ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Кафедра технологии силикатов и наноматериалов
проф. Хабас
Тамара Андреевна

- Лекция 1

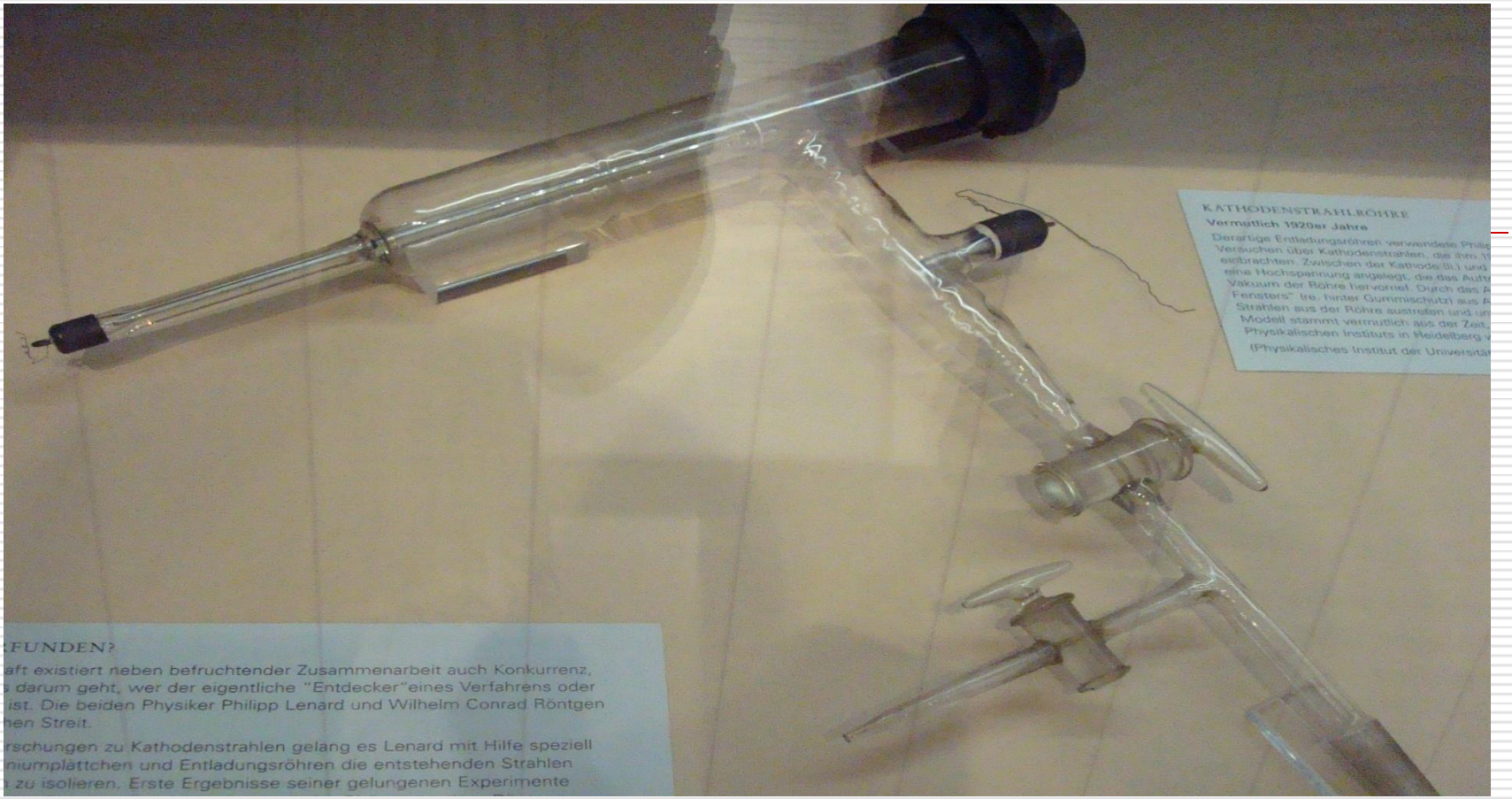
Рентгеновские методы исследования

Рентгеновское излучение

•жесткое, коротковолновое излучение, занимающее участок электромагнитного спектра от десятых долей до нескольких сотен ангстрем или от сотых долей до нескольких десятков нанометра.

• Излучение названо по имени немецкого ученого **Вильгельма Конрада Рентгена** (1845–1923), который открыл этот вид излучения около 8 ноября 1895 г.

Рентген Вильгельм (1845—1923) — немецкий физик, открывший в 1895 г.в Вюрцбурге коротковолновое электромагнитное излучение — рентгеновские лучи (свечение кристаллов платиноцианистого бария).



Kathodenstrahlroehre (1923г.)
(исследование катодных лучей 1893г.
Филипп Ленард)

Philipp von Lenard

1862 – 1947гг.
Обучался в Гейдельбергском университете
 под руководством Германа Квинке, Роберта Бунзена
 и в Берлине под руководством Германа Гельмгольца. Работая в физическом институте Гейдельбергского университета , затем в Бонне, он изучал люминесценцию, и катодные лучи. Одну из изобретённых им разрядных трубок из собственного лабораторного оснащения Ленард передал К.Рентгену. При помощи этой трубки Рентген смог открыть в 1895 г. рентгеновские лучи.

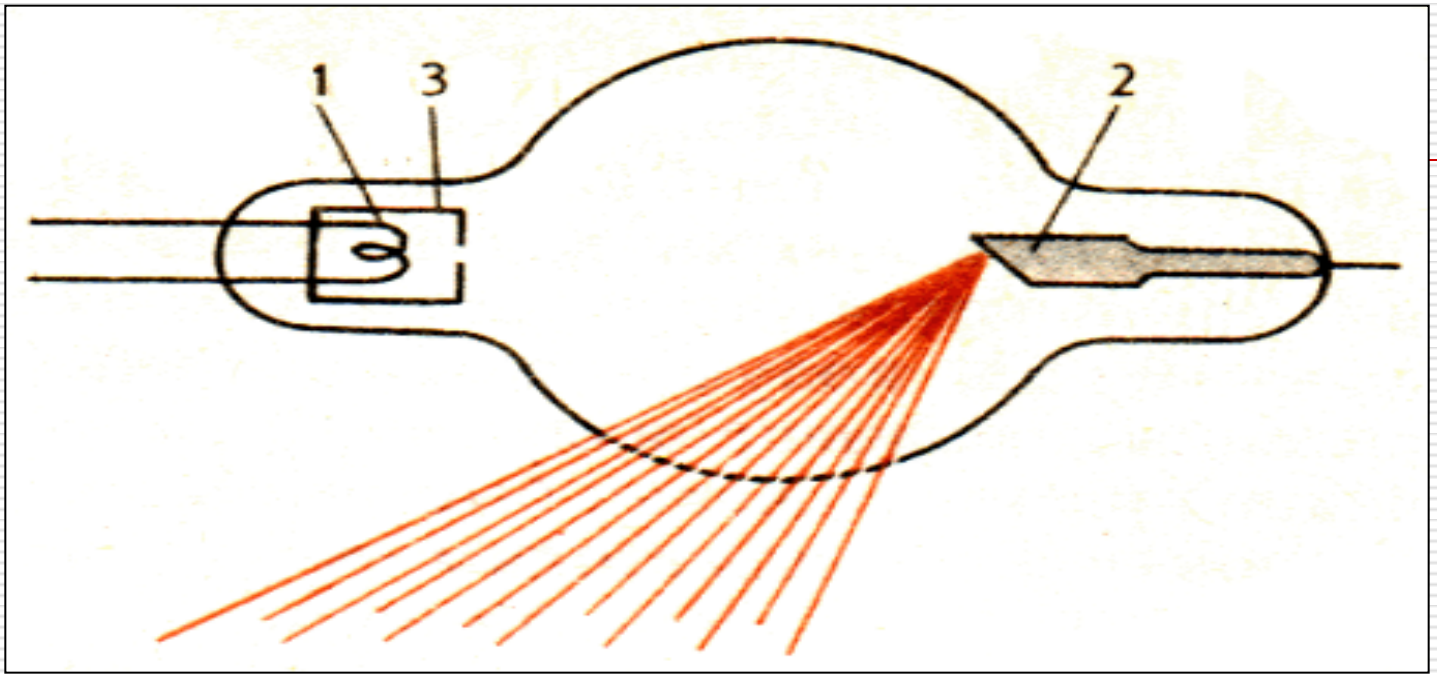
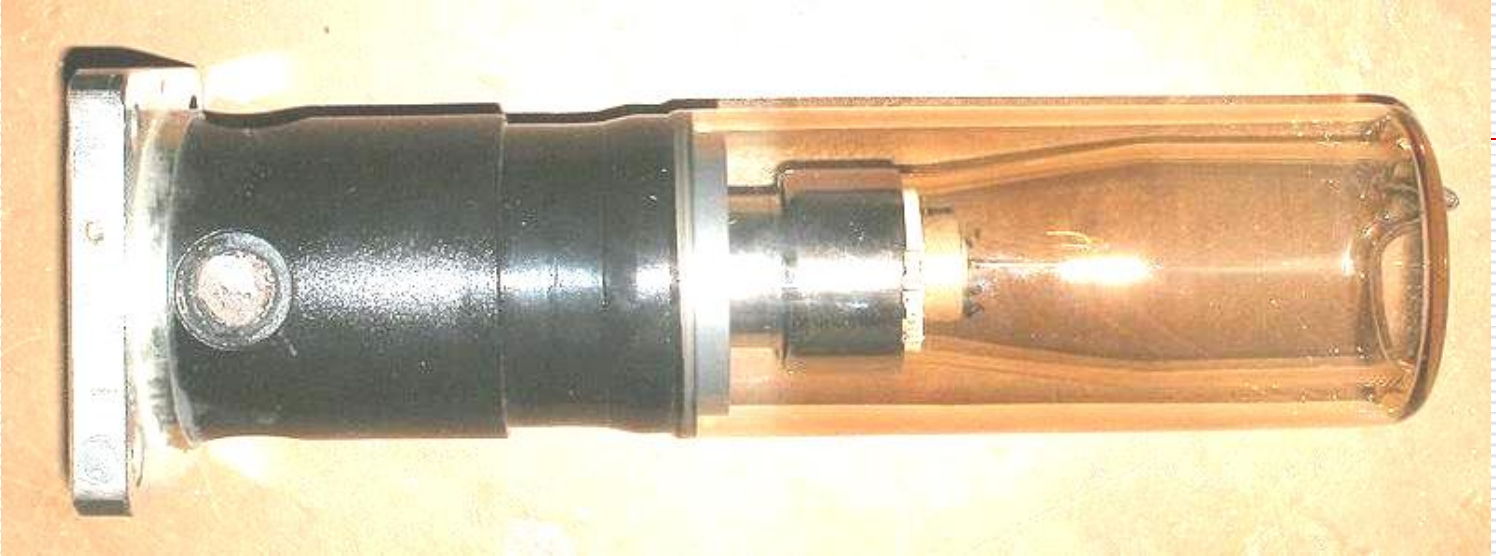


Рис.1. Эскиз одной из первых рентгеновских трубок. 1 – катод, 3 – фокусирующее устройство, 2 – анод

Фотография, сделанная В. К. Рентгеном: (рентгенограмма) руки Альберта фон Кёликера (немецкий анатом, зоолог и гистолог, член-корреспондент Петербургской академии наук)

Свойства рентгеновских лучей

- обладают большой проникающей способностью;
- вызывают засвечивание фотопластинок и фотопленки,
- ионизацию воздуха;
- практически не преломляются;
- электромагнитное поле не оказывает влияния на направление их распространения.



Рентгеновская трубка — электровакуумный прибор, предназначенный для получения рентгеновского излучения.

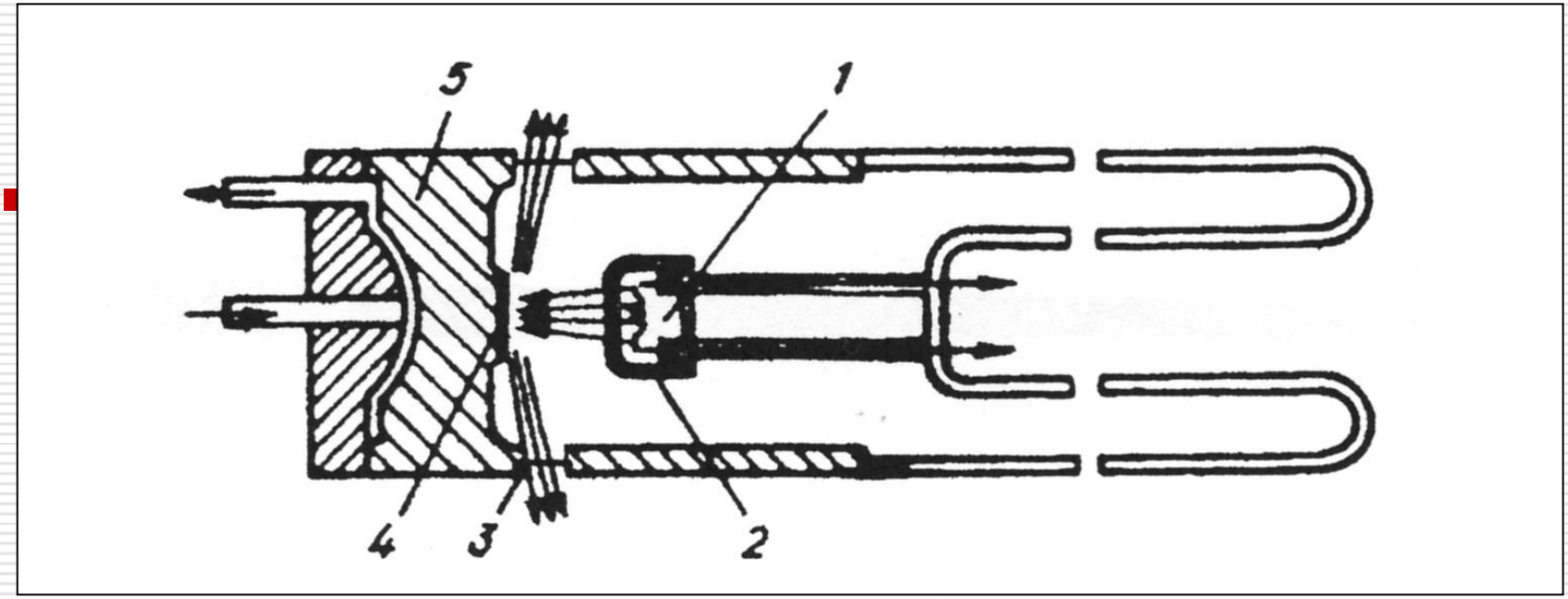


Рис. 2.Схема запаянной рентгеновской трубки БСВ для структурного анализа: 1 – катод; 2 – фокусирующий колпачок; 3 – окна для выпуска рентгеновских лучей; 4 – анод; 5 – защитный цилиндр

Макс фон Лауэ
(1879 – 1960)

Немецкий физик, ученик Макса Планка , лауреат Нобелевской премии по физике в 1914 году «за открытие дифракции рентгеновских лучей на кристаллах». Работал в это время в Цюрихе.

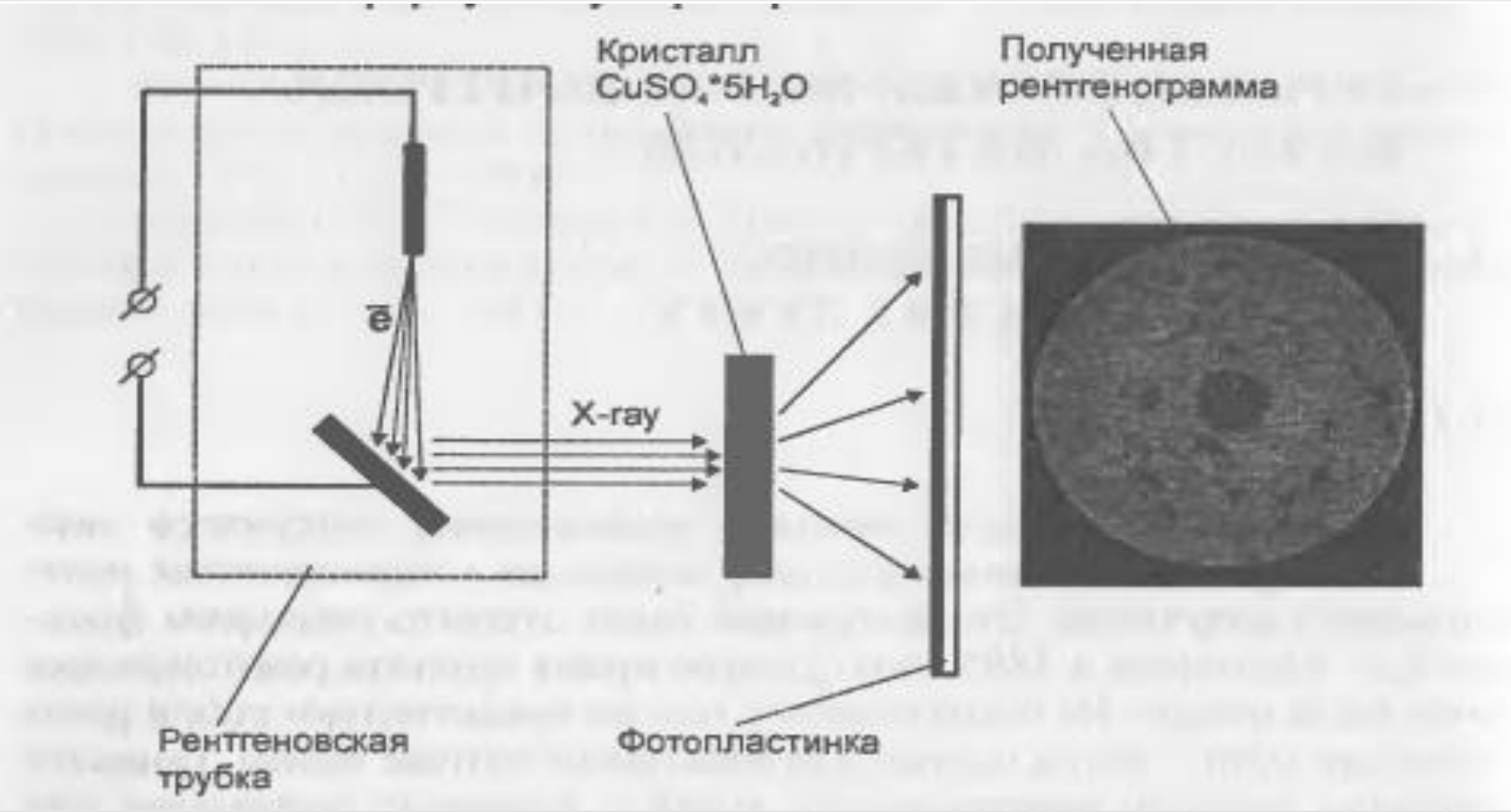
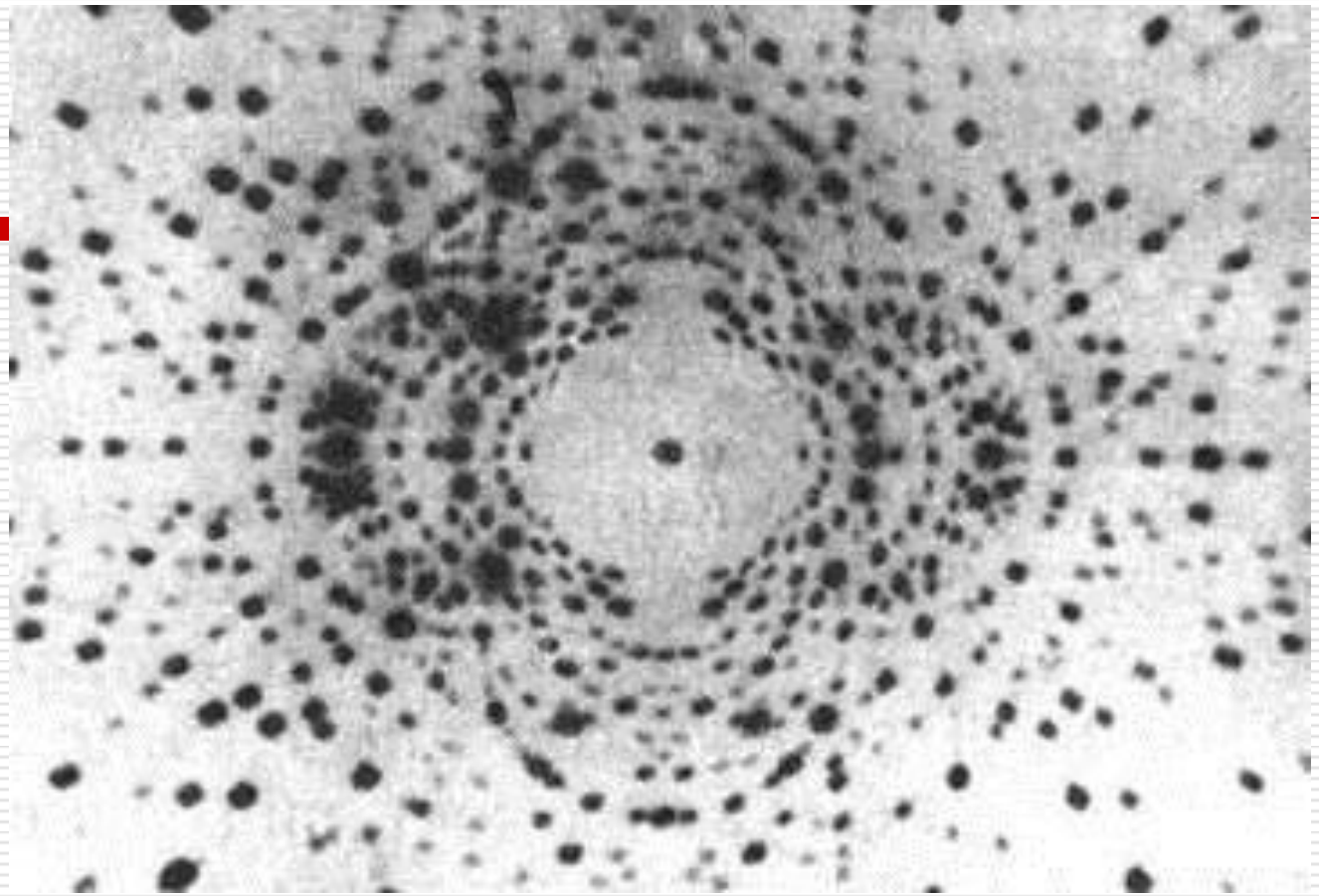


Рис.3. Схема эксперимента Макса фон Лауэ (1912г.). Дифракция рентгеновских лучей на кристалле медного купороса



Лауэграмма монокристалла берилла $Al_2[Be_3(Si_6O_{18})]$, снятая вдоль оси симметрии второго порядка

http://femto.com.ua/articles/part_1/1934.html

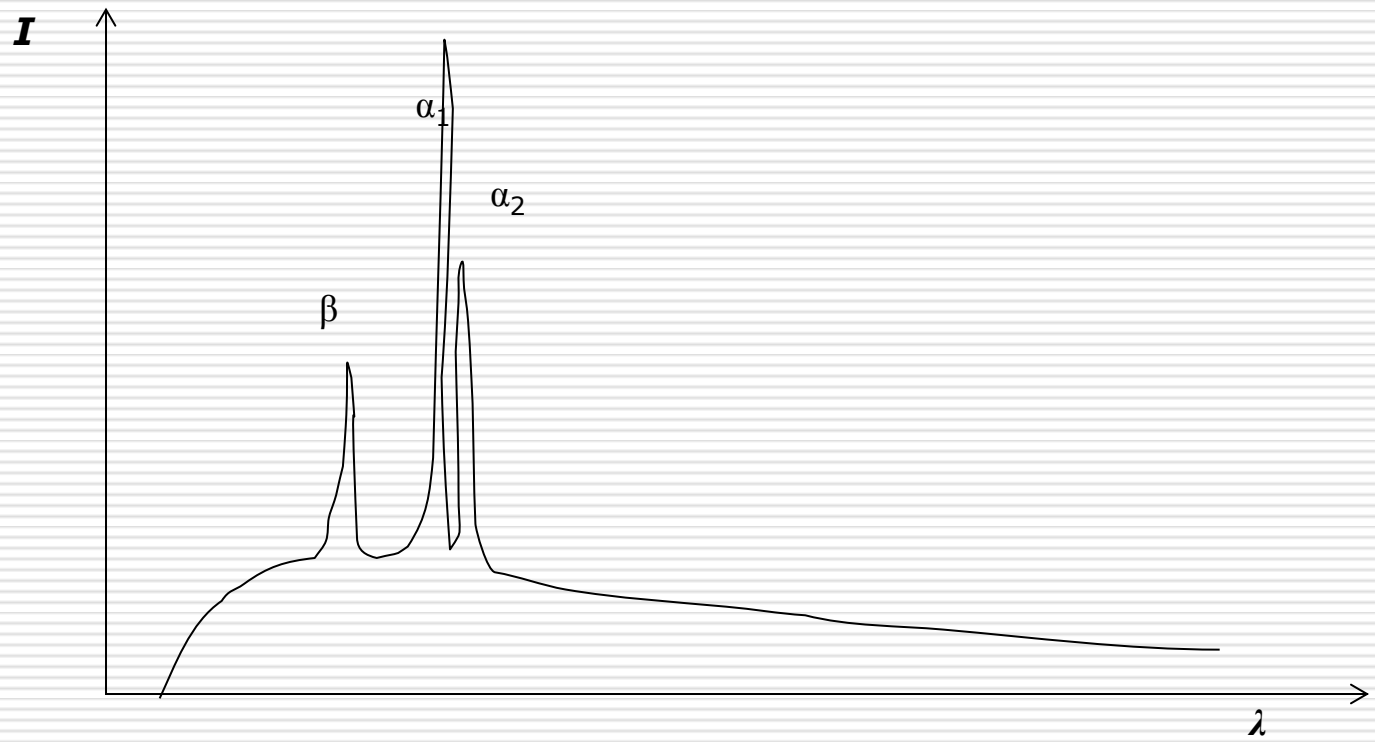
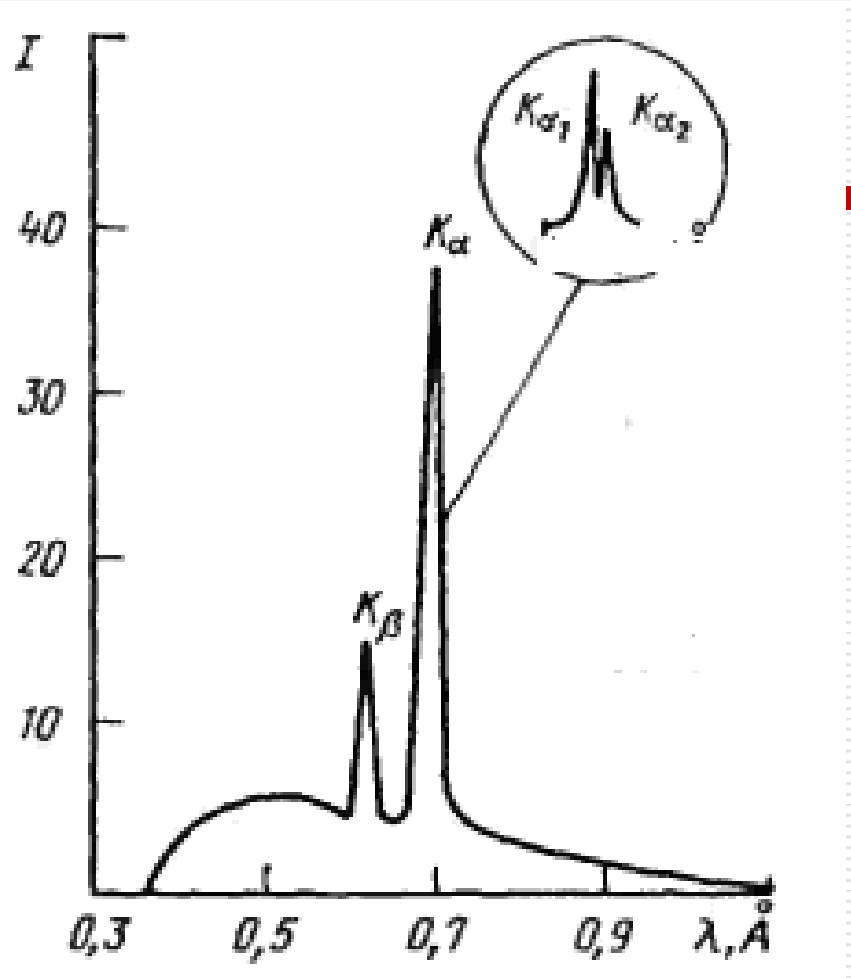


Рис.4. Зависимость интенсивности рентгеновского излучения от длины волны

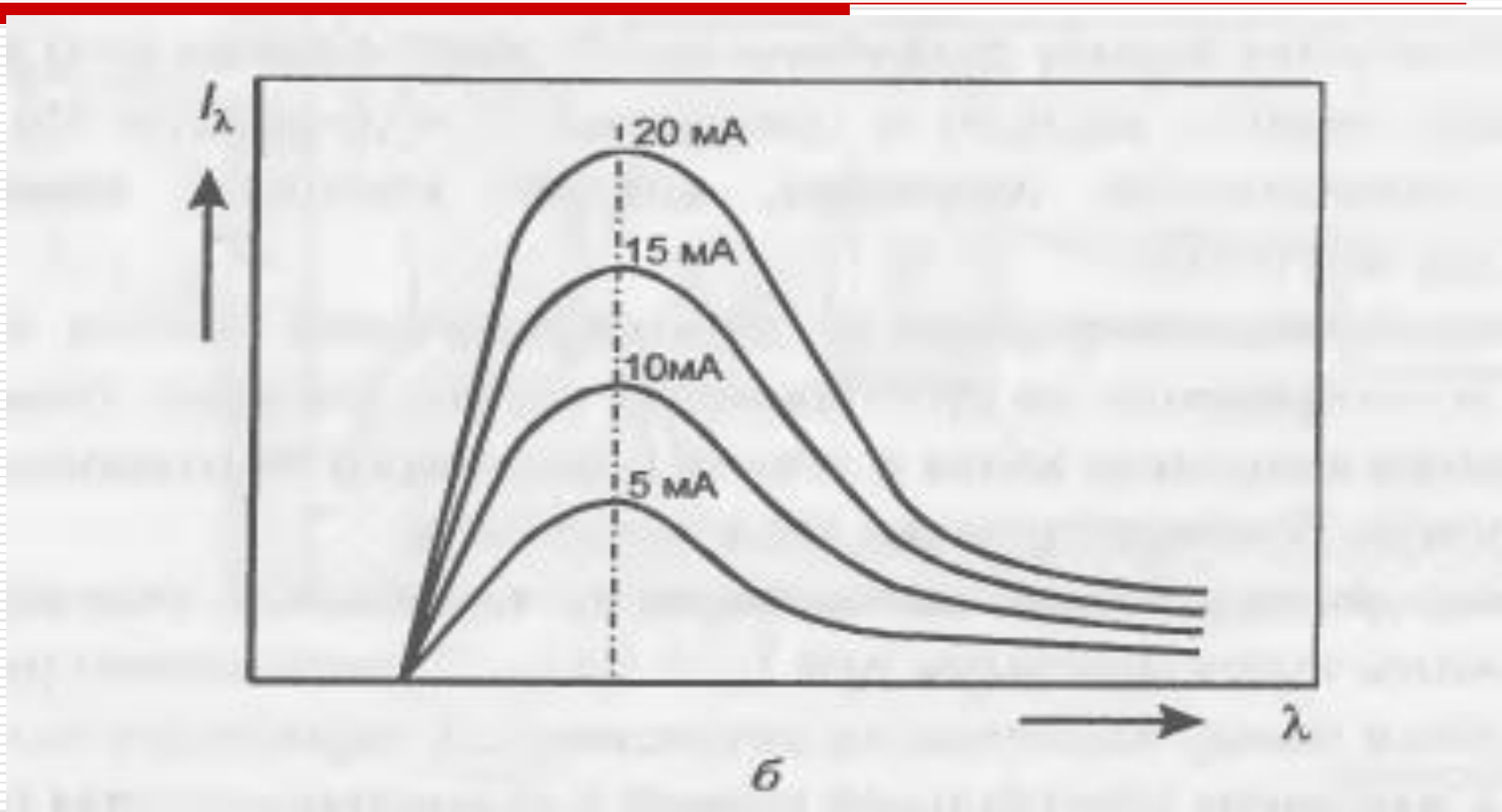


(б)

Что характерно для сплошного излучения?

- Интенсивность растет с увеличением тока, протекающего через трубку;
- Коротковолновая граница и длина волны, отвечающая максимуму интенсивности, остаются при этом неизменными;
- Интенсивность излучения, отвечающая определенной длине волны, растет пропорционально атомному номеру материала анода.

Рис.5. Распределение интенсивности рентгеновского спектра при различном значении тока через рентгеновскую трубку



Зависимость тормозного излучения от напряжения

- С увеличением разности потенциалов между электродами интенсивность тормозного излучения растет, а максимум спектральной кривой и её коротковолновая граница двигается в область коротких волн.

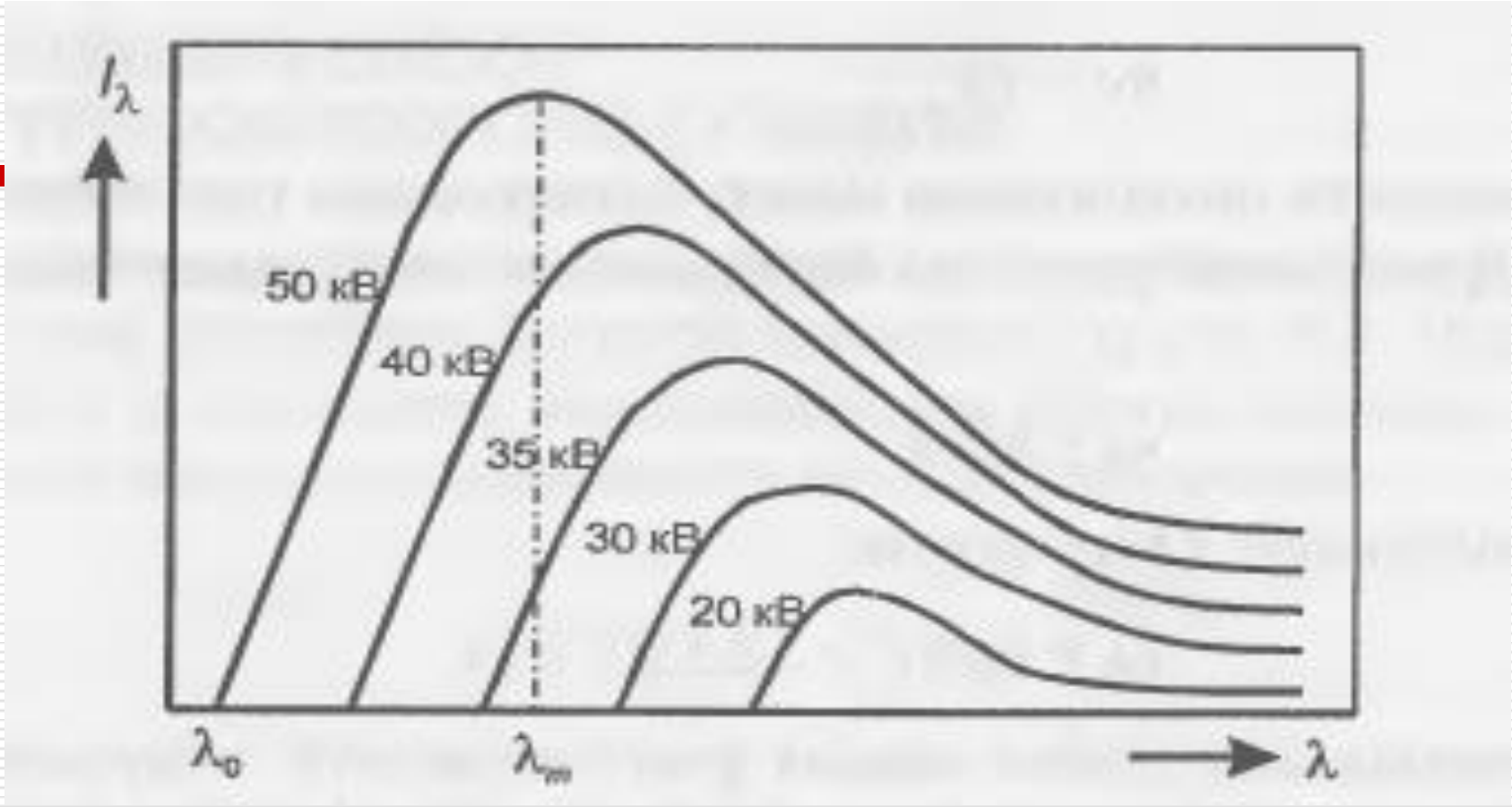
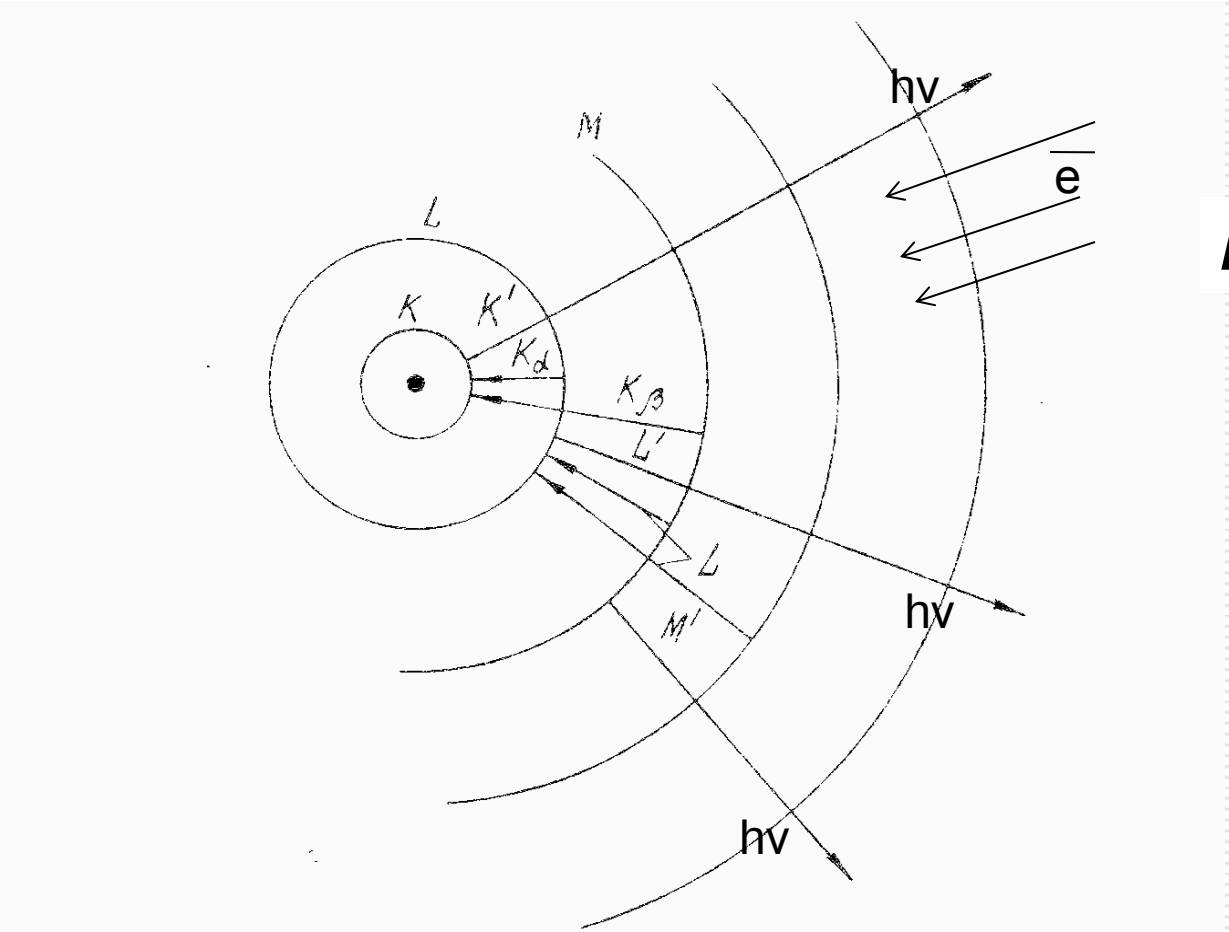


Рис. 6. Распределение интенсивности рентгеновского спектра при различном напряжении на рентгеновской трубке



$$E_m - E_n = h\nu$$

Рис.7. Схема возникновения характеристического спектра рентгеновских лучей

- Соотношение интенсивностей линий $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ и $K\beta$ составляет 10:5:2,
- длины волн $K\alpha$-серии очень близки:

$$\lambda(K\alpha_2) : \lambda(K\alpha_1) \approx 1{,}002.$$

- В рентгенофазовом анализе часто используется средневзвешенное значение длины волны рентгеновского излучения:
- $\lambda(K\alpha)_{ср.} = [2\lambda(K\alpha_1) + \lambda(K\alpha_2)]/3.$

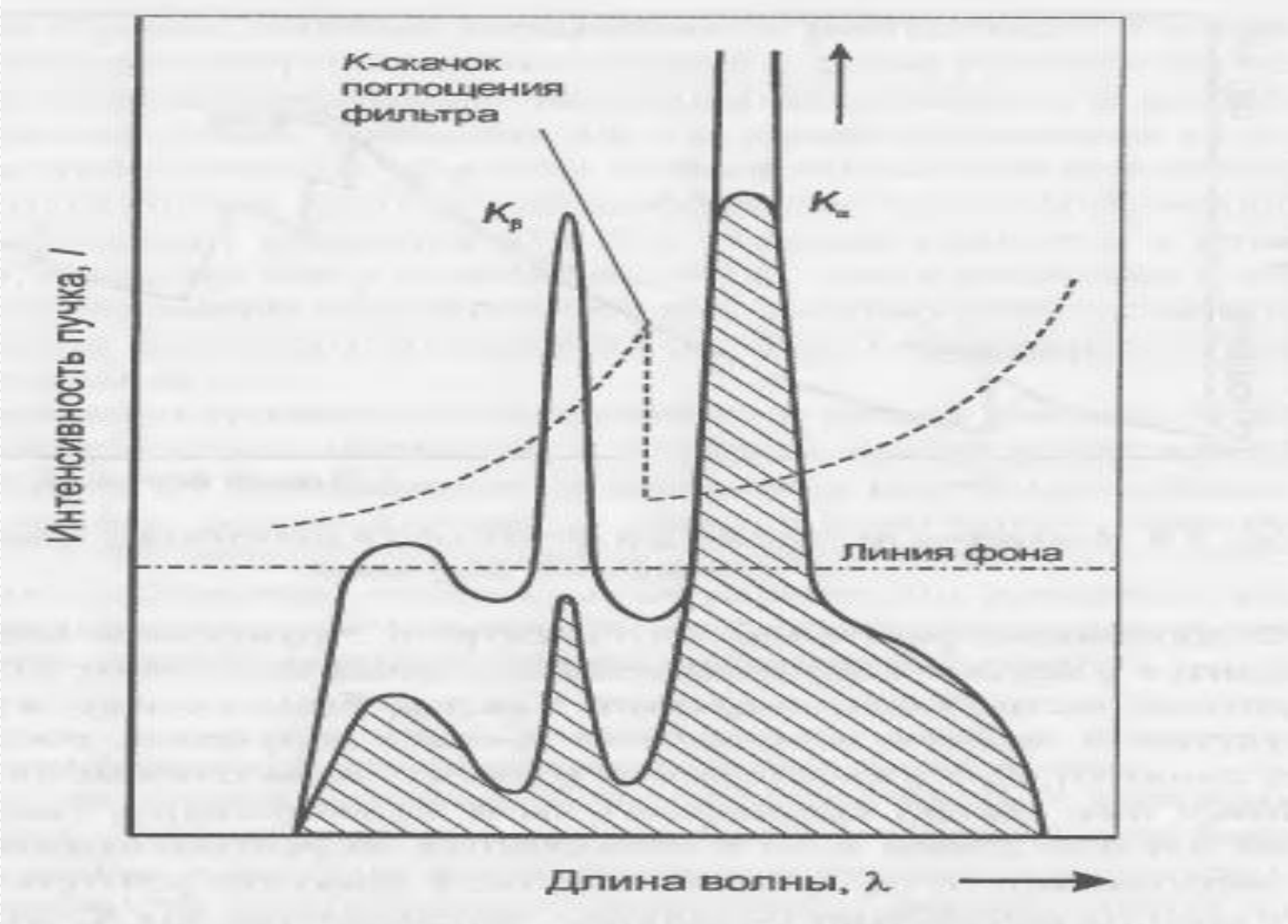


Рис.8. Изменение интенсивности рентгеновского излучения при прохождении через фильтр

Таблица 1.

Средневзвешенные значения длин волн ($\lambda_{ср}$) рентгеновских трубок

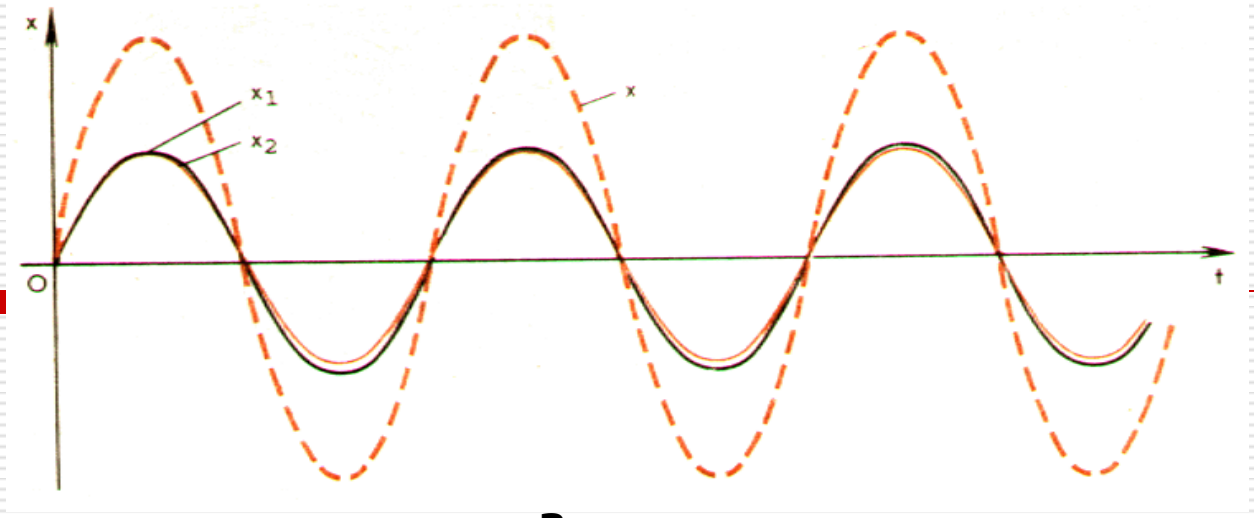
Материал анода	$\lambda_{ср.}$, Å	Материал анода	$\lambda_{ср.}$, Å
медь	1,54178	железо	1,93728
кобальт	1,79020	хром	2,29092
молибден	0,71069	никель	1,65791

- Материал анода рентгеновской трубки подбирается таким образом, чтобы длина волны испускаемого характеристического излучения наилучшим образом подходила изучаемому объекту, то есть была близка его межплоскостным или межатомным расстояниям.

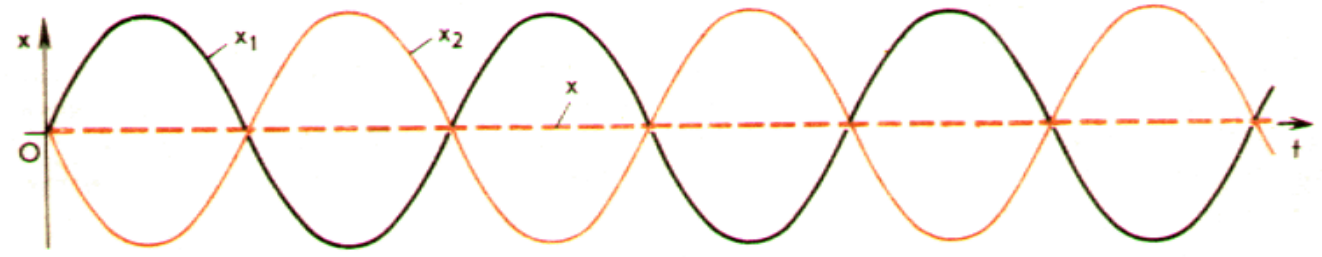
Применение рентгеновского излучения для анализа кристаллических веществ основано на явлениях дифракции и интерференции.

- Дифракцией называют совокупность явлений, наблюдающихся при распространении волн в среде с резко выраженной оптической неоднородностью.

- Интерференция – это наложение волн, при котором происходит устойчивое во времени их взаимное усиление в одних точках пространства и ослабление в других (в зависимости от соотношения фаз их колебаний).



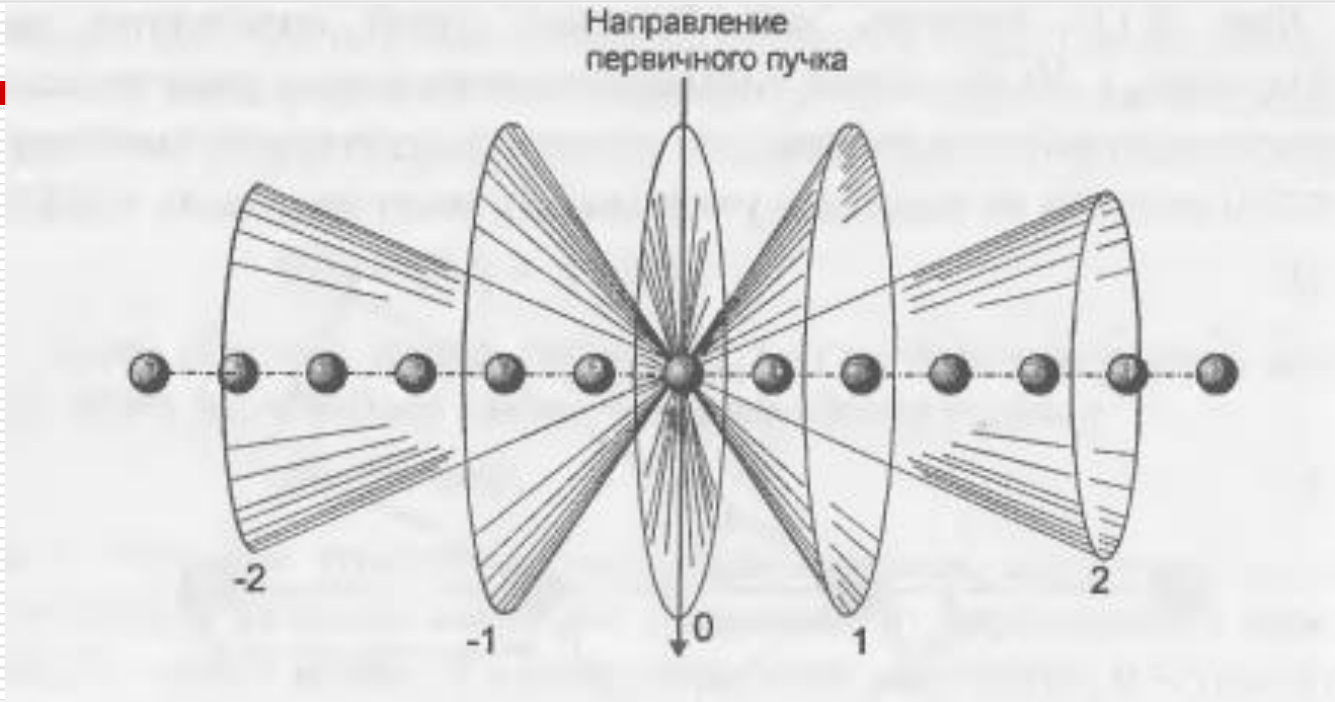
а



б

Рис.9. Примеры взаимного усиления (а) или ослабления (б) электромагнитных колебаний

Взаимодействие излучения с веществом



- Рис.10. Дифракция происходит на трехмерной структуре. Для любого заданного направления вокруг атомного ряда образуется система конусов. Каждый из конусов представляет собой совокупность дифрагированных лучей того или иного порядка.

Заслугой английских физиков отца и сына Уильямов **Брэггов** стали сформулированные ими условия дифракции в реальных кристаллических решетках.

1. Они предложили рассматривать трехмерную решетку, как состоящую из бесконечного числа параллельных атомных плоскостей, расположенных на равном расстоянии друг от друга.
2. Брэгги показали, что любой дифрагированный луч можно рассматривать как результат отражения от одной из этих плоских систем, как будто этот луч отражен зеркалом, параллельным этим плоскостям.
3. Отражение лучей будет происходить не только от внешней, но и от более удаленных от поверхности атомных плоскостей, так как рентгеновское излучение, в отличие от видимого света, проникает вглубь кристалла.

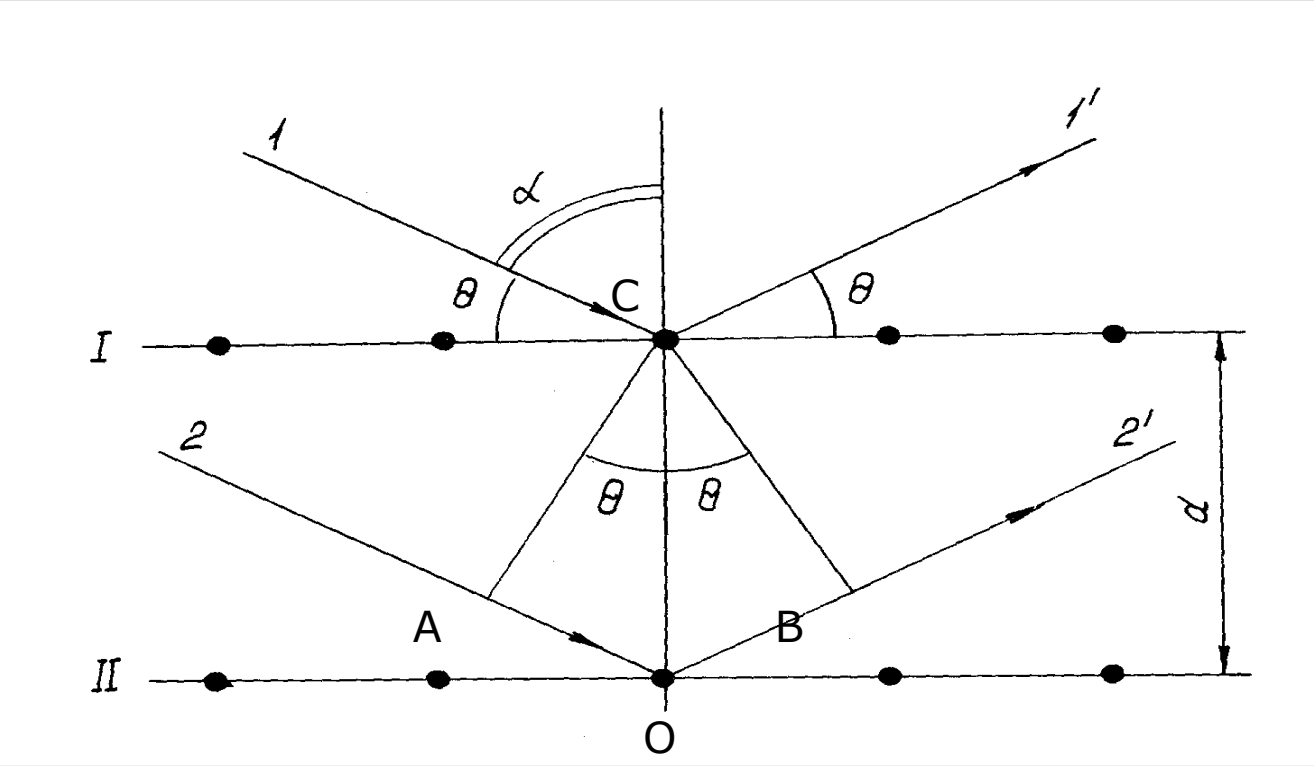


Рис.11.

CO –d (межплоскостное расстояние);

AOB - Δ (разность хода рентгеновских лучей);

Из прямоугольного треугольника отрезок AO равен d·sinΘ.

Следовательно, условие дифракции будет иметь следующий вид

$$2\, d \cdot \sin\Theta = n\lambda$$

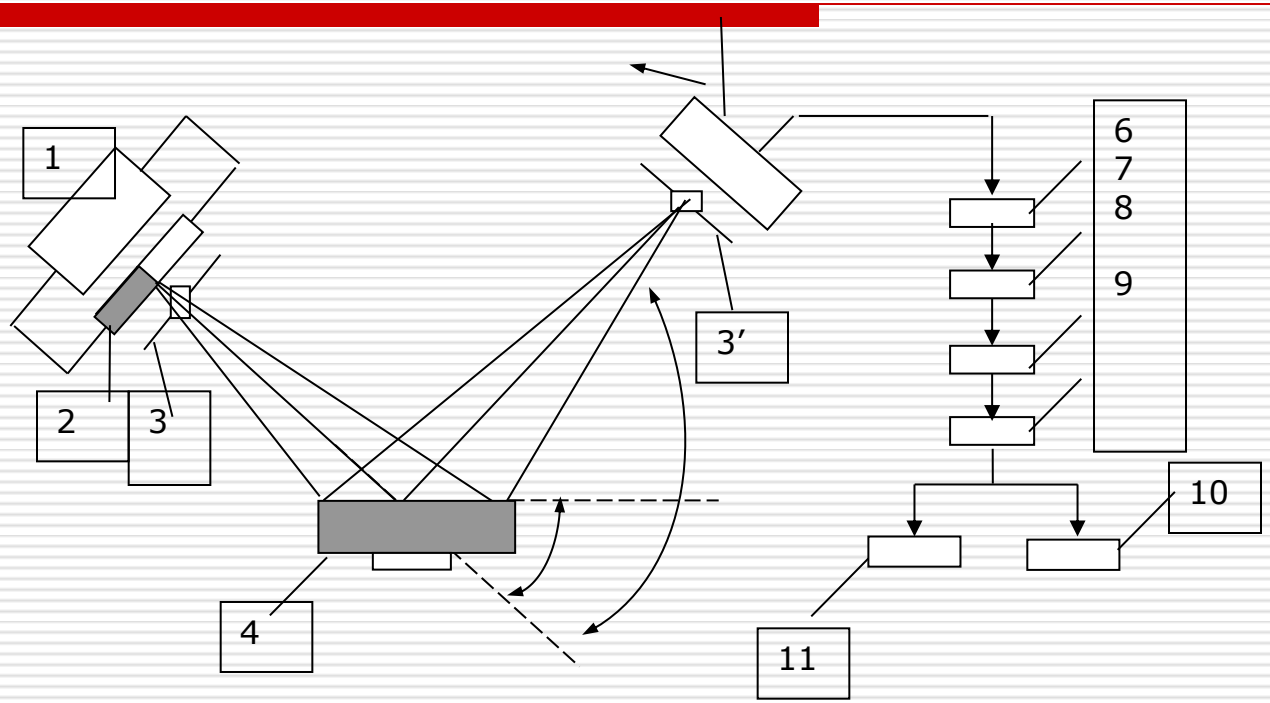
На чем основан рентгеновский анализ вещества?

- Дифракционная картина при отражении рентгеновских лучей от кристаллической решетки будет представлять собой совокупность чередующихся максимумов волн различной длины.
- Исследование дифракционной картины рентгеновских лучей служит основой рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа.
- Вследствие того, что каждое кристаллическое вещество обладает **индивидуальным набором семейств плоскостей со своими межплоскостными расстояниями**, распределение интенсивности отражения в зависимости от значений угла падения будет давать индивидуальную дифракционную картину.

Возможности метода рентгенографии

- 1. Определение кристаллических фазы (качественный рентгенофазовый анализ);
- 2. Определение количественного содержания кристаллических фаз в многофазном материале (количественный рентгенофазовый анализ);
- 3. Определение размеров элементарной ячейки кристалла;
- 4. Определение микронапряжений кристаллической решетки, размеров зерен поликристаллов и блоков мозаичной структуры;
- 5. Исследование текстуры вещества;
- 6. Определение типа твердого раствора, степени его упорядоченности, границ растворимости.

Рис.12 . Принципиальная схема дифрактометра ДРОН–3



Рентгенограмма

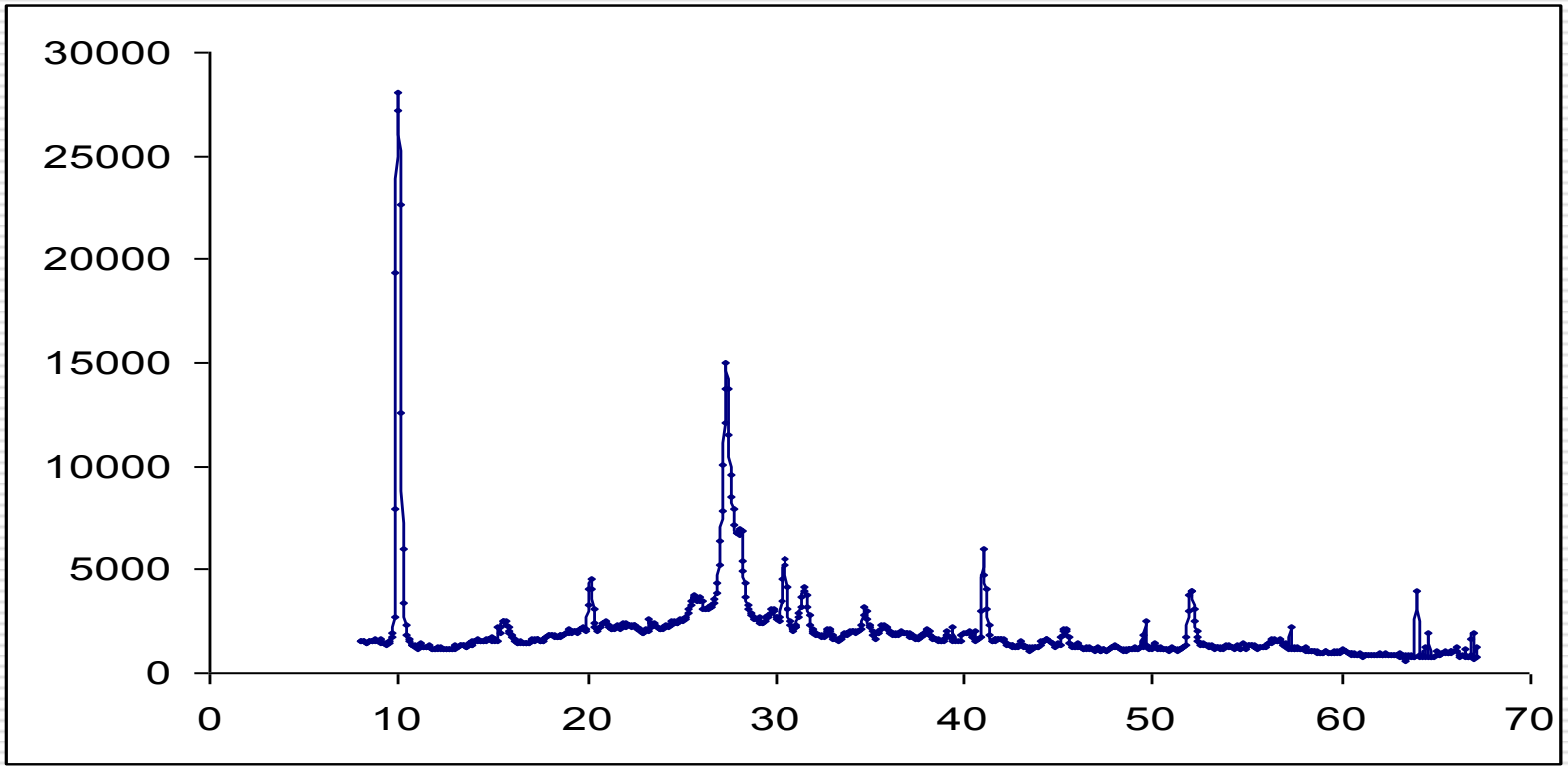


Рис. 13. Рентгенограмма образца почечного камня

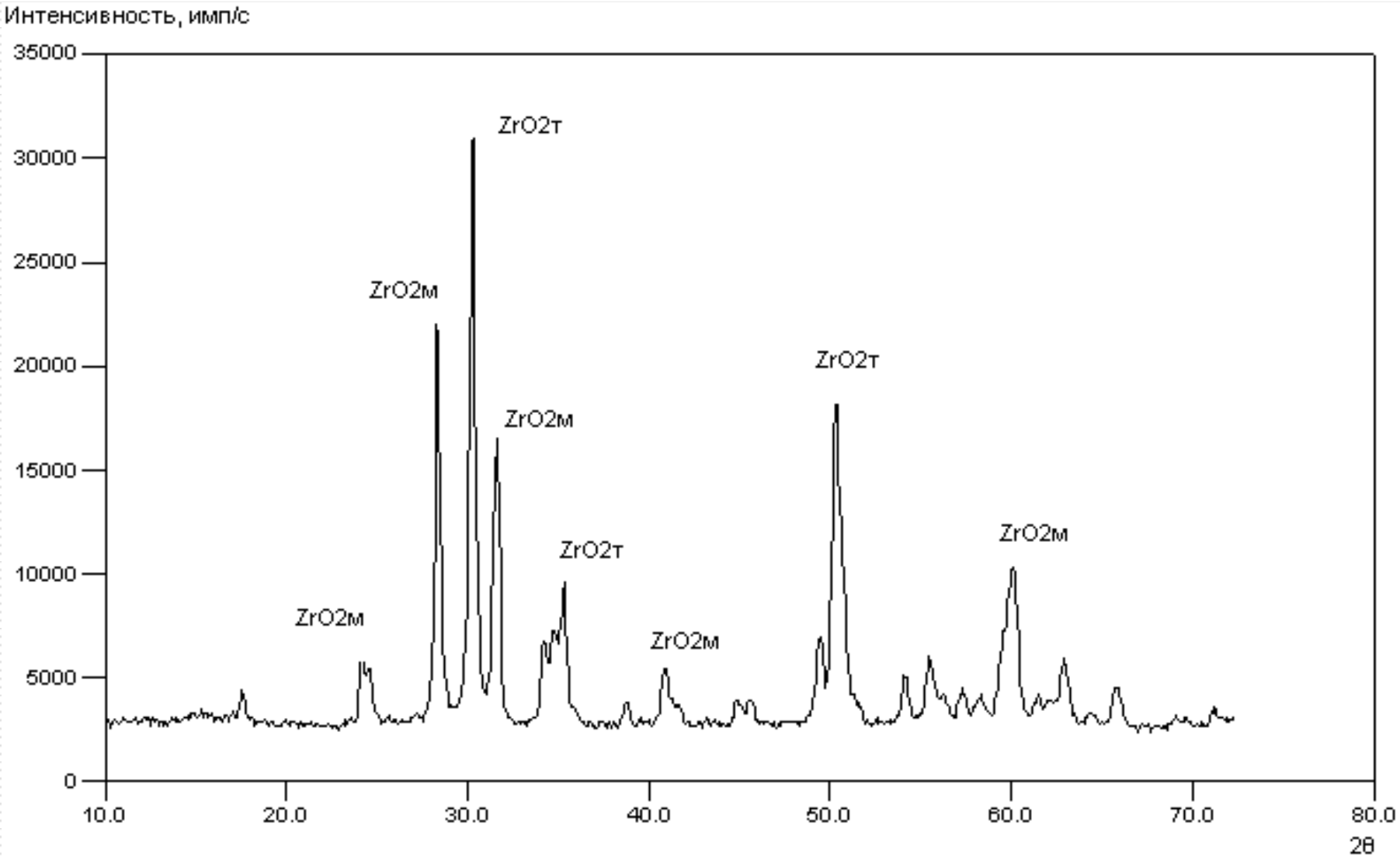


Рис.14. ZrO_2 (Y_2O_3). Рентгенограмма снята с исходного порошка

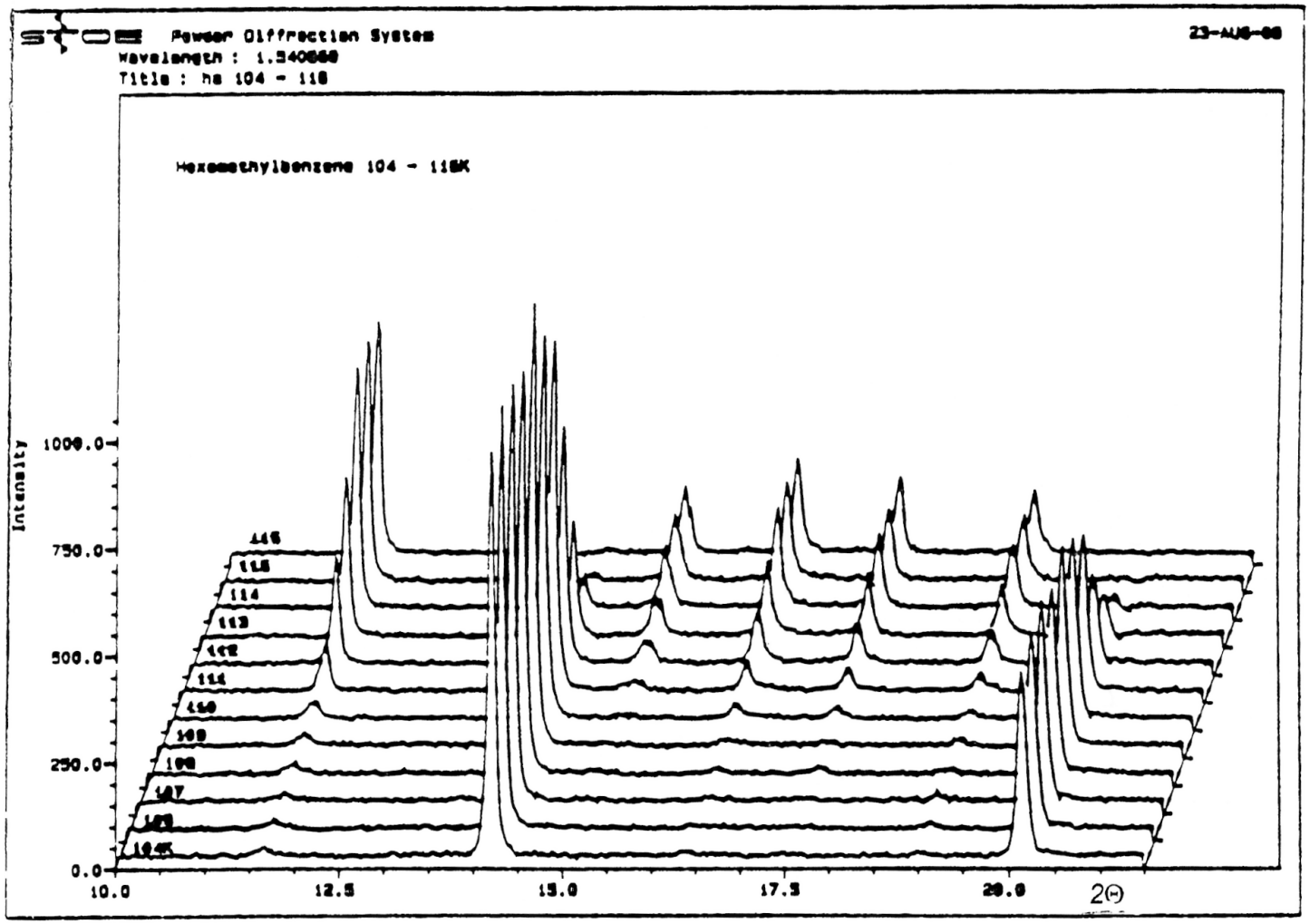


Рис. 15. Последовательно снятые рентгенограммы демонстрируют изменение структуры вещества в процессе термообработки

Основы качественного рентгенофазового анализа

- В основе рентгенофазового анализа лежат следующие принципы:
- порошковая дифракционная картина является специфической характеристикой кристаллического вещества;
- каждая кристаллическая фаза дает всегда одинаковый дифракционный спектр;
- рентгенодифракционный спектр от смеси индивидуальных фаз является суперпозицией их дифракционных спектров;
- по дифракционному спектру смеси возможна количественная оценка соотношения кристаллических фаз, присутствующих в изучаемом образце.

Основы качественного рентгенофазового анализа

- Идентификацию присутствующих в поликристаллическом образце фаз проводят сравнением экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными рентгенограммами.
- О присутствии некоторой кристаллической фазы в материале можно судить по наличию не менее чем трех отвечающих ей рефлексов (наиболее интенсивных в её индивидуальном спектре).
- Сведения о значениях *d/n* и *I* эталонных рентгенограмм представлены в справочниках или картотеках в виде таблиц. В мировой практике для рентгенофазового анализа широко используется картотека Объединенного комитета дифракционных стандартов - JCPDS.

Основы количественного рентгенофазового анализа

- Определение количественного содержания отдельных фаз производят в материале известного качественного состава.
- В основе количественного анализа лежит правило: **интенсивность отраженных лучей определенной фазы пропорционально её объемной доле в общей смеси:**

$$I_{hkl} = I_0 \frac{cm}{\mu} F_{hkl}^2 V L_p$$

где: I_o – интенсивность отражения чистой фазы, ***c*** – постоянная;
m – кратность отражения;
μ– коэффициент поглощения; $\mathbf{F^2}_{hkl}$ –структурный фактор;
V – объем кристаллической фазы, дающей данное отражение;
Lp – геометрический фактор (размер частиц);

- Если коэффициенты поглощения двух компонентов, составляющих смесь близки, то интенсивность отражения каждого из них (I) будет пропорциональна их объемной доле (V) :
- $$\frac{I_a}{I_b} \approx \frac{V_a}{V_b}$$

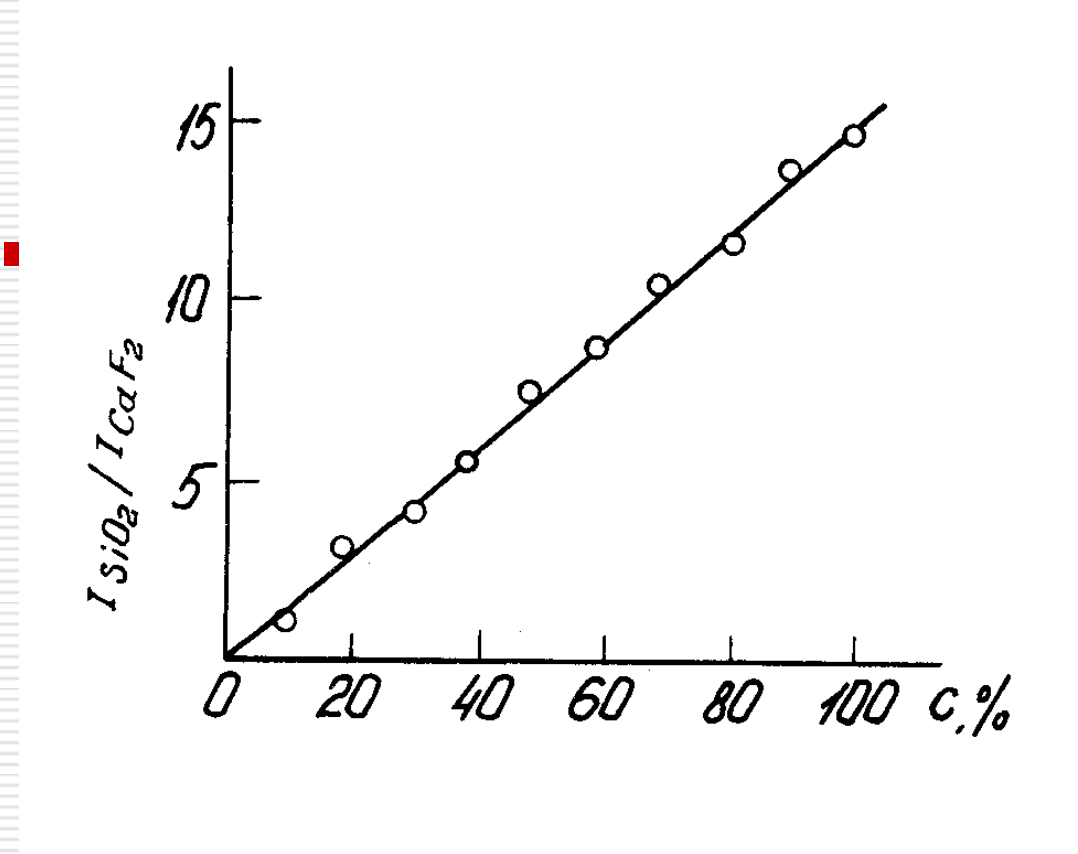


Рис. 16. Градуировочный график для определения содержания кварца методом внутреннего стандарта

Структурный рентгенографический анализ

- Пространственная решётка кристалла может быть задана: 1)набором межплоскостных расстояний d и индексами плоскостей (hkl);
- 2)параметрами решетки (a,b,c,) и углами между кристаллографическими осями (α, β, γ).
- Оба способа связаны между собой. Если ячейка ортогональна, т.е. углы между рёбрами прямые, то для любой плоскости, выполняется соотношение:

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

- Для тетрагональной сингонии (*a* равно *b*, но не равно *c*) это соотношение записывается в виде:

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

Для кубической сингонии (a=b=c):

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

для моноклинной сингонии:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$$

Возможности рентгеноструктурного анализа

- Определение типа кристаллической решетки вещества;
- Определение рентгеновской плотности;
- Прецизионное измерение параметров элементарной ячейки кристалла;
- Определение макро- и микроискажений кристаллической решетки;
- Определение типа твердого раствора и числа структурных единиц. Приходящихся на одну элементарную ячейку кристалла.

Порошковый рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA

ThermoFisher Scientific, Швейцария.