабораторна робота №5

Розрахунок кристалічної структури сполуки відомого структурного типу методом полікристалу

Мета роботи: засвоїти методику розрахунку кристалічної структури сполуки методом полікристалу, для якої відома приналежність її структури до структурного типу.

Прилади і матеріали: відомості про кристалічну структур досліджуваних сполук, програма WinCSD.

Теоретична частина

Визначення кристалічної структури методом полікристалу виконується на основі порошкової дифрактограми. В основі визначення використовується повнопрофільний метод Рітвельда. В даній роботі використовуємо програму WinCSD. Достовірність визначення виконується шляхом порівняння теоретично розрахованих інтенсивностей з експериментальними. Критерієм достовірності виступає фактор розбіжності (R-фактор):

$$R_i = \frac{\sum |I_{\text{спост.}} - I_{\text{розн.}}|}{\sum I_{\text{спост.}}}, \text{ де}$$

$I_{\text{спост.}}$ – спостережувані інтенсивності;

$I_{\text{розн.}}$ – розраховані інтенсивності,

$$R_p = \frac{\sum |I_{\text{спост.},i} - I_{\text{розн.},i}|}{\sum I_{\text{спост.},i}}, \text{ де}$$

$I_{\text{спост.},i}$ – спостережувана інтенсивність в i -точці;

$I_{\text{розн.},i}$ – розрахована інтенсивність в i -точці та

$$R_{wP} = \frac{\sum w_i |I_{\text{спост.},i} - I_{\text{розн.},i}|}{\sum w_i I_{\text{спост.},i}}, \text{ де}$$

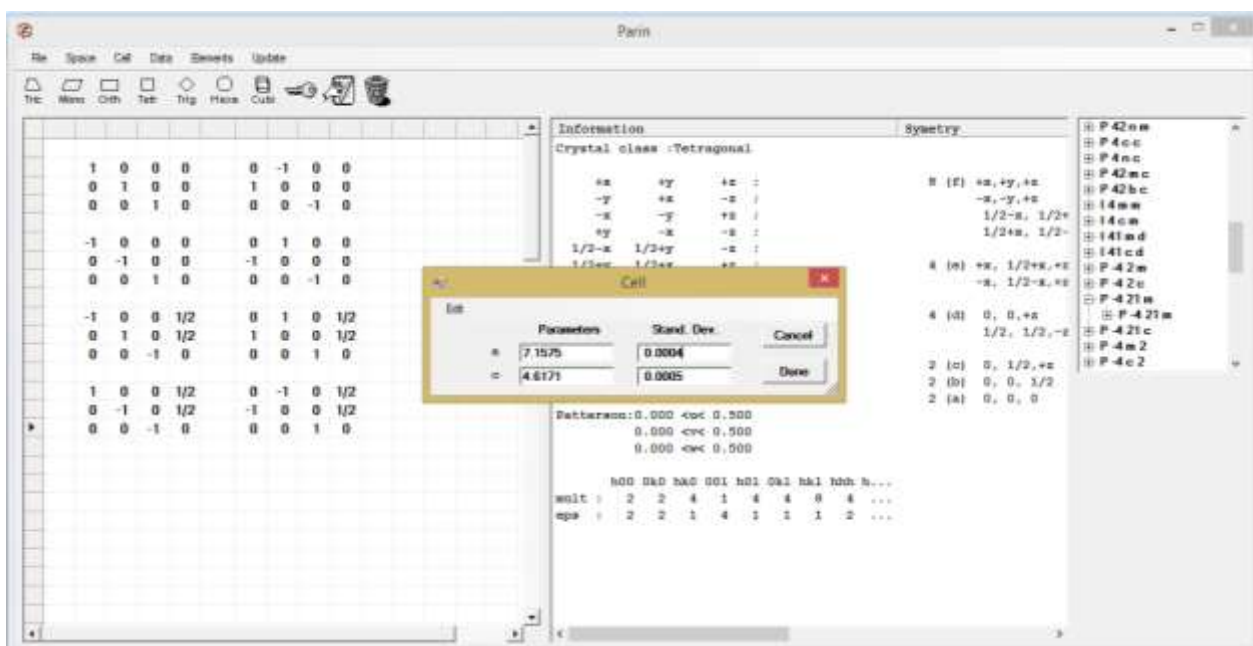
$I_{\text{спост.},i}$ – спостережувана інтенсивність в i -точці;

$I_{\text{розн.}, i}$ – розрахована інтенсивність в i -точці,
 w_i – ваговий множник; $w_i = 1/\sigma^2(I_{\text{спост.}, i})$, де σ – недостовірність (дисперсія).

Хід виконання роботи

Проведемо уточнення кристалічної структури для зразка TbAgTe₂.

1. Запускаємо програму Parin.
2. Вибираємо тетрагональну сингонію (Tetr).
3. Із запропонованого списку просторових груп вибираємо групу P-42₁m.
4. В верхній стрічці вибираємо Cell і вводимо параметри $a = 7.1575(4)$ Å, $c = 4.6171(5)$ Å (отримано в попередній роботі). Після введення натискаємо Done.

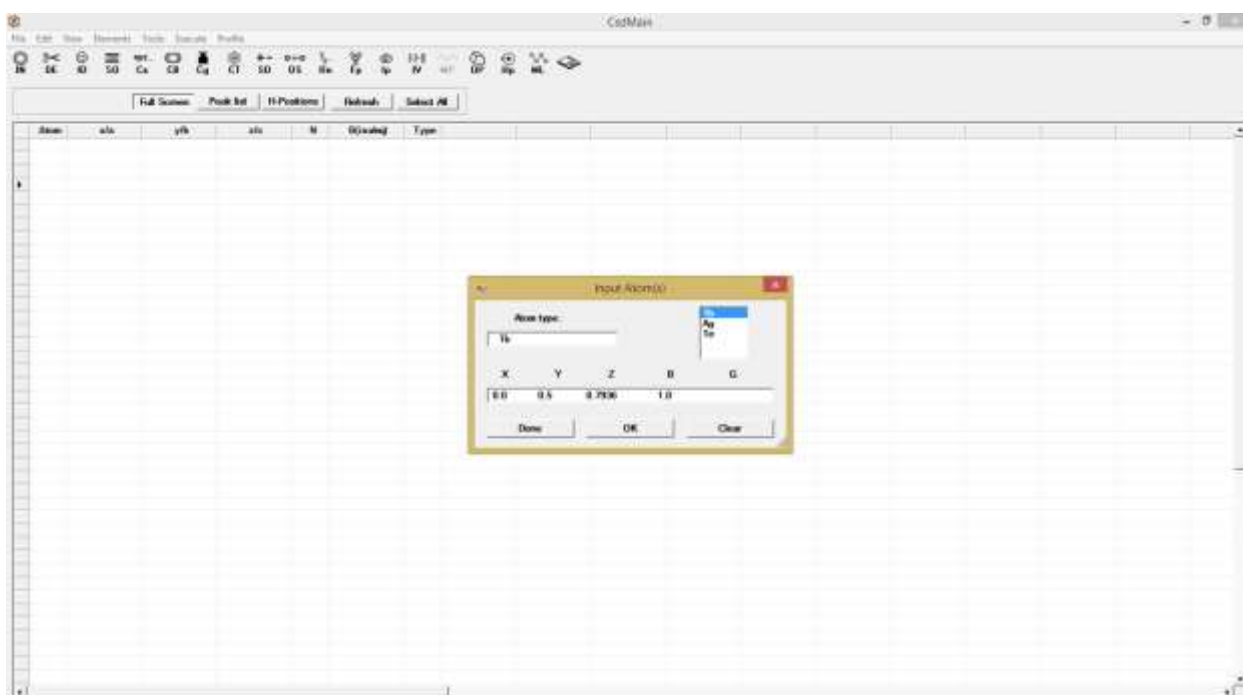


5. В верхній стрічці вибираємо Elements і вносимо атоми Tb (2 атоми), Ag (2 атоми) і Te (4 атоми).
6. Зберігаємо створений файл (File→Save *.par). Всі робочі файли повинні зберігатися в одній теці і мати те саме ім'я.
7. Виходимо з програми Parin (File→Exit).
8. Запускаємо програму MainCSD.
9. Відкриваємо файл *.par (File→Open Par).

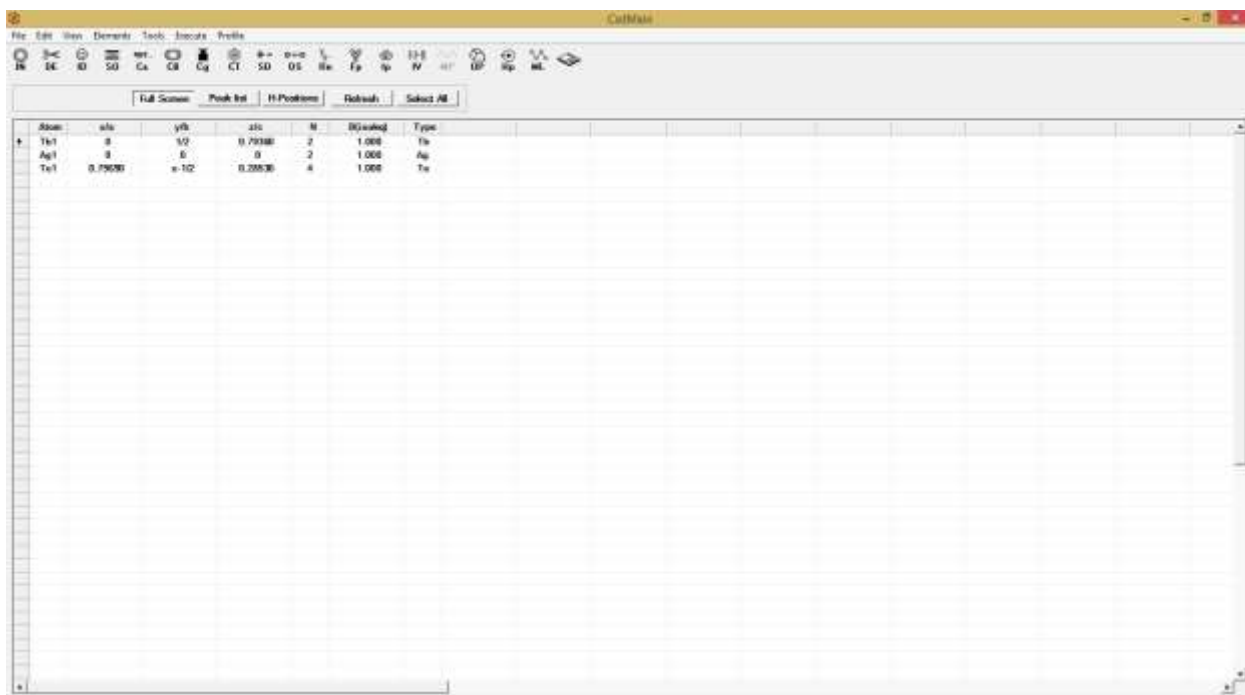
10. Вводимо координати відповідних атомів за допомогою команди IN (зверху зліва).

Для сполуки TbAgTe₂ координати атомів такі

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c
Tb	2(c)	0	1/2	0.7936
Ag	2(a)	0	0	0
Te	4(e)	0.7969	0.2969	0.2853

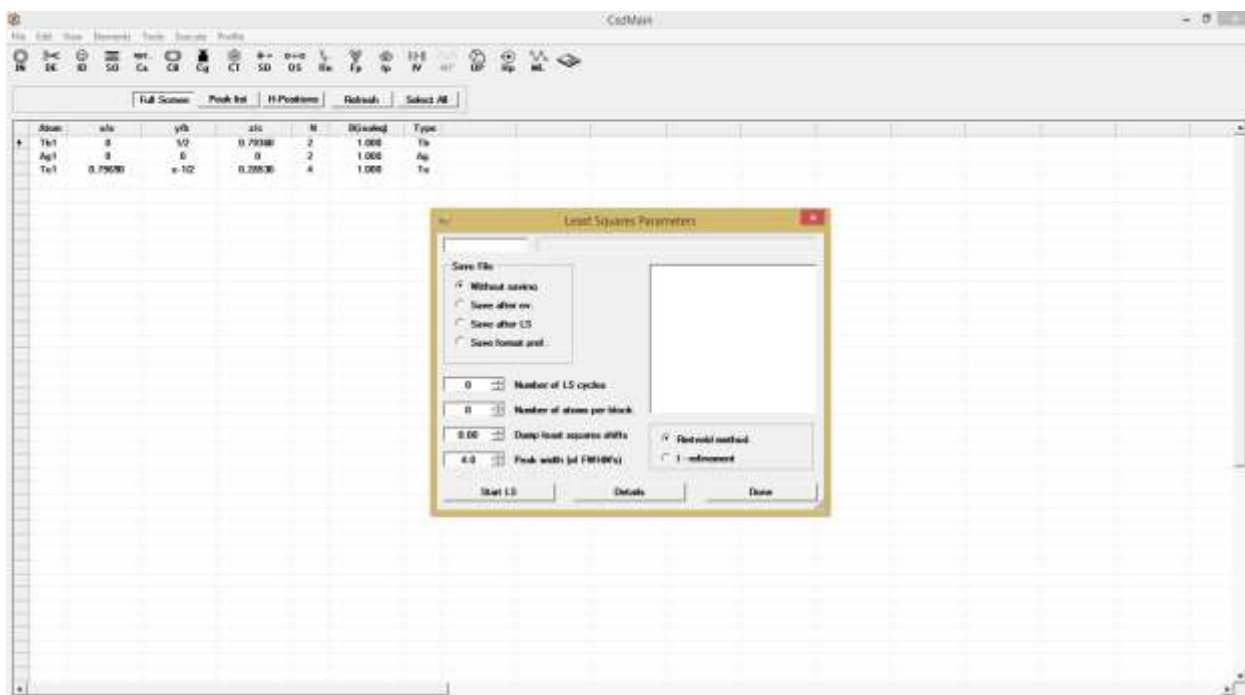


Після введення першого атома натискаємо кнопку ОК. Інформація про перший атом з'являється в загальному вікні. Очищаємо поле введення за допомогою кнопки Clear і вводимо наступний атом і т.д. Після введення всіх атомів натискаємо кнопку Done. Якщо для якогось з атомів введено хибне значення координат, його можна відредагувати за допомогою команди Sx. Хибно введений атом можна видалити за допомогою команди DE. Зміст інших команд командної стрічки буде розглянуто в процесі проведення обчислень. Після внесення координат для всіх атомів вікно програми буде мати вигляд



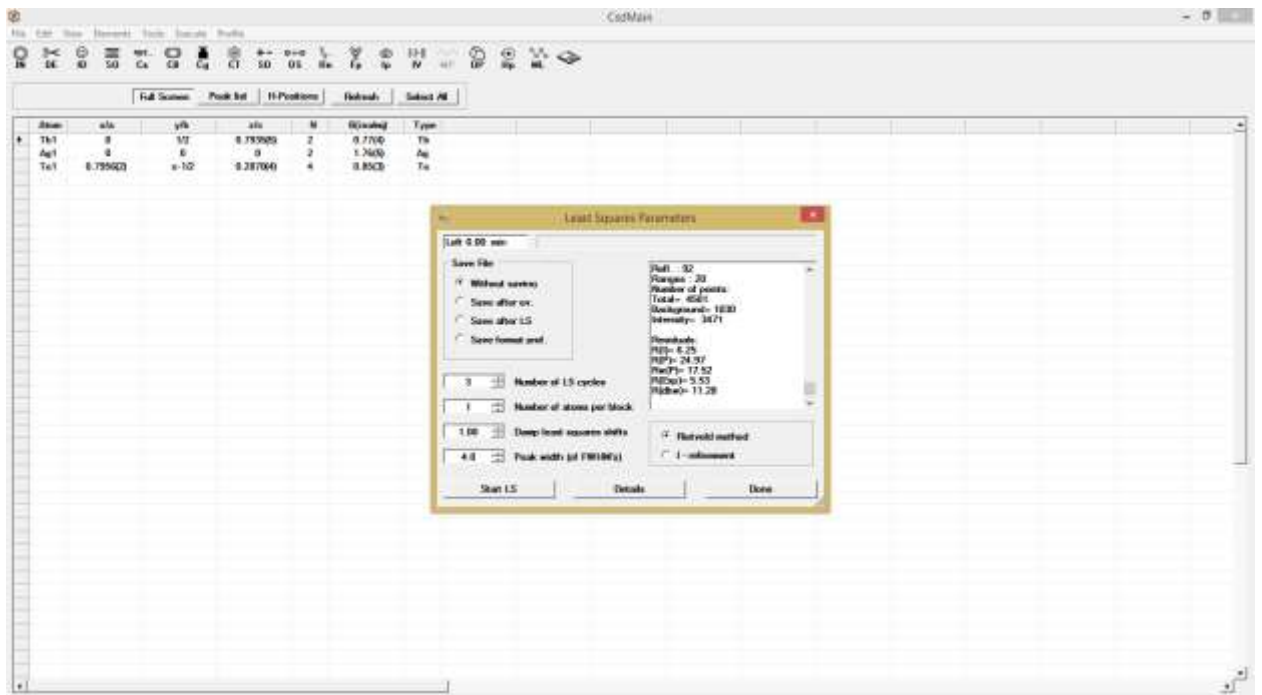
11. Зберігаємо отриманий файл (File→Save).

12. Правою кнопкою миші натискаємо по центру екрана і вибираємо Least Square. Отримуємо таке меню

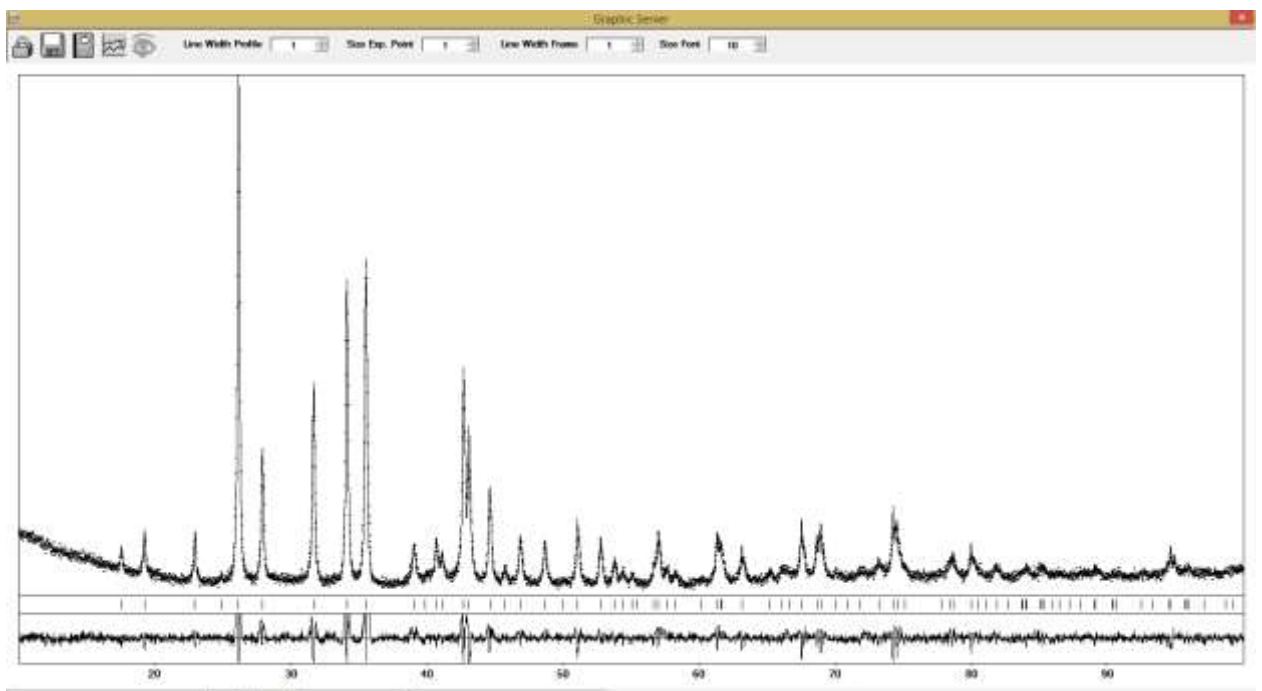


Вибираємо необхідні параметри уточнення (зокрема, кількість циклів) і натискаємо Start. Після закінчення розрахунку отримуємо результат.

13. В верхній стрічці можна уточнювати параметри профілю (Profile). Уточнимо Asymetry, Geometry, Pseudo-Woigt. Отримуємо кінцевий результат



14. Правую кнопкую миші натискуємо по центру екрана і вибираємо Graphic server. Отримуємо експериментальну, обраховану дифрактограми і різницеву. Цей рисунок можна зберегти в форматі *.bmp (знак дискети). Рисунок збережено в робочій теці.



15. В верхній стрічці можна побачити результати обрахунку у вигляді текстового файла (View→List).

Контрольні запитання

1. Що таке повнопрофільний метод Рітвельда?
2. Що таке фактор розбіжності R_I ?
3. Що таке фактор розбіжності R_P ?
4. Що таке фактор розбіжності R_{wp} ?
5. Якими функціями можна описати піки дифрактограми?

Лабораторна робота №6

Побудова елементарної комірки та координаційних многогранників атомів за допомогою програми WinCSD

Мета роботи: засвоїти методику побудови елементарної комірки та координаційних многогранників атомів.

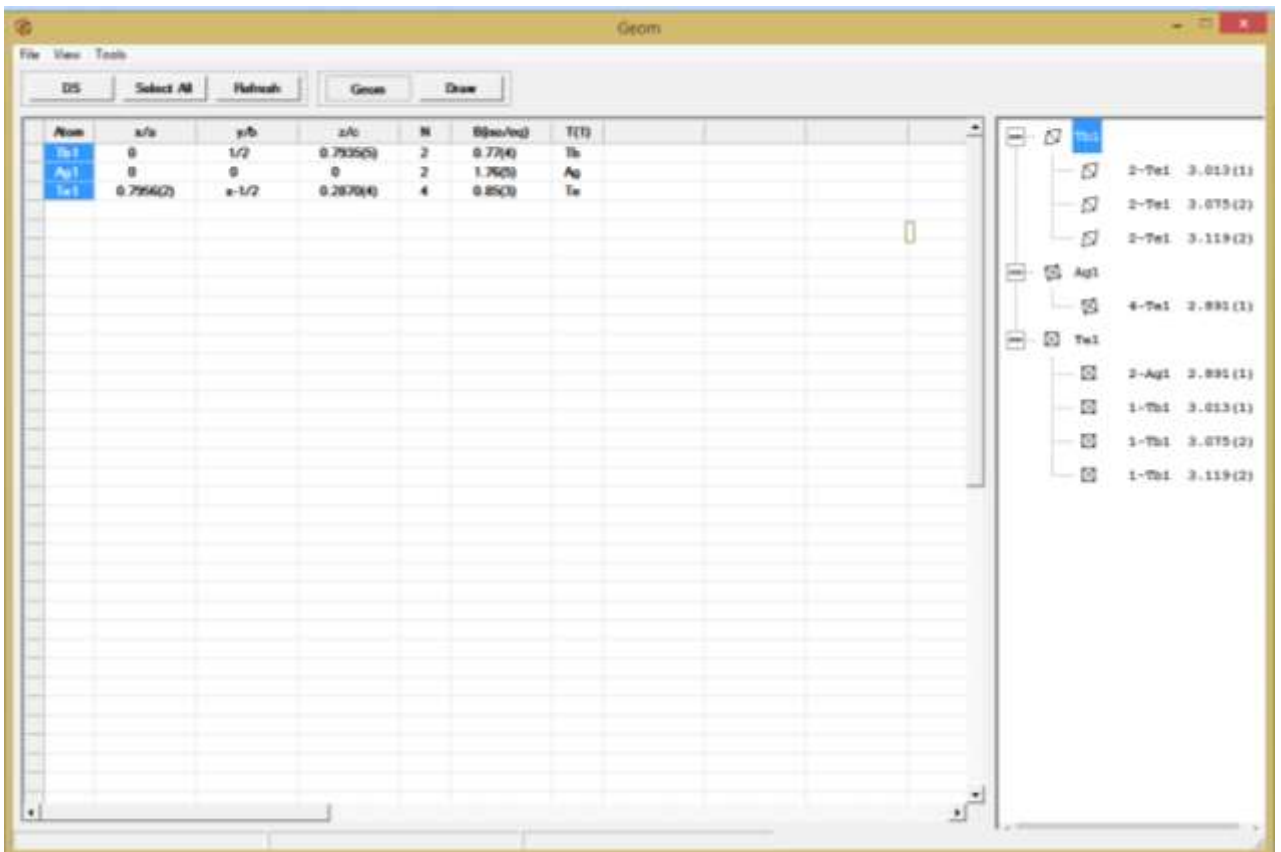
Прилади і матеріали: відомості про кристалічну структур досліджуваних сполук, програма WinCSD.

Теоретична частина

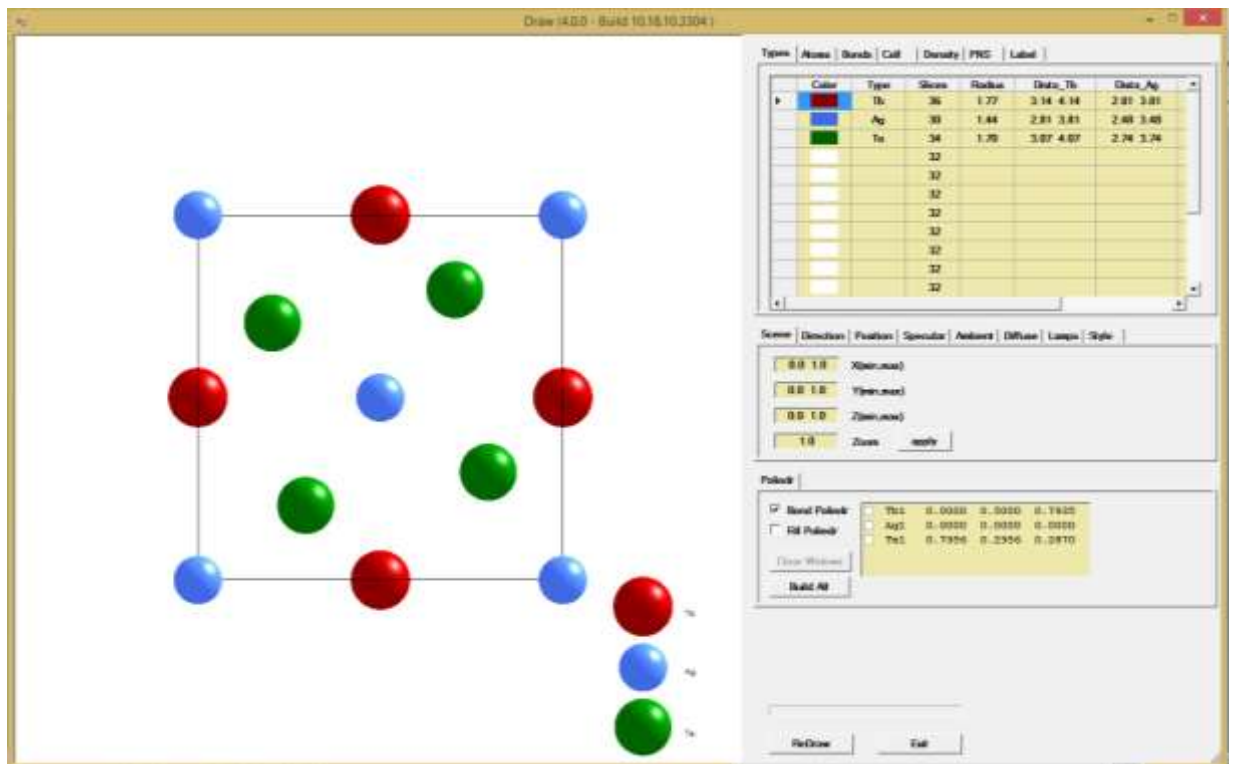
Після проведення розрахунку кристалічної структури сполуки в більшості випадків необхідно візуально продемонструвати елементарну комірку сполуки та проаналізувати координаційне оточення атомів. Для цього можна скористатися програмою WinCSD (Geom).

Хід виконання роботи

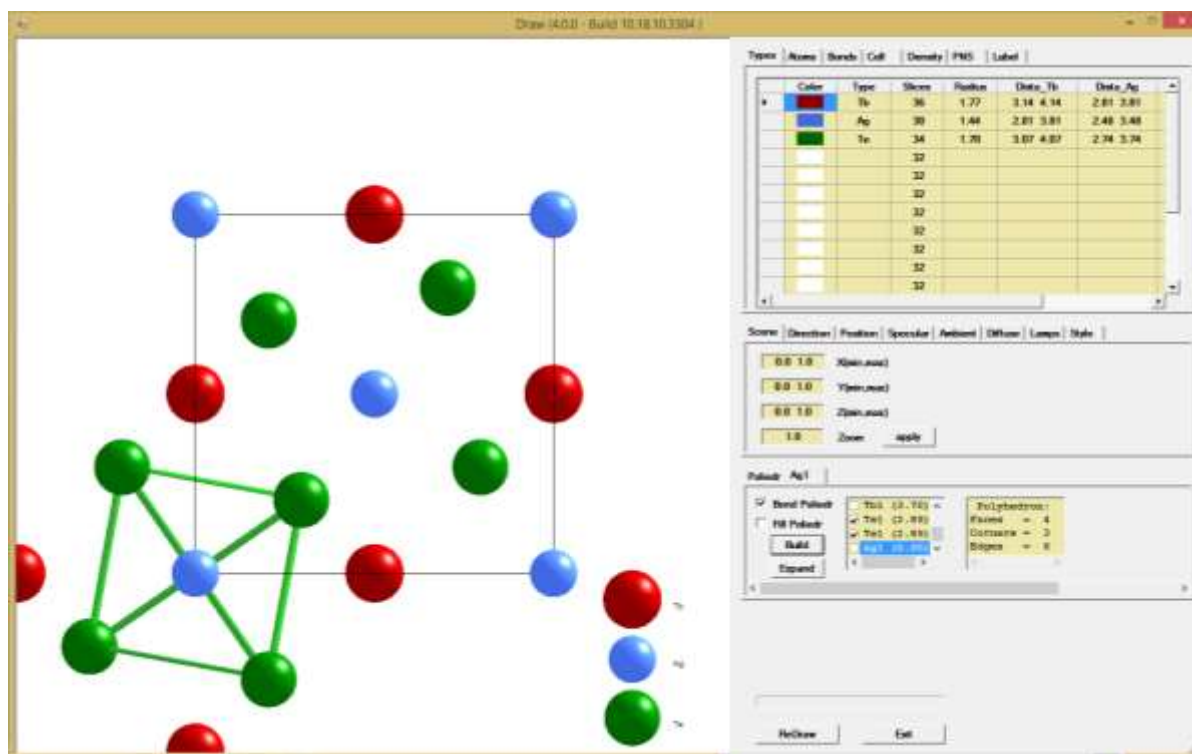
1. Запускаємо програму Geom.
2. Відкриваємо збережений файл (File→Open *.par). Проаналізуємо координаційне оточення атомів. Для цього вибираємо опцію Geom. Виділяємо атоми і натискаємо на кнопку DS. У правому вікні відображається список відстаней між атомами. В меню Tools вибираємо Options. Тут можна змінити окремі параметри. Зменшимо межу додаткового значення до суми радіусів атомів (за замовчуванням є 1). Цю величину слід підбирати для кожної структури індивідуально. Для нашого випадку найближчими сусідами атомів Tb і Ag є атоми Te і навпаки. Результати нашої роботи повинні мати такий вигляд



3. Для побудови елементарної комірки та координаційних многогранників атомів вибираємо опцію Draw. Натиснувши кнопку ReDraw, отримуємо рисунок елементарної комірки



Також можна побудувати координаційні многогранники атомів, використавши меню Poliedr. Приклад побудови многогранника для атома Ag показано на рисунку



4. В меню справа можна змінювати параметри рисунку.
5. Для збереження рисунку вибираємо в меню Cell (Save image).

Контрольні запитання

1. Що таке елементарна комірка?
2. Як сформулювати правило Ейлера для правильних многогранників?
3. Яке координаційне оточення атомів кожного виду у структурі $TbAgTe_2$?

Лабораторна робота №7

Побудова теоретичних дифрактограм

Мета роботи: засвоїти методику побудови теоретичних дифрактограм.

Прилади і матеріали: відомості про кристалічну структур досліджуваних сполук, програма PowderCell.

Теоретична частина

На основі відомостей про структуру сполуки (просторова група, параметри комірки, координати атомів) можна розрахувати її теоретичну дифрактограму (кути 2Θ та інтенсивності) для заданого виду рентгенівського випромінювання.

Інтенсивність рефлексів порошкограми описується формулою:

$$I \sim \frac{1+\cos^2 2\Theta}{\sin^2 \Theta \cos \Theta} pA|F|^2, \text{ де}$$

Θ - кут падіння рентгенівського променя;

p – фактор повторюваності;

A – фактор поглинання;

F – структурна амплітуда.

Структурна амплітуда є функцією координат атомів.

Хід виконання роботи

1. Запускаємо програму.
2. Починаємо новий проект (File→New).
3. Заповнюємо відомості про структуру. Заповнене вікно для PbS має вигляд

structure data

initial data

PbS

lattice constants

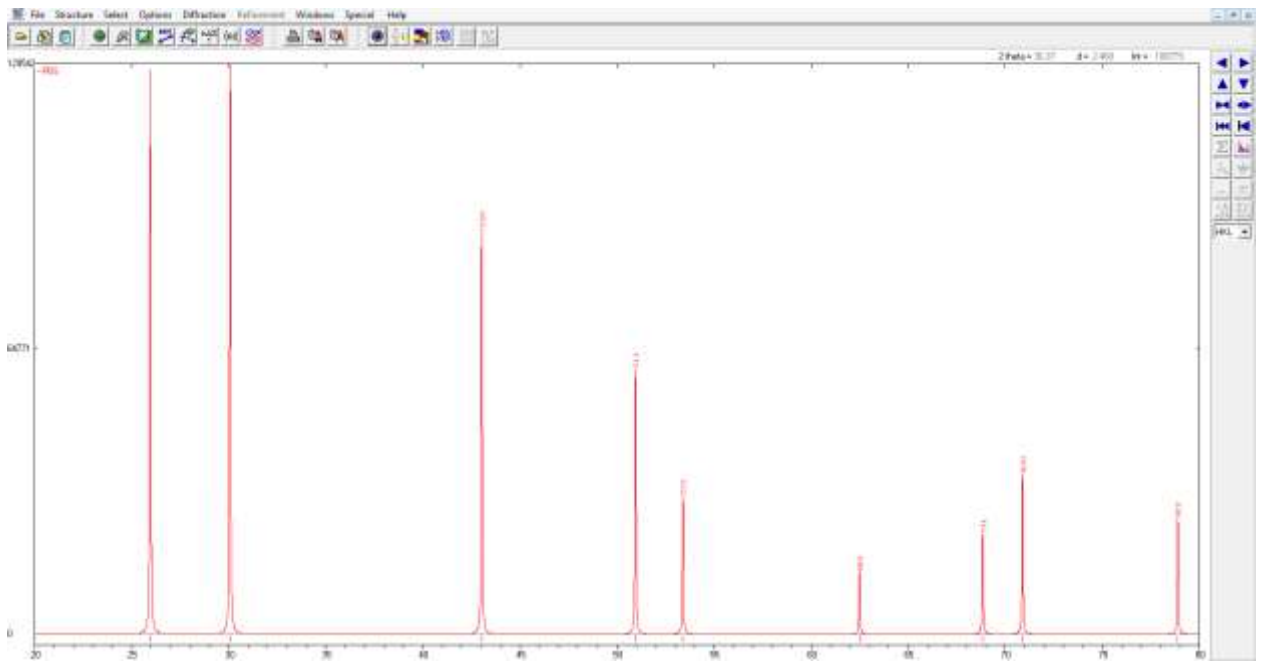
space-group No setting F 4/m -3 2/m atoms in cell: 0.0 (0 pos)

a	b	c	α	β	γ
<input type="text" value="5.94"/>	<input type="text" value="5.9400"/>	<input type="text" value="5.9400"/>	<input type="text" value="90.0000"/>	<input type="text" value="90.0000"/>	<input type="text" value="90.0000"/>

cell vol: 0.000 E³ density: 0.000 g/cm³ rel. mass: 0.000 mass abs coef: 0.000 cm²/g

name	Z	ion	Wyck	x	y	z	SOF	B (temp)
Pb	82	Pb	4b	0.5	0.5	0.5	1	1
S	16	S	4a	0	0	0	1	1

- Після завершення внесення даних натиснути кнопку ОК.
- Потрібно зберегти внесені дані (File→Save). Розширення утвореного файла *.cel (наприклад, PbS.cel).
- Отримуємо два вікна. В одному вікні є рисунок структури, в другому – розрахована дифрактограма. В цій роботі нам потрібне вікно з дифрактограмою. В меню програми «Diffraction→Experiment» можна змінити параметри дифрактограми: довжину хвилі рентгенівського випромінювання (за замовчуванням використовується $\text{CuK}\alpha_1$), інтервал кутів 2θ , геометрію дифрактометра, параметри самого профілю та додати лінію фону. В колонці справа можна змінити формат підписів до рефлексів (hkl , 2θ , d , I , F)



powder diffraction

experiment | phase options | HKL - list

radiation

source: X-ray

$K\alpha_1$: 1.540598 Cu

$K\alpha_2$: 1.544426 K-alpha 2

a_2/a_1 : 0.497 anom. disp.

2-theta range

$2\theta_1$: 20.000 $2\theta_2$: 100.000

d_1 : 4.436 d_2 : 1.006

$\Delta 2\theta$: 0.0100180

width of calc. profile ($n \cdot FWHM$)

7

geometry

Bragg-Brentano

d-monochr.: 3.3430

variable slit

background

0.000

? Help X Cancel ✓ OK

Контрольні запитання

1. Що таке інтегральна інтенсивність?
2. Що таке фактор поляризації?
3. Що таке фактор повторюваності?

4. Що таке фактор поглинання?
5. Що таке структурна амплітуда?

Лабораторна робота №8

Фазовий аналіз

Мета роботи: засвоїти методику фазового аналізу порошкових дифрактограм.

Прилади і матеріали: експериментальні дифрактограми зразків.

Теоретична частина

Основним завданням рентгенівського фазового аналізу є визначення якісного складу зразка на основі отриманої дифрактограми. Досліджуваний зразок може містити як одну, так і декілька фаз. Методика обробки дифрактограми зразка детально описана в роботі №2.

Хід виконання роботи

Можна виділити декілька методів проведення фазового аналізу.

1. Ідентифікація за міжплощинними відстанями

З рівняння Брега

$$2d\sin\Theta = n\lambda$$

можна отримати значення міжплощинної відстані (враховується значення d/n):

$$d/n = \lambda / (2 \sin\Theta).$$

Величина d/n не залежить від довжини хвилі рентгенівського випромінювання. Дані записуються в таблицю 3.1. Існують паперові картотеки для різних сполук, по яких можна ідентифікувати отриману дифрактограму. Це досить старий метод і на сучасному етапі ці картотеки переведені в цифровий формат і пошук можна здійснити за допомогою комп'ютера.

Результати аналізу дифрактограми зразка

d/n	Інтенсивність (I) в 100 бальній шкалі

2. Пошук за отриманою дифрактограмою зразка

Сучасні дифрактометри обладнують програмами для обробки та ідентифікації дифрактограм отриманих зразків. Також містяться бази даних відомих сполук, за допомогою яких можна здійснити ідентифікацію зразка.

3. Фазовий аналіз дифрактограми зразка шляхом порівняння з теоретично розрахованими дифрактограмами

Для аналізу отриманої дифрактограми зразка можна згенерувати теоретичні дифрактограми відомих сполук і використати їх в якості порівняння. Для розрахунку теоретичних дифрактограм можна використати відомі програми, зокрема WinCSD, PowderCell та інші. Відомості про параметри атомів та параметри елементарної комірки можна отримати з довідникових даних, зокрема баз даних ICSD, CrystMet, Pearson`s Crystal Database.

Контрольні запитання

1. Що таке рентгенівський фазовий аналіз?
2. Визначення міжплощинних відстаней.
3. Пошук кристалографічної інформації.

Лабораторна робота №9

Графічна презентація структури сполук за допомогою програми PowderCell

Мета роботи: засвоїти методику побудови елементарної комірки та координаційних многогранників атомів.

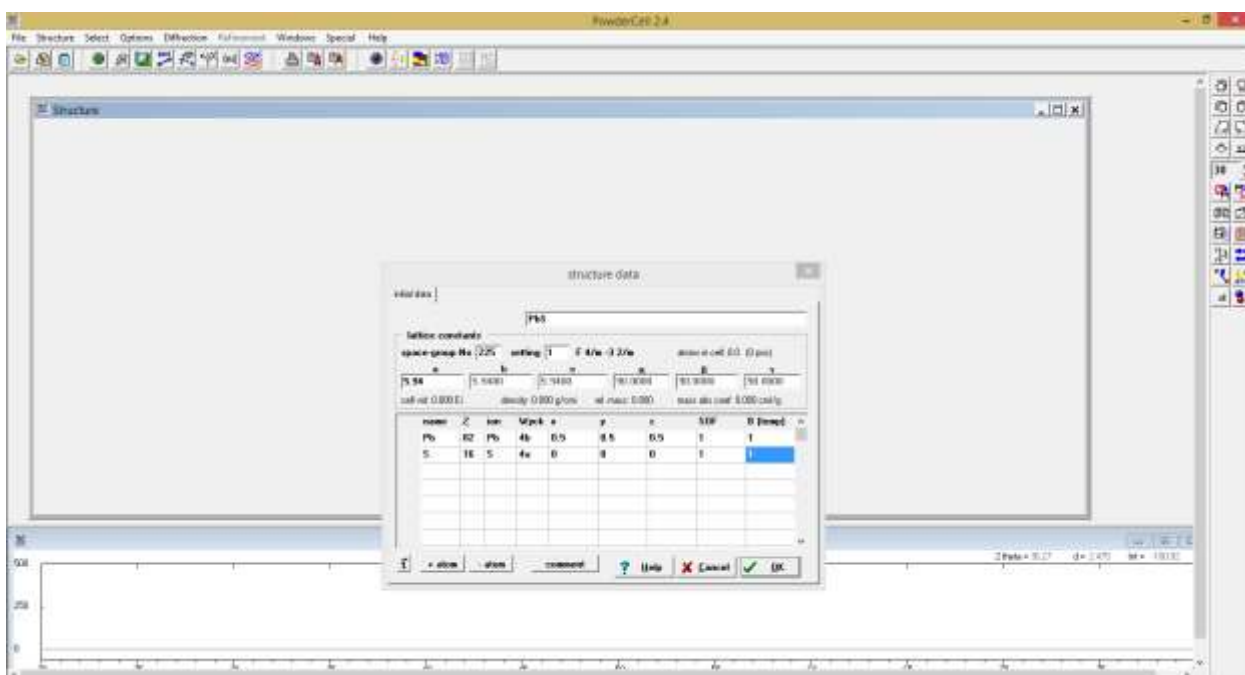
Прилади і матеріали: відомості про кристалічну структур досліджуваних сполук, програма Powder Cell.

Теоретична частина

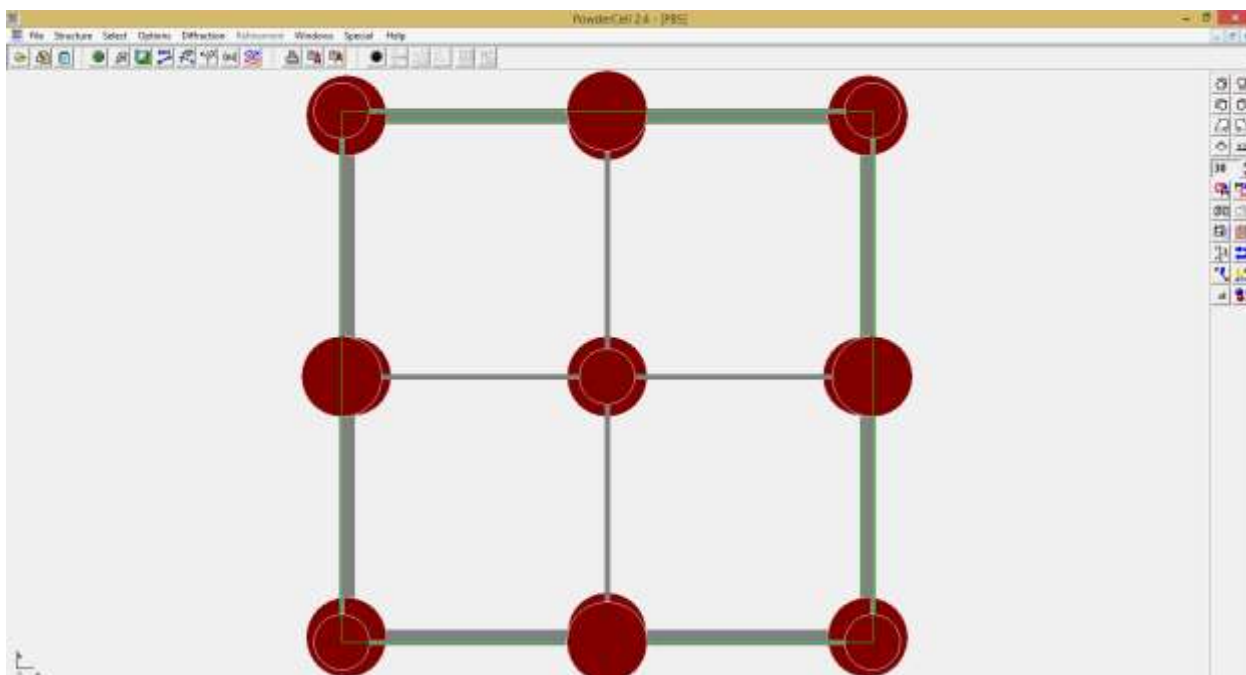
Графічна презентація структури сполук може бути виконана за допомогою програми PowderCell.

Хід виконання роботи

1. Запускаємо програму.
2. Починаємо новий проект (File→New) або відкриваємо вже створений (File→Open).
3. У випадку нового проекту заповнюємо відомості про структуру. Заповнене вікно для PbS має вигляд



- Після завершення внесення даних натиснути кнопку «ОК».
- Потрібно зберегти внесені дані (File→Save). Розширення утвореного файлу *.cel (наприклад, PbS.cel).
- Отримуємо два вікна. В одному вікні є рисунок структури, в другому – розрахована дифрактограма. В цій роботі нам потрібне вікно з рисунком структури.



- За допомогою правої стрічки меню можна змінити налаштування рисунка.

Контрольні запитання

- Що таке міжатомна відстань?
- Що таке іонний радіус?
- Що таке координаційне число?

Лабораторна робота №10

Графічна презентація структури сполук за допомогою програми Diamond

Мета роботи: засвоїти методику побудови елементарної комірки та координаційних многогранників атомів.

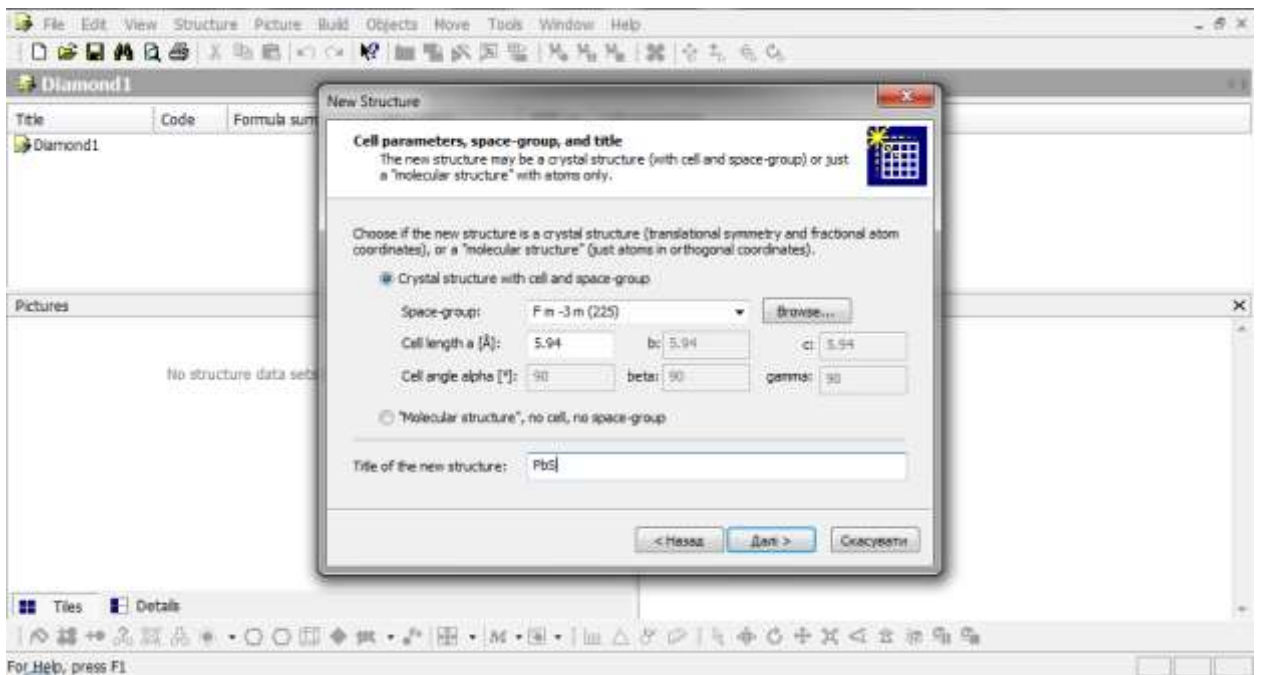
Прилади і матеріали: відомості про кристалічну структур досліджуваних сполук, програма Diamond.

Теоретична частина

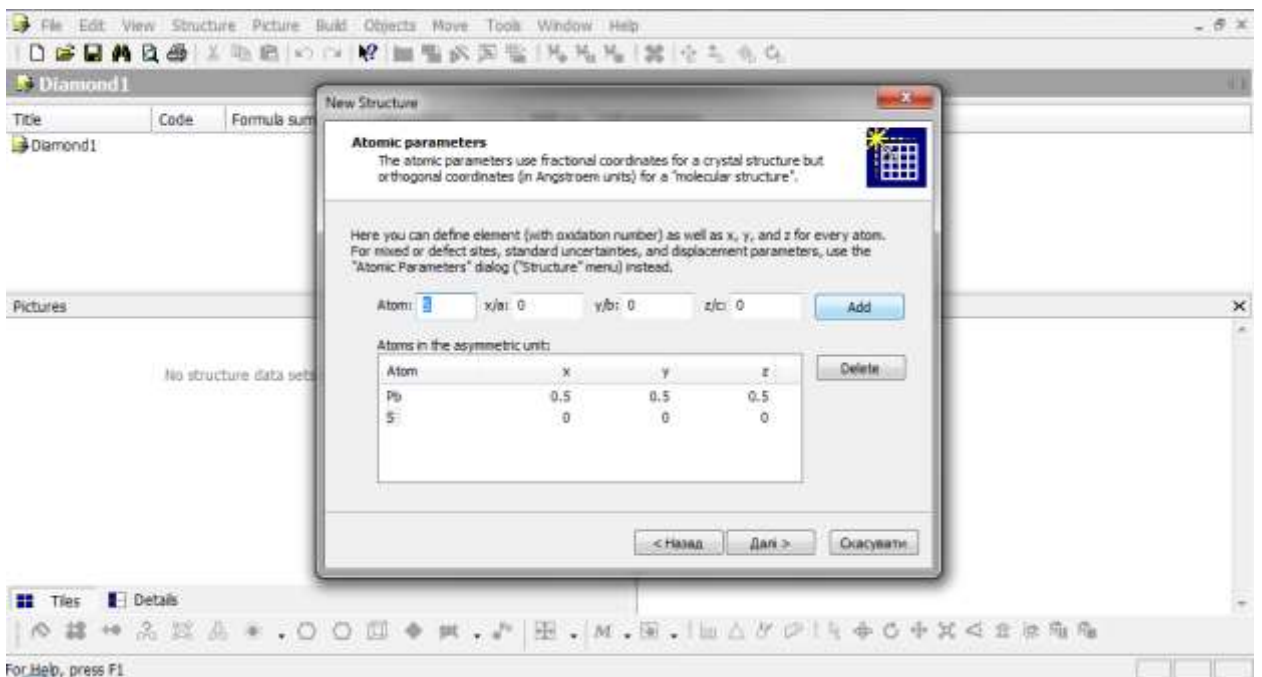
Програма Diamond відноситься до однієї з кращих програм графічної презентації кристалічної структури сполук. Для користування цією програмою потрібно купити ліцензію. У вільному доступі є Демо версія цієї програми, яка має певні обмеження, зокрема відсутність можливості зберегти рисунок структури. Але основні навички роботи з програмою можна засвоїти, використовуючи Демо версію. Цю версію можна знайти на офіційній сторінці програми. Потрібно вибрати версію, яка буде сумісна з операційною системою вашого комп'ютера і його потужностями. Для слабких комп'ютерів краще вибрати версію 3. Демо версія має обмежений час дії. Демо версію програми можна отримати з офіційної сторінки за посиланням [5].

Хід виконання роботи

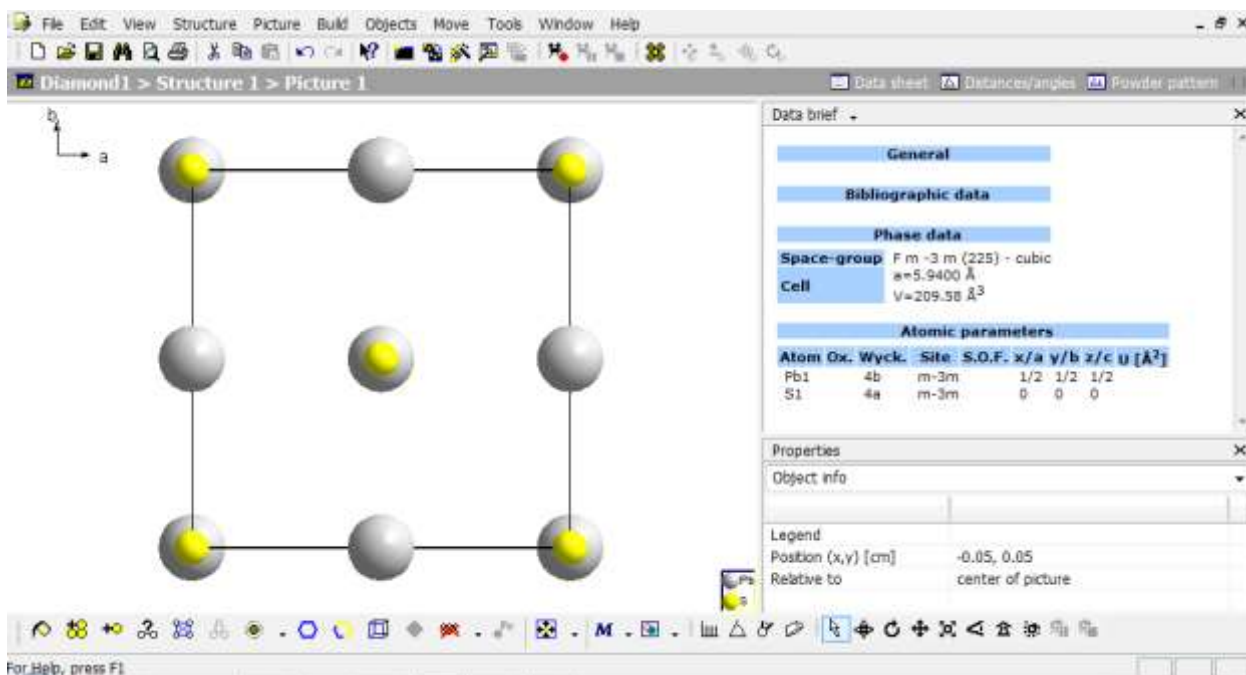
1. Запускаємо програму.
2. Починаємо новий проект (File→New).
3. В одному з наступних вікон вибираємо просторову групу (Fm-3m (225) для PbS) вводимо значення періоду комірки ($a = 5.94 \text{ \AA}$). Також записуємо назву структури (PbS) Заповнене вікно для PbS має такий вигляд



4. В наступному вікні вводимо координати атомів. Вікно має такий вигляд

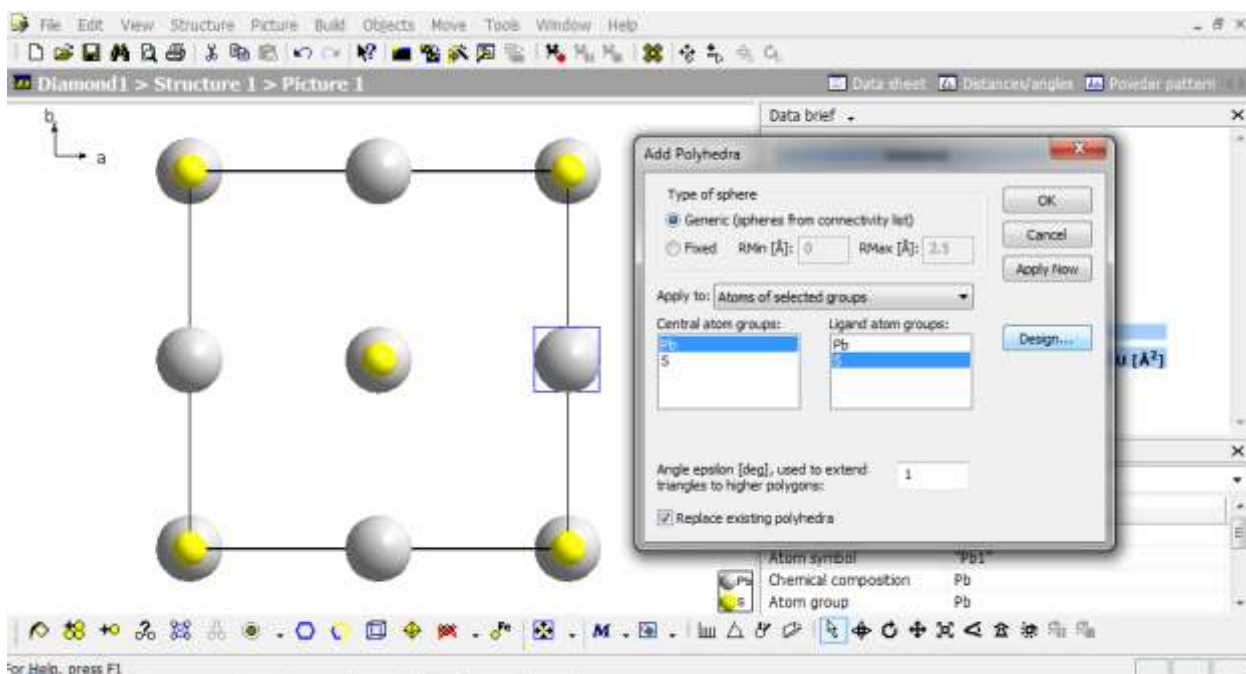


5. Після завершення введення координат атомів натискаємо декілька раз Next. В результаті отримуємо на екрані картинку із зображенням елементарної комірки і атомів.

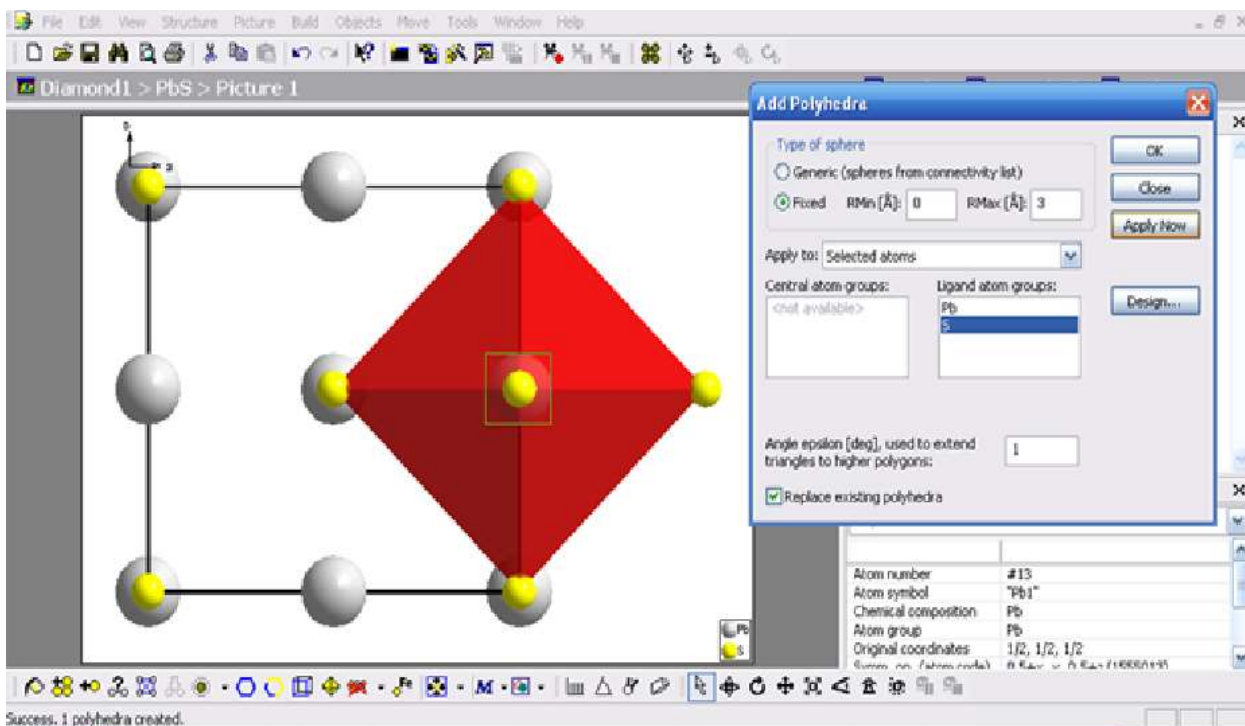


Можна змінити колір атомів і підписи виду атомів та координатних осей. Змінимо колір на чорний.

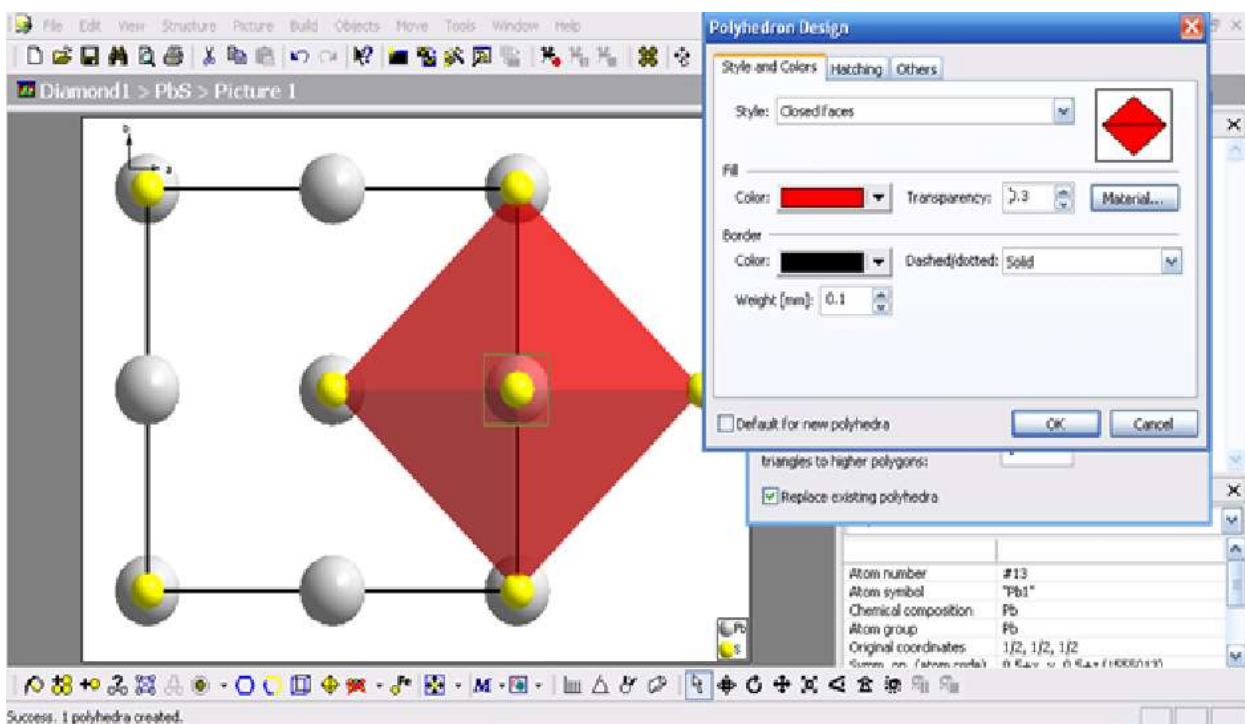
- б. Правою кнопкою миші виділимо один з атомів (Pb) і виберемо команду Add→Polyhedra (додати многогранник). Вибираємо атоми S як ліганди (Ligand atoms groups). Отримуємо таке вікно



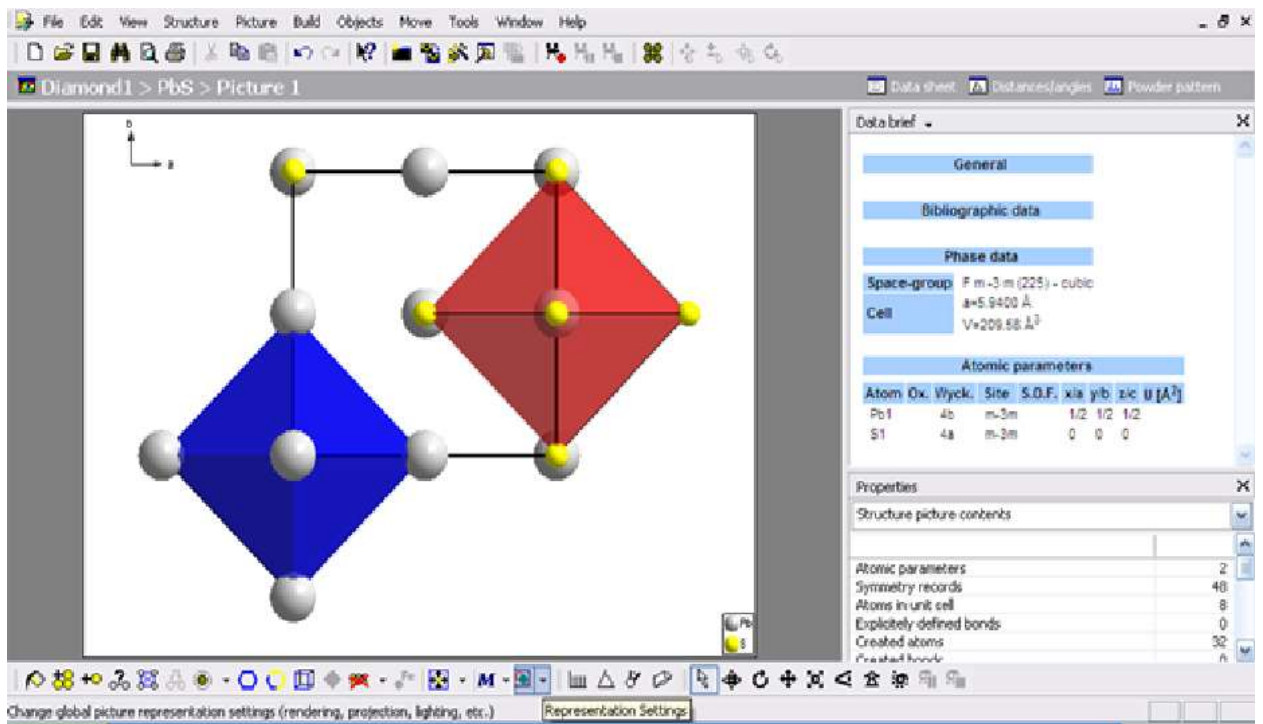
Натискуємо кнопку Apply Now. Отримуємо таке вікно



Параметри многогранника (колір, прозорість, товщина ліній) виставляємо за допомогою Design.



7. Також будемо многогранник для другого типу атомів (S). Отримуємо такий результат



8. За допомогою меню знизу і зверху можна змінити вигляд рисунка і отримати багато потрібної інформації.

Контрольні запитання

1. Що таке координаційний многогранник?
2. Що таке координаційна сфера?
3. Що таке координати атомів?

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Шевченко Л.Л. Кристалохімія. К.: Вища школа, 1993. 174 с.
2. Парте Е. Елементи неорганічної структурної хімії. Львів: Світ, 1993. 104 с.
3. Kraus W., Nozle G. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powderpatterns. *J. Appl. Cryst.* 1996. Vol. 29. P. 301-303.
4. Akselrud L., Grin Yu.. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014. Vol. 47. P. 803.
5. <https://www.crystalimpact.de/diamond/>.
6. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.12.084>.
7. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01115-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01115-4).

Навчально-методичне видання

Гулай Любомир Дмитрович

КРИСТАЛОГРАФІЯ І РЕНТГЕНОГРАФІЯ

Методичні рекомендації
до лабораторних робіт
для студентів V курсу

Друкується в авторській редакції