

Структура курсу Хімія

Обсяг педагогічного навантаження на 2023 рік

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

Прізвище, ім'я, по-батькові наукового співробітника, який бере участь у освітній діяльності	Науковий ступінь, вчене звання	Назва курсу	Загальний обсяг курсу - кількість годин	Обсяг проведення лекцій	Період проведення лекцій (місяці)
1	2	3	4	5	6
Другий курс					
Бережницька Олександра Степанівна	кандидат хімічних наук, старший науковий дослідник	Сучасні принципи організації та проведення наукових досліджень	120		лютий - травень
Білоус Анатолій Григорович	доктор хімічних наук, професор, академік НАН України	Неорганічна хімія. Функціональні матеріали на основі оксидних систем	45		лютий - травень
В'юнов Олег Іванович	кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник	Неорганічна хімія. Дифракційні методи дослідження неорганічних сполук	30		лютий - травень
Трунова Олена Костянтинівна	доктор хімічних наук, старший науковий співробітник	Основи координаційної хімії	45		лютий - травень
Омельчук Анатолій Опанасович (Скриптун Ігор Миколайович)	доктор хімічних наук, професор, член-кореспондент НАН України	Основи теоретичної електрохімії	45		лютий - травень
Пірський Юрій Кузьмич	доктор хімічних наук, старший науковий співробітник	Електрохімічне матеріалознавство, електрохімічна енергетика, паливні елементи	45		травень-вересень
Першина Катерина Дмитрівна	доктор хімічних наук, доцент	Електрохімічні методи моніторингу і коригування природного середовища	30		вересень - жовтень

Структура курсу

ДИФРАКЦІЙНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК



Кредит або залікова одиниця Карнегі - залік, який виставляється за один прослуханий курс в навчальному закладі, обсяг якого становить зазвичай одну академічну година (40-45 хв) на тиждень протягом семестру (або два кредити - за два семестри, або один семестр і дві години на тиждень).

Наш семестр – березень-грудень

ДИФРАКЦІЙНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК



*Дифракція це дослід, метод,
Структури речовин деталі,
І хвилі й частки в нашій світі,
Важливі дуже наче палі.*

(c) ШІ ChatGPT

Лекція 1.

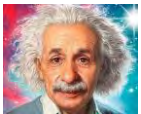
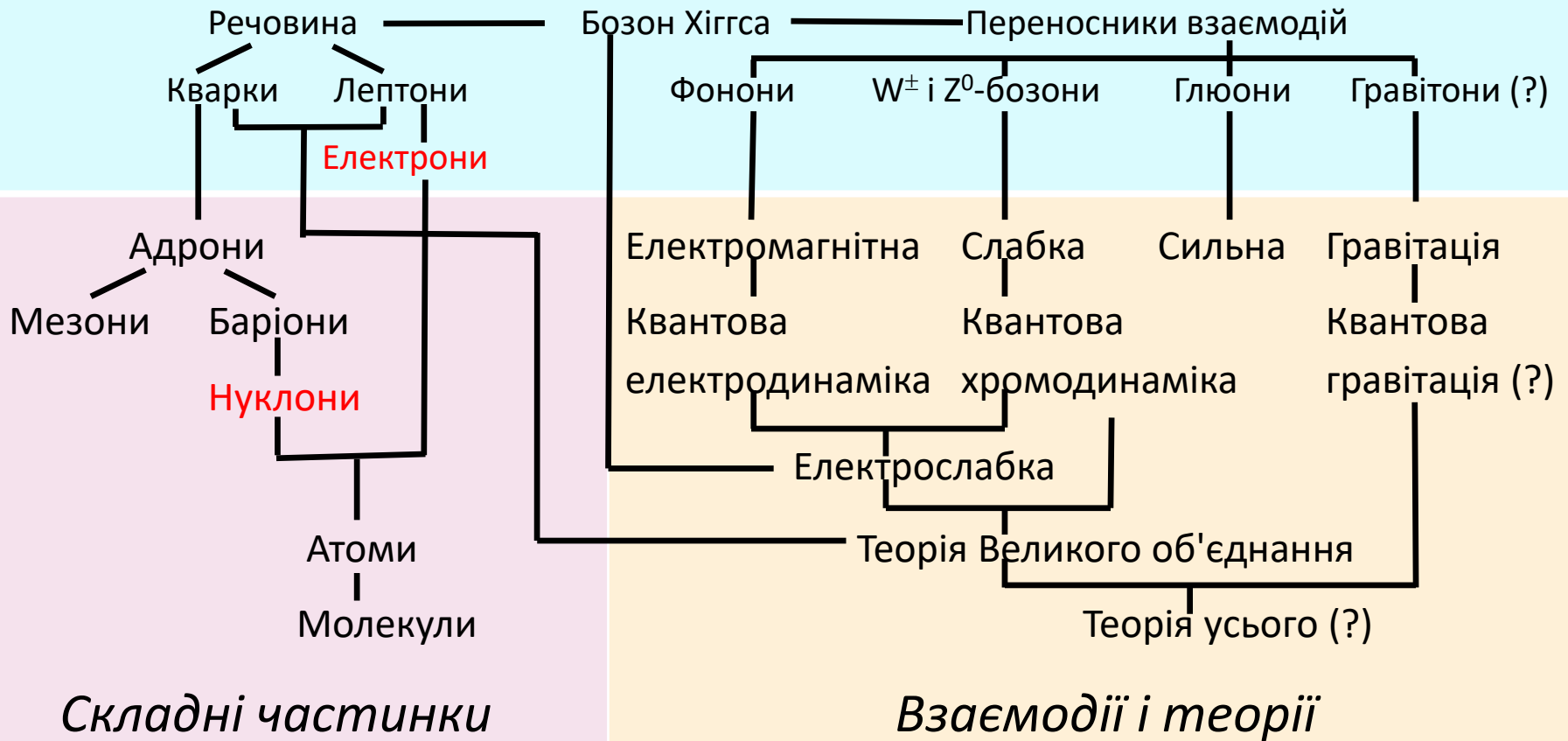
Утворення дифракційних зображень.
Фізичні принципи, що
використовуються для дифракційних
методів досліджень. Основні завдання
дифракційних методів дослідження.

В'юнов Олег Іванович

Хвилі

- Механічні (потрібно середовище)
- Елементарні частинки (Корпускулярно-хвильовий дуалізм)
- Електромагнітні (розповсюджуються у вакуумі)
- Гравітаційні

Елементарні частинки



ФОТОН спочатку був названий
Альбертом Ейнштейном **«СВІТЛОВИМ КВАНТОМ»**

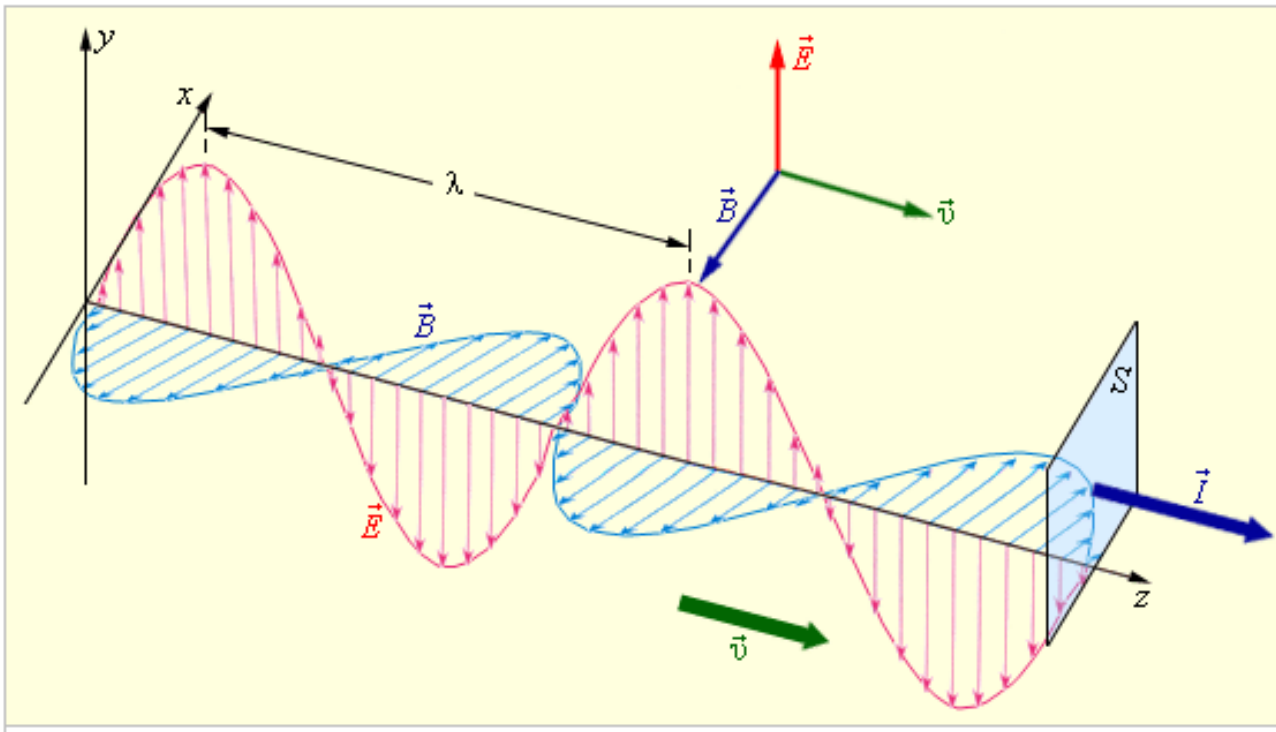
Фотон - елементарна частинка, квант електромагнітного випромінювання (у вузькому сенсі - світла) у вигляді поперечних електромагнітних хвиль, переносник електромагнітного взаємодії, частка з нульовою масою і електричним зарядом. У фізиці фотони позначаються літерою γ .

фотони

- радіо-
- інфрачервоні
- **видимі**
- ультрафіолетові
- рентгенівські
- гамма

Що таке електромагнітні хвилі

Електромагнітні хвилі - це поперечні хвилі, в яких вектора напруженостей електричного і магнітного полів коливаються перпендикулярно напрямку поширення хвилі.



E - напруженість електричного поля;

B - напруженість магнітного поля;

V - напрям поширення хвилі

Електромагнітні хвилі

Довжина	Назва	Частота	Частота, Гц
> 100 км	Низькочастотні коливання	0-3 кГц	$0-3 \cdot 10^3$
100 км - 1 мм	Радіохвилі:	3 кГц - 3 ТГц	$3 \cdot 10^3-3 \cdot 10^{12}$
100 - 10 км	міріаметрові (дуже низькі частоти)	3 - 30 кГц	$3 \cdot 10^3-3 \cdot 10^4$
10 - 1 км	кілометрові (низькі частоти)	30 - 300 кГц	$3 \cdot 10^4-3 \cdot 10^5$
1 км - 100 м	гектометрові (середні частоти)	300 кГц - 3 МГц	$3 \cdot 10^5-3 \cdot 10^6$
100 - 10 м	декаметрові (високі частоти)	3 - 30 МГц	$3 \cdot 10^6-3 \cdot 10^7$
10 - 1 м	метрові (дуже високі частоти)	30 - 300 МГц	$3 \cdot 10^7-3 \cdot 10^8$
1 м - 10 см	дециметрові (ультрависокі)	300 МГц - 3 ГГц	$3 \cdot 10^8-3 \cdot 10^9$
10 - 1 см	сантиметрові (надвисокі)	3 - 30 ГГц	$3 \cdot 10^9-3 \cdot 10^{10}$
1 см - 1 мм	міліметрові (вкрай високі)	30 - 300 ГГц	$3 \cdot 10^{10}-3 \cdot 10^{11}$
1 - 0.1 мм	дециміліметрові (гіпервисокі)	300 ГГц - 3 ТГц	$3 \cdot 10^{11}-3 \cdot 10^{12}$
2 мм - 760 нм	Інфрачервоне випромінювання	300 ГГц - 400 ТГц	$3 \cdot 10^{11}-4 \cdot 10^{14}$
760 - 380 нм	Видиме випромінювання (оптичний спектр)	400 - 800 ТГц	$4 \cdot 10^{14}-8 \cdot 10^{14}$
380 - 3 нм	Ультрафіолетове випромінювання	800 ТГц - 100 ПГц	$8 \cdot 10^{14}-1 \cdot 10^{17}$
10 нм - 1 пм	Рентгенівське випромінювання (пета- і екса-)	30 ПГц - 300 ЕГц	$3 \cdot 10^{16}-3 \cdot 10^{20}$
≤ 10 пм	Гамма-випромінювання	≥ 30 ЕГц	$\geq 3 \cdot 10^{20}$

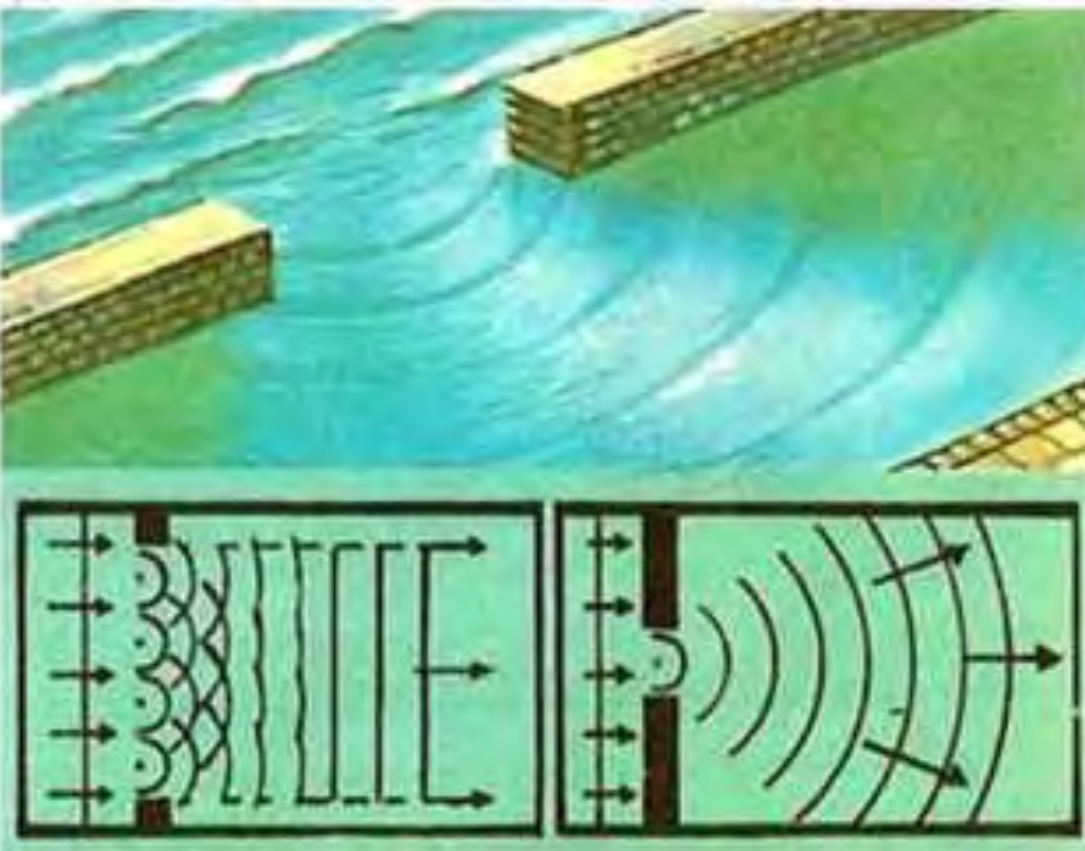
Фр. Грімальді

Дифракція, 1663 р



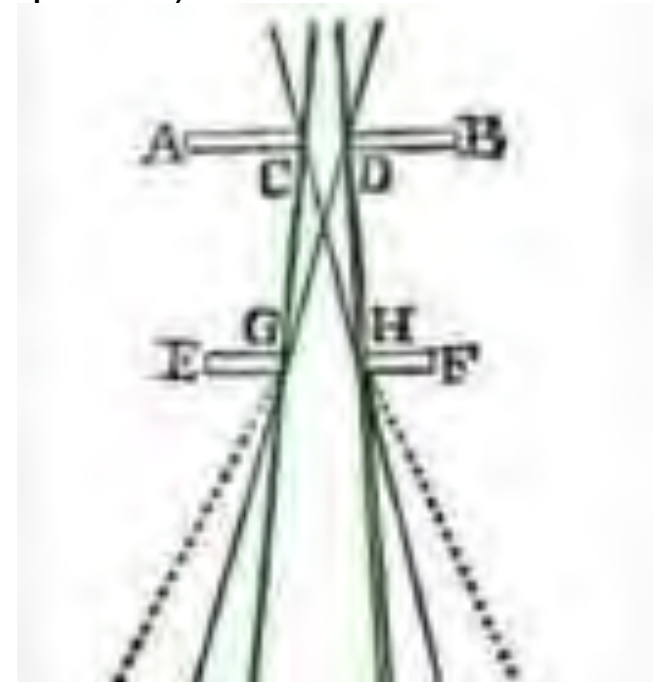
Дифракція хвиль (лат. **Difractus** - розламаний) - відхилення від прямолінійного поширення (від законів геометричної оптики) при всякому обмеженні хвильового фронту, зокрема, при проходженні через малі отвори і при зустрічі з малими перешкодами.

Дифракція властива для будь-якого виду хвиль!
(елементарні частинки, фотони (всі види), механічні (в т.ч. звукові) - фонони)



Фраунгофера

Френеля



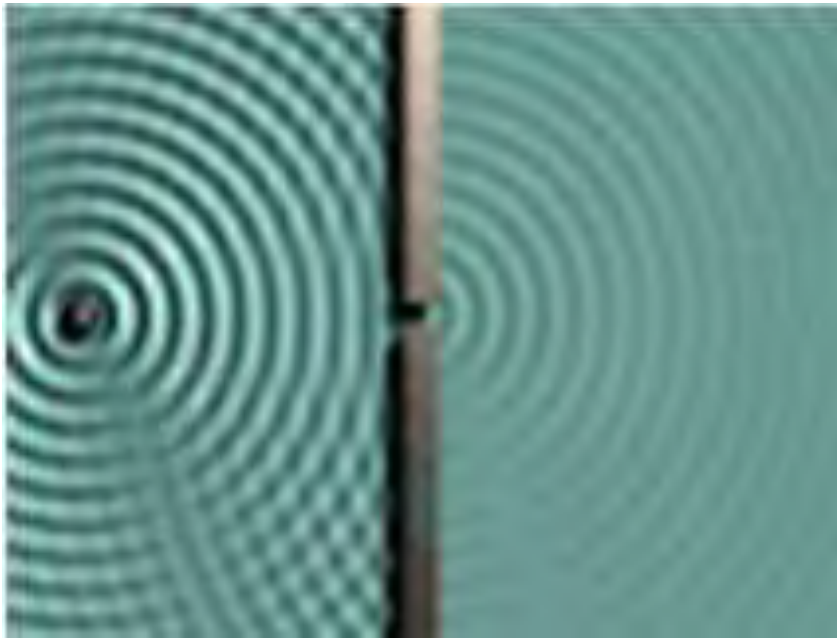
Опыт Гримальди

Принцип Гюйгенса:

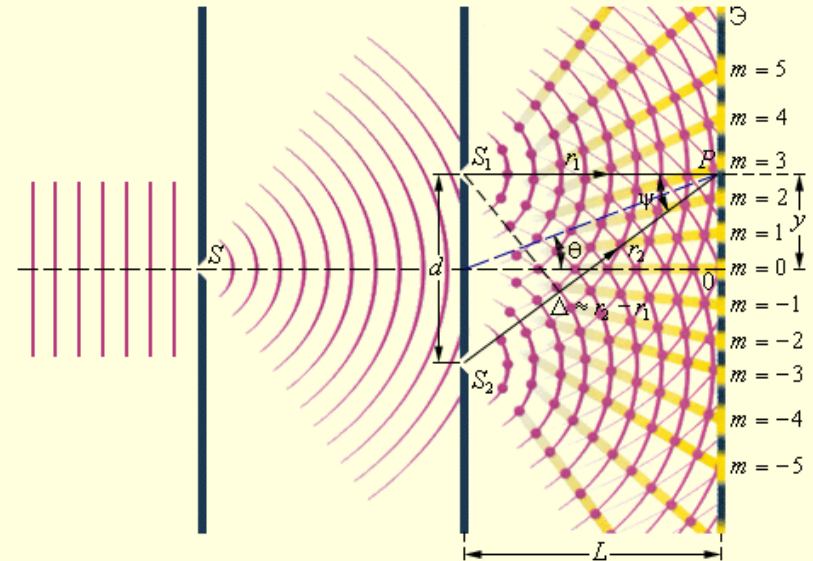
кожен точка хвильової поверхні є джерелом вторинних сферичних хвиль

Принцип Гюйгенса-Френеля:

хвильова поверхня в будь-який момент часу є не просто огибаючою вторинних хвиль, а результат їх інтерференції.



Дослід Юнга



Об'єкти і межі застосування

760 – 380 нм	Видиме випромінювання (оптичний спектр)
380 - 3 нм	Ультрафіолетове випромінювання
10 нм – 1 пм	Рентгенівське випромінювання
≤ 10 пм	Гамма-випромінювання

Дифракція

Стає помітною, якщо розміри перешкоди менше довжини хвилі.

Дифракція встановлює межу роздільної здатності будь-якого приладу на основі дифракції

$$l < \frac{d^2}{\lambda}$$

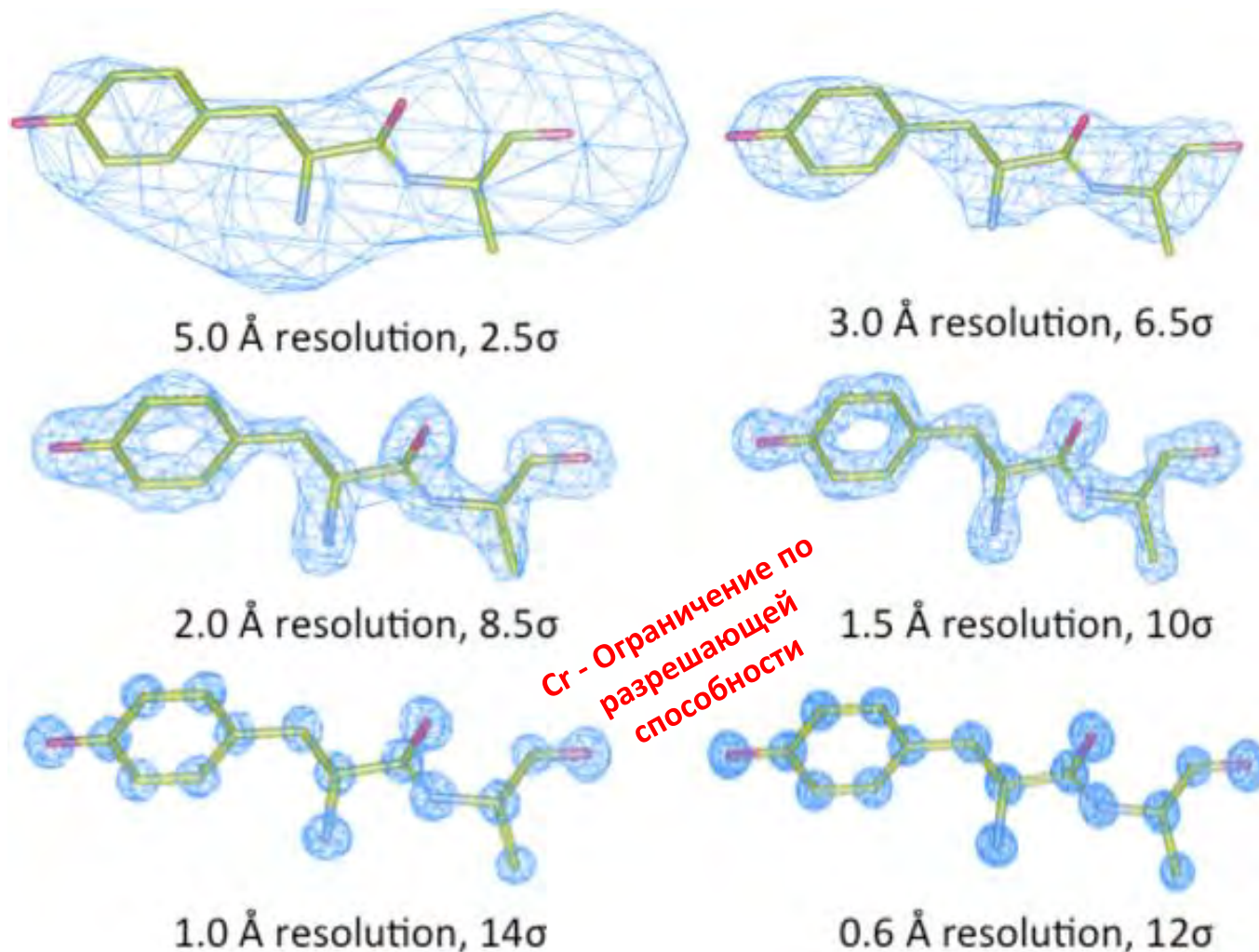
Дифракцію не видно,
різка тінь

$$l > \frac{d^2}{\lambda}$$

Виявляються хвильові властивості,
зображення розпливається

l - відстань до предмета, d - розмір предмета

Електронна густина як функція номінальної роздільної здатності експериментальних кристалографічних даних



$$\lambda_0 = \frac{hc}{eU}$$

где U — анодное напряжение рентгеновской трубки,
 e — заряд электрона,
 h — постоянная Планка,
 c — скорость света

$$\lambda_{\min} [\text{Å}] = 12,398 / V_0 [\text{кВ}]$$

$$V_0 (\text{Cu}) = 12.4 / 1.54 = 8 \text{ кВ}$$

$$U_p \sim (3-5) \cdot V_0 = 40 \text{ кВ}$$

Ag - Ограничение по напряжению трубки

Зависимость потенциала возбуждения К-серии от атомного номера элементов

Анод	Атом №	Напр-е, кВ
Al	13	1,55
Cr	24	5,98
Fe	26	7,1
Cu	29	8,86
Mo	42	20
W	74	69,3
U	92	115

Kuster DJ, Liu C, Fang Z, Ponder JW, Marshall GR (2015) High-Resolution Crystal Structures of Protein Helices Reconciled with Three-Centered Hydrogen Bonds and Multipole Electrostatics. PLOS ONE 10(4): e0123146. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0123146>

Wlodawer A, Minor W, Dauter Z, Jaskolski M (2008) Protein crystallography for non-crystallographers, or how to get the best (but not more) from published macromolecular structures. Febs J 275: 1–21. pmid:18564239

Дифракція

Загальна
властивість
хвиль будь-якої
природи.

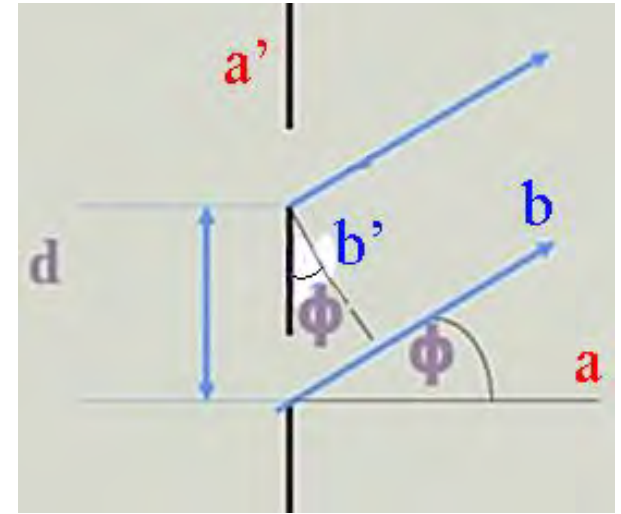
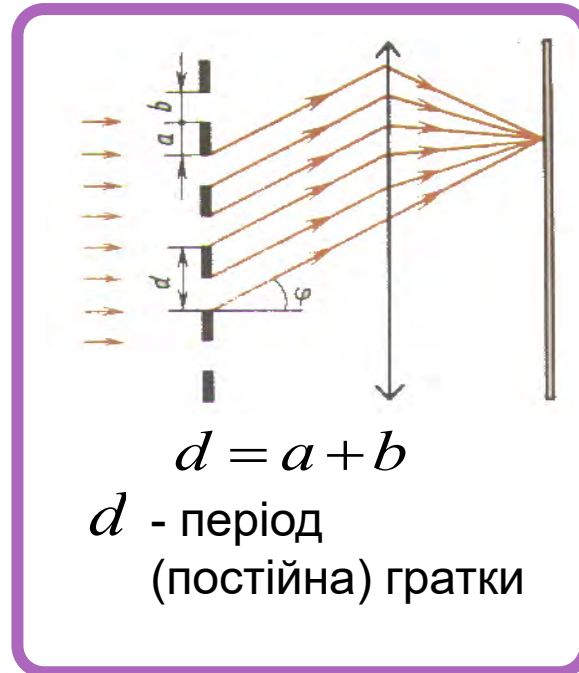
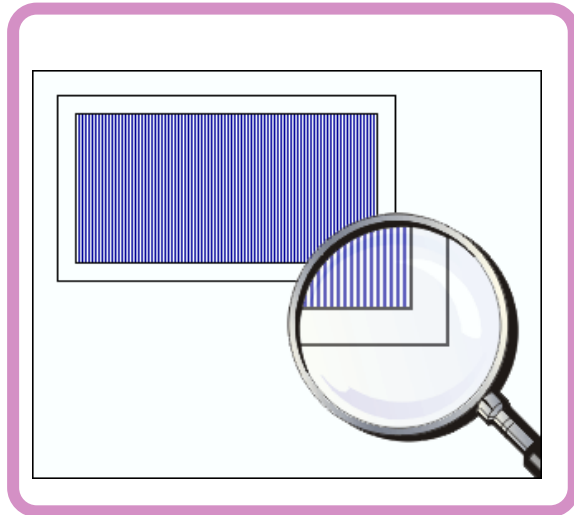
Дифракція

Існує завжди,
коли хвиля
поширюється
в неоднорід-
ному
середовищі.

Дифракція

Стає
помітною,
якщо розміри
перешкоди
менше
довжини
хвилі.

Дифракційна решітка



a - ширина штриха,
 b – ширина щілини (отвору)

Умова max:

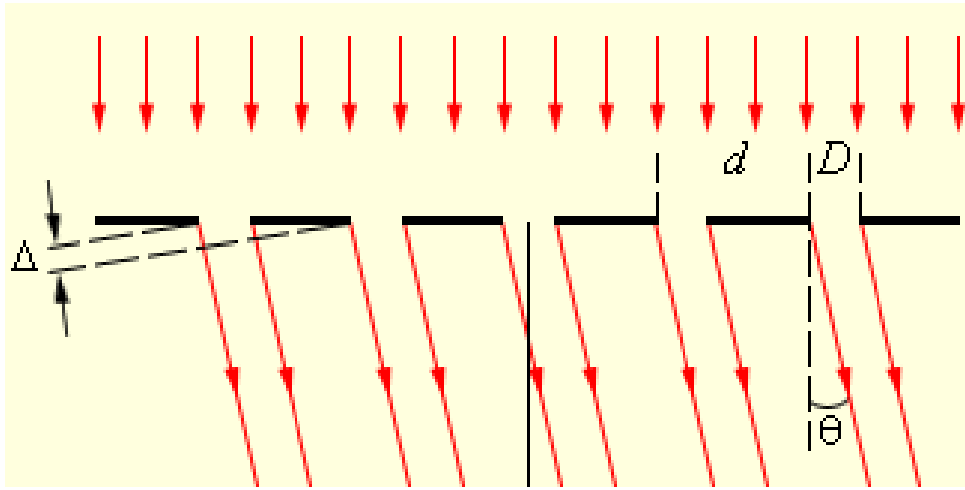
$$d \cdot \sin \varphi = \pm k \lambda$$

λ - довжина хвилі

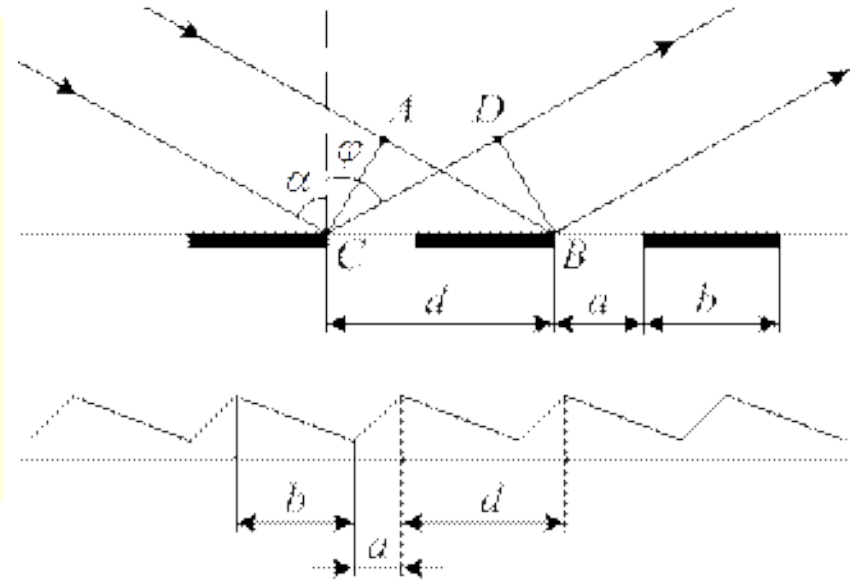
φ - кут відхилення
світлових променів
внаслідок дифракції

k - порядок спектру

Види дифракційних решіток



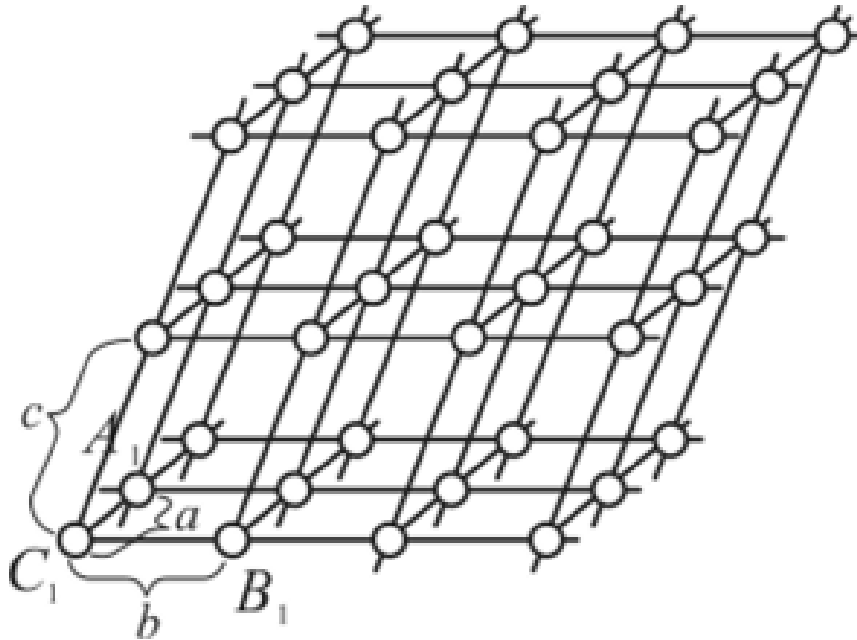
Прозорі: Штрихи нанесені на прозору поверхню (або вирізаються у вигляді щілин на непрозорому екрані), спостереження ведеться в прохідному світлі.



Відбиваючі: Штрихи нанесені на дзеркальну (металеву) поверхню, і спостереження ведеться у відбитому світлі

... а ще плоска, увігнута, з змінним кроком, з криволінійними штрихами, нарізна, голограмна, ешелет.

Кристал як дифракційна решітка



Кристалічною решіткою називають кристалічну структуру з тривимірною періодичністю. У кристалі атоми розташовані в просторі строго періодично.

Кристал - тривимірна дифракційна решітка!

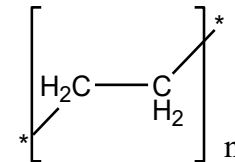
Залежно від умов експерименту -
прозора або відбивна.

Періодичність будови кристалів

Періодичність

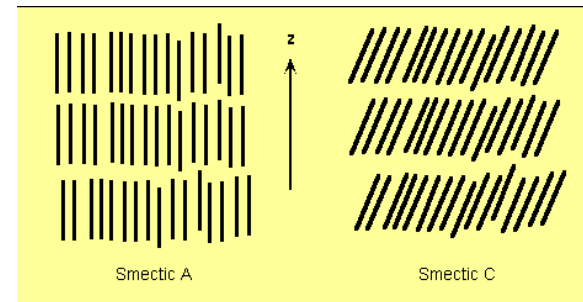
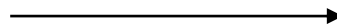
Одномірна – 1D

Полімери



Двомірна – 2D

Рідкі
кристали

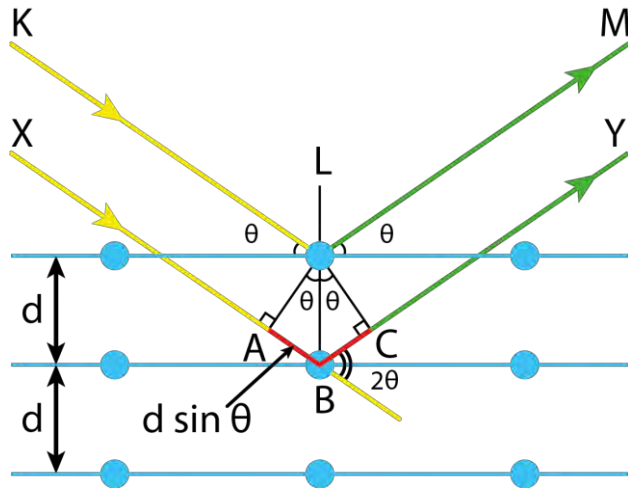


Тримірна – 3D

Кристали



Дифракційна решітка кристала



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

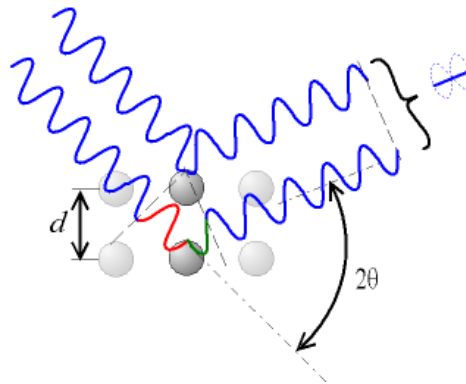
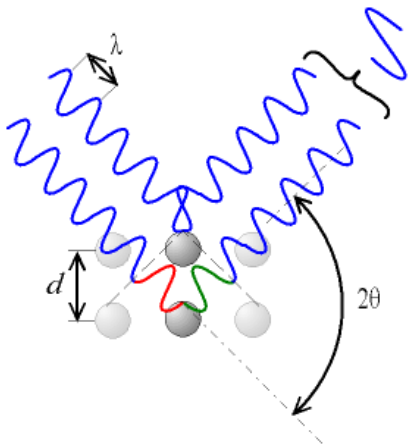
Виведено в 1913 р. незалежно
Г. В. Вульфом и У. Л. Брегом

Оптика:

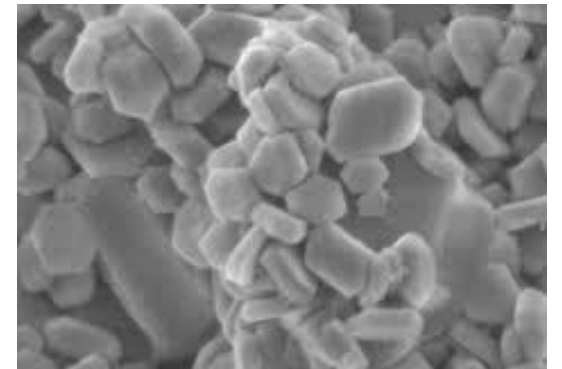
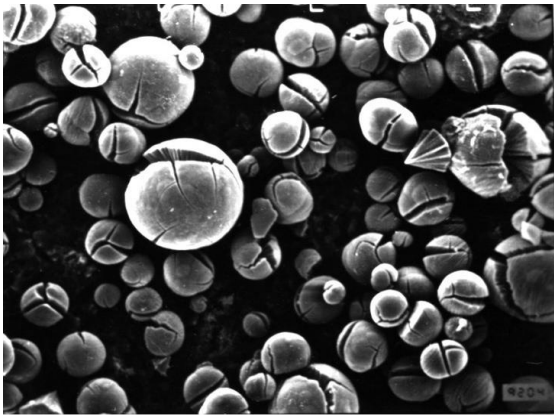
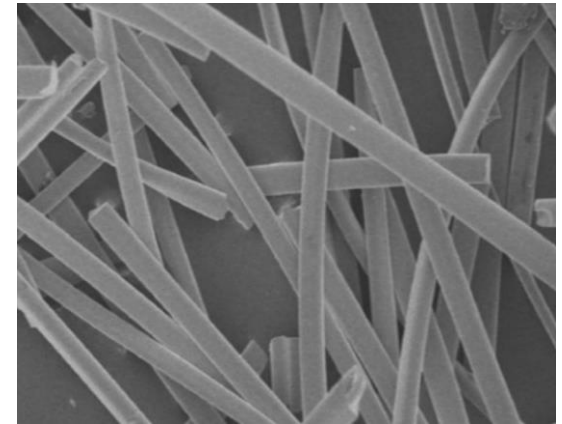
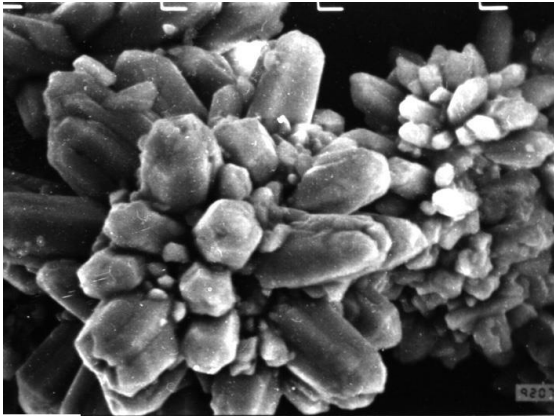
Умова max:

$$d \cdot \sin \varphi = \pm k\lambda$$

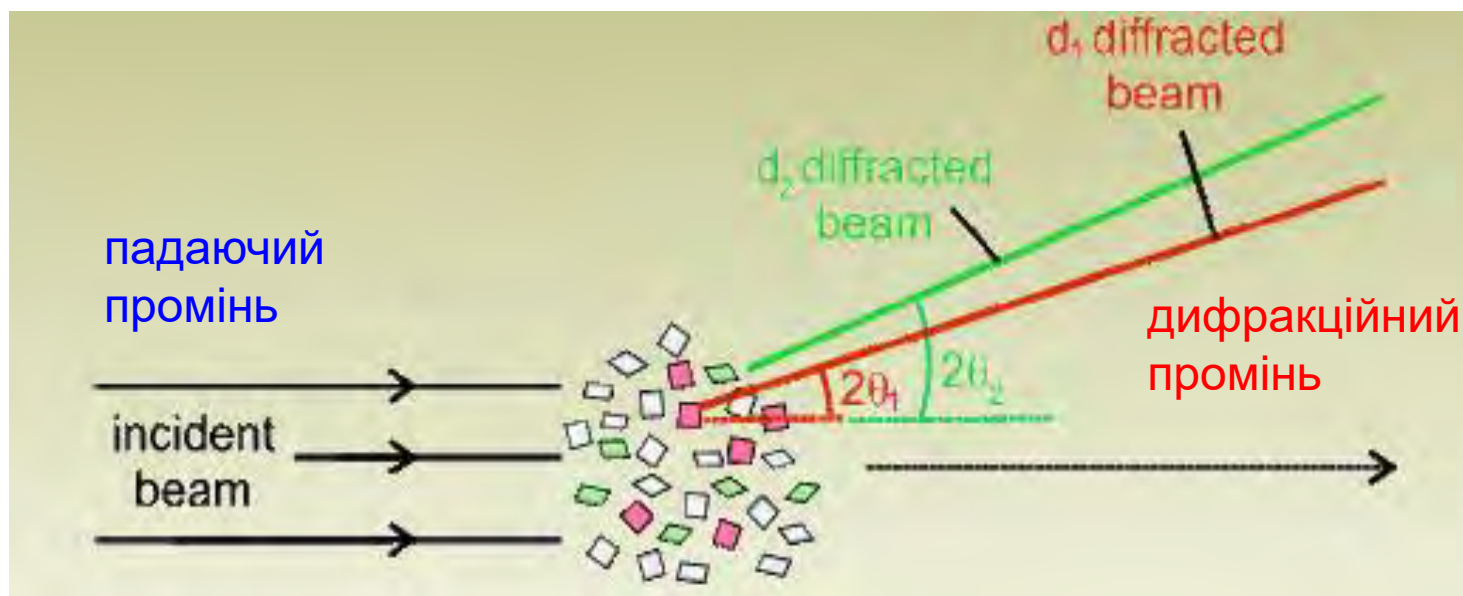
λ - довжина хвилі
 φ - кут відхилення
світлових променів
внаслідок дифракції
 k - порядок спектру



Полікристали. Звідки там дифракція?



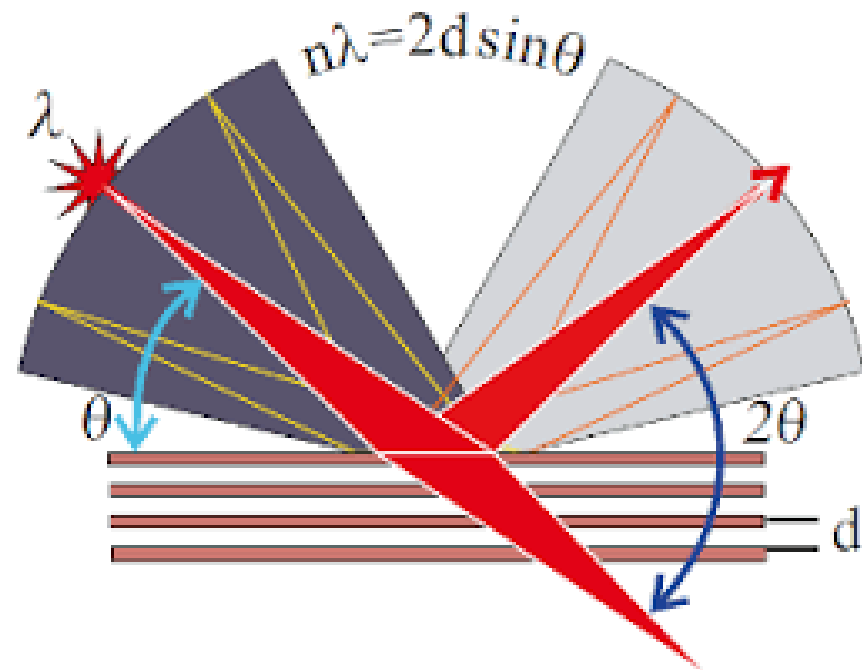
Порошок є набором довільно орієнтованих кристалітів (монокристалів). Для будь-якого значення брегговського кута (кута падіння рентгенівських променів) завжди знайдеться група кристалів, правильно орієнтованих до нього. Зміна брегговського кута досягається за рахунок роботи гониометра.



Монокристалічні та полікристалічні дифракційні методи



Дифракційні методи - це сукупність методів дослідження атомної будови речовини, які використовують дифракцію монохроматичного пучка частинок з хвильовими властивостями (електронів, нейтронів) або фотонів (світла, рентгенівських, включно синхротронних і мессбауеровського γ -випромінювання), що розсіюється досліджуванним об'єктом. У дифракційних методах вимірюють залежність інтенсивності розсіяного випромінювання від напрямку.



Методи

- Оптичні (великі частки, додатково є **інтерференція** для визначення товщини плівок)
- Рентгенівські/синхротронні, нейтронні (дифрактометр)
- Електронні (електронний мікроскоп)
- Месбауерівські (крім дифракції на атомах є **резонансне розсіювання** на ядрах, наприклад, ^{57}Fe , ^{67}Zn , ^{119}Sn)

760 – 380 нм	Видиме випромінювання (оптичний спектр)
380 – 3 нм	Ультрафіолетове випромінювання
10 нм – 1 пм	Рентгенівське випромінювання (пета- і екса-)
≤ 10 пм	Гамма-випромінювання

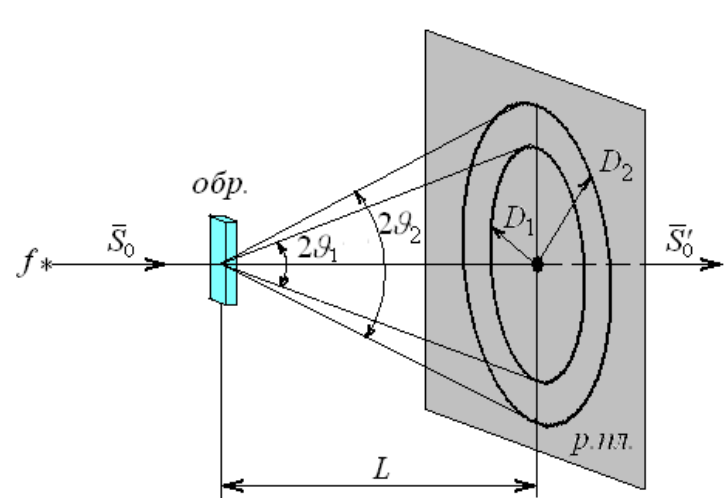
Дякую за увагу !

**Друга частина після
перепідключення**

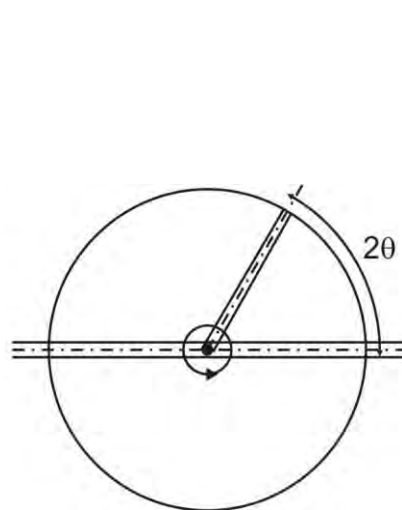
Завдання рентгенівських методів

- Рентгенофазовий аналіз багатофазних систем (з використанням баз даних, а також на основі аналізу перетворень, відбувається в суміші під дією температури, часу витримки, тощо)
- Визначення вмісту фаз в суміші
- Індексування рентгенограм і визначення параметрів елементарної комірки
- Уточнення структурних параметрів, використовуючи метод повнопрофільного аналізу (Рітвельда)
- Визначення розмірів зерен і механічних напруг в порошках

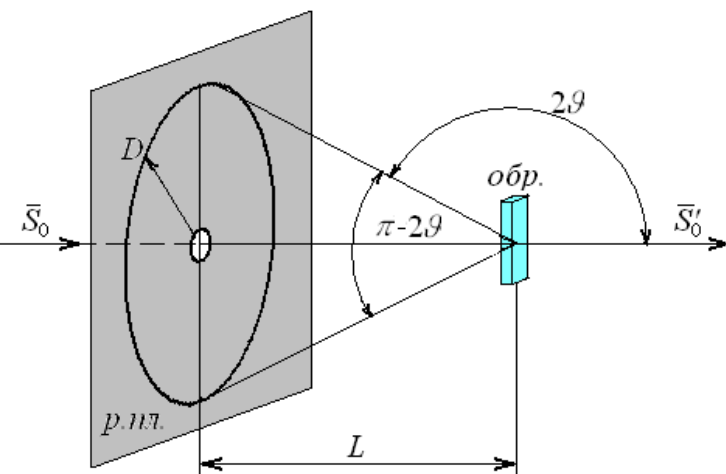
Геометрія Брегга-Брентано



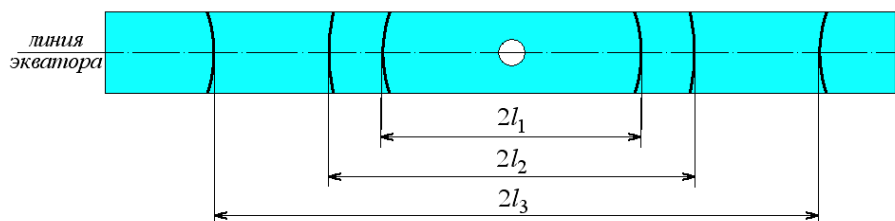
Зйомка "на просвіт"



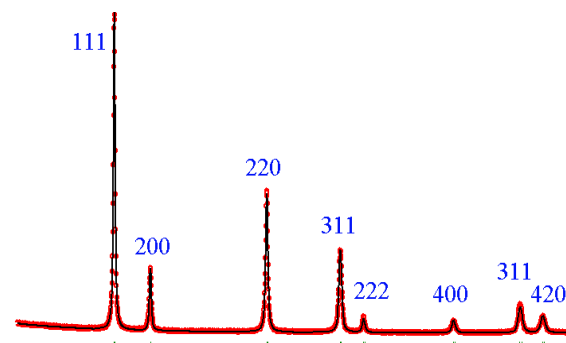
«Дебая-Шеррера»



Зйомка на "відображення"



дебаєграма



порошкограма

1. «На просвіт»

- Рівна поверхня
- Гарне стирання порошку
- Аморфна плівка
- Аморфний наповнювач (цапон-лак)
- **Тонкий шар** для оптимальної інтенсивності сигналу



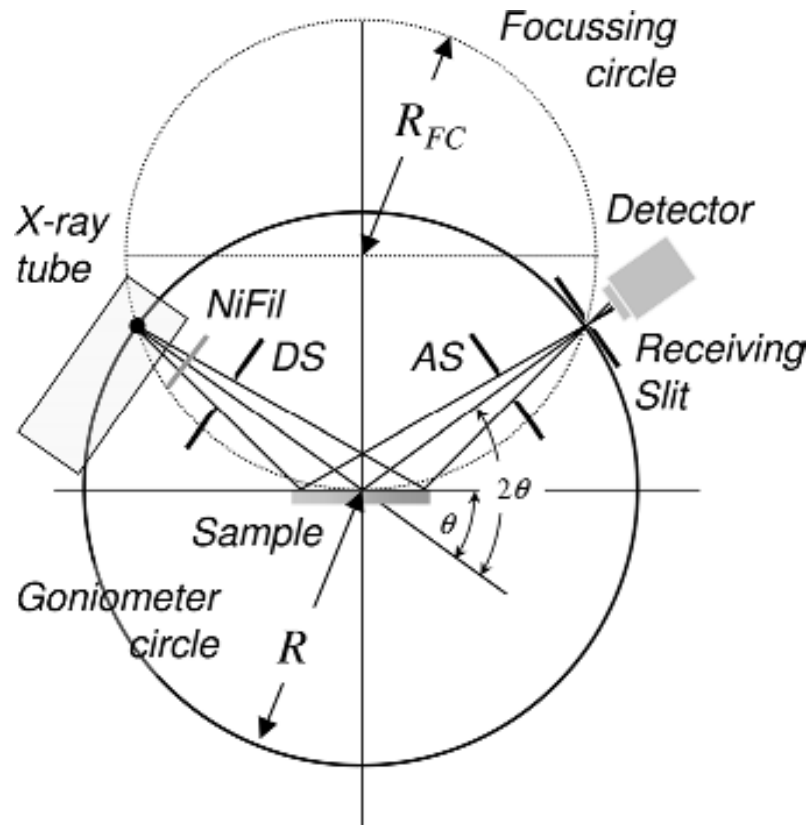
2. «Дебая-Шеррера»

- **Запаяний капіляр**
- Гарне стирання порошку
- Капіляр 0.5 - 0.1 мм
- Контроль інтенсивності сигналу

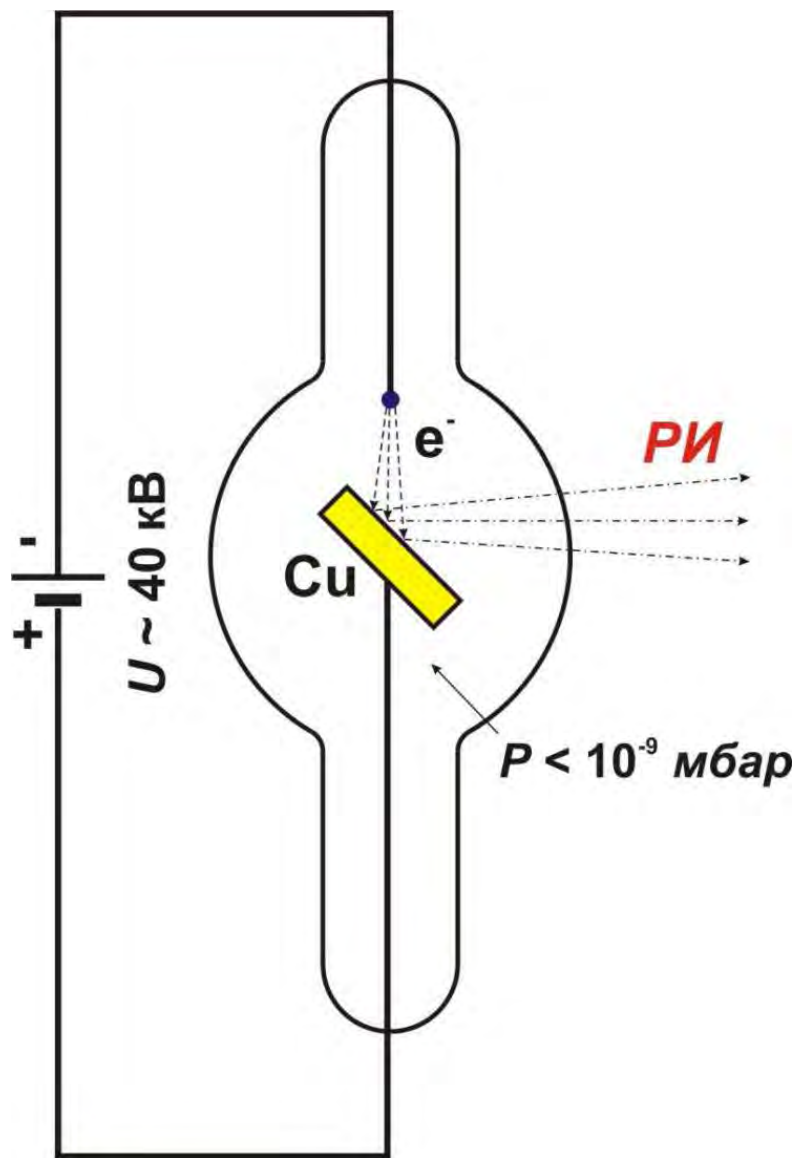


3. «На відбиття»

- Рівна поверхня
- Гарне стирання порошку
- Для кристалітів правильної форми - розчинник
- Малошумлива підкладка
- **За необхідності** – аморфний наповнювач



Схематичне зображення дифракції $\theta/2\theta$
у геометрії **Брегга-Брентано**.



Рентгенівська трубка (Cu - анод)

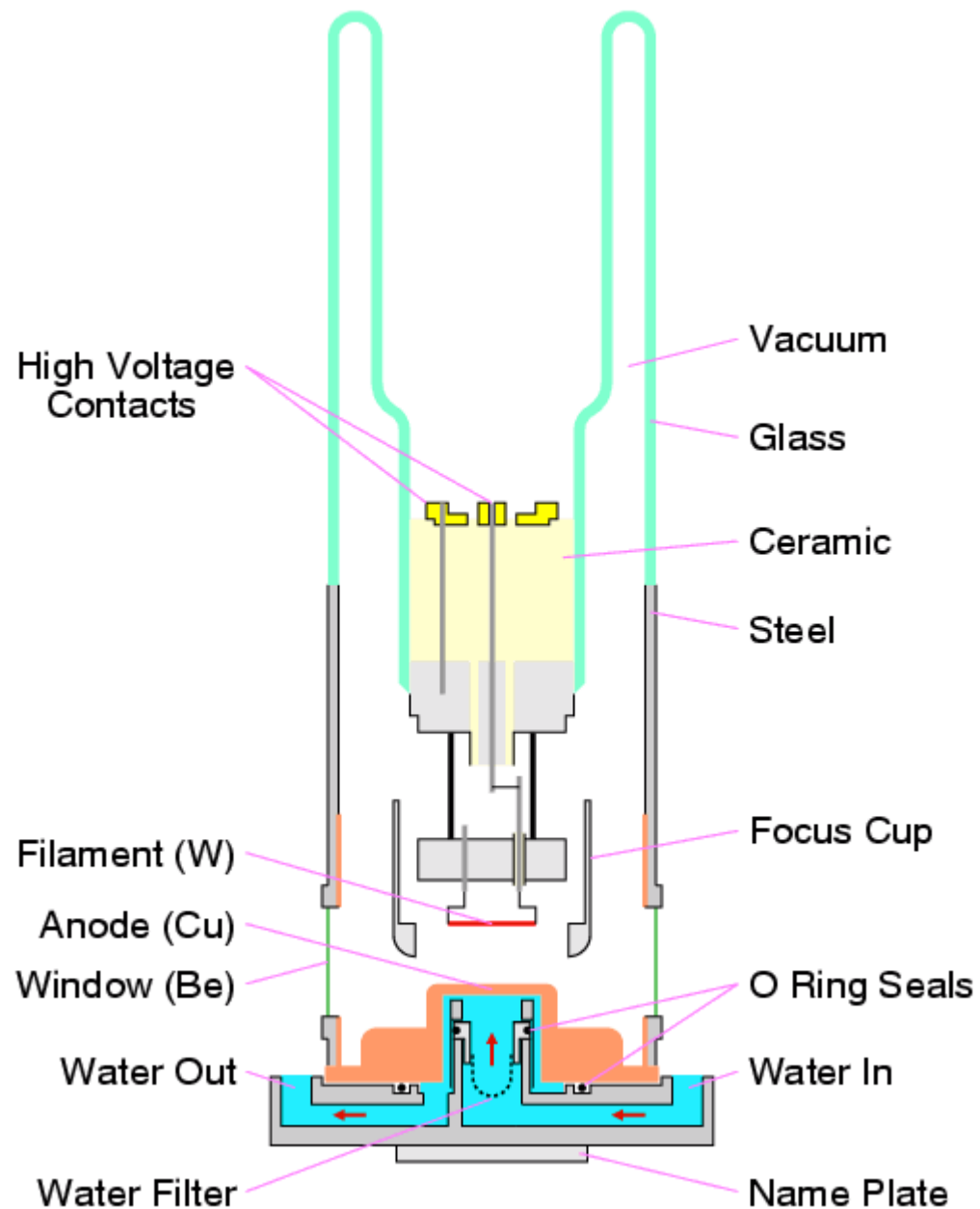
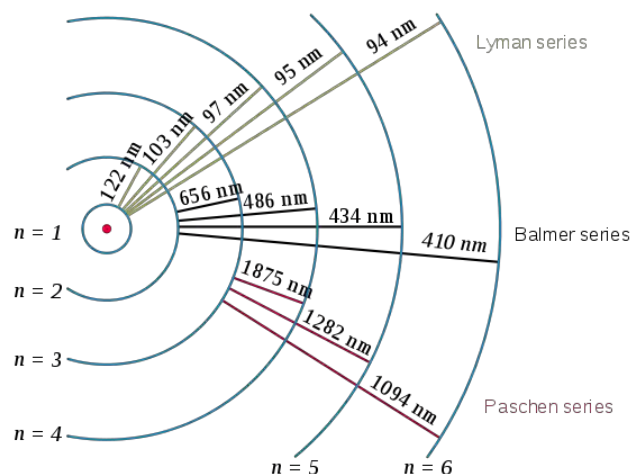
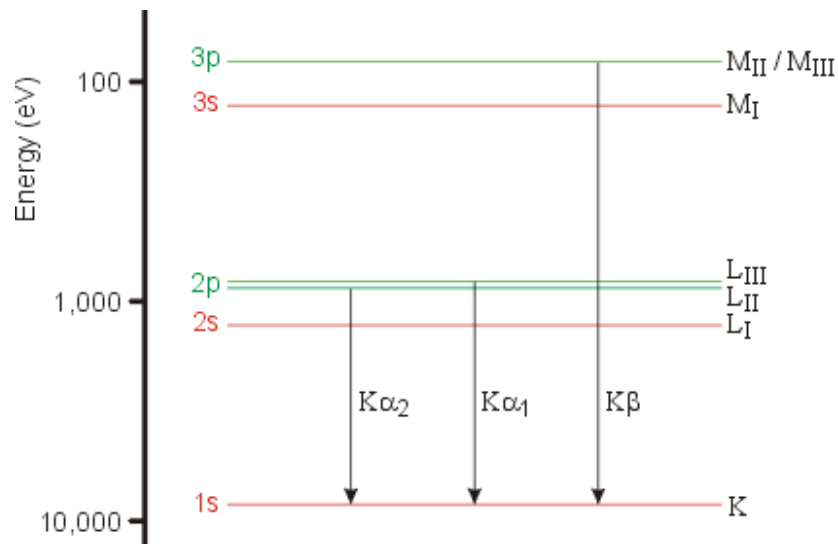


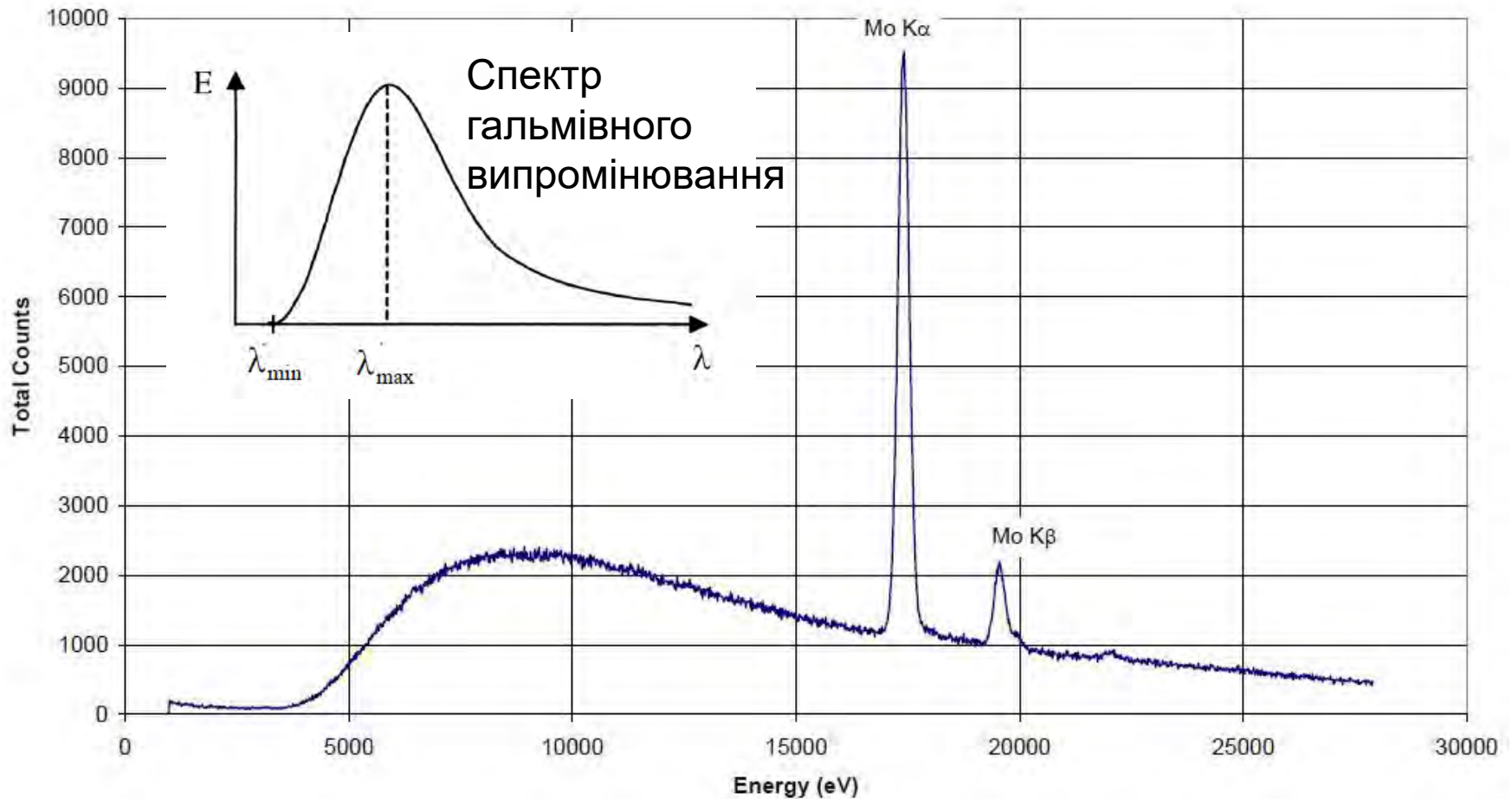
Схема лабораторних рентгенівських трубок

Стану
електрона і
відповідні
довжини
хвиль для
водню.

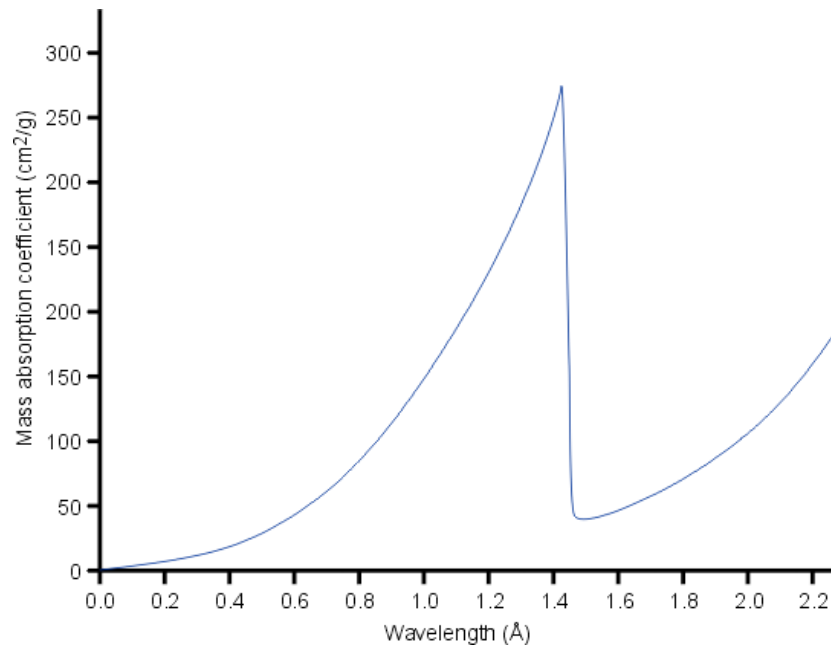


При збудженні електроном з високою енергією з атома анода видаляється один з внутрішніх електронів. Місце, що звільнилося на внутрішній оболонці (вакансія) може бути зайнято електроном з будь-якого вищого рівня зовнішньої оболонки (L, M, N) - при цьому випромінюється будь-яка лінія К-серії.

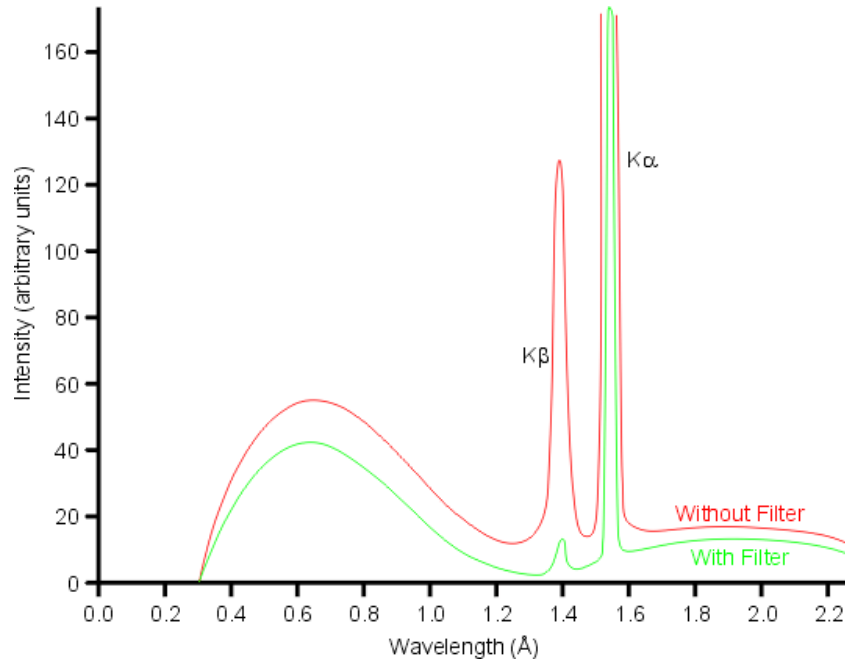




Спектр рентгенівського джерела з молібденовим анодом
Параметри джерела: високовольтна напруга 35 кеВ,
струм анода 3.8 мкА



Край поглинання
металевого нікелю при
 $1,488 \text{ \AA}$ лежить між $K\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) і $K\beta$ ($\lambda = 1,392 \text{ \AA}$)
спектральними лініями
міді.



Для зменшення
інтенсивності
рентгенівських променів
Cu $K\beta$ можна
використовувати нікелеву
фольгу необхідної
товщини

$$\text{Закон Мозлі: } 1 / \lambda = c (Z - \sigma)^2$$

Метали, що використовуються як аноди рентгенівських трубок,*
їх характерні довжини хвиль λ , і типові K_{β} -фільтруючі матеріали

Target (anode) element	Z	λ , nm				K_{β} filter
		$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\alpha \text{ aver}}$	$K_{\beta 1}$	
Cr	24	0.228975	0.229365	0.22909	0.20849	V
Fe	26	0.193631	0.194002	0.19373	0.17567	Mn
Co	27	0.178900	0.179289	0.17905	0.16208	Fe
Ni	28	0.165794	0.166178	0.16591	0.15002	Co
Cu	29	0.154059	0.154441	0.15418	0.139225	Ni
Mo	42	0.0709317	0.0713607	0.07107	0.063230	Zr
Ag	47	0.0559422	0.0563813	0.05608	0.049708	Rh

* Золото, тантал і рутеній також застосовуються, але вони дорогі.

Аноди рентгенівський трубок

Анод	Енергія $K_{\alpha 1}$ лінії, кЕв	Довжина $K_{\alpha 1}$ лінії, нм	Застосування
^{24}Cr	5,41472	0.228975	Використовується для складних органічних речовин, а також для радіографічних вимірювань механічних напружень в сталях.
^{26}Fe	6,40384	0.193631	Дослідження зразків заліза. Також дослідження мінералів, де аноди Co і Cr не можуть використовуватися
^{27}Co	6,93032	0.178900	Часто використовується зі зразками заліза, особливо в тих випадках коли випромінювання Fe-анода може призвести до перешкод і не може бути усунуто іншими заходами.
^{29}Cu	8,04778	0.154059	Підходить для більшості дифракційних досліджень - найбільш широко використовується анодний матеріал.
^{42}Mo	17,47934	0.0709317	Переважає використовується для випробувань на сталях і металевих сплавах з елементами в діапазоні від ^{22}Ti до приблизно ^{30}Zn
^{47}Ag	22,16292	0.0559422	Переважає використовується для дослідження тонких плівок, оскільки генерує рентгенівське випромінювання високої інтенсивності, що дозволяє отримувати якісні дані.
^{74}W	59,31824	0.0219054	Використовується там, де інтенсивний білий (безперервний) спектр рентгенівського випромінювання представляє більший інтерес ніж характеристичний.

Детектори

- Іонізаційна камера (лічильник Гейгера)
- напівпровідниковий детектор
- сцинтиляційне детектор

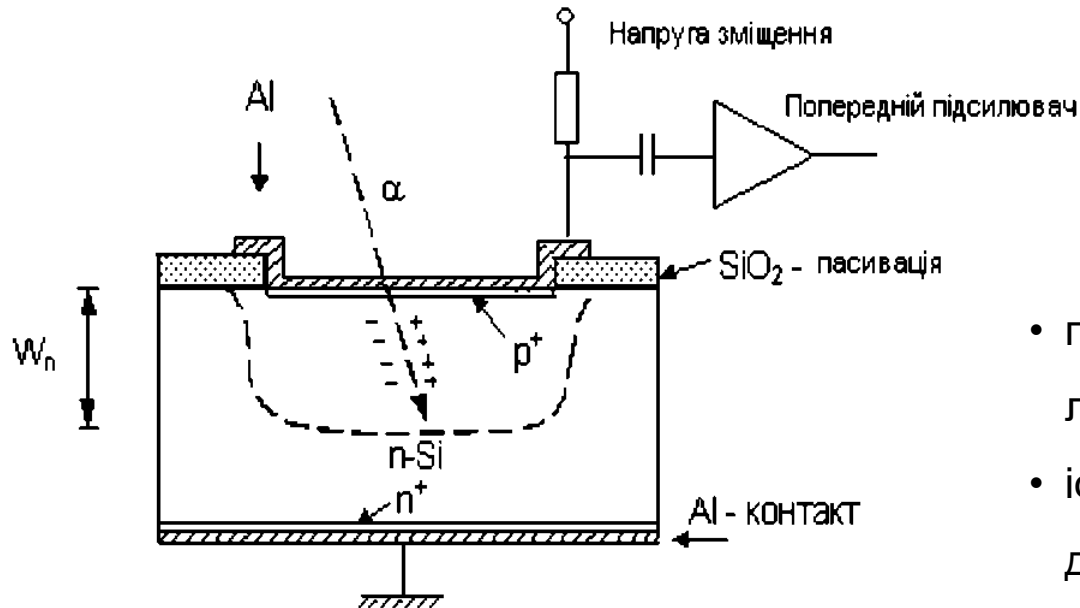
Лічильник Гейгера (іонізаційна камера)



Усередині колби знаходиться інертний газ (Ar) і анод у вигляді металевої нитки. Якщо всередині немає заряджених частинок, то струм по ланцюгу не йде. При проходженні X-кванта відбувається вибивання електрона і інертний газ іонізується.

При прикладанні напруги (тисячі вольт) до катода і анода електрон прискорюється і відбувається лавиноподібна іонізація газу. Газ починає проводити струм.

Напівпровідниковий детектор

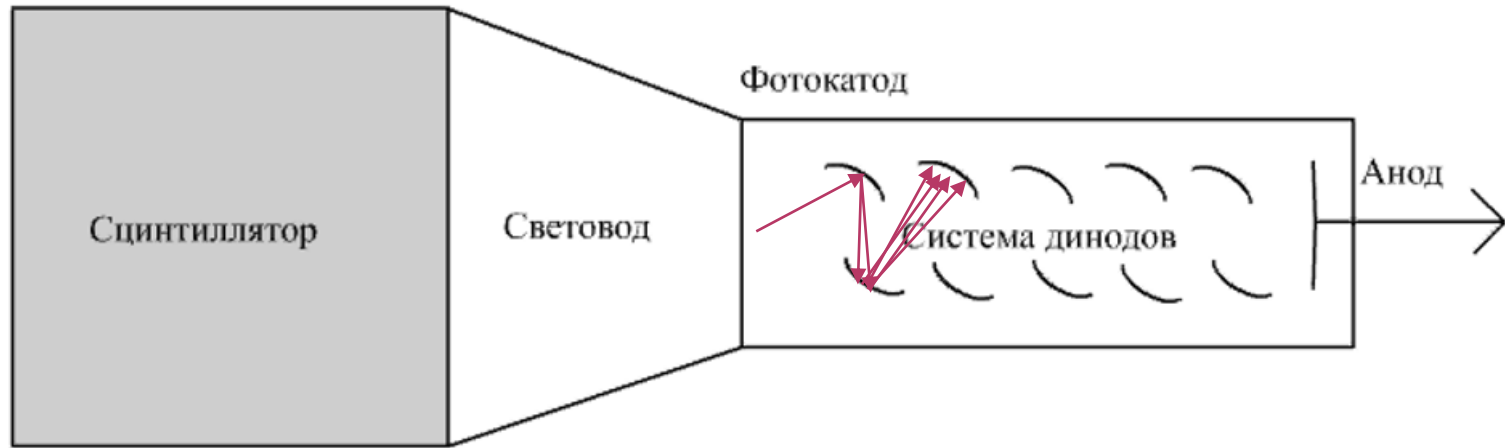


Особливості:

- принцип дії аналогічний лічильнику Гейгера
- іонізується напівпровідник або діод
- Si(Li) напівпровідниковий діод (кімнатна температура)
- Ge(Li) напівпровідниковий діод (криогенне охолодження).
- чутлива область 5 мм

Сцинтилятори - речовини, які можуть випромінювати світло при поглинанні іонізуючого випромінювання

Сцинтиляційний детектор

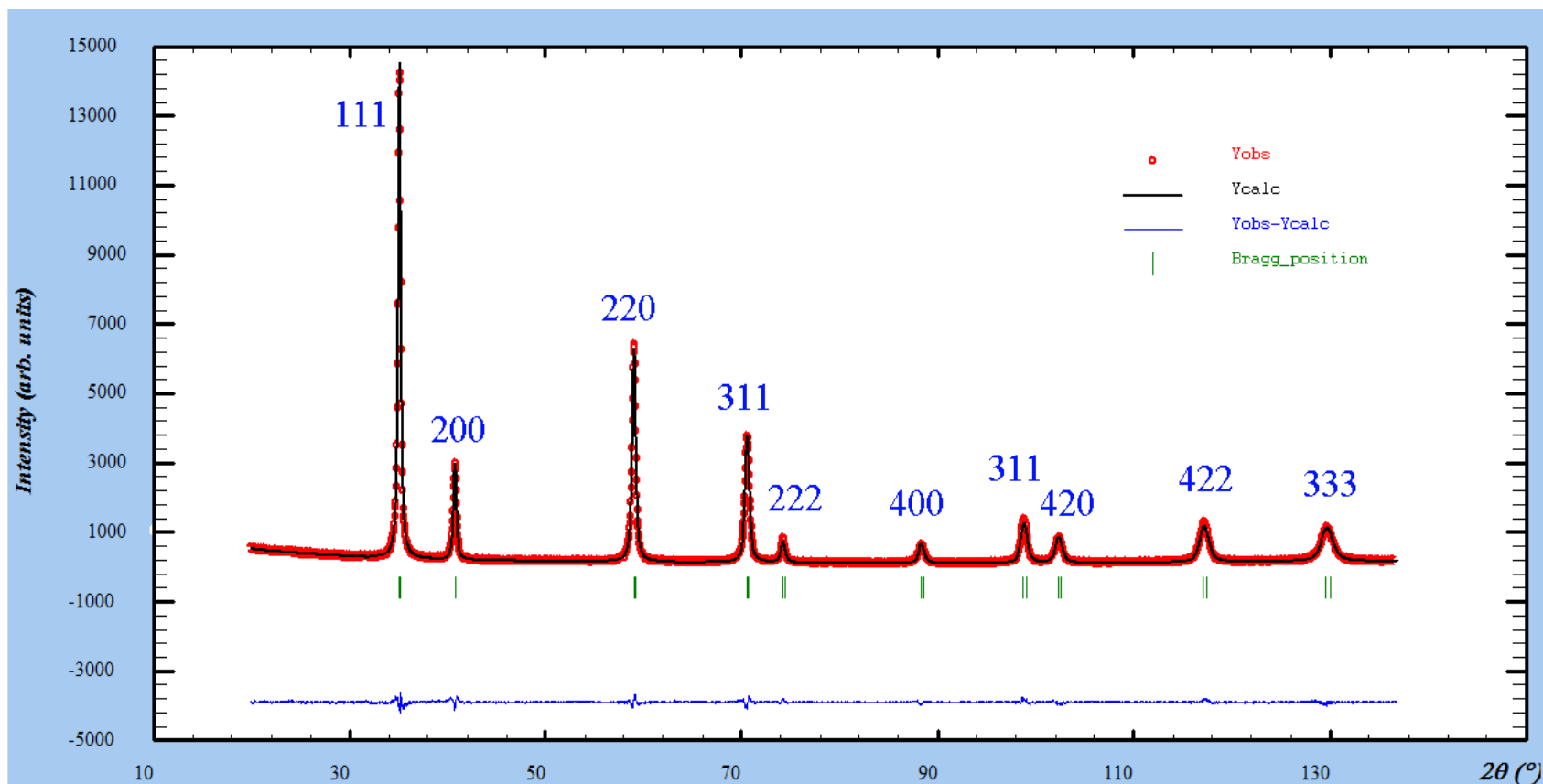


Кванти рентгенівського випромінювання потрапляють в кристал сцинтилятора і поглинаються його атомами і перевипромінюють **фотони видимого світла**.

Фотони потрапляють на фотокатод і викликають фото-емісію (**фото-електрони**).

Фото-електрони потрапляють в діодну систему, вибивають з них **вторинні електрони**, а ті третинні і так далі ...

З діодної системи виходить електронна лавина, яка реєструється як імпульс струму.



Рентгенограма кубічного ZrO₂, на якій позначені індекси Міллера для кожного піку

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

<https://vyunov.pp.ua/PhD/>

Базова:

1. Методи мінералогічних досліджень. Цикл лекцій. Частина 2 / Бекеша С., Сливко Є., Білик Н. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2013. – 192 с.
2. Рентгенография. Физические основы метода и практическое приложение / Буланов Е. Н. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2014. – 49 с.
3. Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии: учебное пособие / Кржижановская М. Г., Фирсова В. А., Бубнова Р. С. – СПб: Санкт-Петербургский университет, 2016.
4. Основи електронної та зондової мікроскопії / Тузяк О. Я., Курляк В. Ю. – Львів: Вид. ЛНУ ім. Івана Франка, 2012. – 295 с.
5. Методи та засоби мікроскопії / Антонюк В. С., Тимчик Г. С., Бондаренко Ю. Ю., Петльований П. В., Білокінь С. О., Бондаренко М. О. – Київ: НТТУ "КПІ", 2013. – 333 с.
6. Микроскопические методы исследования материалов / Кларк Э., Эберхардт К. – Москва: Техносфера, 2017. – 376 с.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Допоміжна:

1. Электронограммы и их интерпретация: Пер. с англ. / Эндрюс К., Дайсон Д., Киоун С., Усиков М. П. – Москва: Мир, 1971. – 256 с.
2. Вайнштейн Б. К. Электронная микроскопия атомного разрешения // Успехи физических наук. – 1987. – Т. 152, № 5. – С. 75-122.
3. Мікроскопія в нанотехнологіях / Антонюк В. С., Тимчик Г. С., Варцанова О. В., Бондаренко Ю. Ю., Білокінь С. О., Бондаренко М. О. – Київ: НТТУ "КПІ", 2014. – 260 с.
4. Рентгенографические методы изучения полимерных систем / Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. – Киев: Наук. думка, 1982. – 296 с.
5. Рентгенографический и электроннооптический анализ / Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. – Москва: Издательство Металлургия, 1990. – 366 с.
6. Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах / Штольц А. К., Медведев А. И., Курбатов Л. В. – Екатеринбург: ГОУ—ВПО УГТУ—УПИ, 2005. – 23 с.

Дякую
за
увагу !