

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского"

А.В. КНЯЗЕВ, Е.В. СУЛЕЙМАНОВ

ОСНОВЫ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано методической комиссией химического факультета
для студентов высших учебных заведений

Специальности: 011000 "Химия"
654900 "Химическая технология веществ и
материалов"
013100 "Экология"

Направление
подготовки: 510500 "Химия"

Нижегород
2005

УДК 541.28
ББК В383.18
К –

К - Князев А.В., Сулейманов Е.В. " Основы рентгенофазового анализа". Учебно-методическое пособие. Н. Новгород. 2005. 23 с.

Рецензент: д.х.н., профессор Черноруков Н.Г.

Учебно-методическое пособие содержит описание методов обработки и графического индирования дифрактограмм кристаллов, принадлежащих к кубической сингонии. В процессе выполнения работы студенты обучаются проводить идентификацию индивидуальных веществ по их рентгенографическим характеристикам, рассчитывать число формульных единиц в элементарной ячейке и определять тип ячейки Бравэ.

УДК 541.28
ББК В383.18

© ГОУ ВПО "Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского", 2005

Одним из наиболее эффективных методов изучения строения кристаллических веществ является рентгенография.

Рентгенография делится на 2 типа:

1. рентгеноструктурный анализ (РСТА);
2. рентгенофазовый анализ (РФА).

Первый метод является наиболее общим и информативным и позволяет однозначно определить все детали кристаллической структуры (координаты атомов и т.д.). Объектом исследования в РСТА является монокристалл. Вторым методом позволяет идентифицировать вещество и определить некоторые параметры кристаллической структуры. Объектами исследования РФА являются поликристаллические образцы.

Задачи методов.

1. Идентификация твердой фазы.
2. Качественный и количественный фазовый состав.
3. Определение типа кристаллических структур.
4. Определение параметров элементарных ячеек.
5. Исследование строения твердых растворов.
6. Исследование диаграмм состояния "состав – свойство".
7. Изучение фазовых переходов (в том числе полиморфных).
8. Изучение структурных изменений при внешних воздействиях:
 - термическое расширение;
 - деформации.
9. Выявление реальной структуры:
 - дефекты;
 - текстура;
 - атомная разупорядоченность;
 - размер кристаллитов;
 - толщина пленки.
10. Определение координат атомов, а следовательно:
 - длин связей;
 - валентных углов.
11. Изучение распределения электронной плотности, а следовательно:
 - определение типа химической связи.

Объекты исследования

Объектами исследования являются твердые тела и в редких случаях жидкости:

1. кристаллы	}	классическая рентгенография
2. порошки		
3. керамики		
4. полимеры	}	рентгенография на малых углах
5. стекла		
6. жидкости		

Элементы кристаллографии

Расположение атомов вещества в кристалле характеризуется периодическим повторением позиций. Двумерный аналог кристаллической решетки приведен на рис.1. С геометрической точки зрения картину можно рассматривать, как повторение мотива в расположении атомов через интервал **a** в одном направлении и **b** в другом. Интервалы **a** и **b** называются единичными трансляциями.

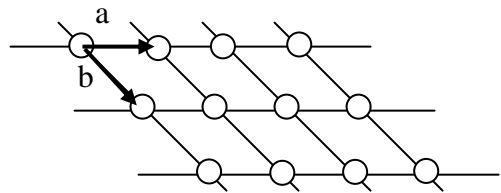


Рис.1. Двумерный аналог кристаллической решетки

Трансляция – движение параллельного переноса кристаллического пространства как целого, при котором оно периодически совмещается.

Периодическое повторение какой-либо точки трансляциями **a** и **b** порождает бесконечную совокупность точек называемую решеткой. Эти представления относятся также к повторению в трех измерениях. Повторение геометрической точки в трех направлениях трансляциями **a**, **b** и **c** порождает кристаллическую (пространственную) решетку.

Геометрические точки, образующие решетку, называются узлами. Область, определяемая тремя единичными некопланарными (не лежащими в одной плоскости) трансляциями называется элементарной ячейкой. **Элементарная ячейка** – это параллелепипед, построенный на трех трансляциях. Элементарную ячейку в принципе можно выбрать различным образом (рис.2), но есть определенные требования к ее выбору.

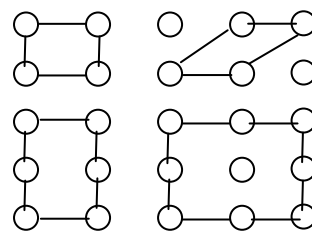


Рис.2. Варианты выбора элементарных ячеек

1. Симметрия выбранной ячейки должна быть такой же как и симметрия всей решетки.
2. Число прямых углов выбранной ячейки должно быть максимальным.
3. При соблюдении первых двух условий, объем ячейки должен быть минимальным.

Кристаллическая решетка, отнесенная к определенной координатной системе, характеризуется шестью скалярными параметрами: тремя линейными - a, b, c и тремя угловыми - α, β, γ .

В зависимости от соотношения линейных и угловых параметров кристаллы можно разделить на **семь сингоний** (систем), относящихся к трем категориям: низшей, средней и высшей (табл.1).

Таблица 1.

Категория	Сингония	a, b, c	α, β, γ
Высшая	Кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Средняя	Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	Тригональная	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
	Гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Низшая	Ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	Моноклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
	Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Решетка может быть центрирована 4 способами (рис.3). Вид центровки принято обозначать латинскими буквами: примитивная – P (фактически нецентрированная), базоцентрированная – A или B или C (направления центровки вдоль осей x, y, z соответственно), объемноцентрированная – I и гранецентрированная – F.

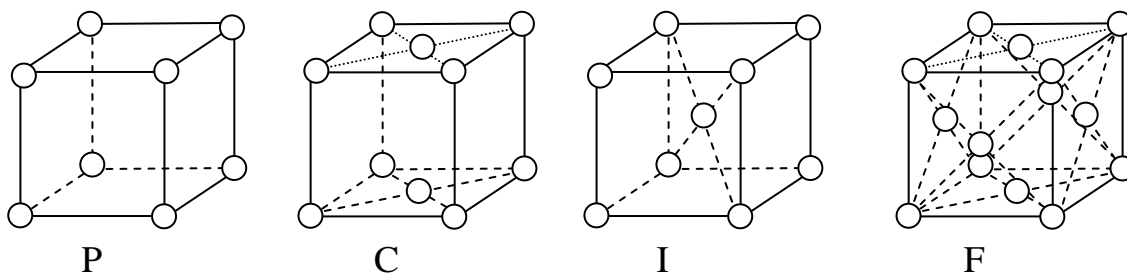


Рис.3. Типы центровки ячеек.

Если одновременно указать сингонию и возможный способ центровки ячейки, то можно получить все типы кристаллических решеток, которых оказывается всего 14 (рис.4). Их называют **решетки Бравэ**, по имени выдающегося французского ученого, который впервые их вывел.

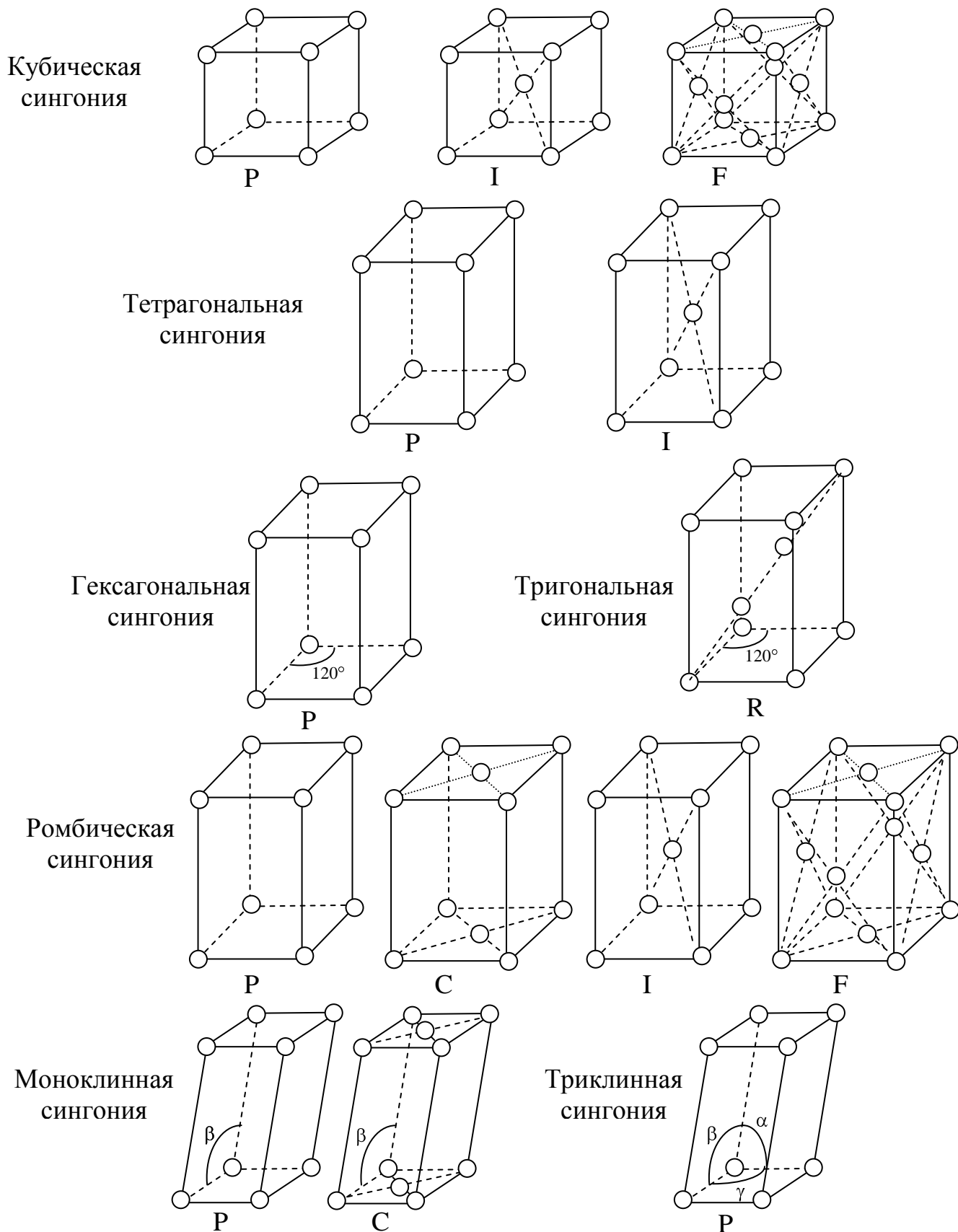


Рис.4. Решетки Бравэ.

В *кубической* системе имеются три типа ячеек Бравэ – Р, I и F. Базоцентрированной кубической ячейки не существует, т.к. куб характеризуется тремя осями симметрии четвертого порядка.

В *тетрагональной* системе решеток Бравэ две: Р и I.

Гексагональная система представлена Р-ячейкой, в основании которой лежит ромб с углом 120° . Отметим, что обычно ячейки гексагональной сингонии изображают для наглядности не одной, а тремя ячейками Бравэ, слагающими вместе гексагональную призму.

Тригональная система может иметь только непримитивную ячейку Бравэ, так как лишь при этом условии симметрия решетки сохраняется. Данную ячейку можно изобразить, если поместить дополнительные узлы вдоль телесной (внутренней) диагонали Р-ячейки на высотах $\frac{1}{3}$ и $\frac{2}{3}$. Обычно ее называют *ромбоэдрической* и обозначают R.

Симметрия *ромбической* решетки и ее узлов допускает существование всех четырех ячеек Бравэ.

В *моноклинной* системе, кроме Р-ячейки, существует еще С-ячейка с центровкой пары прямоугольных граней.

Для решетки *триклинной* симметрии обычно выбирают Р-ячейку с самыми короткими ребрами и углами, наиболее близкими к 90° .

Получение и природа рентгеновских лучей.

Для проведения рентгенографического анализа необходимо иметь источник рентгеновских лучей. Применяемые источники рентгеновских лучей используют столкновение пучка электронов с веществом. В рентгеновских аппаратах в качестве источника служит рентгеновская трубка (рис.5).

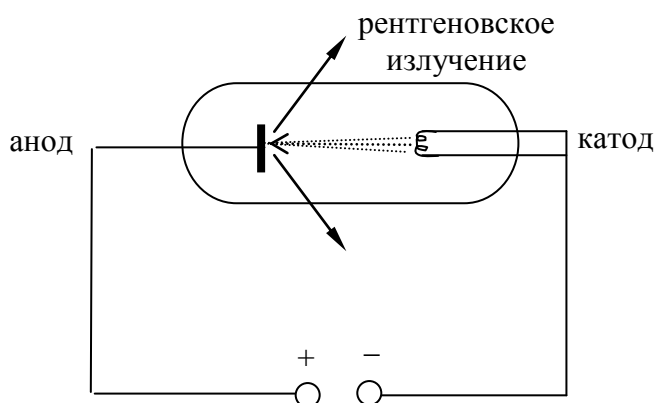


Рис.5. Схема работы рентгеновской трубки

Рентгеновская трубка представляет собой стеклянный баллон, откаченный до высокого вакуума. В трубку вделаны два электрода: массивный анод и катод в виде накаливаемой током вольфрамовой нити, окруженной фокусирующим устройством. Принцип работы трубки заключается в следующем: нить катода нагревается током до высокой температуры и происходит эмиссия электронов. Внутри трубки между катодом и анодом создается сильное электрическое поле, ускоряющее электроны в направлении анода. При столкновении электронов с анодом, выполненного в виде металлической пластины из меди или (кобальта, железа, молибдена, табл.2) создаётся рентгеновское излучение, выходящее из “окон”, сделанных из слабопоглощающего материала (например, бериллия).

При попадании электрона в анод происходят следующие процессы (рис.6):

1. торможение, что приводит к тормозному излучению (белый, т.е. непрерывный спектр);
2. выбивание электронов с нижних уровней атомов металла, а затем переход электрона с верхних на нижние уровни (характеристическое излучение) (рис.7).

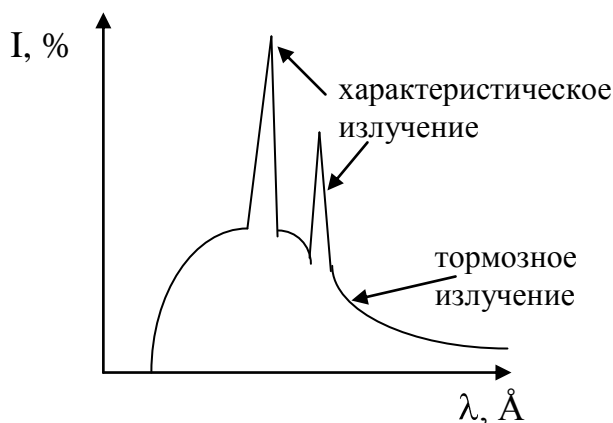


Рис.6. Спектр рентгеновской трубки

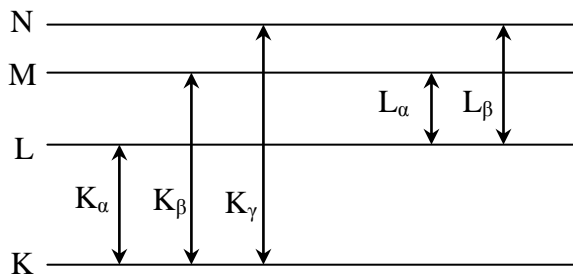


Рис.7. Схема энергетических уровней электронных оболочек атома и спектральных линий характеристического излучения.

Для рентгенографии наибольший интерес представляет монохроматическое характеристическое излучение с максимальной интенсивностью – это K_{α} линия

(рис.7 и табл.2). Для получения монохроматического излучения (с определенной длиной волны) из спектра рентгеновской трубки “вырезают” данную линию с помощью фильтра, представляющего собой тонкую фольгу из металла, имеющего порядковый номер в Периодической системе элементов Д.И.Менделеева на единицу меньше, чем материал анода (табл.2).

Таблица 2. Длины волн K_{α} для некоторых элементов

Элемент анода	Элемент фильтра	$\lambda, \text{Å}$		
		$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	K_{α}
Fe	Mn	1.935970	1.939910	1.9393
Co	Fe	1.788920	1.792780	1.7908
Cu	Ni	1.540510	1.544330	1.5418
Mo	Nb	0.709260	0.713543	0.7107

Дифракция на кристалле (метод порошка).

Дифракция является следствием интерференции вторичных волн, возникающих в результате когерентного рассеяния. Ввиду того, что длины волн рентгеновских лучей соизмеримы с межатомными расстояниями кристалла, при прохождении рентгеновских лучей через вещество возникает дифракционная картина.

Явление дифракции можно рассматривать с точки зрения отражения рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристалла (рис.8).

θ - угол, при котором лучи “отражаются” от семейства плоскостей;

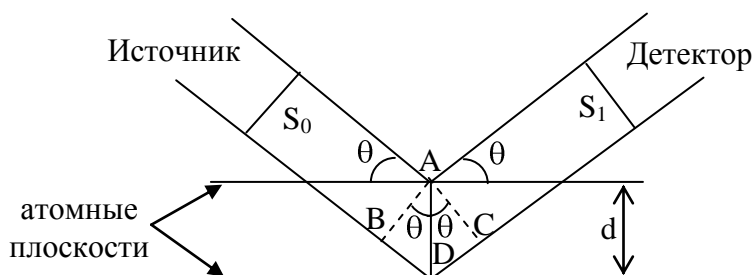


Рис.8. Дифракция на кристалле

S_0 – пучок монохроматических (с определенной длиной волны) рентгеновских лучей, направленных на атомные плоскости;

S_1 – пучок отраженных дифрагировавших лучей.

По законам интерференции дифракция для отраженного пучка S_1 возможна в случае, если разность хода (Δ) лучей пучка S_1 и S_0 равна целому числу длин волн: $\Delta = n \cdot \lambda$, где n – порядок отражения, равный $1, 2, 3, \dots$

Разность хода $\Delta = BD + DC$, т.к. $BD = DC$ (см. рис.9), то $\Delta = 2 \cdot BD$. Из прямоугольного треугольника ABD находим $BD = AD \cdot \sin\theta = d \cdot \sin\theta$, следовательно

$$\boxed{n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta} \quad \text{уравнение Вульфа-Брэгга} \quad (1)$$

Полученное уравнение выражает связь между длиной волны рентгеновского излучения, межплоскостным расстоянием и дифракционным направлением, которое задается углом θ .

В настоящее время регистрация дифракционной картины от порошковых образцов и поликристаллов производится с помощью автоматических дифрактометров. Пример получаемой при этом рентгенограммы приведен на рис.9.

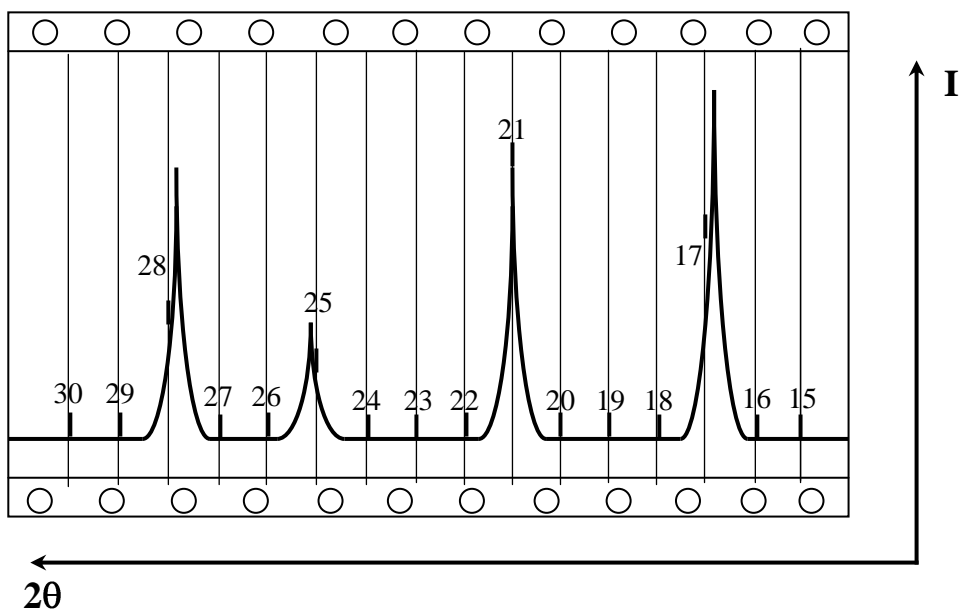


Рис.9. Рентгенограмма поликристаллического образца

Горизонтальная ось (параллельна перфорации ленты) соответствует дифракционному углу $2\theta^\circ$. Каждому целому значению углов отвечают вертикальные штрихи, оставляемые пером самописца через равные промежутки (обычно через 10 мм). Значение угла увеличивается справа налево. Удвоение угла дифракции (2θ) связано с тем, что детектору необходимо радиально перемещаться вдвое быстрее, чем кристаллу (образцу) относительно стационарно установленной рентгеновской трубки, чтобы зафиксировать пучок S_1 .

Вертикальная ось соответствует интенсивности максимумов дифракции, в качестве которой принимают высоту “пика” (см. рис.9).

Индексы Миллера (hkl)

Ориентация атомных плоскостей в трехмерном пространстве, от которых возможно получить “отражение” рентгеновских лучей, однозначно определяется кристаллографическими индексами плоскости – индексами Миллера (hkl). Под кристаллографическими индексами понимают три целых числа hkl, равных числу частей, на которые делятся ребра элементарной ячейки **a**, **b** и **c** данным семейством плоскостей. Индексы записывают в круглых скобках (рис.10).

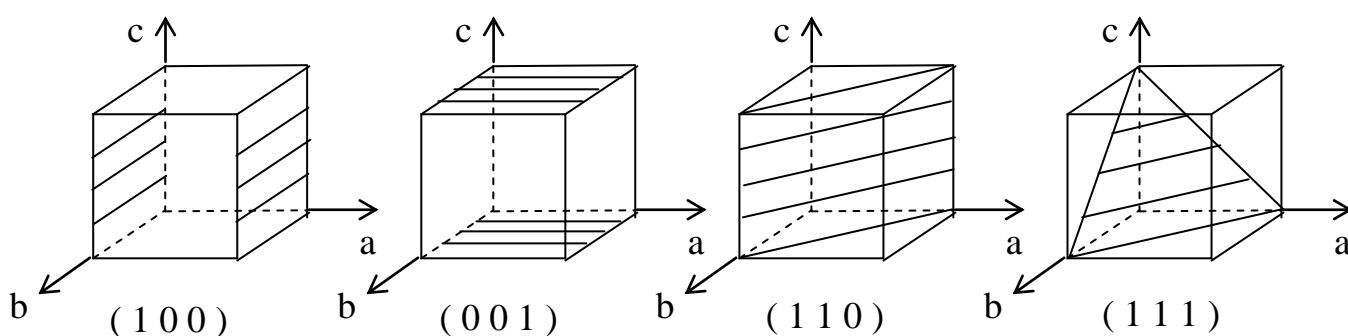


Рис.10. Индексы Миллера некоторых плоскостей кубической решетки

Между индексами (hkl), величиной d_{hkl} и периодами решетки **a**, **b**, **c** существует математическая зависимость. Для каждой сингонии эта зависимость может быть представлена своим уравнением (2).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \text{ (кубическая ячейка); } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \text{ (тетрагональная ячейка);}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \text{ (ромбическая ячейка); } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2 + h \cdot k + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \text{ (гексагональная ячейка);}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \cdot \sin^2 \alpha + 2(h \cdot k + k \cdot l + l \cdot h) \cdot (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)} \text{ (тригональная ячейка);}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2 \cdot h \cdot l \cdot \cos \beta}{a \cdot c} \right) \cdot \frac{1}{\sin^2 \beta} \right] + \frac{k^2}{b^2} \text{ (моноклинная ячейка);}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{A}{B}, \text{ где } B = 1 + 2 \cdot \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma$$

$$A = \frac{h^2 \cdot \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \cdot \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \cdot \sin^2 \gamma}{c^2} + \frac{2 \cdot h \cdot k \cdot (\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma)}{a \cdot b} + \frac{2 \cdot k \cdot l \cdot (\cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos \alpha)}{b \cdot c} + \frac{2 \cdot h \cdot l \cdot (\cos \gamma \cdot \cos \alpha - \cos \beta)}{a \cdot c} \text{ (триклинная ячейка).}$$

Законы погасания

В большинстве физических методов исследования существуют правила отбора, которые в рентгенографии называются законами погасания. Согласно этим законам для каждого типа ячейки существует свой определенный набор плоскостей с индексами Миллера (hkl), от которых возможно “отражение” рентгеновских лучей с ненулевой интенсивностью. Во многом это зависит от вида центрирования решеток Бравэ:

1. решетка типа P – h, k, l имеют любые значения;
2. решетка типа A – сумма $(k+l) = 2n$, т.е. четное число;
решетка типа B – сумма $(h+l) = 2n$;
решетка типа C – сумма $(h+k) = 2n$;
3. решетка типа I – сумма $(h+k+l) = 2n$;
4. решетка типа F – суммы $(h+k) = 2n$, $(k+l) = 2n$, $(h+l) = 2n$.

Определение числа формульных единиц в элементарной ячейке соединения

Химическую формулу кристаллического соединения можно задать соотношением количества атомов в структуре, используя целочисленные коэффициенты. Например, NaCl (1:1), CaF₂ (1:2) и т.д. С учетом этого число формульных единиц (**Z**) показывает, на сколько надо умножить стехиометрические коэффициенты в формуле, чтобы определить количество атомов того или иного элемента, приходящихся на одну элементарную ячейку. Кратность позиции зависит от количества элементарных ячеек-соседей, которым одновременно принадлежит данный атом в бесконечной кристаллической решетке. В качестве примера на рис.11 приведена элементарная ячейка NaCl. Как видно из рисунка, атомы натрия занимают 8 позиций с долей $\frac{1}{8}$ и 6 позиций с долей $\frac{1}{2}$, следовательно, для атомов натрия $Z = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$; атомы хлора занимают 12 позиций с долей $\frac{1}{4}$ и 1 позицию с долей 1, следовательно для атомов хлора

$Z = 12 \cdot \frac{1}{4} + 1 \cdot 1 = 4$. Таким образом, число формульных единиц в элементарной ячейке хлорида натрия равно четырем.

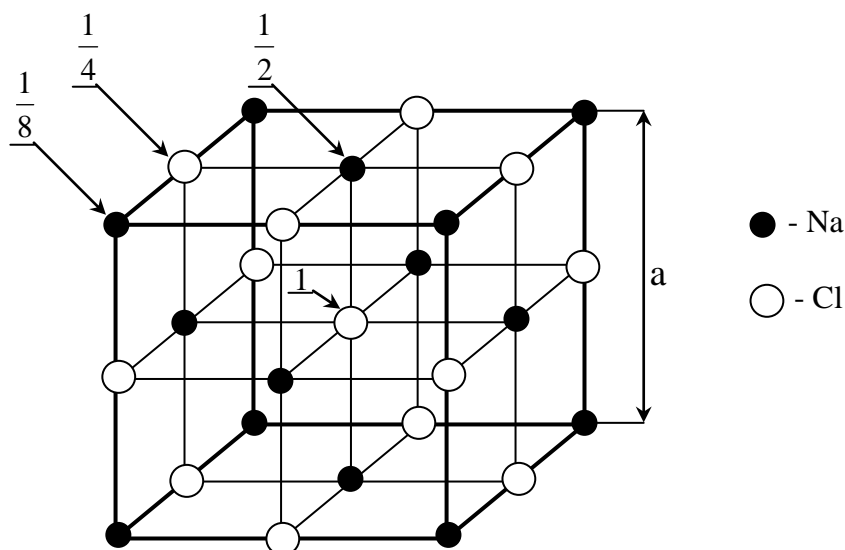


Рис.11. Элементарная ячейка структуры хлорида натрия (над стрелками указана доля позиций)

Определив параметры элементарной ячейки, можно с помощью уравнения (3) определить число формульных единиц:

$$Z = \frac{\rho \cdot V \cdot N_A}{M} \quad (\text{в системе СИ}) \quad \text{или} \quad Z = \frac{\rho \cdot V}{M \cdot 1.66} \quad (3),$$

где ρ - плотность вещества (г/см^3), V – объем элементарной ячейки (\AA^3), M – молярная масса вещества (г/моль).

Плотность вещества определяют экспериментально или берут из справочника. Объем, в частности, кубической элементарной ячейки $V = a^3$. Полученное при расчете значение Z округляют до целого числа. Близость к целому числу является дополнительным критерием правильности расчета периодов элементарной ячейки.

Расшифровка рентгенограмм (метод порошка)

В процессе расшифровки рентгенограмм можно выделить шесть основных этапов:

- 1) первичная обработка рентгенограммы;
- 2) идентификация вещества;

- 3) определение сингонии кристалла и индцирование рентгенограммы;
- 4) расчет и уточнение параметров элементарной ячейки;
- 5) проверка правильности расчетов;
- 6) определение типа решетки Бравэ.

В общем случае метод позволяет определить сингонию кристаллической решетки соединения и параметры его элементарной ячейки. Кроме того, возможна постановка специальных задач: определение типа ячейки Бравэ, числа формульных единиц в элементарной ячейке, размеров кристаллитов и т. д. Однако успех решения как общих, так и специальных задач весьма существенно зависит от того, к какой сингонии принадлежат кристаллы и насколько много нам уже известно об их строении. При изучении строения наиболее простыми и однозначными являются случаи кристаллических веществ, принадлежащих к кубической сингонии, поэтому они выбраны нами в дальнейшем в качестве примера. Приемы, особенности расшифровки рентгенограмм кристаллов средних и низших сингоний детально описаны в монографии [1].

Первичная обработка рентгенограммы

Запись рентгенограмм (см. рис.9) проводится на автоматическом дифрактометре ДРОН (дифрактометр рентгеновский общего назначения).

Для точного ($\pm 0.05^\circ$) определения положения максимума дифракции необходимо приложить метрическую линейку к рентгенограмме, как показано на рис.12, и измерить расстояние от вершины пика до ближайшей справа вертикальной линии координатной сетки, с которой совпадает штрих отметчика углов. Полученное расстояние, выраженное в миллиметрах, соответствует десятым и сотым долям в значении дифракционного угла. В примере на рис.12а $2\theta = 16.85^\circ$.

В методе порошка в качестве интенсивности максимумов дифракции принимают их высоту (на рис.12b). Для ее определения необходимо измерить расстояние от линии, соединяющей начало и окончание пика (линия фона), до его вершины. Измерения достаточно проводить с точностью ± 5 мм.

Полученные значения углов дифракционных максимумов ($2\theta^\circ$) и их высоты (в сантиметрах) следует свести в таблицу, подобную табл.3, где приведены результаты примера рентгенограммы хлорида натрия (колонки 2 и 4).

Таблица 3. Результаты обработки и индцирования рентгенограммы NaCl (CoK_α)

№ п/п	$2\theta^\circ$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$I, \text{см}$	$I/I_0, \%$	$h^2+k^2+l^2$ Q^2	$h k l$	$a_i, \text{Å}$	$d_{\text{расч}}, \text{Å}$	$\Delta d, \text{Å}$
1	31.90	3.258	3.0	6	3	1 1 1	5.644	3.257	0.001
2	36.95	2.826	50.0	100	4	2 0 0	5.651	2.825	0.001
3	53.30	1.996	23.0	46	8	2 2 0	5.646	1.992	0.004
4	63.50	1.702	1.0	2	11	3 1 1	5.644	1.701	0.001
5	66.70	1.629	7.0	14	12	2 2 2	5.642	1.629	0.000
6	78.75	1.411	5.5	11	16	4 0 0	5.646	1.410	0.001
7	90.85	1.257	5.0	10	20	4 2 0	5.622	1.261	0.004

Каждый из таких дифракционных максимумов соответствует отражению от того или иного семейства узловых плоскостей, характеризующихся своим набором индексов Миллера (hkl) и межслоевым расстоянием (d) (см. уравнение 2 для кубической ячейки). Положение максимума на рентгенограмме (значение угла $2\theta^\circ$) и значение межслоевого расстояния ($d_{\text{эксп}}$) задается формулой Вульфа-Брэгга (см. уравнение 1, порядок отражения $n=1$) (колонка 3). Например, $2\theta = 31.90^\circ$,

$$\text{тогда } d_{\text{эксп}} = \frac{1.7908}{2 \cdot \sin \frac{31.90}{2}} = 3.258 \text{Å}.$$

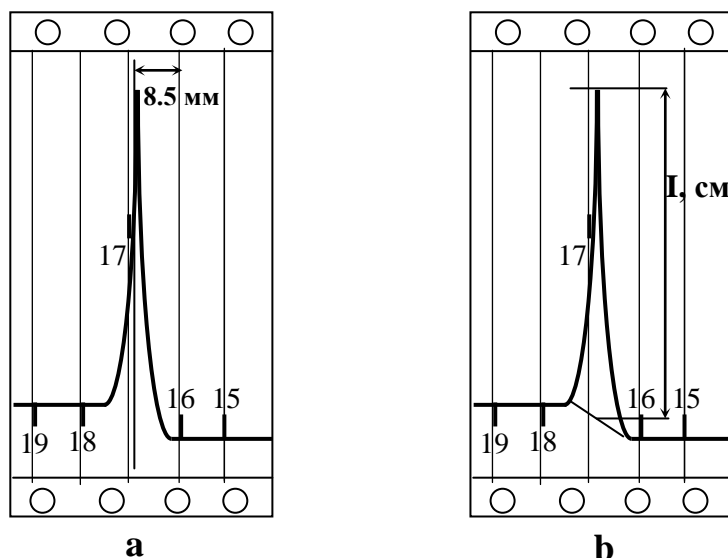


Рис.12. Методы определения значения угла (а) и интенсивности (б) дифракционного максимума.

Следующий этап – расчет интенсивности дифракционных максимумов (колонка 5). Для этого высоту самого интенсивного рефлекса принимают за 100%, высоты всех остальных (в %) рассчитывают методом пропорции. Например, если высота первого максимума – 3см, а высота наибольшего – 50см (см. таблица 3), тогда $I/I_0 = 3 \cdot \frac{100}{50} = 6\%$. Максимумы отражения с интенсивностью менее 1% можно считать фоном и не учитывать.

Идентификация веществ

Идентификация кристаллических веществ с помощью метода рентгенографии основана на том, что индивидуальность кристаллической структуры соединения обуславливает индивидуальный вид его рентгенограммы. Определенное число дифракционных максимумов отражения и их фиксированное положение на рентгенограмме соответствует набору межплоскостных расстояний. Этот набор является физической характеристикой кристаллического вещества. Интенсивность дифракционных максимумов зависит от многих характеристик поликристаллического образца (текстура и т.п.) и является вторичным. Практически нет соединений, рентгенограммы которых совпадали бы полностью. Наиболее часто приходится решать следующие задачи:

- а) определение вида фазы (более общая и сложная задача);
- б) выяснение соответствия ожидаемой фазы с наблюдаемой на рентгенограмме.

В настоящее время подобные задачи, как правило, решают с помощью картотеки рентгенограмм JCPDS, составленной и постоянно пополняемой Международным центром дифракционных данных. Каждому веществу в этой картотеке присвоен номер формата [**-****] (например, 12-3456), где первое число – это номер раздела, второе – непосредственный номер вещества в разделе. На индивидуальную карточку каждого вещества заносится его рентгенограмма (значения межплоскостных расстояний, отвечающих рефлексам, их интенсивность и соответствующие им индексы Миллера), библиографическое

описание источника данной информации, цвет вещества, параметры элементарной ячейки и т.д. На базе этой картотеки составлены указатели для поиска рентгенограммы вещества по его химической формуле, идентификации вещества по наиболее интенсивным линиям на его рентгенограмме и некоторые другие. В большинстве современных лабораторий имеется компьютерный вариант данной картотеки PDF (Powder Diffraction File), снабженной возможностью автоматического поиска.

Дифракционный поисковый файл составлен по следующему принципу. Для каждого вещества взяты наиболее интенсивные максимумы на его рентгенограмме и из них сформирована таблица 4 вида:

Таблица 4. Выборка из указателя JCPDS.

d, Å I/I ₀ , %								Вещество	Номер
3.021 9	2.463 100	2.137 35	1.742 1	1.511 25	1.287 15	1.233 4	1.067 2	Cu ₂ O	5-667
2.336 100	2.024 45	1.431 20	1.221 25	1.170 7	1.012 2	0.929 8	0.905 8	Al	4-787
3.155 95	1.931 100	1.647 35	1.366 12	1.253 10	1.115 15	1.052 7	0.966 5	CaF ₂	4-864
3.257 15	2.825 100	1.992 55	1.701 2	1.629 15	1.410 6	1.294 1	1.261 11	NaCl	5-628
2.433 10	2.105 100	1.488 50	1.271 4	1.217 12	1.053 5	0.966 2	0.942 15	MgO	4-829
3.817 15	3.300 100	2.331 55	1.988 7	1.905 15	1.650 10	1.513 2	1.475 15	KBr	4-531
4.082 40	3.534 100	2.500 70	2.132 30	2.041 25	1.767 15	1.621 7	1.580 25	KI	4-471


 Уменьшение значений межплоскостных расстояний

Как видно из табл. 4, дифракционные максимумы отражения выстроены в порядке уменьшения значения межплоскостного расстояния (\rightarrow), что позволяет быстро проводить идентификацию индивидуальных соединений. Для этого необходимо выбрать один из наиболее интенсивных дифракционных максимумов на рентгенограмме анализируемого вещества и найти строку соответствующего ей значения (d) и интенсивностей всех остальных линий. При этом надо учитывать погрешность определения d и существенную зависимость интенсивности рефлексов от условия записи рентгенограммы. Для d допустимо расхождение $\pm 0.01 \text{ \AA}$, для (I/I₀) - $\pm 20\%$. После нахождения необходимого эталона

целесообразно сверить все остальные линии записанной рентгенограммы и приведенной для эталона в его карточке.

Индексирование рентгенограммы кристалла кубической сингонии

Индексирование рентгенограммы – это процедура присвоения дифракционным максимумам индексов Миллера (hkl). В зависимости от того, сколь велик объем информации о структуре исследуемого вещества, можно выделить несколько приемов индексирования.

Наименее определенным является случай, когда о структуре кристалла нет никакой информации. Рассмотрим последовательность действий в этой ситуации. Вначале “проверяем” кристалл на принадлежность к высшей по симметрии сингонии – кубической, поскольку ячейка Бравэ содержит только один геометрический параметр **a** из шести (**a**, **b**, **c**, **α** , **β** , **γ**). Наиболее простым является графический способ, хотя данную операцию можно провести и аналитически. Суть графического способа можно понять при анализе следующего уравнения: $a = d \cdot \sqrt{h^2 + l^2 + k^2}$, полученного из уравнения 2. Исходя из нее, для каждого семейства плоскостей, характеризуемых своим набором (hkl), можно построить график зависимости между периодом решетки (a) и межплоскостным расстоянием (d). Это уравнение прямой вида $a = d \cdot Q$, где $Q = \sqrt{h^2 + l^2 + k^2}$. Для построения необходимого графика, используя все возможные сочетания (hkl) (табл.4), наносят на координатную плоскость все соответствующие тем или иным наборам (hkl) прямые, как показано на рис. 13.

Далее, для решения задачи берут полоску бумаги (рис.13) и на ее верхнем крае отмечают черточками в масштабе оси абсцисс общего графика $a = d \cdot Q$ значения межплоскостных расстояний. Затем полоску совмещают с осью абсцисс и медленно перемещают вверх, следя за параллельностью смещения и совпадением ноля полоски с осью ординат (рис.13). Если кристалл принадлежит к кубической сингонии, то при некотором положении полоски, когда ее верхний край будет на уровне периода решетки кристалла, произойдет совмещение всех меток с теми или иными линиями графика. Если этого не произошло в интервале значений периода (a) от 1 до 30Å , значит кристалл принадлежит более низкой

сингонии или на одной из стадий была совершена ошибка. Так, в случае рентгенограммы NaCl полное совмещение меток и линий графика наблюдается при значении $a \approx 5.6 \text{ \AA}$.

После того, как Вы добились совмещения, необходимо записать в табл.3 (колонка б) значения $Q^2 = h^2 + k^2 + l^2$, отвечающие совпадающим меткам и линиям графика. Раскрыть значения Q^2 до значений (hkl) можно по табл.5. На этом индцирование считается завершенным.

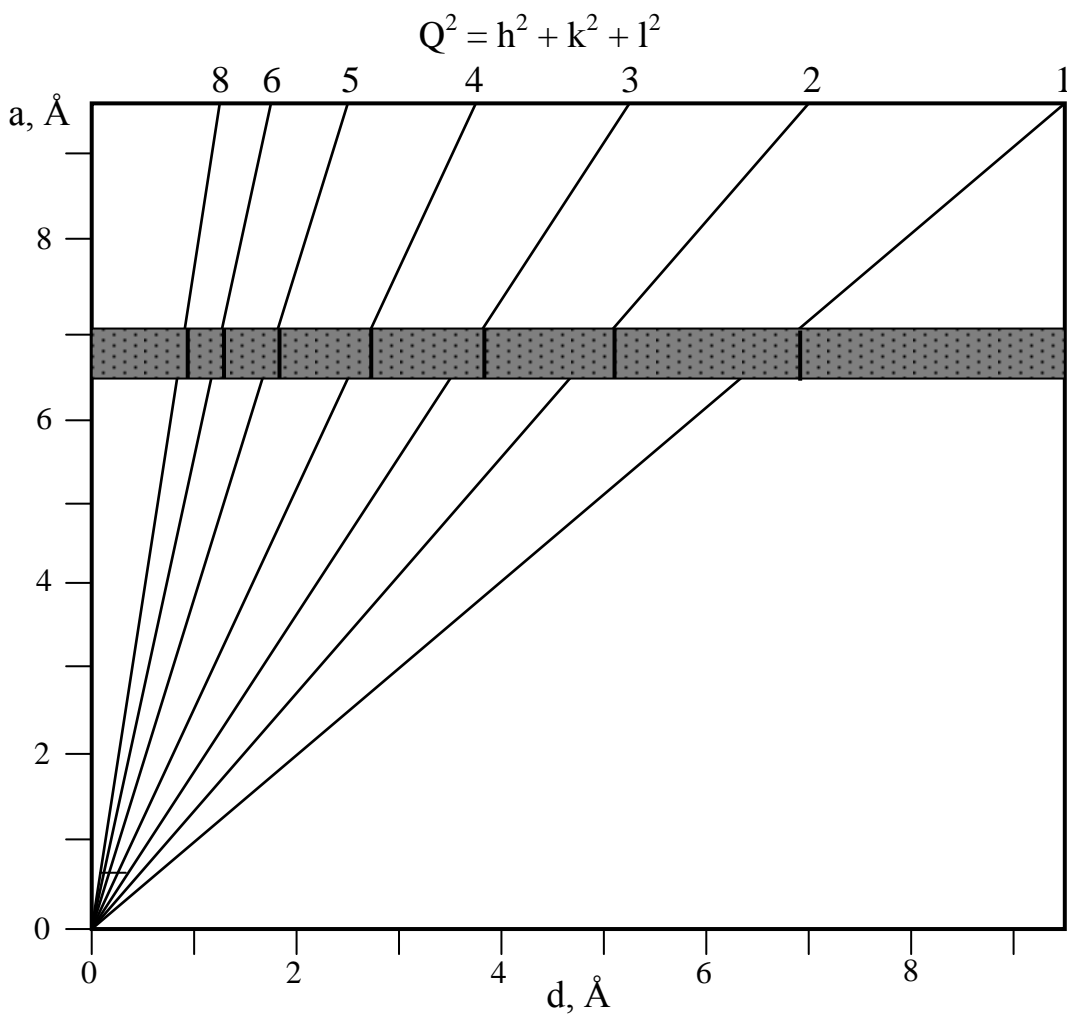


Рис.13. График для индцирования рентгенограмм кристаллов кубической сингонии

Другим способом индцирования является метод структурной аналогии. Для его реализации необходимо подобрать вещество, рентгенограмма которого была бы, во-первых – проиндцирована ранее, во-вторых – качественно подобна рентгенограмме исследуемого соединения.

Таблица 5. Индексы Миллера и их сочетания, входящие в квадратичные формы кубической сингонии.

hkl	$h^2+k^2+l^2$	Q	I	F	hkl	$h^2+k^2+l^2$	Q	I	F
100	1	1			400	16	4	•	•
110	2	1.414	•		410, 322	17	4.123		
111	3	1.732		•	411, 330	18	4.243	•	
200	4	2	•	•	331	19	4.359		•
210	5	2.236			420	20	4.472	•	•
211	6	2.449	•		421	21	4.583		
220	8	2.828	•	•	332	22	4.690	•	
300, 221	9	3			422	24	4.899	•	•
310	10	3.162	•		500, 430	25	5		
311	11	3.317		•	510, 431	26	5.099	•	
222	12	3.464	•	•	511, 333	27	5.196		•
320	13	3.606			520, 432	29	5.385		
321	14	3.742	•		521	30	5.477	•	

Уточнение периодов элементарной ячейки

Близкое к истинному значению периода элементарной ячейки можно рассчитать как среднее арифметическое по всем рефлексам:

$$\bar{a} = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n}$$

a_i - значение периода, рассчитанное по некоторому рефлексу,

n – количество рефлексов, взятых для уточнения.

Стандартное отклонение среднего арифметического:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (\bar{a} - a_i)^2}{n(n-1)}}$$

Для доверительной вероятности $P=0.95$ и числа степеней свободы $f=n-1$ определяем по табл.6 коэффициент Стьюдента ($t_{p,f}$), тогда $a = (\bar{a} \pm \Delta a)$, где $\Delta a = t_{p,f} \cdot S$. Например, расчет по полученной рентгенограмме NaCl дает $a = (5.642 \pm 0.008) \text{ \AA}$, ($n=7$, $P=0.95$).

Таблица 6. Коэффициенты распределения Стьюдента ($P=0.95$).

f	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$t_{0.95}$	12.71	4.30	3.18	2.78	2.57	2.45	2.37	2.31	2.26	2.23

Проверка правильности индирования рентгенограммы и расчета элементарной ячейки соединения

Для проверки правильности индирования рентгенограммы необходимо рассчитать значения межплоскостных расстояний, используя полученный в предыдущем разделе результат $a = (\bar{a} \pm \Delta a)$ и соответствующие значения (hkl) .

Расчет проводится по уже известной формуле $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$; результаты расчета заносятся в общую таблицу (табл.3, колонка 9). Критерием качества индирования и расчета a является степень совпадения экспериментальных и вычисленных значений межплоскостных расстояний ($d_{\text{эксп}}$, $d_{\text{расч}}$). Если d выражены в Å , то результат индирования можно считать удовлетворительным при $\Delta d = |d_{\text{эксп}} - d_{\text{расч}}| \leq 0.005 \text{ Å}$ (табл.3, колонка 10).

Кроме того, в случае правильного определения параметров ячейки число формульных единиц (см. уравнение 3) будет близко к целому значению. В нашем примере: $\rho(\text{NaCl}) = 2.165 \text{ г/см}^3$ (значение взято из справочника [3]), $V = 179.6 \text{ Å}^3$, $M = 58.44 \text{ г/моль}$, тогда $Z = 4$ (по расчету – 4.008).

В ряде случаев возникает задача рассчитать рентгеновскую плотность ($\rho_{\text{рентг}}$). Для этого берут целое значение Z и обратно по той же формуле вычисляют ρ . Именно такую плотность имело бы вещество, если бы его кристаллы были совершенными – без дефектов.

Определение типа решетки Бравэ.

Кристаллы кубической сингонии могут иметь примитивную, гранецентрированную и объемцентрированную элементарную ячейку. Для определения типа ячейки Бравэ исследуемого кристалла необходимо проанализировать полученные при индировании значения (hkl) (табл.3, колонка 7) всех рефлексов на предмет наличия систематических погасаний (см. раздел Законы погасания). Кроме того, данную операцию можно сделать с помощью табл. 5, где значками (•) отмечены сочетания индексов Миллера (hkl) , присущие кристаллам того или иного типа. Так, например, из табл. 3,5 видно, что на рентгенограмме NaCl проявлены только те рефлексы, которые отвечают законам погасания гранецентрированной ячейки (F).

Литература

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. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Изд. Наукова Думка. 1974. 992с.

Александр Владимирович Князев
Евгений Владимирович Сулейманов

ОСНОВЫ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

Учебно-методическое пособие

Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского"
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

Подписано в печать . Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. – 3,0. Уч.-изд. л. 3,3. Заказ . Тираж 200 экз.

Отпечатано в типографии Нижегородского государственного университета
им. Н.И. Лобачевского
603600, г. Нижний Новгород, ул. Б.Покровская, 37
Лицензия ПД №18-0099 от 14.05.01