

ЛЕКЦІЯ 7

Розділ 2. Сучасні інструментальні засоби наукових досліджень

Тема 2.1: Фізичні та фізико-хімічні методи наукових досліджень

Лекція 7. Рентгеноструктурний аналіз

План

1 Суть рентгеноструктурного аналізу

2 Методи рентгеноструктурного аналізу

2.1 Метод Лауе

2.2. Метод обертання монокристала

2.3 Метод порошку

1 Суть рентгеноструктурного аналізу

Рентгенівський структурний аналіз (Р.с.а) представляє собою дослідження структури речовини по розподілу в просторі і інтенсивностям розсіяного на аналізованому об'єкті рентгенівського випромінювання. Р. с. а. поряд з нейтронографією і електронографією є дифракційним структурним методом; у його основі лежить взаємодія рентгенівського випромінювання з електронами речовини, в результаті якої виникає дифракція рентгенівських променів. Дифракційна картина залежить від довжини хвилі рентгенівських променів і будови об'єкту. Для дослідження атомної структури застосовують випромінювання з довжиною хвилі ~ 1 , тобто порядку розмірів атомів.

Методами Р. с. а. вивчають метали, сплави, мінерали, неорганічні і органічні з'єднання, полімери, аморфні матеріали, рідини і гази, молекули білків, нуклеїнових кислот і т.д. Найуспішніше Р. с. а. застосовують для встановлення атомної структури кристалічних тіл. Це обумовлено тим, що кристали володіють строгою періодичністю будови і є створеними самою природою, маючи дифракційні ґрати для рентгенівських променів.

У рентгеноструктурном аналізі переважно використовуються три методи:

1. Метод Лауе. У цьому методі пучок випромінювання з безперервним спектром охоплює нерухомий монокристал. Дифракційна картина реєструється на нерухому фотоплівку.

2. Метод обертання монокристала. Пучок монохроматичного випромінювання охоплює кристал, який обертався (чи коливався) навколо деякого кристалографічного напрямку. Дифракційна картина реєструється на нерухому фотоплівку. Нерідко фотоплівка рухається одночасно з обертанням кристала; така різновид методу обертання називається методом розгорнення шарової лінії.

3. Метод порошків чи полікристалів (метод Дебая-Шеррера-Хелла). У цьому методі використовується монохроматичне світло. Зразок складається з кристалічного порошку чи є поликристаличним агрегатом.

2 Методи рентгеноструктурного аналізу

2.1 Метод Лауе

Метод Лауе застосовується першому етапі вивчення атомної структури кристалів. З її допомогою визначаються сингонію кристала і лауевський клас (кристалічний клас Фриделя з точністю до центру інверсії). За законом Фриделя ніколи неможливо знайти відсутність центру симетрії на лауєграмі і тому додавання центру симетрії до 32-му кристалічним класам зменшує їх до 11. Метод Лауе застосовується головним чином заради дослідження монокристалів чи крупнокристалічних зразків. У методі Лауе нерухомий монокристал висвітлюється паралельним пучком променів зі суцільним спектром. Зразком може бути як ізольований кристал, і досить велике збіжжя у поликристалічному агрегаті.

Формування дифракційної картини відбувається за розсіянні випромінювання з довжинами хвиль від $\lambda_{\min} = \lambda_0 = 12,4/U$, де U - напруга на

рентгенівської трубки, до $l_{>m}$ - довжини хвилі, дає інтенсивність рефлексу (дифракційного максимуму), перевищує фон хоча б п'ять %. $l_{>m}$ залежить тільки від інтенсивності первинного пучка (атомного номери анода, напруження і струму через трубку), а й від поглинання рентгенівських променів в зразку і касеті з плівкою. Спектру $l_{>min} - l_{>m}$ відповідає набір сфер Евальда з радіусами від $1/l_m$ до $1/l_{>min}$, що стосуються вузла 000 і СР досліджуваного кристала.

Історична довідка. Дифракція рентгенівських променів на кристалах була відкрита в 1912 німецькими фізиками М. Лауе, В. Фрідріхом і П. Кніппінгом. Направивши вузький пучок рентгенівських променів на нерухомий кристал, вони зареєстрували на поміщеній за кристалом фотопластині дифракційну картину, яка складалася з великого числа закономірно розташованих плям. Кожна пляма — слід дифракційного променя, розсіяного кристалом. Рентгенограма, отримана таким методом, носить назву лауеграмми

Лауеграмма, дифракційне зображення нерухомого монокристала, отримане за допомогою рентгенівських променів. Названо на ім'я М. Лауе, що запропонував метод, за допомогою якого В. Фрідріхом і П. Кніппінгом була отримана перша Л. (1912). Метод Лауе полягає в наступному: вузький пучок рентгенівських променів безперервного спектру подається на нерухомий монокристал що представляє для рентгенівських променів дифракційні ґрати. Дифракційна картина, що створюється кристалом, реєструється на фотоплівці, поміщеній за кристалом. На Л., окрім центральної плями, утвореної невідхиленням рентгенівським пучком, з'являються плями (мал. 1), число і розташування яких залежить від типу кристала і його орієнтації відносно пучка. Поява плям на Л. можна пояснити схемою, приведеною на мал. 2. Пучок рентгенівських променів падає на кристалографічну площину і відбивається ними. Відбувається дифракція рентгенівських променів, причому напрям відбитого променя на мал. 2, відповідно до Бреґа — Вульфа умовою, відповідає напрямку дифракційного

максимуму, вклад до якого вносять всі атоми, розташовані на кристалографічній площині. Кожне сімейство паралельної кристалографічної площини дає на Л. одна пляма.

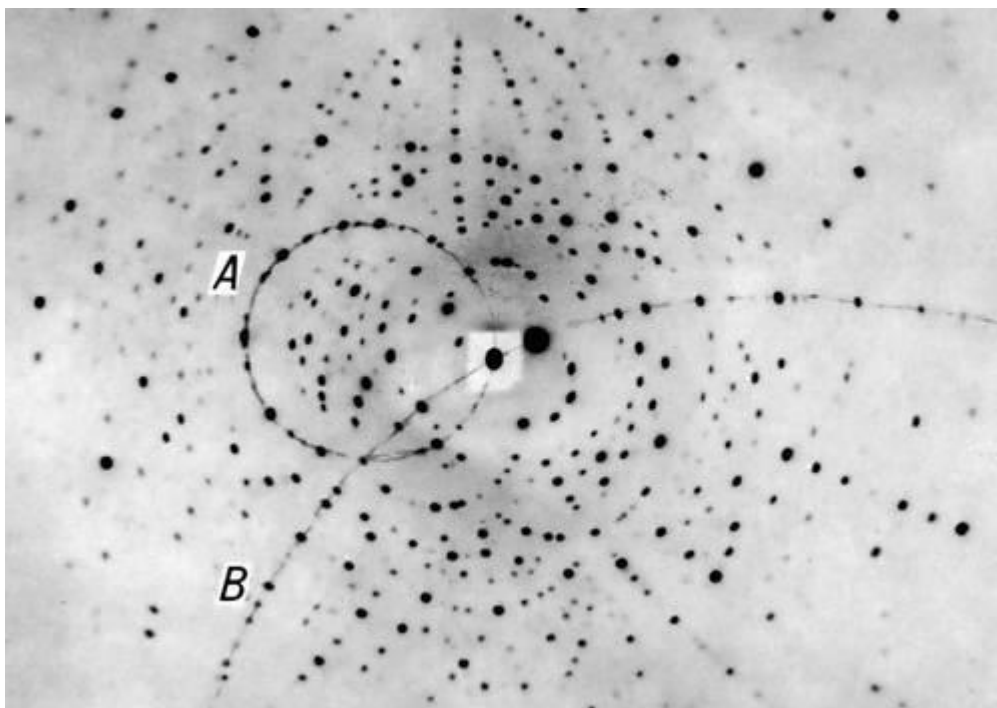


Рис. Лауеграмма берилу

Сімейство кристалографічної площини (зона, або пояс), паралельної якому-небудь напрямку (осі зони) в просторі, дає віддзеркалення уздовж тих, що направляють конуса, вісь якого збігається з віссю зони. Плями на Л., створювані такими сімействами, розташовуються по перетину цього конуса площиною фотоплівки (зональним кривим; див.(дивися) *мал. 1*). Якщо первинний пучок збігається з віссю симетрії кристала, плями Л. розташовуються симетрично відносно центральної плями відповідно до симетрії даного напрямку в кристалі (*мал. 3*), а число плям тим більше, чим менше відстань між атомами уздовж осі зони.

Таким чином Л. дозволяє визначити напрям осей симетрії кристала, тобто здійснити його «орієнтування». (Це особливо поважно для неограничених кристалів.) Крім того, по розподілу інтенсивності в плямі можна судити про міру досконалості кристала і визначати його деякі дефекти: блокова, мозаїчність, присутність внутрішніх деформацій і ін.

(див. Астеризм). Л. містить інформацію про симетрію кристала, але однозначно встановити по Л. приналежність кристала до однієї з 32 груп симетрії без додаткових даних неможливе (див. Рентгенівський структурний аналіз).

Коли розміри монокристала дуже великі, щоб крізь нього могло пройти випромінювання на фотоплівці поміщеною перед кристалом, реєструють рентгенівські промені, відбиті гранями кристала. Отримане т.ч. зображення, називається епіграмою, служить для вирішення тих же завдань, що і Л

2.2. Метод обертання монокристала

Метод обертання є основним щодо атомної структури кристалів. Цим методом визначають розміри елементарної осередки, число атомів чи молекул, що припадають однією осередок. Попогасанням відображень знаходять просторову групу (з точністю до центру інверсії). Дані виміру інтенсивності дифракційних максимумів використовують при обчисленнях, що з визначенням атомної структури. При зйомці рентгенограмм методом обертання кристал обертається чи погойдується навколо певного кристаллографічного напрямку при опроміненні його монохроматичним чи характеристичним рентгенівським випромінюванням. Первинний пучок вирізує діафрагмою (з цими двома круглими отворами) й потрапляє на кристал. Кристал встановлюється на гониометричеській голівці те щоб одна з його важливих напрямів (типу $[100]$, $[010]$, $[001]$) було зорієнтовано вздовж осі обертання гониометричеської голівки. Гониометричеська голівка є системою двох взаємно перпендикулярних дуг, що дозволяє встановлювати кристал під потрібне кут стосовно осі обертання і до первинному пучку рентгенівських променів. Гониометричеська голівка наводиться в повільне обертання системою шестерні з допомогою мотора. Дифракційна картина реєструється на фотоплівці, розташованій по осі циліндричної поверхні касети певного діаметра (86,6 чи 57,3 мм).

За відсутності зовнішньої огранки орієнтація кристалів виробляється методом Лауе. З цією метою в камері обертання передбачена можливість установки касети з пласкою плівкою. Дифракційні максимуми на рентгенограмі обертання розташовуються вздовж прямих, званих слоевими лініями. Максимуми на рентгенограмі розташовуються симетрично щодо вертикальної лінії, що проходить через первинне пляма. Часто на рентгенограмах обертання спостерігаються безперервні смуги, які відбуваються через дифракційні максимуми. Поява цих смуг зумовлено присутністю в випромінюванні рентгенівської трубки безперервного спектра поруч із характеристичним.

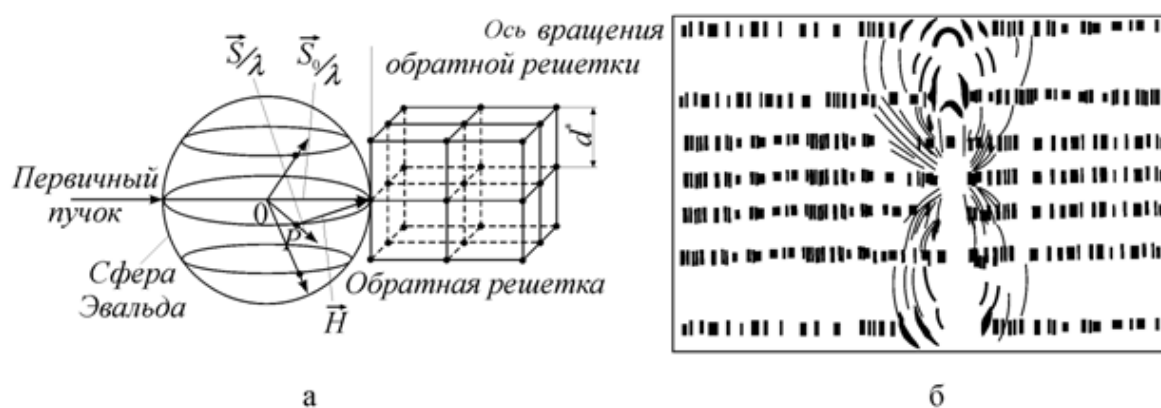


Рис. 2 Метод обертання монокристала: а – схема виникнення інтерференції в просторі оберненої ґратки; б - вид типової рентгенограми обертання.

При обертанні кристала навколо головного кристаллографічного напрямку обертається пов'язана з нею зворотна решітка. При перетині вузлами зворотної ґрати сфери поширення виникають дифракційні промені, які містяться по що створює конусів, осі яких збігаються з віссю обертання кристала. Усі вузли, пересічені сферою поширення у її обертанні становлять ефективну область, тобто визначають область індексів дифракційних максимумів, виникаючих від цього кристала за його обертання. Для встановлення атомної структури речовини необхідно індицирування рентгенограм обертання. Індицирование зазвичай проводиться графічно з допомогою уявлень зворотної ґрати. Методом обертання визначають періоди

грати кристала, які з певними методом Лауе кутами дозволяють знайти обсяг елементарної ячейки (укр. комірки). Використовуючи данні про щільності, хімічний склад, знаходять число атомів в елементарній комірці.

2.3 Метод порошку

При звичайному методі дослідження полікристалічних матеріалів тонкий стовпчик з подрібненого порошку чи іншого мелкозернистого матеріалу висвітлюється вузьким пучком рентгенівських променів з певною довжиною хвиль. Картина дифракції променів фіксується на вузьку смужку фотоплівки, згорнуту як циліндра, по осі якого розташовується досліджуваний зразок. Порівняно рідше застосовується зйомка на пласку фотографічну плівку.

Принципова схема методу дана на рис. 4.

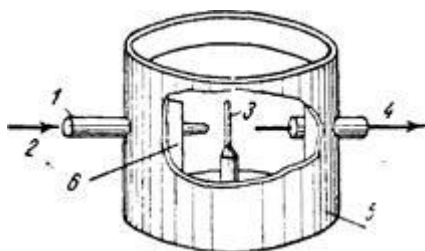


Рис. 3 Принципова схема зйомки методом порошку: 1 – діафрагма; 2 – місце входу променів; 3 – зразок; 4 – місце виходу променів; 5 – корпус камери; 6 – (фотоплівка).

Коли пучок монохроматичних променів вихоплює зразок, що з безлічі малих кристаликів із різною орієнтуванням, то зразку завжди знайдеться відоме кількість кристаликів, які розташовані в такий спосіб, деякі групи площин становитимуть з падаючим променем кут θ , задовольняє умовам відображення.

Однак у різних кристаликах аналізовані площині відображення, становлячи і той ж кут θ з одночасним спрямуванням первинного променя,

В умовах від площині станеться відбиток, і відхилений промінь дасть на фотопластинці, вміщеній перпендикулярно напрямку первинного променя, почорніння у певній точці P . Будемо далі повертати кристал навколо напрямки первинного променя ($\vec{O_1O}$) в такий спосіб, щоб падаючий промінь постійно становив з площиною відображення (100) кут φ (це можна досягнути, якщо лінію mn , що лежить у площині відображення, повертати так навколо напрямки $\vec{O_1O}$, щоб він описував конус, створюючи повсякчас: із

напрямом кут q). Тоді відбитий промінь опише конус, віссю якого є первинний промінь ($\angle O_1 > 0$), і кут при вершині дорівнює $4q$. При безупинному обертанні кристала слід відображеного променя на фотопластинці опише безперервну криву як окружності (кільця).

Якщо кристали є інше сімейство площин з певним міжплоскостним відстанню $> d_1$, складових з первинним променем необхідний кут відображення q_1 , то, при повороті кристала на фотопластинці вийде нове каблучку й т. буд. Отже, за відповідного поворочивання кристалика навколо напрями первинного променя на фотопластинці виходить система концентричних кіл (кілець), з центром у точці виходу первинного променя.

І таке кільце у випадку є відбитком променів з певною довжиною хвиль λ не від системи площин з індексами (hkl). Якщо падаючий султан не суворомонохроматичен (що зазвичай має місце, оскільки використовуються характеристичні промені К-серії) і у собі кілька довжин хвиль, то тут для однієї й тієї ж сімейства паралельних площин на рентгенограмме вийде відповідне число сусідніх кілець. Чи будемо ми повертати один кристал навколо напрями первинного променя чи розташуємо навколо цього променя безліч дрібних, різно орієнтованих кристаликів, картина відображення буде цілком однаковою. І тут різні становища кристаликів підлогу та кристалічного зразка будуть хіба що відповідати певним положенням поворочиваємого нами кристала — ця уваги ідея і покладено основою методу порошків.

Прагнення зафіксувати відображення від площин під різними кутами призвело до застосуванню замість пласкою фотопластинки, що дозволяє вловлювати відображення на вельми обмеженому діапазоні кутів, вузької смужки фотоплівки, у виді циліндра, і майже повністю оточує зразок. При зйомці ж на таку плівку після перетину конусів дифракційних променів плівці виходять неповні кільця, тобто ряд дуг, розташованих симетрично щодо центру.

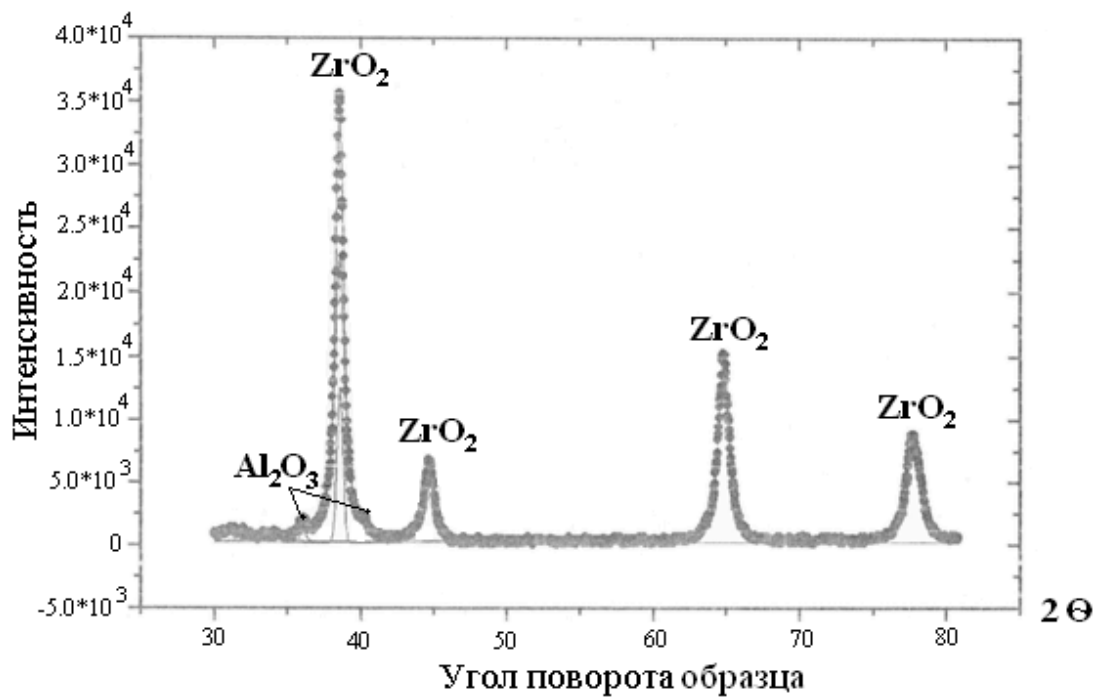


Рис. 6. Рентгенограма порошку 80% ($\text{ZrO}_2 + 3\% \text{Y}_2\text{O}_3$) – 20% Al_2O_3

При малих кутках φ отримувані лінії близькі до колам, а конуса з кутом $4\varphi = 180^\circ$ вони стають прямими. Для кутів $\varphi = 45^\circ$, лінії змінюють напрям радіуса кривизни. Кількість ліній, які утворюються на рентгенограмі, залежить від структури кристалічної речовини і довжини хвилі застосовуваних променів. Що стосується складної структури та короткохвильового випромінювання число ліній може дуже велике.

Лінії рентгенограми мають різну інтенсивність і ширину. Інтенсивність цих ліній визначається кількістю і розташуванням атомів в елементарній осередку та його розсіююючої здатністю, а розподіл інтенсивності вздовж самих ліній, т. е. структура ліній (точкова, суцільна — рівномірний і нерівномірне почорніння вздовж ліній) залежить від розмірів окремих кристаликів та його орієнтування. Якщо кристалики розташовані безладно, які розміри (лінійні) менше 0,01—0,002 мм, лінії на рентгенограмі виходять суцільними. Кристали великого розміру дають на рентгенограмі лінії, які з

окремих точок, позаяк у цьому випадку число різних положень площин за тієї ж величини ділянки замало освіти безупинно зачерненої лінії.

Якщо окремі кристали, що утворюють полікристали, мають переважну орієнтування (>холоднотянутая дріт, прокатанная смуга тощо.), то, на лініях вздовж кільця виявляються характерні максимуми почернення. Часто аналіз розташування цих максимумів дозволяє виявляти відповідні закономірності в цінній вказівці кристаліків полікристалічного речовини. Ширина ліній рентгенограми залежить від розмірів окремих кристаліків, діаметра зразка і поглинання у ньому рентгенівських променів. При дуже малих розмірах кристаліків від 10^{-6} від лінії розширюються, причому, чим менше розміри кристаліків, тим більше вписувалося розширення ліній. Базуючись в цій залежності, по ширині інтерференційних ліній можна визначити середні розміри окремих кристаліків.

$$2L = 4R \cdot q \quad (1)$$

Відстань між відповідними симетричними, лініями на рентгенограмі визначається кутом при вершині конуса дифракційних променів і становищем плівки щодо досліджуваного зразка. Ці величини пов'язані наступним простим співвідношенням:

Відстань між симетричними лініями на рентгенограмі, як дуга окружності, одно радіусу окружності R , помноженому на відповідний центральний кут $4q$, т. е. кут при вершині конуса дифракційних променів. $2L$ —відстань між симетричними лініями, обмірюване по' екваторіальній лінії рентгенограми; R —радіус циліндричної фотоплівки; q — кут ковзання (в радіанах).

$$Q^\circ = 2L \cdot 57,4 / 4R$$

Вищеуказана формула є одним із основних розрахункових формул, застосовуваних при розрахунку рентгенограмм порошків. З цієї формули, знаючи радіус циліндричної плівки і відстань між лініями

на рентгенограмме, можна визначити кут ковзання, а, по ньому, використовуючи рівняння Вульфа-Брегга, відповідне відстань між площинами і періоди кристалічної ґрати досліджуваної речовини.

Для обчислення періодів ґрати зручно користуватися реформованою формою рівняння Вульфа-Брегга, замінюючи в рівнянні міжплоскостне відстань d , виражене через відповідні значення періодів ґрати та індекси площин. одержимо такі розрахункові рівняння:

для кубічних кристалів: $\sin^2(h^2 + k^2 + l^2) \lambda^2 / (4a^2)$;

для тетрагональних кристалів: $\sin^2((h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2) \lambda^2 / 4$;

для гексагональних кристалів: $\sin^2((4/3)(h^2 + hk + k^2) + l^2/c^2) \lambda^2 / 4$;

для кристалів ромбічної системи: $\sin^2(h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2) \lambda^2 / 4$;

Для відображень першого порядку (при $n=1$) числа hkl у рівняннях відповідають індексам що відбиває площині. Для відображень вищих порядків ці числа різнитимуться від індексів площини певний загальний множник, рівний порядку відображення, тобто виходять шляхом множення індексів що відбиває площині значно відображення.

Аналіз наведених формул дозволяє зробити практичні висновки. Чим більший довжина хвилі застосовуваних променів, то більше від центру розташовуються лінії, відповідні відображенням. від самих і тієї ж площин однієї й тієї ж кристала. Правильність твердження впливає того факту, що великій довжині хвиль відповідатимуть великі кути ковзання.

Кінцевою метою роботи по рентгеноструктурному аналізу є визначення форми і розмірів елементарної кристалічної комірки досліджуваної речовини і розміщення атомів всередині цієї комірки.

Однак безпосередньо по рентгенограмі порошків ці питання можна досить успішно вирішити тільки для кристалів, що належать до кубічної системи, і з деякими труднощами і не завжди достовірно-для кристалів тетрагональної і гексагональної систем. Для кристалів нижчих сингоній ці завдання можна вирішити за допомогою методу порошків.

Висновок. 1) Рентгеноструктурний аналіз - один з дифракційних методів дослідження структури речовини. В основі цього методу лежить явище дифракції рентгенівських променів на тривимірній кристалічній решітці.

2) Явище дифракції рентгенівських променів на кристалах відкрив Лауе, теоретичне обґрунтування явища дали Вульф і Брегг (умова Вульфа - Брегга). Як метод, рентгеноструктурний аналіз розроблений Дебаєм і Шеррер.

3) Метод дозволяє визначати атомну структуру речовини, що включає в себе просторову групу елементарної комірки, її розміри і форму, а також визначити групу симетрії кристала.

Рентгеноструктурний аналіз і по сей день є найпоширенішим методом визначення структури речовини в силу його простоти і відносно дешевизни.

Питання для самоконтролю

1. В чому полягає сутність рентгеноструктурного методу аналізу?
2. Які ви знаєте методи рентгеноструктурного методу аналізу?
3. Назвіть області використання рентгеноструктурного методу аналізу.

Рекомендована література

1. Алесковский Б.Б и др. Физико-химические методы анализа. – Л., Химия. – 1988. – 373 с.
2. Химическая энциклопедия в 5 т. / под ред. И. Л. Кнунянца. – М.: Советская энциклопедия, 1990.