

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Füüsika instituut

Andres Robam

Niske keskkonna proovikambri ehitus ja testimine XRD analüüsideks

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: Hugo Mändar

Kaspar Roosalu

Kaitsmisele lubatud

Juhendajad

.....

allkiri, kuupäev

Tartu 2017

Niiske keskkonna proovikambri ehitus ja testimine XRD analüüsideks

Röntgendifraktomeetrilistes uuringutes on sageli proovidenä kasutusel orgaanilised ained, mille struktuuriparameetrid muutuvad oluliselt sõltuvalt keskkonna temperatuurist ja õhuniiskusest. Nende parameetrite muutumise uurimise jaoks on vaja kambrit, milles on võimalik reguleerida proovi vahetus läheduses olevat õhuniiskust ja proovi temperatuuri. Antud töö käsitleb sellise kambri ehitamist röntgendifraktsioonanalüüside jaoks ja selle testimist standardainega fosfolipiidkilega (DOPC).

Märksõnad: suhteline õhuniiskus, niiskuskamber, röntgendifraktomeetria, fosfolipiidid.

CERCS kood: P250 Tahke aine: struktuur, termilised ja mehaanilised omadused, kristallograafia, faaside tasakaal

Construction and testing of humidity chamber for XRD analysis

Organic compounds, that structural parameters depend on humidity and temperature, are often characterized by X-ray diffraction methods. To study these relations between the environment and the physical parameters of the sample by X-ray diffraction, a sample chamber capable of changing the humidity and temperature near the sample is required. The subject of this work was to construct such a chamber and to test it by using a phospholipid (DOPC) for which the relation between humidity and d-spacing is known.

Keywords: relative humidity, humidity chamber, X-ray diffraction, phospholipids.

CERCS code: P250 Condensed matter: structure, thermal and mechanical properties, crystallography, phase equilibria

Sisukord

Lühendid.....	5
1. Sissejuhatus	6
2. Töö eesmärk	7
3. Kirjanduse ülevaade	8
3.1 Röntgendifraktomeetria.....	8
3.1.1 Erikeskkonnas paiknevate proovide röntgendifraktomeetria	11
3.2 Erikeskkonda hoidvad XRD kambrid	11
3.3 DOPC	14
4. Materjalid ja Meetodid	16
4.1 Proovikambri ehitus.....	16
4.1.1 Kambri kest.....	16
4.1.2 Proovi alus	17
4.2 Proovikambri kontrollid	17
4.2.1 Peltier elemendi juhtplokk.....	18
4.2.2 Küttetraadi juhtplokk.....	20
4.2.3 TEC-1091 mooduli PWM väljundi võimendusplokk.....	20
4.2.4 Sensormoodulite pesad	21
4.2.5 Sensormoodulid	21
4.2.6 Arduino mooduli ühendused	22
4.2.7 Arduino moodul ja programm	23
4.3 DOPC ettevalmistamine	23
5. Tulemused ja analüüs	25
5.1 Temperatuuri reguleerimine	25
5.1.1 Proovi aluse temperatuuri reguleerimine.....	26
5.1.3 Kambri kesta temperatuuri reguleerimine	27
5.1.4 Temperatuuriandurite näitude erinevus	28
5.2 Röntgendifraktomeetri süstemaatilise vea määramine	28
5.3 DOPC röntgendifraktsioonanalüüs.....	30
5.3.1 DOPC ω -2 θ -mõõtmine	30
5.3.2 DOPC kile mosaiiksuse määramine (ω -mõõtmine)	32
5.3.2 DOPC uurimine õhuniiskuse muutudes	32
Järeldused.....	36

Kokkuvõte	37
Construction and testing of humidity chamber for XRD analysis	39
Tänuavaldused.....	40
Kasutatud kirjandus.....	41

Lühendid

PWM	Pulsslaiusmodulatsioon (<i>pulse width modulation</i>)
XRD	Röntgendifraktsioon (<i>X-ray diffraction</i>)
DOPC	1,2-dioleoüül-sn-glütsero-3-fosfokoliin
RH	Suhteline õhuniiskus (<i>relative humidity</i>)
I2C	Kahejuhtmeliides (<i>Inter-Integrated Circuit</i>)
SPI	Lisaseadmete jadasiini liides (<i>Serial Peripheral Interface</i>)
PID	proportsionaal-integraal-diferentsiaal
FWHM	maksimumi poollaius (<i>full width at half maximum</i>)
PEEK	polüeeter-eeter ketoon

1. Sissejuhatus

Röntgendifraktomeetria (XRD – *X-ray diffractometry*) on erinevate materjalide nii kristall- kui nanostruktuuri uurimisel üks levinumaid meetodeid. Selle võimalused on mitmekesised ja sellele leitakse pidevalt uusi rakendusi [1]. Üks peamisi röntgendifraktsiooni kasutusalasid on kristallivõrede parameetrite määramine. Samuti on see oluline polükristalliliste ainete faasilise koostise kvalitatiivsel ja kvantitatiivsel uurimisel ja erinevate nanoosakeste mõõtmete, kuju ja võredefektide karakteriseerimisel.

Kui tavapärast viiakse XRD mõõtmisi läbi toatemperatuuril, siis näiteks süsiniknanotorude puhul on leitud, et tehes mõõtmisi erinevatel temperatuuridel, avalduvad süsiniknanotorude soojuspaisumise mittelineaarsused väga selgelt [2]. See on vaid üks näide olukorrast, kus on selge, et tehes XRD mõõtmisi erinevates keskkonnatingimustes võivad avalduda proovi seni uurimata omadused. Peale proovi temperatuuri on üks olulisi keskkonnaparameetreid ka suhteline õhuniiskus (RH – *relative humidity*), seda eriti orgaaniliste ainete puhul.

Käesoleva töö eesmärk oli koostada seade, mis liidestuks lihtsalt röntgendifraktomeetriga SmartLab (Rigaku, Jaapan) ja mis võimaldaks proovi hoida väliskeskkonnast isoleeritud kambri, mille sisemuse õhutemperatuuri ja suhtelist õhuniiskust saaks reguleerida. Sarnaseid kambreid on varem loodud, kuid nendel on esinenud mitmed puudusi. Näiteks suure difraktsiooninurga (2θ) jaoks ebapiisav väike aken [3], keeruline ja kulukas õhuniiskuse reguleerimise mehhanism [4], kambri mitteühilduvus olemasoleva XRD seadmega [5].

Uurimistöö koosneb kolmest peamisest osast. Esimene osa (peatükk 3) sisaldab kirjanduslikku ülevaadet nii XRD meetoditest kui ka XRD spetsiifilisematest rakendustest, mille jaoks on proovi vaja hoida tavakeskkonnast erineva õhuniiskuse või temperatuuriga. Ühtlasi sisaldab kolmas peatükk näiteid olemasolevatest proovikambritest ja kirjeldab ainet 1,2-dioleoüül-sn-glütsero-3-fosfokoliin (DOPC), millega kontrollitakse käesolevas töös ehitatava kambri võimekust hoida proovi püsivalt teatud RH tasemel. Teine osa (peatükk 4) kirjeldab valminud kambri ehitust, kambri tööks vajalikku elektroonikat ja selle kontrollplokkide ja DOPC ettevalmistust. Kolmandas osas (peatükk 5) kirjeldatakse mõõtmisi, esitatakse mõõtmistulemused ning nende analüüs.

2. Töö eesmärk

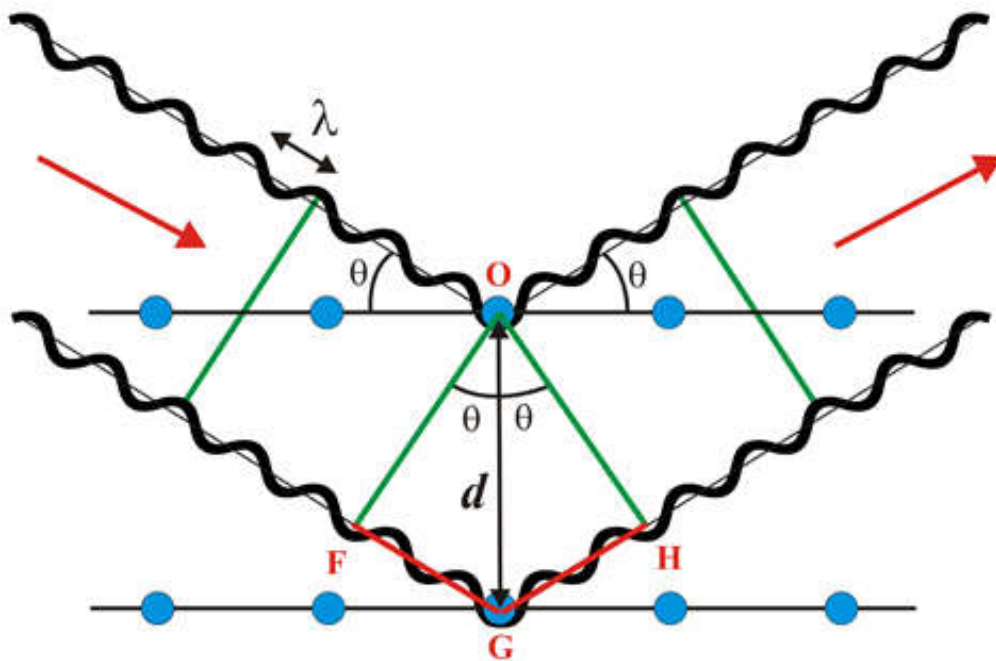
Bakalaureusetöö eesmärgiks oli koostada röntgendifraktomeetri SmartLab (Rigaku, Jaapan) jaoks proovikamber koos kambri funktsioonide reguleerimiseks vajaliku kontrolleri ja seejärel kambrit testida. Testimisjärgus oli oluline kontrollida kambri võimekust saavutada ja hoida kindlat temperatuuri ning kontrollida proovi piirkonnas hoitava suhtelise õhuniiskuse muutmise ning hoidmise režiimi, kasutades fosfolipiidi DOPC kilet. Kambri loomisel seati eesmärgiks järgmised tingimused:

- 1) uuritava proovi temperatuuri muutmise vahemik $+10 \dots +40^{\circ}\text{C}$;
- 2) proovi vahetus läheduses suhtelise õhuniiskuse hoidmine 100% juures difraktsioonimõõtmiste käigus ühe kuni kolme tunni jooksul;
- 3) difraktogrammi registreerimise nurkvahemik alates 0.5° kuni vähemalt 80° (2θ);
- 4) temperatuuri ja RH väärtuste salvestamine difraktomeetri juhtarvutisse mõõtmiste käigus;

3. Kirjanduse ülevaade

3.1 Röntgendifraktomeetria

Röntgendifraktomeetria on mõõtmismeetod, milles uuritakse proovist difrageerunud röntgenkiirte detekteerimisel saadud difraktogrammi. XRD puhul on peamisteks uuritavateks objektideks kristallid. Kristallid sobivad XRD mõõtmisteks just seetõttu, et difraktogrammist saab lihtsalt ja täpselt määrata kristallvõre parameetreid (võreparameetrid, aatomite tüübid ja koordinaadid, aatomite soojusvõnkumise iseloomud ja parameetrid) [6]. Kui röntgenkiirguse allikast lähtuv monokromaatne laine langeb uuritava aine aatomitele, mis paiknevad korrapäraselt kristallvõres, siis erinevatelt aatomitelt hajunud lained interfereeruvad nii, et teatud suundades lähtuvad objektilt intensiivsed kiired, mis registreeritakse proovi lähedal liikuva detektori poolt difraktogrammina [7]. Difraktogrammil olevate maksimumide ehk difraktsioonimaksimumide, mida vahel nimetatakse ka refleksideks, tekkimist võib lihtsustatult seletada järgmiselt.



Joonis 1. Röntgenkiirte difraktsioon kristallis [8]: nooltega on tähistatud röntgenkiirte liikumissuund, θ tähistab nurka langeva kiire ja aatomtasandi vahel, λ on kiirguse lainepikkus ja suurus d on aatomtasandite vaheline kaugus.

Kristallvõre erinevates punktides asuvatelt aatomitelt hajunud lainete vahel esineb käiguvähe. Seetõttu tekib sobivalt valitud langemisnurga korral hajunud lainete vahel konstruktiivne interferents siis, kui on täidetud järgnev tingimus:

$$n\lambda = FG + GH, \quad (1)$$

kus FG ja GH tähistavad joonisel 1 kujutatud vastavate punktide vahelisi kauguseid, n on nullist erinev täisarv ja λ on röntgenkiirguse lainepikkus. Lõikude FG ja GH pikkusi saab läbi langeva kiire ja aatomtasandi vahelise nurga θ (Braggi nurk) kujutada kujul:

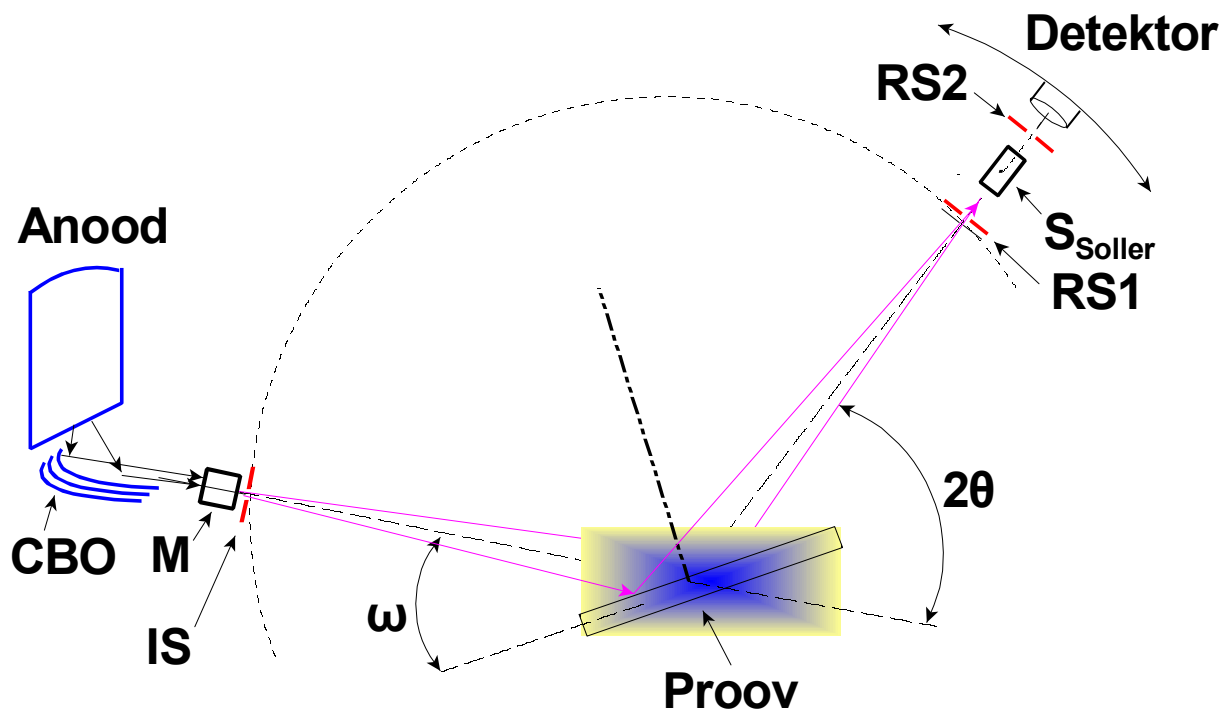
$$FG = GH = d \sin \theta \quad (2)$$

kus d on aatomtasandite vahekaugus. Kombineerides valemid 1 ja 2 saame konstruktiivse interferentsi tingimuse kujul:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

See tingimus on tuntud kui Braggi seadus ja on üks XRD põhivalemitest [9]. Nurk θ kannab nimetust Braggi nurk ja selle kahekordne väärtus (2θ) nimetust difraktsiooninurk.

Difraktogrammi registreerimise režiime on mitmeid. Polükristalliliste ainete uurimisel on üheks peamiseks režiimiks θ - 2θ mõõtmine, mille käigus hoitakse võrdsetena nurk langeva kiire ja proovi tasandi vahel (ω) ning nurk proovi tasandi ja detektorisse lähtuva kiire vahel (joonis 2), ehk igas mõõtmispunktis on $2\theta=2\omega$. 2θ -mõõtmise puhul on röntgentoru fikseeritud asendis ($\omega=\text{const.}$) ja detektor liigub mööda ringikujulist trajektoori, mõõtes proovilt hajunud röntgenkiire intensiivsust (joonis 2).

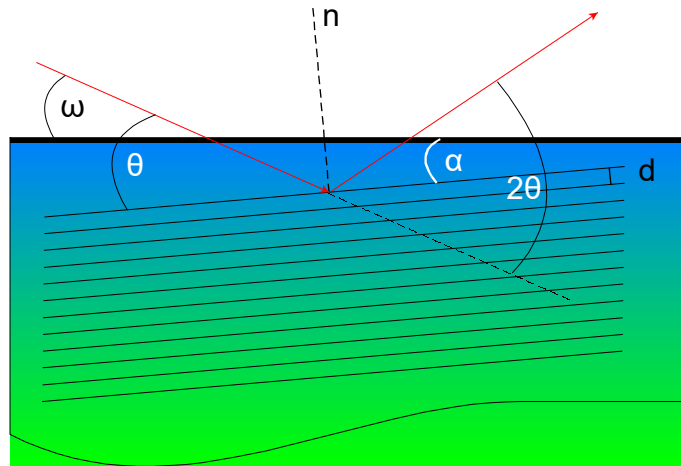


Joonis 2. Näide röntgendifraktomeetri konfiguratsioonist [10], kus IS on väljundpilu, RS1 ja RS2 on sisendpilud, S_{Soller} on Solleri pilud M on monokromaator ja CBO on paralleelkiire röntgenpeegel (Cross Beam Optics).

Paljud röntgendifraktomeetrid võimaldavad lisaks röntgentorule ja detektorile liigutada ka proovi alust, seda nii translatsiooni kui ka rotatsiooni näol. Proovi aluse liigutamine on vajalik nii justeerimise jaoks, mis tagab, et proov on õigel kõrgusel ja õiges pöördeorientatsioonis primaarkiire suhtes, aga ka proovi pinna faasilise koostise kaardistamiseks.

Olukorras, kus proovi pind ei ole paralleelne proovis leiduvate aatomtasanditega, saab ω -mõõtmise abil (2θ on konstantne) leida nurgaparandi α , mis näitab milline on nurk proovi pinna ja uuritavate aatomtasandite vahel (joonis 3). Et teostada ω -mõõtmine, on enne vaja 2θ -mõõtmise abil leida difraktsioonimaksimumi asukoht. Pärast maksimumi leidmist, hoitakse detektorit difraktsioonimaksimumi asukohas pöörates detektorit sünkroonis (samas suunas ja sama nurga võrra) kiirusallikaga. Selline mõõtmine vastab proovi kallutamisele ümber kiirte tasandiga ristuva telje. Sellise mõõtmise tulemustest saab koostada graafiku, kus horisontaalteljel on nurk ω ja vertikaalteljel on detektoris registreeritud röntgenkiire intensiivsus. Difraktsioonimaksimumi tipule vastava difraktsiooninurga 2θ poolitamisel saadava väärtuse $2\theta/2$ ja ω -mõõtmise graafikult leitavale maksimumile vastava ω_{max} väärtuse vahe ongi nurk α . ω -mõõtmise maksimumi poollaiusest (FWHM) saab järeldada ka proovi

mosaiiksust. Mosaiiksus iseloomustab proovis olevate kristalliitide orientatsioonide jaotust. Näiteks väga hästi orienteeritud epitaktsiaalse kile korral on ω maksimumi poollaius (FWHM) väiksem kui 0.1° .



Joonis 3. Difraktsioonitasandite paigutus proovis [10]. Tavalise sümmeetrilise θ - 2θ mõõtmise korral hoitakse on θ väärtus pool 2θ väärtusest, kuid kui tasandid d on pinna suhtes kaldu, tuleb nurga ω seadmisel arvestada ka nurka α .

3.1.1 Erikeskkonnas paiknevate proovide röntgendifraktomeetria

Enamasti on röntgendifraktomeetriliste uuringute keskmes polükristallilised anorgaanilised ühendid pulbrite ja õhukeste tahkiskilede kujul, mida mõõdetakse toatemperatuuril ja tavapärase õhuniiskuse taseme juures. Samas paljude ainete, füüsikalised omadused sõltuvad õhuniiskusest ja temperatuurist. Sellised ained on peamiselt orgaanilised. Nende ainete puhul võimaldab XRD uurida aine struktuurilisi iseärasuse ja omadusi erinevate keskkonnatingimuste juures, millest võivad järelduda seosed aine nanostruktuuri ja keskkonna vahel [11]. Teatud juhtudel on kindla õhuniiskuse ja temperatuuri juures XRD mõõtmiste tegemine kasulik ka anorgaaniliste materjalide uurimisel [12].

3.2 Erikeskkonda hoidvad XRD kambrid

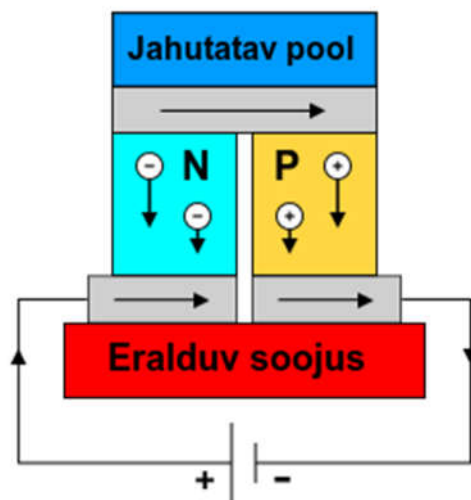
XRD mõõtmiste teostamiseks erikeskkonnas olevatele proovidele, on vajalik kasutada sellist kambrit, mis suudab hoida kindlat temperatuuri ja õhuniiskust. Kaks efektiivset meetodit temperatuuri muutmiseks, mida eksisteerivates XRD kambrites on kasutatud, on kütetraadi kasutamine [13] ja Peltier elemendi kasutamine [14]. Kütetraadi all mõistetakse suhteliselt

madala takistusega traati, millest lastakse läbi elektrivool. Elektrivoolu tagajärjel traat soojeneb vastavalt Joule'i-Lenzi seadusele:

$$Q = I^2 R t, \quad (4)$$

kus Q on traadis eraldunud soojushulk, I on traati läbiv voolutugevus, R on traadi takistus ja t on aeg, mille jooksul elektrivoolu traadile rakendatakse. Küttetraadi kasutamise suurimaks eeliseks on süsteemi lihtsus – vaja läheb ainult toiteplokki ja sobiva takistusega traati. Peamiseks negatiivseks küljeks võib lugeda seda, et ainult küttetraadist koosnevas süsteemis ei ole võimalik temperatuuri viia alla toatemperatuuri ehk objekti jahutada. Proovi jahutamine toatemperatuurist madalamale temperatuurile, eriti proovi jahutamine temperatuurist 0 °C madalamale temperatuurile on osutunud mõnede ainete mikrostruktuuranalüüsi puhul oluliseks [15].

Proovi jahutamist on võimalik kergelt saavutada Peltier elemendi abil, mis kasutab ära samanimelist Peltier efekti. See efekt seisneb kahe erineva pooljuhi liitepunktis soojusenergia neeldumises või eraldumises (joonis 4).



Joonis 4. Peltier elemendi tööpõhimõte [16].

Eraldumine või neeldumine on võrdeline juhte läbiva voolutugevusega ja soojusenergia liigub pooljuhtides laengukandjatega samas suunast. Selleks, et Peltier efektid võimendada, ühendatakse selliseid pooljuhtide liitepunkte jadamisi ühte moodulisse mitmeid. Peltier elemendi kahe poole vahelist temperatuurivahemikku on lihtne elektrooniliselt reguleerida [17].

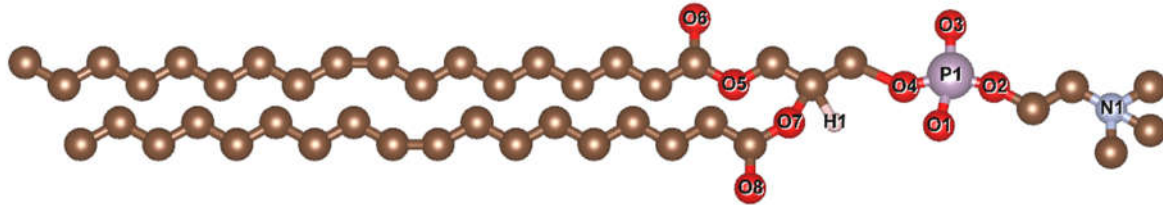
Kindla niiskustaseme saavutamiseks kambris on mitu varianti. Kõige lihtsam on kasutada kambris koos prooviga väikest anumad, mille saab täita küllastunud soolalahusega. Seosed spetsiifilise soola, lahuse temperatuuri ja suhtelise õhuniiskuse vahel on tuntud [18]. Seda meetodit kasutades on võimalik saavutada kindel suhteline õhuniiskus valides õige sool ja hoides kambrit kindlal temperatuuril. Selle meetodi suureks miinuseks on asjaolu, et soovitud õhuniiskuse taseme saavutamine võib võtta tunde.

Eksisteerib kambreid, kus kindla õhuniiskuse saavutamine on lahendatud õhu segamise meetodil [4]. Selle meetodi puhul segatakse kambrist väljastpoolt kindlates vahekordades niisket ja kuiva õhku, et saavutada soovitud RH tase õhus, mis seejärel voolikute abil läbi kambri juhitakse. See meetod küll tagab suhteliselt täpse ja kiire kontrolli õhuniiskuse üle, kuid nõuab keerukat ja suhteliselt kallist aparatuuri.

Kuna XRD mõõtmiste puhul on tähtis proovi niiskus, mitte kogu kambri sisekeskkonna õhuniiskus, on proovi niiskuse reguleerimise üheks meetodiks reguleerida kambri temperatuuri kahes osas. Üks osa oleks otseses termilises kontaktis nõuga, kus paikneb vesi või küllastunud soolalahus. Teise osa moodustaks proov koos selle alusega. Need kaks osa peavad olema omavahel termiliselt isoleeritud. Kahe piirkonna vahel tekitatav temperatuurigradient kutsub esile vastassuunalise niiskusegradiendi [13]. Sellise konstruktsiooniga kambri puhul on õhuniiskus ruumis ebaühtlane, mistõttu ei ole tavapärase niiskuseduriga võimalik RH väärtust proovi asukohas piisava täpsusega kindlaks teha. Selleks on vajalik kasutada mõnda tuntud ainet, mille struktuuriparameetrid sõltuvad RH väärtusest. Konstruktsiooni lihtsus, niiskuse muutmise protsessi kiirus ja proovi aluse temperatuuri reguleerimise võimalus olidki olulisteks argumentideks, miks käesolevas töös võeti kasutusele just see meetod. Standardainena selliste kambrite korral on sageli kasutatud fosfolipiidi DOPC.

3.3 DOPC

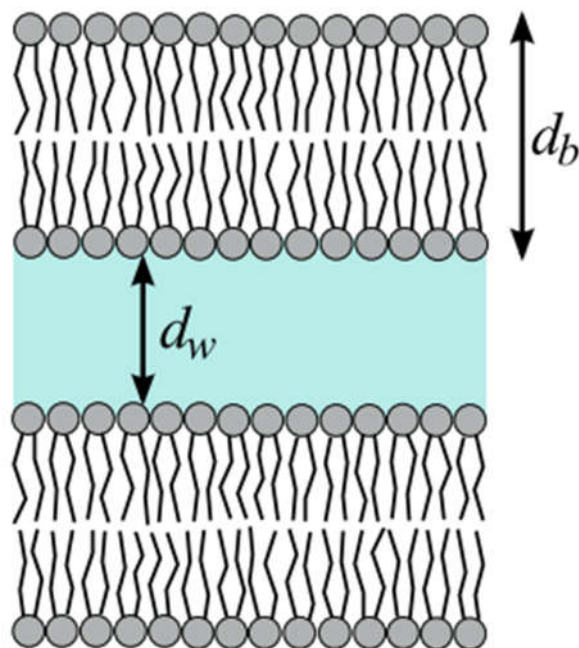
Fosfolipiidi DOPC (1,2-dioleoüül-sn-glütsero-3-fosfokoliin) molekul koosneb hüdrofiilsest „peast“ ja hüdrofoobsest „sabast“ (joonis 5).



Joonis 5. DOPC 3D struktuurijoonis. Vasakul on DOPC hüdrofoobne saba, paremal hüdrofiilne pea.

DOPC molekulidest moodustunud kilede struktuuri ja proovi niiskuse vahelisi seoseid on XRD meetoditega uuritud mitmetes töödes [13][19][20]. Olenevalt veemolekulide arvust ühe DOPC molekuli kohta varieerub ka temperatuur, millest alates DOPC eksisteerib vedelas faasis. Monohüdraadi puhul, kus ühele lipiidimolekulide ja veemolekulide suhe on 1:1, on see temperatuur 4 °C ja veemolekulide arvu suurenedes saavutab temperatuur minimaalse väärtuse -16.5 °C [21]. Toatemperatuuril on DOPC struktuur vedelkristallisarnases olekus ($L\alpha$). Seega on DOPC toatemperatuuril ja toatemperatuurist kõrgematel temperatuuridel uurimiseks sobilik.

Niiskes keskkonnas moodustavad fosfolipiidid kaksikkihte. Kaksikkihi välispinnad moodustuvad fosfolipiidide hüdrofiilsetest osadest ja kaksikkihi sisse jäävad aine hüdrofoobsed osad (joonis 6).



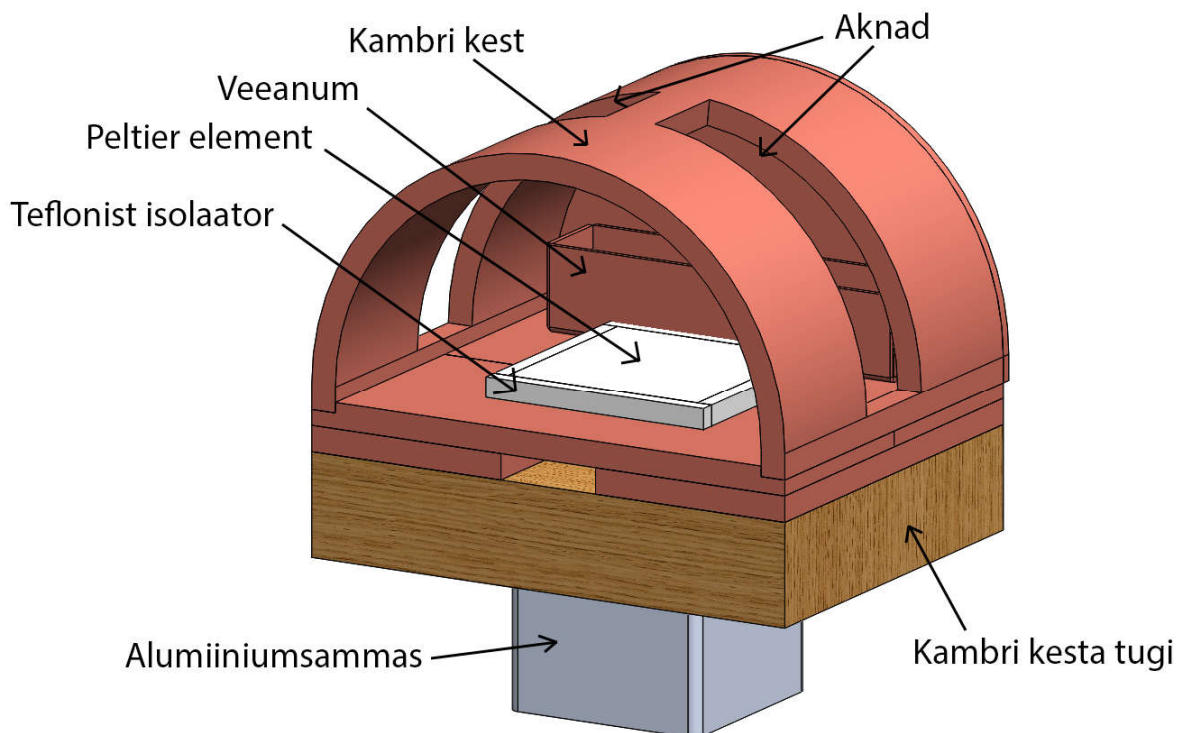
Joonis 6. DOPC kaksikkihid niiskes keskkonnas [4]. Kaksikkihi paksust iseloomustab suurus d_b , kaksikkihtide vahelist kaugust aga suurus d_w . XRD meetodist saame difraktsioonireflekside asukohtade põhjal määrata ekvivalentsete aatomtasandite vahekauguse, ehk summa $d_b + d_w$.

Aatomjõumikroskoobi all tehtud uurimistest on selgunud niiskes keskkonnas oleva DOPC omadus kaksikkihis olevaid auke iseeneslikult sulgeda [22]. Katsetest, kus on üritatud lahuses (tüüpiliselt on DOPC lahustatud kloroformiga) olevat DOPC-d alusele kanda, on selgunud, et aine moodustub spontaanselt, ilma keerulise ettevalmistamiseta alusele kandes mitmekihilise struktuuriga kile, mis on alusega väga täpselt paralleelne [23]. Näiteks DOPC struktuuriga sarnaste ühendite DMPC ja OPPC korral on õnnestunud saada kile mosaiiksus alla 0.02° (ω -mõõtmise maksimumi poollaius) [24].

4. Materjalid ja Meetodid

4.1 Proovikambri ehitus

Kamber koosneb kahest osast, mis on omavahel termiliselt isoleeritud, kasutades teflonkihti paksusega 3 mm (joonis 7). See võimaldab kambri asetsevat proovi ja kambri kesta, mis on otseses termilises kontaktis niiskust tekitava lahusega sisaldava anumaga, hoida erineval temperatuuril, mis on vajalik kambri niiskusgradiendi tekitamiseks.



Joonis 7. Kambri lihtsustatud mudel.

4.1.1 Kambri kesta

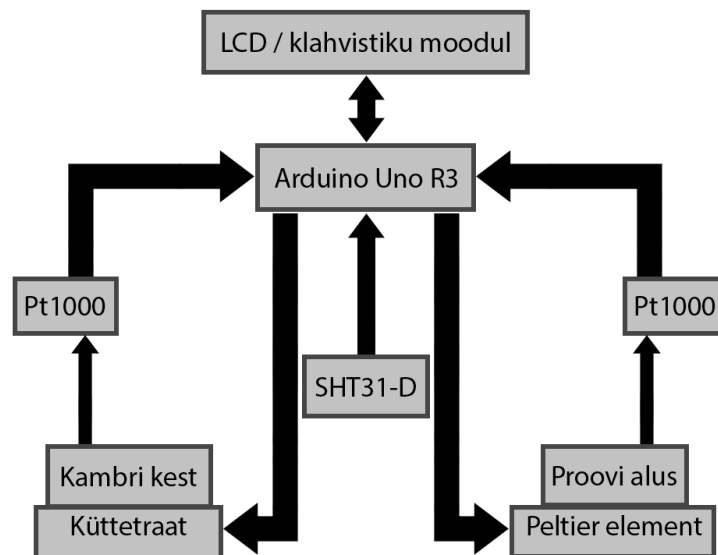
Kambri kesta on valmistatud vaskplaadist. Aluse (paksus 10 mm) peal on poolsilindri kujuline seest õõnes vasest kate (paksus 5 mm), mille otsi katavad poolkettad (paksus 0.5 mm). Katte kumerale pinnale on tehtud aknad, mis on nii seestpoolt kui ka väljastpoolt kaetud 16 μm paksuse PEEK (polüeeter-eeter ketoon) kilega, et võimaldada XRD mõtmisteks vajalike röntgenkiirte läbipääsu röntgentorust proovini ja proovist detektorini, hoides kambri sisekeskkonda väliskeskkonnast eraldi. Avade katmine mõlemalt poolt aitab vähendada

kondensaadi teket akende sisepinnal. Kambri kest on väljast kaetud isoleeriva materjaliga, et paremini kamber väliskeskkonnast termiliselt isoleerida. Isolatsioonikatte alla on paigutatud kütetraat, kogutakistusega 14 Ω , millega on võimalik reguleerida kambri väliskesta temperatuuri. Kambri põhja sisse on freesitud ka andurite jaoks vajalikud augud.

4.1.2 Proovi alus

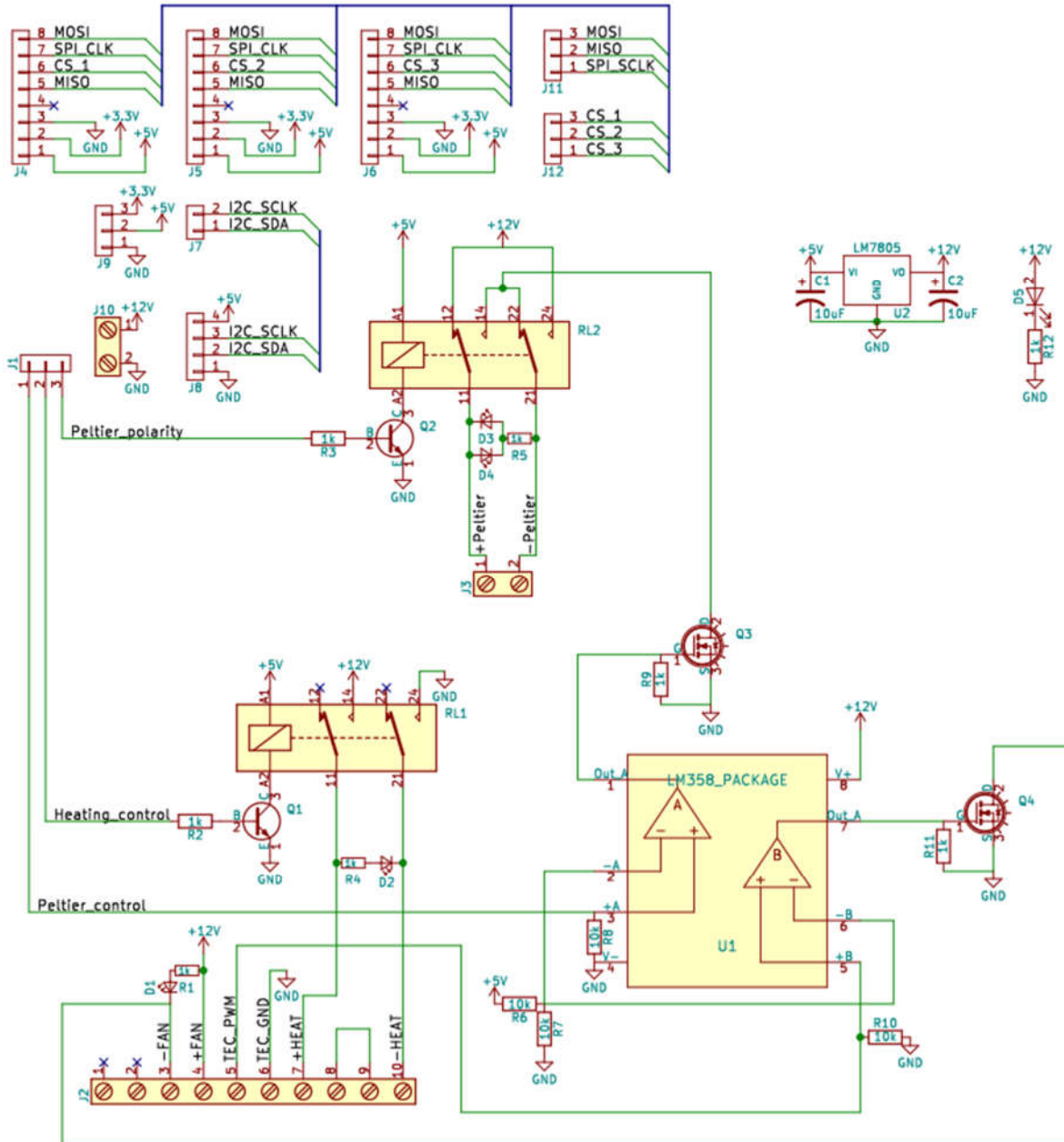
Proovi alus koosneb alumiiniumsambast, vineerplaadist, Peltier elemendist (35 W) ja alumiiniumplaadist. Alumiiniumsambas toimib Peltier elemendi radiaatorina. Peltier element on paigutatud alumiiniumsamba peale. Peltier elemendi peale on asetatud alumiiniumplaat, mille eesmärk on pakkuda soojusülekanne Peltier elemendist proovini ja ühtlasi viia proovi aluse kogukõrgus XRD mõõtmiste jaoks vajalikku vahemikku. Parema soojusülekanne tagamiseks on Peltier elemendi mõlemale poolele pandud termopastat. Alumiiniumsamba külge on kruvitud vineerplaat, millele kambri kest toetub (fikseeritult plastikpoltidega), hoides kesta proovi suhtes õigel kõrgusel.

4.2 Proovikambri kontrolleri



Joonis 8. Proovikambri kontrolleri plokkskeem.

Kambri kesta ja proovi aluse temperatuuride reguleerimiseks, kambri sees oleva õhu temperatuuri ja õhuniiskuse mõõtmiseks on konstrueeritud juhtimisplakk (plokkskeem joonisel 8, elektroskeem joonisel 9), mis liidestub mikrokontrolleriga Arduino Uno R3.



Joonis 9. Proovikambri kontrolleri elektriskeem.

4.2.1 Peltier elemendi juhtplokk

Peltier elemendi läbiva voolu reguleerimine on protsess, mis koosneb neljast etapist. Esimene etapp on Peltier toitesignaali genereerimine Arduino Uno R3 poolt. Kuna suhteliselt suure voolutugevuse (umbes üks amper) jaoks digitaal-analoogmuunduri konstrueerimine oleks oluliselt keerukas, kasutatakse skeemis pulsilaiusmodulatsiooni (PWM), mis seisneb toitepinge ning koormuse vahelise lüliti kiirel sagedusel sisse- ja väljalülitamisel. Sisselülitatud oleku ehk pulsi kestvuse ja signaali perioodi suhe on täitetegur. Täitetegurit kontrollides, kontrollime ka

Peltier väljundvõimsust. Antud skeemis genereeritakse PWM signaali Arduino mooduli vastava võimekusega viigu poolt, mis suudab genereerida 490 Hz PWM signaali pingega 5 V.

Teine etapp on Arduino mooduli poolt genereeritud 5 V PWM signaali muundamine 12 V PWM signaaliks. Selleks on kasutatud operatsioonivõimendite komplekti LM358 ühte poolt. Operatsioonivõimendi mitteinverteesisendisse on ühendatud referentspinge väärtusega 2.5 V. Referentspinge on saadud kahest 10 k Ω takistusega takistist, mis on üles seatud pingejagurina. Operatsioonivõimendi inverteesisendisse on ühendatud Arduinost tulev PWM signaal. Operatsioonivõimendi negatiivne toitepinge on 0 V ja positiivne toitepinge 12 V. Selliselt töötab operatsioonivõimendi pingekomparaatorina. Kõik inverteesisendisse tulevad signaalid, mille pinge on suurem kui 2.5 V, võimendatakse operatsioonivõimendi väljundis pingeni 12 V. Inverteesisendisse tulevaid signaale, mille pinge jääb alla selle piiri, kajastatakse väljundis 0 V signaalina.

Kolmas etapp on signaali voolu võimendamine. Arduino ise, ega ka kasutatud operatsioonivõimendi ei suuda genereerida suuri voolutugevusi. Selleks on vaja piisava võimsusega transistorit, mis Peltier elemendile seda voolu otse toiteploki lülitaks. Skeemis on kasutatud väljatransistori IRF510, mis 25°C juures suudab läbi neelu juhtida pidevat signaali voolutugevusega kuni 5.6 A. Eelmises etapis võimendati Arduino signaali 5 V pingega kõrgemaks just sellepärast, et transistori IRF510 paisu avamiseks on vajalik pinge väärtusega vähemalt 10 V. Transistorile on parema jahutuse ja seeläbi ka stabiilsema töö tagamiseks kinnitatud radiaator.

Neljandaks etapiks on Peltier elementi läbiva voolu suuna muutmine. Selleks on Peltier element skeemi külge ühendatud läbi DPDT tüüpi relee, mida lülitatakse 2N4401 transistoriga, mille baas on ühendatud läbi voolu piirava takisti Arduino mooduli ühe viiguga. DPDT ehk „*double pole double throw*“ tüüpi relee on selline, kus kahte klemmi saab lülitada kahe asendi vahel. Klemmid ise on ühendatud läbi kruviterminalide Peltier elemendi külge. Üks klemm on esimeses asendis ühendatud toitepingega 12 V ja teises asendis väljatransistoriga IRF510, millega lülitatakse Peltier elemendi ühendust maaga. Teine klemm on aga ühendatud vastupidi, mis tagab selle, et kummaski relee asendis on Peltier elemendi otsad ühendatud ühelt poolt toitepingega 12 V ja teiselt poolt läbi väljatransistori maaga. Nii on võimalik relee asendit vahetades vahetatada praktiliselt ainult Peltier elemendi polaarsust, mis muudab voolu suunda läbi Peltier elemendi. Seeläbi saab tarkvaraliselt seadistada Peltier element proovi soojendavasse või jahutavasse režiimi.

Skeemis on Peltier elemendiga paralleelselt ühendatud ka kaks valgusdiodi ja üks takisti, mis piirab läbi diodide liikuvat voolu. Diodid on üksteise suhtes vastassuunalised, mis tähendab, et üks diod näitab Peltier elemendi aktiivsust relee ühes asendis, teine diod aga relee teises asendis. Kasutades erinevat värvi valgusdioode on kerge jälgida Peltier elemendi töö staatust, sest valguse värv näitab läbi Peltier elemendi liikuva voolu suunda ja valgustugevus ligikaudu Peltier elementi reguleeriva PWM signaali täitetegurit.

4.2.2 Küttetraadi juhtplokk

Küttetraati läbiva voolu reguleerimiseks kasutatav skeem on Peltier elemendi reguleerimise jaoks vajaliku skeemi lihtsustatud variant. Ka küttetraadi reguleerimiseks on kasutatud PWM signaali, kuid kambri kesta suure termilise inertsiga tõttu piisab siin oluliselt aeglasemast signaalist, mistõttu on valitud PWM signaali sageduseks 0.2 Hz. Signaali madala sageduse tõttu ei ole vaja kasutada voolu võimendavaid transistoreid. Voolu reguleerimiseks on kasutusel relee, mille lülitamiseks kasutatakse transistorit 2N4401. Transistori baas on ühendatud läbi voolu piirava takisti Arduino mooduli ühe viiguga. Relee esimeses asendis on vooluring katkestatud. Relee teises asendis on küttetraadi üks ots ühendatud otse toitepingega 12 V ja teine ots maaga.

Küttetraadiga on paralleelselt ühendatud ka valgusdiod koos oma piirava takistiga. Selle valgusdiodi abil on lihtne kindlaks teha, kas küttetraadi ahelas on vool.

4.2.3 TEC-1091 mooduli PWM väljundi võimendusplokk

Proovikambri kontrolleri skeem on koostatud nii, et seda on võimalik kasutada koos Peltier elemendi kommertsiaalse kontrolleriaga TEC-1091 (Meerstetter Engineering). Esiteks võimaldab see võrrelda Arduino baasil ehitatud skeemi võimekust reguleerida ja hoida proovi temperatuuri kambris. Teiseks võimaldab mooduli kasutuselevõtt jagada kambri temperatuuride reguleerimise kahe kontrolleri vahel, mis on vajalik siis, kui soovetakse kambri temperatuuri- ja niiskusanduri andmeid registreerida eksperimendi käigus arvutisse.

Mooduli TEC-1091 üheks võimaluseks on reguleerida PWM signaaliga Peltier elementide jahutamiseks kasutatavat ventilaatorit. TEC-1091 moodul ise suudab tekitada PWM signaali pingega 3.3 V, kuid antud töö raames koostatud kontrolleri on mõeldud ühilduma ventilaator toitepingega 12 V. Selleks on vajalik TEC-1091 moodulilt tuleva signaali

võimendamine. See on saavutatud sarnase meetodiga, nagu on saavutatud ka Arduino moodulist tuleva Peltier elemendi reguleerimiseks mõeldud PWM signaali võimendus. Operatsioonivõimendite komplekti LM358 teine pool on samuti seatud pingekomparaatori konfiguratsiooni, kus mitteinvertersisendis on ühendatud signaal TEC-1091 moodulist. Pingekomparaatori väljund juhib väljatransistorit IRF510, lülitades vastavalt TEC-1091 moodulist tulevale PWM signaalile ventilaatorit. Selle funktsiooni kasutamiseks on vajalik ka TEC-1091 mooduli ja ehitatud skeemi nullpotentsiaalide ühtlustamine, mistõttu on skeemis üks kruviterminal, mis on ühendatud otse Arduino kontrolleri maaga. Ühendades sinna mooduli TEC-1091 maa, on mõlema kontrolleri nullpotentsiaalid ühtlustatud.

Antud skeemil on ventilaatori ühendamiseks mõeldud kaks kruviterminali, millest üks on ühendatud otse toitepingega 12 V. Teine on ühendatud eelnevas lõigus mainitud transistori IRF510 neeluga. Sama ühendusega paralleelelt on ühendatud ka valgusdiod ja takisti. See aitab kasutajal visuaalselt näha ventilaatorit reguleeriva PWM signaali täitetegurit.

4.2.4 Sensormoodulite pesad

Skeemile on kinnitatud kolm kaheksaviigulist aukriba viikude vahega 2.54 mm (J4, J5 ja J6). Need on mõeldud skeemi ühendamiseks temperatuurianduri moodulitega. Nendest kaheksast viigust neli moodustavad SPI siinil suhtlemiseks vajalikud viigud. Üks viik kaheksast pole millegagi ühendatud ja on seal ainult füüsilise ühilduvuse mõttes. Ülejäänud kolm viiku on 5 V, 3.3 V ja maa ühendused.

Lisaks on skeemile paigaldatud neljaviiguline pesa (J8), mis on mõeldud niiskus- ja temperatuurianduri ühendamiseks. Antud moodul kasutab suhtlemiseks I2C siini, mistõttu on kaks viiku kasutusel mainitud siini jaoks. Ülejäänud viikudest on üks ühendatud 5 V toitega ja teine maaga.

4.2.5 Sensormoodulid

Et tagada temperatuuride reguleerimiseks mõeldud algoritmi täpne töö ja anda kambri kasutajale ülevaade kambri sisekeskkonna näitajatest, on vajalik kasutada Arduino mooduliga ühilduvaid sensormooduleid.

Proovikambri kontrollskeemi termoanduritega liidestamiseks on kasutatud kolme MAX31865 integraallülitusel põhinevat moodulit. Moodul kasutab Arduinoga suhtlemiseks

SPI siini. Integraallülitus MAX31865 on võimeline mõõtma temperatuuri täpsusega 0.5 °C ja resolutsiooniga 0.03125 °C. Antud moodul sobib kasutamiseks Pt1000 tüüpi termoanduritega, mida käesolevas töös ehitatud kambri juures ka kasutatakse. Termoandur Pt1000 koosneb plaatinatükist, mille takistus 0 °C juures on 1000 Ω. Plaatinatükk moodustab koos moodulil paikneva referentstakistiga pingejaguri, mille pinget mõõtes on võimalik välja arvutada plaatinatüki temperatuur.

Kambri sees oleva suhtelise õhuniiskuse mõõtmiseks on kasutusel SHT31-D integraallülitusel põhinev moodul. See võimaldab suhtelist õhuniiskust normaaltingimustes (20% RH kuni 80% RH temperatuuridel 5 °C kuni 60 °C) mõõta täpsusega 2% RH ja temperatuuri täpsusega 0.3 °C. Normaalingimustele mittevastavas keskkonnas kaua olnud anduri viga võib olla suurem. Pärast normaaltingimustesse naasmist see viga kaob. Mainitud suurem viga avaldus ka antud töö käigus ehitatud kambri. Kambris olevasse anumasse pandi soola ZnSO₄ küllastunud lahust, mis annab kinnises ruumis temperatuuril 20 °C konstantse suhtelise õhuniiskuse taseme 90% RH [25]. Kamber pandi termokarpi ja nelja päeva möödumisel oli niiskuseanduri näit 86.0% RH. Tuginedes mainitud kontrollmõõtmisele ja anduri dokumentatsioonis mainitud kõrvalekaldele suurtel õhuniiskustel, võib järeldada, et niiskusanduri mõõtemääramatus ei ületa väärtust 5% RH suhtelise õhuniiskuse vahemikus 80-100%.

4.2.6 Arduino mooduli ühendused

Skeemil on hulk piikribasid viikude vahega 2.54 mm, mis on mõeldud ühenduste loomiseks antud töös konstrueeritud skeemi ja Arduino mooduli vahel. Üks kolmeviiguline ühendus (J9), millega ühendatakse skeemi ja Arduino mooduli vahel toitepinged 5 V, 3.3 V ja ka maa. Skeemile on kinnitatud ka üks kaheviiguline ühendus (J7), millega ühendatakse Arduino mooduli I2C siini taktsignaali ja andmesignaali. Siinide ühendustest on skeemil veel üks kolmeviiguline piikriba (J11), millel paiknevad SPI siini andmesignaali ja taktsignaali. Lisaks on SPI siinil paiknevate seadmete ja kontrolleri vaheliseks suhtluseks vajalik üks kolmeviiguline piikriba (J12), mis võimaldab Arduino moodulil adresseerida temperatuurianduri mooduleid MAX31865, et täpsustada, millise seadmega SPI siinil parasjagu andmeid vahetatakse.

4.2.7 Arduino moodul ja programm

Antud töös on kasutusel mikrokontroller Arduino Uno R3. Selle mikrokontrolleriga on ühendatud kõik kambrit reguleeriv elektroonika ja keskkonnaparameetreid mõõtvad sensorid. Arduinoga on ühendatud ka LCD ekraani ja klahvistikuga lisamoodul, mis võimaldab kasutajal seadet konfigurereida ja sensorite lugemeid vaadata Arduinot välise arvutiga ühendamata. Arduino jaoks kirjutatud programmi peamiseks funktsiooniks on PID algoritmiga [26] reguleerida kambri kesta ja proovi aluse temperatuuri vastavalt kasutaja poolt ette antud temperatuurile ning kuvada ekraanil kambri siseõhu RH või valitud temperatuuride hetkeväärtusi.

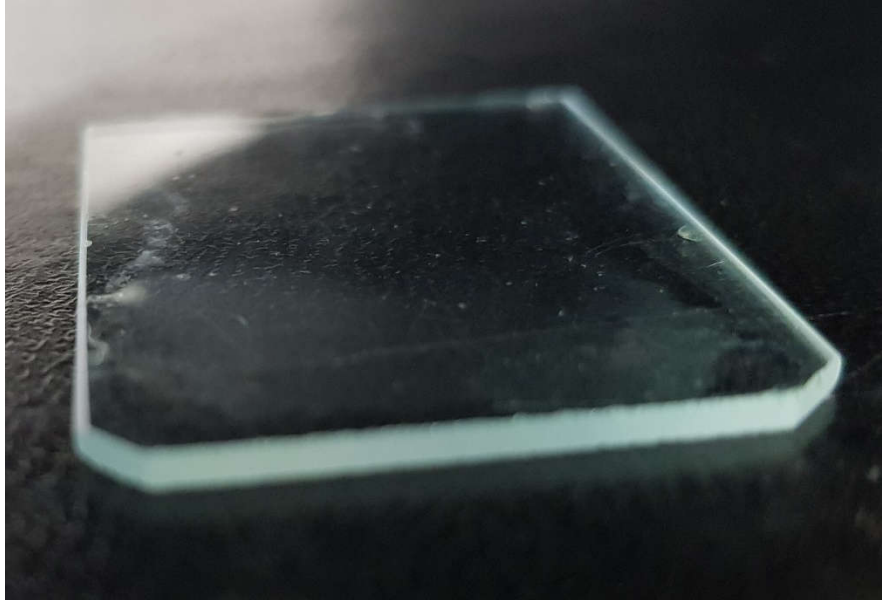
4.3 DOPC ettevalmistamine

Kemikaali DOPC telliti tootjalt Avanti Polar Lipids kloroformis lahustatud kujul. Lähtelahuses oli DOPC kontsentratsioon 100 mg / 4 ml. Proovi ettevalmistamisel viidi läbi järgmised protseduurid:

- 1) Lähtelahus lahjendati kloroformi ja metanooli lahusega (2:1) kontsentratsioonini 4 mg/ml ning jagati milliliitristesse ampullidesse, mis suleti õhukindlalt ja paigutati külmikusse -20°C juures. Lahjendamine ja jagamine viidi läbi kindakapis gaasilise lämmastiku keskkonnas selleks, et vältida õhuhapniku suhtes tundliku DOPC oksüdatsiooni.
- 2) Kile aluseks kasutati kvartsklaasi (SiO₂) puhastatud tükki mõõtmetega 15 x 20 mm². Alus puhastati esiteks orgaaniliste lahustitega (atsetoon ja isopropüülpiiritus) ja teiseks piraaja lahusega (conc. H₂SO₄ ja 30% H₂O₂, vahekorras 3:1). Lõplik puhastus viidi läbi kloroformiga ultraheli vannis (5 min).
- 3) Kile valmistamiseks võeti süstlaga 100-150 µl lahust, tilgutati alusele, määrati süstla nõela otsaga aeglaselt laiali üle kogu aluse pinna ning alus paigutati kloroformi aurudega küllastatud nõusse kile aeglase kuivamise eesmärgil.
- 4) Peale kuivamist paigutati proov vaakumkambrisse ja hoiti 0.05 mbar rõhul 4 tundi selleks, et eraldada lahusti jäägid kilest.
- 5) Seejärel asetati kile veeaurudega küllastatud anumasse ja hoiti seal vähemalt 5 tundi selleks, et DOPC moodustaks pideva kaksikkihi.
- 6) XRD analüüsiks paigutati proov kambrisse ja hoiti seal vähemalt 1 tund enne mõõtmiste algust.

7) Peale mõõtmisi paigutati kile külmikusse temperatuurile 4...8°C.

Joonisel 10 on esitatud foto kilest SiO₂ alusel. DOPC kile on läbipaistev ja nähtav seetõttu vaid kaldu langevas valguses veidi piimja kihina.



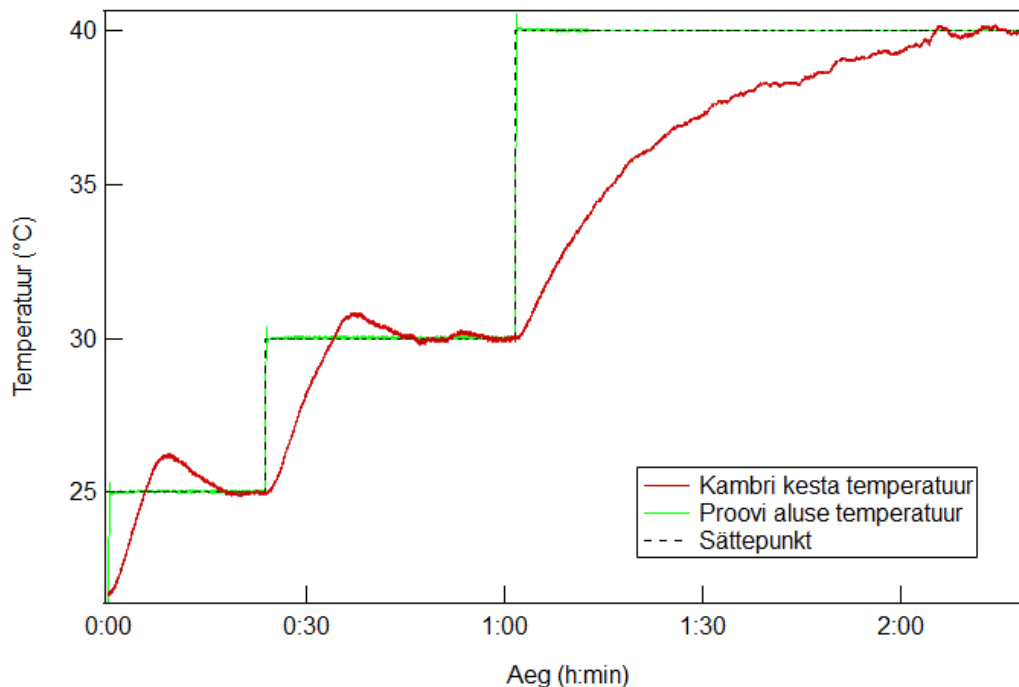
Joonis 10. DOPC SiO₂ alusel.

5. Tulemused ja analüüs

5.1 Temperatuuri reguleerimine

Eesmärgiks oli uurida koostatud süsteemi võimekust reguleerida kambri kesta ja proovi aluse temperatuuri.

Laboriruumis, mille õhutemperatuur oli 22 °C uuriti loodud kontrolleri võimekust hoida konstantset temperatuuri kambri kestal ja proovi alusel. Proovi juhtimiseks kasutati konstrueeritud juhtimissüsteemi Arduino Uno R3 baasil. Mõõtmised viidi läbi sättepunktide 25 °C, 30 °C ja 40 °C juures. Enne järgneva temperatuuri juurde liikumist oodati, et eelnev temperatuur oleks stabiliseerunud. Stabiilsuse nõudeks oli tingimus, et temperatuurilugem ei erineks 100 sekundi pikkuse perioodi jooksul etteantud temperatuurist rohkem kui 0.1 °C. Mõõtmiste käigus võeti temperatuurianduritelt lugemeid iga 100 ms tagant ja edastati üle jadaühenduse arvutisse, kus need faili salvestati. Failidest vajaliku info lugemiseks ja andmete filtreerimiseks kirjutati eraldi Java programm. Esimese näitajana uuriti aega sättepunkti seadmisest kuni hetkeni, mil temperatuurilugem on võrdne või suurem kui sättepunkt. Teise olulise näitajana uuriti aega sättepunkti seadmisest stabiilsuse saavutamiseni. Tulemused on esitatud joonisel 11.



Joonis 11. Temperatuuride sõltuvus ajast.

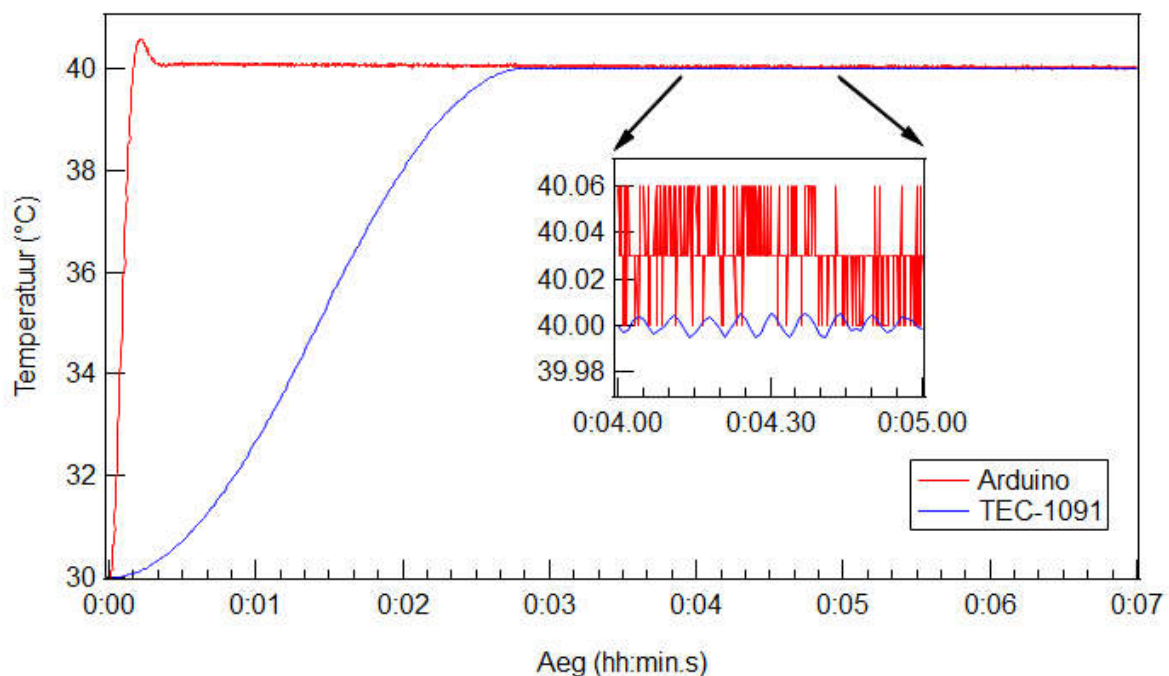
5.1.1 Proovi aluse temperatuuri reguleerimine

Tuginedes seadme näitajatele ja laboris läbi viidud katsetele, on Peltier elemendiga võimalik proovi alusel hoida temperatuure vahemikus 10 °C kuni 60 °C.

Joonisel 11 kujutatud andmete täpsemast analüüsist selgus, et temperatuur 25 °C saavutati 6 sekundiga, kuid stabiilse seisuga saavutamiseks läks möötmistest algusest 14 sekundit. Temperatuur 30 °C saavutati 7 s pärast sättepunkti seadistamist, stabiilne temperatuur aga 15 s pärast sättepunkti seadistamist. Sättepunktide 30 °C ja 40 °C erinevus oli eelnevatest erinevustest suurem ja see kajastus ka ajaliselt. Temperatuur 40 °C saavutati 10 sekundiga kuid stabiilsuse saavutamiseks kulus aega 43 sekundit.

Nende tulemuste põhjal võib öelda, et sättepunktide vahemikus 25 °C kuni 40 °C saavutab Peltier elemendiga ühenduses olev proovi alus etteantud temperatuurid 10 sekundi jooksul ja stabiilse temperatuuri saavutamiseks kulunud aeg püsib alla minuti.

Proovi aluse temperatuuri reguleerimist uuriti ka kasutades TEC-1091 moodulit ja saadud tulemusi võrreldi Arduino moodulil põhineva termoregulatsiooniga. Antud võrdlus on välja toodud joonisel 12.



Joonis 12. Proovi aluse temperatuuri sõltuvus ajast Arduino ja TEC-1091 moodulitega.

Tehtud mõõtmistest saab järeldada, et TEC-1091 võimaldab väga detailset kontrollida temperatuuri muutumise kiirust. See aitab ära hoida temperatuuri tõusu üle sättepunkti. See aga tähendab, et proovi aluse temperatuur tõuseb aeglasemalt kui antud töös koostatud Arduino moodulil põhinevat termoregulaatorit kasutades. TEC-1091 on ühtlasi ka stabiilsem, moodul hoidis temperatuuri täpsusega ± 0.01 °C. See on osalt tingitud ka TEC-1091 paremast temperatuuriresolutsioonist (0.001 °C). Temperatuuri reguleerimise täpsus sõltub ka PID algoritmi parameetritest, mis on Arduino ja TEC-1091 moodulite vahel erinevad. TEC-1091 võimaldab ka parameetreid automaatselt kalibreerida, mis teeb termoregulatsiooni täpsemaks.

5.1.3 Kambri kesta temperatuuri reguleerimine

Läbi viidud mõõtmised näitasid, et kambri kesta temperatuur 25 °C saavutati 5.5 min ja stabiilsus aga 21.5 min jooksul. Temperatuuri 30 °C saavutamiseks kulus aega 10.5 min, stabiilse temperatuuri saavutamiseks aga 36 min. Sättepunkti seadmisest temperatuuri 40 °C saavutamiseni läks aega 1 h 3.5 min. Stabiilsus saavutati ajaga 1 h 16 min.

Nagu näha jooniselt 11, tõuseb kambri kesta temperatuur oluliselt aeglasemalt võrreldes proovi aluse temperatuuri tõusuga. See on seletatav kindlasti sellega, et proovi aluse puhul soojendatakse palju väiksemat objekti oluliselt suurema elektrilise võimsusega. Ka pärast sättepunktiga määratletud temperatuuri saavutamist läks kambri stabiilsuse saavutamiseks oluliselt kauem aega kui proovi aluse puhul. Samuti olid kõikumised kambri temperatuuris märgatavalt suuremad võrreldes proovi temperatuuri hälvetega. Põhjuseks saab tuua aktiivse jahutuse mehhanismi puudumist kambri kestal. Temperatuuri 40 °C saavutamine võttis teiste ajavahemikega võrreldes ebaproportsionaalselt kaua aega. Enne sättepunktini jõudmist toimusid ka ajutised jahtumised, mille käigus kambri temperatuur langes, olgugi et kesta soojendati täisvõimsusel. Sellest võib järeldada, et 40 °C võib olla kambri kesta juhitavate temperatuuride maksimumväärtuse lähedal. Seda maksimumväärtust saaks tõsta kasutades kambri kesta soojendamiseks rohkem võimsust ja paigaldades kambri välisseintele rohkem termilist isolatsiooni. Kambri kesta väikseim reguleeritav temperatuur on võrdne difraktomeetris oleva õhutemperatuuriga, milleks on 26 °C.

Kambri kesta jahtumist põhjalikult ei uuritud, kuna jahtumisel tekkinud kondensatsioon kambri akendel takistab olulisel määral difraktsioonimõõtmiste läbiviimist. Kinnise kambri, kus puudub õhuvahetus, ei ole võimalik muuta veeauru absoluutset hulka nagu seda on võimalik teha kambrites, kus kasutatakse õhu segamise meetodit.

5.1.4 Temperatuuriandurite näitude erinevus

Temperatuuriandurite (proovi aluse, veenõu ja kambri kesta andur) näitude erinevuse uurimiseks teostati katsed, kus kamber jäeti üleöö laboriruumi lauale termokarpi seisma. Kõige suurem temperatuurierinevus, mida järgneval hommikul termoandurite vahel mõõdeti oli 0.2 °C. Selline variatsioon temperatuurides loeti piisavalt väikeseks, mistõttu puudud vajadus andurite täpsemaks kalibreerimiseks.

Suurem erinevus andurite temperatuuride vahel avaldus aga juhtudel, kus kambri kesta soojendati. Sellises olukorras oli veeanuma vastas oleva temperatuurianduri näit alati kõrgem kui kambri kesta ülemise osa vastas oleva anduri näit. Kõige suurem mõõdetud erinevus oli 3 °C (kambri temperatuuri sättepunkti 40°C juures). Sellist temperatuuride erinevust seletab kambri kesta kahe eraldi osa (alusplaat ja kattev poolsilinder) halb termiline kontakt. Kambri kesta ülemise ja alumise osa vaheline kokkupuutepindala ei ole piisavalt suur, et kahe osa temperatuuri ühtlustada. See temperatuurigradiend kambri kesta kahe osa vahel näitab, et antud konfiguratsioonis ei oleks ainult proovi ja kambri kesta vahelise temperatuurigradiendi kaudu proovi täpse suhtelise niiskuse väärtuse määramine usaldusväärne. Selle probleemi lahendamiseks tuleks kambri kesta osade termilist kontakti parandada või reguleerida mõlema osa temperatuuri eraldi kontrollritega.

5.2 Röntgendifraktomeetri süstemaatilise vea määramine

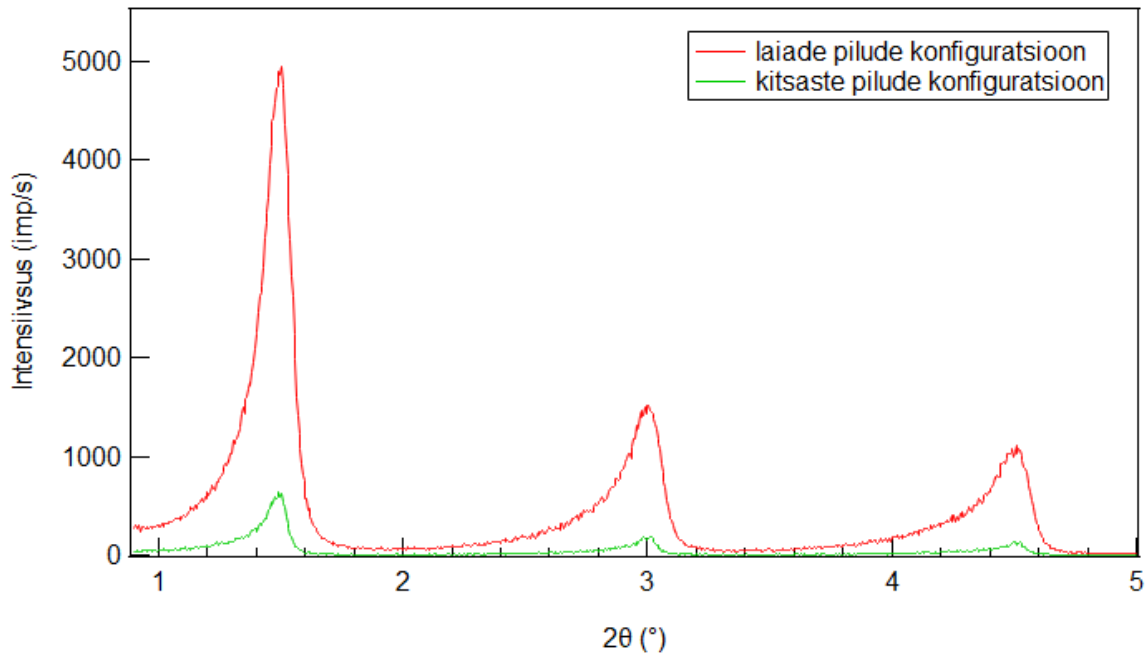
RH väärtuse hindamiseks kasutava DOPC kile difraktsioonirefleksid asuvad väikeste difraktsiooninurkade juures ($2\theta=1.4 \dots 5^\circ$). Selles difraktsioonipiirkonnas võib kiirte hajumisest tingitud süstemaatiline viga difraktsioonireflekside asukohtades olla suhteliselt suur ($0.03\dots 0.1^\circ, 2\theta$). See võib põhjustada omakorda suure süstemaatilise vea aatomtasandite vahekauguste väärtustele (d), mis ongi aluseks RH hindamisel. Lähtudes Braggi valemist saame väärtuse d viga hinnata järgneva valemi alusel.

$$\Delta d = d \cot \theta \Delta \theta \quad (5)$$

Näiteks nurga $2\theta=1.5^\circ$ ja süstemaatilise vea $\Delta\theta=0.1^\circ$ korral on viga $\Delta d=7.9 \text{ \AA}$, vea $\Delta\theta=0.02^\circ$ korral on viga $\Delta d=0.7 \text{ \AA}$.

Käesolevas töös kasutati difraktsioonireflekside asukohtade määramisel tekkiva süstemaatilise vea hindamiseks välise etalonina hõbe behenaati ($\text{AgC}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_2$), mille reflekside asukohad on

varasemalt juba väga täpselt teada [27]. Hõbe behenaadi refleksid mõõdeti nii kitsaste (väljundpilu 0.03 mm, sisendpilud 0.1 mm ja 0.05 mm) kui ka laiade pilude (väljundpilu 0.5 mm, sisendpilud 0.2 mm ja 0.2 mm) konfiguratsioonis. Saadud difraktogramm on kujutatud joonisel 13. Difraktogrammi andmed lähendati Pearson VII funktsiooniga ja mõlema pilude konfiguratsioonide korral leitud tulemused keskmistati omavahel.



Joonis 13. Hõbe behenaadi difraktogramm laiade ja kitsaste pilude konfiguratsioonides.

Tabel 1. Hõbe behenaadi mõõdetud ja teoreetiliste maksimumide asukohtade võrdlus.

hkl	$2\theta_{m_kitsas}$ (°)	$2\theta_{m_lai}$ (°)	$2\theta_{teoreetiline}$ (°)	$\Delta 2\theta = 2\theta_{m_kesk} - 2\theta_{teor}$ (°)
001	1.493	1.497	1.512	-0.017
002	2.997	2.999	3.024	-0.026
003	4.496	4.493	4.537	-0.042

Tabelis 1 olevatest andmetest on näha, et nurga 2θ kasvades, kasvab ka viga. Sobitades teoreetiliste ja mõõdetud väärtuste vahele lineaarse seose, saame kalibratsioonikõverat iseloomustava valemi:

$$2\theta_k = 1.008 2\theta_m + 0.003, \quad (6)$$

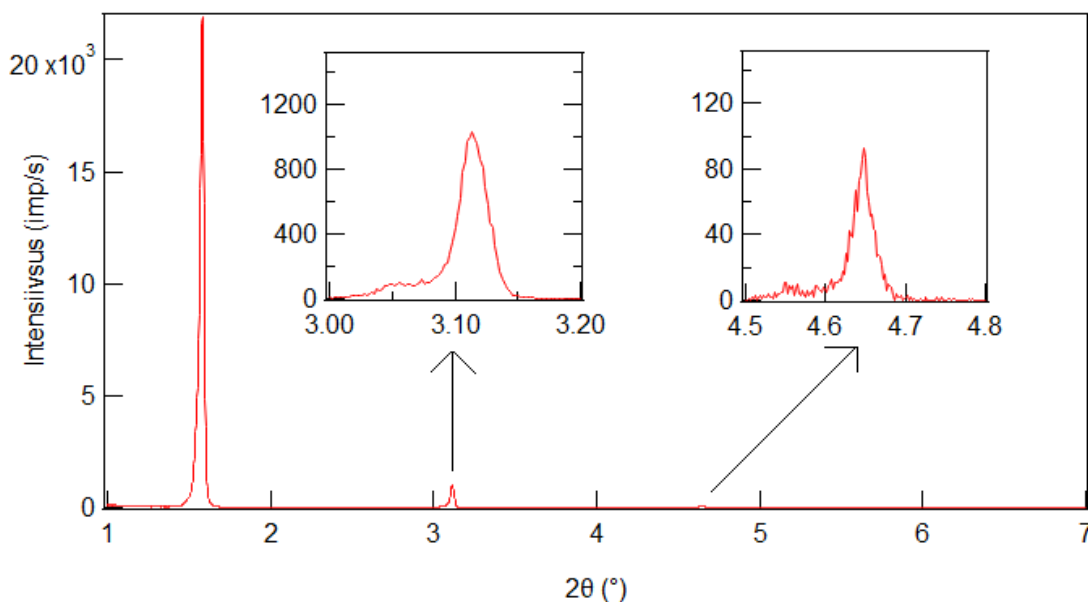
kus $2\theta_k$ on kalibreeritud 2θ väärtus ja $2\theta_m$ on mõõdetud 2θ väärtus. Lineaarregressiooni tõusu standardveaks saadi 0.001° ja vabaliikme standardveaks 0.004° .

5.3 DOPC röntgendifraktsioonanalüüs

5.3.1 DOPC ω - 2θ -mõõtmine

Enne mõõtmiste algust oli proov (SiO_2 alusel) seisnud üleöö kambris, mille põhjas olev veenõu oli täidetud destilleeritud veega. Kambriga kesta ja proovi aluse vahele polnud eelnevalt temperatuurigradiendi tekitatud ja niiskuse tase kambris oli $100\% \text{ RH} \pm 5\% \text{ RH}$.

Difraktsioonimõõtmised viidi läbi difraktomeetril SmartLab, kasutades primaarkiire topelt-monokromaatorit $\text{Ge}(220)\times 2$. Väljundpilud olid valitud 0.03 mm laiused ja detektori ees olevad sisendpilud 0.1 mm ja 0.05 mm laiused. Kiirte teljesuunalist hajumist piirati 5° Solleri piludega stsentillatsioonidetektori ees. Kiirgusallikaks kasutati pöörlevat Cu anodi võimsusel 8.1 kW . ω - 2θ -mõõtmise difraktogramm vahemikus $1\text{--}7^\circ$ on kujutatud joonisel 14.



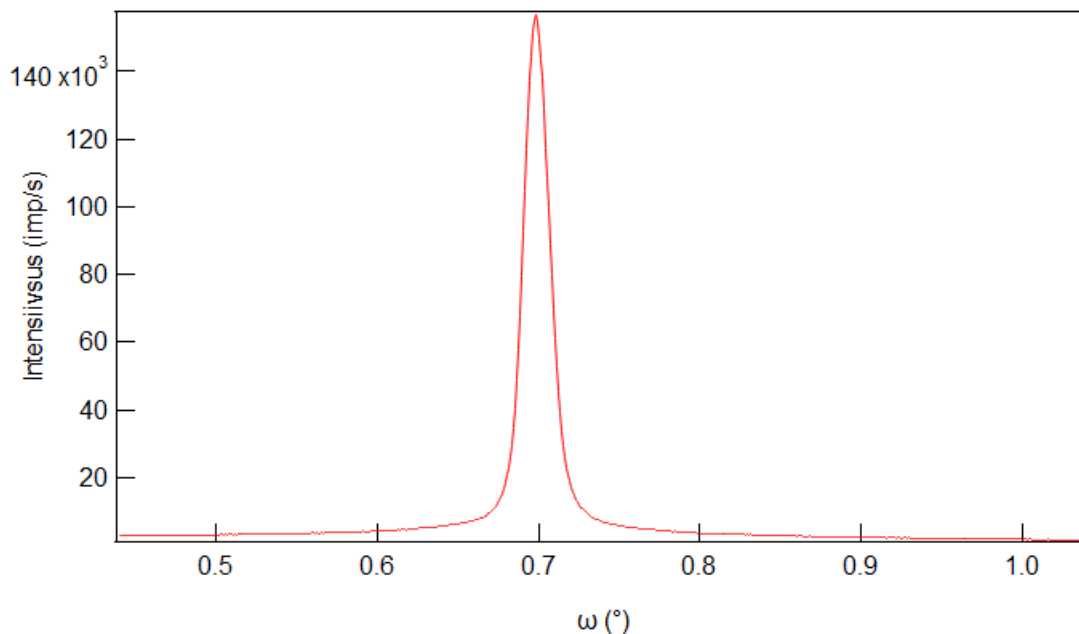
Joonis 14. DOPC proovilt difrageerunud röntgenkiirguse intensiivsuse sõltuvus nurgast 2θ .

Difraktogrammilt oli näha kolme esimest refleksi, mis kinnitas, et DOPC kile kaksikkihtide struktuuri korrapära oli hea. Selle kinnituseks võib tuua töö, kus on siin kasutatud kiirgusest oluliselt intensiivsema sünkrotronkiirguse abil õnnestunud väga hea kvaliteediga

kilelt registreerida kuni viis esimest refleksi, kusjuures $RH > 99.8\%$ juures olid kaks viimast refleksi juba väga nõrgad [13]. Iga refleksi põhjal arvutati vastav aatomtasandite vaheline kaugus, kasutades valemit 6. Kõigi kolme refleksi tulemused keskmistati, mis andis tasandite vahekauguse väärtuseks $d = 56.0$ (1.4) Å. See väärtus ühtib kirjandusest leitud väärtusega niiskustaseme $RH = 99.75\%$ juures [13]. Kuigi proov oli enne mõõtmisi pikalt veeauruga küllastunud keskkonnas, ei olnud proovi suhteline niiskus difraktsioonimõõtmisteks saavutanud veel maksimaalset väärtust 100%. Selle põhjuseks on proovikambrisse proovi paigutamise ajal sattunud kuiv õhk.

5.3.2 DOPC kile mosaiiksuse määramine (ω -mõõtmine)

Kile orienteerituse kontrollimiseks viidi läbi ω -mõõtmine. Difraktsioonirefleksi poollaiuse põhjal saame hinnata kile mosaiiksust. Mõõtmiste tulemused on kujutatud joonisel 15.



Joonis 15. DOPC proovilt difrageerunud röntgenkiirguse intensiivsuse sõltuvus proovi kallutuse nurgast ω .

Refleksi kuju lähendati pseudo-Voigt funktsiooniga, mis andis refleksi poollaiuseks $\text{FWHM}=0.018^\circ$. Sellest tulemusest võib järeldada, kile mosaiiksus jäi alla 0.02° , ehk kiles olevad DOPC kihid olid väga hästi orienteeritud aluse tasandisse.

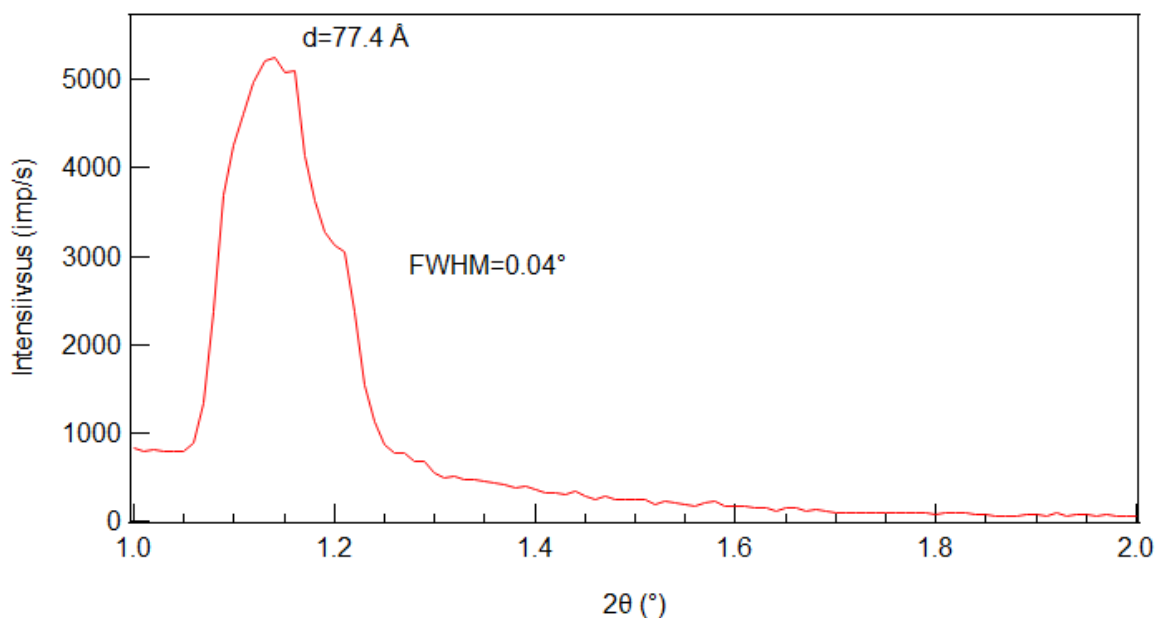
5.3.2 DOPC uurimine õhuniiskuse muutudes

Eesmärgiks oli kontrollida süsteemi võimekust kambri osade temperatuure reguleerides muuta proovi niiskust ja veenduda, et proovil on võimalik saavutada suhteline niiskus $\text{RH}=100\%$.

Enne katseseeria algust hoiti proovi 15 tundi kambris toatemperatuuril (21°C) ilma kambri ja proovi aluse temperatuuri reguleerimata. Mõõtmiste alguses oli kambris oleva niiskusanduri lugem $\text{RH}=100\%$. See lubas eeldada, et DOPC kile oli täielikult hüdraatunud, mis peaks kajastuma aatomtasandite vahekauguses $d > 62 \text{ \AA}$.

Et kindlalt tagada veemolekulide küllastus DOPC kiles kaksikkihtide vahel tasakaalustati kambris 30 minuti jooksul temperatuurid $T_{\text{kest}}=30.1^\circ\text{C}$ ja $T_{\text{proov}}=30.0^\circ\text{C}$.

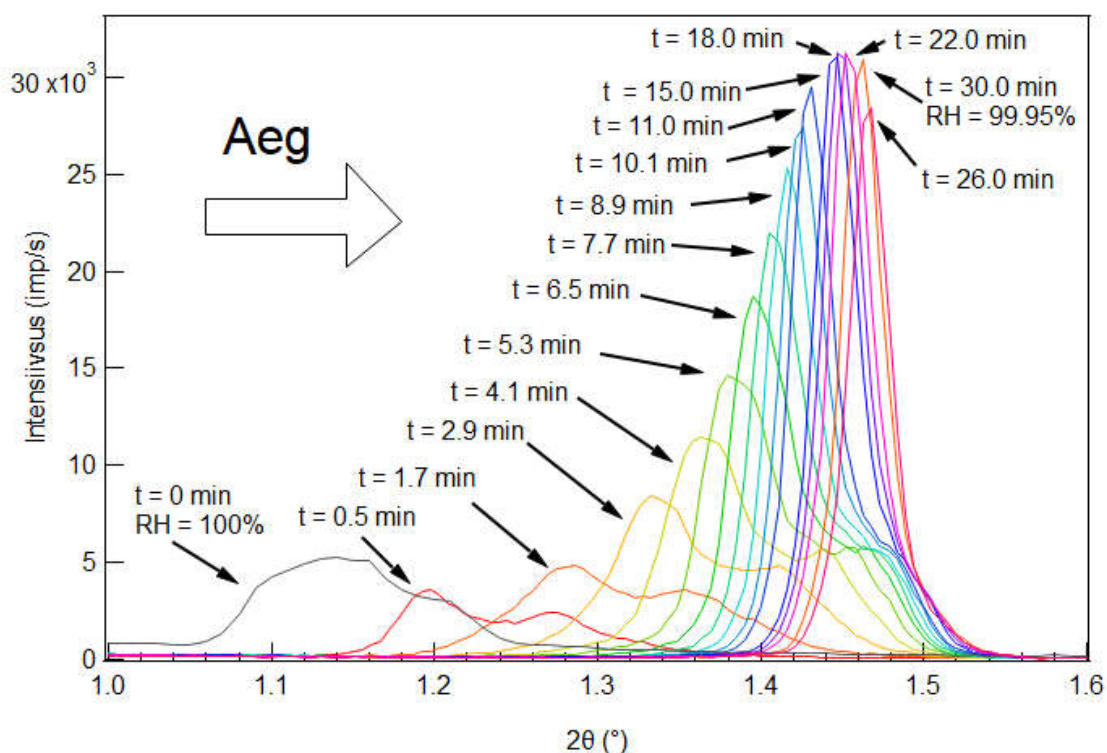
Temperatuuride vahe $+0.1^{\circ}\text{C}$ kambri kesta ja proovi pinna vahel peaks eeldatavalt veel suurendama RH väärtust proovi pinnal 0.3% võrra [13]. Joonisel 16 on esitatud kile esimest järku difraktsioonimaksimumi ω - 2θ -mõõtmise peale temperatuuride tasakaalu saavutamist. Asümmeetrilise ja ebakorrapärase kujuga refleksi raskuskeskme põhjal määratud aatomtasandite vahekaugus $d=76 \text{ \AA}$ vastab kindlasti niiskuse $\text{RH}>99.9\%$ tasemele kiles. Refleksi kuju ja intensiivsuse moonutust saab osaliselt seletada kondenseeruva vee neelava mõjuga. Kui DOPC esimese refleksi asub nurga $2\theta < 1.6^{\circ}$ juures, siis võib suhtelise õhuniiskuse väärtus kile pinnal ületada 99% RH [13]. Sellest võib järeldada, et mõnes punktis võis proovi pinnale kondenseeruda veeaur, mis tugevalt neelab röntgenkiirgust ja moonutas seetõttu difraktsioonimaksimumi intensiivsust. Reflekside moonutumist ja lõhenemist on seletatud ka üleküllastunud hüdraatumisest tingitud nn. voltide tekkega kiles [28].



Joonis 16. DOPC esimest järku difraktsioonimaksimumi ω - 2θ -mõõtmise temperatuuridel

$$T_{\text{kest}}=30.1^{\circ}\text{C ja } T_{\text{proov}}=30.0^{\circ}\text{C.}$$

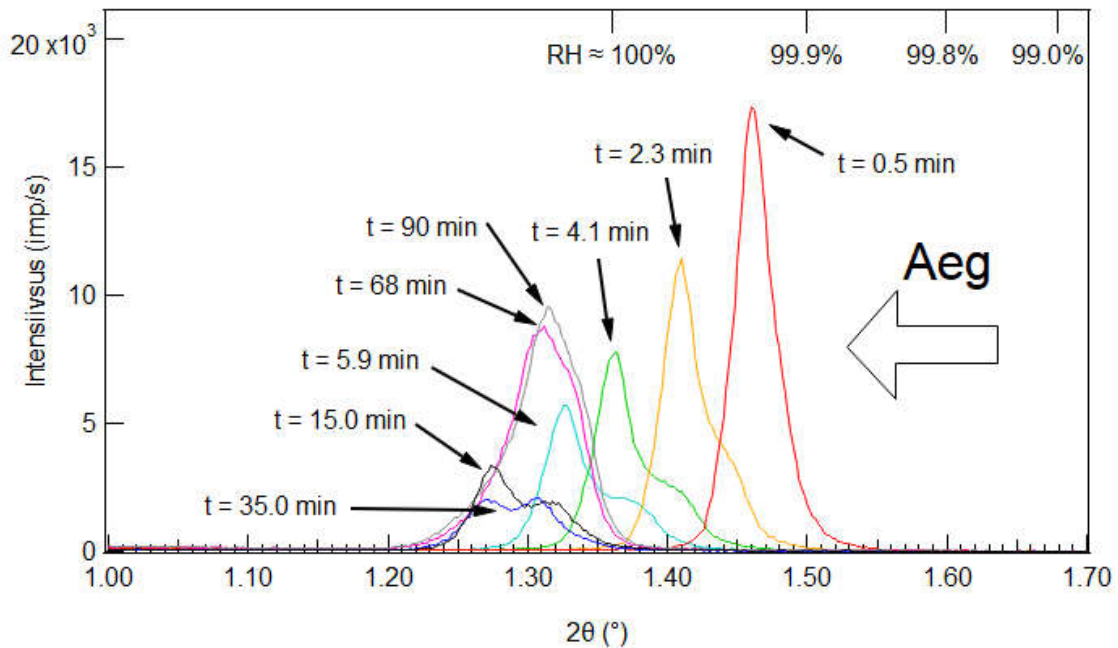
Seejärel seati proovi alus hoidma temperatuuri $T_{\text{proov}}=30.5^{\circ}\text{C}$ ja proovile tehti 35 minuti jooksul, alates sättepunktidesse viimise käivitamisest 46 järjestikust ω - 2θ -mõõtmist. Joonisel 17 on kujutatud valik selle mõõtmisseeria difraktsioonirefleksidest.



Joonis 17. Kahaneva õhuniiskuse keskkonnas oleva DOPC difraktogrammide registreerimine 30 min jooksul. Mõõtmise käigus oli kambri kesta temperatuur fikseeritud $T_{\text{kest}}=30.1^{\circ}\text{C}$ ja proovi aluse temperatuur tõsteti mõõtmiste alguses (mõne sekundi jooksul) väärtuselt $T_{\text{proov}}=30.0^{\circ}\text{C}$ väärtuseni $T_{\text{proov}}=30.5^{\circ}\text{C}$.

Nagu jooniselt näha, nihkub refleks suuremate nurkade suunas ehk DOPC kaksikkihtide vahekaugus väheneb, mis vastab RH väärtuse vähenemisele kile piirkonnas. Seeria alguses (5-7 min jooksul) on muutus kiire, seejärel aeglustub ning saavutab küllastuse ligikaudu 30 min pärast.

Järgnevalt kontrolliti hüdratsiooni protsessi pööratavust. Suurendades RH väärtust proovi pinnal (tõstes kambri kesta temperatuuri 0.5°C võrra ja jättes proovi aluse temperatuuri konstantseks), oli difraktogrammidele näha, et refleksi oluline nihkumine väiksema nurga suunas toimub põhiliselt 15 min jooksul (joonis 18).



Joonis 18. Kasvava õhuniiskusega keskkonnas oleva DOPC difraktogrammide 13 minuti jooksul. Mõõtmise käigus oli proovi aluse temperatuur fikseeritud $T_{\text{proov}}=30.5^{\circ}\text{C}$ ja kesta temperatuur kasvas väärtuselt $T_{\text{kest}}=30.1^{\circ}\text{C}$ väärtuseni $T_{\text{kest}}=30.5^{\circ}\text{C}$ kahe minuti jooksul. Halli joonega on kujutatud refleksi, mis on mõõdetud seeria lõpus peale aatomtasandite kaldenurga α justeerimist (vt. punkt 3.1)

Lisaks refleksi nihkumisele on jooniselt selgelt näha, et niiskuse taseme kiirel muutumisel proovi piirkonnas lõheneb difraktsioonimaksimum kaheks. Lõhenemine on seletatav kahe erineva domeeni, mille kaksikkihtide vahel olevate H_2O molekulide kontsentratsioon on erinev, moodustumisega kiles. Lisaks võib lõhenemist suurendada ka nurga α (punkt 3.1 joonis 3) muutumine RH muutmise käigus, mis rikub ära nurkade ω ja 2θ omavahelise 1:2 suhte. Nende mõõtmiste korral ei täpsustatud nurka α peale igat mõõtmist seerias vaid ainult iga mõõtmiseseeria alguses ja lõpus. Selle väite kinnituseks on joonisel 18 esitatud kaks refleksi (kujutatud violetse ja halli värviga), mis on mõõdetud selle katseseeria lõpus peale nurga α täpsustamist justeerimisega. Mõõlemad refleksid on küll asümmeetrilised aga mitte enam lõhenenud. Reflekside tippude põhjal määratud aatomtasandite vahekaugus $d=67.3 \text{ \AA}$, mis vastab RH väärtusele $>99.8\%$. RH väärtuse täpsem määramine alates $d>64 \text{ \AA}$ ei ole DOPC kile kasutades võimalik, sest selles piirkonnas puuduvad eksperimentaalsed andmed sõltuvuse $d=f(\text{RH})$ jaoks [13].

Järeldused

Termoregulatsiooni mõõtmistest selgus, et isevalmistatud kontrollsüsteemiga on võimalik hoida proovi temperatuuri täpsusega 0.1 °C. Kasutades moodulit TEC-1091 on proovi alusel võimalik temperatuuri hoida kümme korda täpsemini. Toatemperatuuri tingimustes võib kambri kesta maksimaalseks reguleeritavaks temperatuuriks lugeda 40 °C. Proovi alust on aga võimalik reguleerida vahemikus 10 °C kuni 60 °C. Võrreldes kambri kesta külge kinnitatud kahe anduri temperatuure, sai järeldada, et kambri kesta osade vahel puudub piisav termiline kontakt, et kasutada ainult temperatuurinäite RH kalibreerimiseks. Sellest hoolimata on võimalik mõõtmiste alg- ja lõpptemperatuure võrreldes teha järeldusi proovi niiskuse muutumise suunast.

XRD mõõtmistest selgus, et varieerides kambri osade temperatuure, on võimalik proovi vahetus läheduses viia õhuniiskus tasemeni RH=100%. Temperatuure muutes hakkab proovi niiskus muutuma kiiresti, kuid lõplikuks küllastumiseks kulub DOPC näitel aega suurusjärgus pool tundi.

Tulemustest võib ka järeldada, et niisutades proovi temperatuurigradiendi tekitamisel tasemeni RH=100%, on suur võimalus niiskusel proovi pinnale kondenseeruda. Kilel DOPC väljendub see kiles kahe erineva domeeni tekkimisega.

Tulevikus kambri võimekuse parandamiseks võib kambri kesta soojust reguleerivat ahelat teha võimsamaks, kasutades selleks eraldiseisvat ja võimsamat toiteplokki. Selleks, et terve kambri kesta oleks ühtlasel temperatuuril tuleks luua kambri kesta kahe osa vahele praegusest parem termiline kontakt ja reguleerida nii aluse kui katte temperatuure eraldi.

Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli ehitada XRD mõõtmisteks sobiv niiskuskamber ja seda standardainega testida.

Töö käigus uuriti erinevaid meetodeid kambris kindla niiskustaseme saavutamiseks ja võrreldi neid. Tuginedes konstruktsiooni lihtsusele ja võimekusele saavutada suhtelist õhuniiskust väärtusega $RH=100\%$, otsustati kasutada temperatuurigradiendi tekitamisele põhinevat niiskuse reguleerimise meetodit. Järgmise etapina koostati kambri mudel, mille järgi kamber valmis ehitati. Kambri aknad modelleeriti vastavuses töö eesmärkides esitatud nõudele, et kamber ei takistaks difraktogrammi registreerimist vahemikus $\theta = 0.5 \dots 80^\circ$.

Seejärel valiti välja elektroonika, millega oleks võimalik kambri kesta ja proovi aluse temperatuuri eraldi reguleerida. Samuti valiti elektroonika selliselt, et kõikide andurite näite ja seatud temperatuure oleks võimalik logida arvutisse. Valitud elektroonikakomponendid joodeti makettpaadile ja ühendati kambriga.

Järgmisena viidi läbi kambri kesta ja proovi aluse temperatuuri reguleerimise kontroll. Selle käigus uuriti temperatuuride saavutamise kiirust, stabiilsust ja saavutatavate temperatuuride vahemikku. Koostatud skeemiga oli võimalik proovi alust hoida stabiilselt temperatuuridel 10°C kuni 60°C , täpsusega 0.1°C , mis vastas seatud eesmärgile. Kambri kesta oli võimalik hoida sama täpsusega vahemikus 26°C kuni 40°C .

Suhtelise õhuniiskuse reguleerimise võimekust uuriti standardainega DOPC. DOPC difraktogrammidele selgus, et kamber suudab proovi vahetus läheduses saavutada ja hoida õhuniiskust väärtusega $RH=100\%$, mis oli üks seatud eesmärkidest.

Autori osa töös

Antud töö valmimisel osales autor järgmistes töö etappides:

- Osales kambri kujundamises.
- Viis läbi enamiku kambri ehitamiseks vajalikke töid.
- Kujundas ja koostas kambri juhtimiseks vajamineva elektroonikaskeemi.
- Kirjutas kambrit juhtiva mikrokontrolleri jaoks vajaliku programmi.
- Mõõtis kambri võimekust saavutada ja hoida kindlaid temperatuure.
- Osales DOPC valmistamises ja XRD mõõtmistes.
- Osales katseandmete analüüsis ja viis läbi tulemuste vormistamise.

Construction and testing of humidity chamber for XRD analysis

Andres Robam

Summary

Many organic substances have nanoscale structures with parameters dependant of humidity. These parameters can be measured using X-ray diffraction, for which a chamber with precise control of humidity is necessary.

The purpose of this work was to construct such a chamber and to characterise its effectiveness. Method of creating a temperature gradient between the sample and a water reservoir was chosen for regulation of relative humidity in the chamber.

A CAD model for the chamber was created which served as a guide for building the chamber itself. After the chamber was constructed, the electronics were chosen and assembled on a protoboard. To regulate the sample temperature a Peltier element was used, which allowed quick temperature change and provided the possibility of cooling the sample below the room temperature. The basement and cup of the chamber was heated by resistance wire. Both heating elements were controlled using a PID algorithm running on an Arduino Uno R3 microcontroller.

Tests conducted with the temperature regulation circuit showed that the effective temperature regulation range for the sample in the chamber was from 10 °C to 60 °C and that the temperature could be controlled with the accuracy of 0.1 °C.

A phospholipid DOPC was chosen for testing the chambers ability to create an environment of high relative humidity. DOPC has a property of forming bilayers, the repeat spacing of which is a function of humidity. XRD analysis was used to study the d spacing of DOPC bilayers. The measurements showed that the chamber enabled to reach a relative humidity level of RH=100% at the sample surface.

Tänuavaldused

Tänan oma juhendajaid, kes oskasid alati head nõu anda. Ühtlasi sooviks tänada kõiki teisi Tartu Ülikooli füüsika instituudi töötajaid, kes olid abiks kambri ja DOPC kile valmistamiseks vajalike ainete ja vahendite hankimisel ning kambri projekti ettevalmistamisel: Jaan Aarik, Jörg Pieper, Maksym Golub, Arvo Tõnisoo, Alma-Asta Kiisler, Tea Avarmaa, Aivar Tarre. Samuti tänud kõigile kiletehnoloogia labori töötajatele, kes töö valmimisele kaasa aitasid.

Kasutatud kirjandus

1. E. J. Mittemeijer, U. Welzel, Modern Diffraction Methods, *Modern Diffraction Methods* (Wiley, New Jersey, 2013).
2. Y. Maniwa, R. Fujiwara, H. Kira, H. Tou, H. Kataura, S. Suzuki, Y. Achiba, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, A. Fujiwara, H. Suematsu, „Thermal expansion of single-walled carbon nanotube (SWNT) bundles: X-ray diffraction studies,“ *Phys. Rev. B* 64, 241402 (2001).
3. N. Kučerka, Y. Liu, N. Chu, H. I. Petrache, S. Tristram-Nagle, J. F. Nagle, „Structure of Fully Hydrated Fluid Phase DMPC and DLPC Lipid Bilayers Using X-Ray Scattering from Oriented Multilamellar Arrays and from Unilamellar Vesicles,“ *Biophys J.* 88, 2626–2637 (2005).
4. S. Aeffner, T. Reusch, B. Weinhausen, T. Salditt, „Membrane fusion intermediates and the effect of cholesterol: An in-house X-ray scattering study,“ *The European physical journal E* 30, 205–214 (2009).
5. Cryo & Humidity Chamber: CHC plus+ <http://www.anton-paar.com/corpen/products/details/cryo-humidity-chamber-chc-plus/> (külastatud mai 2017)
6. A. J. C. Wilson, *Elements of X-ray Crystallography* (Addison-Wesley, Reading, 1970).
7. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction* (Addison-Wesley, Reading, 1956).
8. R. J. Read, „Protein Crystallography Course,“ http://www-structmed.cimr.cam.ac.uk/Course/Basic_diffraction/Diffraction
9. W. H. Bragg, W. L. Bragg, „The Reflection of X-rays by Crystals,“ *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 88, 428 – 438 (1913).
10. Röntgensturktuuranalüüs I LOFY.02.020, kursuse materjalid (Tartu, 2016)
11. W. Peng, H. Shao, X. Hu, Y. Zhang, „Role of humidity on the structures and properties of regenerated silk fibers,“ *Progress in Natural Science: Materials International* 25, 430 – 436 (2015).
12. K. Linnow, M. Steiger, „Determination of equilibrium humidities using temperature and humidity controlled X-ray diffraction (RH-XRD),“ *Analytica Chimica Acta* 583, 197 – 201 (2007).

13. Y. Ma, S. K. Ghosh, S. Bera, Z. Jiang, S. Tristram-Nagle, „Accurate calibration and control of relative humidity close to 100% by X-raying a DOPC multilayer,“ *Phys Chem Chem Phys* 17, 3570 – 3576 (2015).
14. L. Michels, L. Ribeiro, M. S. P. Mundim, M. H. Sousa, R. D. Jr., J. O. Fossum, G. Silva, K. C. Mundim, „EXAFS and XRD studies in synthetic Ni-fluorohectorite,“ *Applied Clay Science* 96, 60 – 66 (2014).
15. H. Jiang, M. Fall, “Yield stress and strength of saline cemented tailings in sub-zero environments: Portland cement paste backfill,“ *International Journal of Mineral Processing* 160, 68 – 75 (2017).
16. Thermoelectric Cooler Diagram
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Thermoelectric_Cooler_Diagram.svg
 (kūlastatud mai 2017)
17. G. A. Mannella, V. Carrubba, V. Brucato, „Peltier cells as temperature control elements: Experimental characterization and modeling,“ *Applied Thermal Engineering* 63, 234–245 (2014).
18. L. Greenspan, „Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions,“ *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 81A, 89–96 (1976).
19. G. Caracciolo, M. Petrucci, R. Caminiti, „A new experimental setup for the study of lipid hydration by energy dispersive X-ray diffraction,“ *Chemical Physics Letters* 414, 456–460 (2005).
20. K. Hristova, S. H. White, „Determination of the hydrocarbon core structure of fluid dioleoylphosphocholine (DOPC) bilayers by x-ray diffraction using specific bromination of the double-bonds: effect of hydration,“ *Biophysical Journal* 74, 2419–2433 (1998).
21. A. S. Ulrich, M. Sami, A. Watts, „Hydration of DOPC bilayers by differential scanning calorimetry,“ *Biochimica et Biophysica Acta* 1191, 225–230 (1994).
22. S. J. Attwood, Y. Choi, Z. Leonenko, „Preparation of DOPC and DPPC Supported Planar Lipid Bilayers for Atomic Force Microscopy and Atomic Force Spectroscopy,“ *International Journal of Molecular Sciences* 14, 3514–3539 (2013).
23. M. Seul, M. J. Sammon, „Preparation of surfactant multilayer films on solid substrates by deposition from organic solution,“ *Thin Solid Films* 185, 287–305 (1990).
24. C. Li, D. Constantin, T. Salditt, „Biomimetic membranes of lipid–peptide model systems prepared on solid support,“ *Journal of Physics: Condensed Matter* 16, 2439 (2004).

25. K. A. Smith, *Soil and Environmental Analysis* (CRC Press, Florida, 2000).
26. Arduino-PID-library <https://github.com/br3ttb/Arduino-PID-Library/> (kõlastatud aprill 2017)
27. T. C. Huang, H. Toraya, T. N. Blanton, Y. Wu, „X-ray powder diffraction analysis of silver behenate, a possible low-angle diffraction standard,“ *Journal of Applied Crystallography* 26, 180–184 (1993).
28. J. F. Nagle, S. Tristram-Nagle, „Structure of lipid bilayers;“ *Biochim Biophys Acta*. 1496, 159–195 (2000).

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Andres Robam,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose, „Niiske keskkonna proovikambri ehitus ja testimine XRD analüüsideks,“ mille juhendajad on Hugo Mändar ja Kaspar Roosalu,
 - 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **26.05.2017**