

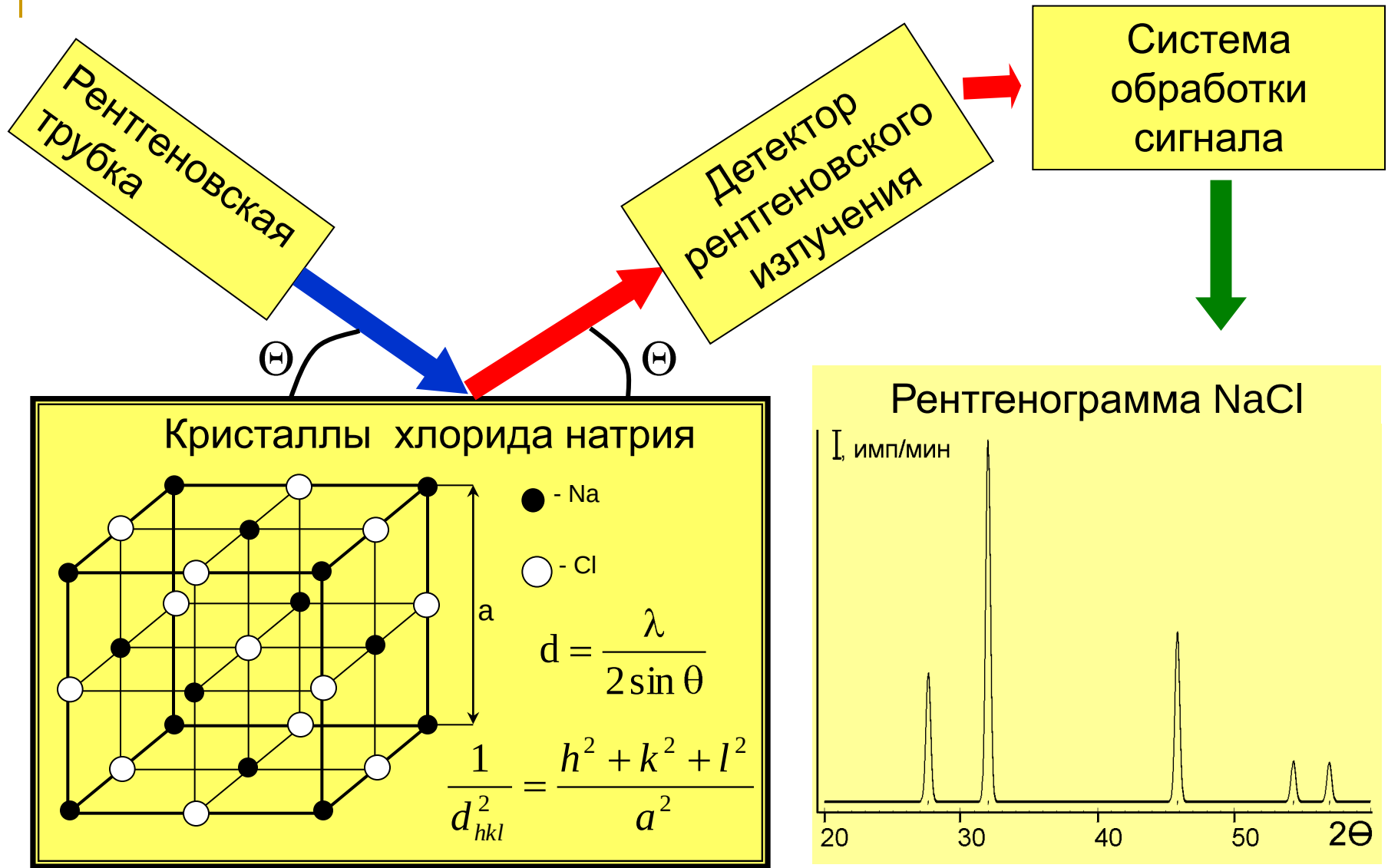
ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИИ

Лекции для студентов 3-го курса дневного отделения
химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского

Лекция 2. Рентгенография (Часть 1. Введение,
строение кристаллических тел, получение и
регистрация рентгеновского излучения)

Лектор: д.х.н., профессор кафедры химии твердого тела ХФ ННГУ
Сулейманов Евгений Владимирович

2.1. Постановка задачи



2.2. История основных открытий

1895 г. – Вильгельм Конрад Рентген открыл «X-лучи» - рентгеновское излучение (в 1901 г. присуждена Нобелевская премия по физике)

1910 г. – М. Лауэ в беседе с П. Эвальдом высказал предположение о возможности дифракции рентгеновских лучей на кристаллических структурах

1912 г. – П. Фридрих и В. Книпинг собрали установку и получили дифрактограмму от кристалла $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

1910 – 1914 г.г. – М. Лауэ, У.Г. Брэгг и У.Л. Брэгг разработали теорию дифракции рентгеновских лучей (в 1914 г. и 1915 г. присуждены Нобелевские премии по физике)

(в 1913 г. Г.В. Вульф независимо вывел формулу У.Л. Брэгга)

См. книгу Д.Ю. Пущаровского «Рентгенография минералов».

История основных открытий

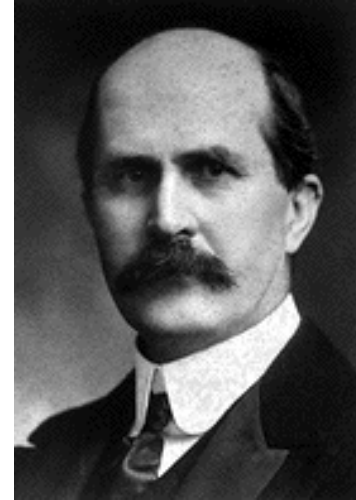


Вильгельм Конрад Рентген
(1845 – 1923)

История основных открытий



Макс фон Лауэ
(1879 – 1960)



Уильям Генри
Брегг
(1862 – 1942)



Георгий Викторович
Вульф
(1863-1925)



Уильям Лоуренс
Брегг
(1890 – 1971)

История основных открытий



Артур Шёнфлис
(1853 – 1928)



Ефграф Степанович Фёдоров
(1853–1919)

История основных открытий



Шарль Моген (1878–1958)



Карл Герман (1898–1961)

2.3. Основные понятия

Рентгенография – метод исследования кристаллических веществ, основанный на дифракции рентгеновских лучей на их кристаллической структуре

Объекты исследования – монокристаллы, поликристаллы, кристаллические порошки

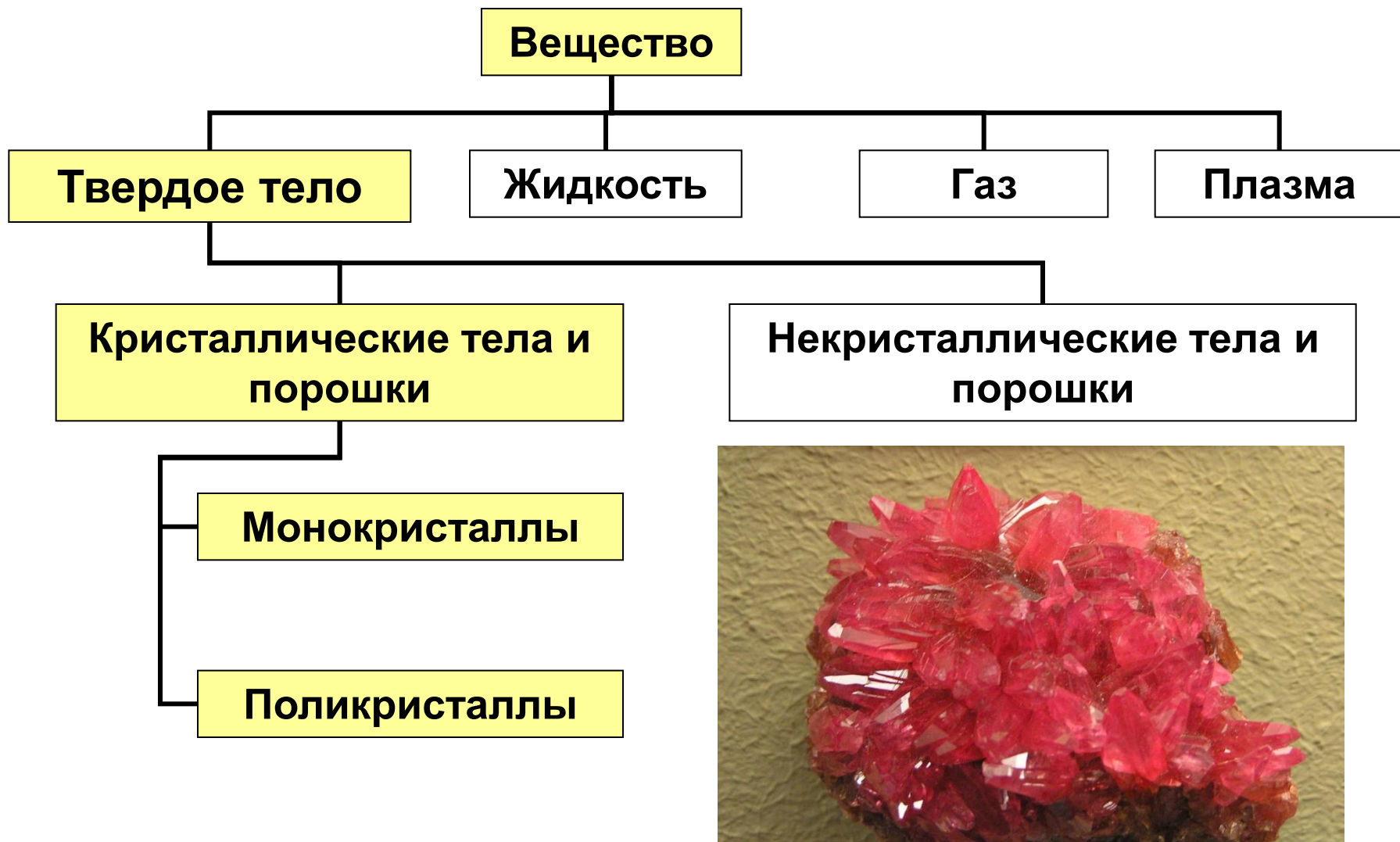
Инструмент исследования – системы генерации и регистрации рентгеновского излучения в совокупности с гониометрическим устройством (позволяет определенным образом располагать друг относительно друга рентгеновскую трубку, детектор и кристаллы)

2.4. Элементы рентгеновской кристаллографии

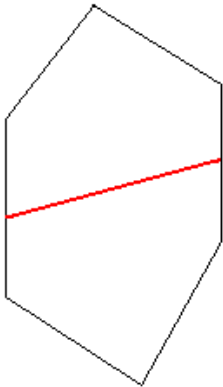
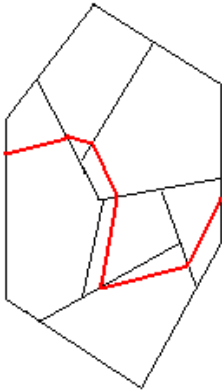
Литература:

1. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высшая школа. 1984. 376 с.
2. Чупрунов Е.В., Хохлов А.Ф., Фаддеев М.А. Основы кристаллографии. М.: Физматлит. 2006. 500 с.
3. Современная кристаллография. В 4-х томах. Под ред. Б.К. Вайнштейна. М.: Наука. 1979 - 1981.
4. Международные таблицы по рентгеновской кристаллографии.
5. <http://www.chem.msu.ru/rus/cryst/cryscheme/welcome-cryscheme.html>

Классификация веществ по микроструктуре



Особенности строения твердых тел

Твёрдые тела		
Монокристаллы	Поликристаллы	Аморфные тела
		
Ориентированный дальний порядок 	Неориентированный дальний порядок	Ближний порядок (дальний порядок отсутствует)

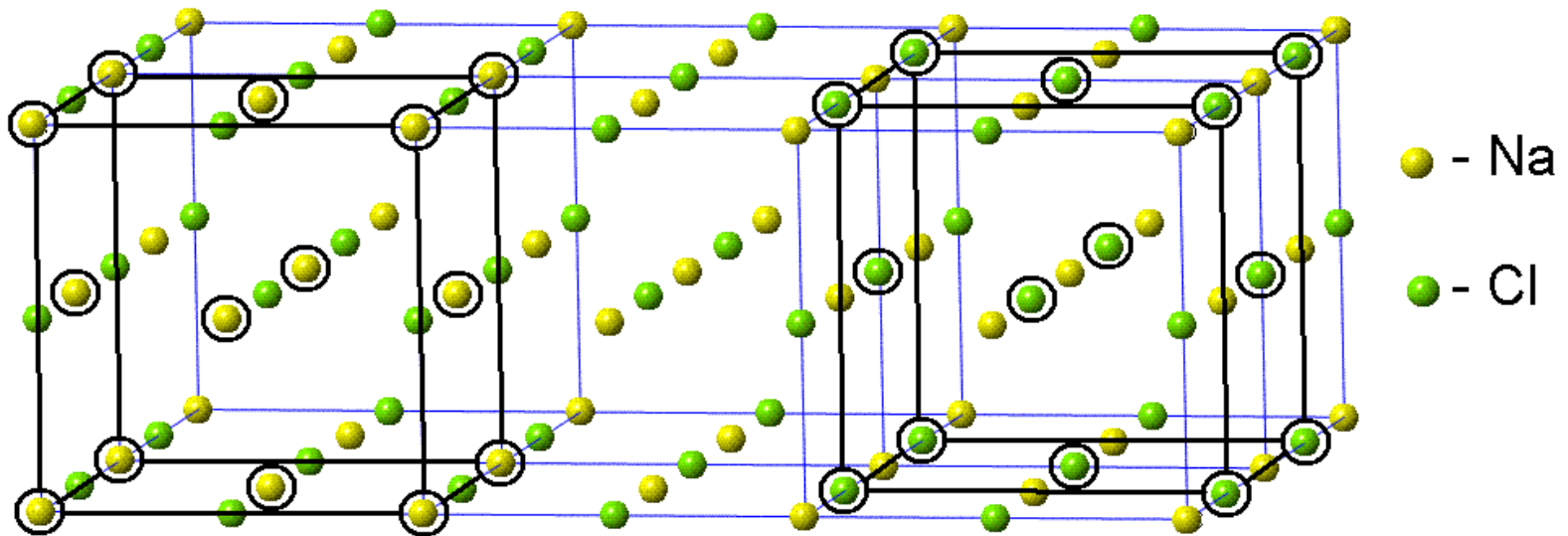
Кристаллическая структура, кристаллическая решетка,

Кристаллическая структура – совокупность атомов, определённым образом связанных друг с другом

Кристаллическая решетка – совокупность эквивалентных точек кристаллического пространства (узлов решетки)

Узловой ряд – совокупность узлов решётки, расположенных вдоль одной прямой линии

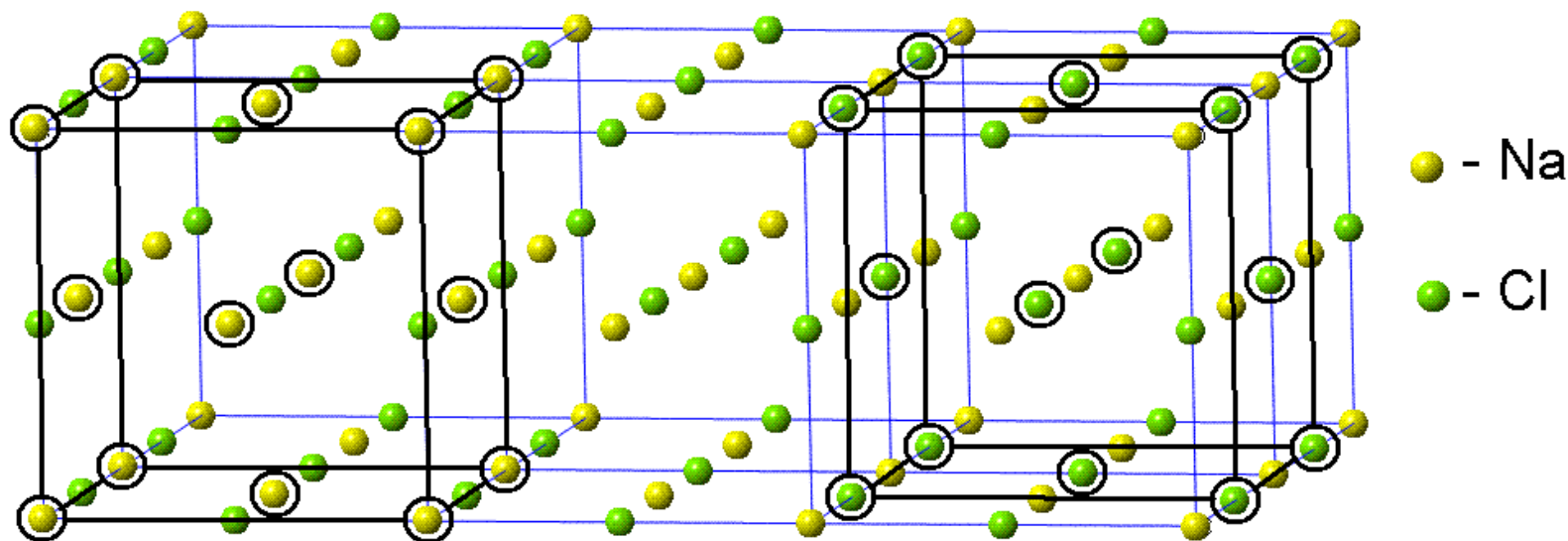
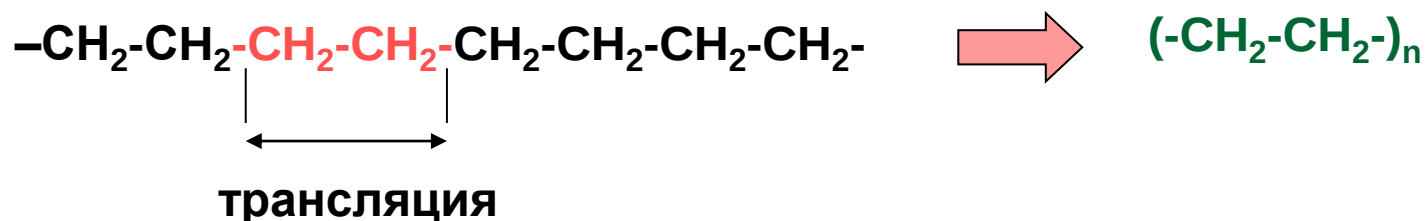
Узловая плоскость – совокупность узлов решётки, лежащих в одной плоскости



Трансляция

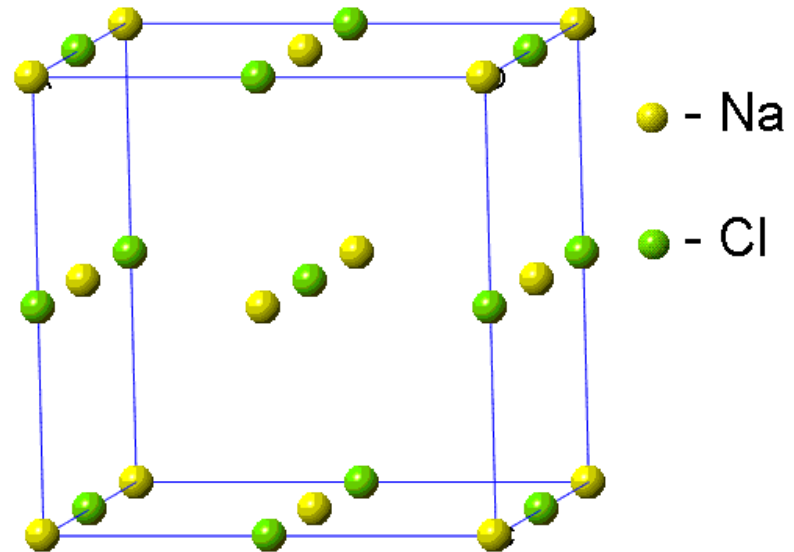
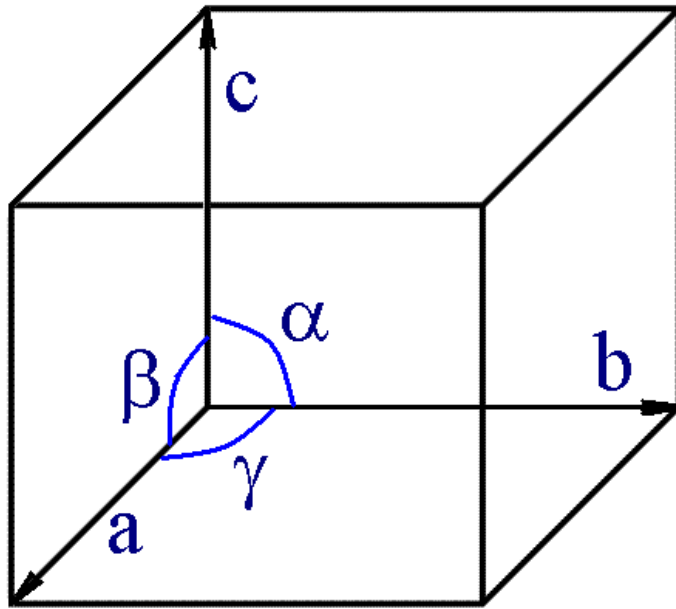
Трансляция – отрезок, соединяющий две одинаковые точки в кристаллической решетке (два узла решетки)

Элементарная трансляция – отрезок между двумя ближайшими узлами решетки



Элементарная ячейка

Элементарная ячейка - параллелепипед, построенный на трёх элементарных некопланарных трансляциях



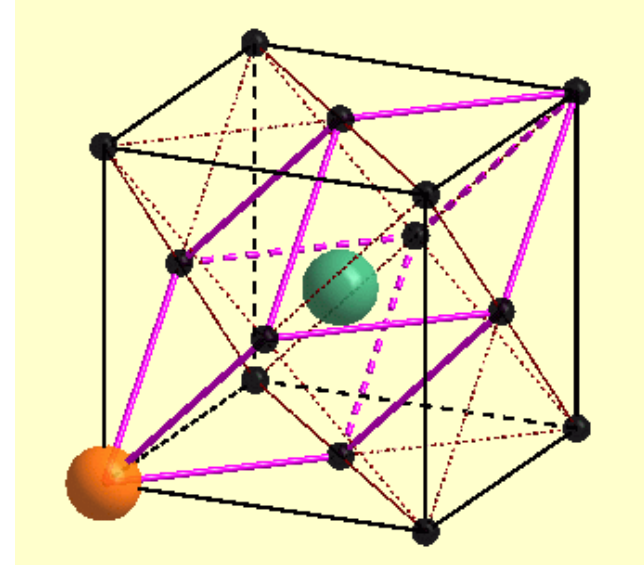
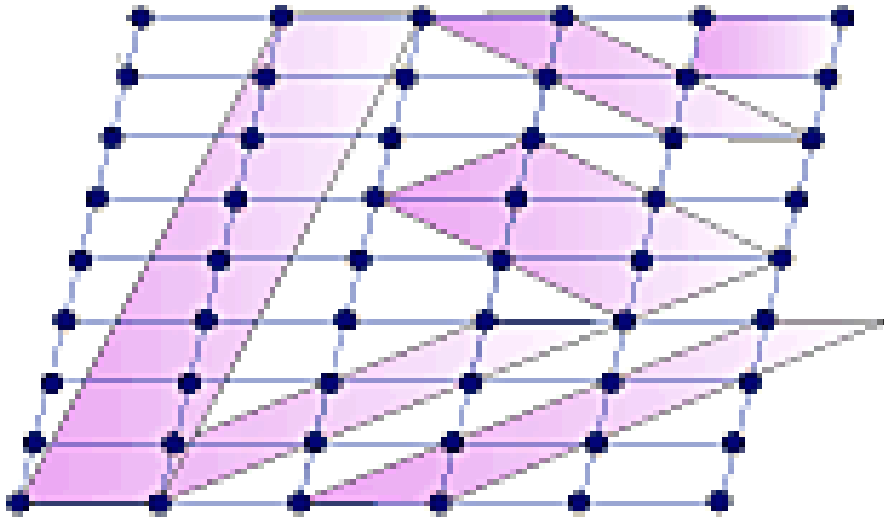
Параметры элементарной ячейки:

Линейные параметры (периоды) – a , b , c (ед. изм. – ангстрем 10^{-10} м)

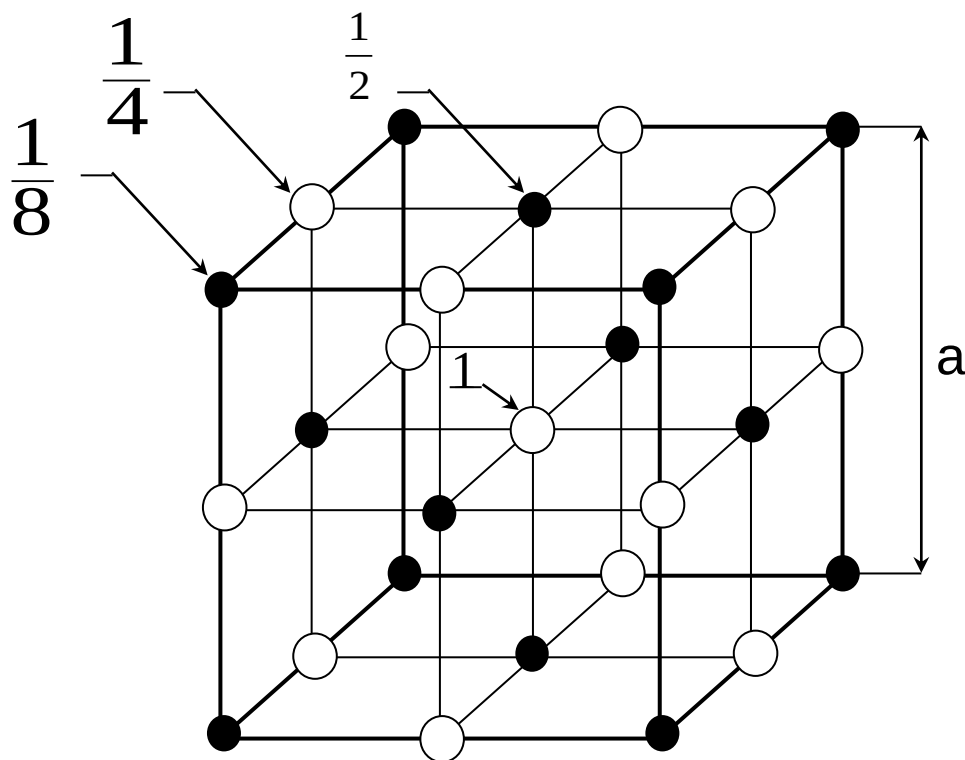
Угловые параметры – α , β , γ (ед. изм. – градус)

Правила выбора элементарной ячейки

- Ячейка должна полностью отражать симметрию кристаллической структуры (решетки)
 - Число прямых углов между базисными трансляциями ячейки должно быть максимально возможным
 - Объем ячейки должен быть минимально возможным
 - Желательно наличие центра инверсии
- (каждое последующее правило менее приоритетно, чем предыдущее)



Число формульных единиц (Z)



● - Na ○ - Cl

Для атомов натрия

$$Z = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$$

Для атомов хлора

$$Z = 12 \cdot \frac{1}{4} + 1 \cdot 1 = 4$$

$$Z(\text{NaCl}) = 4$$

$$Z = \frac{\rho \cdot V}{M \cdot 1.66}$$

Элементарная ячейка
структуры NaCl (над стрелками
указана доля позиций)

ρ - плотность в-ва (г/см^3)

V - объем эл. ячейки ($\text{\AA}^3$)

M - молярная масса в-ва (г/моль)

Сингония, тип решётки Бравэ

Сингония	Тип решётки Бравэ	Параметры элементарной ячейки
Триклинная	P	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Моноклинная	P, C(A)	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$ ($a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$)
Ромбическая	P, A(B,C), I, F	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тригональная	P (R)	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ ($a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$)
Тетрагональная	P, I	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагональная	P	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Кубическая	P, I, F	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Пространственная группа симметрии

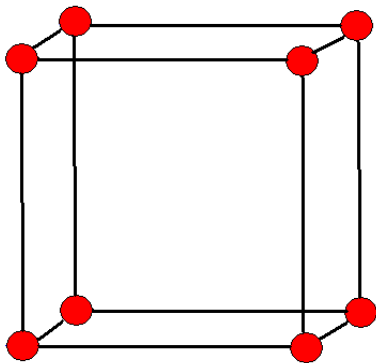
Пространственная группа симметрии – совокупность всех операций симметрии кристаллического пространства

Международные символы пространственных групп (символы Германа-Могена)

Пример: **Fm3m** (пространственная группа кристаллов NaCl)

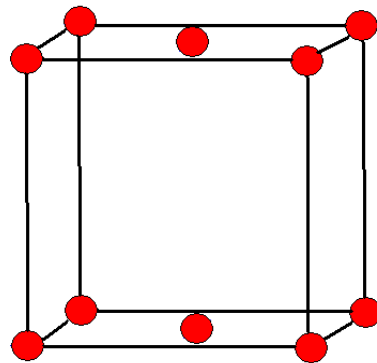
F – тип решётки Бравэ (гранецентрированная элементарная ячейка)

m, 3, m – генераторы группы (базовый набор её операций симметрии)



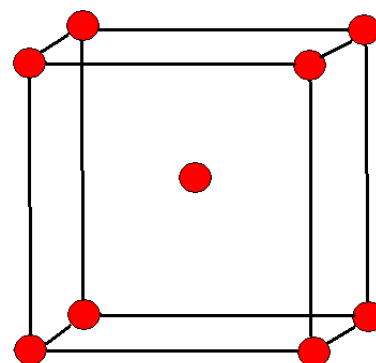
P

Примитивная



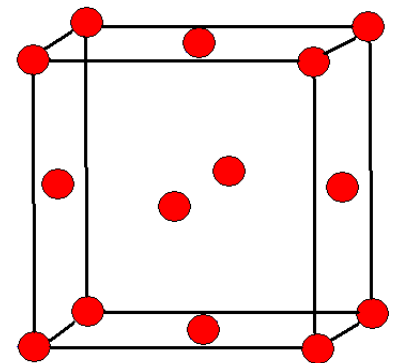
C

Базоцентрированная



I

Объёмцентрированная

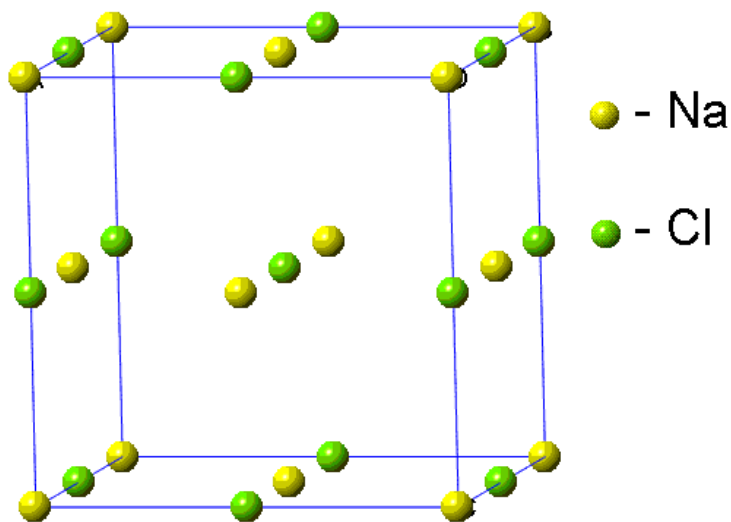


F

Гранецентрированная

Координаты атомов в элементарной ячейке, эквивалентные позиции

Координаты атомов в элементарной ячейке указываются в долях её рёбер



Атом	Координаты
Na	0 0 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0
	1 0 0 ...
	0 1 0
	1 1 0
Cl	$\frac{1}{2}$ 0 0
	0 $\frac{1}{2}$ 0
	...

Достаточно указать координаты базисных атомов (в таблице выделены жирным шрифтом)

Таблицы по рентгеновской кристаллографии

International Tables for X-ray Crystallography Volume A

краткий международный
СИМВОЛ **Pnma**

символ группы по
Шёнфлису: **D_{2h}^{16}**

ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ
ПОЗИЦИИ

Pnma

No. 62

D_{2h}^{16}

$P 2_1/n 2_1/m 2_1/a$

**mmm
класс**

Orthorhombic
СИНГОНΙΑ
Patterson symmetry **Pmmm**

график группы

ПОЛНЫЙ
СИМВОЛ
 $P 2_1/n 2_1/m 2_1/a$

погасания
рефлексов

Origin at $\bar{1}$ on $12, 1$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations

- | | | | |
|-------------------------|--|---------------------------------------|--|
| (1) 1 | (2) $2(0, 0, \frac{1}{2})$ $\frac{1}{2}, 0, z$ | (3) $2(0, \frac{1}{2}, 0)$ $0, y, 0$ | (4) $2(\frac{1}{2}, 0, 0)$ $x, \frac{1}{2}, z$ |
| (5) $\bar{1}$ $0, 0, 0$ | (6) a $x, y, \frac{1}{2}$ | (7) m $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$ | (8) $n(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ $\frac{1}{2}, y, z$ |

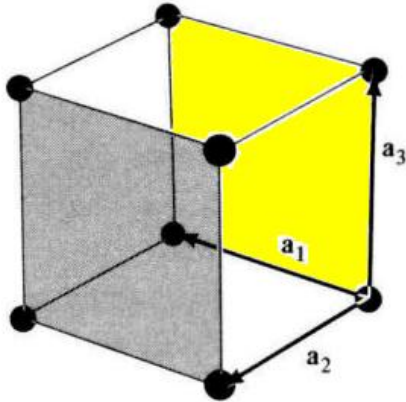
Reflection conditions

General:

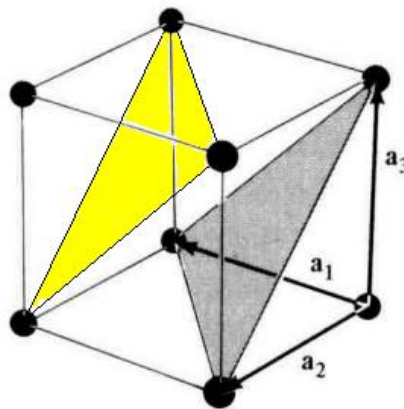
- $0kl : k + l = 2n$
 $hk0 : h = 2n$
 $h00 : h = 2n$
 $0k0 : k = 2n$
 $00l : l = 2n$

Системы плоскостей, индексы Миллера (hkl)

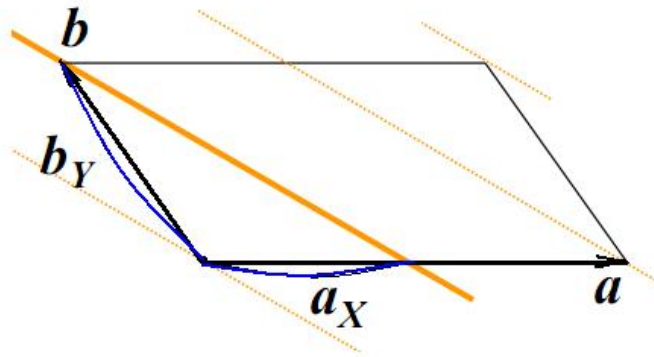
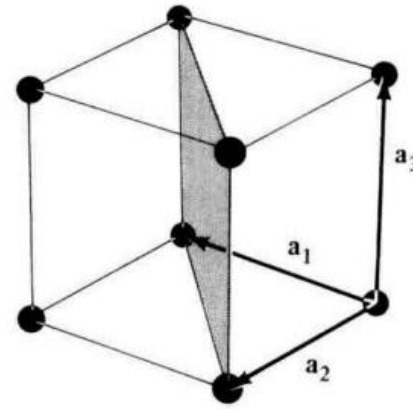
плоскость (010)



плоскость (111)



плоскость (110)



$$h = a / a_X = 2$$

$$k = b / b_Y = 1$$

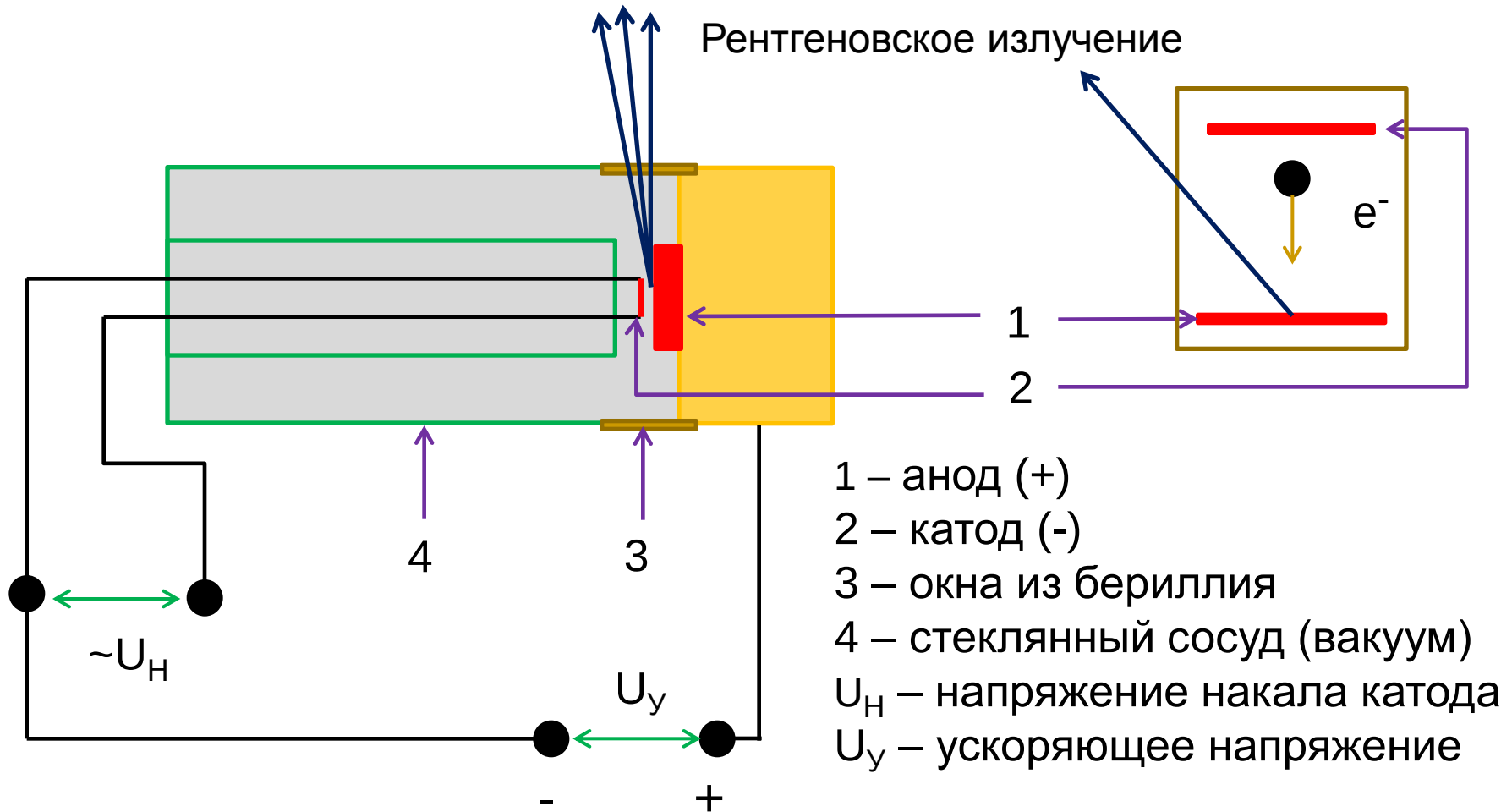
Индексы (hkl) показывают на сколько частей делит данное семейство плоскостей ребра элементарной ячейки (a/h , b/k , c/l)

Основные характеристики структуры кристаллического вещества

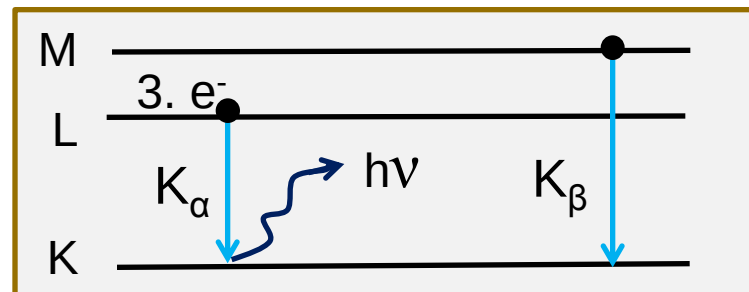
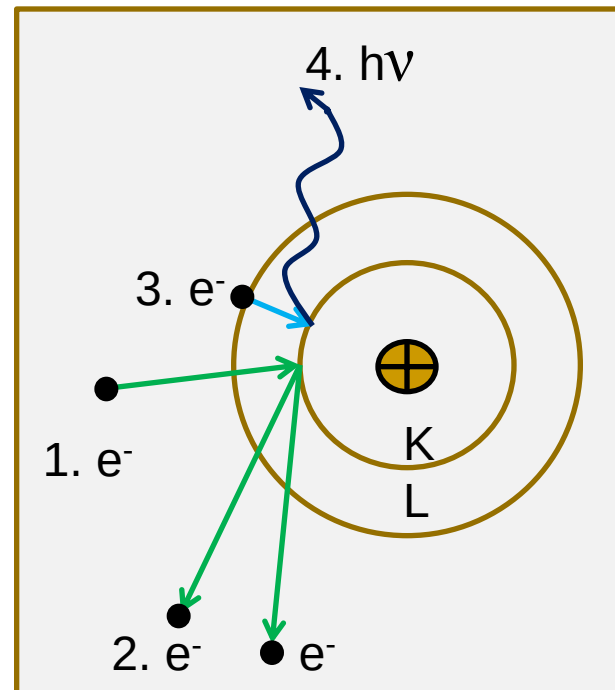
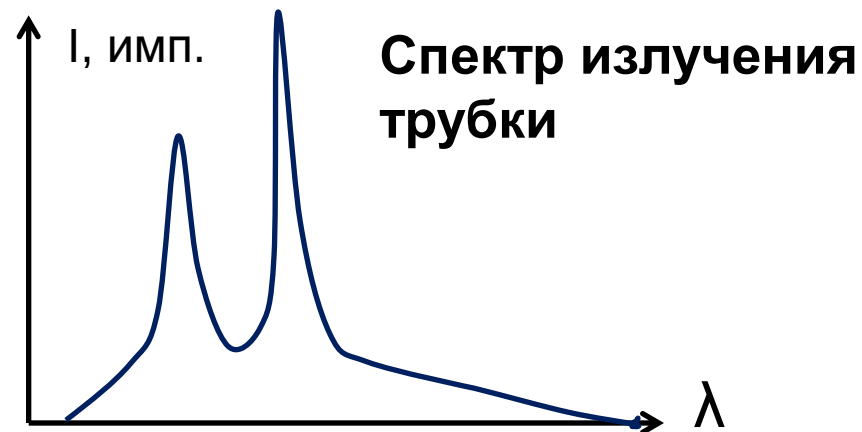
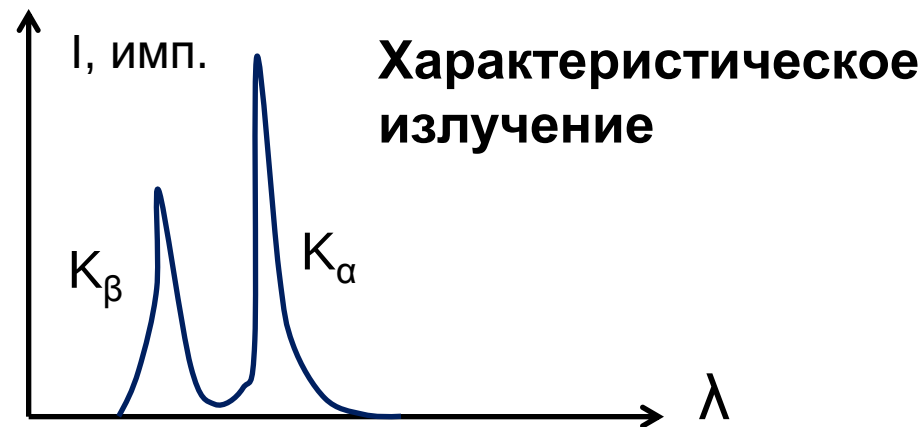
1. Химическая формула
2. Пространственная группа
3. Сингония
4. Параметры элементарной ячейки
5. Число формульных единиц
6. Координаты базисных атомов в элементарной ячейке
7. *Длины химических связей*
8. *Кристаллохимическое описание структуры*

2.5. Получение рентгеновского излучения

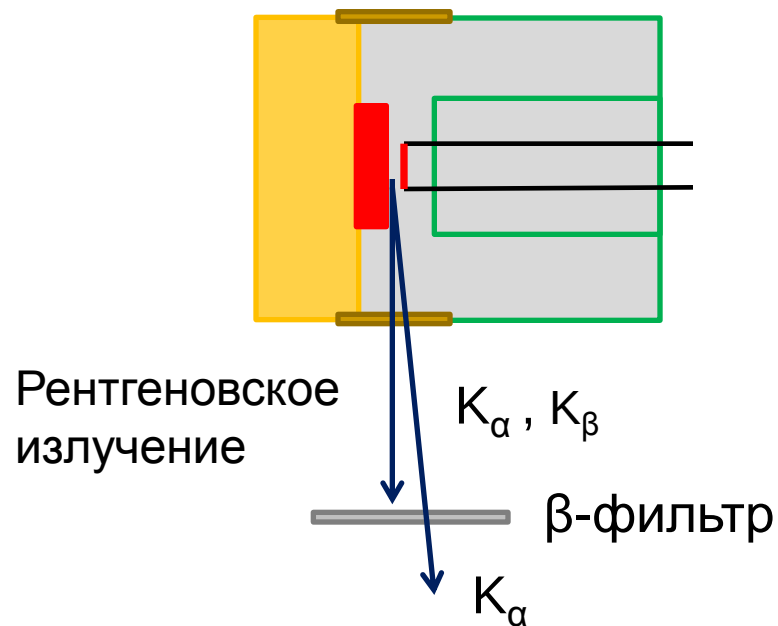
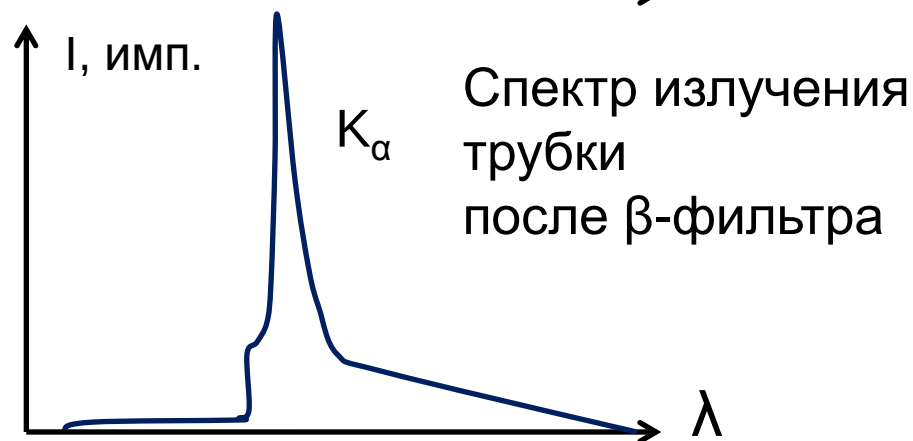
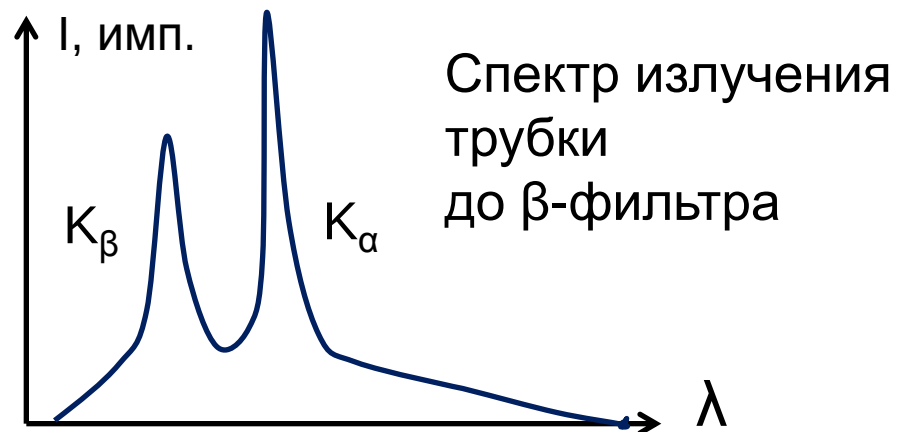
Устройство и электрическая цепь рентгеновской трубки



Спектр излучения рентгеновской трубки

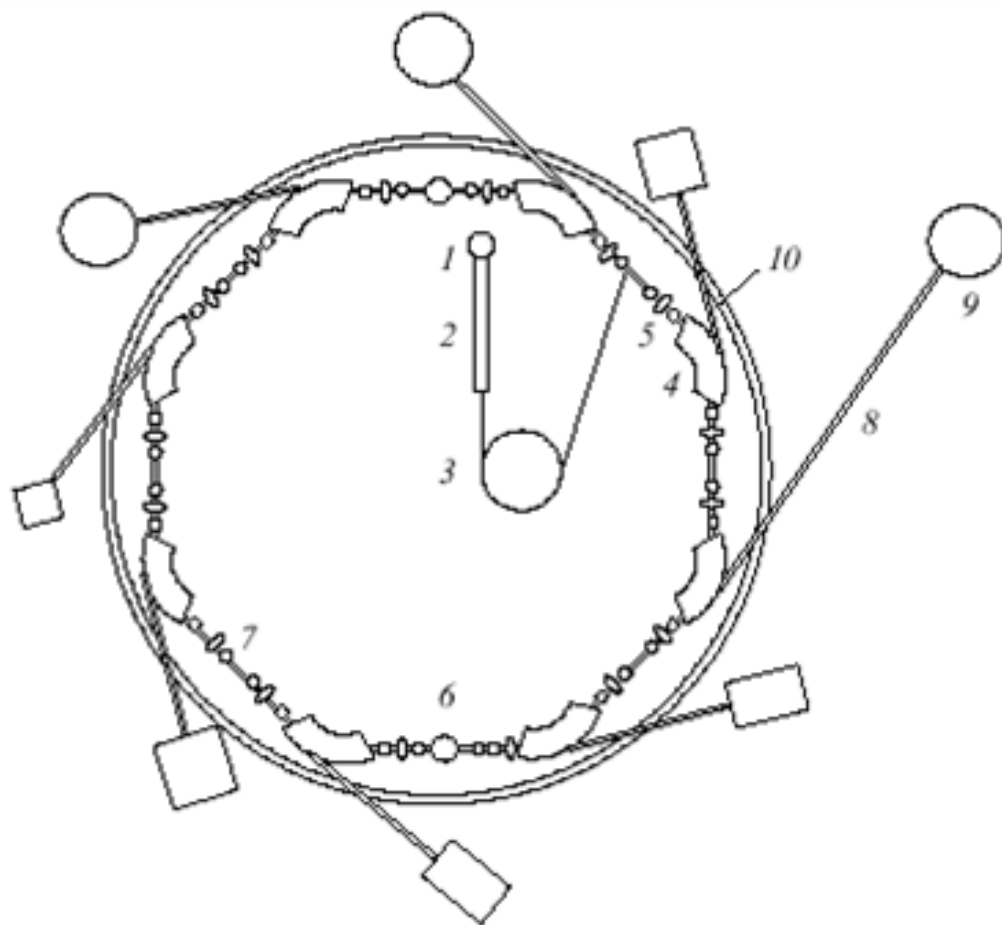


Получение монохроматического рентгеновского излучения



Элемент анода	Элемент фильтра	$\lambda(K_\alpha)$, Å
Fe	Mn	1.9393
Co	Fe	1.7908
Cu	Ni	1.5418
Mo	Nb	0.7107

Получение рентгеновского излучения с помощью синхротрона



Обозначения:

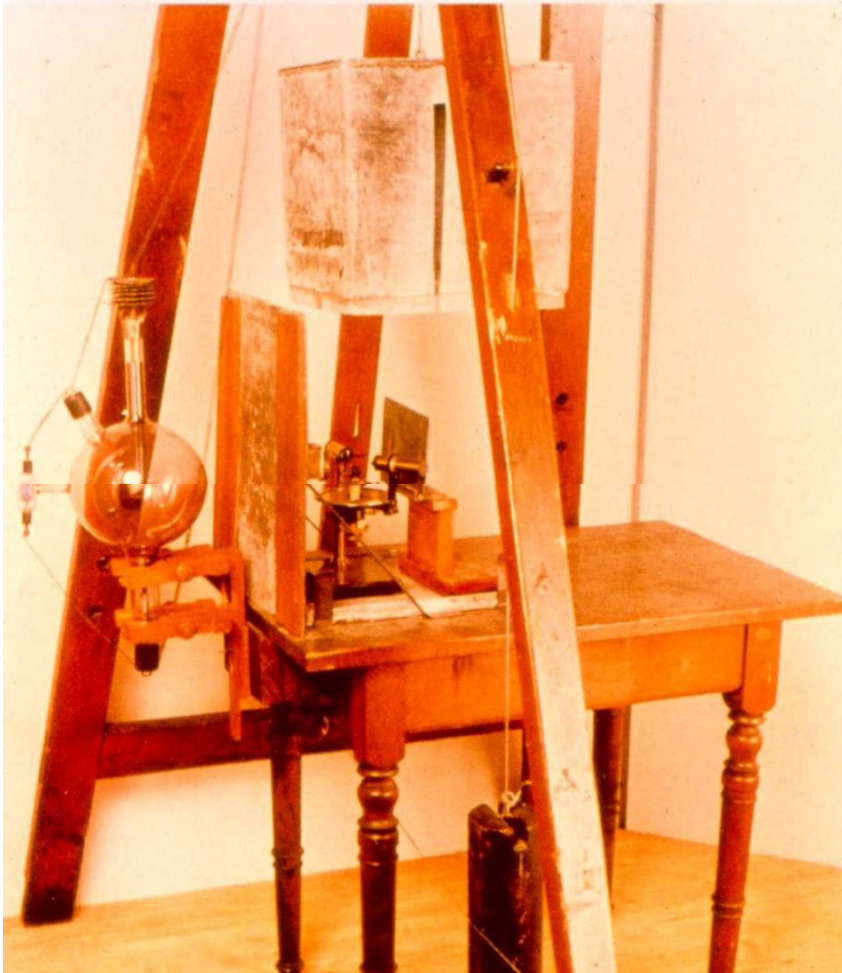
- 1, 2 - линейный ускоритель электронов
- 3 – предускоритель
- 4–7 – накопительное кольцо
- 4 – поворотный магнит
- 8 – канал синхротронного излучения
- 9 – экспериментальная станция
- 10 – стена биозащиты

2.6. Регистрация рентгеновского излучения

Способы регистрации рентгеновского излучения

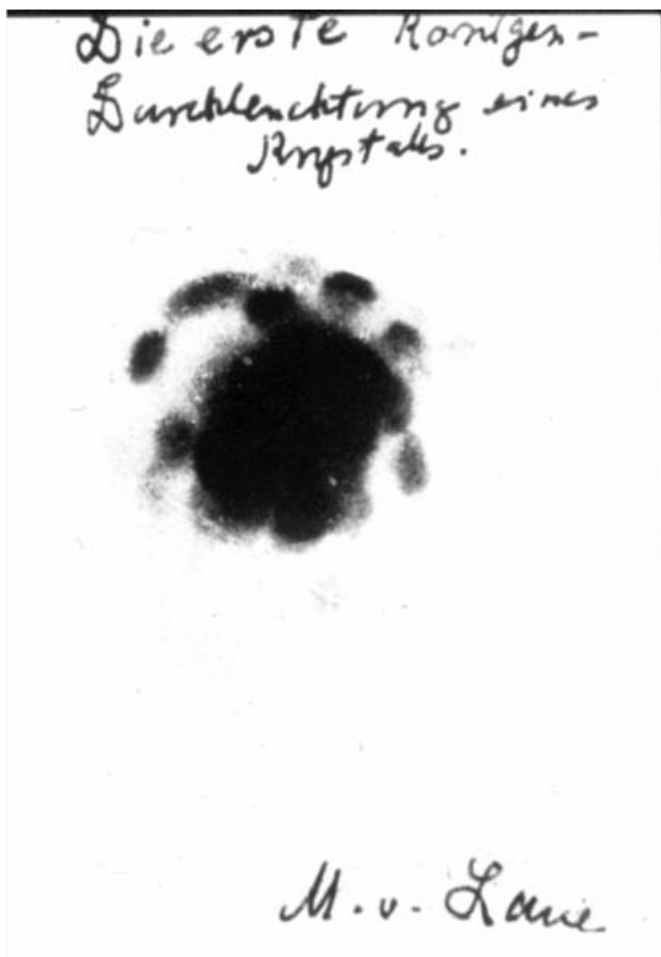
1. Рентгеновская фотоплёнка
2. Газоразрядная трубка (счетчик Гейгера-Мюллера)
3. Пропорциональный счетчик
4. Сцинтилляционный счетчик
5. Полупроводниковый датчик

2.7. Путь длиною в один век

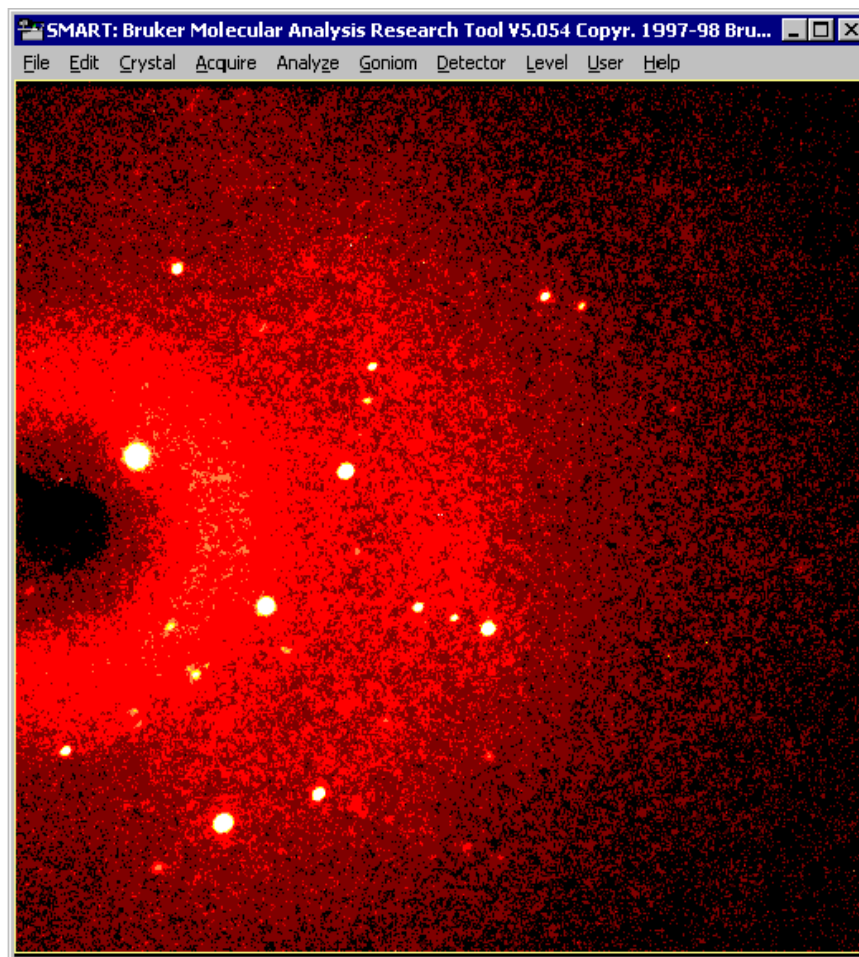


Первая рентгеновская установка для РСтА (слева) и современный рентгеновский монокристалльный дифрактометр системы «Oxford diffraction» (справа)

Путь длиною в один век



Первая Лауэ-грамма
кристаллов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Фрэймы с 2D-детектора
современного дифрактометра