

Основы кристаллографии.
Дифракция рентгеновских
лучей в кристаллах

Твёрдое тело

- Одно из 3-х агрегатных состояний в-ва - стабильность формы и малый характер теплового движения атомов, совершающих колебания около положений равновесия.

Кристаллы

Аморфные тела

Моно- и поликристаллы:
дальний порядок в
расположении атомов

Дальний порядок отсутствует

- Наинизшее энергетическое состояние системы атомных частиц (атомов, ионов, молекул) - *периодическое расположение одинаковых групп*, т. е. **кристаллическая структура**.

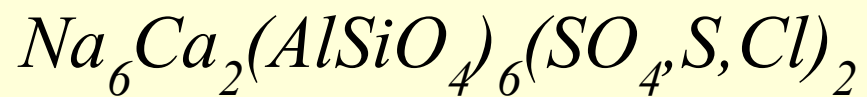
Твёрдое тело

- **Изучение св-в т. т.** - знания его *атомно-молекулярного строения, законов движения атомных (атомов, ионов, молекул) и субатомных (электронов, атомных ядер) частиц.*
- **Исследование строения, структуры и св-в т. т.:**
*кристаллография, рентгеновский структурный анализ, кристаллохимия,
кристаллофизик кристаллохимия,
кристаллофизика, физика твёрдого
тела кристаллохимия, кристаллофизика, физика
твёрдого тела, химия твёрдого
тела кристаллохимия, кристаллофизика, физика
твёрдого тела, химия твёрдого тела, квантовая*

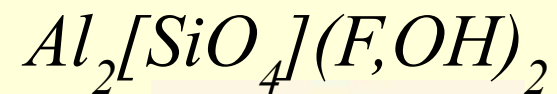
КРИСТАЛЛЫ в природе



ЛАЗУРИТ



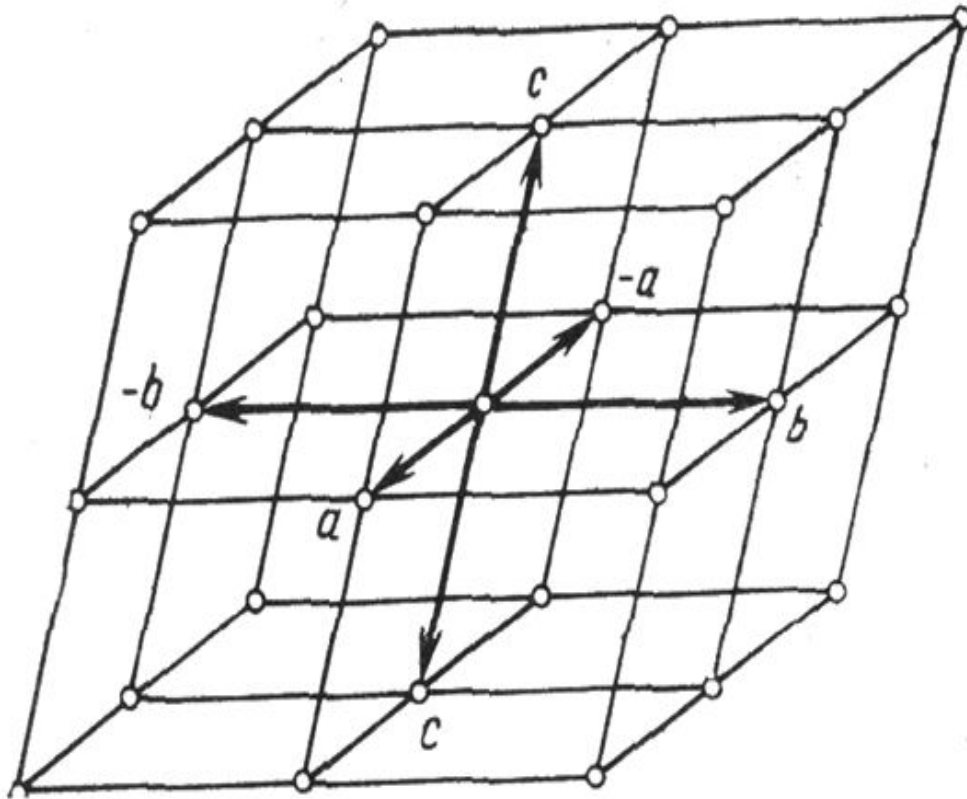
ТОПАЗ



Симметрия кристаллов

- **Симметрия кристаллов** - св-во кристаллов совмещаться с собой в различных положениях путём *поворотов, отражений, параллельных переносов*.
- **Операции симметрии**. Каждой операции симметрии может быть сопоставлен геометрический образ — **элемент симметрии** — *прямая, плоскость или точка*, относительно которой производится данная операция.

Кристаллическая решетка



Трансляционная ячейка и пучок трансляций

Характеризуется 6-ью величинами:

3 **осевые трансляции** (периоды) - a, b, c

и

3 **осевых угла** - α, β, γ .

Образуют **трансляционную**
(элементарную) **ячейку**.

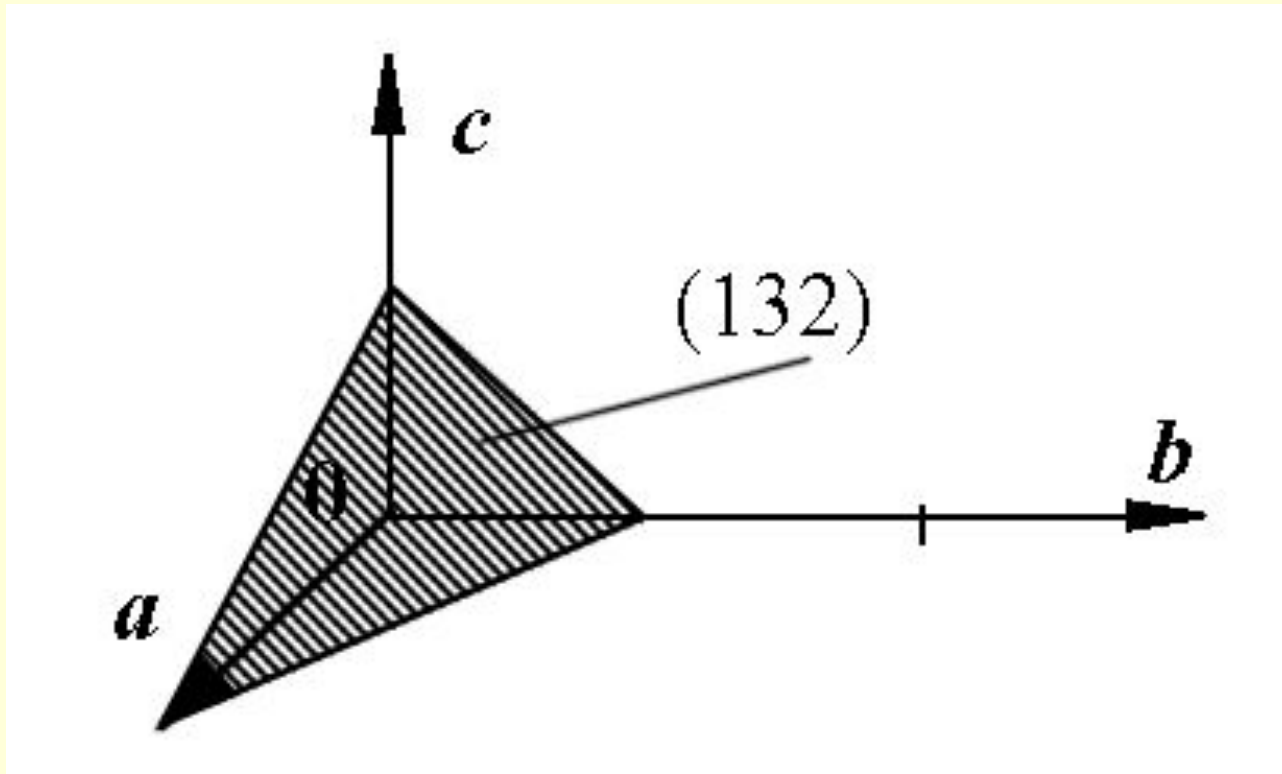
Координаты узла (базис) - $[[m, p, q]]$.

Кристаллографическое направление -
 $[mnp]$.

Кристаллические системы

	Соотношения между осевыми трансляциями	Соотношения между осевыми углами
Триклинная	$\bar{a} \neq \bar{b} \neq \bar{c}$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Моноклинная	$\bar{a} \neq \bar{b} \neq \bar{c}$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Ромбическая	$\bar{a} \neq \bar{b} \neq \bar{c}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тригональная	$\bar{a} = \bar{b} = \bar{c}$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Тетрагональная	$\bar{a} = \bar{b} \neq \bar{c}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагональная	$\bar{a} = \bar{b} \neq \bar{c}$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Кубическая	$\bar{a} = \bar{b} = \bar{c}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Кристаллографические плоскости (hkl)



Ориентация плоскости определяется отрезками, которые отсекает пл-ть на осях координат (x_i, y_i, z_i).

Индексы пл-ти (индексы Миллера) – 3 взаимнопростых числа:

$$h_i = 1/x_i; k_i = 1/y_i; l_i = 1/z_i$$

Физика рентгеновских лучей

Взаимодействие их с веществом



Вильгельм Конрад Рентген (1845 – 1923)
немецкий физик. Первый в истории физики
лауреат Нобелевской премии (1901 год).

Свойства рентгеновских лучей

- Эл.магнитное излучение: $\lambda = 10^{-4} - 10^2 \text{ \AA}$ (*жесткое и мягкое*)
- Возникает при торможении \bar{e} (др. заряженных частиц), и при взаимодействии γ -излучения с в-вом.
- Распространяются *прямолинейно, преломляются, поляризуются и дифрагируют* (как и видимый свет).
- Проходят ч\з непрозрачные для видимого света тела (чем короче λ , тем больше проникающая способность).
- Производят фотографическое действие (засвечивают фотографические пленки и бумагу).
- Ионизируют газы, и вызывают люминесценцию многих в-в.
- **Можно разложить в «спектр» с помощью кристаллов.**

Фотоны электромагнитного излучения обладают св-ми, как волны, так и частицы.

Рассеяние рентгеновских лучей (*неупругое*)

Упругое столкновение фотонов с заряженными частицами - испускание фотонов с той же частотой, а при неупругом - наличие *эффекта Комптона*.

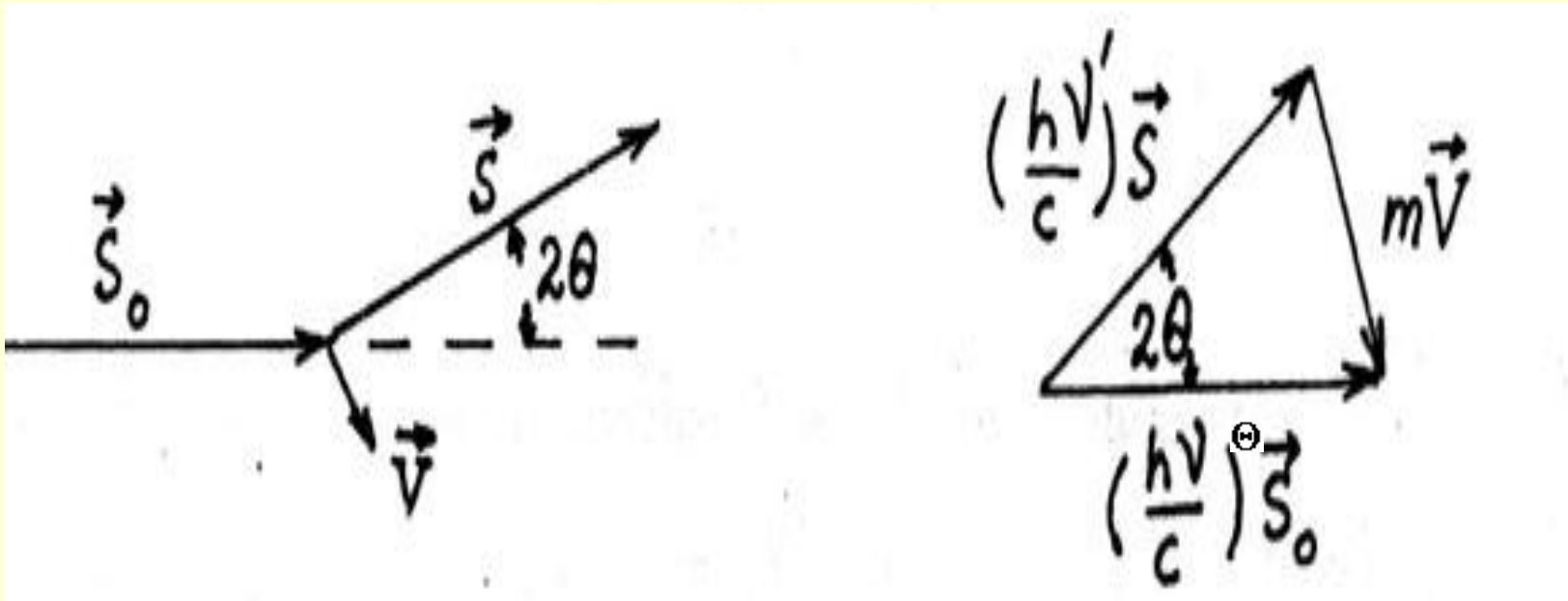
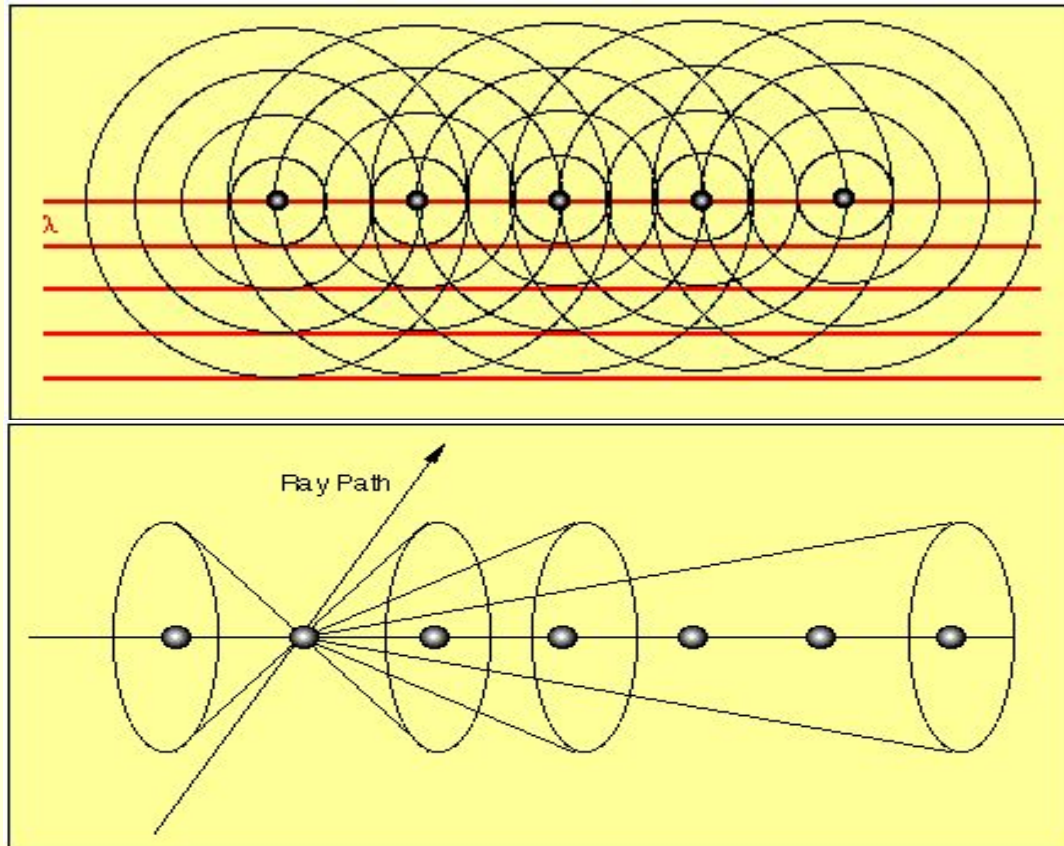


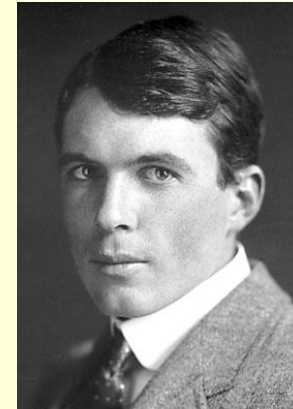
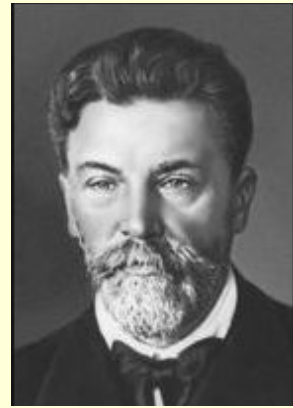
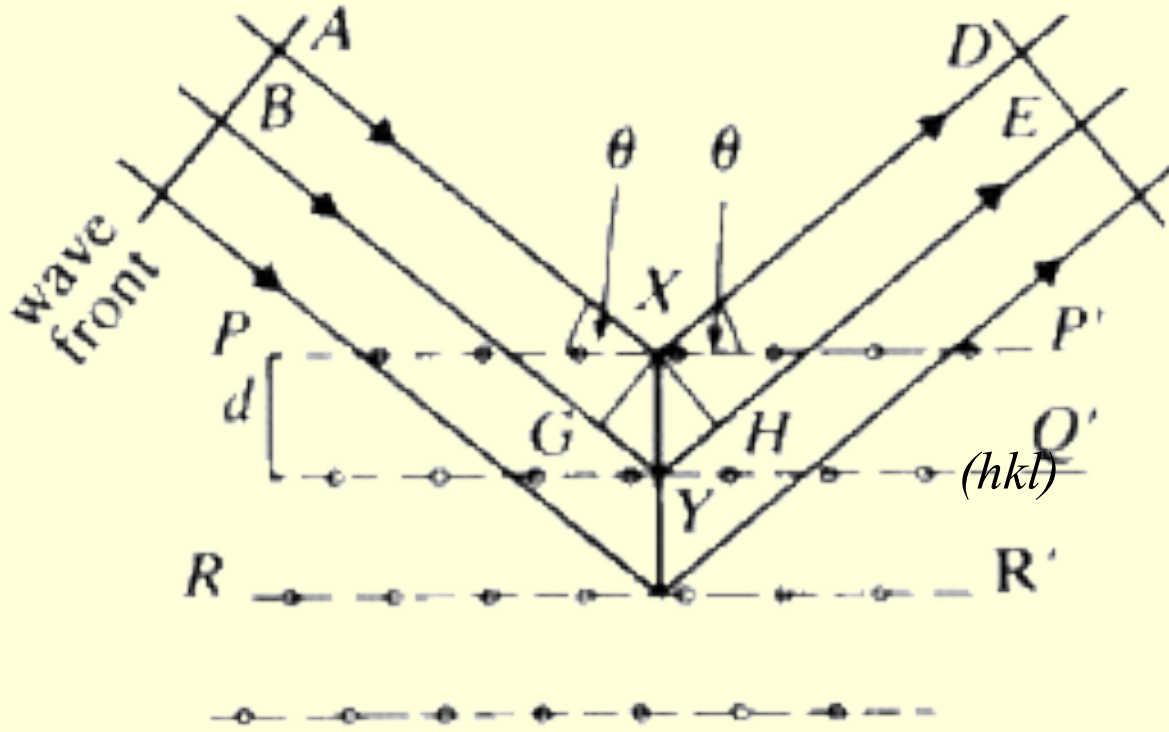
Рис. Схема рассеяния плоской волны на свободном e^- с комптоновской передачей импульса: S_0 - вектор распространения волны до рассеяния; S - вектор распространения рассеянной волны; V - скорость движения e^- после столкновения с фотоном

Рассеяние рентгеновских лучей (*упругое*)

Электрическое поле рентгеновских лучей способно заставить колебаться заряженные частицы с той же частотой.



Формула Вульфа-Брэгга



Разность хода $m\lambda$ лучами, отраженными от разных плоскостей ($GY + YH$), кратна длине волны λ падающего излучения - интерференция с усилением (**дифракция**).

Условие дифракции:

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

где n - целое число (порядок отражения).

Качественный и
количественный
рентгенофазовый анализ

Регистрация дифрактограмм поликристаллов

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta_i = n\lambda$$

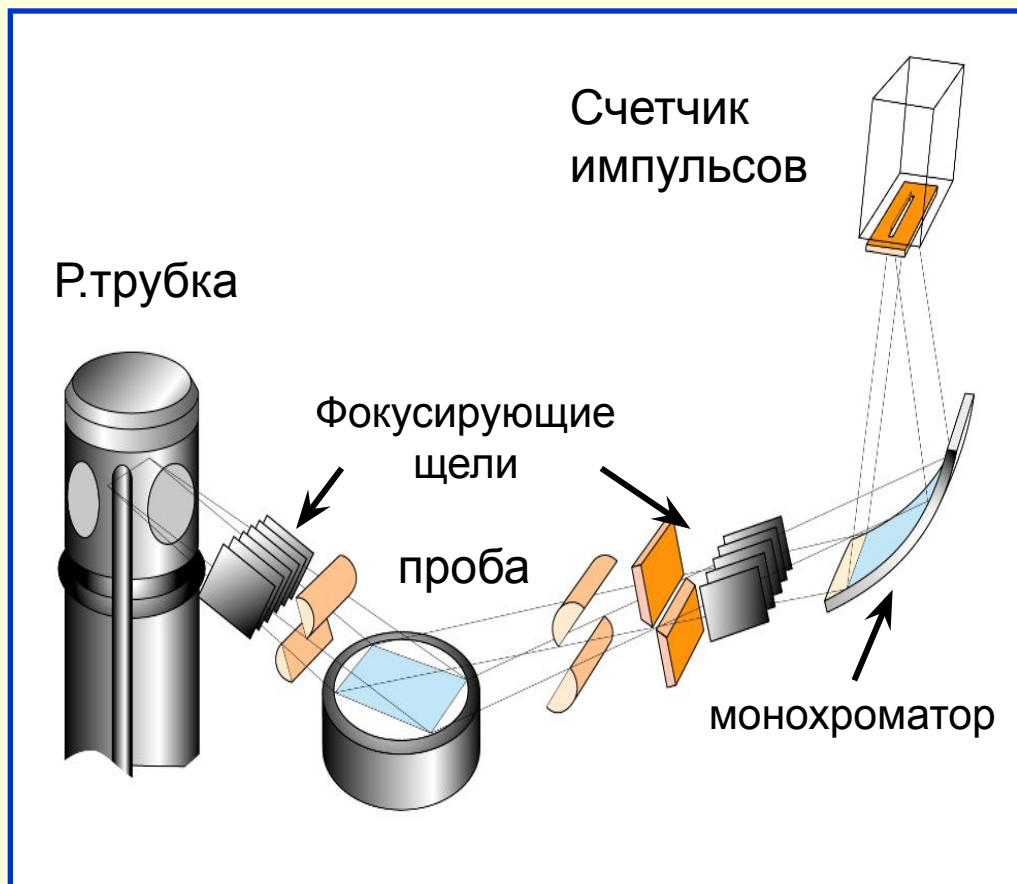


Схема фокусировки
Брэгга-Брентано

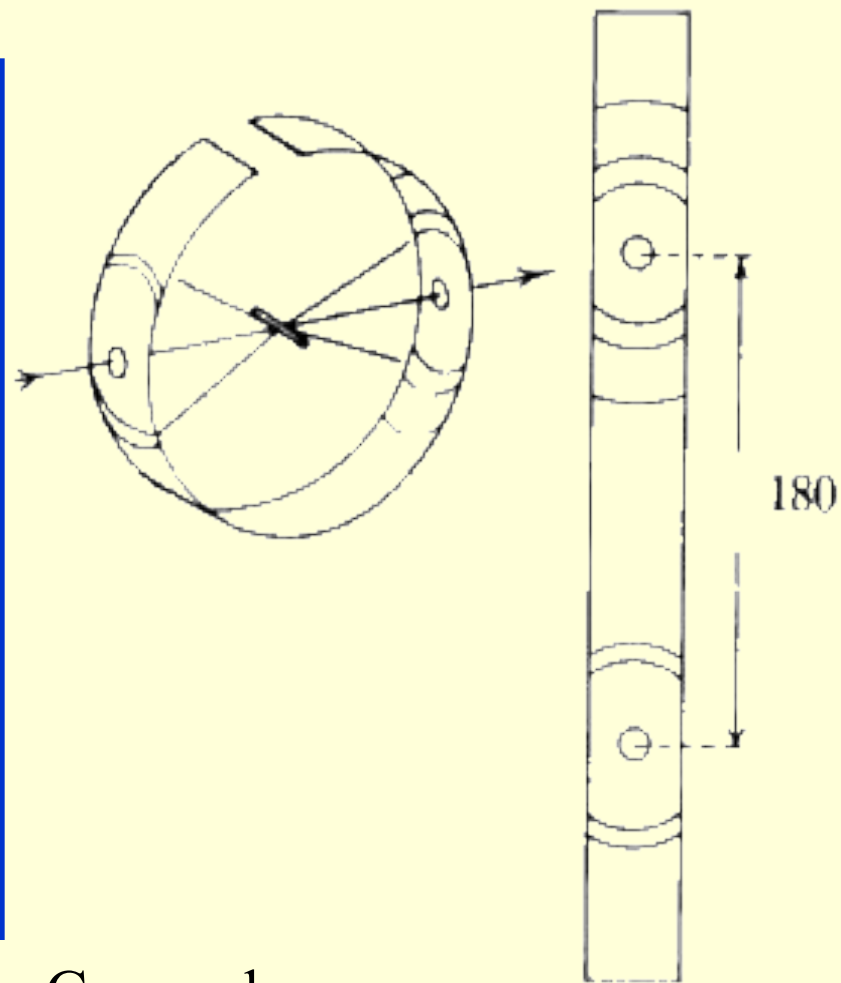
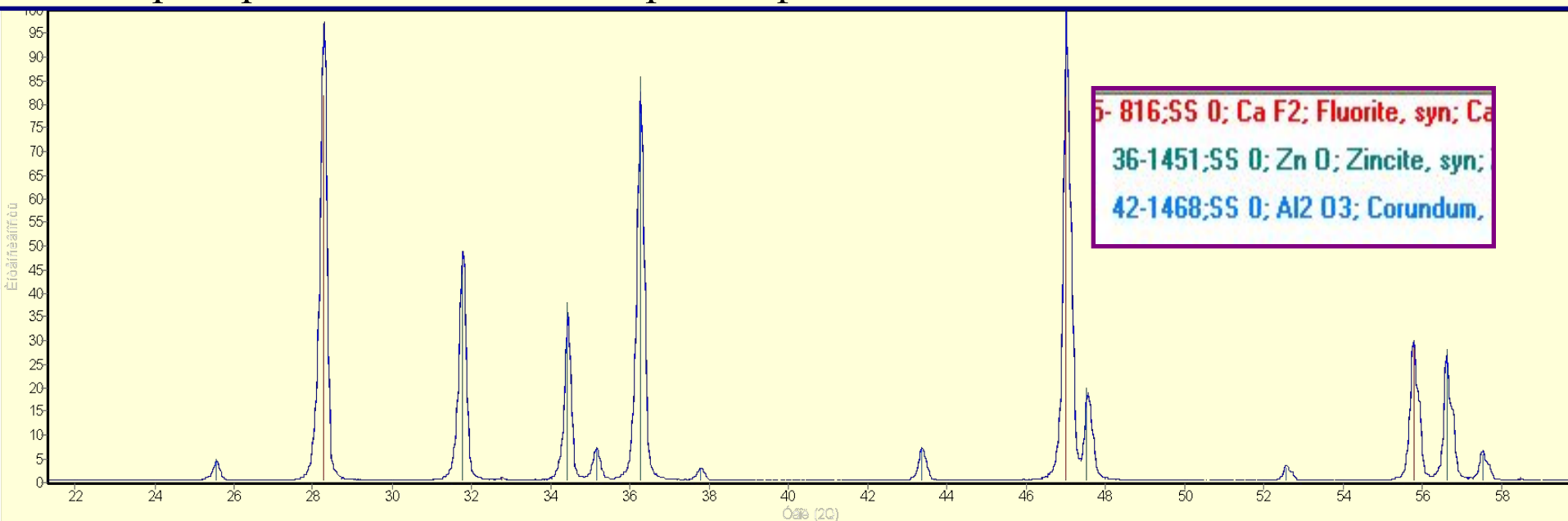


Схема фокусировки
Дебая-Шерера

Качественный рентгенофазовый анализ (рентгенофазовая идентификация) (Search/Match)

Предпосылки:

1. Дифракционные «спектры» фаз образца идентичны рентгенофазовым стандартам (эталонным «спектрам фаз») *БД*.
2. Если фаза присутствует в образце, то ее дифракционный «спектр» представлен в дифрактограмме с интенсивностью линий, пропорциональной концентрации фазы.



дифрактограмма 3-х фазной смеси: $\text{CaF}_2=53,5\%$, $\text{ZnO}=32,9\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3=13,5\%$

Количественный рентгенофазовый анализ (КРФА)

Группы методов КРФА :

- **Использующие стандартные образцы:**
 - метод внутреннего эталона,
 - *метод внешнего эталона;*
- **Модифицирующие состав анализируемой пробы:**
 - метод добавок определяемой фазы,
 - метод разбавления пробы;
- **Бесстандартные методы:**
 - *ссылочных интенсивностей (по корундовым числам);*
 - группового анализа набора однотипных проб;
- **Расчетные методы:**
 - методы полнопрофильного анализа (*метод Ритвельда*).

Основное уравнение КРФА

$$C_{ij} = L_j \cdot M_i \cdot I_{ij} \quad (*)$$

где $i=1 \dots m$, $j=1 \dots n$,

m – количество образцов, n – количество фаз.

C_{ij} – концентрация фазы j в образце i ,

L_j – константа (калибровочный коэффициент) для фазы j ;

M_i – массовый коэффициент поглощения i -го образца, определяемый ч\з массовые коэффициенты поглощения и концентрации фаз j в образце i , т.е.:

$$M_i = \mu^*_i = \sum_j C_{ij} \cdot \mu_j^*$$

Аналогично, массовый коэффициент поглощения j -й фазы определяется ч\з массовые коэффициенты поглощения и концентрации элементов k в фазе j :

$$\mu^*_j = \sum_k C_{jk} \cdot \mu_k^*$$

Метод внешнего эталона

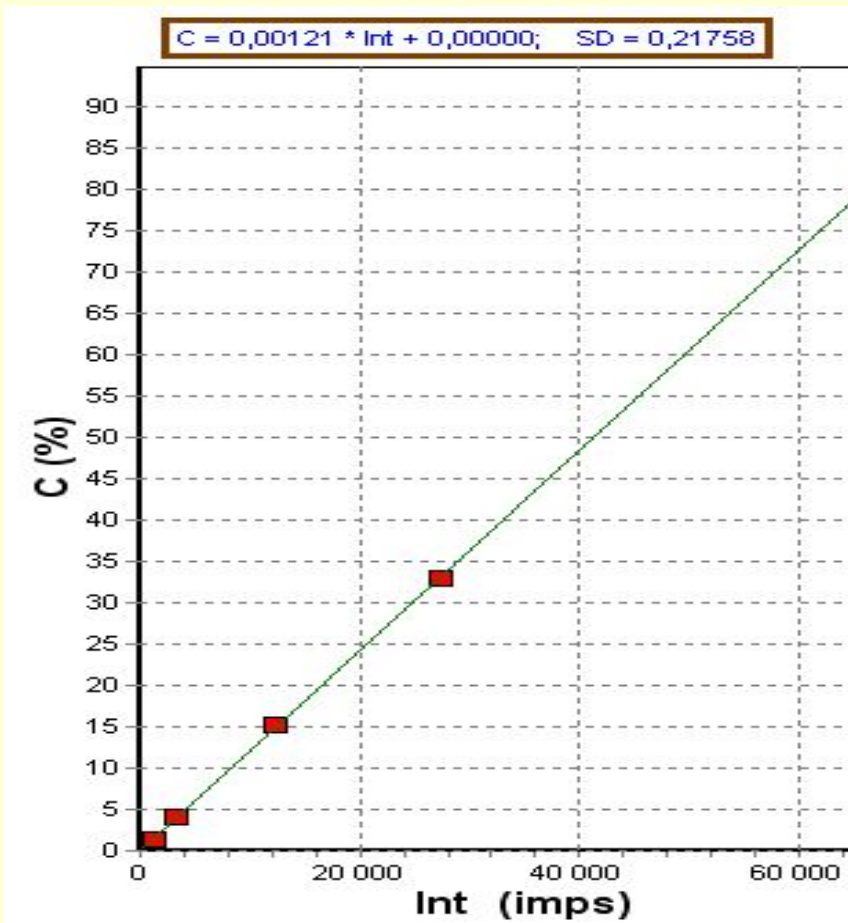


Рис – калибровочный график по ZnO для смеси фаз флюорита, цинкита (ZnO) и корунда СКО=0,22%

1) По стандартным образцам (СО) для каждой фазы производится калибровка, определяющая зависимость содержания фаз от их интенсивности, умноженной на массовый коэффициент поглощения пробы:

$$C_{ij} = L_j \cdot (M_i \cdot I_{ij})$$

2) Если массовые коэффициенты поглощения проб одинаковы, то их можно не учитывать (рис).

Безэталонные методы «корундовых чисел» КРФА

Метод «корундовых чисел» (RIR) основан на накоплении в БД и использовании для КРФА корундовых чисел: отношения интенсивностей максимальных линий фазы j и корунда в смеси 1:1, т.е:

$$K_j = I_j^{\max} / I_{\text{кор}}^{\max} \quad (*)$$

$$C_j = (I_j^{\max} / K_j) / \left(\sum_l^n I_l^{\max} / K_l \right) \quad (**)$$

Точность результатов КРФА

Факторы, влияющие на интенсивность аналитических линий фаз:

- **Размеры частиц фаз** (эффект микропоглощения).

Верхняя граница размеров частиц, при которой эффект микропоглощения пренебрежительно мал (поправка по **Бриндлею**):

$$0.1 \ll^{(*)} |\mu_i - \mu| \cdot d_i < 1$$

где d - диаметр частиц, $\mu_i(\mu)$ - линейный коэффициент поглощения i -й фазы (образца).

При анализе «грубых» порошков (не выполняется условие $(*)$) требуется введение мультипликативной поправки на микропоглощение:

$$I_{hkl}^{(**)} = K_i \frac{c_i}{\rho_i \sum_i c_i \mu_i^*} \xi_i$$

Поправка определяется экспериментально по искусственным смесям такого же фазового и гранулометрического состава, что и анализируемые пробы.

- **Фактор текстуры** - преимущественная ориентация частиц (*плоская или игольчатая форма*). Слабые текстуры учитываются аналогично, в виде мультипликативной поправки (например, по **Марч-Далласу**).