

# ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Кафедра технологии силикатов и  
наноматериалов  
проф. Хабас Т.А.*

# НЕЙТРОНОГРАФИЯ

это метод изучения кристаллической структуры твердого тела (кристаллов).

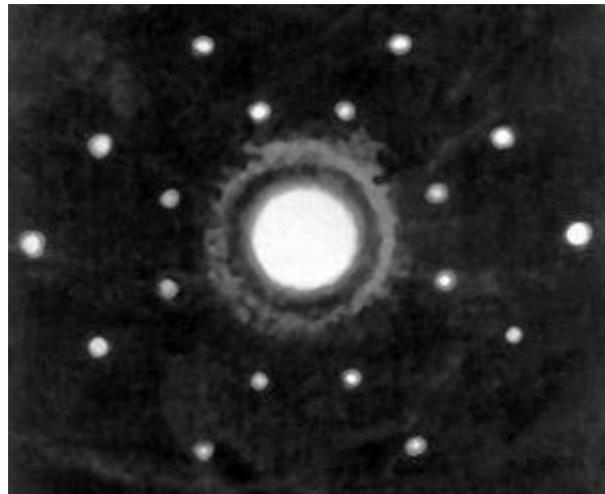
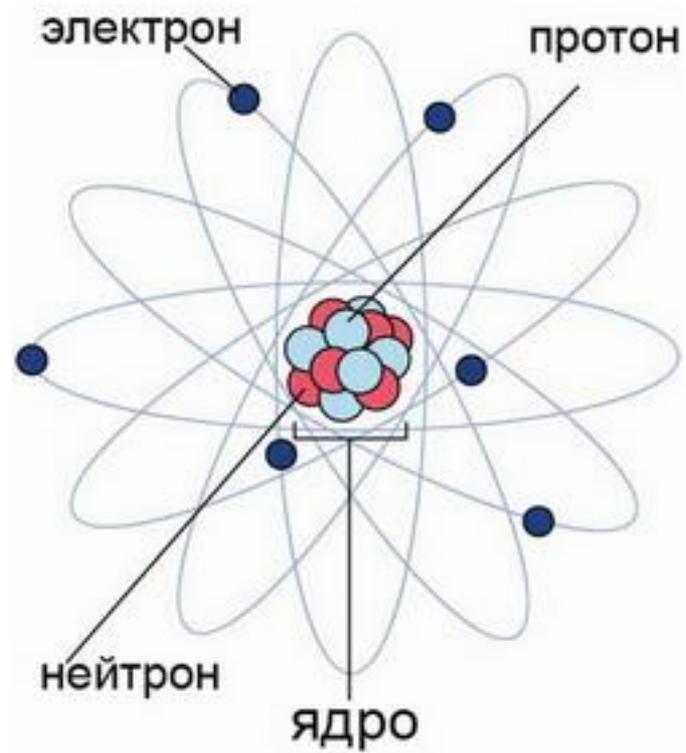


Рис.1. *Дифракция нейтронов на кристалле NaCl*

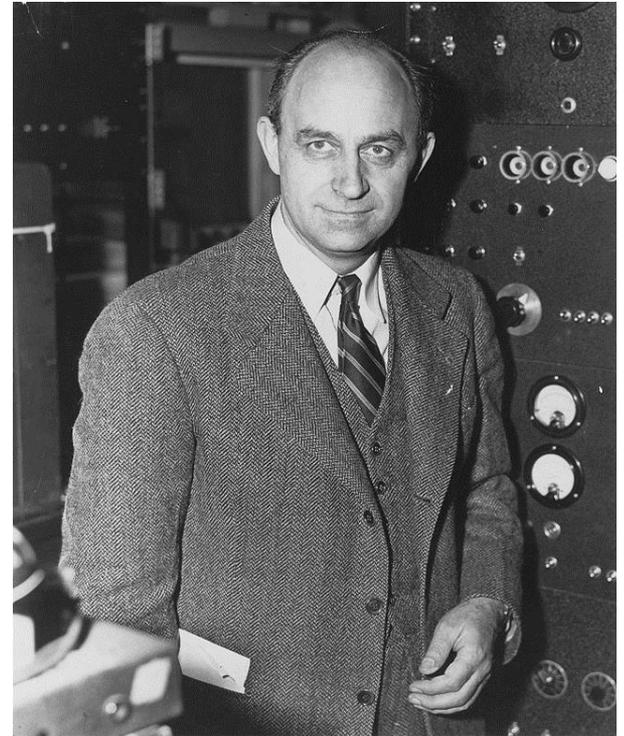


- ▶ Нейтрон – короткоживущая частица , период жизни которой 13,5 мин. Нейтрон существует только до тех пор, пока его энергия больше 0,025 эВ. Затем распадается с образованием протона, электрона и электронное антинейтрино (а также, возможно,  $\gamma$ -квант).

## *О методе:*

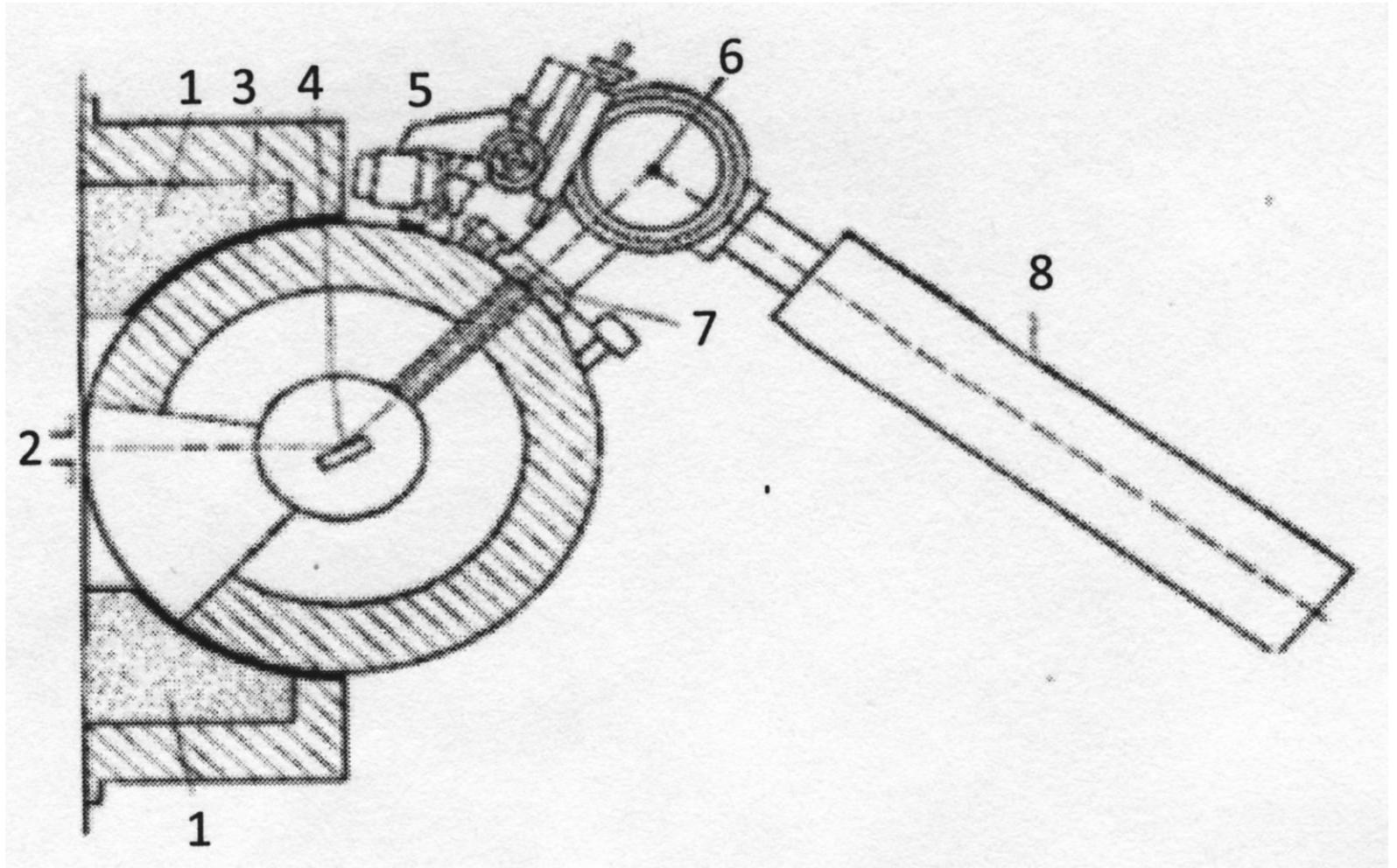
- ▶ В нейтронографическом анализе используется рассеяние ядрами атомов анализируемых веществ медленных нейтронов с энергией  $0,025 < E_n < 0.50 \text{ eV}$ .
- ▶ Для проведения нейтронографического анализа наиболее подходящим считается поток нейтронов с энергией  $0,06 \text{ эВ}$ . Это соответствует длине волны  $1 \text{ \AA}$ .
- ▶ Так же, как в методе РФА, рассеяние нейтронов зависит от угла падения луча на образец.
- ▶ Нейтроны глубоко проникают в массу исследуемого вещества и слабо им поглощаются. С этим связаны преимущества и недостатки метода

- ▶ Первые работы в области нейтронографии (1946–48) принадлежат Энрико Ферми (итальянский ученый 1901 – 1954);
- ▶ основные принципы нейтронографии впервые изложили американские ученые Э. Уоллан и К. Шалл в 1948.



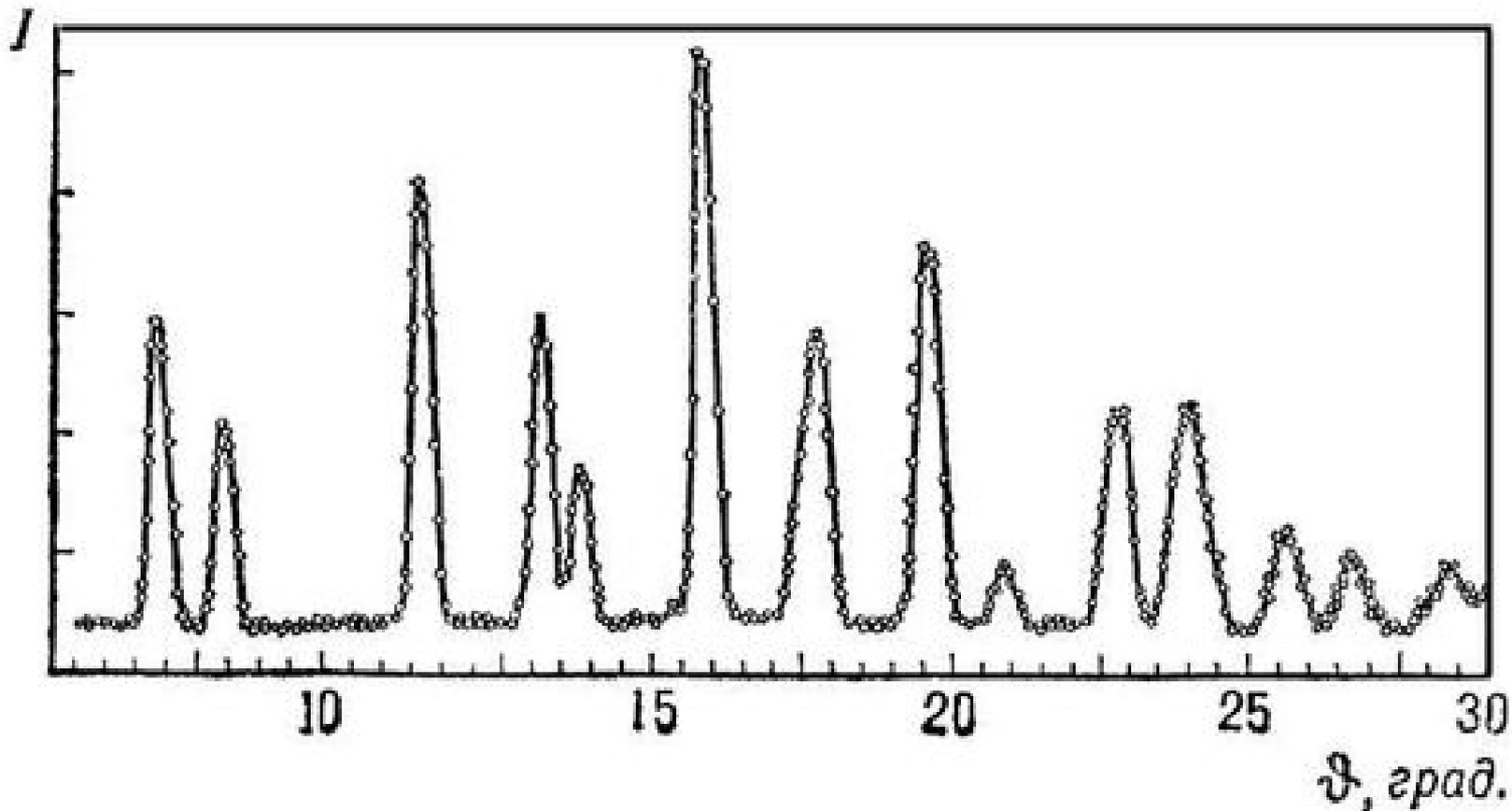
# Нейтронный дифрактометр

Рис.3. Схема установки



# Техника эксперимента

- ▶ Пучок нейтронов вырезается коллиматором 2 (в защитной оболочке реактора); 1- защита из парафина, 3 – защита из свинца;
- ▶ Пучок проходит через монохроматор 4 (кристалл (в виде призмы) W, Cu, Pb, Ge или пиролитический графит) и попадает на образец (6);
- ▶ При отражении от образца и изменении  $\Theta$  образуется дифракционная картина, регистрируемая счетчиком.
- ▶ (5 – гониометр; 7 – заслонка кадмиевая; 8 – счетчик рассеянных нейтронов (наполнен  $\text{BF}_3$ )



*Рис. 2. Нейтронограмма  
поликристаллического образца  $\text{BiFeO}_3$*

Физическая энциклопедия. В 5-ти томах. — М.: Советская энциклопедия. Гл. редактор А. М. Балагуров

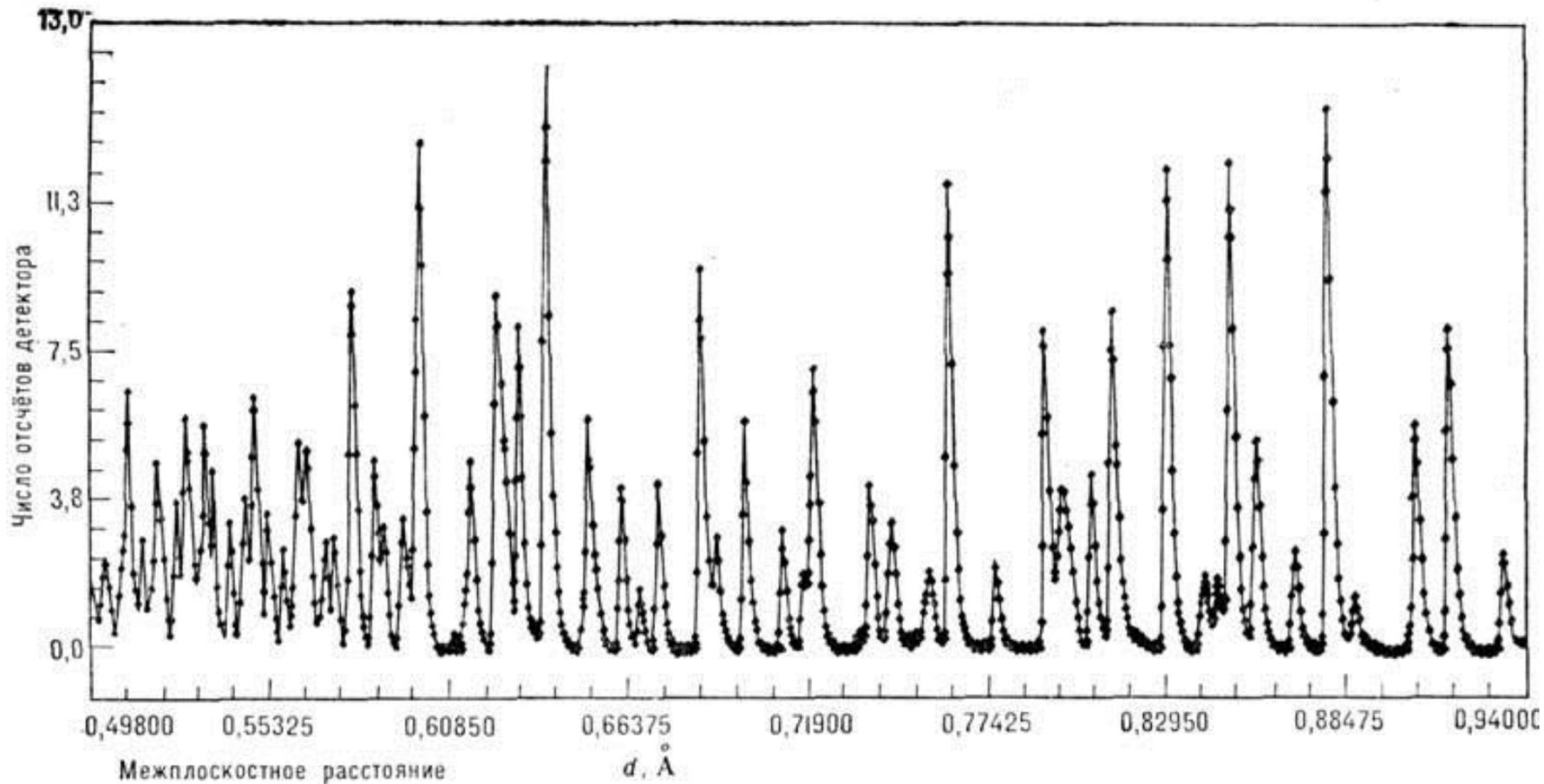


Рис. 4. Часть нейтронограммы поликристалла  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

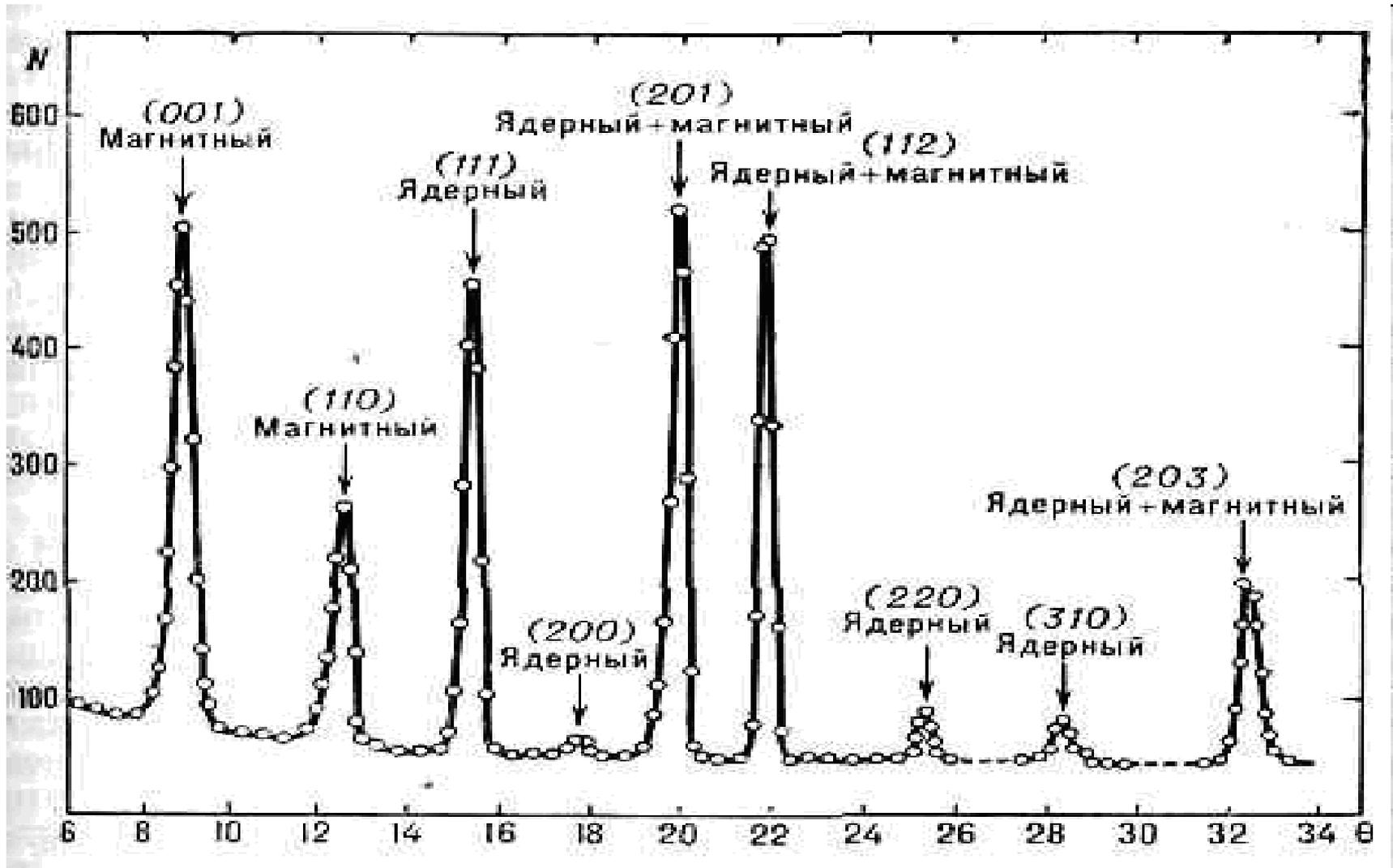


Рис. 5. Нейтронограмма порошка  $\text{MoTe}_2$  при 4,2 К с ядерными и магнитными дифракционными максимумами

- ▶ Амплитуда рассеяния нейтронов легких атомов (с маленьким зарядовым числом) сравнима с амплитудой рассеяния тяжелых атомов, поэтому нейтроны незаменимы при определении положения атомов водорода в гидридах металлов, углерода в карбидах металлов и т. п.

## ► *Преимущества метода*

*(по сравнению с рентгенографией и электронографией)*

1. Энергия (амплитуда) рассеяния немонотонно зависит от атомного номера элемента, поэтому анализ можно использовать для определения изотопного состава вещества ( $^{56}\text{Fe} \dots ^{57}\text{Fe}$ ) и структуры, состоящей из элементов с близкими атомными номерами. Рентген их не различает, т.к. там идет отражение не от атомных ядер, а от электронных оболочек.
2. Можно определить положение лёгких атомов в соединениях с тяжелыми ( $\text{UBe}_{13}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  - лёд, гидриды, карбиды, нитриды).
3. Взаимодействие нейтрона с магнитным моментом ядра позволяет проводить анализ текстуры парамагнитных и ферромагнитных веществ.

# Кристаллы льда



- ▶ Возможна такая съемка, при которой суммарная амплитуда рассеяния атомов одной из подрешёток равна нулю. В этом случае рассеяние будет происходить только от другой подрешётки, и, если это — атомы лёгких элементов, определение их координат в элементарной ячейке значительно упрощается.
- ▶ Поскольку амплитуда рассеяния нейтронов не зависит от угла рассеяния, то нейтроны можно использовать для исследования атомной структуры жидкостей и аморфных материалов.

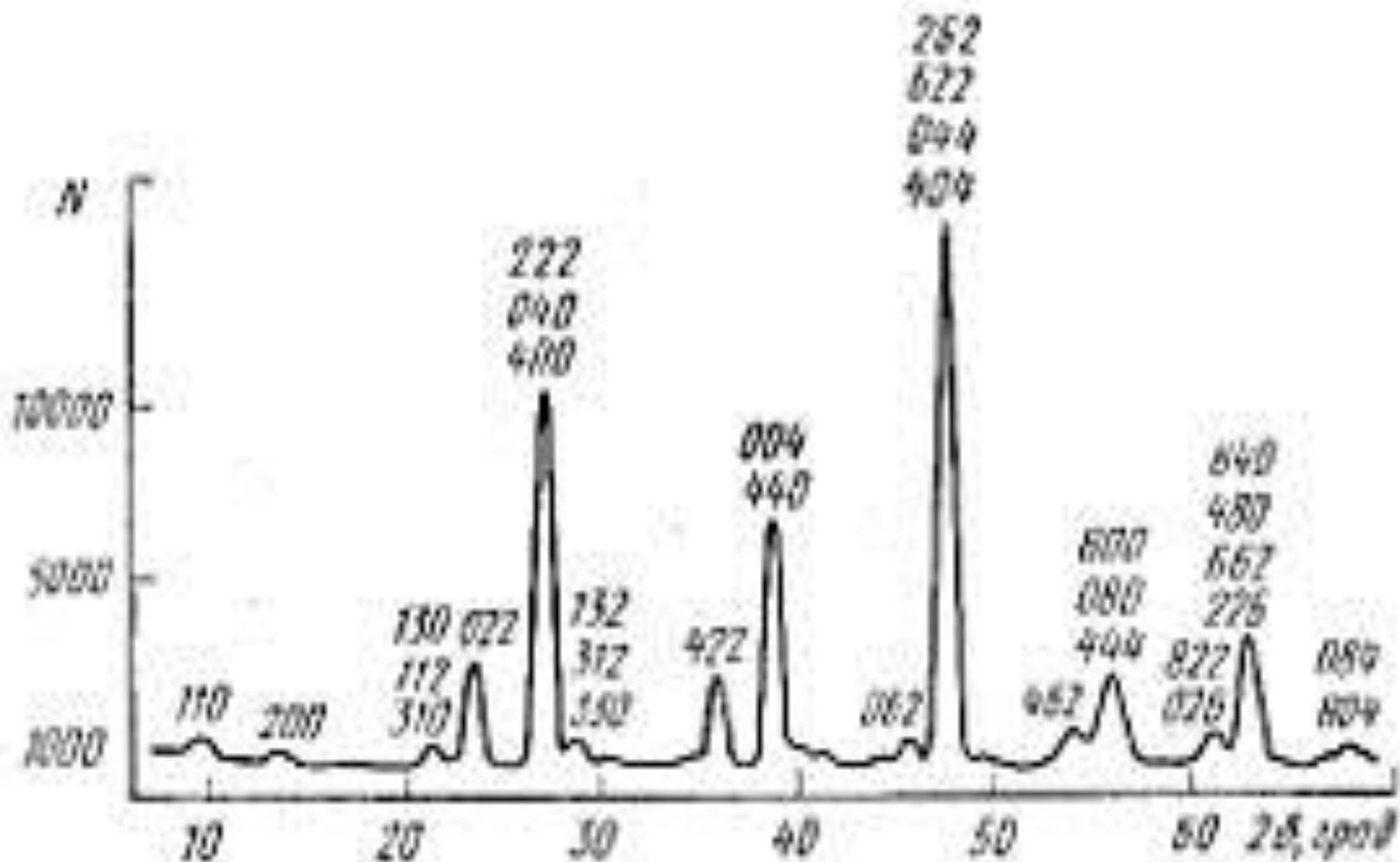
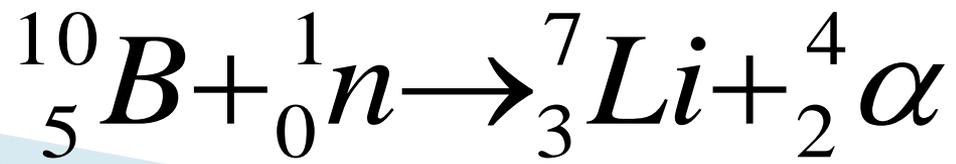


Рис.6 Нейтронограмма дейтерида ниобия  $Nb_4D_3$

## ▶ **Недостатки метода:**

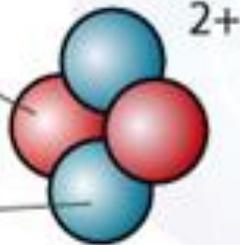
1. Технические трудности, связанные с обслуживанием ядерного реактора.
2. Из-за большой проникающей способности нейтронов рассеяние их веществом невелико, поэтому для анализа нужен объект крупнокристаллический (около 1 см).
3. Нейтроны не оставляют следа на фотопластинке, поэтому необходимы специальные приборы, которые косвенно позволяют определить интенсивность нейтронного пучка. Н.п. применяют экран из бора, который под воздействием нейтронного потока превращается в литий, а альфа-частицы (заряжены положительно) регистрируются в различного рода приёмниках.



# $\alpha$ -particle

Proton

Neutron



Symbol



Alpha particle is nucleus of helium

# ЛИТЕРАТУРА

1. *Ю.З. Нозик.* Нейтроны и твердое тело: в 3 т.— М.: Атомиздат, 1979–
2. *Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. — 1–е изд. — М.: Металлургия, 1982. — С. 302–313. — 632 с.
3. Физическая энциклопедия. В 5–ти томах. — М.: Советская энциклопедия. п/р *А. М. Балагурова, , Ю. М. Останевича*

[http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc\\_physics/4005/НЕЙТРОНОГРАФИЯ](http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_physics/4005/НЕЙТРОНОГРАФИЯ).

4. Кульков С.Н., Буякова С.П. Современные методы анализа в материаловедении, – ТПУ, – 2011

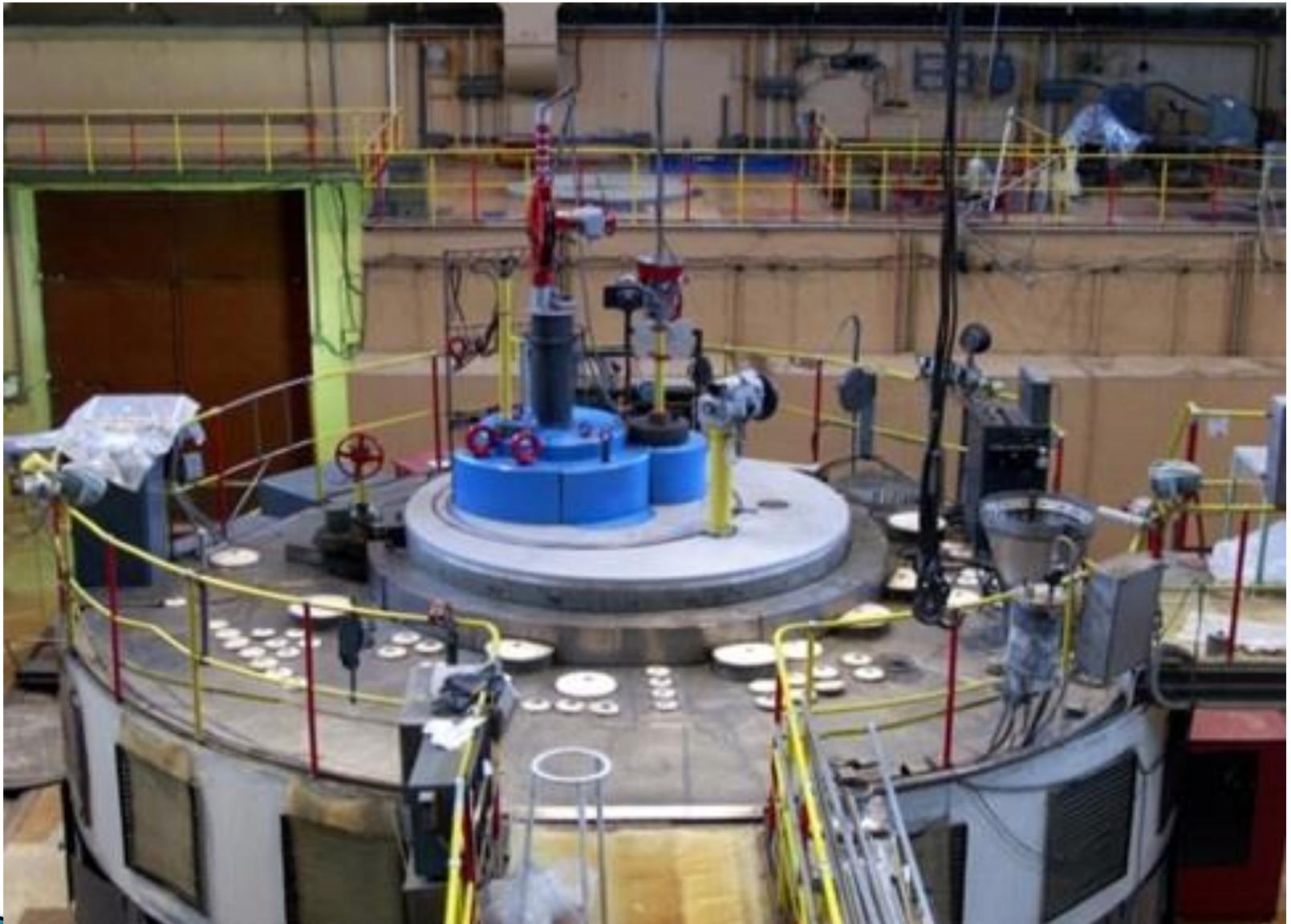
# НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ *НАА*

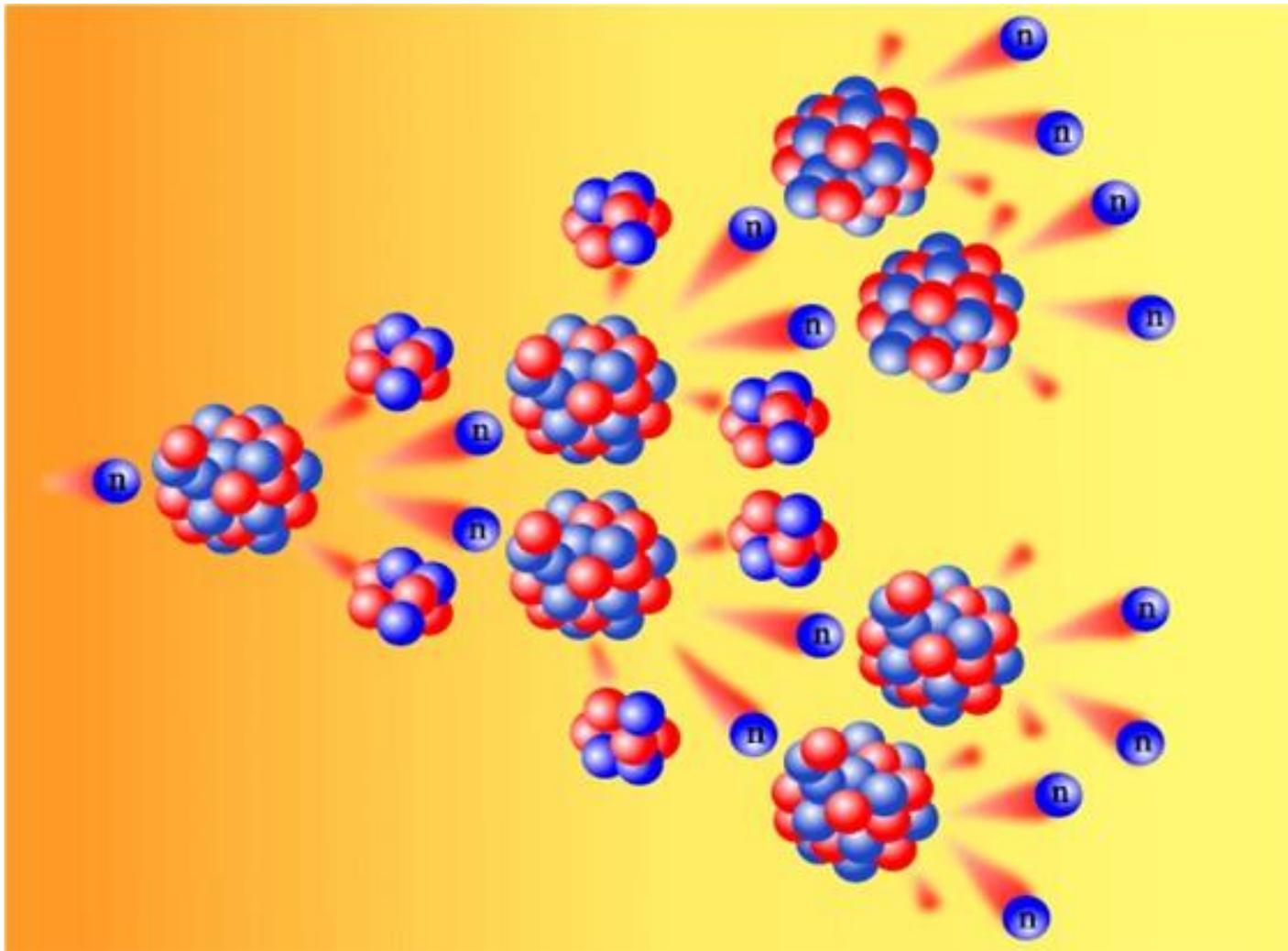
Метод качественного и количественного определения состава вещества.

Впервые предложен Г. Хевеши (G. Hevesy) и Х. Леви (H. Levi) (1936).

Метод используется для анализа минералов, руд, неорганических материалов сложного состава, растительных объектов, произведений искусства и исторических артефактов.

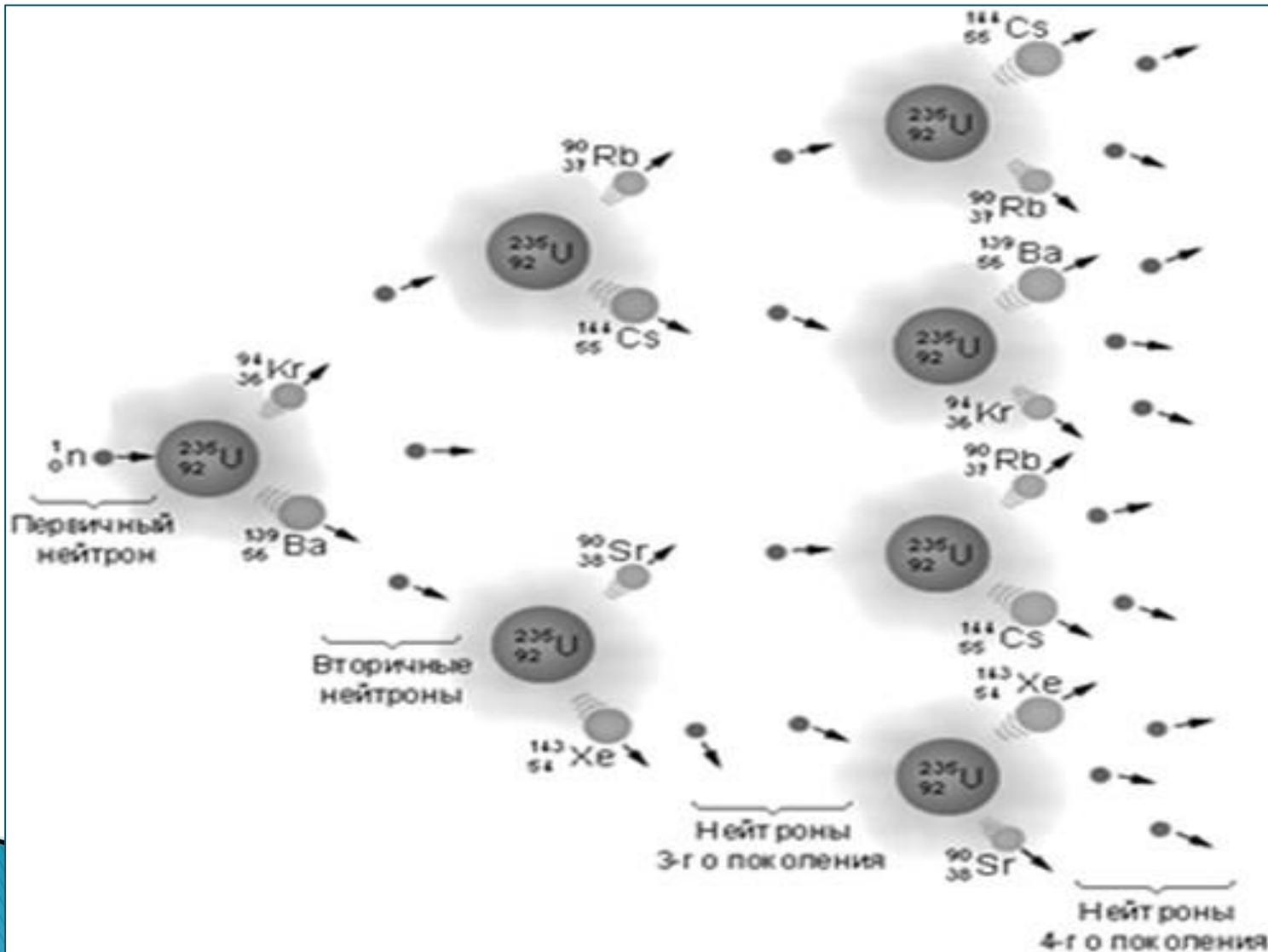
Анализируемый образец может быть твердым, порошкообразным и жидким.





# Цепная реакция деления

# Цепная реакция деления ядер $U^{235}$



# *О методе:*

- ▶ В основе метода лежит образование радиоактивного изотопа из определяемого элемента под воздействием облучения анализируемого образца ядерными частицами.
- ▶ Активность образовавшегося радиоактивного изотопа пропорциональна **числу** атомов определяемого элемента, **интенсивности** потока ядерных частиц и **сечению ядерной реакции** этих частиц с определяемым элементом (вероятность взаимодействия нейтронов с ядром атома).

- ▶ Абсолютный метод анализа обладает малой точностью. Поэтому на практике пользуются **относительным** методом, в котором одновременно с исследуемым образцом облучению подвергается один или несколько эталонов с известным содержанием определяемого элемента.
- ▶ Состав эталонов должен быть близок к составу анализируемых образцов. В этом случае величина сечения ядерной реакции и изменение интенсивности потока ядерных частиц, вносящие основные ошибки в определение, не играют роли. Расчет проводится по формуле:

$$\frac{m_x}{m_s} = \frac{I_x}{I_s}$$

- ▶ При наличии серии эталонов пользуются графическим методом. Точность относительного метода около 5–10%.
- ▶ На практике измерение активности ведется через некоторое время после прекращения облучения.



# Чувствительность нейтронного активационного анализа в реакторах с замедлителем нейтронов

Определяемые элементы	Чувствительность определения, г
Ca, Si, Bi, Fe . . . . .	$10^{-6}$
Sr, Ag, Hg, Nd, Tl, Zr, Sn, Cr, Mo, Ru, Pt . . .	$10^{-7}$
K, Cs, Ba, Zn, Cd, Y, Ce, Er, Ge, Pb, Hf, P, Se, Co, Ni, Os . . . . .	$10^{-8}$
Na, Cu, Au, Al, La, Pr, As, Sb, Se, I . . . . .	$10^{-9}$
Tb, Tm, Yb, Ta, W . . . . .	$10^{-10}$
In, Sm, Ho, Mn, Re . . . . .	$10^{-11}$
Eu, Dy . . . . .	$10^{-12}$

**Предел обнаружения большинства элементов при  
использовании потока тепловых нейтронов  
составляет  $10^{-5}$ - $10^{-10}$  %.**

- ▶ С увеличением времени облучения чувствительность определения повышается.
- ▶ Таким образом, нейтронный активационный анализ обладает невысокой точностью, но очень высокой чувствительностью. Поэтому он применяется главным образом для определения ультрамалых примесей.



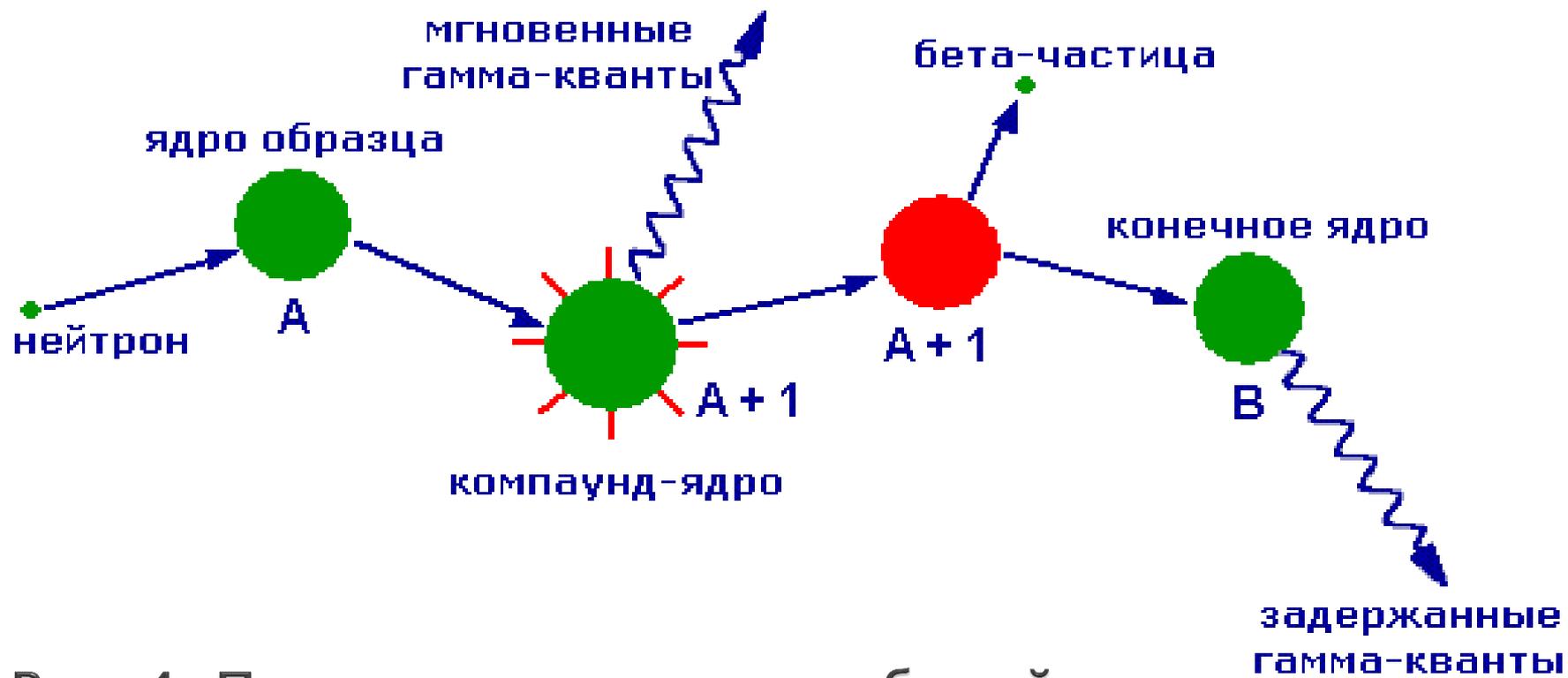


Рис. 4. Последовательность событий в реакции радиационного захвата

Поток выделяющихся гамма-квантов обладает энергией, присущей определенному нестабильному (радиоактивному) изотопу элемента

- ▶ Большинство из детекторов предназначены для обнаружения испускаемого гамма-излучения. Наиболее распространёнными типами детекторов являются: газ-ионизирующие, сцинтилляционные и полупроводниковые.
- ▶ Сцинтилляционный тип детекторов использует радиационно-чувствительные кристаллы, чаще всего йодид натрия, легированный или таллием ( $\text{NaI/Tl}$ ), который излучает свет при попадании на него гамма-фотонов. Такие детекторы имеют высокую чувствительность и стабильность.

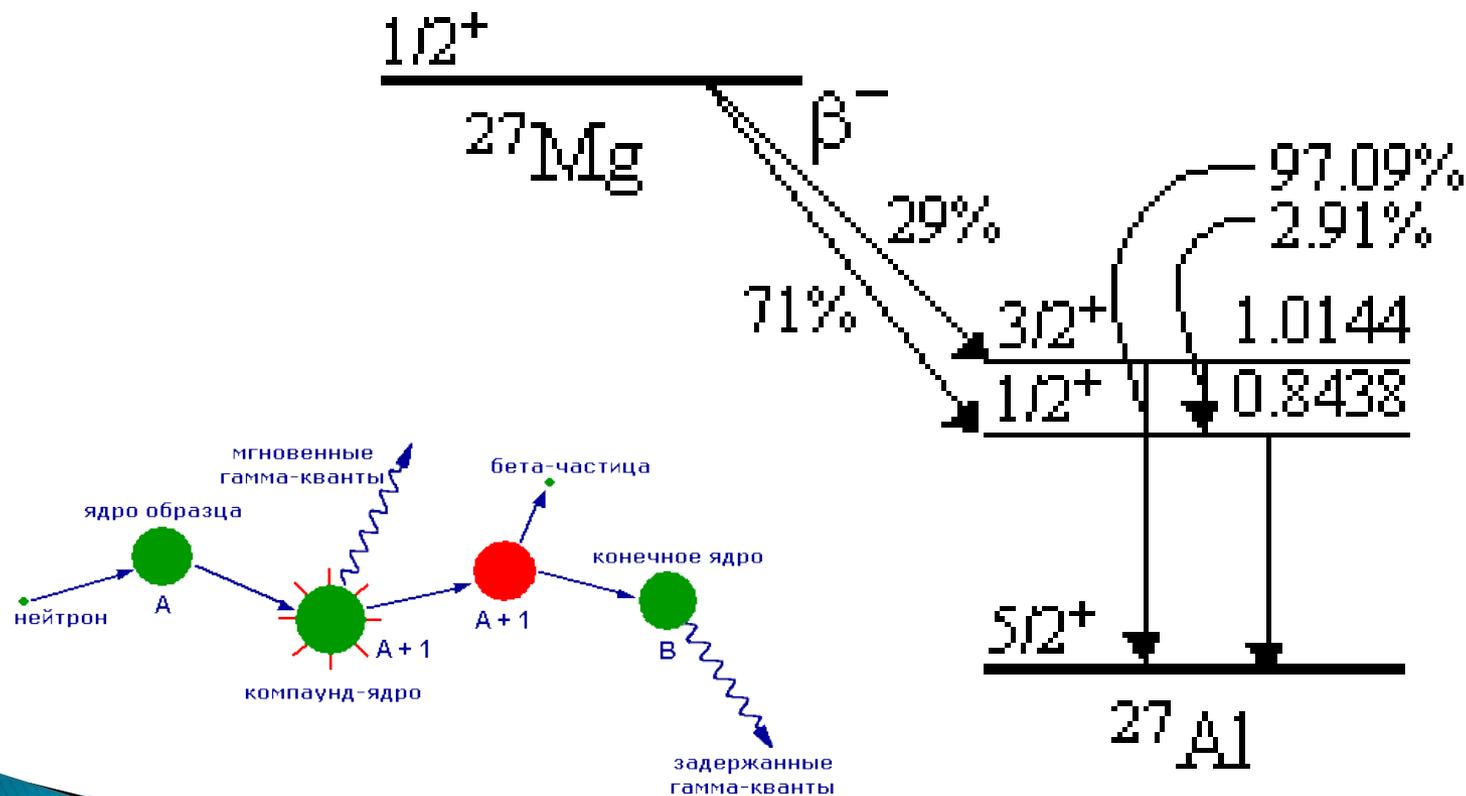
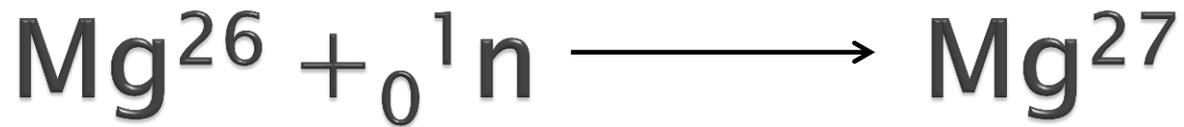


Рис. 5. Схема распада  ${}^{27}\text{Mg}$

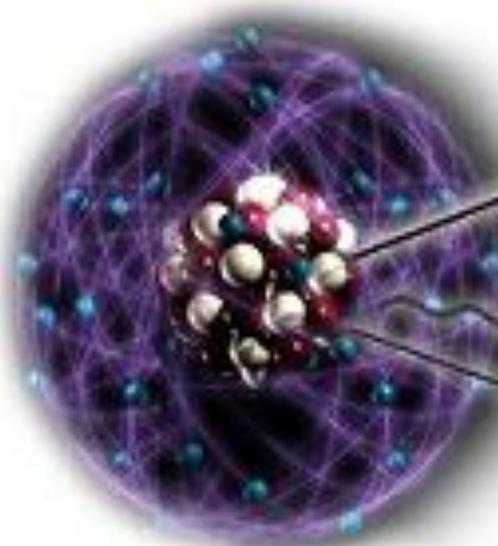
# Что происходит при облучении образца потоком нейтронов?

- ▶ образование компаунд-ядра
- ▶  $^{27}\text{Mg}$  ( $\beta$ -радиоактивный изотоп) имеет период полураспада 9.458 минут. Он распадается на возбужденные состояния  $^{27}\text{Al}$ , которые сбрасывают энергию возбуждения эмиссией гамма-квантов.
- ▶ Эти гамма-кванты служат для идентификации и количественного анализа

# Достоинства метода

- ▶ Высокая чувствительность;
- ▶ Высокая специфичность, так как радиоактивный изотоп, по которому ведется определение, образуется по реакции  $(n, \gamma)$  из изотопа определяемого элемента и может быть идентифицирован по периоду полураспада и энергии радиоактивного излучения.
- ▶ Независимость результатов анализа от чистоты реактивов, применяемых при подготовке образца к конечному определению.

- ▶ К **недостаткам** метода относится радиационная опасность. Уровень радиационной опасности не всегда одинаков и зависит от потока ядерных частиц, в котором облучают анализируемый материал. Радиационная опасность сравнительно мала при облучении большинства материалов потоками тепловых нейтронов менее  $10^{11}$  нейтрон/(см<sup>2</sup>·с). В этом случае часто достаточно бывает применить простую защиту в виде экранов из свинца и некоторые несложные приемы работы.



$\alpha$



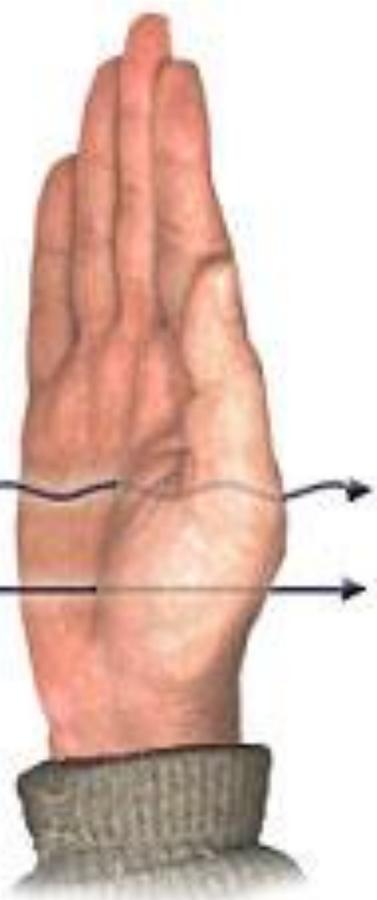
$\beta$



$\gamma$

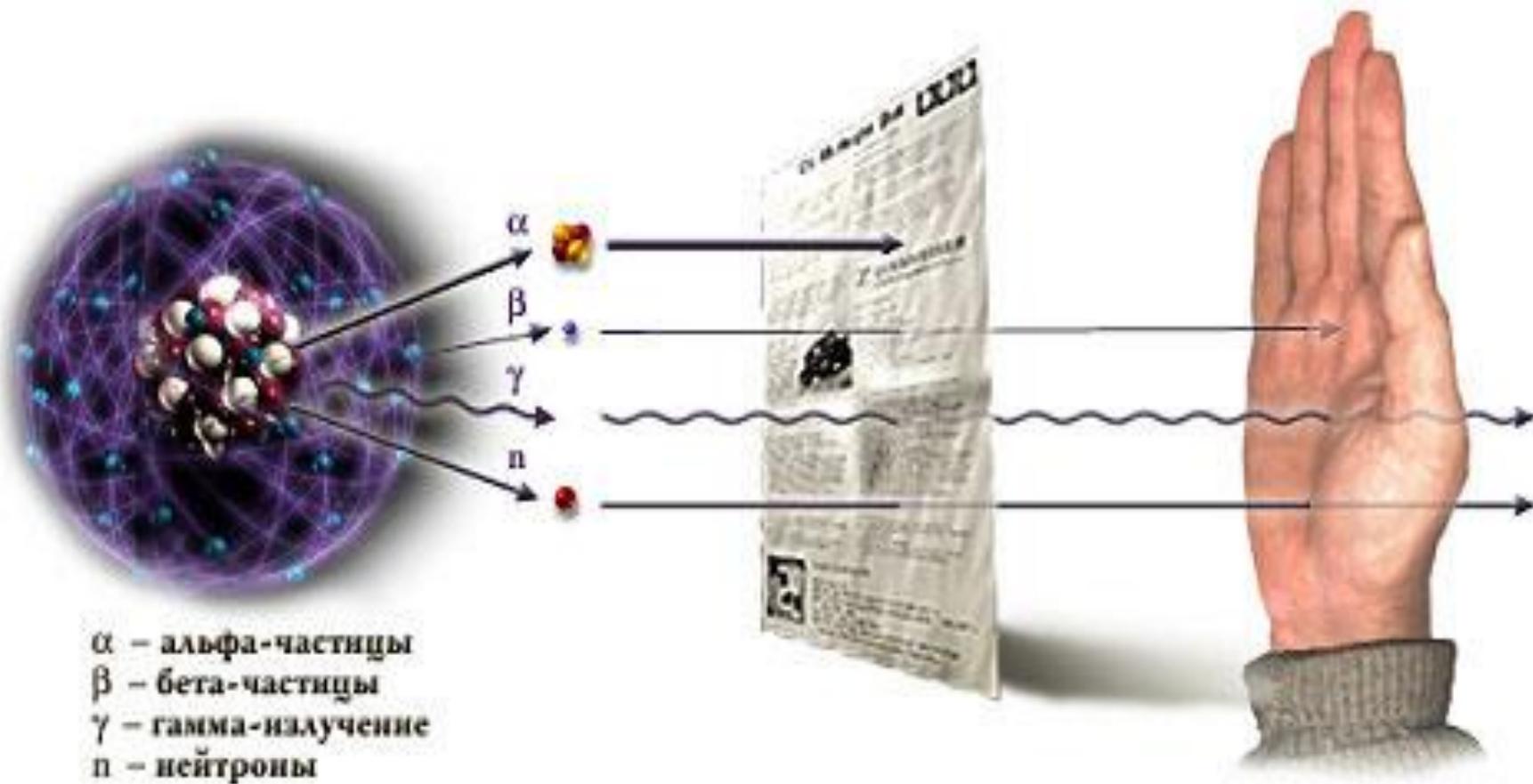


n

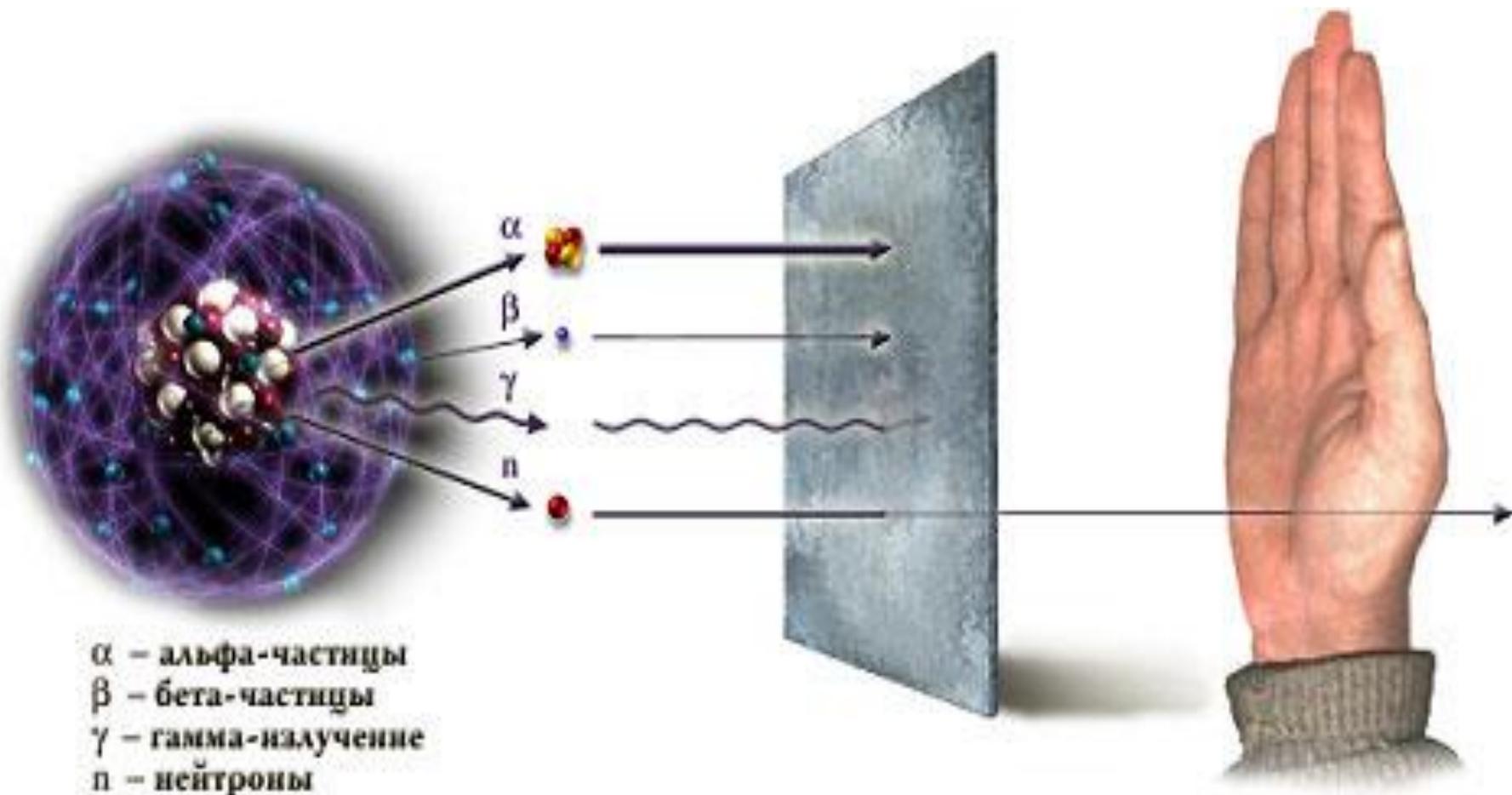


$\alpha$  – альфа-частицы  
 $\beta$  – бета-частицы  
 $\gamma$  – гамма-излучение  
n – нейтроны

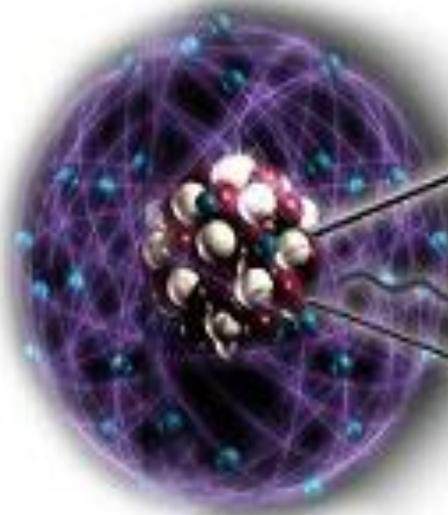
# Проникающая способность ионизирующих излучений



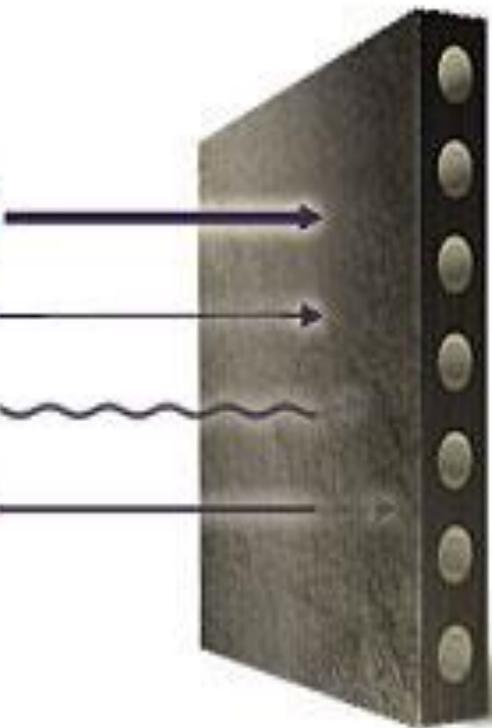
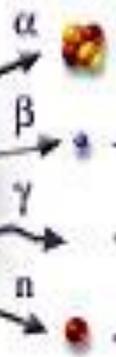
# Проникающая способность ионизирующих излучений



# Проникающая способность ионизирующих излучений



$\alpha$  – альфа-частицы  
 $\beta$  – бета-частицы  
 $\gamma$  – гамма-излучение  
 $n$  – нейтроны



# Литература

- ▶ 1. Шаманин И.В. Ядерная энергетика: настоящее и будущее.  
<http://www.myshared.ru/slide/74176/>
- ▶ 2. Кузнецов Р.А., Активационный анализ, 2 изд., М., 1974;
- ▶ 3. Гутько В.И. Активационный анализ: Курс лекций, – Минск. – 2008г.