Istraživanje materijala pomoću raspršenja x-zraka

Šimičić, Dunja

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, University of Split, Faculty of science / Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:166:800191

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Science

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Istraživanje materijala pomoću raspršenja x-zraka

Dunja Šimičić

Studentica III. godine preddiplomskog studija inženjerske fizike

Mentor: prof. dr. sc. Ivica Aviani

ZAVRŠNI RAD

Split, rujan 2015.

Odjel za fiziku
Prirodoslovno-matematički fakultet
Sveučilište u Splitu

Sažetak

Grafit i ostale alotropske modifikacije ugljika imaju sve veću primjenu u proizvodnji i industriji. Iz otpada, primjerice automobilskih guma, moguće je pirolitičkim postupkom izdvojiti ugljik te dobiti grafit, odnosno grafen koji je materijal budućnosti. Naš cilj je proučavati uzorke ugljika te analizirati i interpretirati rezultate. U tu svrhu potrebno je staviti rendgenski difraktometar u pogon i proučiti njegov način rada te naučiti rad na njemu.

U ovom radu je objašnjena teorija raspršenja x-zraka, a posebno metode raspršenja na praškastim uzorcima. Služili smo se programom PowderCell koji računa kutnu ovisnost o intenzitetu raspršenja i prikazuje sliku kristalne strukture prema unesenim podatcima. Da bismo se mogli služiti programom, upoznajemo se s kristalnim strukturama i njihovom sistematizacijom te kristalnim ravininama kako bismo bolje razumjeli dobivene difraktograme. Na kraju uz pomoć programa analiziramo različite strukture grafita i dobivene rezultate uspoređujemo s uzorcima dobivenim pirolitičkim postupkom.

Sadržaj

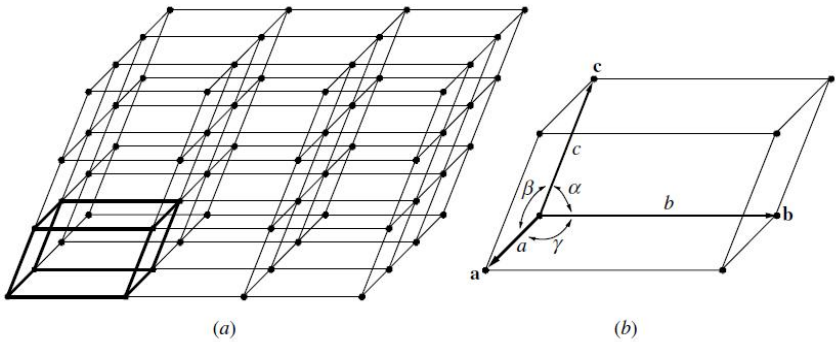
Sažetak 1
Sadržaj 2
1. Uvod 3
2. Eksperimentalne metode difrakcije na praškastom uzorku 10
2.1. Debye-Scherrerova metoda 11
2.2. Guinierova metoda 12
3. Analiza difrakcije na praškastom uzorku u programu PowderCell 15
3.1. Kristalna struktura i simetrija 15
3.1. Analiza u PowderCellu 17
4. Opis uređaja 24
4. Zaključak 26
Zahvale 26
Literatura 27

1. Uvod

Tehnologija x-zraka otkrivena je prije više od sto godina, a njeno otkriće doprinijelo je razvoju moderne znanosti i tehnologije. X-zrake otkrio je njemački fizičar Wilhelm Conard Röntgen 1895. god. Difrakciju x-zraka (Rendgensku difrakciju) u kristalu otkrio je 1912. god. Max von Laue. Matematički oblik uvjeta difrakcije formuliran je iste godine. Taj uvjet difrakcije naziva se Braggovim zakonom, a otkrio ga je Lawrence Bragg. Tehnike difrakcije x-zraka temelje se na njihovom raspršenju u materiji. Zbog njihove valne prirode, x-zrake raspršene na uzorku interferiraju međusobno tako da distribucija intenziteta ovisi o valnoj duljini i upadnom kutu x-zrake te o atomskoj strukturi uzorka. Distribuciju raspršenih x-zraka nazivamo difrakcijskom slikom. Atomska struktura materijala (uzorka) može biti određena analizom difrakcijske slike. Kroz godine su se razvile razne tehnike difrakcije x-zraka: difrakcija x-zraka na monokristalu (single-crystal x-ray diffraction – SCD) i difrakcija x-zraka na praškastom uzorku (x-ray powder diffraction – XRPD) .

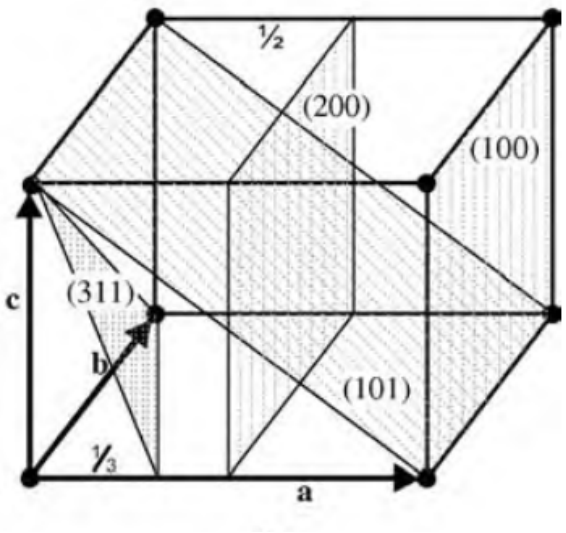
Rendgenska difrakcija (x-ray diffraction – XRD) je analitička tehnika koja nam daje informacije o kristalnoj strukturi, kemijskom sastavu i fizičkim osobinama materijala, a da pritom materijal ostaje nepromijenjen. Pojam rendgenska difrakcija (XRD) obuhvaća: difrakciju x-zraka na monokristalu (SCD), difrakciju x-zraka na praškastom uzorku (XRPD) te mnoge druge tehnike difrakcije x-zraka. Do difrakcije dolazi kada valovi, valne duljine reda veličine 1Å (10^{-10}m), međudjeluju s periodički uređenom tvari, tj. kristalom.

Kristal je čvrsto tijelo sastavljeno od atoma, molekula ili iona koji su pravilno raspoređeni po određenoj zakonitosti koja se ponavlja u prostoru. Geometrija i struktura kristalne tvari određuje difrakcijsku sliku. Matematički model kristala je kristalna rešetka definirana jediničnom ćelijom kristala. Jedinična ćelija je (po volumenu) najmanji podskup prostora čijom translacijom u tri linearno nezavisna smjera dobivamo čitav kristal. Oblik i veličina jedinične ćelije definirana je trima vektorima **a**, **b** i **c,** .tj. njihovim duljinama (a,b i c) te kutevima (α, β i γ) između njih. Ova tri vektora nazivaju se jednostavni vektori translacije.



Slika 1. *Kristalna rešetka (a) i njena jedinična ćelija (b). (slika preuzeta iz [1])*

Bitan koncept koji koristimo u opisu kristalnih rešetki su ravnine rešetke i skupovi ravnina rešetke. Svaka ravnina konstruira se spajanjem najmanje 3 različite točke rešetke. Orijentaciju ravnina rešetke opisujemo skupom od tri cijela broja koji nazivamo Millerovim indeksima. Millerovi indeksi su recipročne vrijednosti dužina presjeka ravnine s osima jedinične ćelije. Ako ravnina presijeca osi tako da su duljine presjeka dane razlomcima 1/h, 1/k i 1/l, Millerovi indeksi su (hkl). Ako je ravnina paralelna nekoj od osi, presjek je u beskonačnosti pa je Millerov indeks 0. Millerovi indeksi opisuju orijentaciju i razmak između skupa ravnina. Razmak između susjednih ravnina u skupu nazivamo d-razmakom.

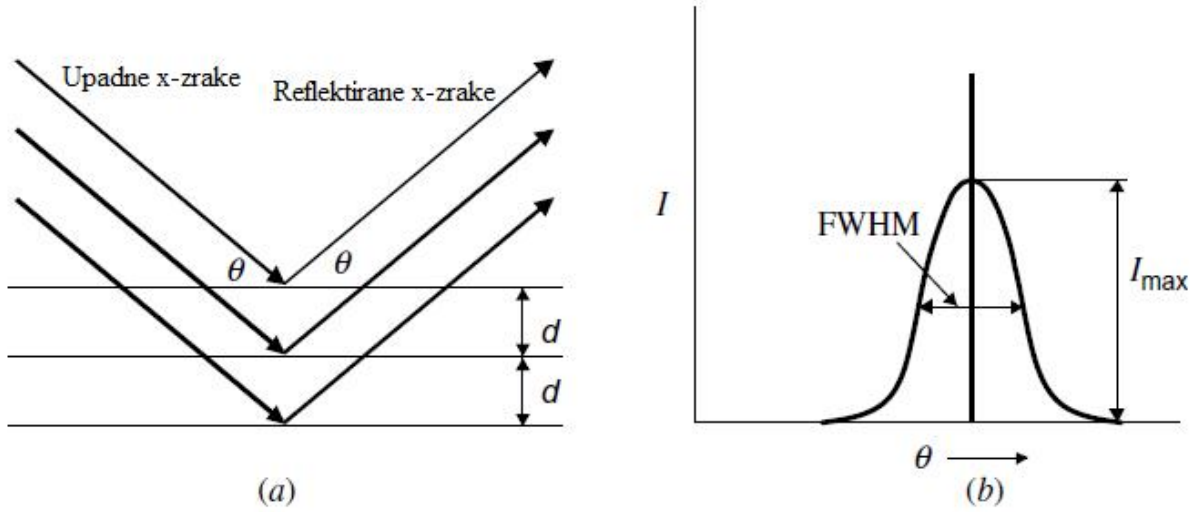


Slika 2. *Millerovi indeksi ravnina rešetke u jediničnoj ćeliji. (slika preuzeta iz [1])*

Difrakciju x-zraka u kristalu najjednostavnije opisujemo Braggovim zakonom. Upadne x-zrake padaju na kristalne ravnine pod kutem θ (upadni kut) i reflektiraju se također pod kutem θ (kut refleksije). Difrakcijski maksimum opažamo kada je zadovoljen Braggov uvjet:

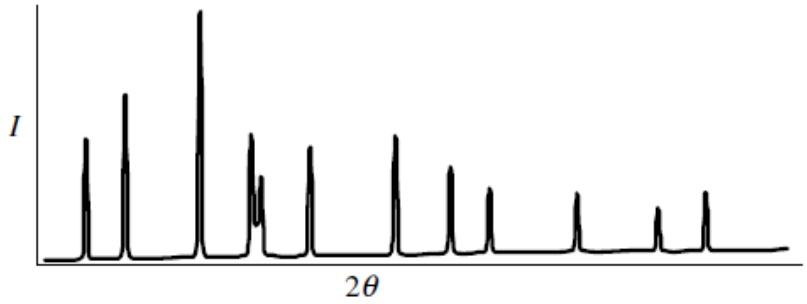
$$n\lambda = 2d\sin\theta, \qquad 1.1$$

gdje je λ valna duljina, d razmak između susjenih ravnina (d - razmak), θ je Braggov kut pod kojim vidimo difrakcijski maksimum, n je cijeli broj kojeg nazivamo redom refleksije. Ovo znači da s istim d - razmakom i 2θ kutem Braggov uvjet je zadovoljen za više različitih valnih duljina x-zraka. Refleksija prvog reda (n=1) potječe od osnovne energije, a refleksije drugog ili trećeg reda su posljedica energije koja je dva ili tri puta veća od osnovne. Kod difrakcije x-zraka, koristeći jednu valnu duljinu, Braggovu jednadžbu najčešće pišemo za difrakciju prvog reda (n=1) jer viši redovi difrakcije mogu dolaziti od različitih ravnina rešetke u odnosu na prvi red. Ako je zadovoljen Braggov uvjet u difrakcijskoj slici pojavljuje se difrakcijski maksimum, on je prikazan kao intezitet difraktiranih x-zraka u odnosu na 2θ kuteve. Intezitet difrakcije označavamo sa *I.* Difrakcijski maksimum ima zvonolik izgled prikazan zaobljenom linijom. Do njegovog proširenja može doći zbog nesavršenosti kristala, temperature i nesavršenosti instumenata. Najviša točka krivulje daje maksimalni intezitet (I_{max}), a širinu krivulje mjerimo njenom punom širinom i poluširinom maksimuma (FWHM).



Slika 3. *Upadne i reflektirane x-zrake čine kut θ koji je simetričan u odnosu na okomicu kristalne ravnine (a). Difrakcijski maksimum promatran pod Braggovim kutem θ (b). (slika preuzeta iz [1])*

Difrakcijska slika kristala ima mnogo difrakcijskih maksimuma koji, temeljeni na Braggovom zakonu, odgovaraju različitim kristalnim ravninama. Maksimumi pri malim 2θ kutevima su posljedica kristalnih ravnina s velikim d–razmakom, a za velike 2θ kuteve maksimumi su posljedica ravnina s malim d–razmakom. Da bi Braggov uvjet bio zadovoljen za sve ravnine kristalne rešetke, kristalni uzorak se radi od polikristalnih materijala ili praškastih materijala.



Slika 4. *Difrakcijska slika praškastog kristala. (slika preuzeta iz [1])*

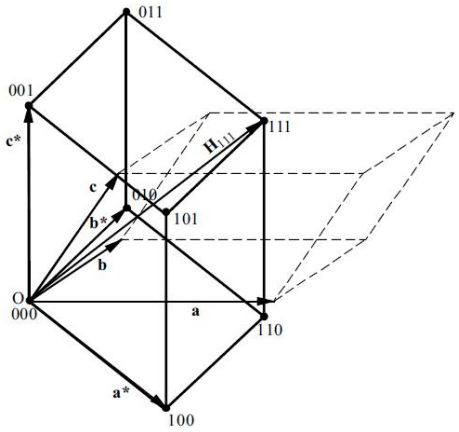
Braggov uvjet daje jednostavnu vezu između difrakcijske slike i kristalne strukture. Difrakciju x-zraka također možemo objasniti u recipročnom prostoru koristeći recipročnu rešetku i Ewaldovu sferu. Recipročna rešetka je transformirana kristalna rešetka iz realnog prostora u prostor valnih vektora. Jedinična čelija u realnom prostoru definirana je s tri vektora: **a, b, c**, a odgovarajuća jedinična čelija u recipročnom prostoru definirana je s tri vektora: **a*, b*, c***.

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* &= \frac{1}{V}(\mathbf{b}\times\mathbf{c}), \\ \mathbf{b}^* &= \frac{1}{V}(\mathbf{c}\times\mathbf{a}), \\ \mathbf{c}^* &= \frac{1}{V}(\mathbf{a}\times\mathbf{b}) \end{aligned} \qquad 1.2$$

V je volumen jedinične čelije kristala u realnom prostoru.

$$V = \mathbf{a}\cdot\mathbf{b}\times\mathbf{c}\,, \qquad 1.3$$

Svaka os recipročna rešetki je vektorski produkt dvije osi rešetke u realnom prostoru, tj. okomita je na ravnine određene s te dvije osi.



Slika 5. *Odnos između realne rešetke i recipročne rešetke. (slika preuzeta iz [1])*

Ishodište osi realne rešetke (O) je također ishodište osi recipročne rešetke. Sukcesivnom translacijom jedinične čelije recipročne rešetke u sve tri dimenzije formiramo kompletnu recipročnu rešetku. Svaka točka rešetke označena je skupom triju cijelih brojeva (*hkl*), što znači da vektor iz ishodišta do točke rešetke (*hkl*) pišemo:

$$\mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \qquad 1.4$$

Smjer vektora $\mathbf{H}_{hkl}$ je okomit na ravnine rešetke (*hkl*) u realnom prostoru. Veličina vektora $\mathbf{H}_{hkl}$ je izražena d-razmakom (*hkl*) ravnina na način:

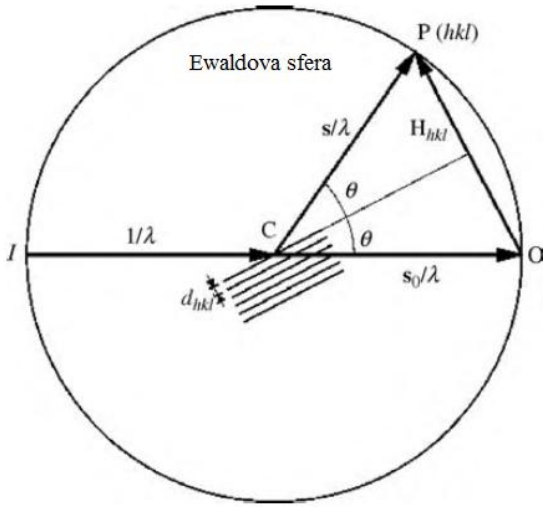
$$\left|\mathbf{H}_{hkl}\right| = \frac{1}{d_{hkl}} \qquad 1.5$$

To znači da svaka točka (*hkl*) recipročne rešetke predstavlja skup ravnina (*hkl*) rešetke u realnom prostoru. Položaj te točke u recipročnoj rešetci određuje orijentaciju i d-razmak između ravnina rešetke u realnom prostoru.

Ewaldovom sferom možemo grafički prikazati odnos između Braggovog uvjeta i recipročne rešetke. Radijus Ewaldove sfere definiramo kao $1/\lambda$. Vektor od I do C je valni vektor upadne zrake, a vektor od C do P je valni vektor difraktirane zrake. Obje zrake zatvaraju kut θ s ravninama (*hkl*). Vektor upadne zrake $\mathbf{s}_0/\lambda$ i vektor difraktirane zrake $\mathbf{s}/\lambda$ počinju u točki C, a završavaju u točkama O i P. Vektor od O do P je vektor recipročne rešetke $\mathbf{H}_{hkl}$ i okomit je na kristalne ravnine. Vektori se odnose :

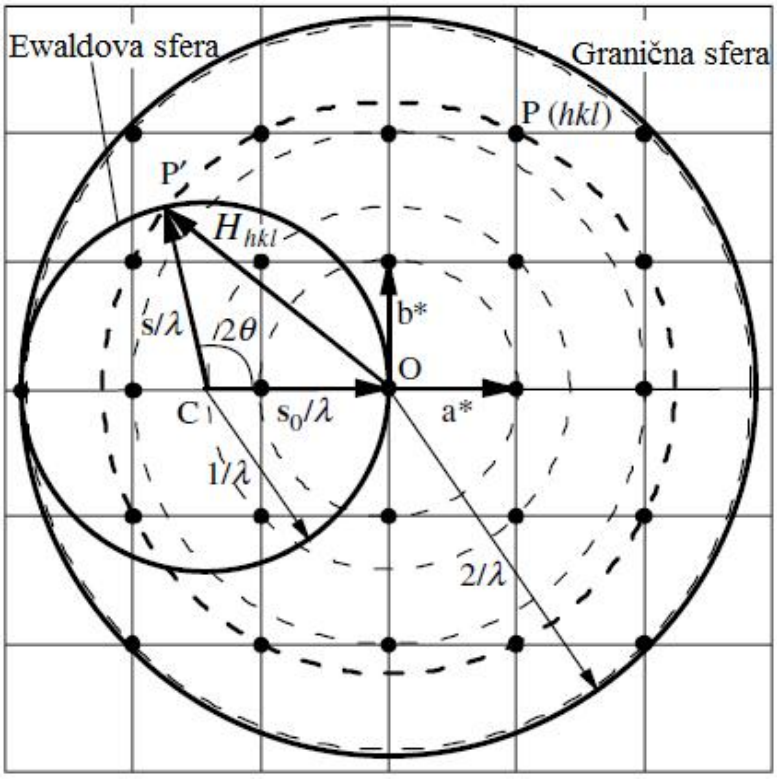
$$\frac{\mathbf{s}-\mathbf{s}_0}{\lambda} = \mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \qquad 1.6$$

$$\left|\frac{\mathbf{s}-\mathbf{s}_0}{\lambda}\right| = \frac{2\sin\theta}{\lambda}\left|\mathbf{H}_{hkl}\right| = \frac{1}{d_{hkl}} \qquad 1.7$$



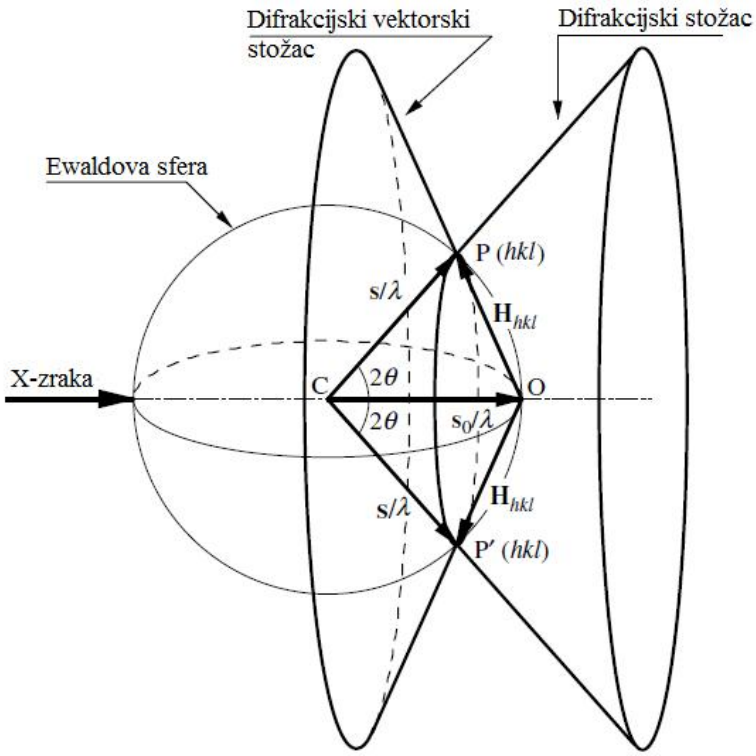
Slika 6. *Ewaldova sfera i Braggov uvjet u recipročnom prostoru. (slika preuzeta iz [1])*

Točka O je ishodište recipročne rešetke, a točka P je točka u recipročnoj rešetci (*hkl*). Braggov uvjet je zadovoljen kada točka recipročne rešetke padne na Ewaldovu sferu. Udaljenost između ishodišta recipročne rešetke (O) i točke te rešetke (P) je recipročna d-razmaku. Najveća moguća duljina vektora recipročne rešetke je $2/\lambda$ što znači da je najmanji d-razmak koji zadovoljava Braggov uvjet jednak $\lambda/2$. U difrakciji x-zraka na praškastom uzorku, uz pretpostavku da uzorak sadrži beskonačan broj kristalita, kristaliti mogu zauzeti sve moguće orijentacije. Točke recipročne rešetke iz svih kristalita vidimo u obliku krugova sa središtem u točki O. Braggov uvjet može biti zadovoljen samo ako točka recipročne rešetke upadne u sferu radijusa $2/\lambda$. Tu sferu nazivamo graničnom sferom difrakcije na praškastom uzorku.



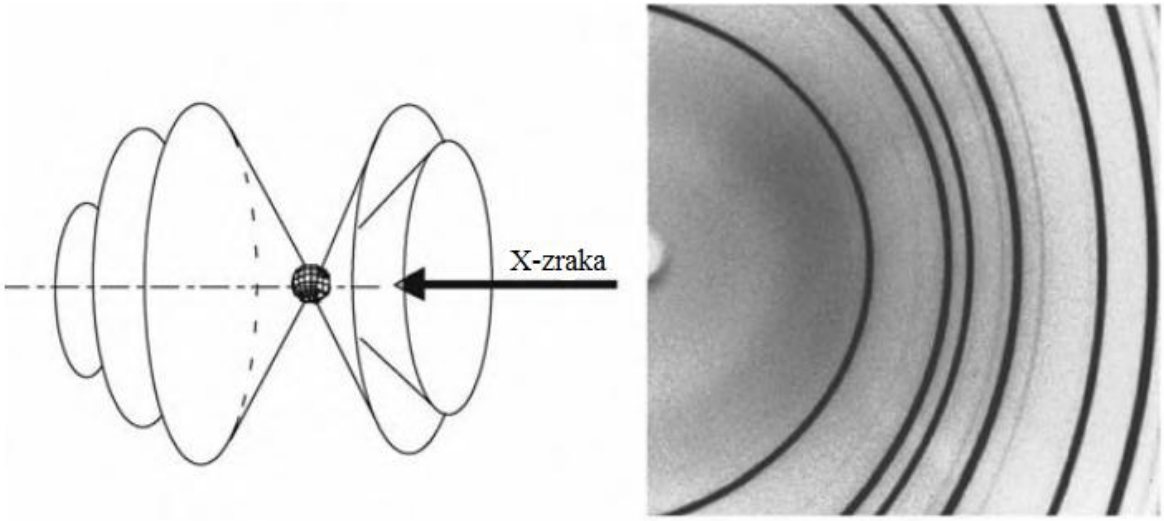
Slika 7. *Granična sfera kod difrakcije na praškastom uzorku. (slika preuzeta iz [1])*

Kod difrakcije na praškastom uzorku, za fiksan vektor upadne zrake $\mathbf{s}_0/\lambda$ difraktirana zraka $\mathbf{s}/\lambda$ poprima sve smjerove pod kutem 2θ u odnosu na upadnu. Te difraktirane zrake tvore stožac na čijoj se rotacijskoj osi nalazi upadna zraka. 2θ kutevi mogu poprimiti bilo koju vrijednost od 0° do 180° ovisno o svim smjerovima difraktirane zrake. Navedeni stožac se naziva difrakcijskim stoščem.



Slika 8. *Difrakcijski stožac i vektorski difrakcijski stožac prikazani na Ewaldovoj sferi. (slika preuzeta iz [1])*

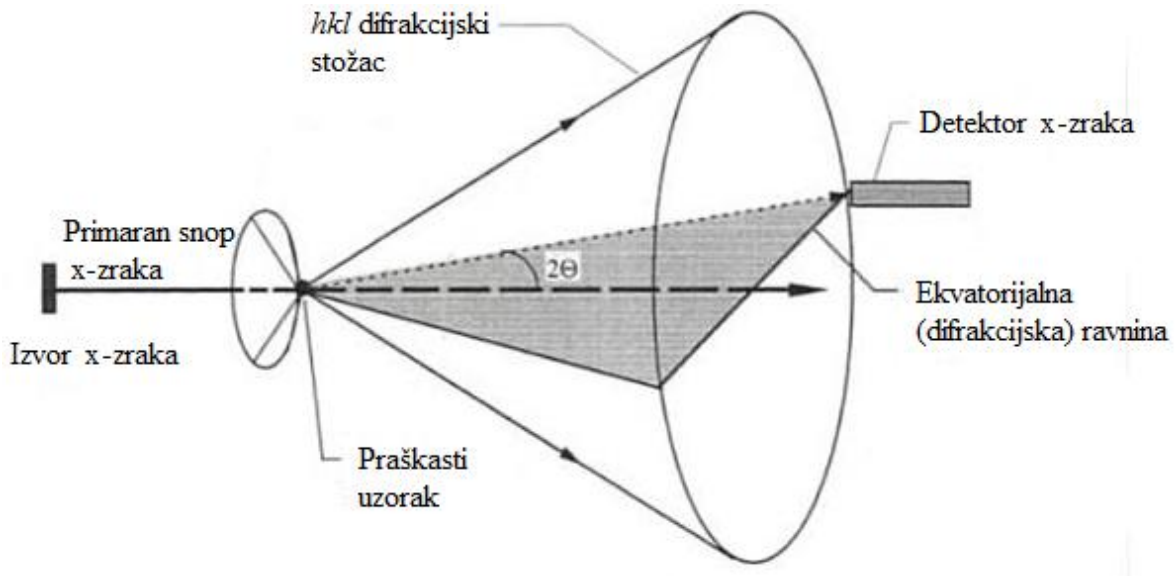
Difrakcijski vektor $\mathbf{H}_{hkl}$ s hvatištem u ishodištu recipročne rešetke, a seže do kruga, koji predstavlja točku recipročne rešetke P(*hkl*) i sve njene ekvivalente, također tvori stožac kojeg nazivamo vektorski difrakcijski stožac. Difrakcijske zrake kod praškastog uzorka tvore niz difrakcijskih stožaca u trodimenzionalnom prostoru. Razlog tome je što zraka upada na veliki broj kristala u uzorku, nasumično orijentiranih u prostoru. Svaki difrakcijski stožac odgovara jednom skupu ravnina kristalne rešetke u uzorku. Difrakcijska slika, koju još nazivamo i okvirom, rezultat je presjeka ravnine detektora sa difrakcijskim stošcima.



Slika 9. *Difrakcijski stošci i difrakcijski okvir kod praškastog uzorka. (slika preuzeta iz [1])*

2. Eksperimentalne metode difrakcije na praškastom uzorku

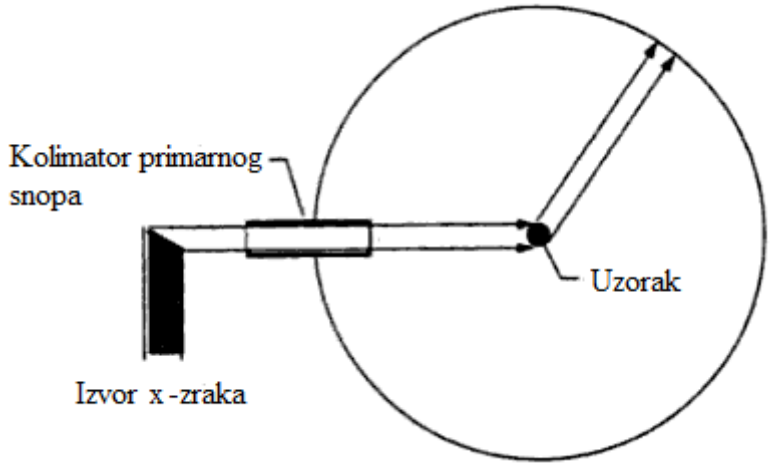
Za mjerenja kod difrakcije na praškastom uzorku danas se najčešće koriste difraktometri s brojačima fotona. Različita eksperimentalna oprema može biti podijeljena u dvije skupine s obzirom na korištenu tehniku. Onu koja koristi (1) paralelne zrake, i na onu koja koristi (2) metode fokusiranja koje ovise o korištenoj geometriji.



Slika 10. *Shematski prikaz difrakcije x-zraka na praškastom uzorku . (slika preuzeta iz [2])*

2.1. Debye-Scherrerova metoda

Nedugo nakon Lauevog otkrića difrakcije x-zraka na kristalu, u eksperimentima s praškastim uzorcima počinje se koristiti princip Debye-Scherrerove metode fotografskog zabilježavanja difrakcijske slike. Ovaj princip se bazira na geometriji u kojoj je uzorak tanka cilindrična kapilara ispunjena praškastim materijalom kojeg proučavamo. Taj uzorak je postavljen na držač koji se može rotirati, a njegova os rotacije podudara se s osi rotacije cilindra formiranog od filma na kojem se zabilježava difrakcijska slika. Kolimirani paralelni monokromatski primarni snop x-zraka ulazi u kameru u radijalnom smijeru i potpuno prekrije kapilaran uzorak. Ako je uzorak promjera od 0,1 do 0,3 mm i sarži nasumično orjentirane kristalite dimenzija od 10^{-3} do 10^{-5} mm, onda ravnine kristalne rešetke (*hkl*) daju kontinuirano raspoređene Braggove refleksije u obliku stošca. Smjerovi refleksija oređeni su kutem stošca 4θ (*hkl*) u skladu s Braggovim zakonom (Slika 10.). Osi stožaca podudaraju se sa smjerom primarnog snopa x-zraka. Presjek stožaca s ravninom koja je okomita na primaran snop rezultira skupom koncentričnih kružnica (Braggove difrakcijske linije) s jednoliko raspoređenim intenzitetima.



Slika 11. *Geometrija Debye-Scherrerove metode kod difrakcije x-zraka na praškastom uzorku . (slika preuzeta iz [2])*

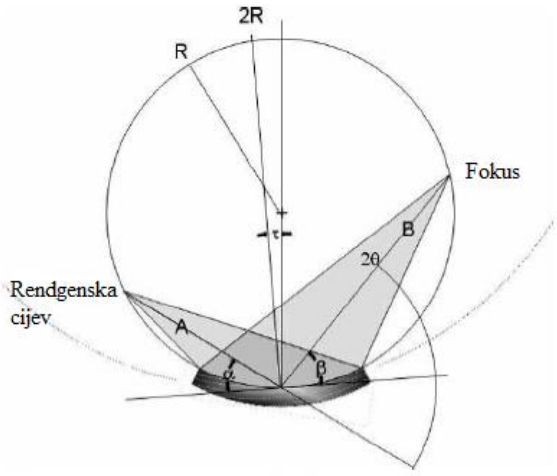
Debye-Scherrerova metoa se često koristi u mjerenjima kamerama s fotografskim zabilježavanjem difrakcijske slike. Zbog nasumične orijentacije praškastih čestica, koje su u obliku posebno pripremljenih cilndričnih kapilarnih uzoraka s mogučnošću precizne regulacije, mjerenja inteziteta su relativno precizna. Zbog toga se ova metoda sve više upotrebljava kod difraktometara sa sinkrotronim izvorima.

2.2. Guinierova metoda

Da bi se povećala razlučivost i rezolucija snopa, razvile su se mnoge metode fokusiranja. Sve one koriste divergentne ili konvergentne monokromatske primarne snopove x-zraka. Guinierova metoda je metoda fokusiranja x-zraka. Glavni princip je poseban razmještaj izvora primarnog snopa, promatranog uzorka i aparature za zabilježavanje (fotografskog filma ili detektora x-zraka) u kamerama ili difraktometrima. X-zrake reflektirane s velike površine uzorka fokusirane su u jednu točku. Na taj način jačina refleksije se znatno poveća te se smanjuje vrijeme izloženosti uzorka x-zrakama potrebno za zabilježavanje mjerenja.

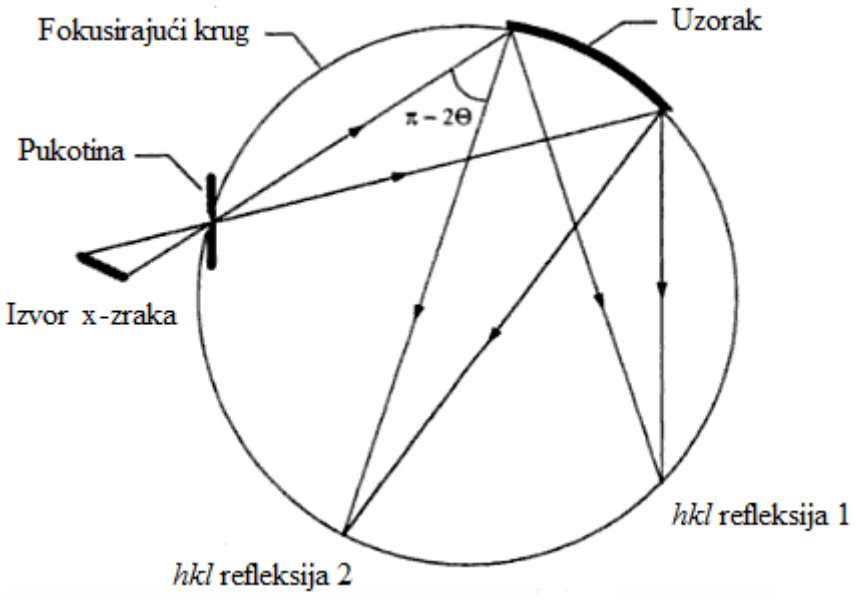
Kod difrakcije x-zraka na praškastom uzorku javlja se problem čitanja difrakcijske slike zbog preklapanja difrakcijskih linija. Problem postaje još veći jer se spektar x-zraka sastoji od nekoliko linija ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, K_{β}) karakteristične radijacije. Precizan odabir $K_{\alpha 1}$ linije iz spektra može se postiči monokromatorom sa zaobljenim kristalom. Guinierova geometrija fokusiranja transformira divergentan snop karakterističnog zračenja iz rendgenske cijevi u konvergentne $K_{\alpha 1}$ x-zrake potpuno suzbijajući $K_{\alpha 2}$ i K_{β} spektralne linije. Guinier je pokazao da monokromator sa zaobljenim kristalom u kombinaciji sa Semann-Bohlinovom kamerom daje vrlo jasnu difrakcijsku sliku. Guinierove kamere su napravljene na prethodno opisan način, a koriste se za precizna difrakcijska mjerenja parametara kristalne rešetke i primjenjene su u modernim difraktometrima velike rezolucije.

Fokusiranje i monokromatizacija x-zraka iz rendgenskih cijevi postignuti su, u Guinierovoj geometriji, s jednim zakrivljenim kristalom u Johanssonovoj konfiguraciji.



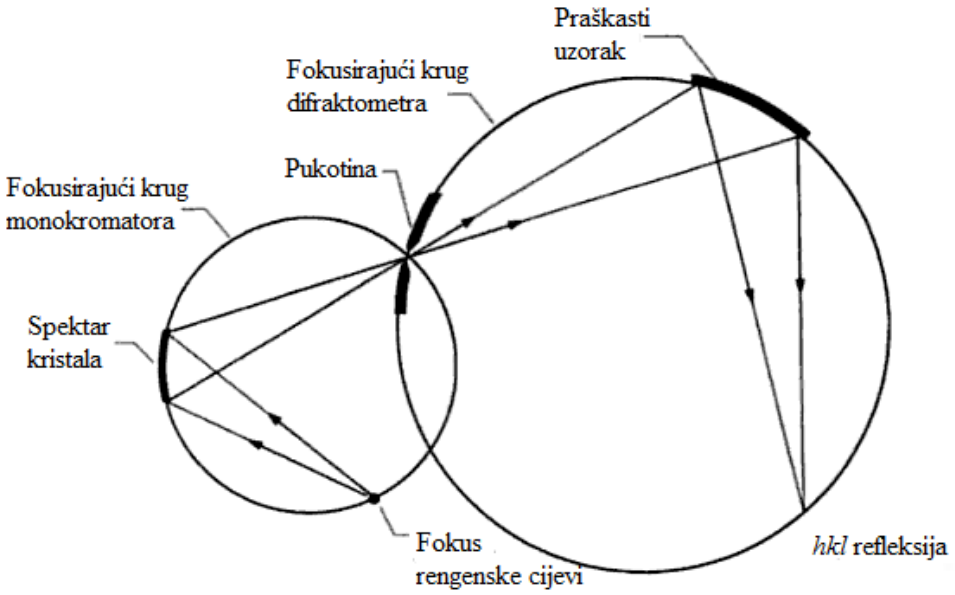
Slika 12. *Geometrija Johanssonovog monokromatora. (slika preuzeta s [3])*

Seeman-Bohlinova tehnika kaže da idealno fokusiranje dobijemo kada su točkasti izvor monokromatskih x-zraka, aparatura za zabilježavanje i uzorak smješteni na istom krugu (fokusirajućem krugu) i kada je površina uzorka savijena duž tog kruga. Sve upadne zrake emitiraju se iz točkastog izvora te su kutevi između upadnih i reflektiranih zraka su jednaki za sve točke uzorka prema Braggovom uvjetu refleksije. To rezultira fokusiranjem svih difraktiranih zraka Braggove refleksije (*hkl*). Prema tome, svi kutevi formirani upadnom i difraktiranom zrakom smješteni su na istom luku fokusirajućeg kruga dimenzija $2(\pi - 2\theta)$, zbog čega difraktirane zrake iz svih točaka uzorka moraju konvergirati u jednu točku kruga. U stvarnosti primarni snop iz rendgenske cijevi ulazi u cilindričnu kameru ili fokusirajući krug difraktometra kroz usku linearnu pukotinu koja se nalazi točno na tom krugu. Ova pukotina predstavlja točkasti izvor divergentnih x-zraka koje pogađaju praškasti uzorak. Bilo kakva aparatura za zabilježavanje difrakcijske slike (npr. fotografski film ili detektor x-zraka) mora se nalaziti na fokusirajućem krugu.



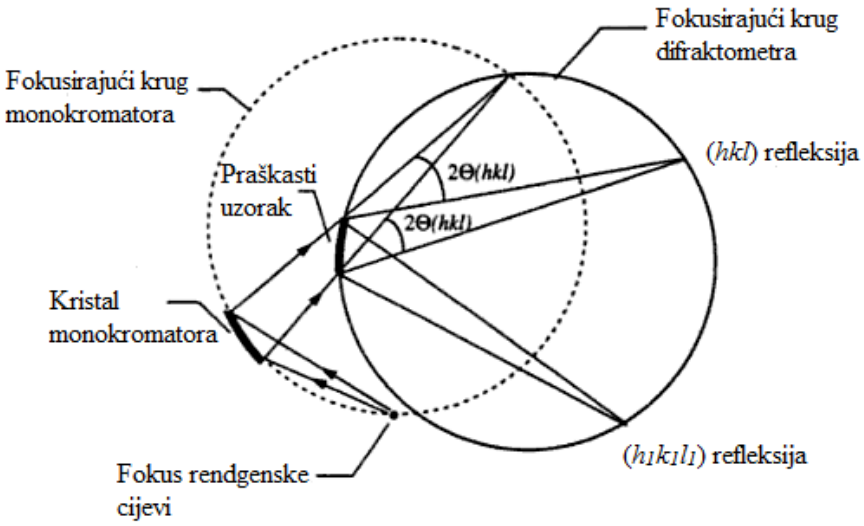
Slika 13. *Seemann-Bohlinova metoa fokusiranja, fokusiranje divergentnog snopa. (slika preuzeta iz [2])*

Guinier geometrija može biti realizirana na dva načina: kao (1) refleksijska geometrija i kao (2) transmisijska geometrija. U prvom slučaju (1) geometrija je analogna Seemann-Bohlinovoj, samo što je monokromator pričvršćen na kameru tako da je točka njegovog fokusa točno na ulaznoj pukotini.



Slika 14.*Guinierov geometrijski princip mjerenja difrakcije x-zraka (divergentan snop, refleksijska geometrija). (slika preuzeta iz [2])*

Transmisiska geometrija realizirana je konvergentnim primarnom snopom x-zraka. Kovergentan upadni snop dobijemo refleksijom snopa iz rendgenske cijevi o zakrivljeni kristal monokromatora čiji je fokus na unutrašnjoj površini fokusirajućeg kruga difraktometra. Tanki praškasti uzorak smješten je na površini kruga, a nalazi se na materijalu koji propušta x-zrake (ulazni prozočić). Monokromatske x-zrake koje su difraktirane pod Braggovim kutem $2\theta(hkl)$ nakon prolaska kroz uzorak također su konvergentne i fokusirane na cilindričnu površinu kruga difraktometra.



Slika 15.*Guinierov geometrijski princip mjerenja difrakcije x-zraka (konvergentan snop, transmisijska geometrija). (slika preuzeta iz [2])*

3. Analiza difrakcije na praškastom uzorku u programu PowderCell

3.1. Kristalna struktura i simetrija

Spomenuli smo da su oblik i veličina jedinične ćelije definirani trima vektorima translacije **a**, **b** i **c,** .tj. njihovim duljinama (a, b i c) te kutevima između njih (α, β i γ). Ovih 6 parametara (a, b, c, α, β i γ) nazivamo konstantama rešetke ili parametrima rešetke. Različiti odnosi između parametara rešetke daju nam različite kristalne sustave. Postoji 7 kristalnih sustava, a francuski kristalograf Bravais otkrio je da postoji ukupno 14 mogućih rešetki i nazivamo ih Bravaisovim rešetkama.

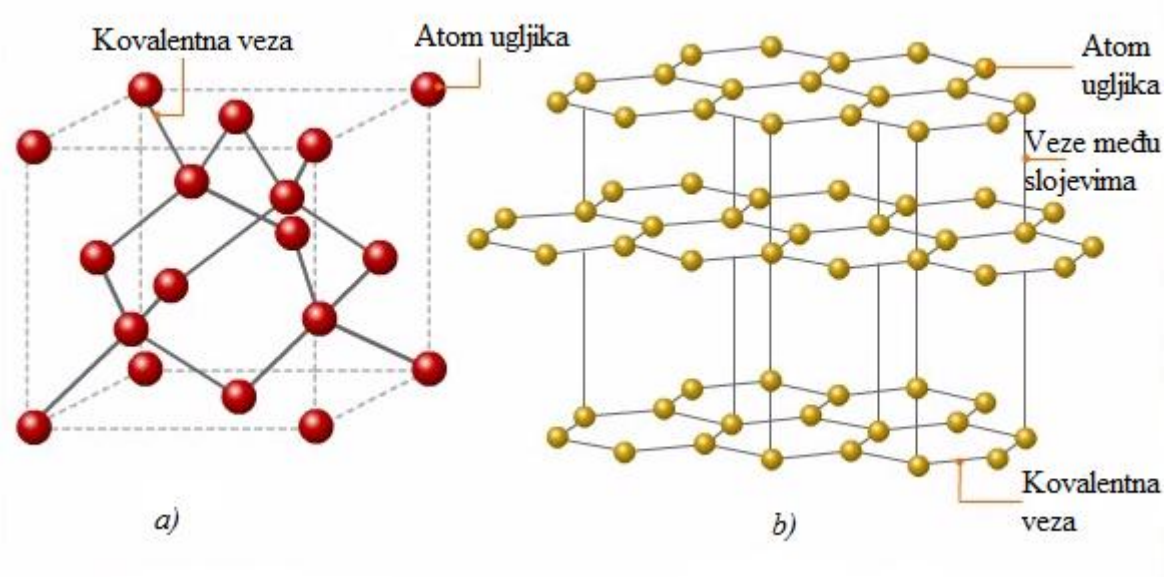
Tablica 1. *Kristalni sustavi i Bravaisove rešetke. P - primitivna ili jednostavna, I - prostorn/volumno centrirana, F - plošno centrirana, C - bazno centrirana, R - trigonska.*

Kristalni sustavi (kristalni razredi) (ukupno 7)	Stranice i kutovi		Bravaisove rešetke	Broj točkastih grupa
Kubni - Cubic	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^o$	P, I, F	5
Tetragonski - Tetragonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^o$	P. I	7
Rompski - Orthorombic	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^o$	P, C, I, F	7
Trigonski/romboedarski– Trigonal/Rhombohedral	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90^o$	P ili R	5
Heksagonski - Hexagonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90^o,\ \gamma=120^o$	P	3
Monoklinski - Monoclnic	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90^o\neq\beta$	P, C	3
Triklinski - Triclinic	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^o$	P	2
		ukupno	**14**	**32**

Važno svojstvo kristala je njegova simetrija. Osim već spomenute translacijske simetrije, postoje četiri osnovne operacije simetrije: refleksija, rotacija, inverzija te kombinacija rotacije s inverzijom. Rotacijska simetrija znači da rotacijom kristala oko rotacijske osi za neki kut (ρ) kristal ostaje nepromijenjen. Moramo definirati red osi rotacije: $360^o/\rho$ = os *n*-tog reda. Kada odredimo red, možemo reći da je kristal invarijantan prema zakretima za kut $360^o/n$. Svi objekti posjeduju os rotacije prvog reda , a ostale osi rotacije mogu biti samo 2., 3., 4. i 6. reda (oznake su 1, 2, 3, 4 i 6). Operacijom refleksije kristal se zrcali na nekoj ravnini. Ravnina, koja dijeli kristal na dva dijela, pri čemu je jedan dio zrcalna slika drugog dijela, naziva se zrcalnom ravninom simetrije kristala (oznaka *m*). U kristalima može postojati centar inverzije, što znači da kristal ostaje nepromijenjen kada svaku njegovu točku invertiramo kroz centar inverzije. Također postoji slučaj kombinacije rotacije i inverzije (oznaka $\bar{n}$). Spomenute

oznake (*n* za osi rotacije, *m* za zrcalnu ravninu simetrije te $\bar{n}$ za operaciju rotacije i inverzije) su Hermann-Mauguinove oznake. Postoje samo 32 moguće kombinacije elemenata simetrije, tj. 32 točkaste grupe simetrije unutar 14 Bravaisovih. Dosad smo govorili o simetriji vanjskih ploha kristala ne ulazeći u raspored atoma unutar kristala. Međutim, da bi se pravilo točkastih grupa poštovalo, raspored atoma unutar pojedine Bravaisove rešetke također mora zadovoljavati određena pravila simetrije. Raspored atoma pomoću grupe ekvivalentnih točaka možemo pisati u obliku (*x, y, z*). Sve operacije simetrije jedne grupe ekvivalentnih točaka moraju dovesti do poklapanja s drugim ekvivalentnim točkama u kristalu (jediničnoj čeliji). Takve grupe zovemo prostorne grupe. Pokazalo se da možemo ukupno imati 230 prostornih grupa, a sve ih možemo pronaći u *„International Tables for Crystallography"*. Svaki kristal mora pripadati jednoj od 230 prostornih grupa, u jednu od 32 točkaste grupe, u jednu od 14 Bravaisovih rešetki, tj. u jedan od 7 kristalnih sustava.

Alotropska modifikacija je pojava kada se ista tvar javlja u više strukturnih oblika koji se razlikuju po načinu međusobnog vezivanja atoma. Zbog različitih kemijskih veza, alotropi imaju različita fizikalna i kemijska svojstva. Ako gledamo primjer ugljika(C), njegove alotropske modifikacije su: dijamant, grafit i fuleren, a najčešće se spominju grafit i dijamant. Dijamant je tvrd, proziran, visokog tališta i vrelišta te ne provodi struju, a grafit provodi struju i toplinu, mekan je, sive do crne boje.



Slika 16. *Struktura dijamanta (a), struktura grafita (b). (slika preuzeta s [5])*

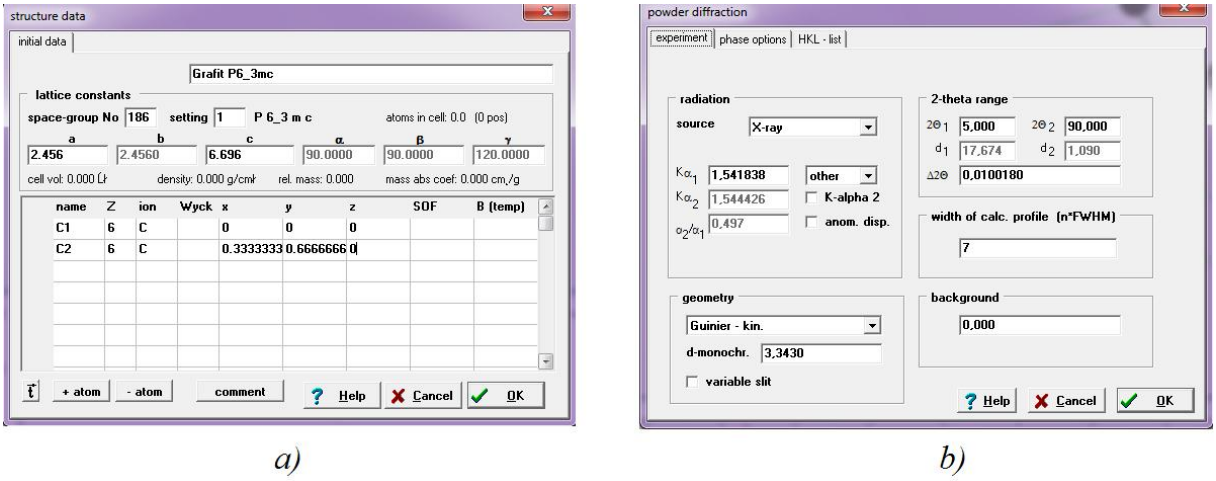
Oni imaju različite kristalne strukture. U dijamantu su atomi ugljika međusobno vezani jakim kovalentnim vezama, a svaki atom je vezan s 4 različita atoma ugljika unutar kristalne rešetke

te je na taj način formirana čvrsta trodimenzionalna struktura. Jaka kovalentna veza u dijamantu uzrok je njegove čvrstoće, kemijske otpornosti i velike gustoće. Kristalna struktura grafita sastoji se od slojeva koji su posloženi jedan na drugi. U grafitu svaki atom ugljika je povezan s 3 različita atoma te su na taj način atomi ugljika posloženi u slojeve, a veze između tih slojeva su vrlo slabe. Zbog toga je površina grafita vrlo mekana i slojevi mogu lako skliznuti jedan s drugog. Grafit kristalizira u heksagonskom (2H) i romboedarskom (3R) sustavu.

3.1. Analiza u PowderCellu

Program „PowderCell“ je kristalografski alat koji služi za vizualizaciju kristalnih struktura. Pruža nam informacije o tipovima prostornih grupa i korištenim kristalnim strukturama. Velika prednost ovog programa je mogućnost izračuna difrakcijskih slika za difrakciju x-zraka na praškastom uzorku koji može biti smjesa čak 10 kristalnih faza. Možemo birati između više od 7 različitih karakterističnih zračenja te proučavati njihov utjecaj na rezultat. Također možemo analizirati eksperimentalno dobivene difraktograme.

Unutar programa stvoren je jednostavan format za podatke o kristalnoj strukturi koji zahtijeva unos samo nužnih podataka: parametara rešetke, broja prostorne grupe koji odgovara „International Tables for Crystallography“, koordinata atoma i atomskog broja kako bismo mogli definirati faktor raspršenja atoma, faktor zamjene, faktor zaposjednuća i faktor temperature. Sučelje za podatke o strukturi zahtijeva unos osnovnih parametara rešetke (a, b, c, α, β i γ), pokazuje broj prostorne grupe i Hermann-Mauguinov simbol. Program automatski računa volumen i masu jedničnе ćelije. Svaki položaj atoma mora biti označen kemijskim simbolom, atomskim brojem i koordinatama atoma. Prednost PowderCella je u vizualizaciji kristalne strukture i generiranju praškastog uzorka. Prilikom generiranja praškastog uzorka uzimaju se u obzir različiti parametri koji utječu na rezultirajući difraktogram. Najvažnije je da korisnik može s lakoćom promijeniti ove parametre. U sučelju korisnik može izabrati između 11 različitih materijala anode u rendgenskoj cijevi za stvaranje x-zraka. Disperzija $\alpha1/\alpha2$ dubleta može biti uključena ili isključena, a raspon kuteva može biti postavljen po želji. Također može biti izabrana geometrija difraktometra. PowderCell omogućuje korisniku izravno ispisivanje svih prikazanih ili ispisanih podataka unutar programa u bilo kojem obliku npr. podataka o strukturi, tablica refleksija i korištenih uvjeta za eksperiment. Uz to je moguće i izravno ispisivanje kristalne strukture i difrakcijske slike.

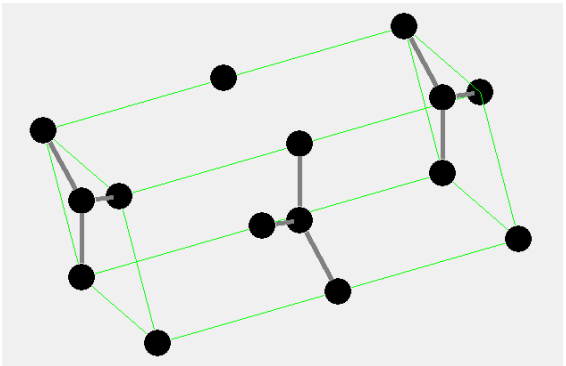


Slika 17. *Sučelje za podatke o strukturi (a) i za parametre difrakcije na praškastom uzorku (b) u programu PowderCell.*

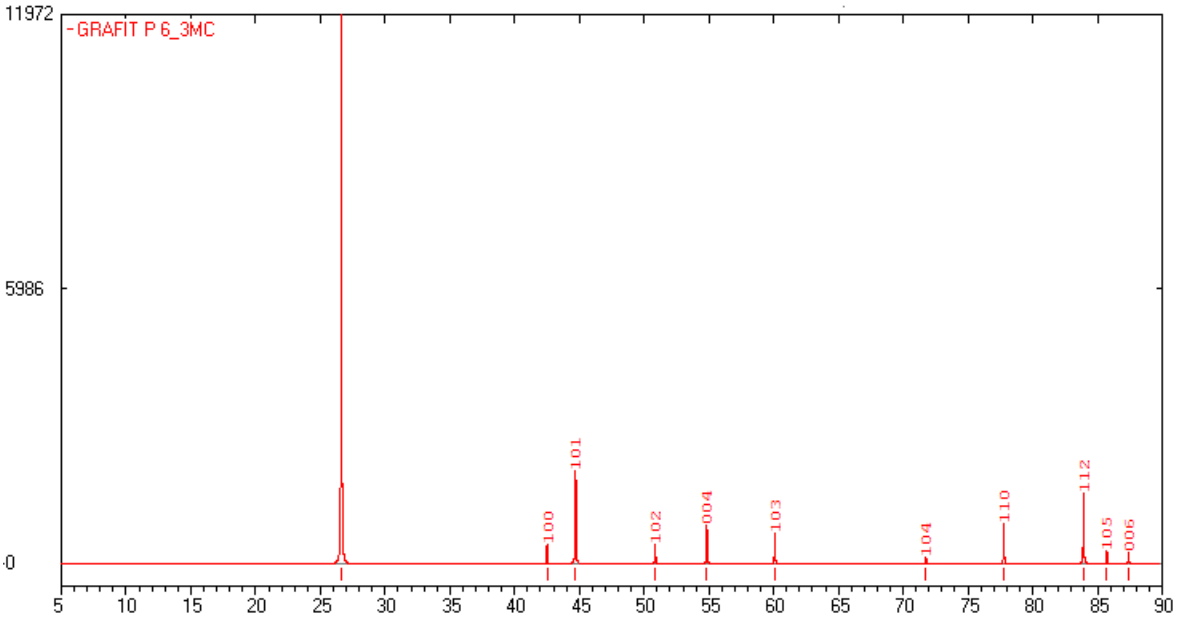
Na slici (slika 17. (a)) prikazan je unos podataka za grafit čija struktura ima Hermann-Mauguinovu oznaku $P6_3mc$ (broj prostorne grupe je 186 prema *„International Tables for Crystallography“*). Uneseni podatci o parametrima rešetke su već poznati, kao i izgled jedinične ćelije (slika 18.). Na slici (slika 17. (b)) je vidljivo da je odabrana Guinier geometrija i točna valna duljina $K_{\alpha 1}$, snopa x-zraka te je također vidljiv odabrani raspon 2θ kuteva.

```
HM:P 63 m c
a=2.456Å
b=2.456Å
c=6.696Å
α=90.000°
β=90.000°
γ=120.000°
```

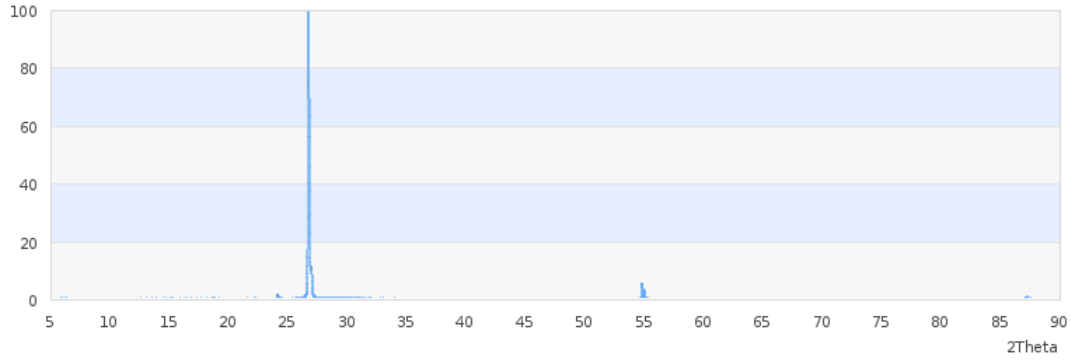
Slika 18. *Podatci o kristalnoj strukturi grafita (br. 186) korišteni u programu PowderCell (slika preuzeta s [6])*



Slika 19. *Struktura jedinične ćelije dobivene u programu PowderCell prema podatcima (Slika 17.) .*



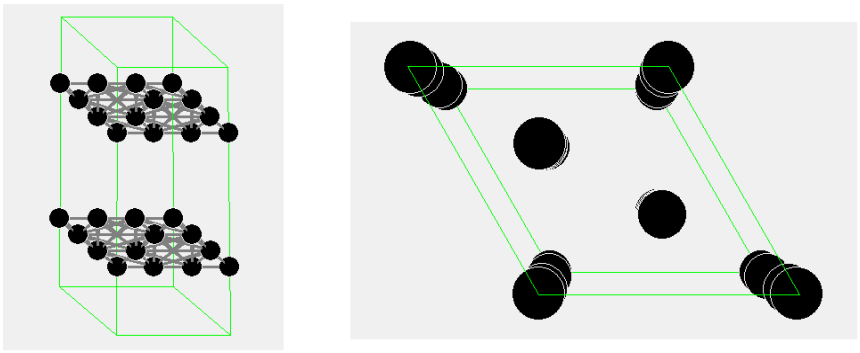
Slika 20. *Difraktogram dobiven u programu PowderCell prema podatcima (Slika 17.)* .



Slika 21.*Difraktogram. (Sika preuzeta s [6])*

Ako usporedimo već postojeći difraktogram (Slika 21.) sa onim dobivenim u programu PowderCell, (Slika 20.) vidimo da pokazuju iste vrijednosti intenziteta u odnosu na 2θ kuteve uz minimalna odstupanja.

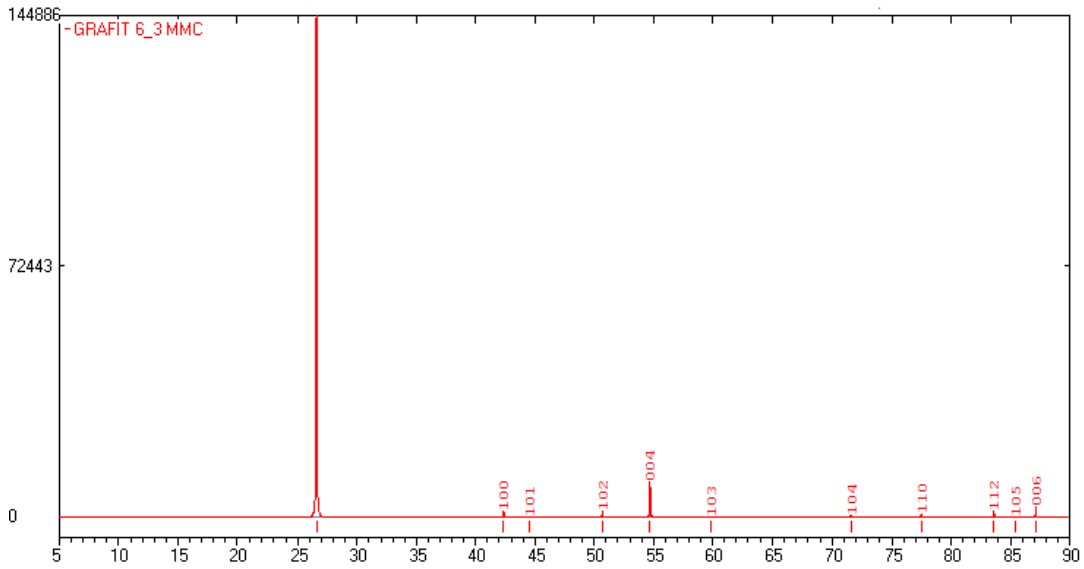
U programu smo također analizirali grafit (2H) čija struktura ima Hermann-Mauguinovu oznaku $P6_3/mmc$ (br. prostorne grupe 194 prema *„International Tables for Crystallography“*) i grafit (3R) čija struktura ima Hermann-Mauguinovu oznaku $R\bar{3}n$ (br. prostorne grupe 166 prema *„International Tables for Crystallography“*).



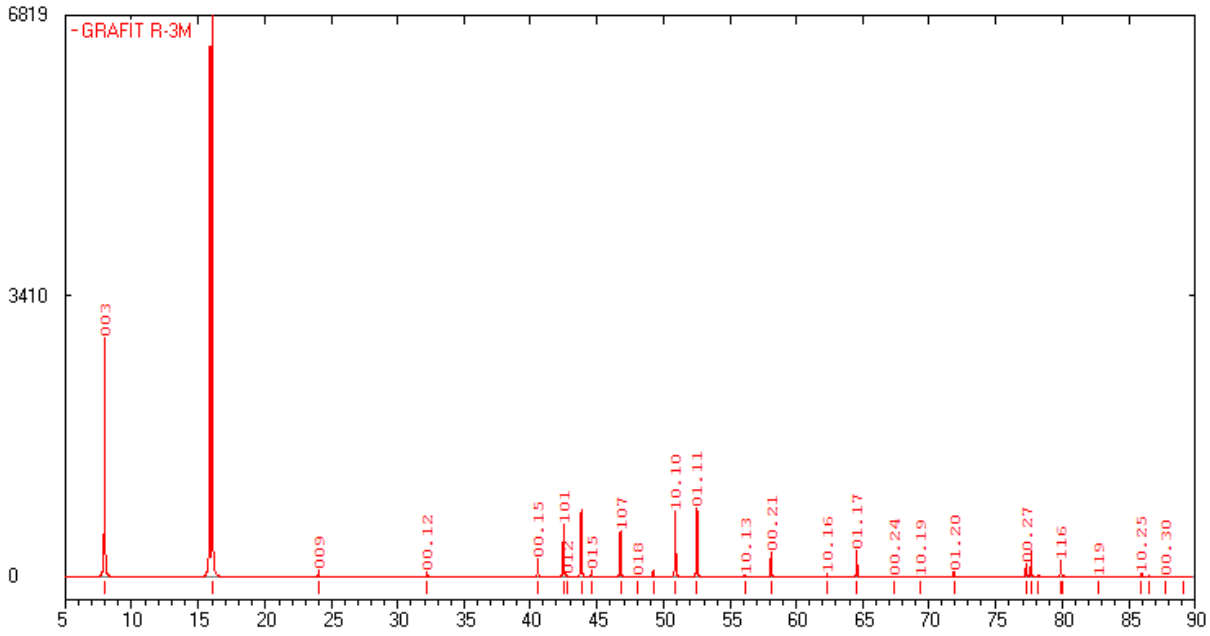
a) *b)*

Slika 22. *Kristalna struktura grafita 2H (br.194) (a) i kristalna struktura grafita 3R (br. 166) (b) dobivene u programu PowderCell.*

Na slici 22. je uočljiva već spomenuta heksagonska struktura grafita (2H) te romboedarska struktura grafita (3R), a na slikama 23. i 24. vidimo dobivene difraktograme za oba spomenuta uzorka.

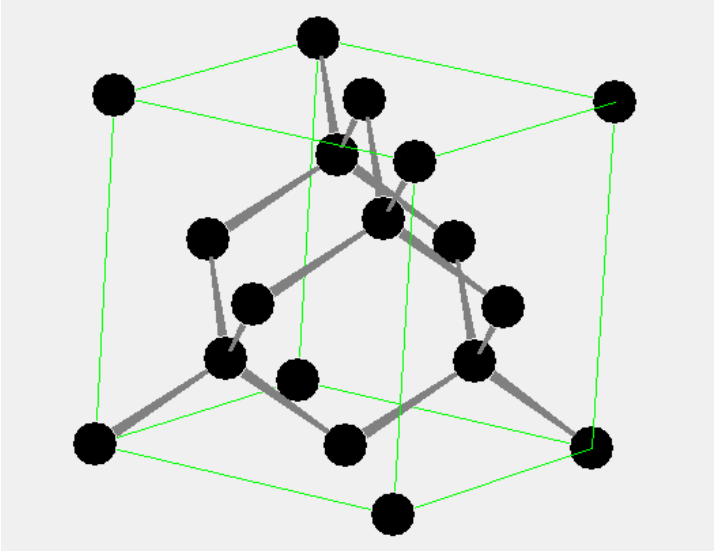


Slika 23. *Difraktogram grafita 2H (br.194) dobiven u programu PowderCell.*

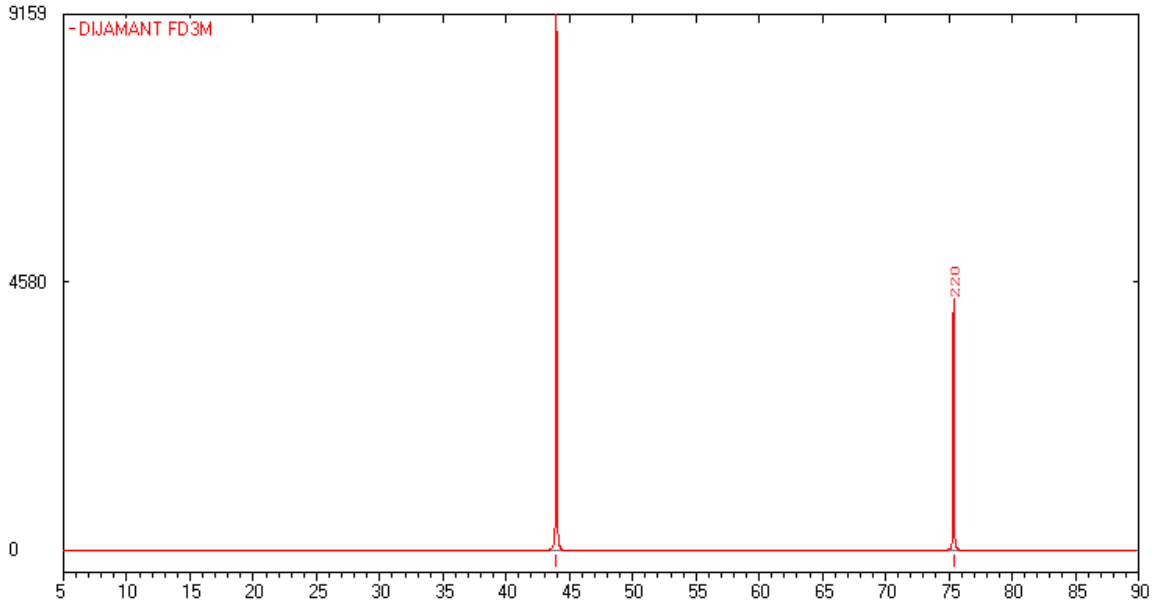


Slika 24. *Difraktogram grafita 3R (br.166) dobiven u programu PowderCell.*

Uz grafit analizirali smo i dijamant čija struktura ima Hermann-Mauguinovu oznaku Fd3m (br. prostorne grupe 227 prema *„International Tables for Crystallography“*) kako bismo pokazali da se njegova kristalna struktura razlikuje od kristalne strukture grafita. Također je uočljiva znatna razlika između difraktograma dobivenog za dijamant od onih dobivenih za grafit što je još jedan pokazatelj tih strukturnih razlika.



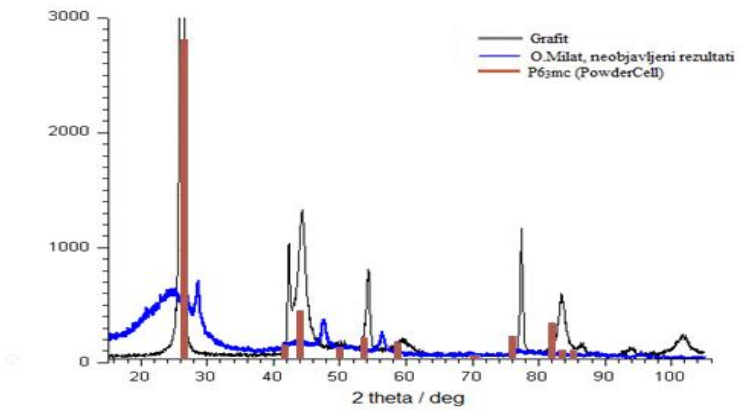
Slika 25. *Kristalna struktura dijamanta (br.227) dobivena u programu PowderCell.*



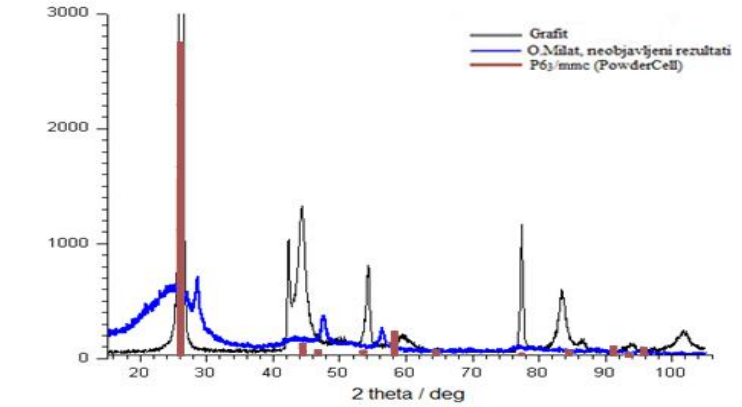
Slika 26. *Difraktogram dijamanta (br.227) dobiven u programu PowderCell.*

Ugljik, osim dobro poznatih alotropskih modifikacija dijamanta i grafita, daje mnoge novootkrivene alotropske modifikacije, kao što su buckminsterfuleren i grafen. Grafenom nazivamo samo jedan sloj ugljika i on ima odlična električna, termalna i fizikalna svojstva. Ako se struktura ugljika promatra na puno većoj ljestvici, mogu se uočiti ugljikove nanocjevčice i nanovrpce. Ugljik se može dobiti pirolitičkim postupkom iz otpadnih materijala. Rendgenskom difrakcijom (XRD) uzorka grafita dobivenog na taj način možemo analizirati njegovu strukturu. Usporedbom difraktograma dobivenog XRD (O.Milat, neobjavljeni rezultati) s difraktogramima različitih struktura grafita dobivenih u programu Powdercell možemo zaključiti sadrži li analizirani uzorak tu strukturu. Podatci iz PowerCella su prebačeni u excel, a dijagrami nacrtani u excelu su, u svrhu usporedbe, preklopljeni s eksperimentalnim difraktogramom.

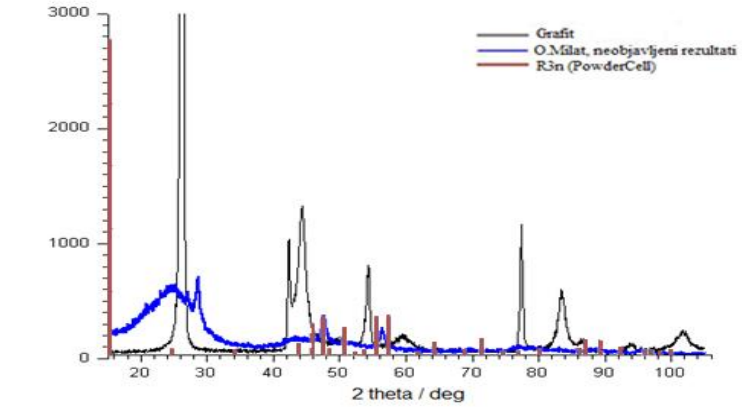
Iz dobivenih dijagrama (Slika 27. , 28. , i 29.) uočili smo djelomično poklapanje rezultata dobivenih u programu Powdercell s eksperimentalnim rezultatima te iz toga zaključujemo da uzorak sadrži sve tri analizirane strukture. Pomnijim promatranjem uočili smo da krivulje nekih struktura odgovaraju više, a neke manje eksperimentalnoj krivulji. Zaključili smo da ako uzorak sadrži što više grafita određene strukture, poklapanje krivulja će biti veće. Ako sve to uzmemo u obzir, vizualnom analizom zaključili smo da promatrani uzorak sadrži najviše grafita čija struktura ima Hermann-Mauguinovu oznaku $P6_3/mmc$.



Slika 27. *Usporedba dijagrama iz excela strukture grafita $P6_3mc$ i eksperimentalno dobivenog difraktograma .*

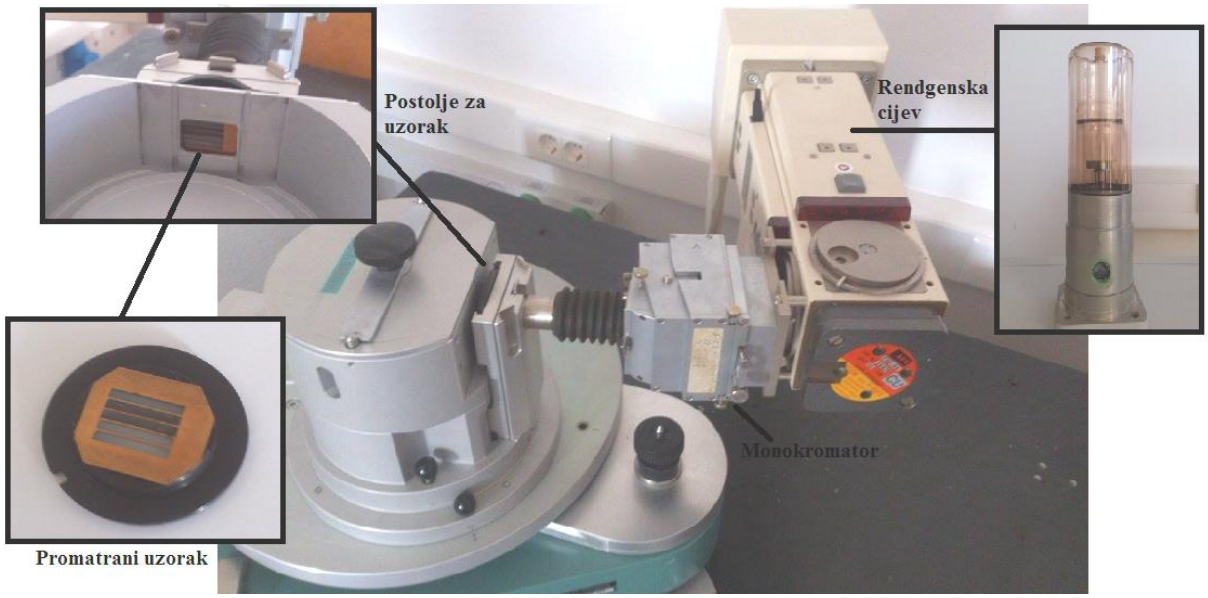


Slika 28. *Usporedba dijagrama iz excela strukture grafita $P6_3/mmc$ i eksperimentalno dobivenog difraktograma .*



Slika 29. *Usporedba dijagrama iz excela strukture grafita $R\bar{3}n$ i eksperimentalno dobivenog difraktograma .*

4. Opis uređaja



Slika 30. *Uređaj.*

Postavi prekidače (6 - Slika 31.) i (7- Slika 31.) na „0“ prije nego što uključiš uređaj.

Uređaj se uključuje uz pomoć ključa, na način da se ključ stavi u namijenjeni prekidač (1- Slika 31.) i okrene u smjeru kazaljke na satu za 180º, a zatim se pusti da se vrati nazad u smjeru suprotnom od smjera kazaljke na satu. Tada bi se trebala upaliti zelena lampica (2-Slika 31.). Ventil, uz pomoć kojeg se regulira dotok vode sustavu za hlađenje, treba otvoriti onoliko koliko je potrebno da se upali žuta lampica (3-Slika 31.). Dugme za regulaciju načina rada uređaja (4-Slika 31.) potrebno je postaviti na „ ∞ “.

Sada mogu biti postavljene radne vrijednosti za rendgensku cijev koristeći prekidače (6-Slika 31.) i (7-Slika 31.) koji nam omogućuju izbor točne vrijednosti (treba paziti na kapacitet rendgenske cijevi). Čim se varijabilni transformator pomakne iz nultog položaja, crveno svjetlo na „STOP“ prekidaču (5-Slika 31.) se uključi. Postignute radne vrijednosti su prikazane na instrumentima (8-Slika 31.) i (9-Slika 31.). Za isključivanje uređaja potrebno je pritisnuti „STOP“ prekidač (3-Slika 31.). Ako se želi uključiti uređaj, a da napon i jakost struje ostanu kao kod prethodnog rada, dovoljno je ponovno uključiti uređaj prekidačem za ključ.

Za otvaranje izlaznog prozor za snop x-zraka iz rendgenske cijevi, potrebno je istovremeno pritisnuti odgovarajuće bijelo dugme (10-Slika 31.) i dugme na kojem je

naznačeno slovo C na suprotnoj strani. Ogovarajuće crveno dugme (12-Slika 31.) i lampica na kučištu rendgenske cijevi pokazuju da je izlazni prozor otvoren. Prozor može biti ponovno zatvoren, pritiskom na odgovarajuće dugme (12-Slika 31.).

Da bi se prozor na rendgenskoj cijevi zatvorio automatski nakon određenog vremena radijacije, to vrijeme je prvo potrebno postaviti na odgovarajućem brojaču vremena u minutama. Za izbor željenog vremena, potrebno je pomaknuti crni poklopac s brojača vremena (13-Slika 31.) i pritisnuti odgovarajući prekidač (14-Slika 31.) (lijevo od brojčane trake mjerača vremena). Nakon otvaranja prozora na rendgenskoj cijevi (10-Slika 31.) i postavljanja dugmeta za regulaciju rada uređaja na "◷", počinje vrijeme zračenja nakon kojeg se prozor automatski zatvara. Maksimalna odstupanje od postavljenog vremena zračenja je 1 min.

Kako bi se uređaj ugasio nakon zatvaranja prozora rendgenske cijevi, nakon otvaranja prozora potrebno je dugme za regulaciju rada uređaja postaviti na „munju". Da bi ponovili prethodno postavljeno vrijeme zračenja, dovoljno je postaviti odgovarajući prekidač za izbor vremena na nulu. Tada se dobije prethodno izabrano vrijeme na mjeraču vremena.



Slika 31. *Kontrolna ploča uređaja.*

4. Zaključak

U ovom radu opisan je rad na Guinierovom difraktometru x-zraka. Tim difraktometrom analizira se raspršenje x-zraka na praškastom uzorku kristala. Zbog toga je ukratko opisana i teorija raspršenja x-zraka te različite metode raspršenja na praškastim uzorcima. Dan je kratki osvrt na kristalne strukture i njihovu sistematizaciju. Opisan je rad u programu PowderCell koji računa kutnu ovisnost intenziteta raspršenja za danu strukturu i daje sliku kristalne strukture . Pomoću tog programa analizirane su razne strukture grafita te je uspoređena struktura grafita sa strukturom dijamanta koji je kao i grafit, alotropska modifikacija ugljika. Svi dobiveni podatci omogućili su nam usporedbu analiziranih struktura grafita s uzorkom ugljika dobivenim pirolitičkim postupkom iz otpadnog materijala. Zaključeno je da tako dobiveni uzorak sadrži različite grafitne strukture u različitim količinama. Naši rezultati pokazuju da je rendgenska difrakcija XRD izvrsna metoda za proučavanje struktura, a PowderCell dobar alat za analizu eksperimentalnih podataka. Cijeli proces istraživanja i pisanja ovog rada omogućio mi je stjecanje znanja i vještina za rad na difraktometru te bolje razumijevanje kristalnih struktura i njihove analize.

Zahvale

Iskreno se zahvaljujem svom mentoru prof.dr.sc. Ivici Avianiju na uputama i vremenu koje je uložio te na svoj pomoći tijekom pisanja ovog završnog rada. Posebnu zahvalnost upućujem svojoj obitelji i prijateljima na razumijevanju i velikoj podršci kroz cijeli studij.

Literatura

[1] Bob B. He, *Two-dimensional x-ray diffraction*, A John Wiley & sons, inc., publication

[2] L.A. Aslanov, G.V.Fetisov, J. A. K: Howard , *Crystallographic Instrumentation*, Oxford Science Publications

[3] Monochromator 611 Manual (HUBER G670 Guinier Camera), URL:http://www.xhuber.de/fileadmin/user_upload/downloads/usermanuals/Guinier_Monochromator_611_online.pdf

[4] PowderCell : a mixture between crystal structure visualizer, simulation and refinement tool,URL:http://www.researchgate.net/publication/258762541_PowderCell__a_mixture_between_crystal_structure_visualizer_simulation_and_refinement_tool

[5] Structure Of Diamond And Graphite, URL: https://www.youtube.com/watch?v=fuinLNKkknI

[6] Graphite, URL: http://www.mindat.org/min-1740.html