

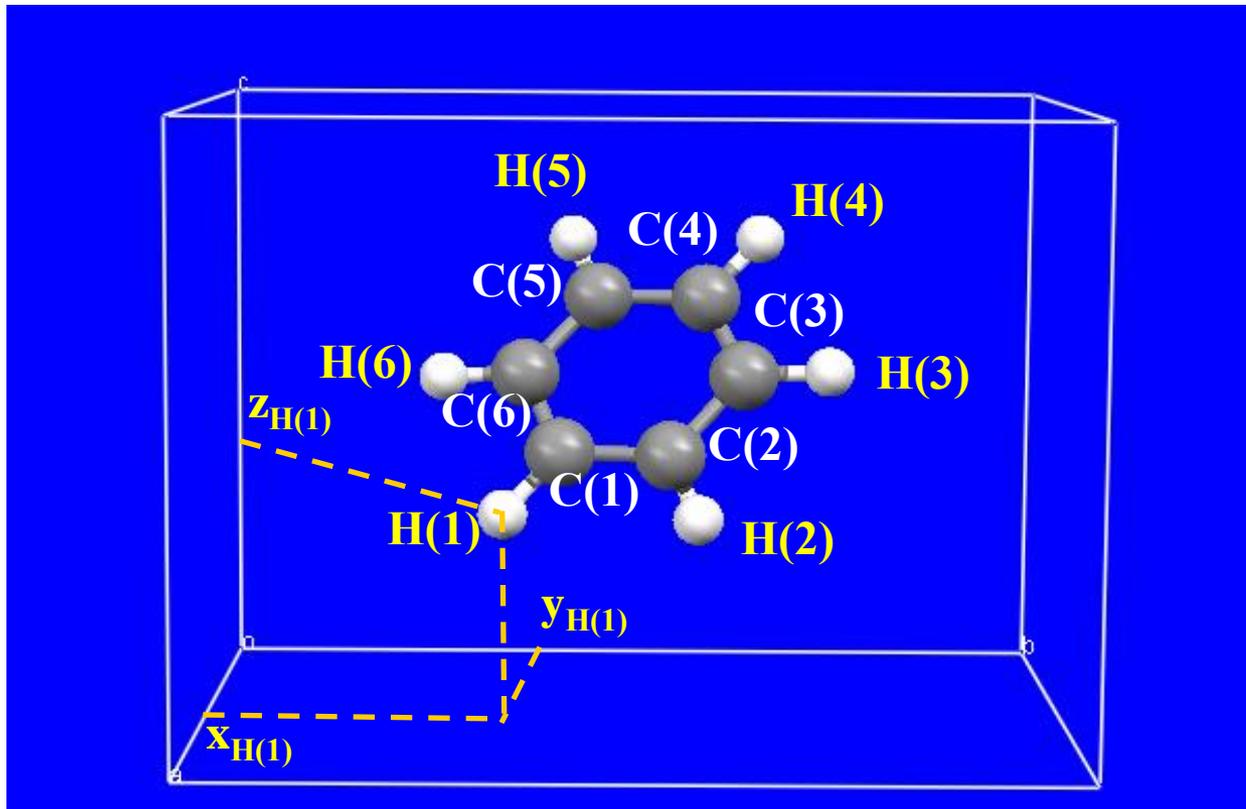
Строение кристаллических веществ и материалов

лекция №6

Рентгеновское излучение.
Рентгеновская дифракция

I. Точки, линии и плоскости в кристалле

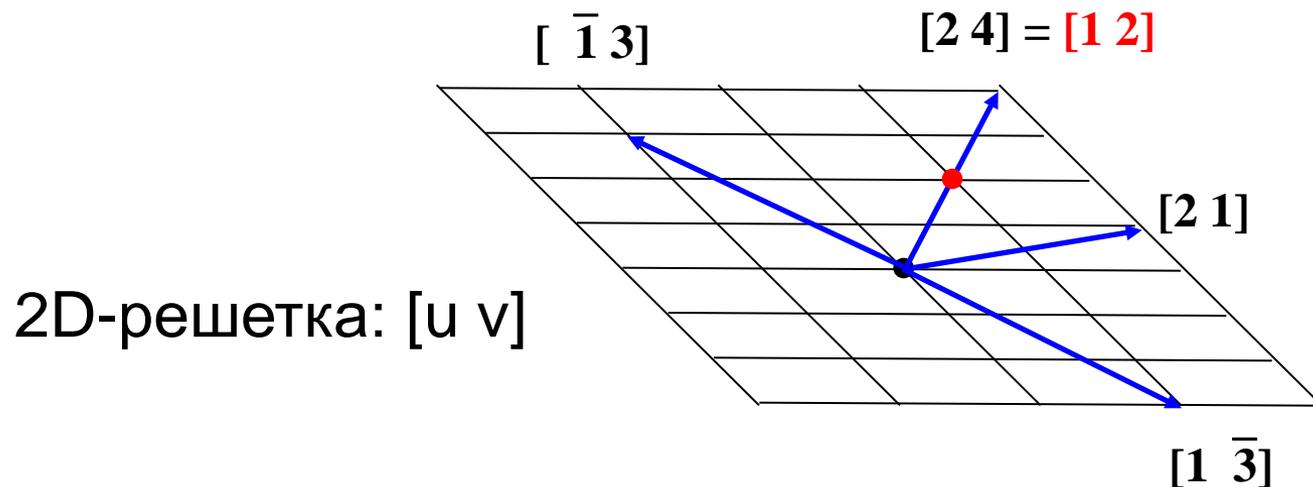
Как задают положения атомов в ячейке



	x/a	y/b	z/c	$(0 \leq x_i/a_i \leq 1)$	
C(1)	+	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> a, b, c α, β, γ </div>
C(2)		
...		
H(1)		
и т.д		
				<div style="border: 1px solid black; padding: 10px; display: inline-block;"> \Rightarrow </div>	атомная структура кристалла

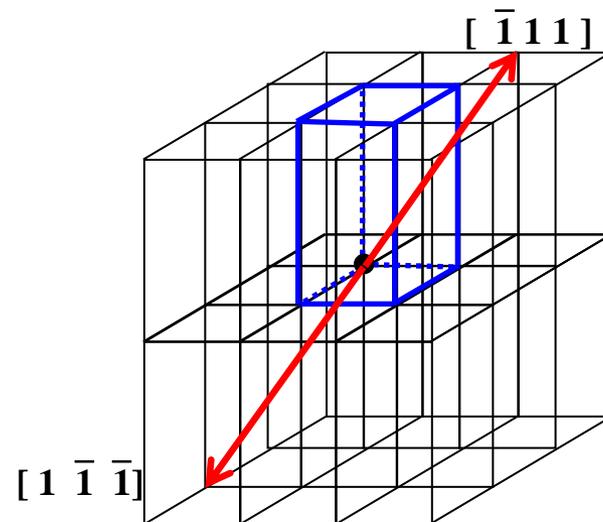
Кристаллографические направления: индексы $[u\ v\ w]$

(u, v, w – координаты ближайшего узла)

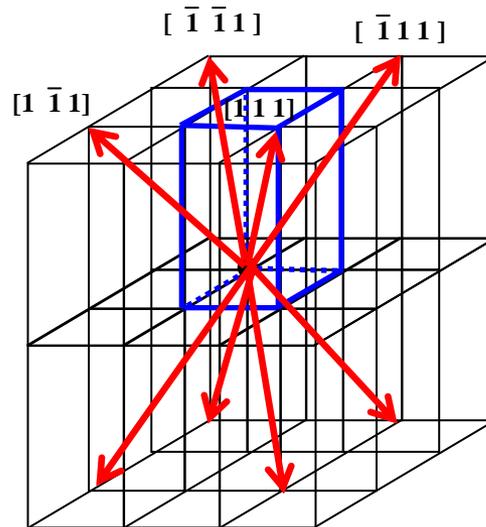


у индексов u, v, w
нет общих
множителей

В трехмерной (3D) решетке



Симметрически связанные направления $\langle u \ v \ w \rangle$: решетка + кристаллический класс



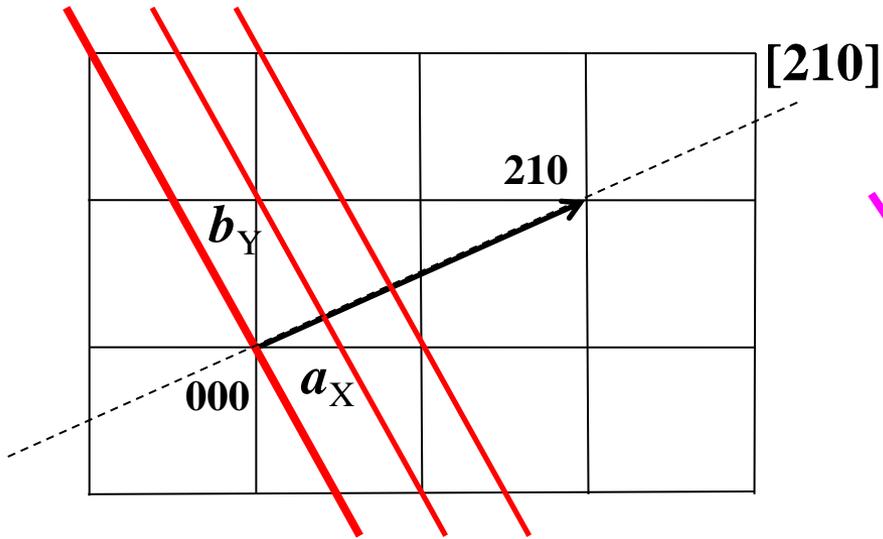
$Pna2_1$ (класс **mm2**): $\langle 111 \rangle =$ набор [1 1 1]

$Pbca$ (класс **mmm**): $\langle 111 \rangle =$ набор [1 1±1]

В декартовой системе координат направление $[uvw]$ задает также систему кристаллографических плоскостей

(210) , или (hkl) : $h=u$, $k=v$, $l=w$

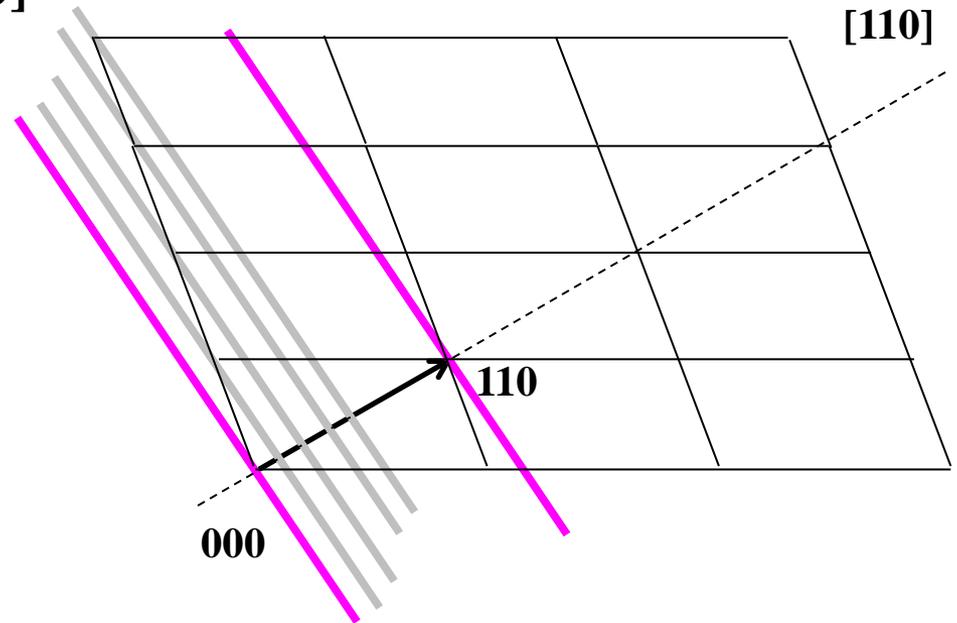
Но кристаллографические системы – не декартовы



$$a_x = a/h$$

$$b_y = b/k$$

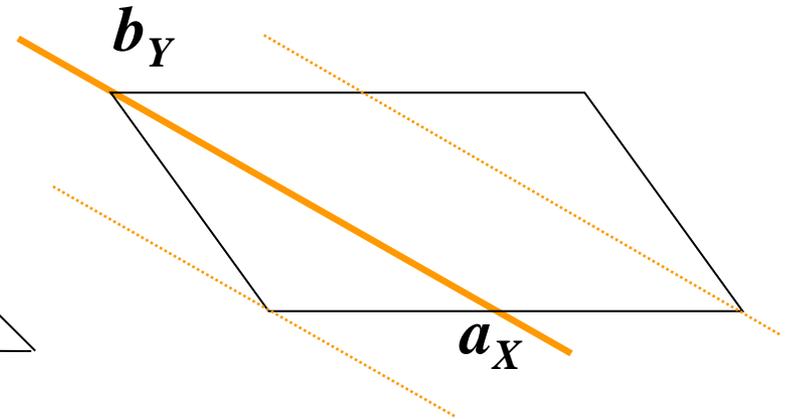
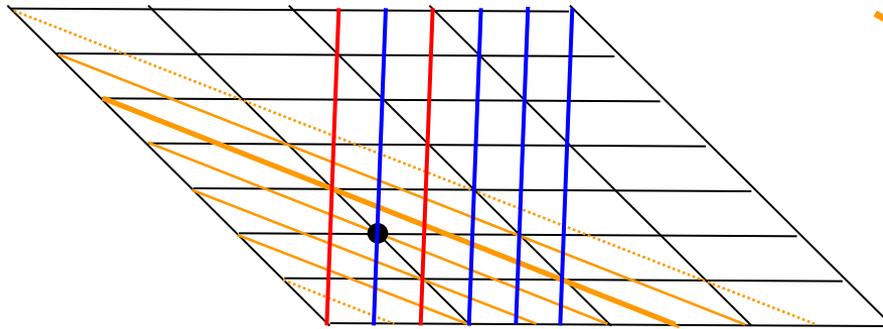
$$c_z = c/l$$



«Рациональные» плоскости, нормальные к кристаллографическим направлениям, не проходят через узлы решетки

Кристаллографические плоскости: индексы Миллера (hkl)

2D-решетка: (h k)



$$h = a / a_x = 2$$

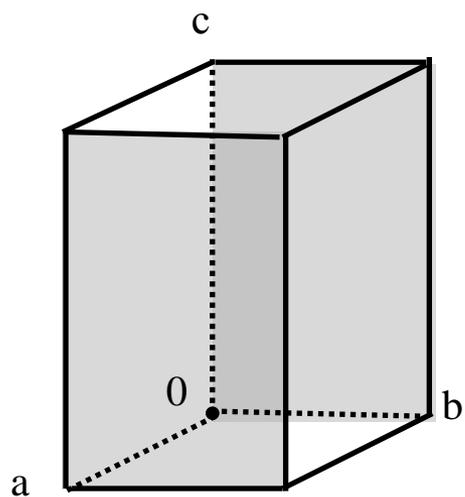
$$k = b / b_y = 1$$

система линий (2 1) или
проекция системы плоскостей (2 1 0)

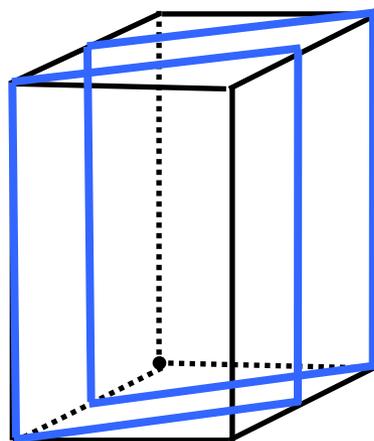
проекция плоскостей $(\bar{3} 1 0) = (3 \bar{1} 0)$

и т.д.

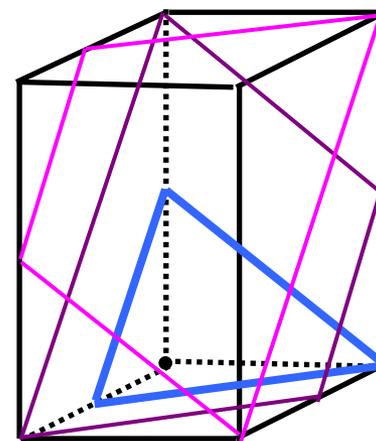
Кристаллографические плоскости в 3D-решетке



$(1\ 0\ 0)$

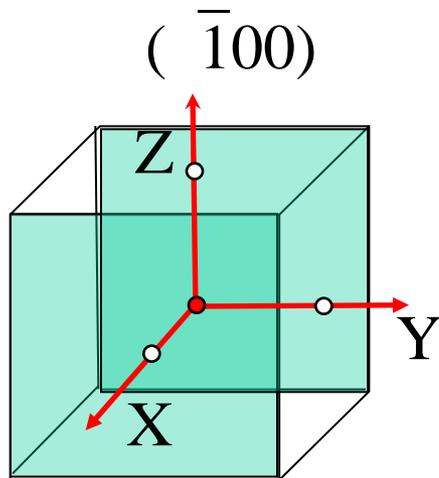


$(2\ 1\ 0)$



$(2\ 1\ 2)$

Симметрически связанные плоскости: форма $\{hkl\}$



класс $m \bar{3} m$

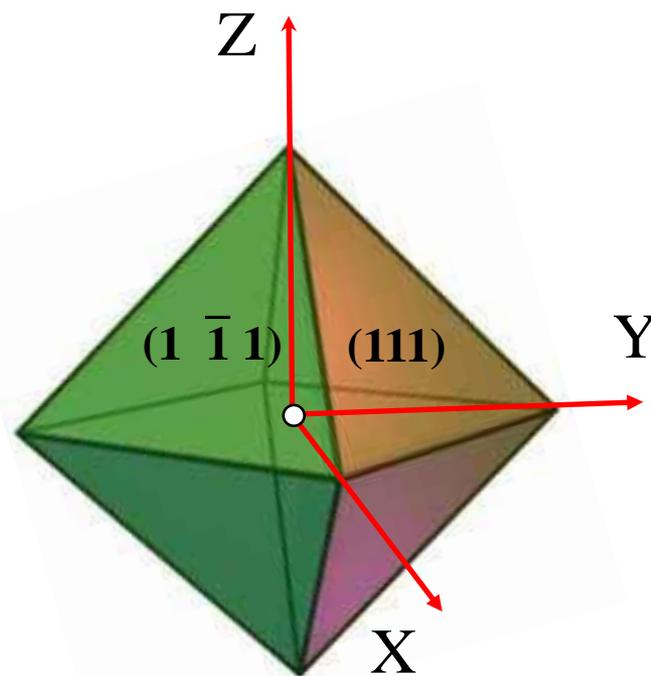
форма $\{100\}$: куб;

грани (100) , (0 ± 10) и (00 ± 1)

грань (100)

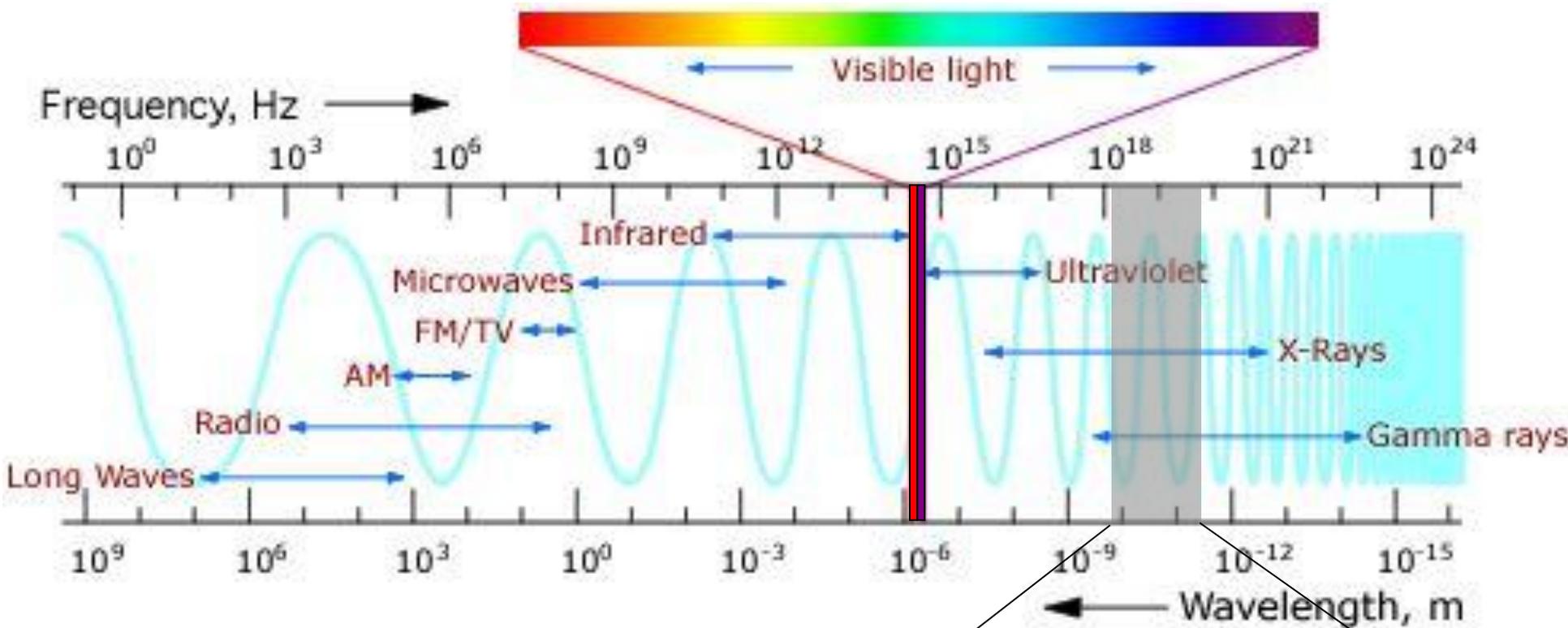
форма $\{111\}$: грани $(1\pm 1\pm 1)$

октаэдр



II. Рентгеновское излучение

Спектр электромагнитного излучения



**«наша» область
рентгеновского излучения**

Рентгеновское излучение

Жесткое (коротковолновое) электромагнитное излучение

$\lambda \sim 5 - 0.5 \text{ нм}$
($50 - 5 \text{ \AA}$)

$E \sim 300 - 3000 \text{ эВ}$

мягкое
рентгеновское
излучение

$\lambda \sim 100 - 5 \text{ пм}$
($1 - 0.05 \text{ \AA}$)

$E \sim 10 - 200 \text{ кэВ}$

жесткое
рентгеновское
излучение

$$\lambda(\text{\AA}) \approx 12.40 / E(\text{кэВ})$$

ВУФ: вакуумный ультрафиолет	Рентгеновское излучение мягкое	Ж Е С Т К О Е	γ -излучение $E > 0.5 - 1 \text{ МэВ}$
--------------------------------	-----------------------------------	---------------	--

$$\lambda = 0.5 - 2.0 \text{ \AA}$$

используется
в рентгеновской дифракции

1895: Вильгельм Конрад Рентген, открытие X-лучей



1896, Вихерт и Стоукс:
X-лучи - очень короткие
электромагнитные волны

1907, Вин: оценка длины волны
рентгеновского излучения $\sim 10^{-8}$ см

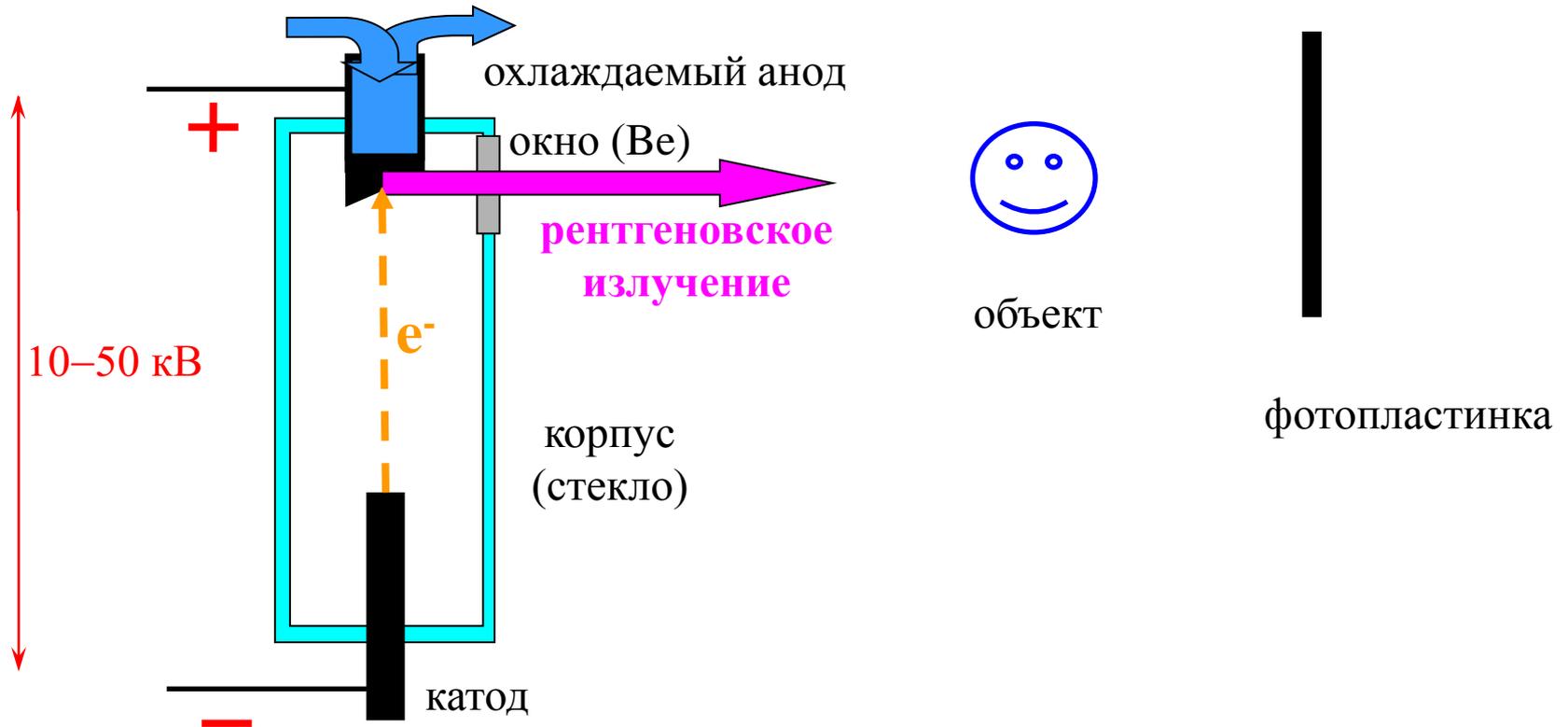
1910, Лауэ: уравнения для “атомных”
2D- и 3D-дифракционных решеток

1912, Фридрих и Книппинг:
первая дифрактограмма

Источники рентгеновского излучения

1. Радиоактивные изотопы (γ -излучатели)
2. Рентгеновские трубки: (а) с неподвижным анодом
(б) с вращающимся анодом
3. Ускорители легких частиц, лазеры на свободных электронах (СИ: синхротронное излучение)

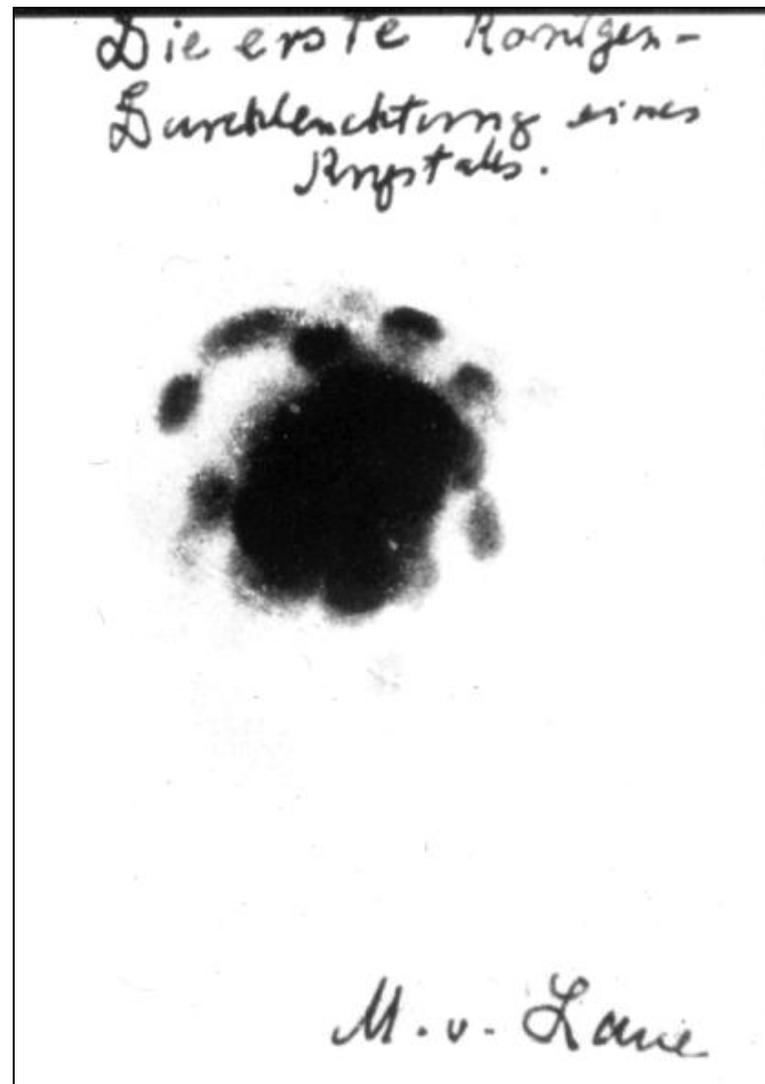
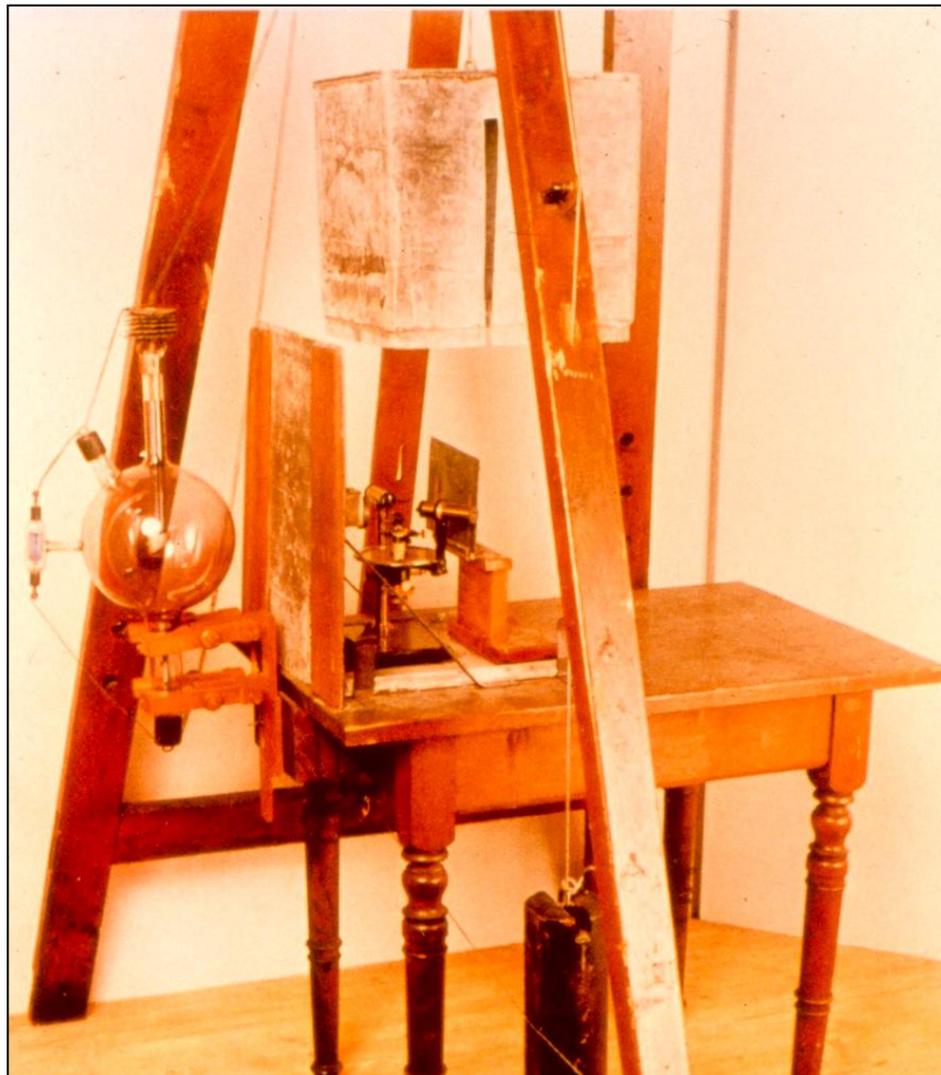
Рентгеновская трубка (схема)



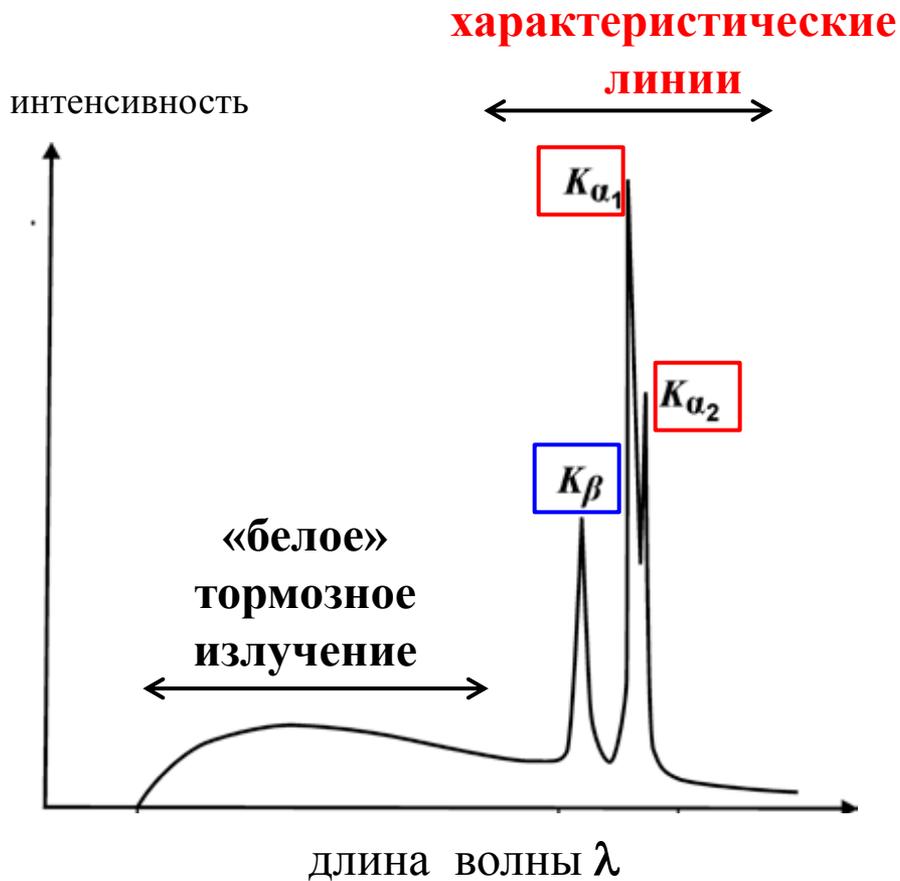
Один из первых рентгеновских снимков



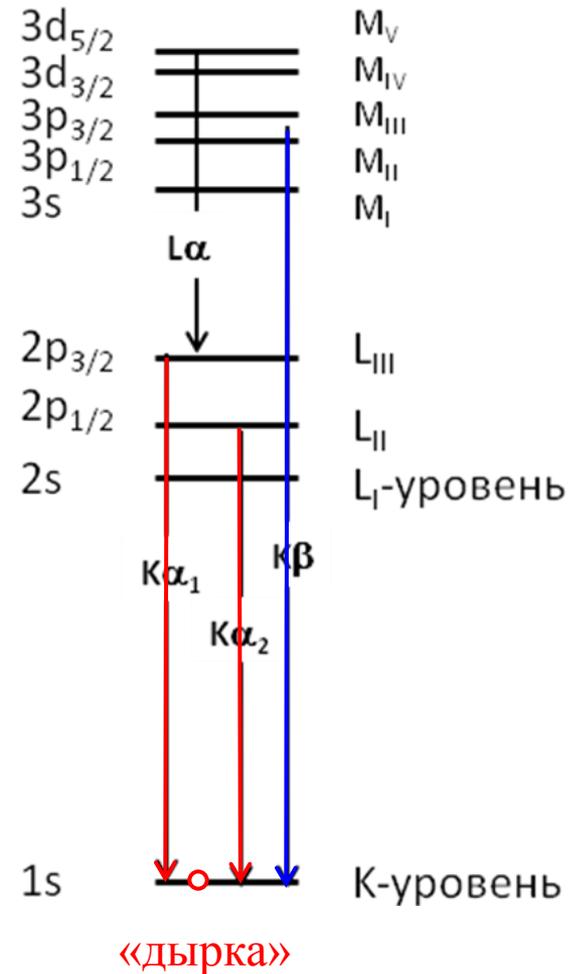
Первая рентгеновская установка (1912г.) и первая дифрактограмма кристалла медного купороса



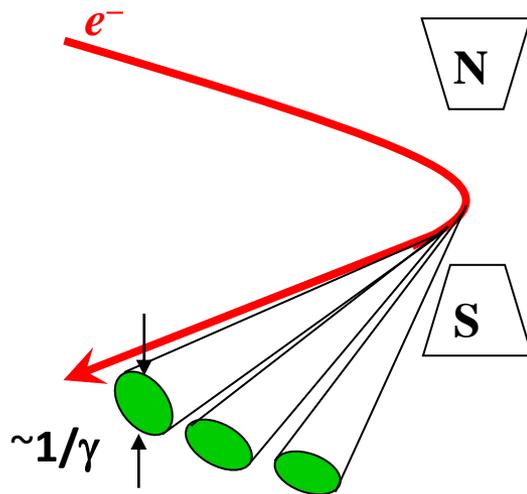
Вид спектра излучения рентгеновской трубки



Происхождение линий в спектре



Синхротронное излучение (СИ)



$$\gamma = E_{\text{кин}} / (m_0 c^2) \sim 10^3 - 10^4$$

(соотношение Лоренца)

ультрарелятивистские электроны

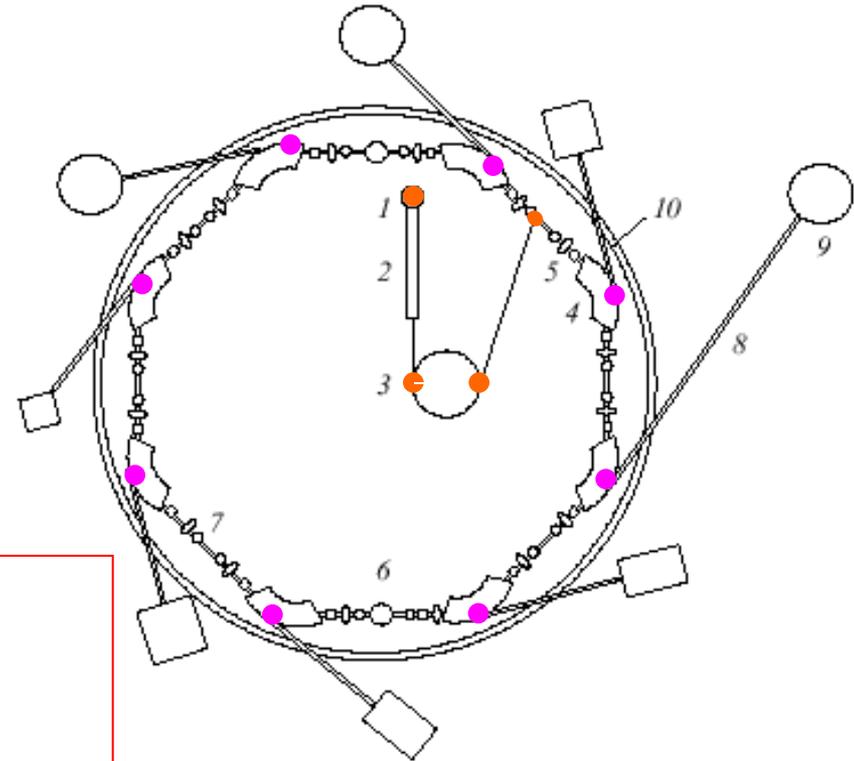
УЗКИЙ И **ОЧЕНЬ** ЯРКИЙ ПУЧОК ФОТОНОВ

энергия пучка электронов 1-10 ГэВ

электронный ток 50-500 мА

время жизни пучка ~2-200 час

интенсивность СИ $\sim \gamma^4$, т.е. $\sim m_0^{-4}$



1,2 - линейный ускоритель (linac)

3 - предускоритель (booster)

4-7 - накопительное кольцо

4 - поворотный магнит

8 - канал СИ

9 - экспериментальная станция

10 - стена биозащиты

III. Рентгеновская дифрактометрия

Виды излучения, используемые в дифрактометрии

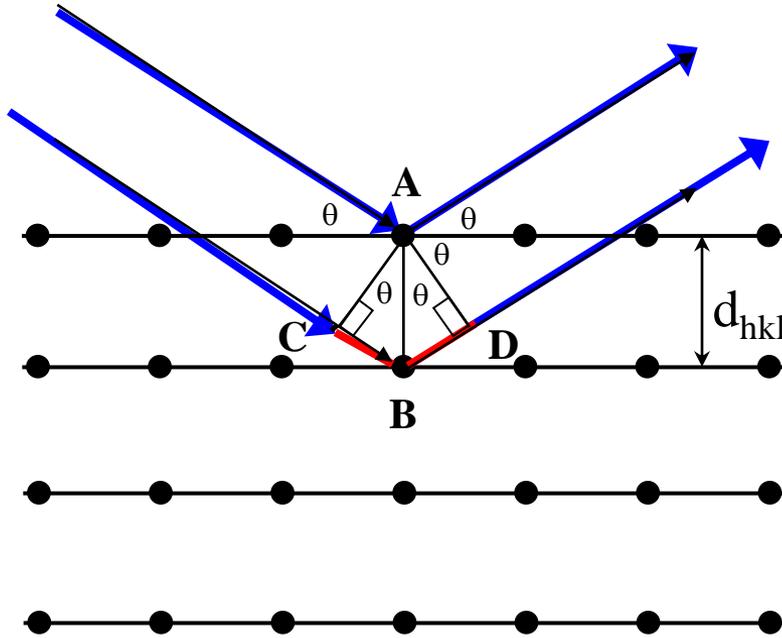
	$\lambda, \text{Å}$	$f(q)$	среда	теория
рентгеновское	0.5 – 2.5	убыв., $\sim Z$	воздух	есть
нейтроны	~ 1	const, независ. от Z	воздух	есть
электроны	0.02–0.05	убыв., $\sim Z^{1/3}$	вакуум	будет

$\lambda = h/mv$ соотношение де Бройля

Нейтроны (тепловые): $v \leq 1$ км/с, $\lambda \sim 1 \text{Å}$

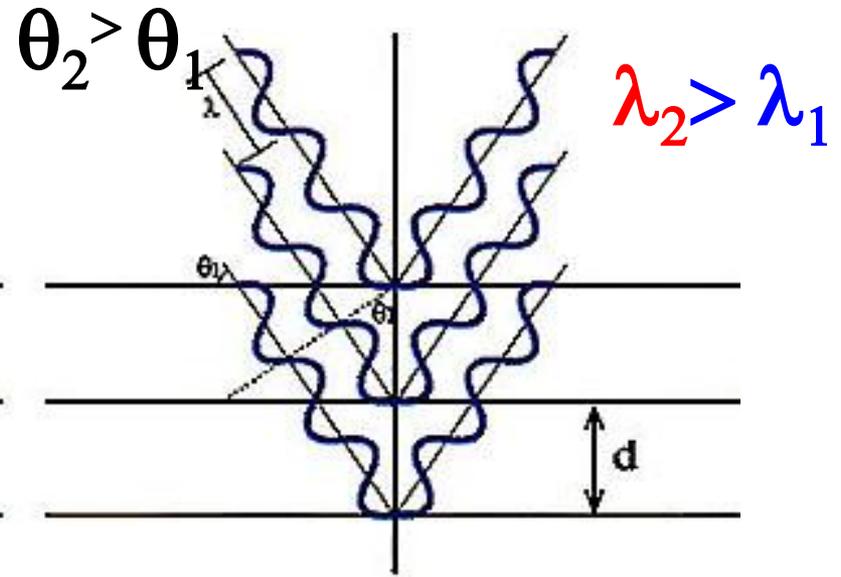
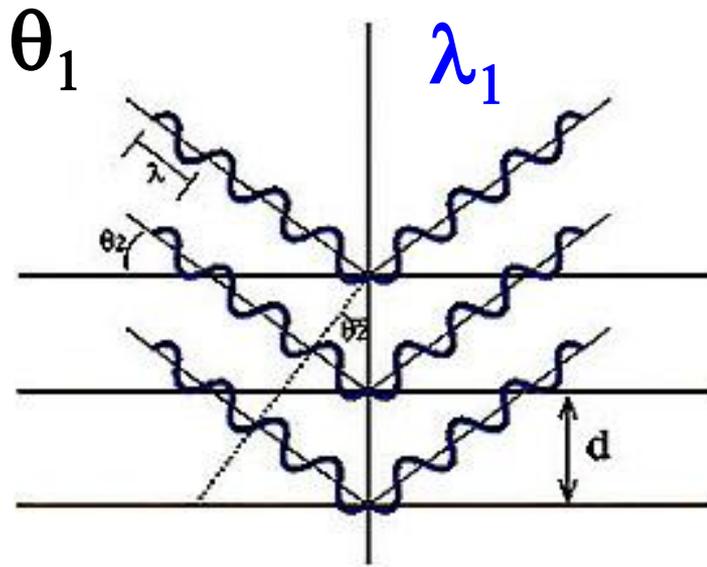
Электроны (микроскоп): $\lambda \approx [150/(E, \text{Эв})]^{1/2}$, т.е. $E = 50\text{--}300$ кЭв

Рассеяние на кристалле: формула Брегга – Вульфа



$$2d \sin \theta = n\lambda$$

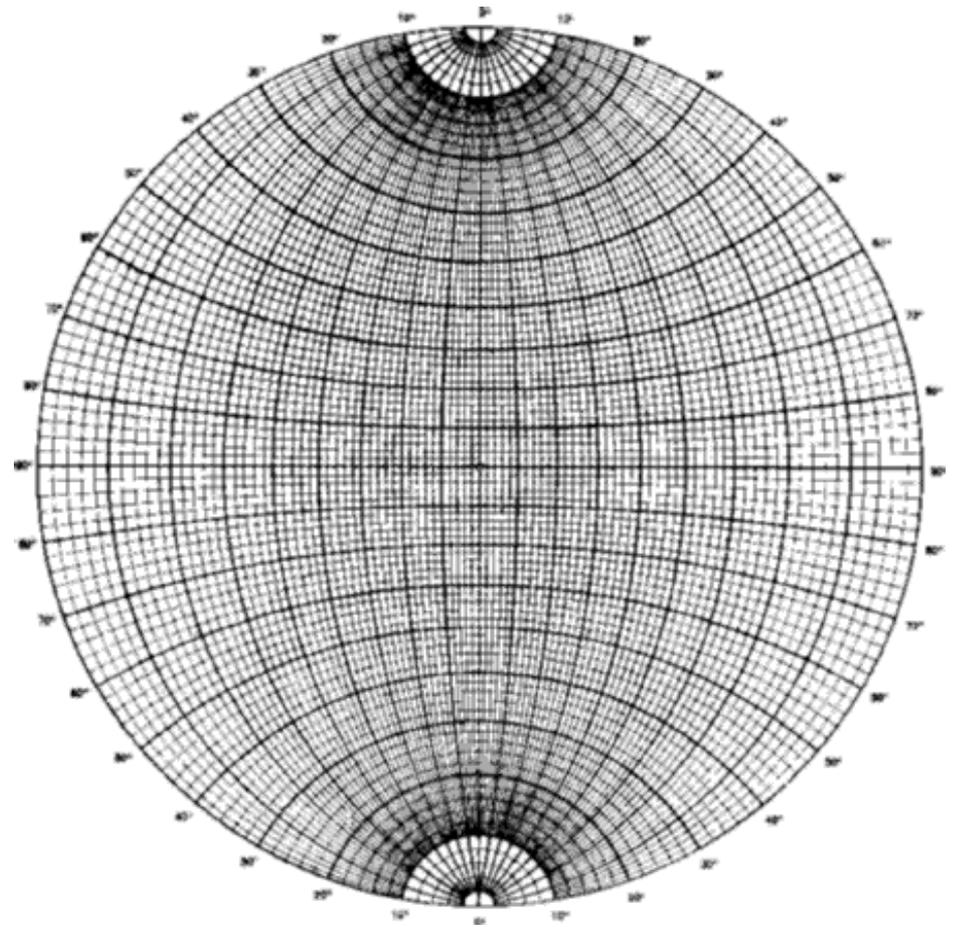
($n = 1, 2, 3 \dots$)



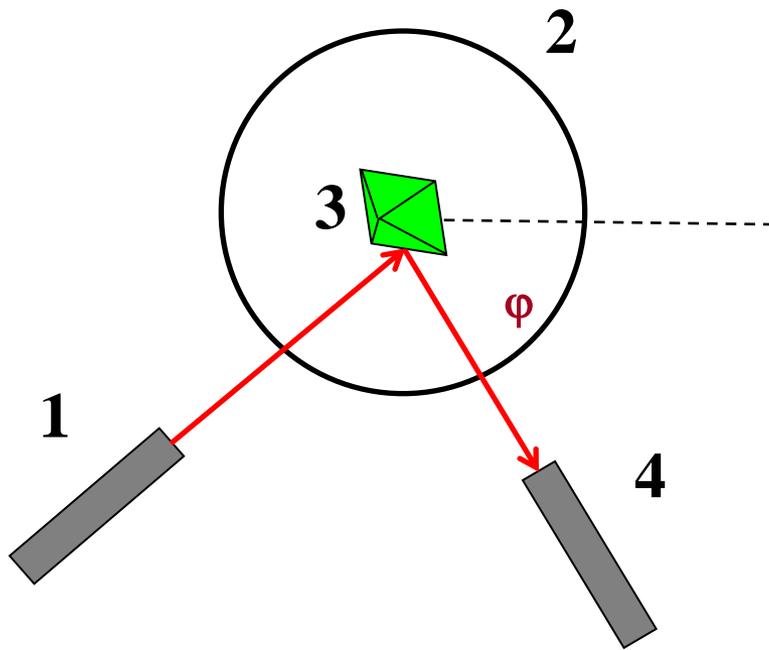


**Георгий Викторович Вульф
(1863-1925)**

1913 г: независимый вывод формулы
Брегга-Вульфа: $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$

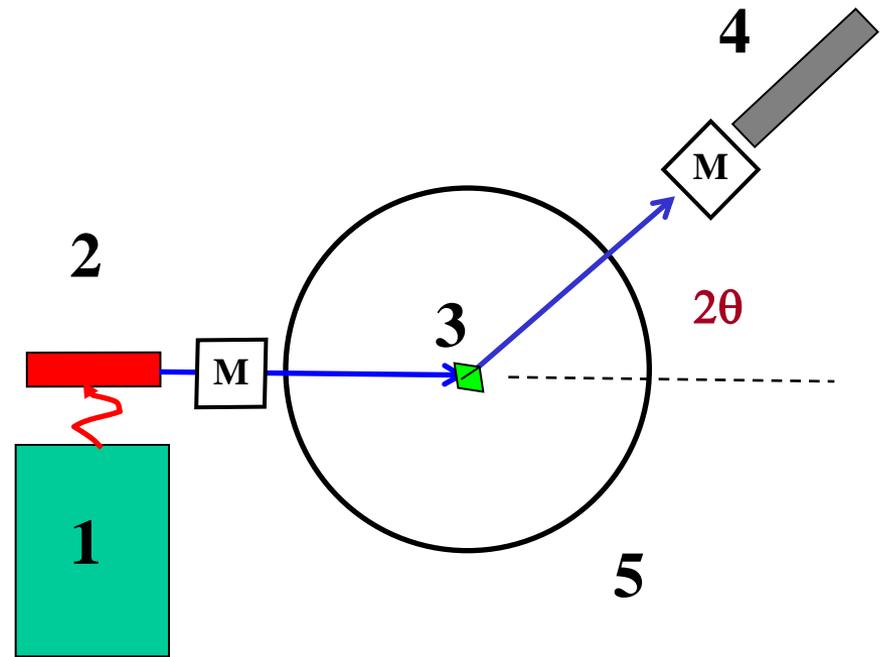


**Координатная сетка для
стереографической проекции
(сетка Вульфа)**



оптический гониометр:

- 1 – источник света
- 2 – механика (лимбы)
- 3 – монокристалл
- 4 – зрительная труба

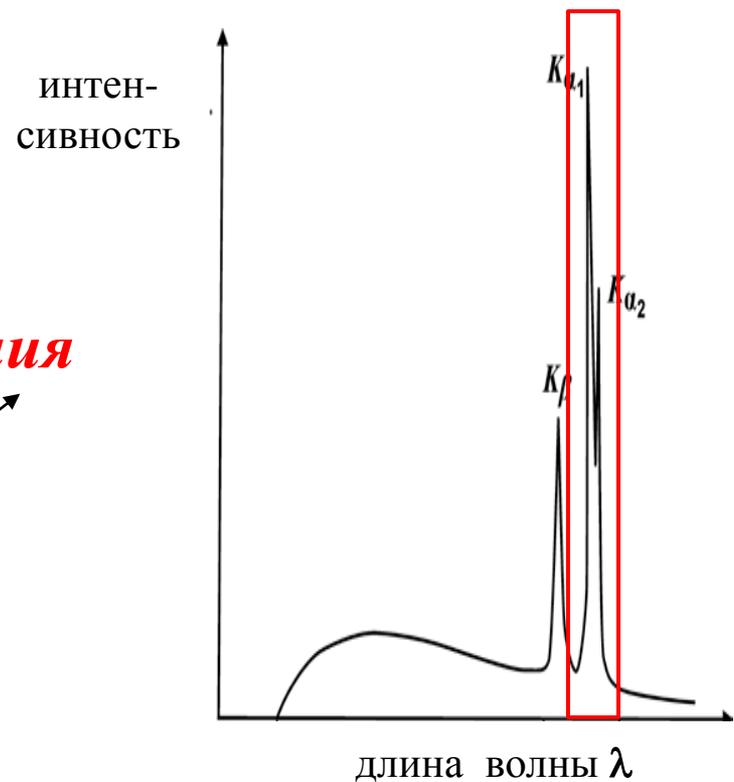
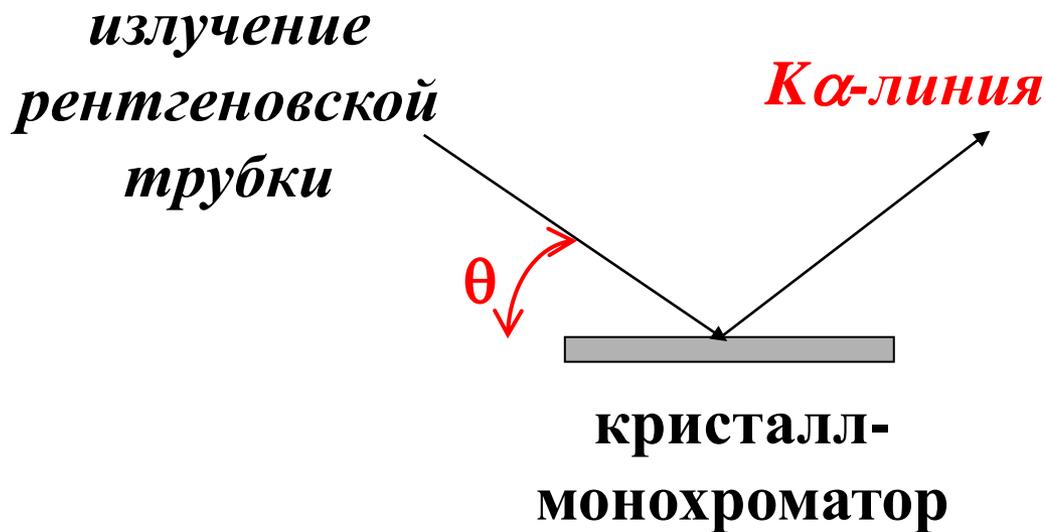


рентгеновский дифрактометр:

- 1 – высоковольтный генератор
- 2 – рентгеновская трубка
- 3 – образец (монокристалл или кристаллич. порошок)
- 4 – детектор
- 5 – механика (гонометр)
- М – монохроматор

Брегговские монохроматоры

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$



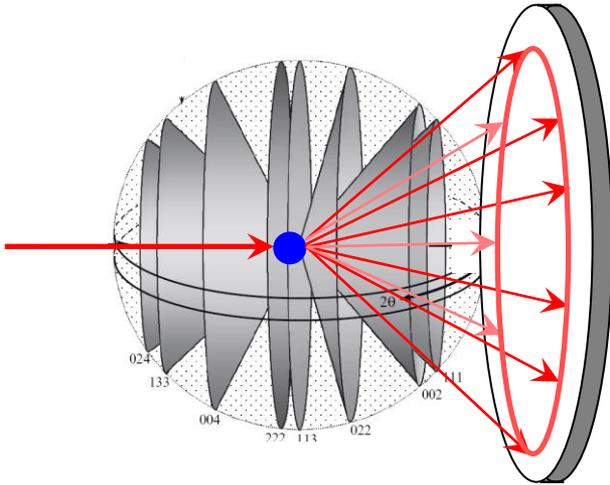
Методы получения дифракционной картины

$$2d_{hkl}\sin \theta = \lambda$$

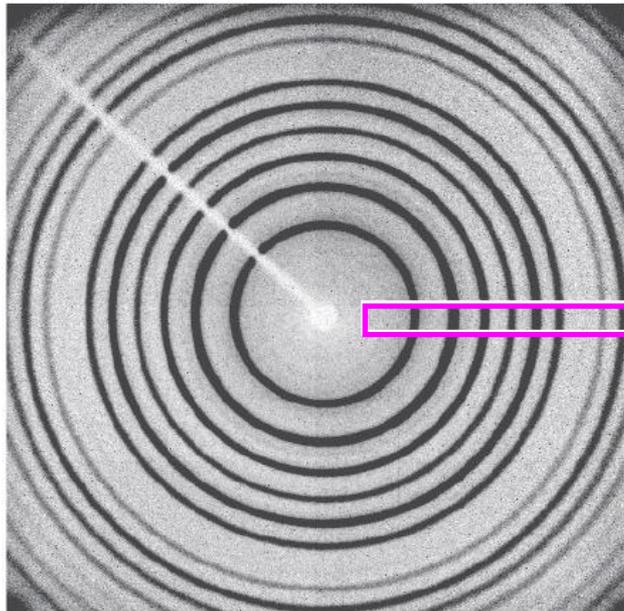
1. Монокристалл, «белое» излучение – метод Лауэ
2. Кристаллический порошок, монохроматическое излучение – порошковая дифрактометрия, рентгенофазовый анализ (РФА)
3. Монокристалл, монохроматическое излучение (λ фиксирована, гониометр с варьируемыми углами) – рентгеноструктурный анализ (РСА)

IV. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Порошковая дифрактометрия



Много мелких произвольно ориентированных кристаллов – все системы атомных плоскостей в отражающем положении – «конусы» из рефлексов $(h_0 k_0 l_0)$ от каждого кристаллита – узкие дифракционные «кольца»



Участок дифрактограммы

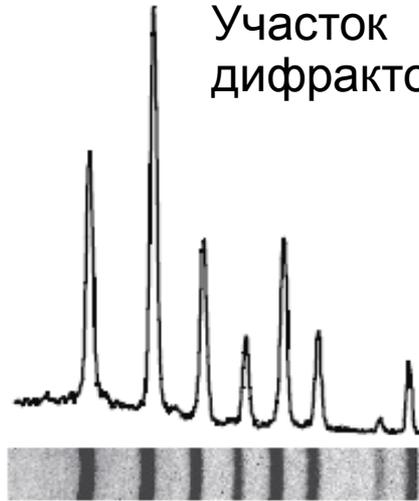
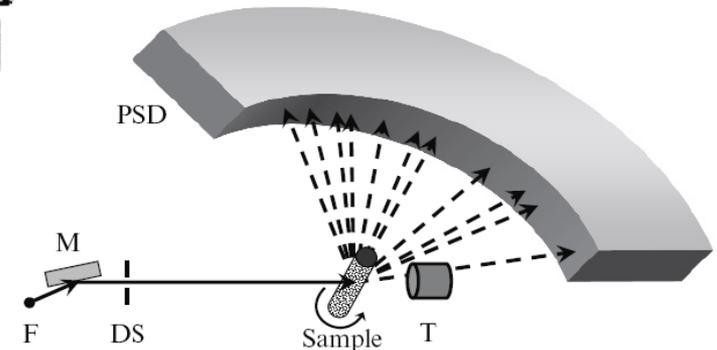
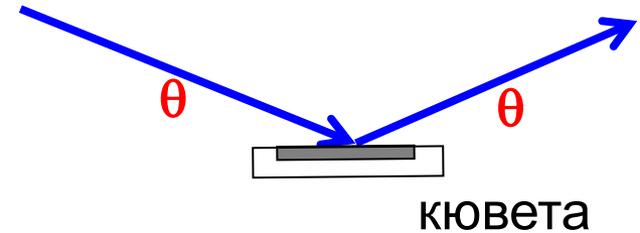
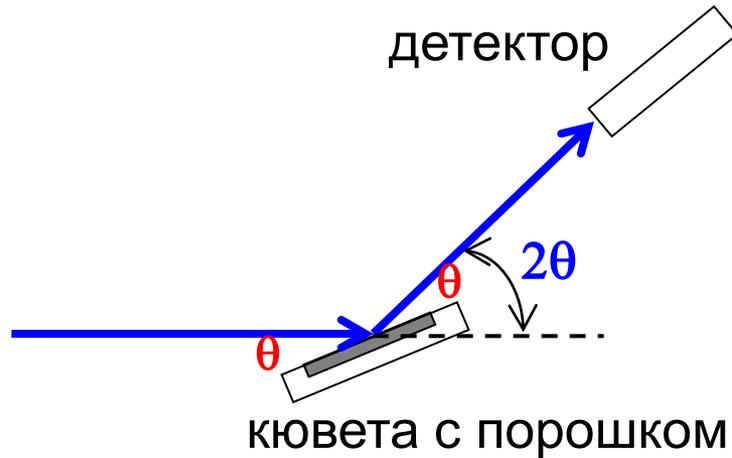


Схема съемки с 1D-детектором (PSD: Position Sensitive Detector)



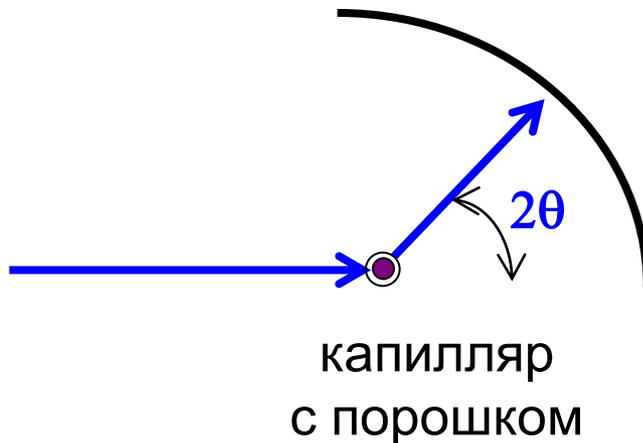
Геометрия съемки в РФА

На отражение (по Бреггу – Брентано)



геометрия $\theta - \theta$

На пропускание (по Дебаю – Шереру)



фотопленка
или детектор

Подготовка образца для съемки



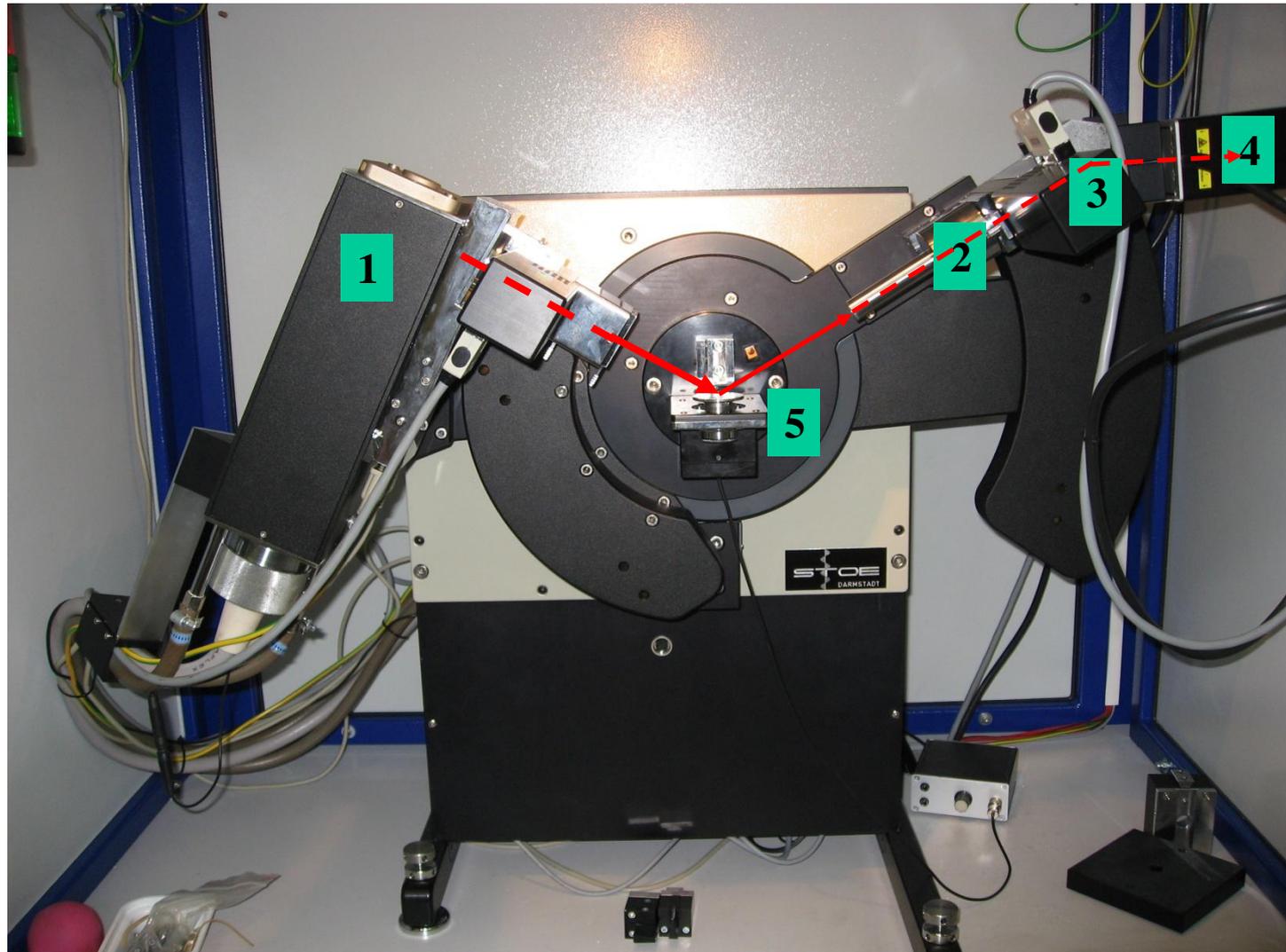
1 - кварцевая кювета с порошком

Порошковый дифрактометр Stoe θ - θ



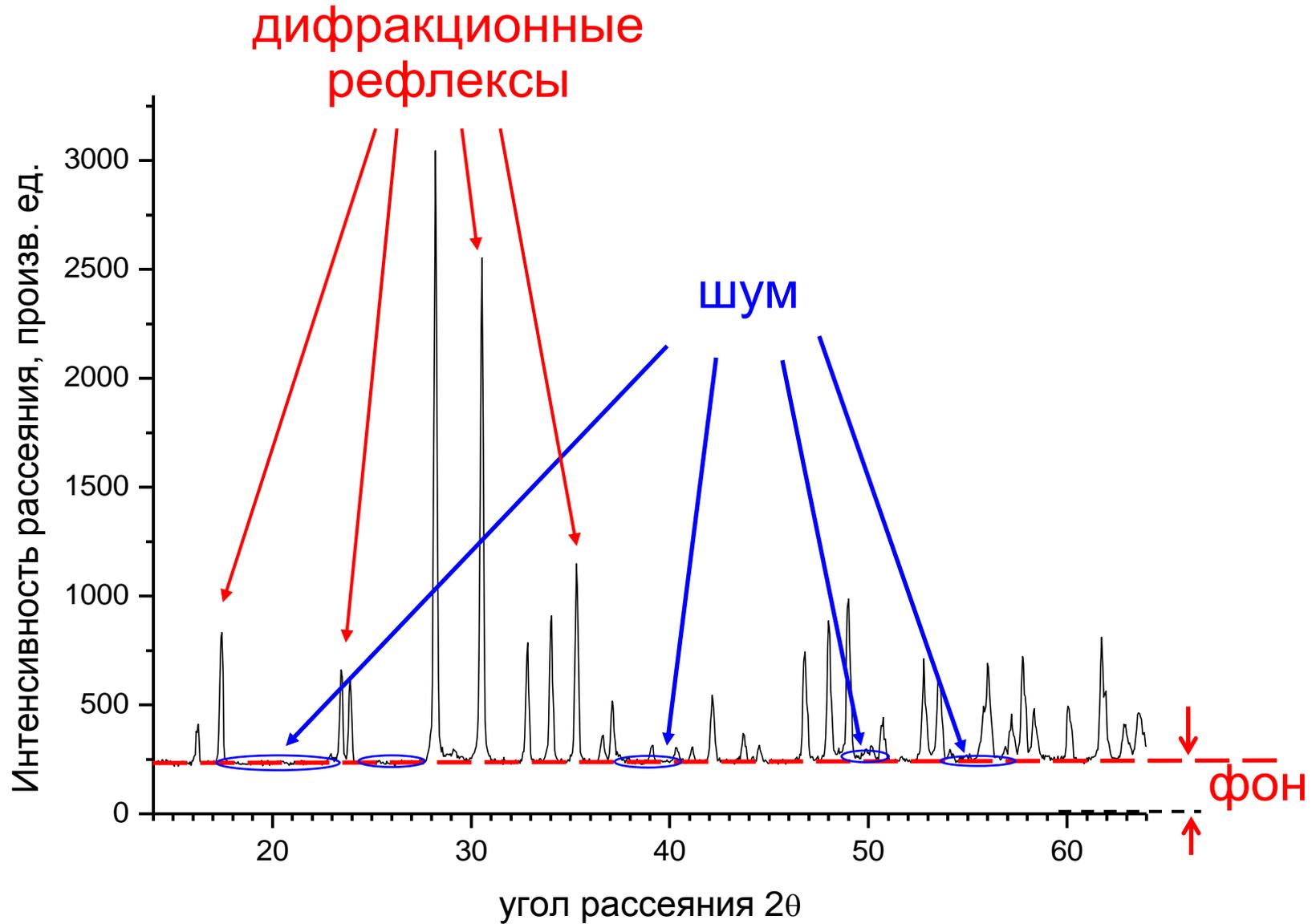
1 - генератор, 2 - гониометр,
3 – защитный кожух, 4 – управляющий компьютер

Вертикальный гониометр с геометрией $\theta-\theta$



1 – рентгеновская трубка, 2 – коллиматор, 3 – монохроматор,
4 – детектор, 5 – горизонтально расположенный образец

Порошковая дифрактограмма YTaO_4



Рентгенофазовый анализ (РФА)

- Поликристаллические образцы (порошки, минералы, металлические изделия)
- Определение параметров элементарной ячейки, пространственной группы
- Качественный и количественный фазовый анализ, исследование фазовых переходов и химических реакций
- [Банк данных PDF](#)
- Определение средних размеров кристаллов, зерен в образце или распределение их по размерам
- Изучение внутренних напряжений в образце (по профилю и сдвигу линий)
- Изучение текстур (характера преимущественной ориентации)

«Раздвоение» рефлексов на больших углах 2θ : дублет $K\alpha_1/K\alpha_2$

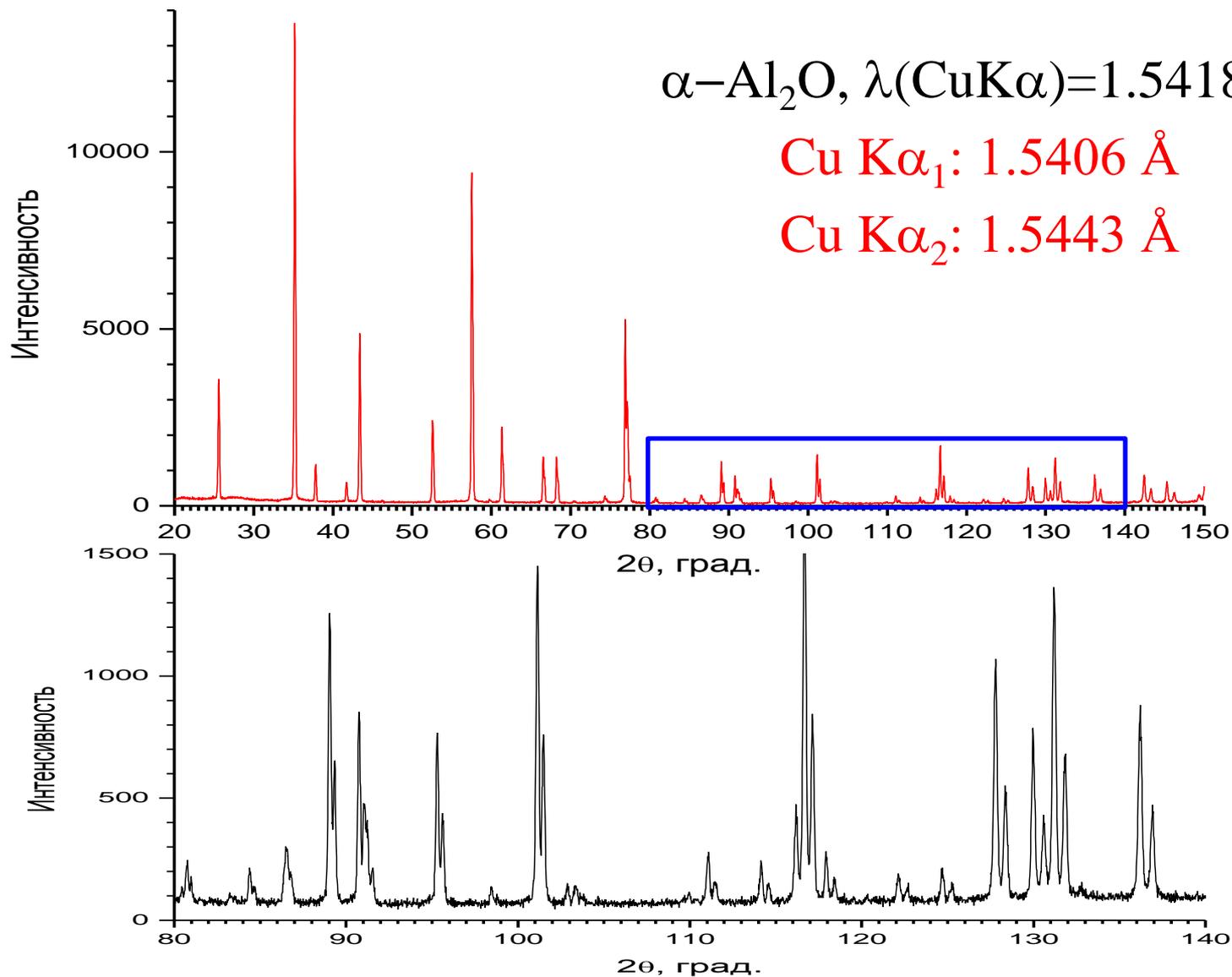
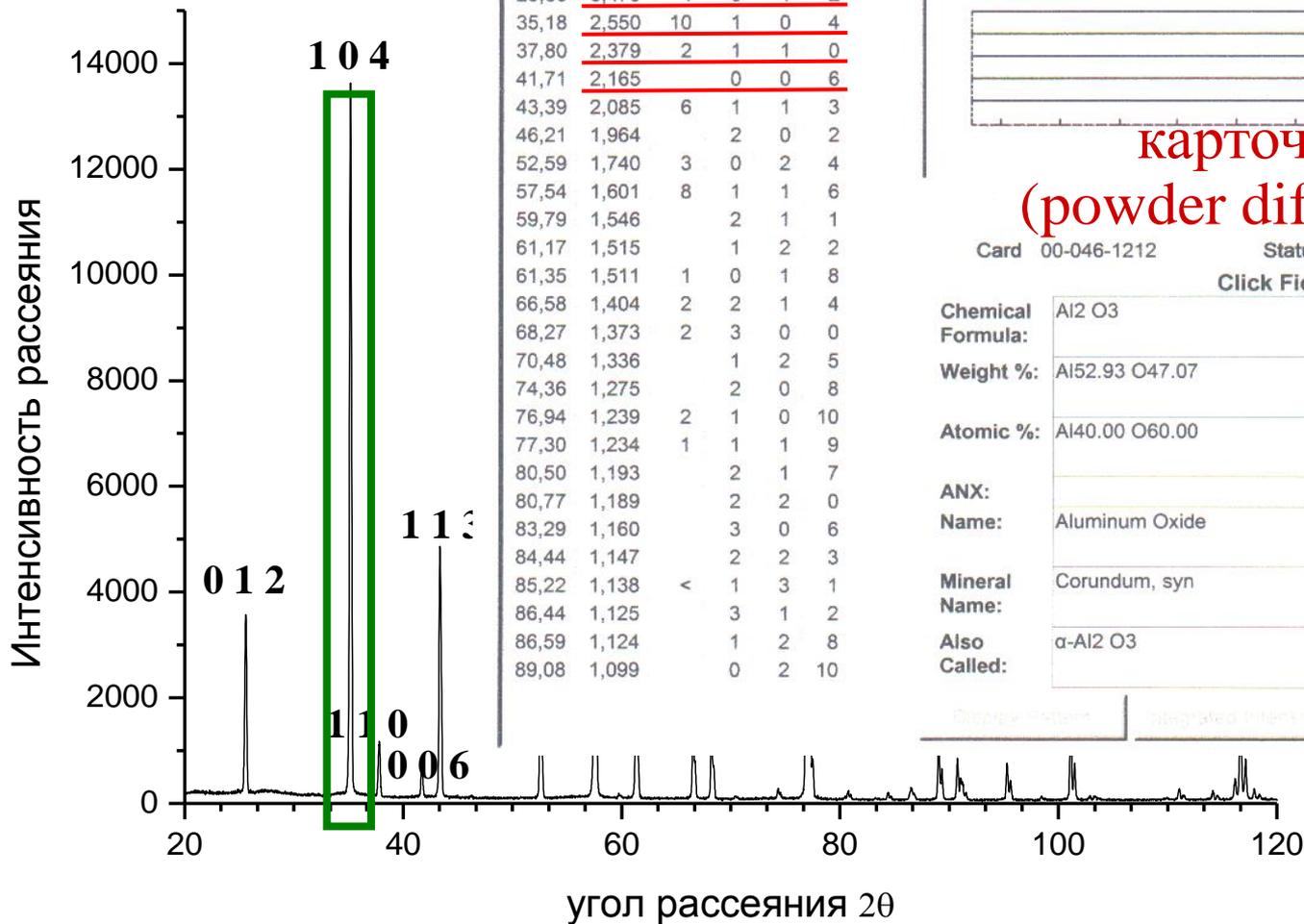


Таблица межплоскостных расстояний d_{hkl} : «паспорт» кристаллического вещества

корунд (α - Al_2O_3)



PDF #	Cu K α (Ave) 1.54184A	fixed slit intensities	linear intensity	Print Card	Print Graph
2 θ	d (A)	Int-f	h	k	l
25,60	3,479	4	0	1	2
35,18	2,550	10	1	0	4
37,80	2,379	2	1	1	0
41,71	2,165	0	0	0	6
43,39	2,085	6	1	1	3
46,21	1,964		2	0	2
52,59	1,740	3	0	2	4
57,54	1,601	8	1	1	6
59,79	1,546		2	1	1
61,17	1,515		1	2	2
61,35	1,511	1	0	1	8
66,58	1,404	2	2	1	4
68,27	1,373	2	3	0	0
70,48	1,336		1	2	5
74,36	1,275		2	0	8
76,94	1,239	2	1	0	10
77,30	1,234	1	1	1	9
80,50	1,193		2	1	7
80,77	1,189		2	2	0
83,29	1,160		3	0	6
84,44	1,147		2	2	3
85,22	1,138	<	1	3	1
86,44	1,125		3	1	2
86,59	1,124		1	2	8
89,08	1,099		0	2	10

Aluminum Oxide

карточка PDF
(powder diffraction file)

Card 00-046-1212 Status Primary Quality S

Click Fields Below to Scroll

Chemical Formula: Al₂O₃

Weight %: Al52.93 O47.07

Atomic %: Al40.00 O60.00

ANX:

Name: Aluminum Oxide

Mineral Name: Corundum, syn

Also Called: α -Al₂O₃

I/I_{cor}

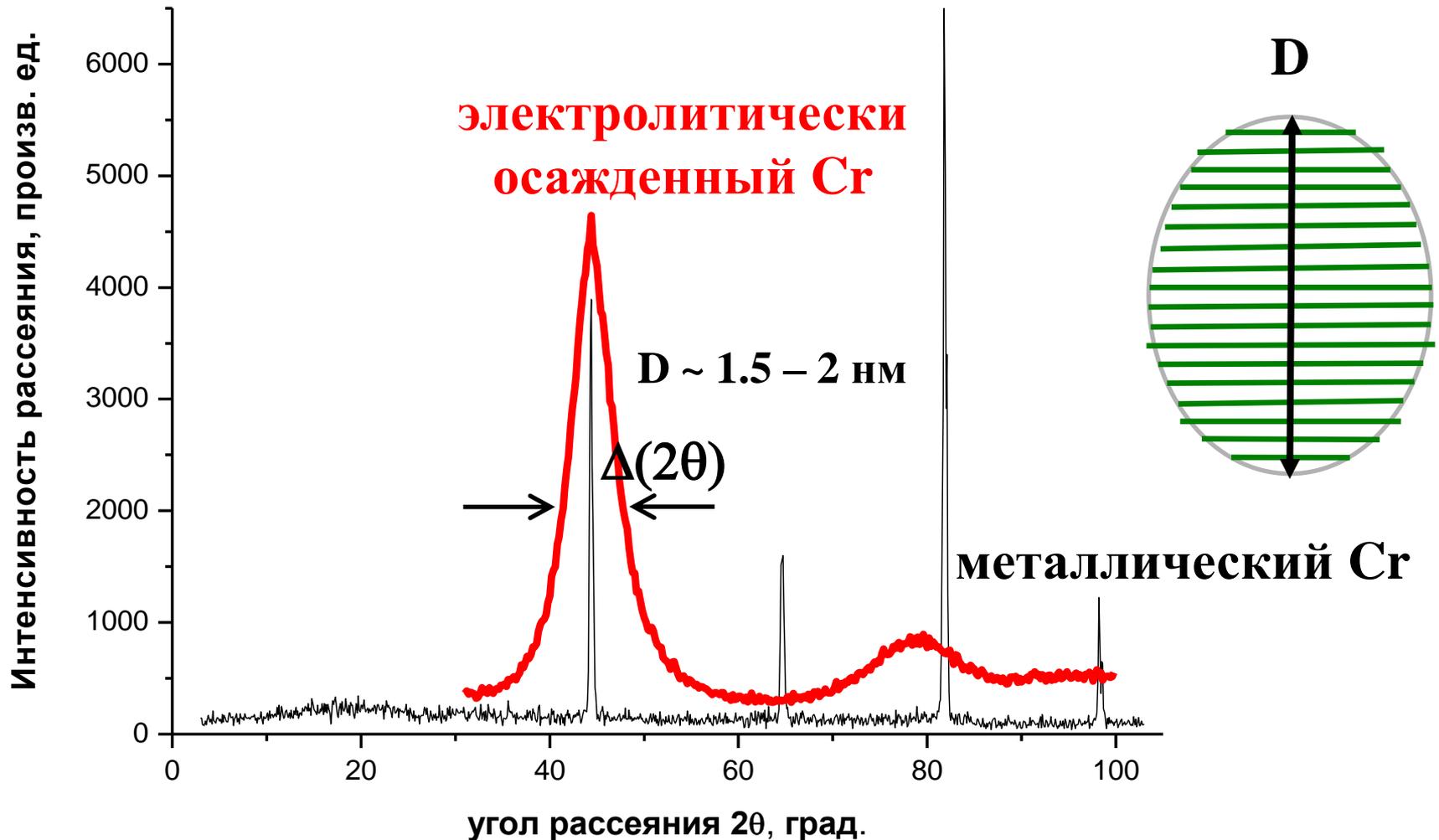
корундовое число: $I(100\%)_{\text{В-ВО X}}/I(100\%)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ в смеси 1:1 (по весу)

«Полуширина» рефлекса: формула Шерера

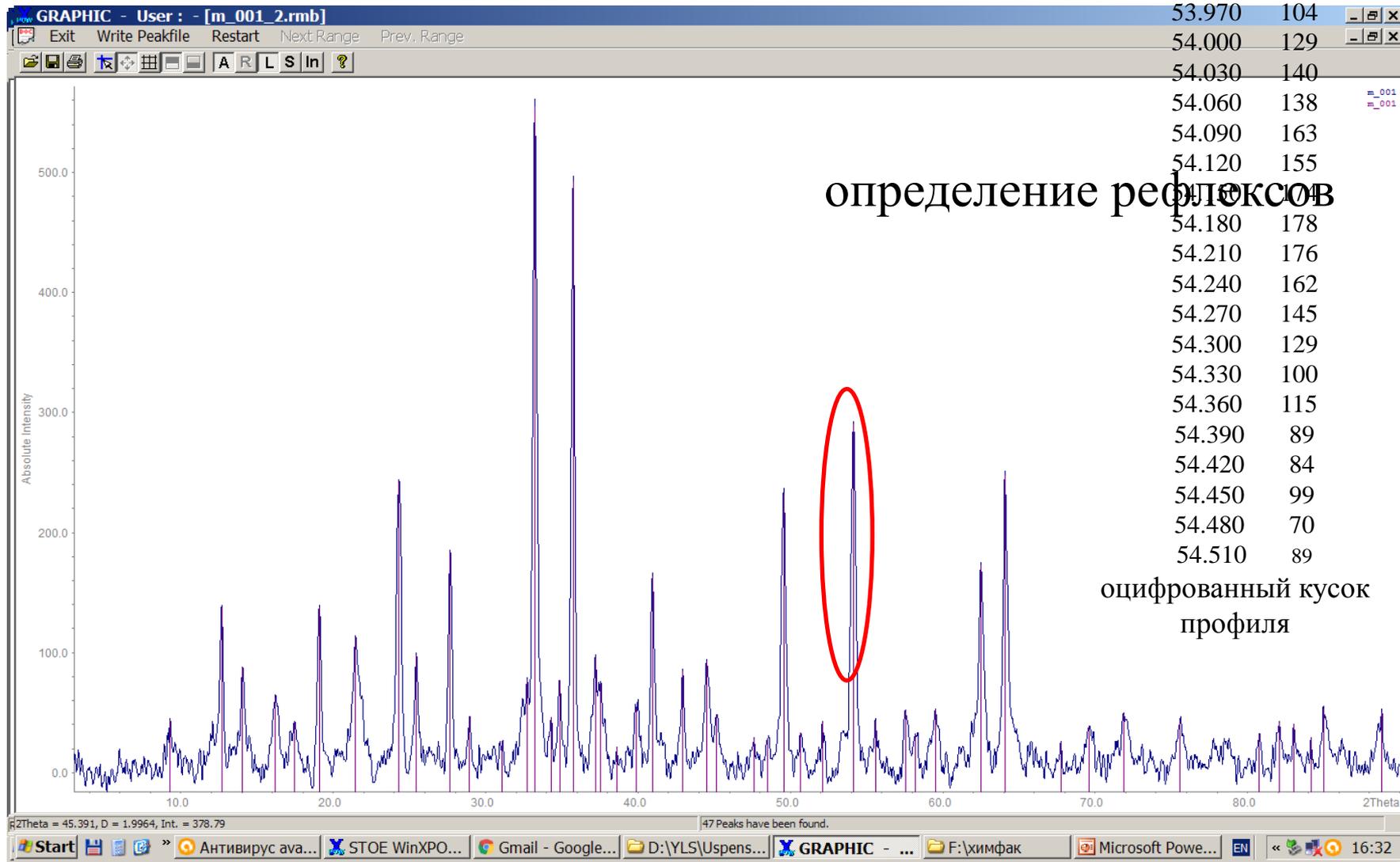
$$\Delta(2\theta)(\text{рад}) \approx 0.94\lambda/[D \cdot \cos\theta]$$

FWHM: full width at half maximum

$$\lambda(\text{Cu K}\alpha):$$
$$D(\text{\AA}) \sim 100/\Delta(2\theta)(\text{град})$$



Обработка дифрактограммы в РФА



Представление данных РФА: таблица межплоскостных расстояний

! STOE Peak File : Si_test_04.pks
! Created at 10-Dec-11 13:19 by WinXPOW
Version : PKS_2.01
Title : Si_test
Diffractometer : Theta-Theta
Monochromator : Secondary
Wavelength : 1.540598 Cu
Detector : Scintillation Counter
Scan Mode : Reflection
Scan Type : 2Theta:Omega

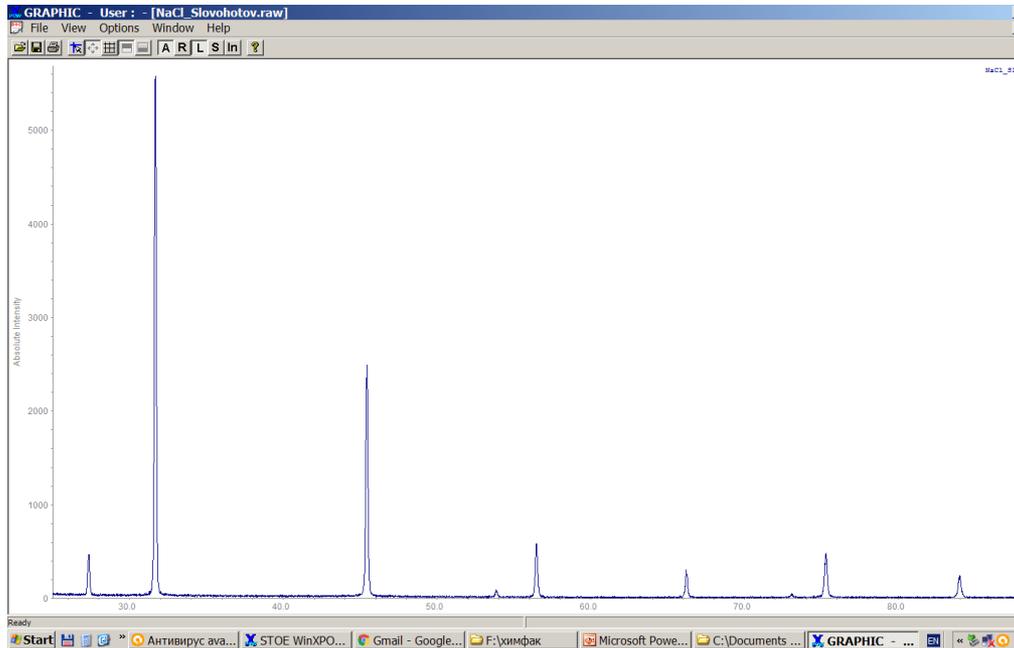
! Raw data file used : D:\YLS\Si_test_04.rmb
! created : 27-Oct-08 14:26
! Peak search parameters : Expected halfwidth : 0.150
! Significance level : 2.5
! Peak height level : 40

Peaklist [Range 1 : 2Theta = 27.000 120.000 0.040 I_{max} = 1259]

D	2Theta	I(rel)	I(abs)	I(int)	FWHM	H	K	L
3.139509	28.4058	100.00	1242	0.00	0.1600			
1.921110	47.2771	50.49	627	0.00	0.2000			
1.638227	56.0949	26.30	327	0.00	0.2400			
1.358272	69.0988	6.56	81	0.00	0.1600			
1.246372	76.3453	9.98	124	0.00	0.1600			
1.108797	88.0091	11.54	143	0.00	0.1600			
1.045409	94.9258	6.68	83	0.00	0.1200			
0.960196	106.6873	4.24	53	0.00	0.1600			
0.918102	114.0720	6.86	85	0.00	0.1600			

требуется
индицирование
рефлексов

Автоматическое индцирование NaCl



INDEX - User: Slovokhotov File: NaCl_Slovohotov.pks
File View Index Refine Help
B P W V L R

Results from Lattice Parameter Refinement

Peak File : C:\Documents and Settings\Administrator\Desktop\Zhir\NaCl_Slovohotov.pks
File title : NaCl_Slovohotov

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 8

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : 0.0040 (fixed)

Symmetry : Cubic P

Initial cell parameters :
Cell_A : 5.6410

Refined cell parameters :
Cell_A : 5.6417(7)
Cell_Volume: 179.56(4)

Number of single indexed lines : 8
Number of unindexed lines : 0

Final 2Theta window : 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	27.325	1	1	1	27.359	-0.0337	8.5	3.2611	3.2572
2	31.664	2	0	0	31.695	-0.0309	100.0	2.8235	2.8208
3	45.420	2	2	0	45.435	-0.0148	45.3	1.9952	1.9946
4	53.843	3	1	1	53.853	-0.0100	1.5	1.7013	1.7010
5	56.452	2	2	2	56.456	-0.0037	10.5	1.6287	1.6286
6	66.211	4	0	0	66.207	0.0037	5.0	1.4103	1.4104
7	75.282	4	2	0	75.268	0.0139	8.7	1.2613	1.2615
8	83.983	4	2	2	83.964	0.0190	4.3	1.1514	1.1516

Average delta(2Theta) = 0.016
Maximum delta(2Theta) = 0.034 (peak 1) = 2.1 * average

Figure of Merit F(8) = 24.7 (0.016, 20)

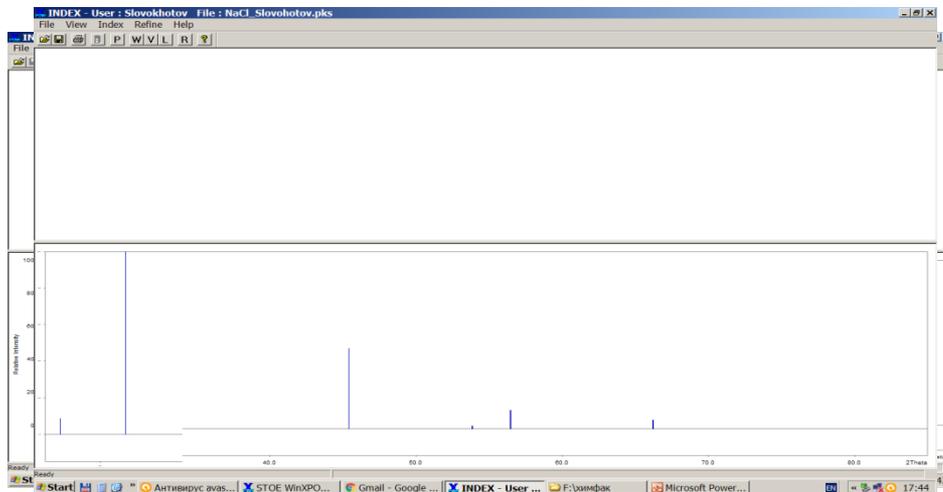
Durbin-Watson serial correlation = 0.191

Sref = sum(w * Delta(d)^2) / (Nobs - Nvar) = 0.00016433

Ready

Start | Антивирус ... | STOE WinX... | Gmail - Goo... | F:\химфак | Microsoft Po...

$a=5.6417(7) \text{ \AA}$
 $V=179.56(4) \text{ \AA}^3$



Определение компонентов смеси веществ

Match! - [mix5.mtd]

File View Pattern Peaks Search Entry Tools Help

Color Qual. Entry Formula Name P(peakpos.) P(I/I0) I scale fct. Quant.(%) FoM

Color	Qual.	Entry	Formula	Name	P(peakpos.)	P(I/I0)	I scale fct.	Quant.(%)	FoM
		--		Experimental pattern: m_001 (m_001_2.rmb)	1.0000	1.0000	1.0000	--	1.0000
I	01-073-1402	Mg S2 O3 (H2 O)6		Magnesium Sulfate Hydrate	0.2387	0.8271	0.1980	I/Ic avail.	0.8342
B	01-070-0859	Ca8.5 Na Al6 O18		Calcium Sodium Aluminum Oxide	0.1899	0.8497	0.5014	I/Ic avail.	0.8337
I	01-086-1943	Ag8 (Ge3 O10)		Silver Germanium Oxide	0.2350	0.7869	0.3419	I/Ic avail.	0.8311
B	01-083-1359	Ca8.393 Na0.875 (Al5.175 Fe0.45 Si0.375 O18)		Calcium Sodium Aluminum Iron Silicon Oxide	0.1854	0.8371	0.5401	I/Ic avail.	0.8304
*	01-087-1489	K2 Co (Si O4)		Potassium Cobalt Silicate	0.2308	0.8720	0.5580	I/Ic avail.	0.8295
*	01-087-0442	Cs2 Mn3 Te4		Cesium Manganese Telluride	0.2099	0.9011	0.2203	I/Ic avail.	0.8266
*	01-087-0831	Cs2 Mn3 Te4		Cesium Manganese Telluride	0.1751	0.9034	0.2091	I/Ic avail.	0.8261
*	01-074-0856	Ni Te2 O5		Nickel Tellurate	0.2095	0.8117	0.2679	I/Ic avail.	0.8260

Intensity

Experimental pattern: m_001 (m_001_2.rmb)
 Calculated pattern (Rp=19.0 %)
 [01-071-3272] Er (B O3) Erbium Borate

Searching/Matching...please wait!

Best Rp so far: 0.81

Cancel Candidate Entries: 2528

2theta	Intensity	FWHM	01-071-3272
4.38	33.5	0.5548	
6.04	93.8	0.9000	
7.51	58.6	0.9000	
9.22	24.8	0.1500	0.2
9.51	176.4	0.9000	0.2
11.41	68.8	0.9000	
12.01	69.2	0.3781	
12.31	38.3	0.3404	
12.60	213.2	0.2360	1.0
13.31	66.6	0.5013	
13.97	156.3	0.2998	
14.40	81.7	0.6043	0.9
15.29			0.2
16.13	240.4	0.5530	11.0
17.13	53.6	0.3068	
17.38	47.7	0.2453	
17.71	117.6	0.8700	0.2
19.00	256.9	0.2725	
19.69	34.0	0.9000	3.7
20.20	112.4	0.9000	96.6
21.37	306.1	0.4945	
21.80	131.3	0.5620	0.2
22.82			1.4
23.86	27.7	0.6862	0.2
24.23	520.9	0.3214	
25.36	118.2	0.2165	0.2
25.60	96.2	0.9000	0.7
26.43			1.9
27.59	303.7	0.2540	51.6
28.86	46.0	0.1728	
29.50	135.3	0.9000	0.9
30.90			174.2
30.90			174.2
32.35	142.2	0.4858	0.7

Cu-Ka (1.541874 A) 2theta

174699 PDF-2/Release 2005 RDB Team EAT

Start Антивирус avas... STOE WinXPO... Gmail - Google ... F:\химфак Microsoft Power... Match! - [mix... EN 16:51

М.А.Порай-Кошиц, Основы структурного анализа химических соединений, М.: Высшая школа, 1982

Д.Ю.Пущаровский, Рентгенография минералов, М.: Геоинформмарк, 2000.

Т.В.Богдан, Основы рентгеновской дифрактометрии, М.: химфак МГУ, 2012.