

Строение кристаллических веществ и материалов

лекция №2

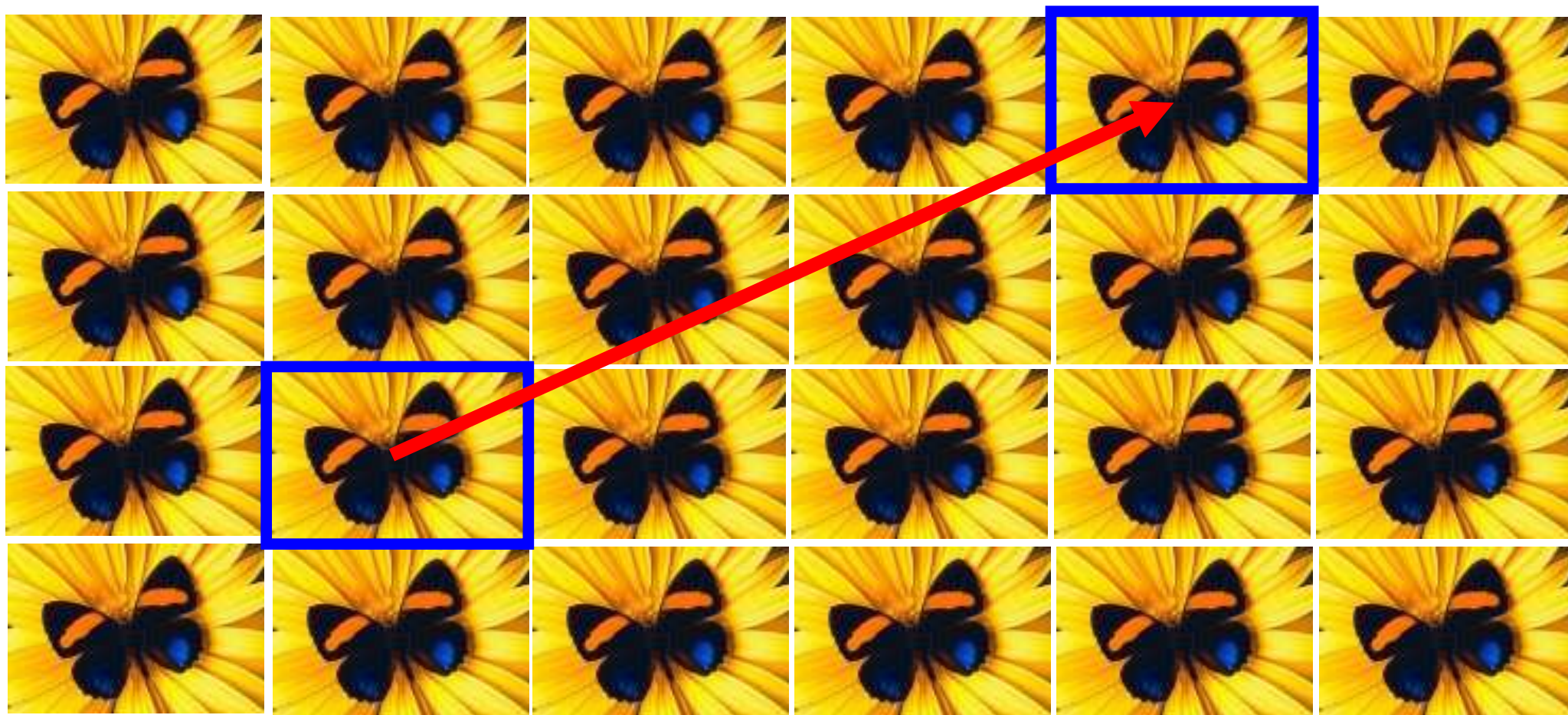
Рентгеновская порошковая дифрактометрия

ЛИТЕРАТУРА

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

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

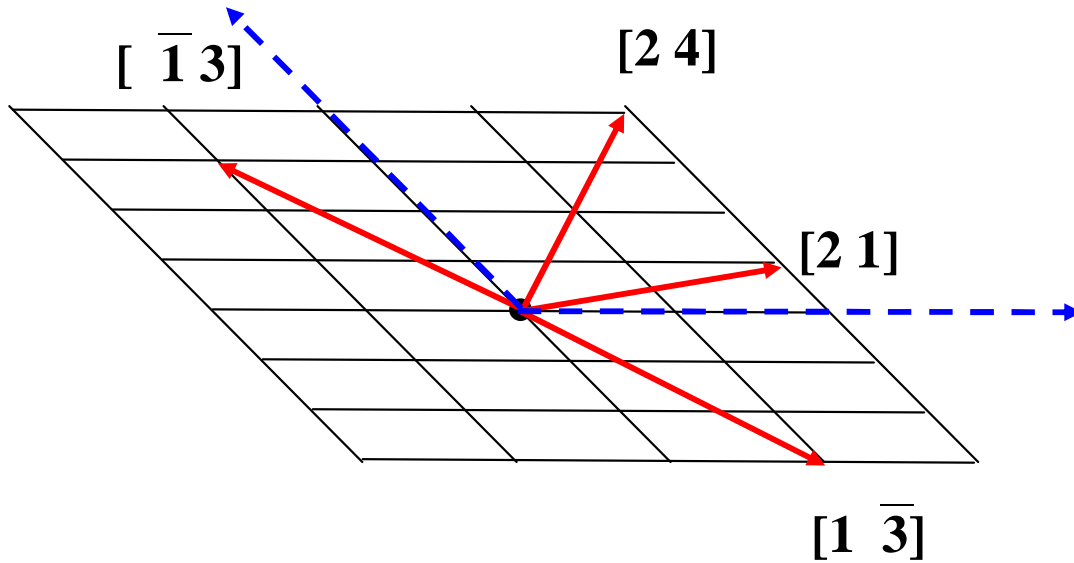
Кристалл: элементарная ячейка + решетка (бесконечный набор трансляций)



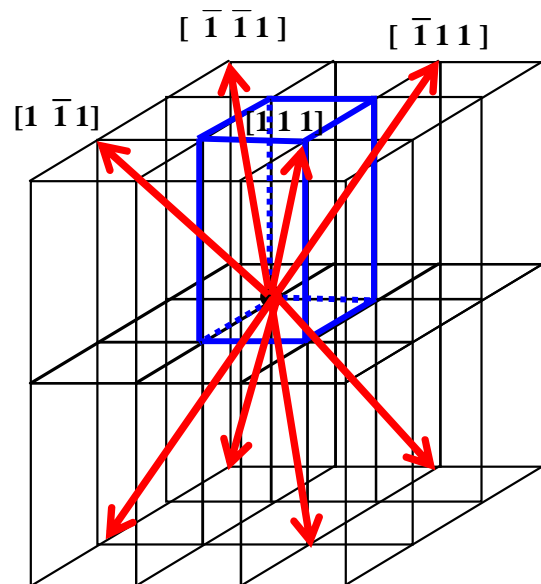
пример: $T = 3a + 2b$

Направления и плоскости в кристалле

(а) Направления $[u\ v\ w]$



2D-решетка: $[u\ v]$
косоугольные координаты
 (a, b, γ)



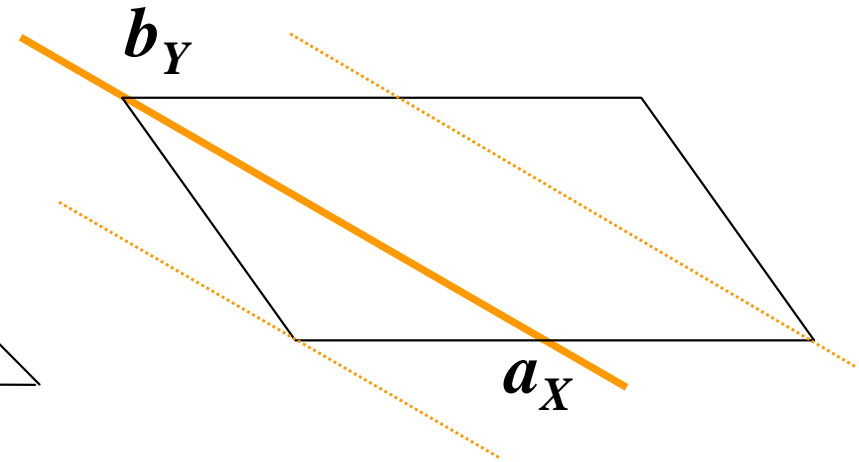
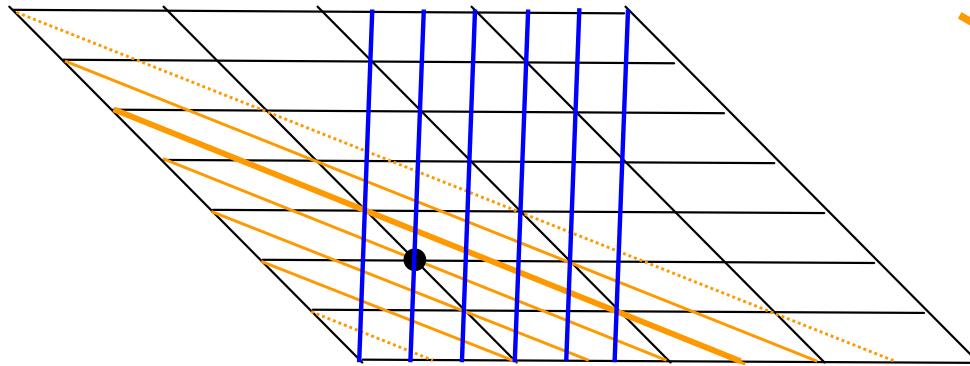
3D-решетка: $[u\ v\ w]$
 $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$

набор $[\pm 1 \pm 1\ 1]$

набор $[\pm 1 \pm 1 \pm 1]$

(б) плоскости: индексы Миллера (hkl)

2D-решетка: (h k)



$$h = a / a_x = 2$$

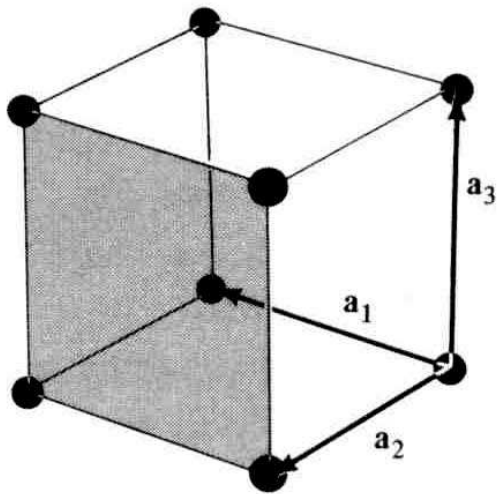
$$k = b / b_y = 1$$

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

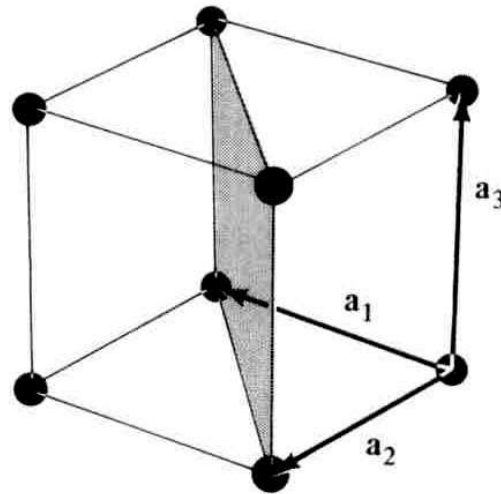
проекция плоскостей ($\bar{3}$ 1 0) и т.д.

3D-решетка: индексы (h k l)

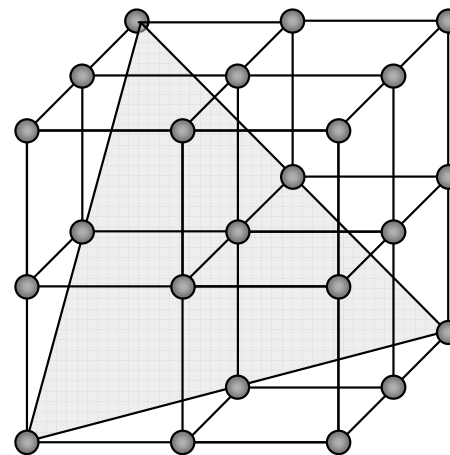
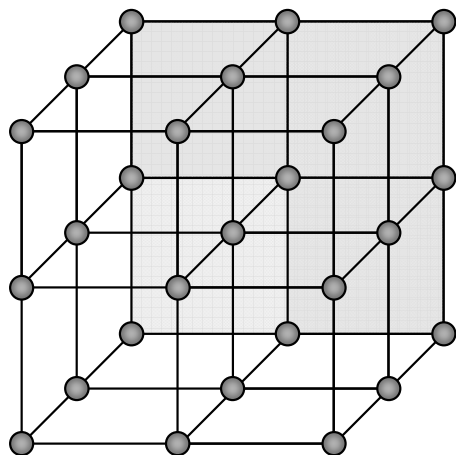
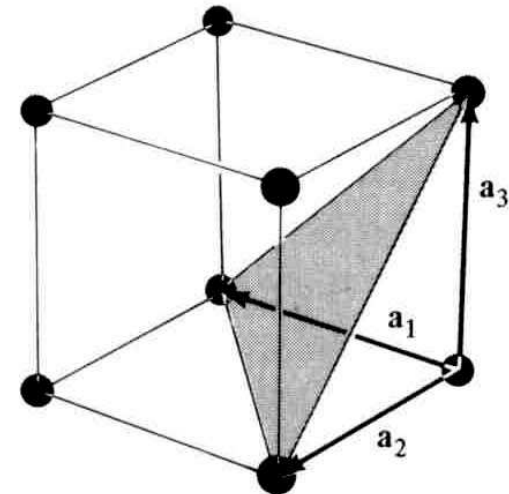
плоскость (010)



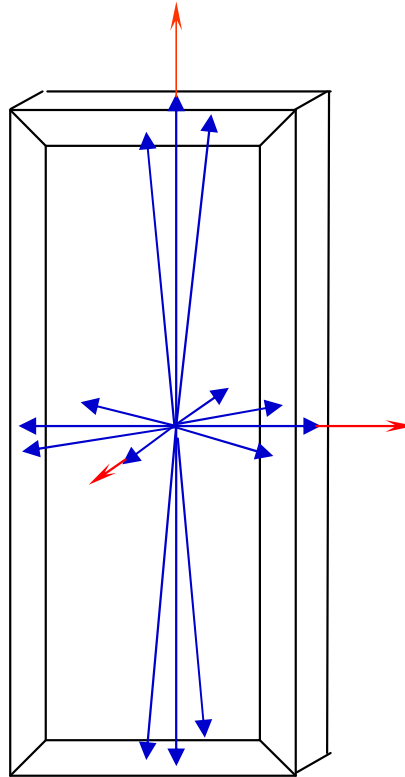
плоскость (110)



плоскость (111)



Рене Гаюи (Haüy), 1801 г.: закон рациональных индексов
граней кристалла («закон целых чисел»)

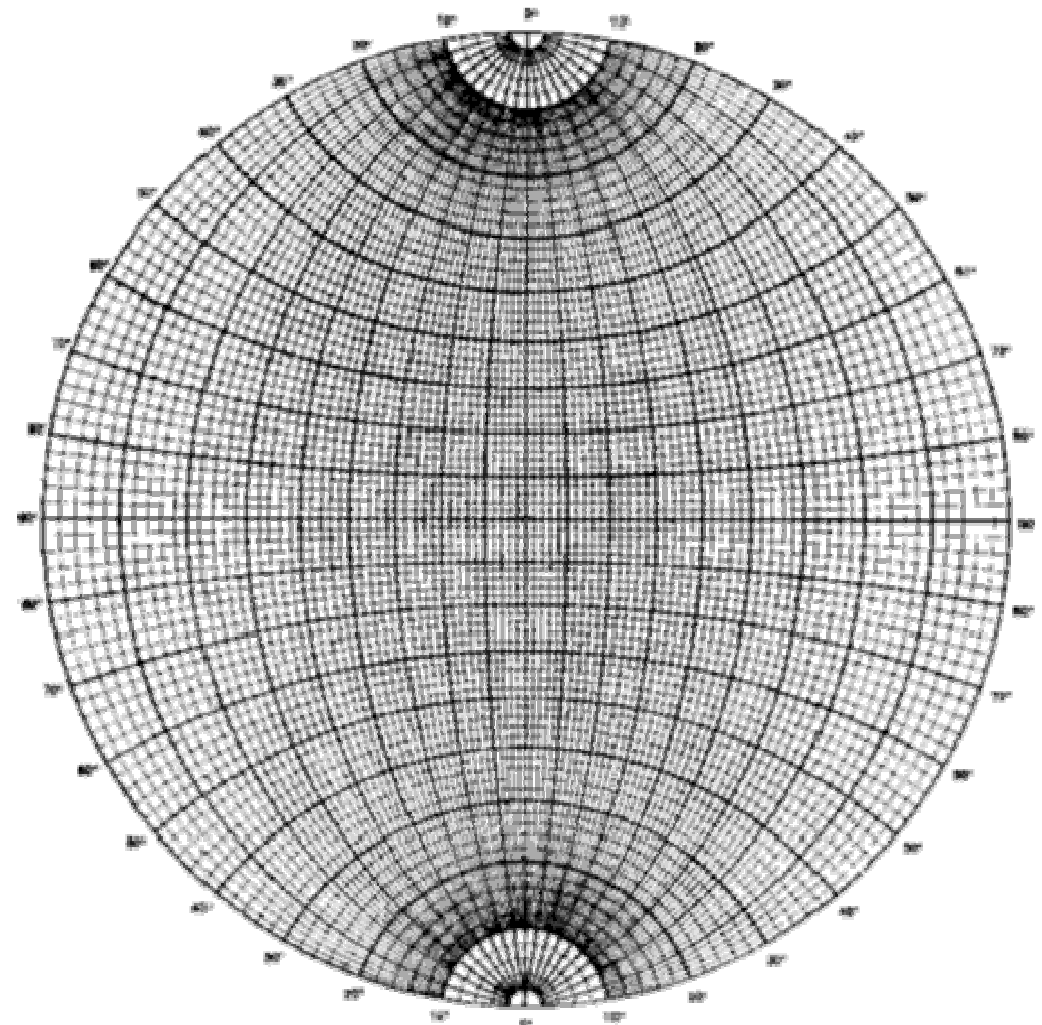


Расположение всех граней кристалла можно задать фиксированными целыми числами, если направить оси координат по трем его непараллельным ребрам

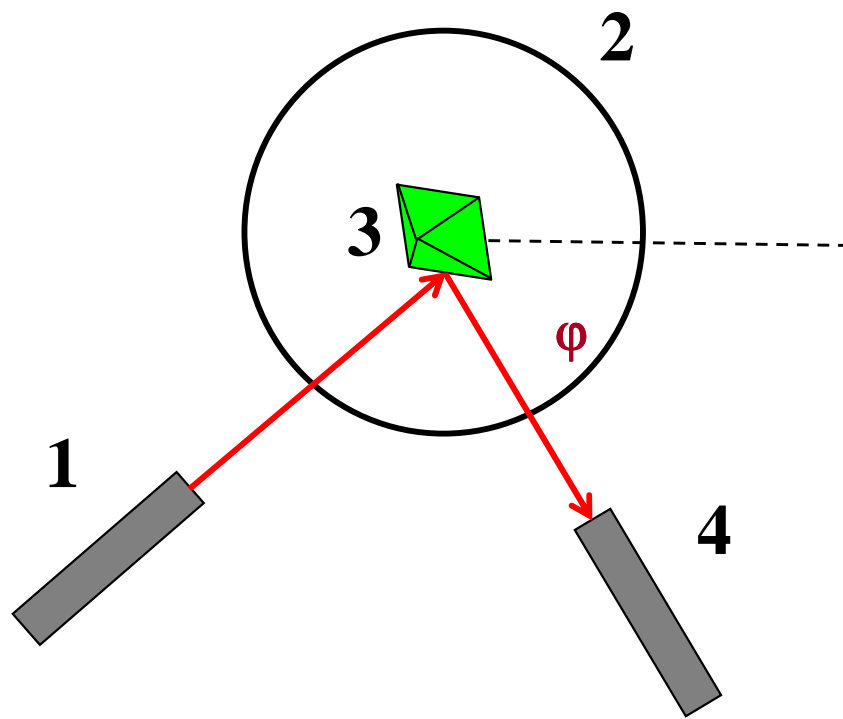


**Георгий Викторович Вульф
(1863-1925)**

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

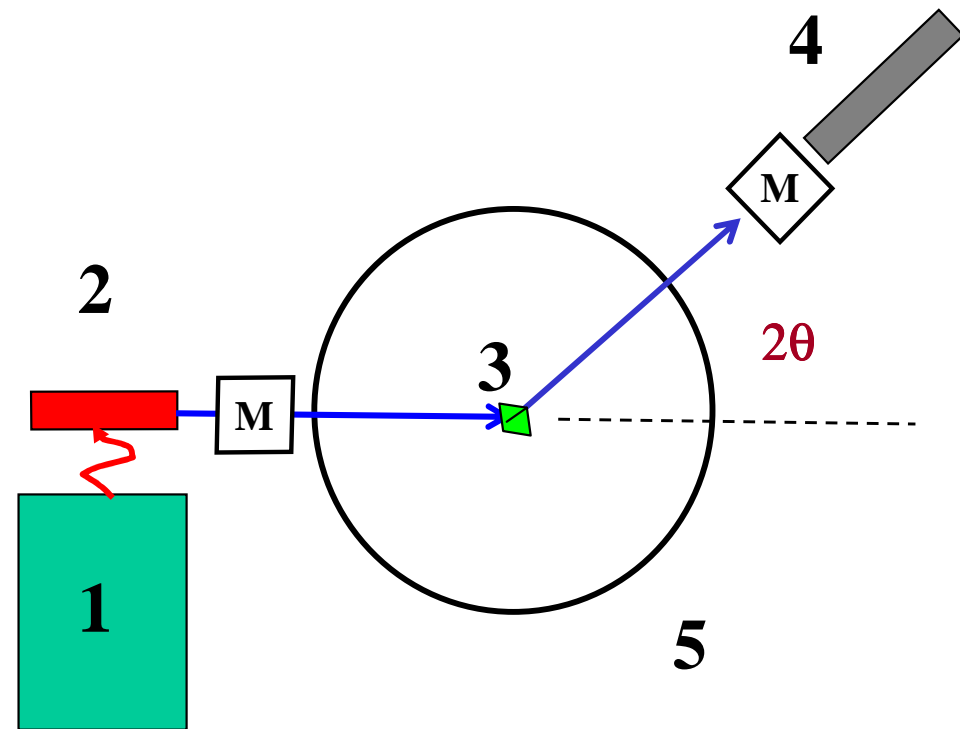


**Координатная сетка для
стереографической проекции
(сетка Вульфа)**



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 (гониометр)
- М – монохроматор

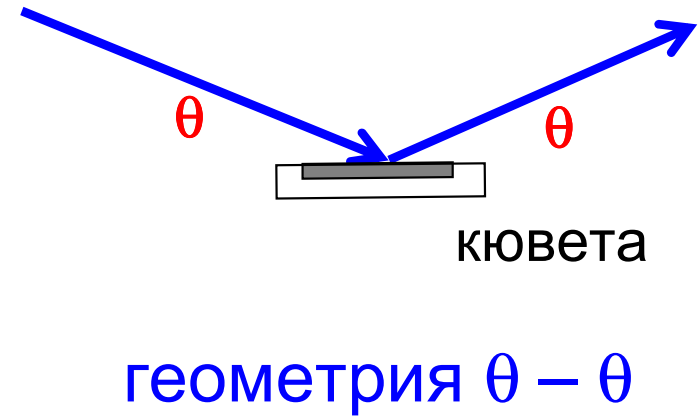
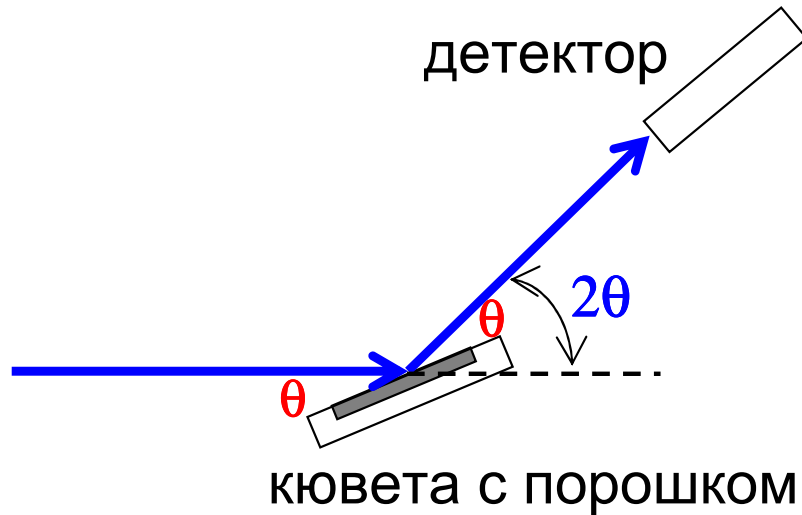
Рентгеновская дифрактометрия

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

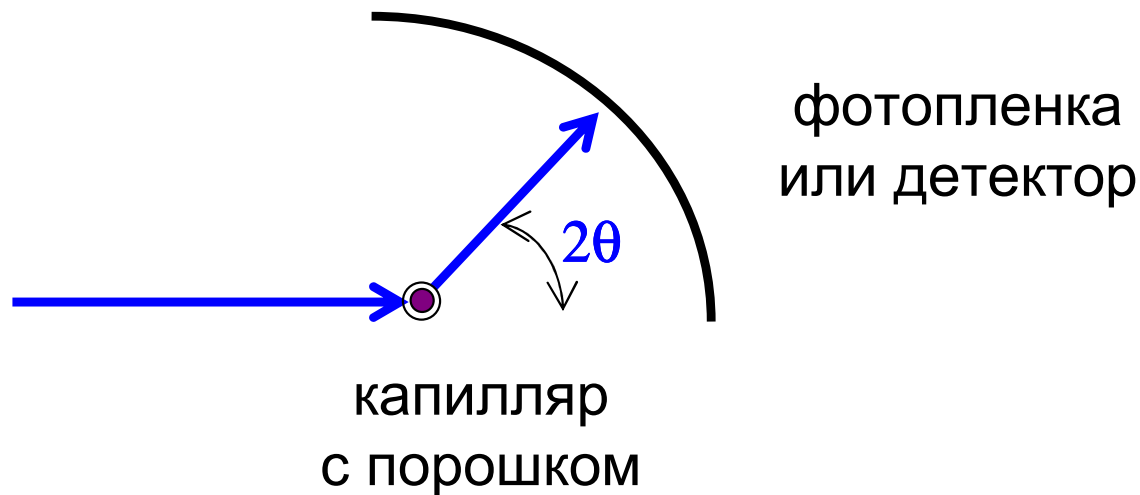
Кристаллический порошок (все ориентации кристаллов),
монохроматическое излучение ($\lambda = \text{const}$) – порошковая
дифрактометрия, или **рентгенофазовый анализ (РФА)**

Геометрия съемки

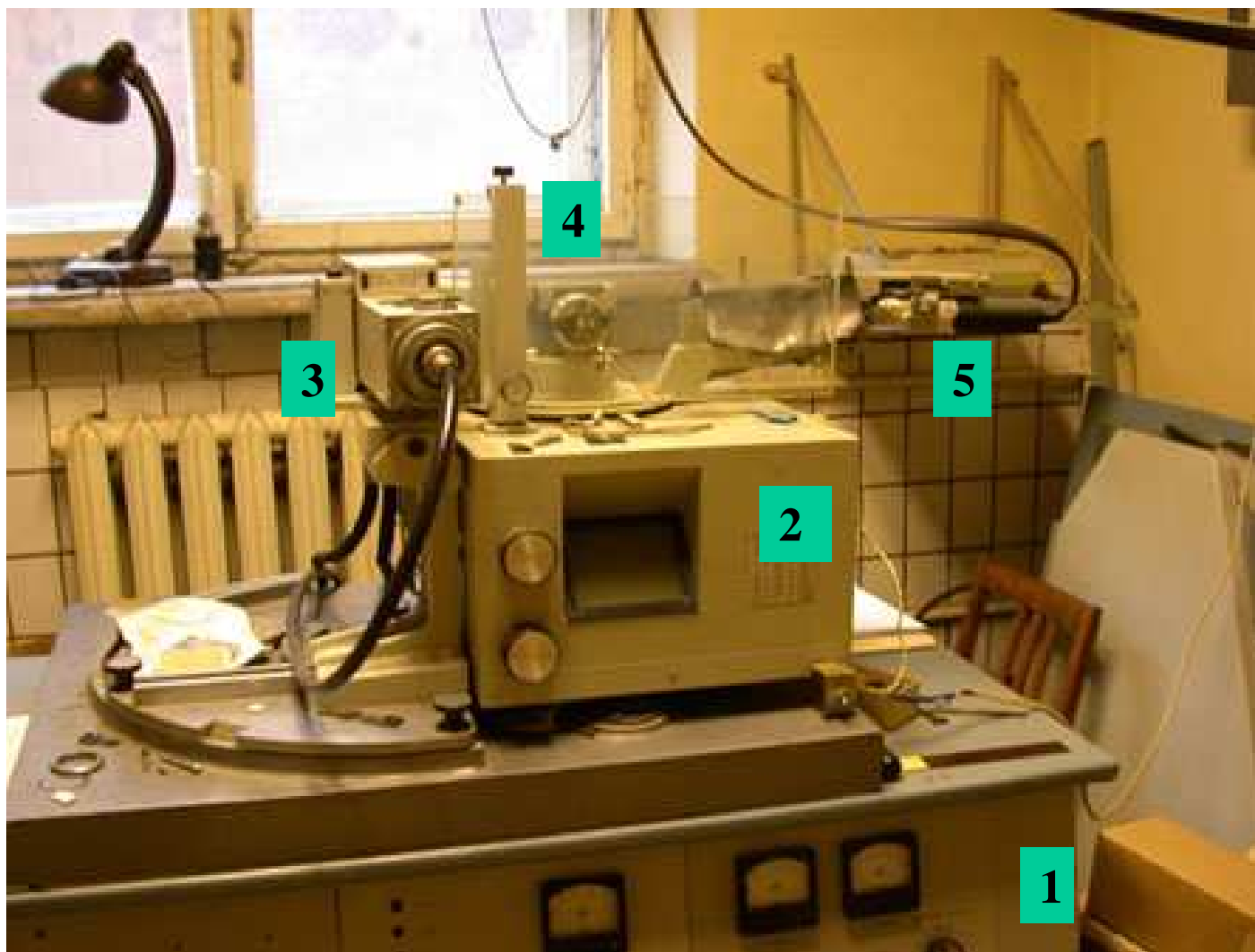
На отражение (по Бреггу – Брентано)



На пропускание (по Дебаю – Шереру)



Порошковый дифрактометр ДРОН-3



**1 - высоковольтный генератор, 2 - гониометр,
3 - рентгеновская трубка, 4 - держатель образца, 5 - детектор**

Подготовка образца для съемки



1 - кварцевая кювета с порошком

Съемка данных с порошкового образца (ДРОН-3)

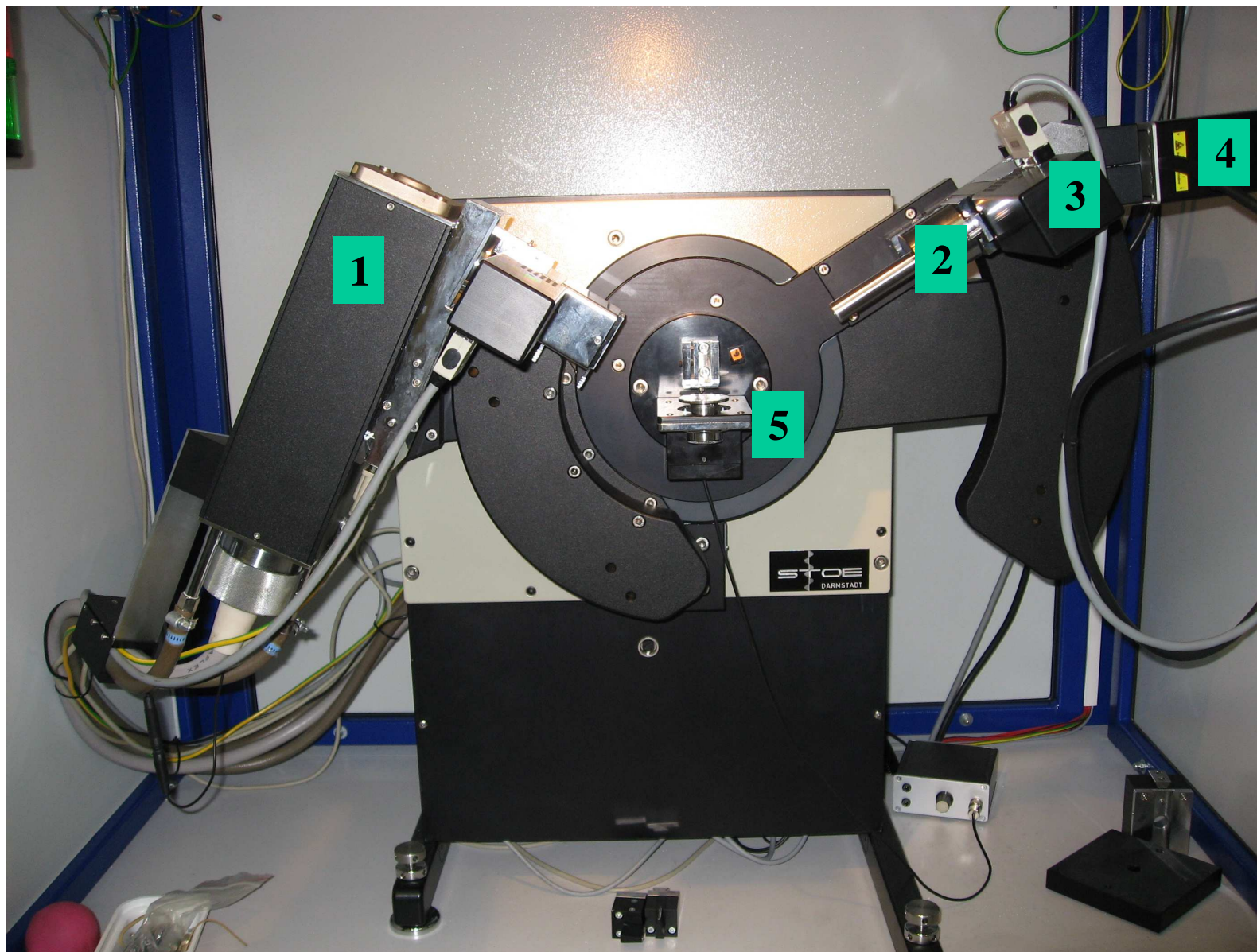


Порошковый дифрактометр Stoe θ - θ



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

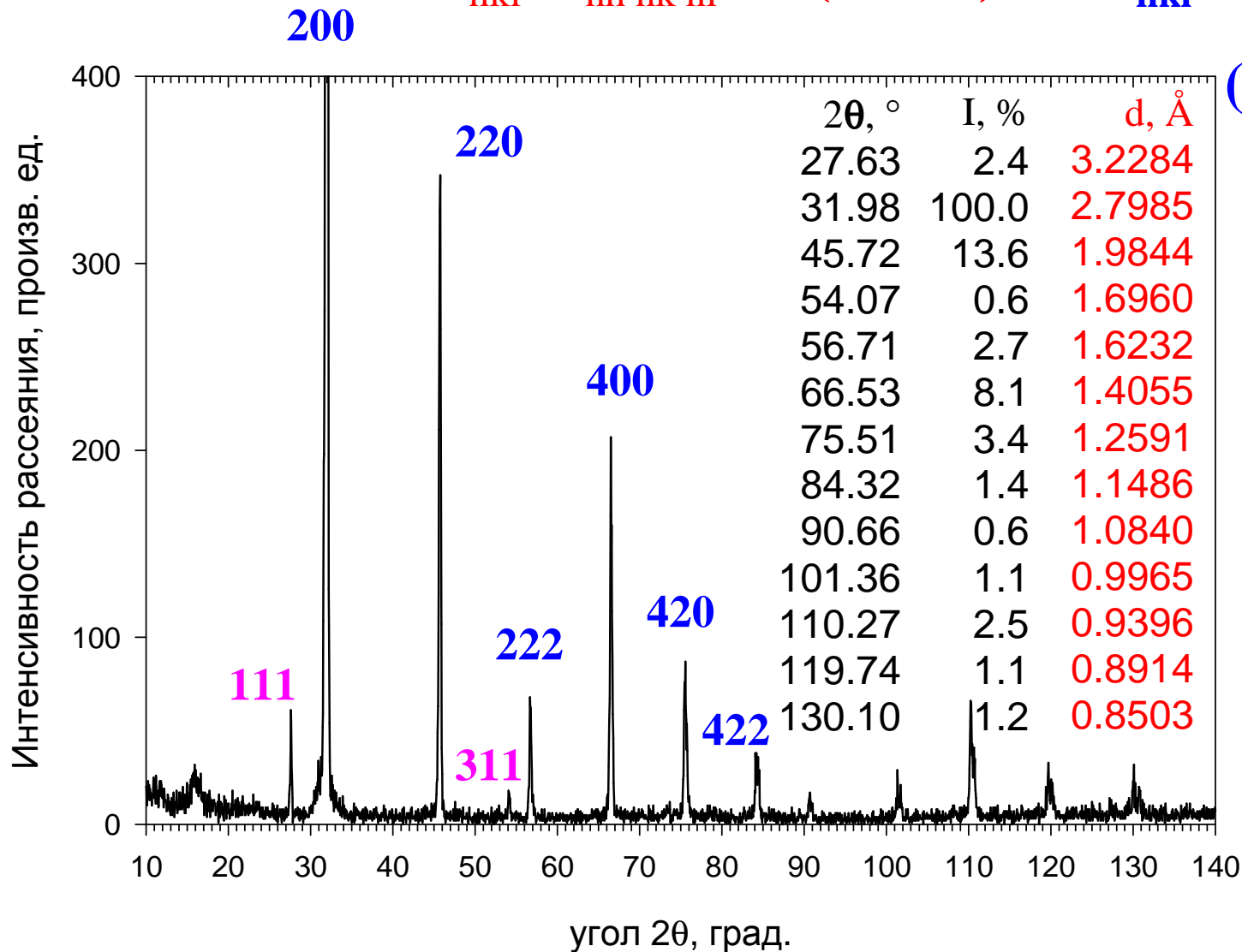
Вертикальный гониометр с геометрией θ - θ



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

Порошковая дифрактограмма NaCl

$$d_{hkl} = d_{nh'nk'n'l'} = \lambda / (2 \sin \theta) \quad 1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2) / a^2$$



$$(d_{i+1} : d_i)^2$$

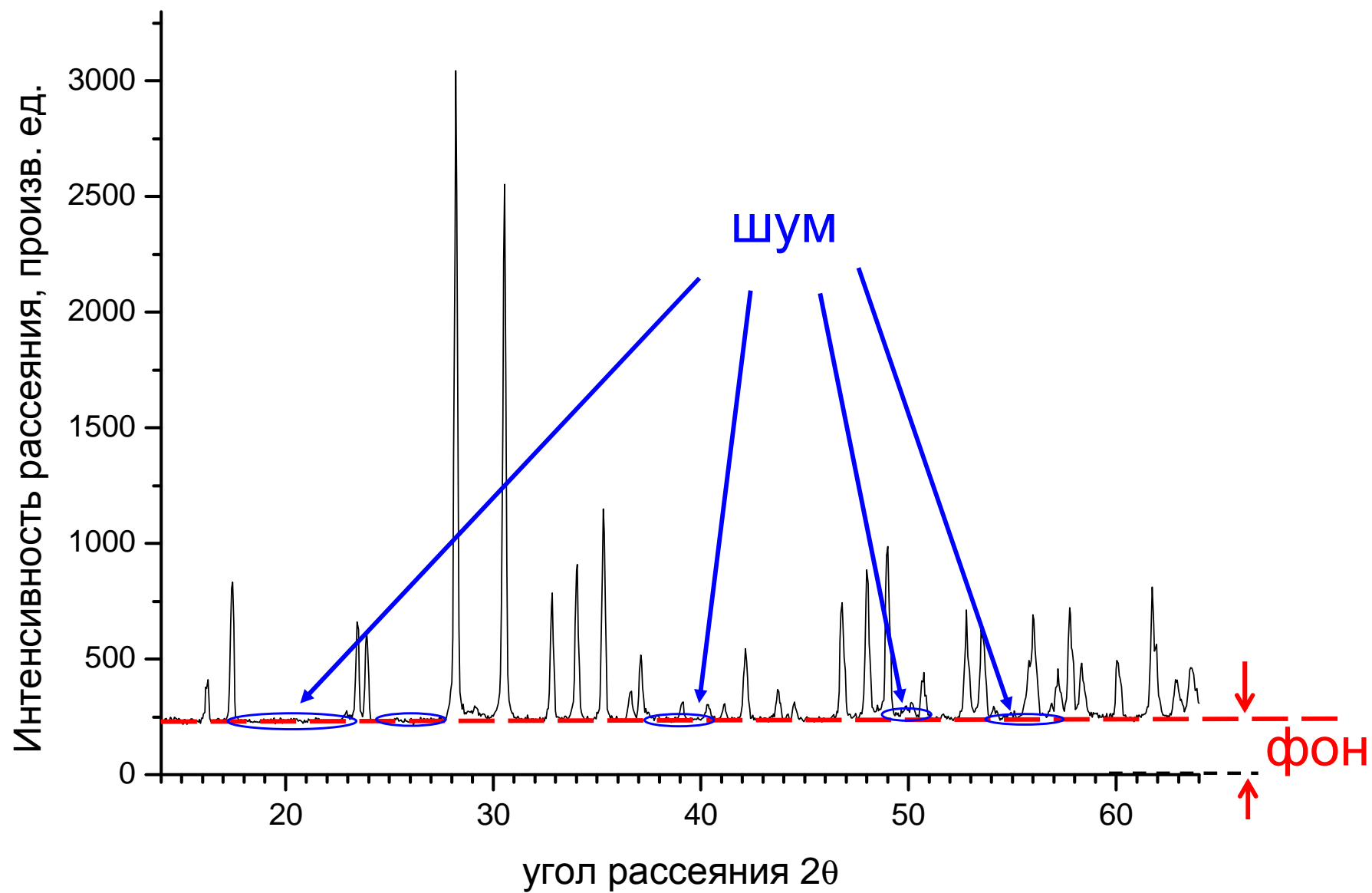
} 3 : 4
} 4 : 8

и т.д.

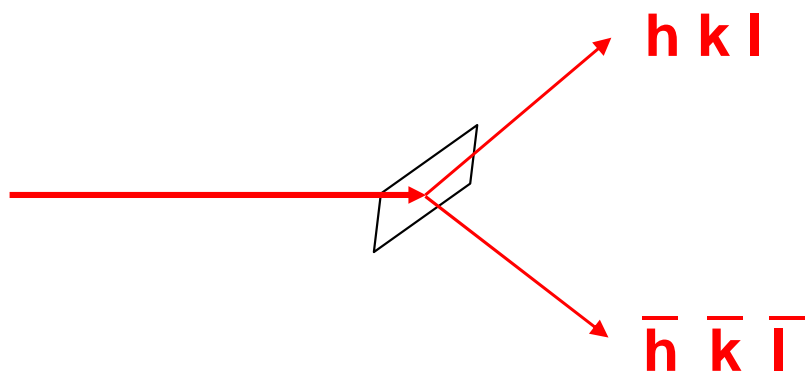
$$a = 5.64 \text{ \AA}$$

индексирование дифрактограммы

Дифрактограмма YTaO_4



Дифракционная картина и симметрия кристалла



$$I(h k l) \approx I(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$$

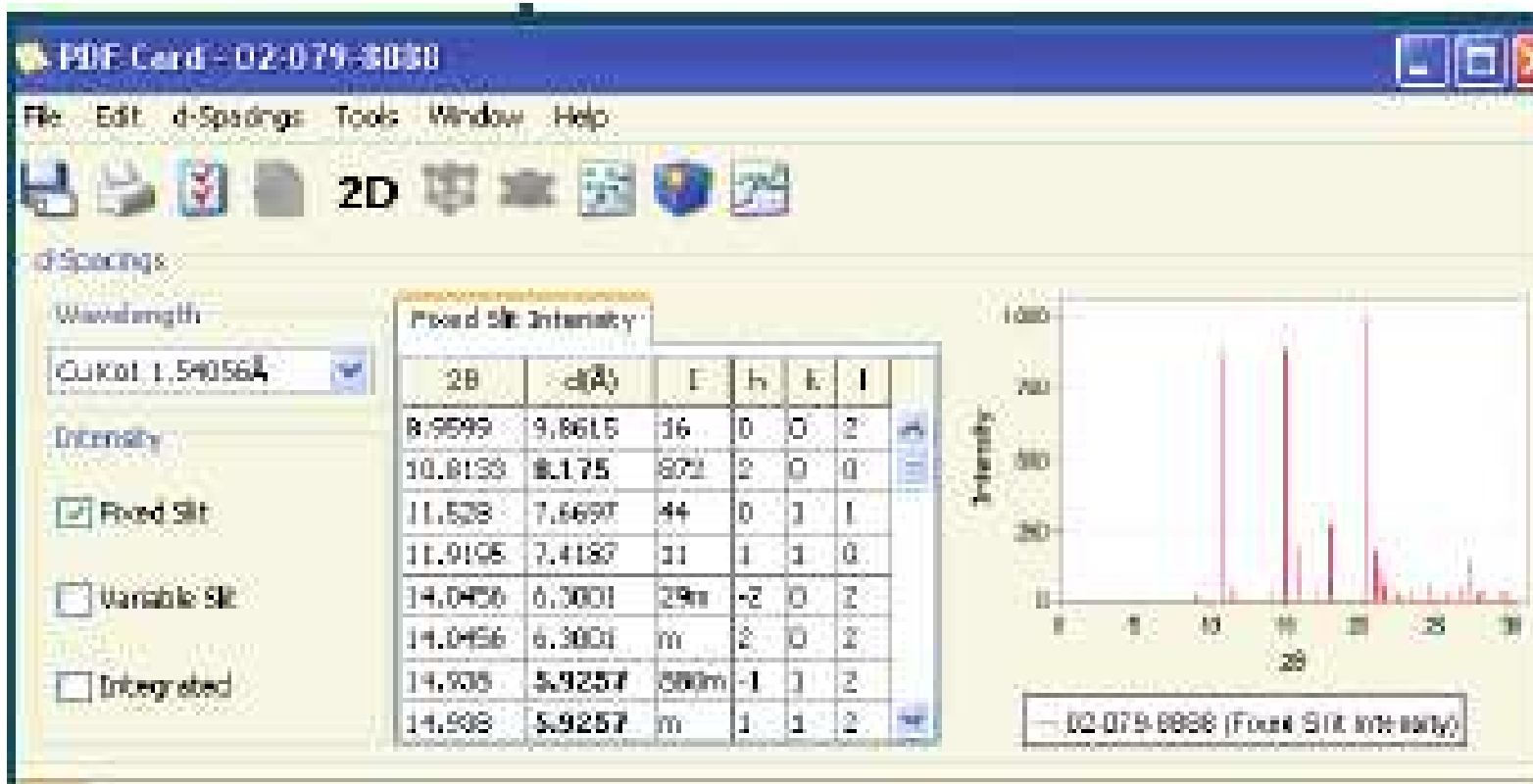
закон Фриделя

Нарушение закона Фриделя из-за **аномального рассеяния** на достаточно тяжелых атомах (\sim от 3d-элементов) позволяют экспериментально определить **абсолютную конфигурацию** хиральных молекул и (или) кристаллических структур (Порай-Кошиц, гл. 4, §2; гл. 5, §3)

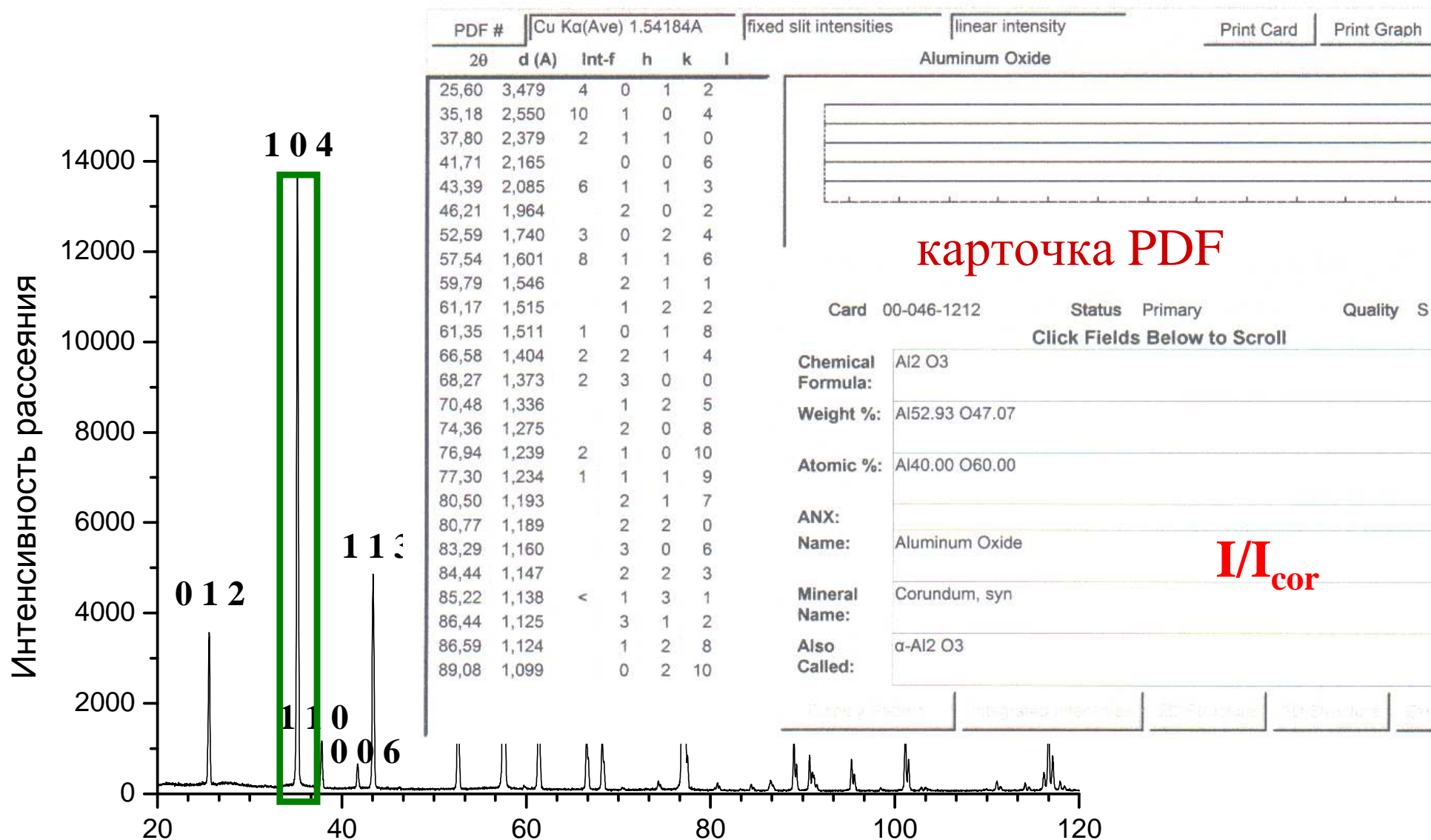
International Centre for Diffraction Data (ICDD)

Банк данных PDF (Powder Diffraction File)

Более 50000 экспериментальных порошковых дифрактограмм;
~300000 расчетных дифрактограмм, все классы соединений;
программы поиска и фазового анализа



Порошковая дифрактограмма корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)



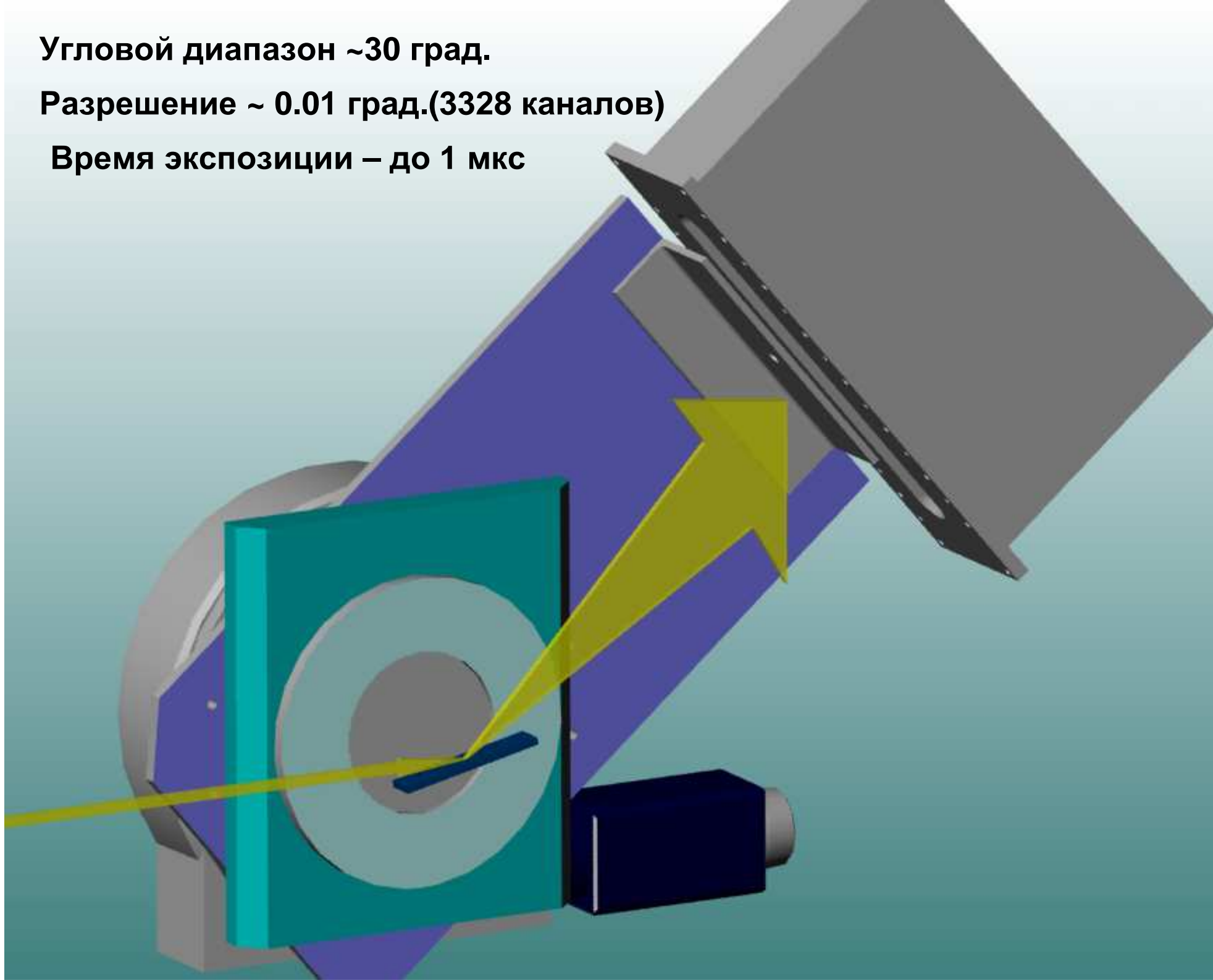
корундовое число: $I(100\%)_{\text{В-В0 X}}/I(100\%)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ в смеси 1:1 (по весу)

**Сибирский центр СИ:
мониторинг твердотельных реакций
методом РФА («дифракционное кино»)
(Б.П.Толочко и соавт., 2005 г.)**

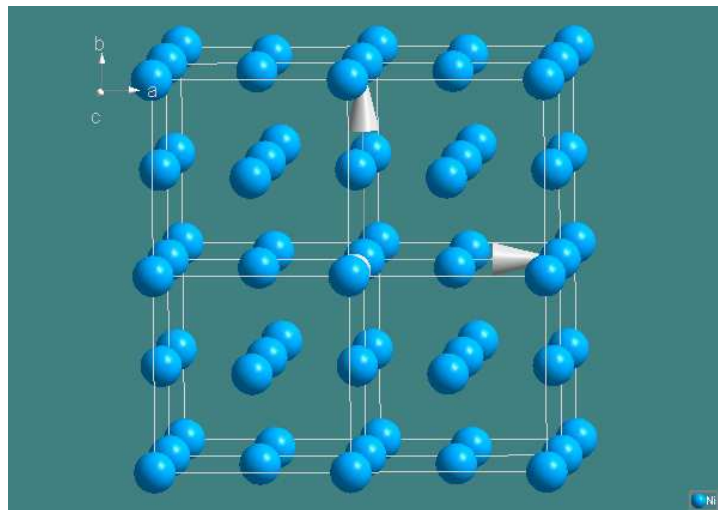
Угловой диапазон ~30 град.

Разрешение ~ 0.01 град.(3328 каналов)

Время экспозиции – до 1 мкс



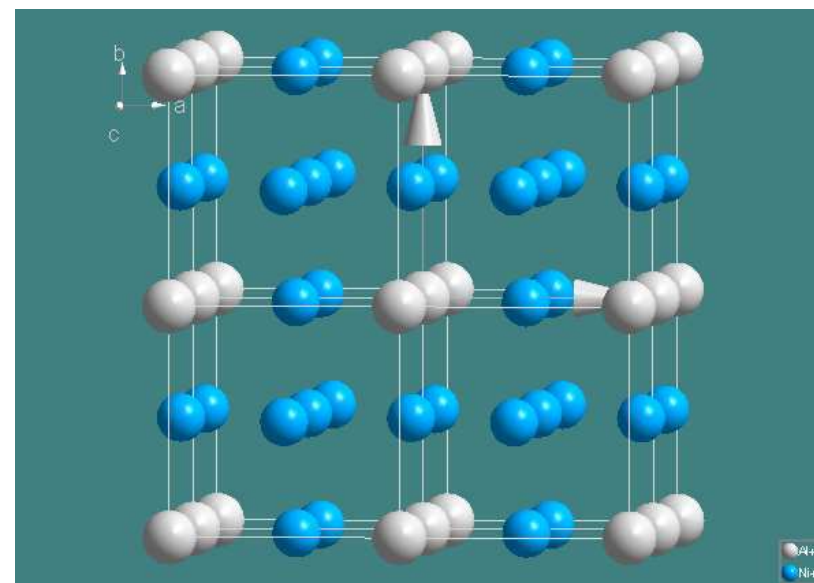
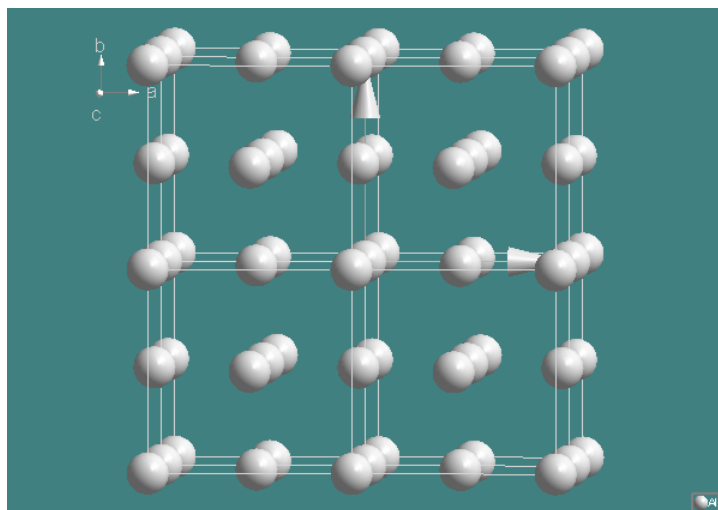
Изучение СВС мехактивированной смеси Ni +13% Al



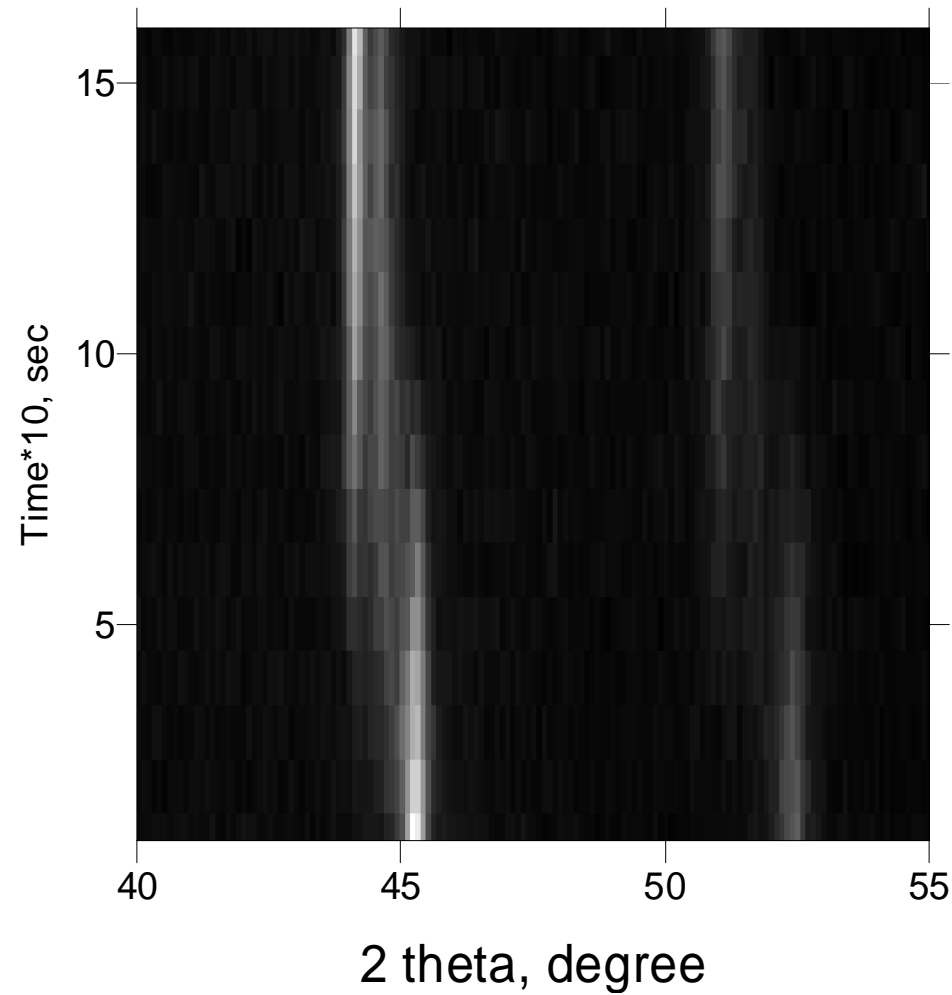
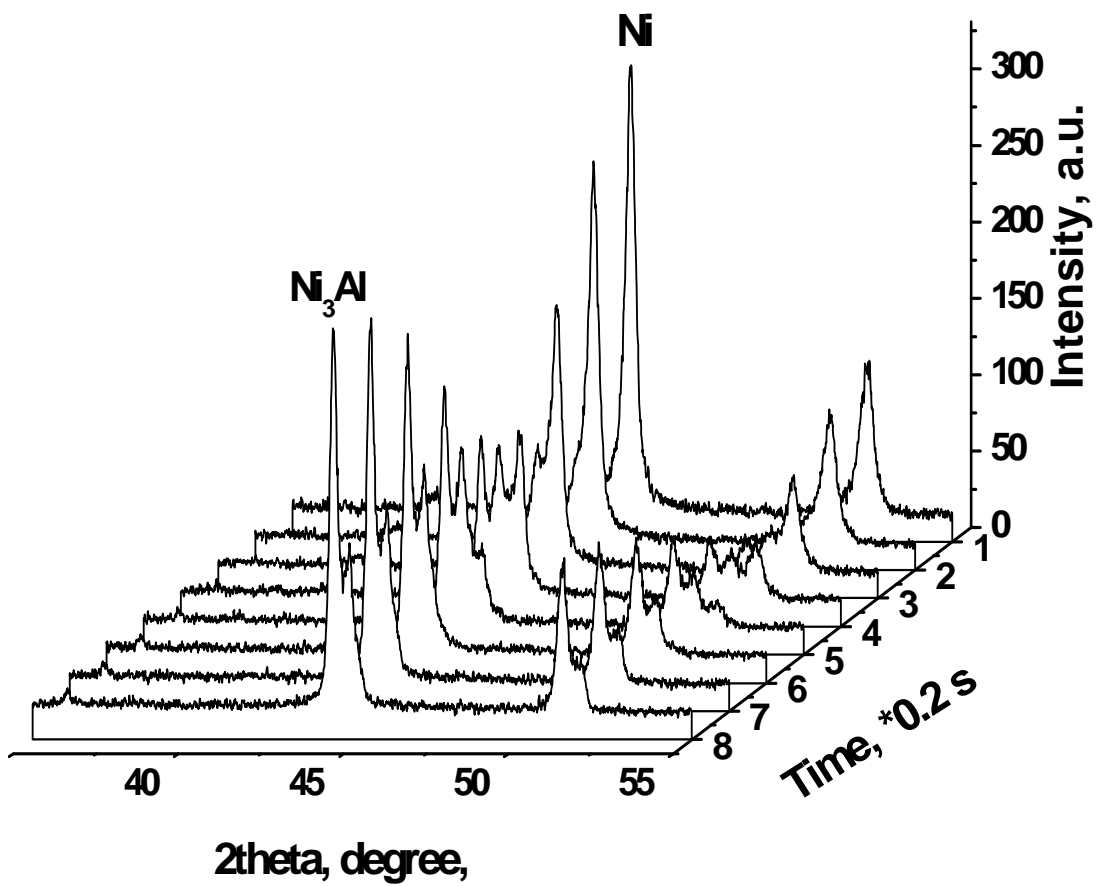
Ni + Al



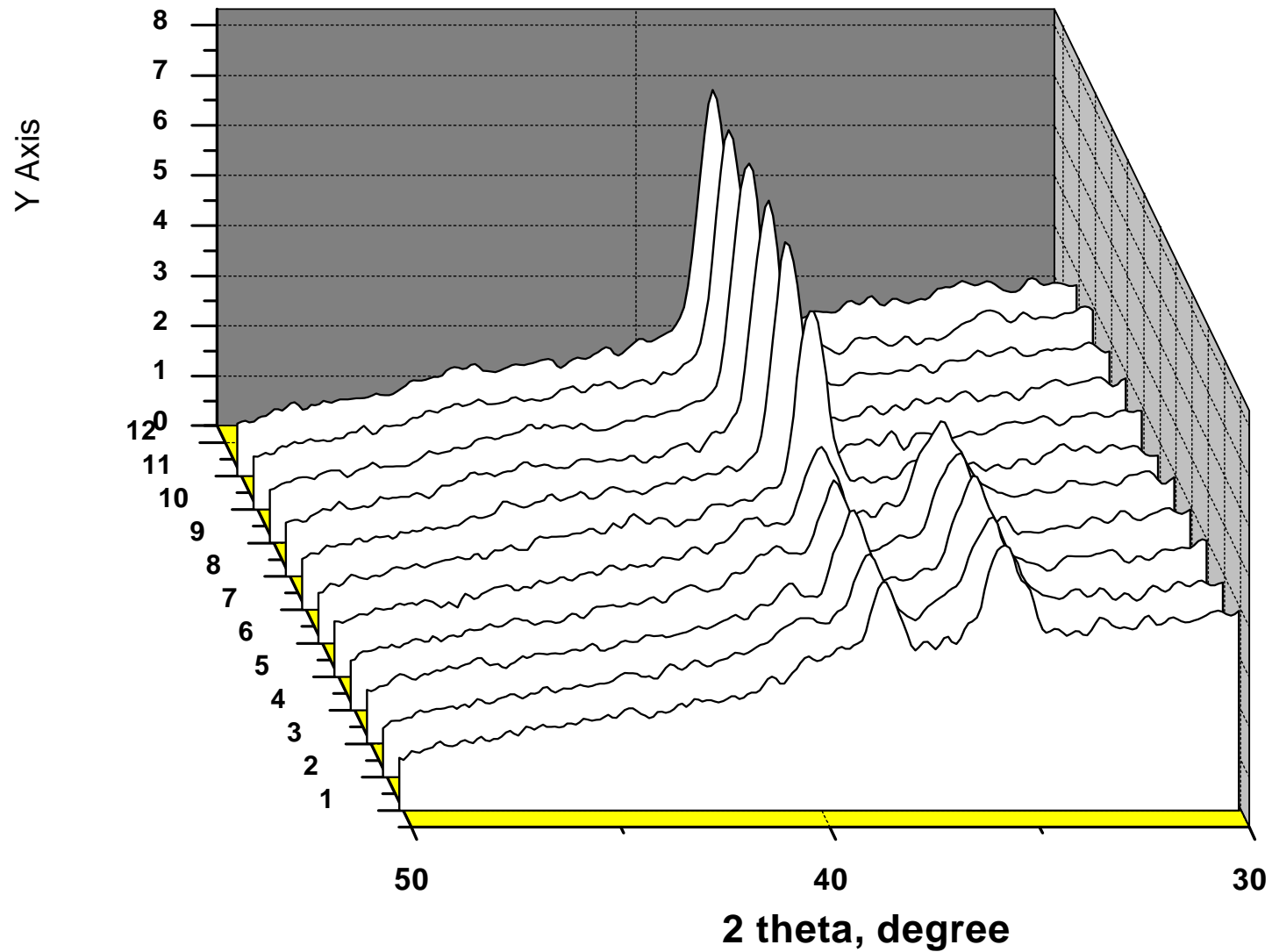
Ni₃Al



Фазовые превращения при реакции



Реакция в нанопленках Ti – Al, время экспозиции 40 мс

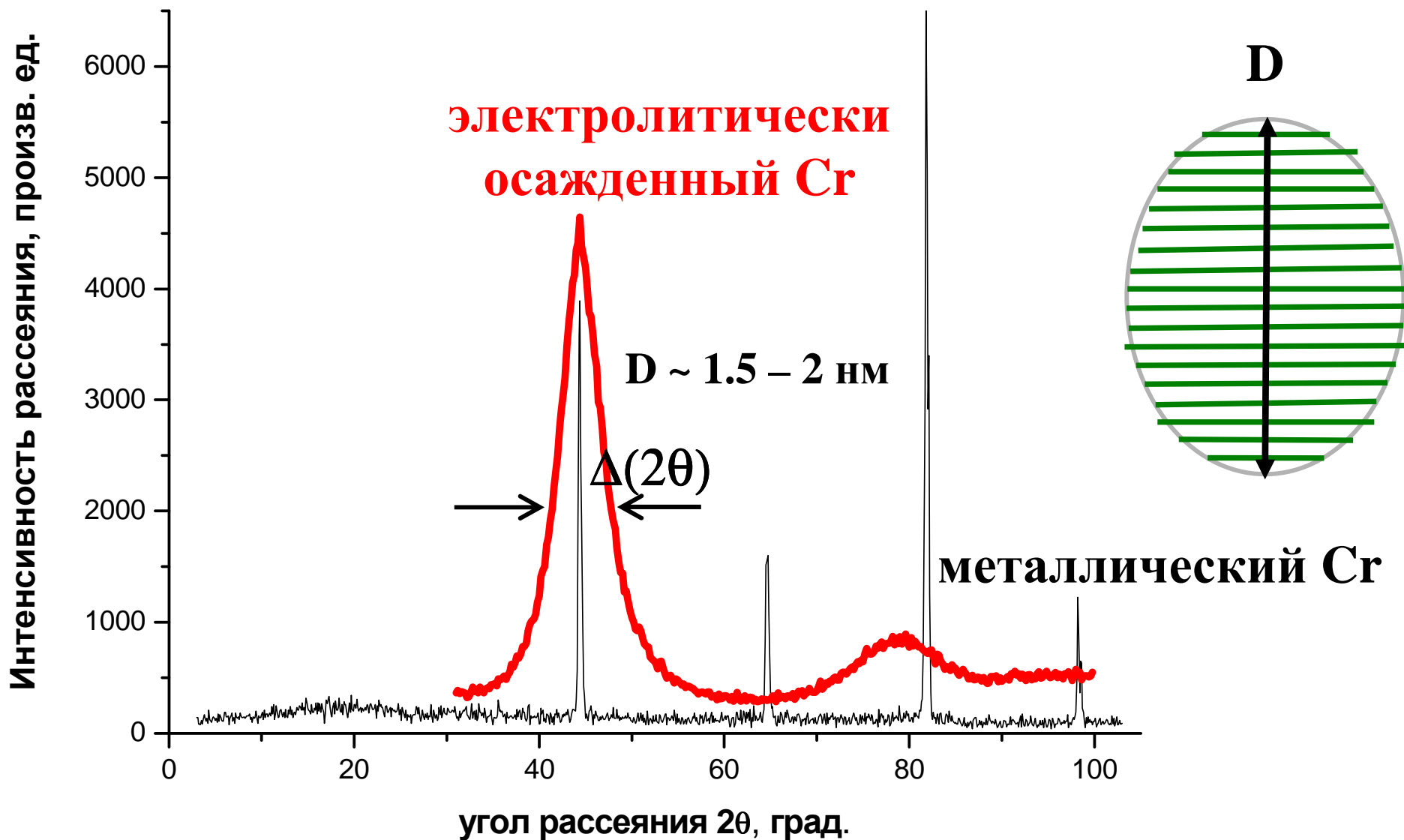


«Полуширина» рефлекса: формула Шерера

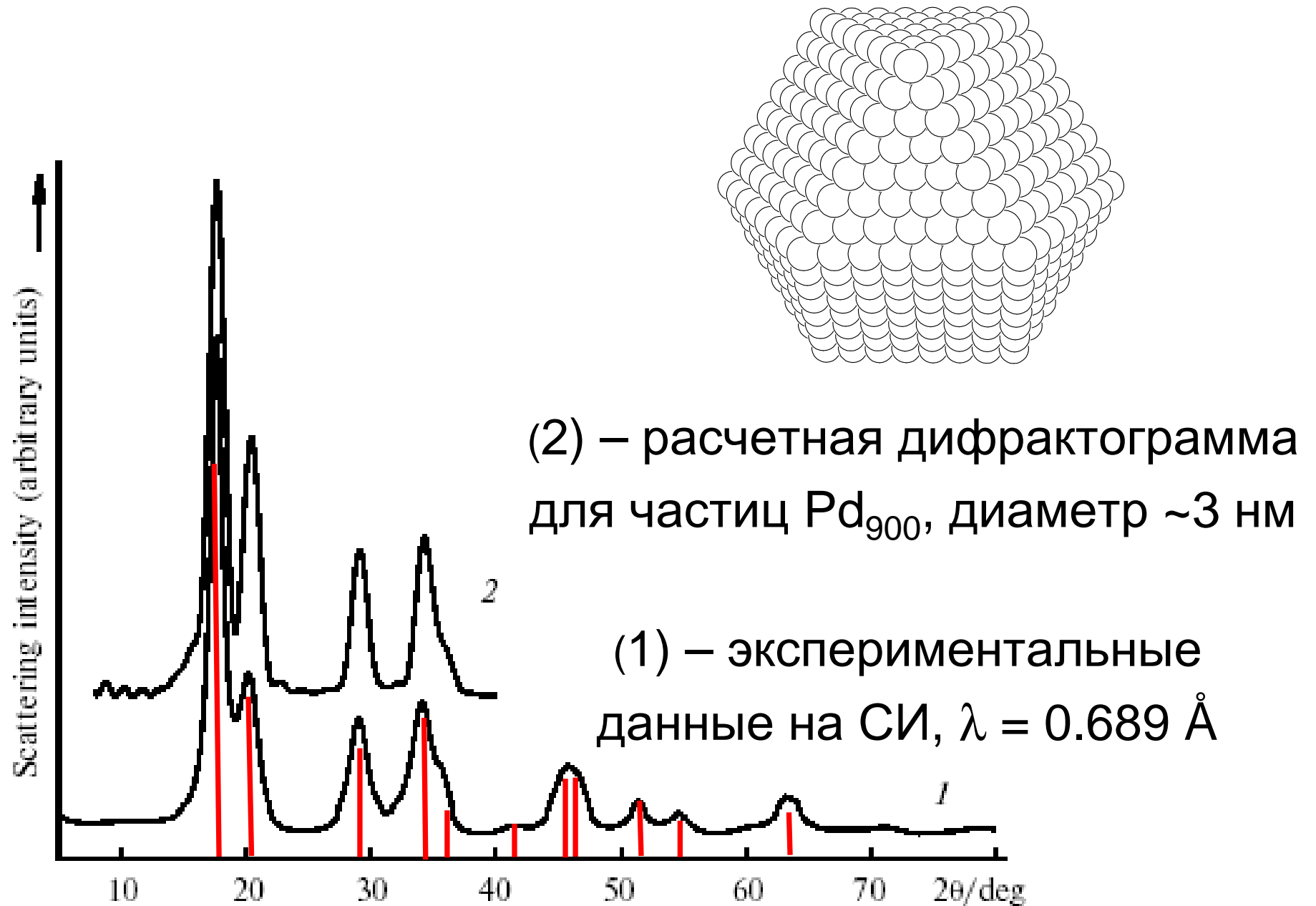
$$\Delta(2\theta)(\text{рад}) \approx 0.94\lambda/[D \cdot \cos\theta]$$

FWHM: full width at half maximum

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



Дифрактограмма Pd-черной (Photon Factory, Япония)



Задачи, решаемые методами порошковой дифрактометрии

- Определение параметров элементарной ячейки, типа решетки и пространственной группы (по погасаниям рефлексов, см. лекцию 8)
- Качественный и количественный фазовый анализ, исследование фазовых переходов и химических реакций
- Определение средних размеров кристаллов, зерен в образце или распределение их по размерам
- Изучение внутренних напряжений (по профилю и сдвигу линий)
- Изучение текстур (характера преимущественной ориентации)
- Структурный анализ (распределение атомов в элементарной ячейке)