

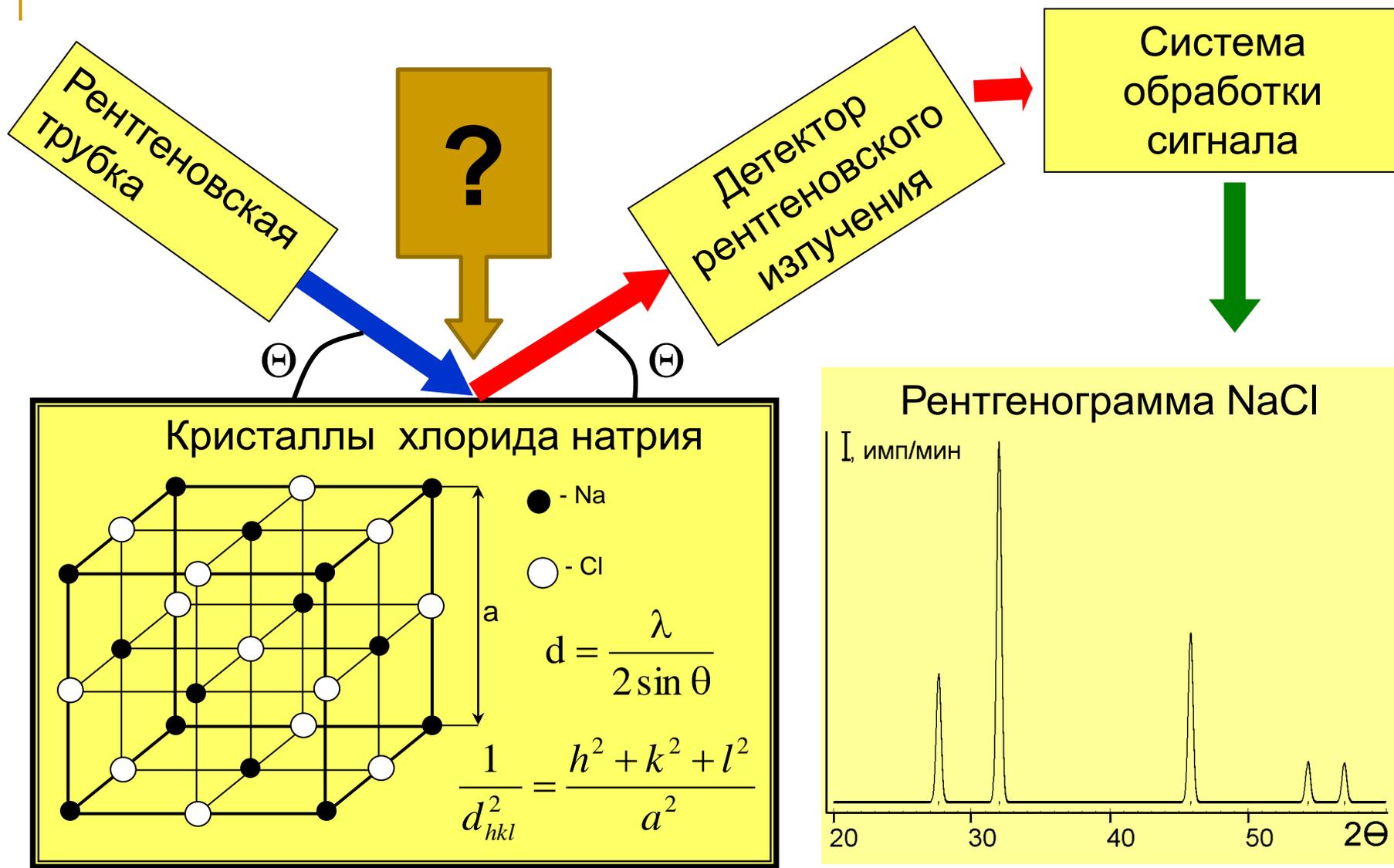
ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИИ

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

**Лекция 3. Рентгенография (Часть 2. Рентгенография
поликристаллов)**

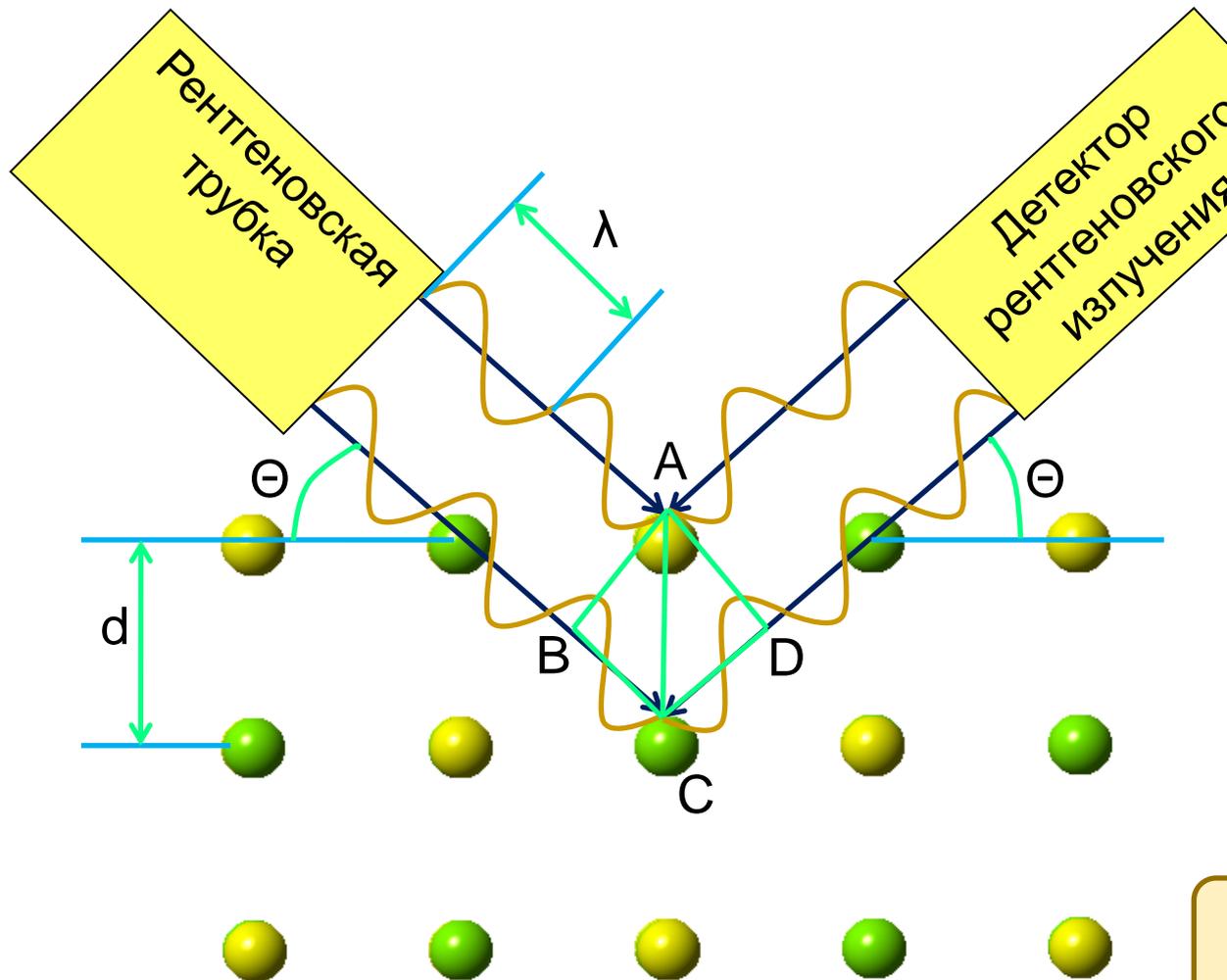
Лектор: д.х.н., профессор кафедры химии твердого тела ХФ ННГУ
Сулейманов Евгений Владимирович

3.1. Постановка задачи



1. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. М.: Изд. Иностранной литературы. 1961. 364 с.
2. Рентгенография. Спецпрактикум. / Под ред. А.А. Кацнельсона. М.: Изд. МГУ. 1986. 240с.
3. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. М.: Изд. МГУ. 1991. 256с.
4. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: ГИФ.-МЛ. 1961. 864с.

Формула У.Л. Брэгга (1912 г.)



$$\begin{aligned}\angle BAC &= \Theta \\ |AC| &= d \\ |BC| &= |CD| = d \cdot \sin \Theta\end{aligned}$$

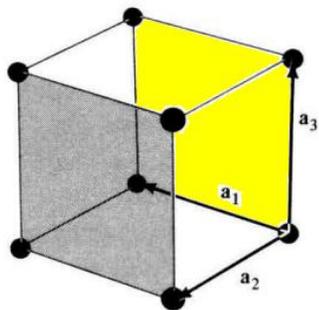
$$\begin{aligned}|BC| + |CD| &= n\lambda \\ \mathbf{2d \cdot \sin \Theta = n\lambda}\end{aligned}$$

т.к. $\sin \Theta < 1$ и d соизмеримо с λ , то на практике $n=1$. Т.о.

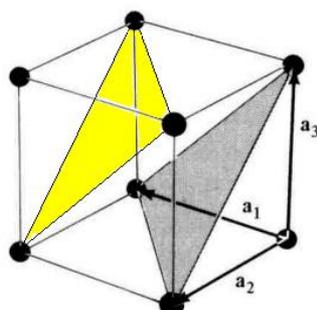
$$\mathbf{d = \lambda / 2 \sin \Theta}$$

Системы плоскостей, индексы Миллера (hkl)

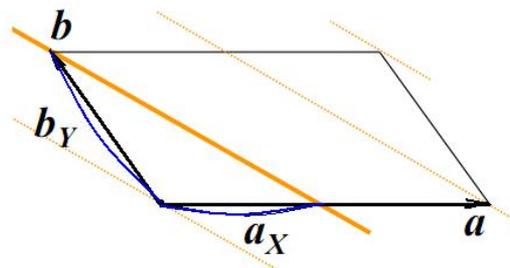
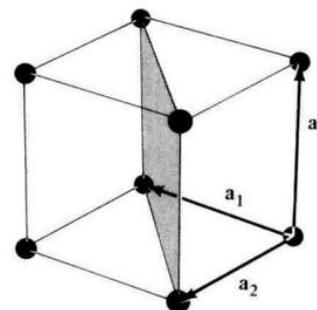
плоскость (010)



плоскость (111)



плоскость (110)



$$h = a / a_X = 2$$

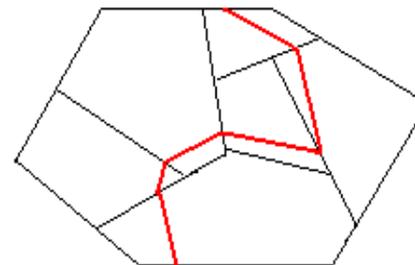
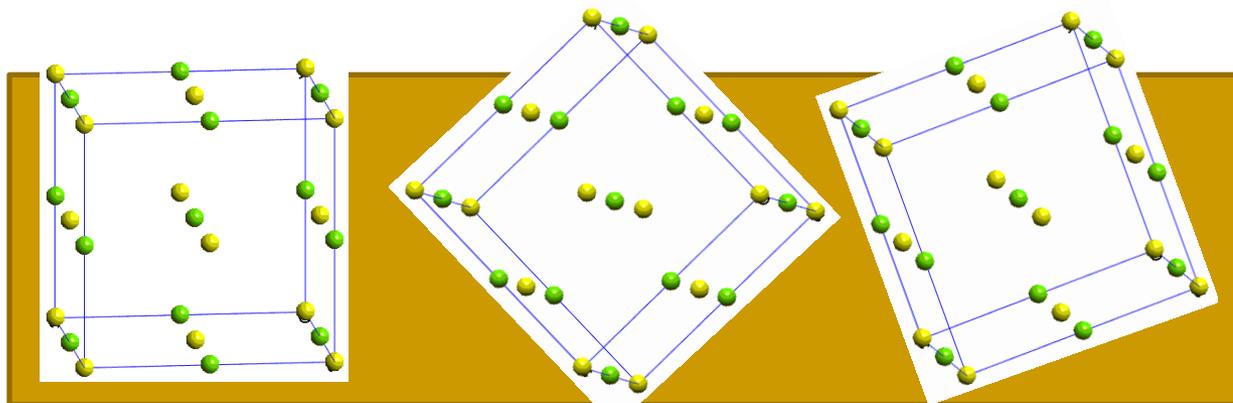
$$k = b / b_Y = 1$$

Формулы, связывающие межплоскостное расстояние (d) с индексами Миллера и параметрами элементарной ячейки

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

- Квадратичная форма для кубической сингонии

Дифракционная картина (рентгенограмма) от поверхности поликристаллического образца



$h_1 k_1 l_1 (200)$

$d_1 (2.826)$

Θ_1

\neq

$h_2 k_2 l_2 (220)$

$d_2 (1.996)$

Θ_2

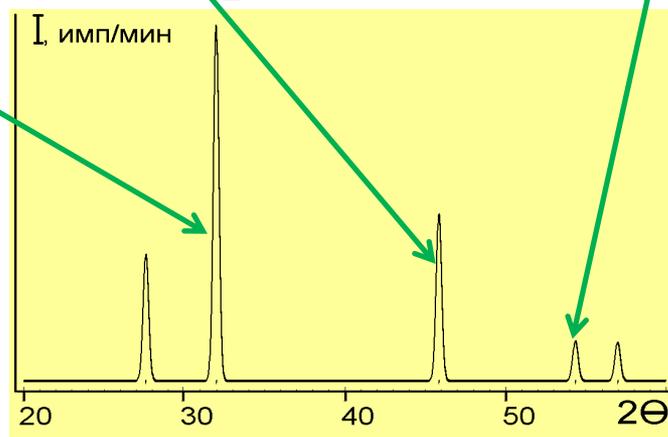
\neq

$h_2 k_2 l_2 (311)$

$d_3 (1.702)$

Θ_3

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



$\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$

Если $h^2 + k^2 + l^2$ для рефлексов i и j совпадает, то, согласно

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \text{ Эти}$$

рефлексы наложатся ($\Theta_i = \Theta_j$).
Например: $hkl(411)$ и $hkl(330)$.

Интенсивность рефлексов на рентгенограмме

$$I \sim m \cdot L \cdot P \cdot |F|^2 \cdot \lambda^3 \cdot v / V^2$$

m - фактор повторяемости для семейства плоскостей

$L \cdot P$ – угловой фактор (фактор Лоренца и поляризационный фактор
- зависит от значения угла Θ)

$|F|^2$ - структурный фактор

λ – длина волны рентгеновского излучения

v – объём кристалла

V – объём элементарной ячейки

Законы погасания

Рефлексы с определенными значениями (hkl) на рентгенограмме отсутствуют, т.к. их интенсивность равна нулю. Погасания определяются особенностями симметрии кристалла.

Погасания в зависимости от типа решетки Бравэ

Тип решетки	Закон погасания*
Примитивная (P)	-
Базоцентрированная (C)	$h+k=2n$
Объёмноцентрированная (I)	$h+k+l=2n$
Гранецентрированная (F)	$h+k=2n$ $h+l=2n$ $k+l=2n$

* - на рентгенограмме останутся рефлексы, индексы которых отвечают указанным соотношениям

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
СИНОГИЯ
Patterson symmetry $Pmmm$



график группы

ПОЛНЫЙ
СИМВОЛ
 $P 2_1/n 2_1/m 2_1/a$

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) $n(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \frac{1}{2}, y, z$

погасания
рефлексов

Reflection conditions
General:
 $0kl : k + l = 2n$
 $hk0 : h = 2n$
 $h00 : h = 2n$
 $0k0 : k = 2n$
 $00l : l = 2n$

Задачи, решаемые методом рентгенографии поликристаллов

Характеристика вещества	Возможности метода
<i>Химическая формула</i>	Идентификация вещества
<i>Пространственная группа</i>	Тип ячейки Бравэ
<i>Сингония</i>	Определяется
<i>Параметры элементарной ячейки</i>	Определяются
<i>Число формульных единиц</i>	Определяется
<i>Координаты базисных атомов в элементарной ячейке</i> <i>Длины химических связей</i> <i>Кристаллохимическое описание структуры</i>	Определяются (ориентировочно) при наличии аналога с установленной структурой

Аналитические задачи

Качественный анализ

Индивидуальные вещества

Правило: Индивидуальность строения кристаллического вещества определяет индивидуальность его рентгенограммы

Смеси веществ (в том числе с примесью аморфной фазы)

Правило: Рентгенограмма смеси кристаллических веществ является суперпозицией (наложением) рентгенограмм этих веществ.

Твёрдые растворы

Правило: Рефлексы на рентгенограмме твёрдого раствора занимают промежуточное положение между соответствующими рефлексами на рентгенограмме крайних членов рядов этих растворов (см. правило Вегарда).

Количественный анализ

Правило: Интенсивность рефлексов от того или иного компонента смеси на рентгенограмме этой смеси прямо пропорциональна его содержанию в смеси.

Структурные задачи

Полнопрофильный метод (метод Ритвельда)

Метод структурного аналога

Аналитические методы (метод Ито)

Графический метод (см. работу в практикуме)