

Рентгеноструктурный анализ

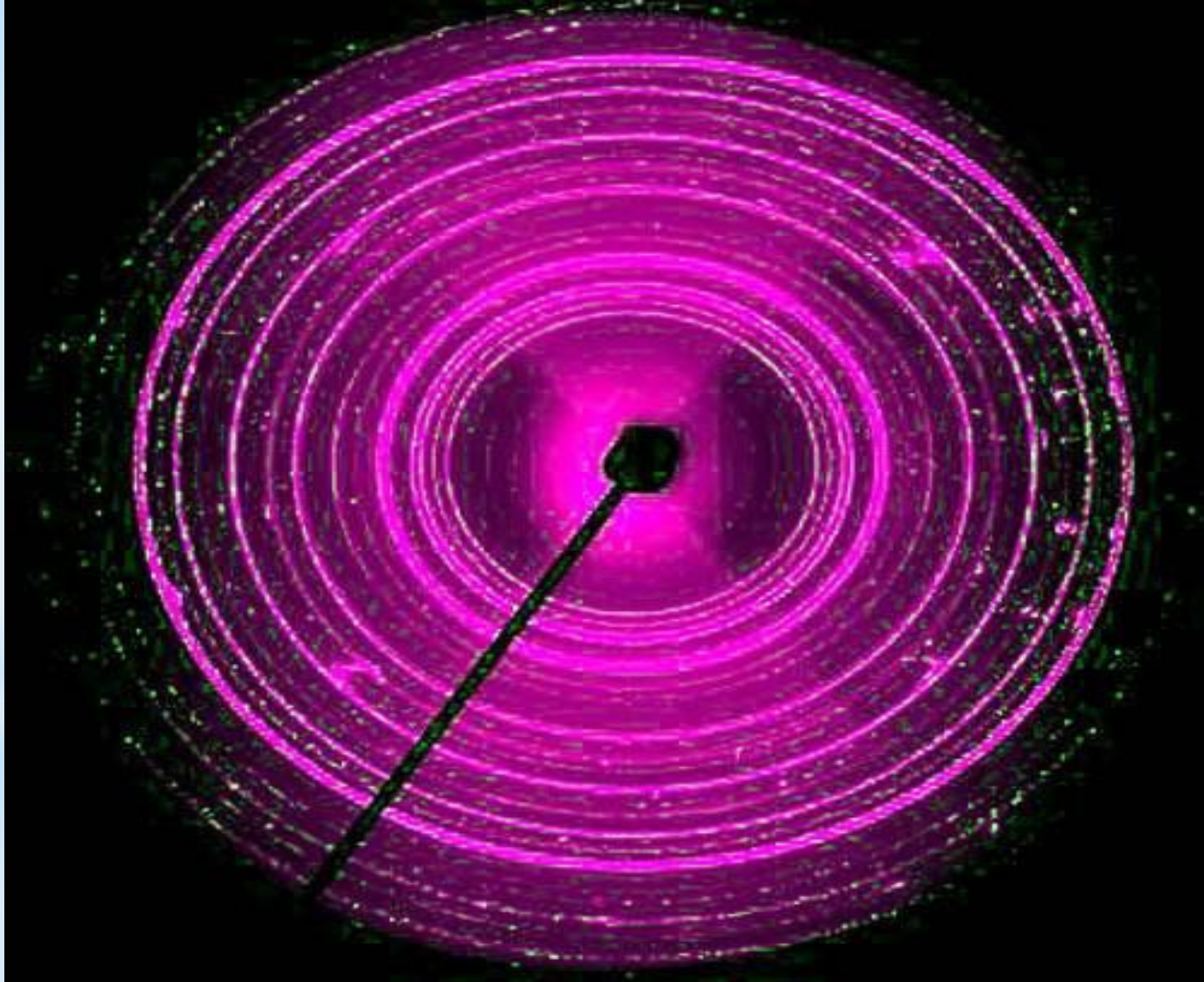
Рентгенографический анализ – это совокупность различных методов исследования, в которых используется рентгеновское ~~излучение~~, представляющее собой ту часть электромагнитного спектра, которая заключена между относительно низкоэнергетичным ультрафиолетовым излучением и высокоэнергетичным гамма-излучением. Соответствующие длины волн этого излучения заключены примерно в пределах от 0,001 до 10 нм, т. е. на несколько порядков короче видимых лучей



Рентгеноструктурный анализ

— *рентгенодифракционный анализ*) — один из дифракционных методов исследования структуры вещества. В основе данного метода лежит явление дифракции рентгеновских лучей на трехмерной кристаллической решётке.

Рентгеноструктурный а. наряду с нейтронографией и электронографией является дифракционным структурным методом; в его основе лежит взаимодействие рентгеновского излучения с электронами вещества, в результате которого возникает дифракция рентгеновских лучей. Дифракционная картина зависит от длины волны используемых рентгеновских лучей и строения объекта.



Дифракция рентгеновских лучей на образце перовскита - минерала, характерного для глубоких слоев земной мантии.

Разновидности метода:

- ▣ Метод Лауэ
- ▣ Рентгенгонометрия
- ▣ Метод Дебая-Шеррера

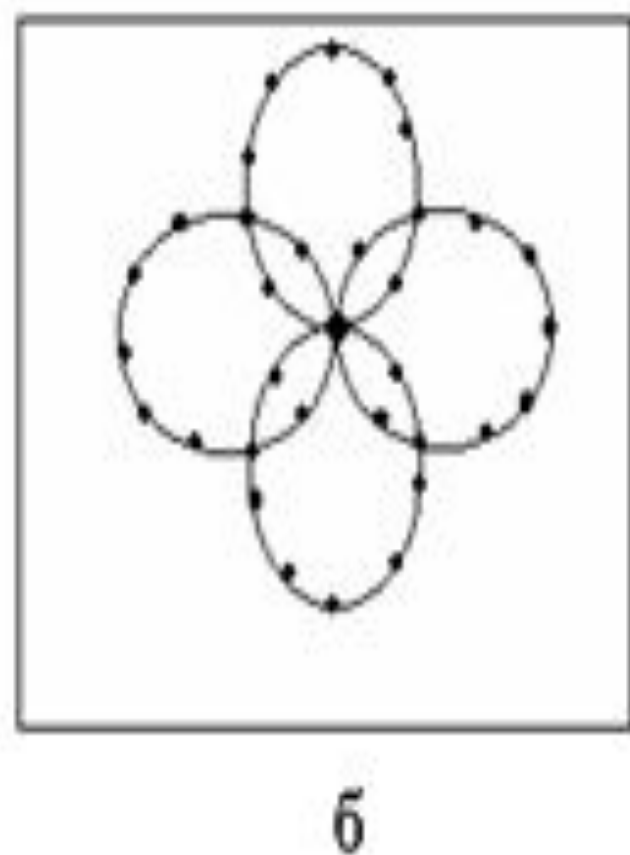
Метод Лауэ

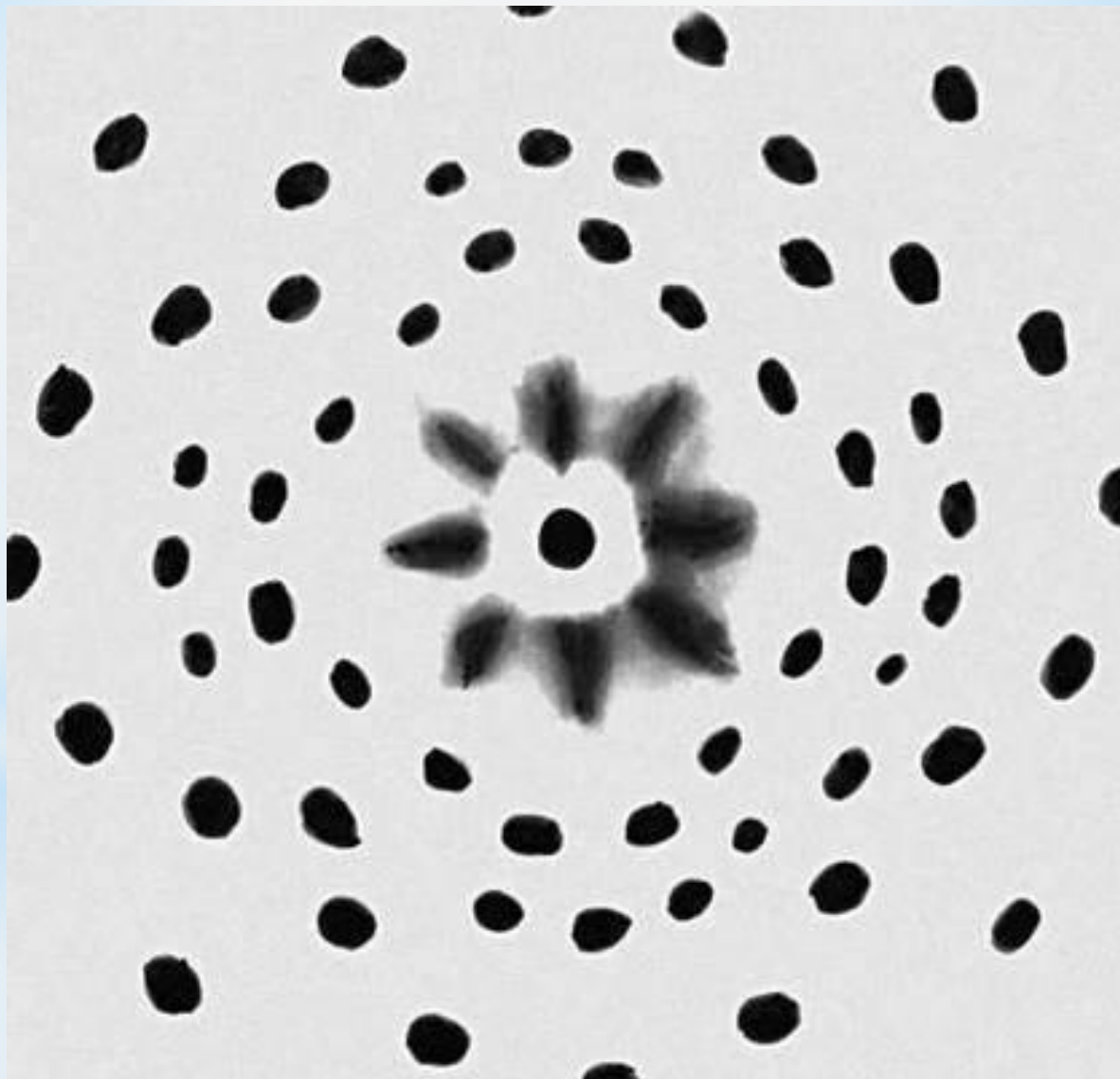
Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах была открыта в 1912 немецкими физиками М. Лауэ, В. Фридрихом и П. Книппингом.



Макс фон Лауэ

Направив узкий пучок рентгеновских лучей на неподвижный кристалл, они зарегистрировали на помещенной за кристаллом фотопластинке дифракционную картину, которая состояла из большого числа закономерно расположенных пятен. Каждое пятно — след дифракционного луча, рассеянного кристаллом. Рентгенограмма, полученная таким методом, носит название **лауэграммы**





Лауэграмма монокристалла NaCl

Разработанная Лауэ теория дифракции рентгеновских лучей на кристаллах позволила связать длину волны λ излучения, параметры элементарной ячейки кристалла a , b , c , углы падающего (α_0 , β_0 , γ_0) и дифракционного (α , β , γ) лучей соотношениями:

$$\begin{aligned} a (\cos \alpha - \cos \alpha_0) &= h\lambda, \\ b (\cos \beta - \cos \beta_0) &= k\lambda, \\ c (\cos \gamma - \cos \gamma_0) &= l\lambda, \end{aligned} \quad (1)$$

где h , k , l – целые числа (миллеровские индексы). Для возникновения дифракционного луча необходимо выполнение приведённых условий Лауэ [уравнений (1)], которые требуют, чтобы в параллельных лучах разность хода между лучами, рассеянными атомами, отвечающими соседним узлам решётки, были равны целому числу длин волн.

В 1913 независимо друг от друга английский учёный У. Л. Брэгг и русский учёный Г. В. Вульф предложили более наглядную трактовку возникновения дифракционных лучей в кристалле.

Условие Брэгга – Вульфа - условие, определяющее положение интерференционных максимумов рентгеновских лучей, рассеянных кристаллом без изменения длины волны.



У.Л. Брегг



Г.В. Вульф

Согласно теории Брэгга – Вульфа, максимумы возникают при отражении рентгеновских лучей от системы параллельных кристаллографических плоскостей, когда лучи, отражённые разными плоскостями этой системы, имеют разность хода, равную целому числу длин волн. Б. – В. у. можно записать в следующем виде:

$$2d\sin J = ml,$$

где d – межплоскостное расстояние, J – угол скольжения, т. е. угол между отражающей плоскостью и падающим лучом, l – длина волны рентгеновского излучения и m – так называемый, порядок отражения, т. е. положительное целое число.

Рентгенгонометрия.

Для полного исследования структуры монокристалла методами Р. с. а. необходимо не только установить положение, но и измерить интенсивности как можно большего числа дифракционных отражений, которые могут быть получены от кристалла при данной длине волны излучения и всех возможных ориентациях образца. Для этого дифракционную картину регистрируют на фотоплёнке в рентгеновском гониометре

РЕНТГЕНОВСКИЙ ГОНИОМЕТР -

прибор, с помощью которого можно одновременно регистрировать направление дифрагированного на исследуемом образце рентгеновского излучения и положение образца в момент возникновения дифракции.

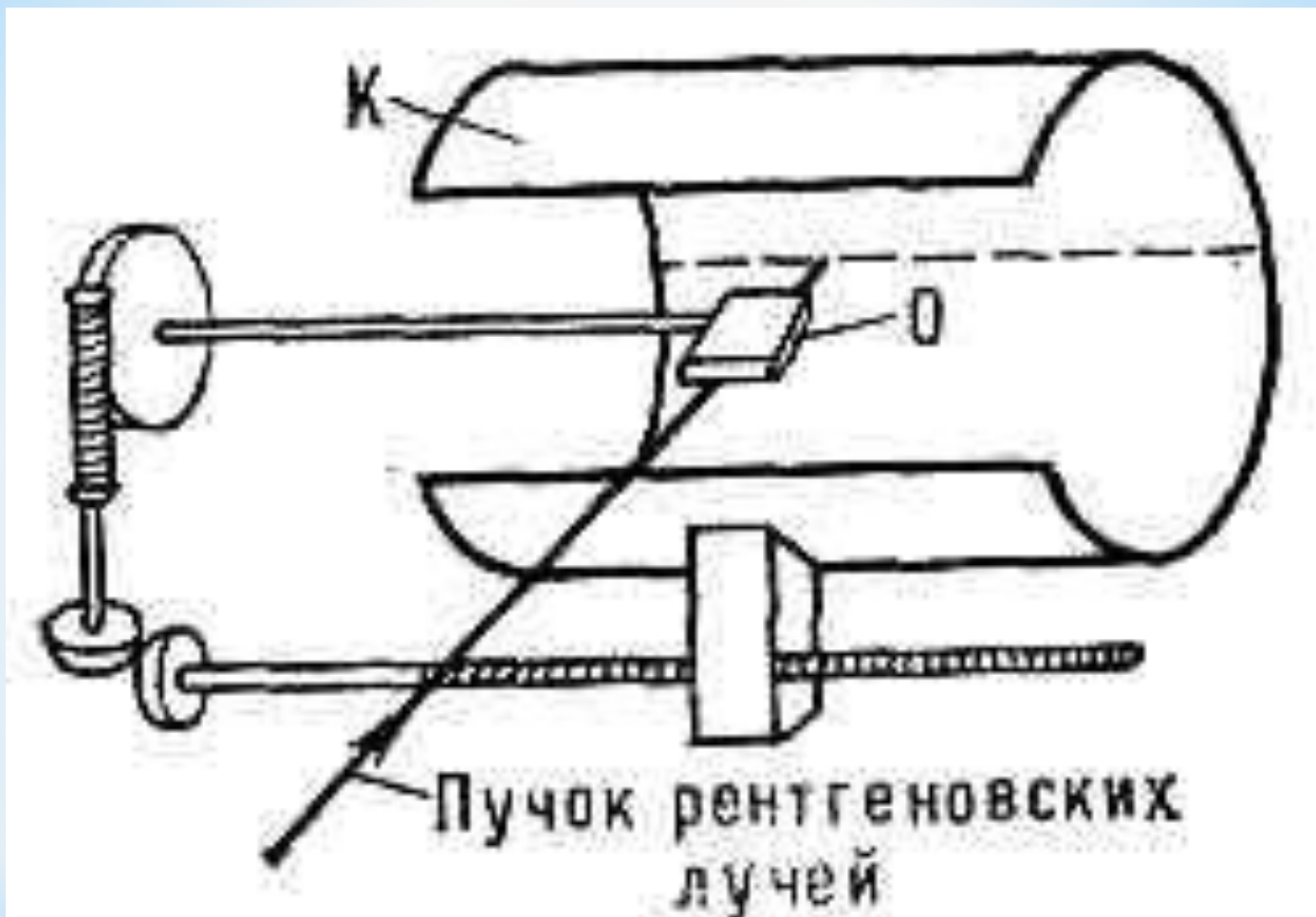


Рис. 1. Схема рентг. гониометра типа Вайсенберга. Зубчатые передачи и ходовой винт обеспечивают синхронное движение исследуемого образца (О) и цилиндрич. кассеты (К) с рентг. плёнкой.



Трехкружный гониометр на базе ГУР-8.

Метод Дебая-Шеррера -

метод исследования структуры мелкокристаллических материалов с помощью дифракции рентгеновских лучей (метод поликристалла). Назван по имени П. Дебая и немецкого физика П. Шеррера, предложивших этот метод в 1916. Узкий параллельный пучок монохроматических рентгеновских лучей, падая на поликристаллический образец и отражаясь от кристалликов, из которых он состоит, даёт ряд коаксиальных, т. е. имеющих одну общую ось, дифракционных конусов (рис. 1). Осью конусов служит направление первичного пучка рентгеновских лучей.



П. Дебай



П. Шеррер

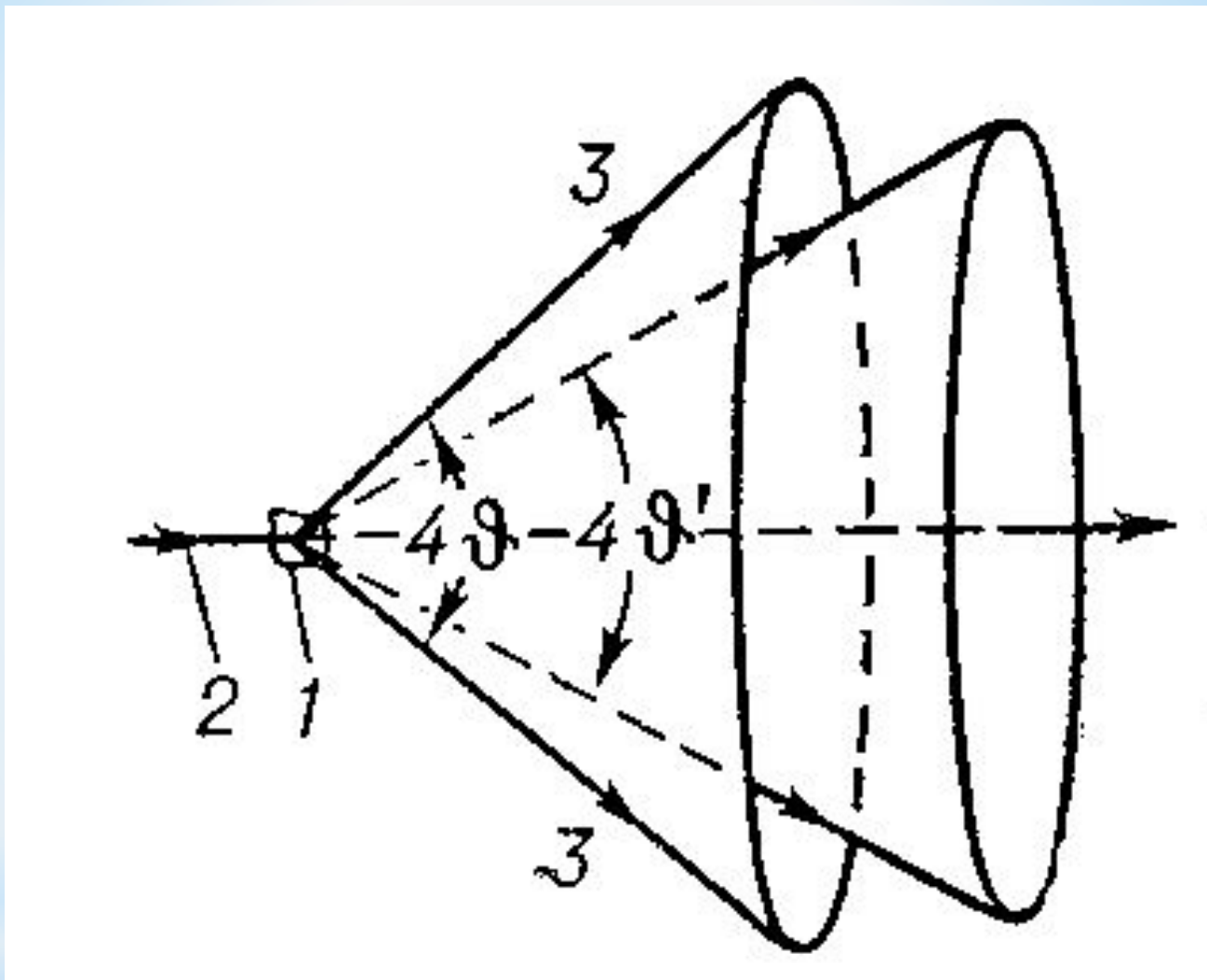


Рис. 1. Образование коаксиальных дифракционных конусов: 1 — кристалл; 2 — падающее на кристалл монохроматическое рентгеновское излучение; 3 — дифрагирующие лучи; 4θ и $4\theta'$ — углы раствора дифракционных конусов.

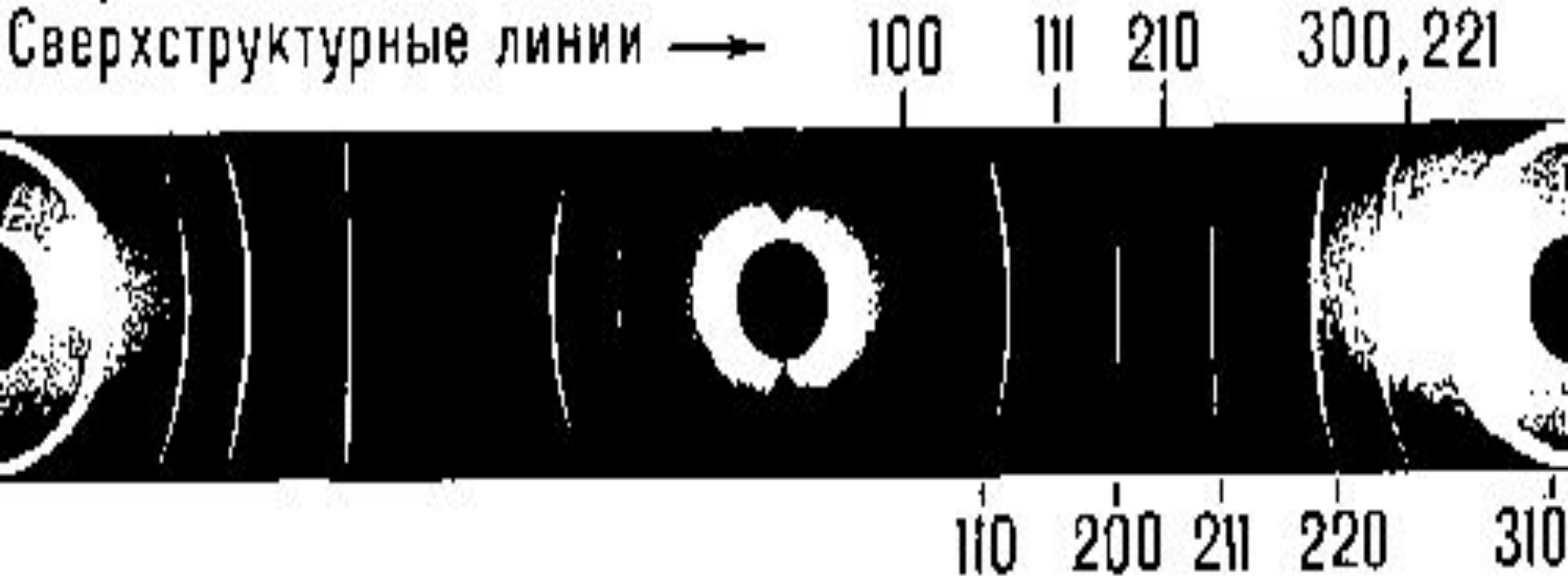


Рис. 5. Дебаеграмма сплава Fe — Al. При упорядоченном расположении атомов разного сорта, кроме обычных отражений 110, 200, 211, 220, 310, присущих твёрдому раствору с объёмноцентрированной кубической решёткой, появляются более слабые дополнительные сверхструктурные отражения 100, 111, 210, 300, 221. Нарушение порядка приводит к ослаблению интенсивности сверхструктурных линий.

Дебая – Шеррера м. особенно важен для решения различных технических задач; например, он позволяет исследовать структурные изменения, возникающие при различных обработках металлов и сплавов. В случае исследования пластически деформированных кристаллов этот метод позволяет определять наличие текстуры в образце, при термообработке – следить за фазовыми превращениями; Д. – Ш. м. также широко применяется в минералогии и химии для идентификации различных минералов и химических соединений

Применение рентгеноструктурного анализа.

В настоящее время в минералогии и кристаллохимии с применением рентгенографического анализа могут решаться следующие основные задачи:

- 1) расшифровка кристаллической структуры минералов – установление типа элементарной ячейки, ее симметрии и размеров, координат атомов в пространстве;
- 2) идентификация всех минеральных видов вплоть до определения конкретной минеральной разновидности и структурной модификации; особенно возрастает роль рентгенографического анализа при диагностике высокодисперсных, недиагностируемых микроскопически фаз и тончайших минеральных смесей и взаимных сростаний;
- 3) проведение количественного фазового анализа горных пород, руд и продуктов их переработки с оценкой содержания основных или большинства компонентов состава анализируемых проб;
- 4) определение типа и полноты серий изоморфных твердых растворов;
- 5) установление типоморфных особенностей минералов определенного генезиса – степени упорядоченности кристаллической структуры и ее дефектность, наличие мозаичности и микронапряжений, качественная и количественная оценка состава и содержания изоморфных примесей;
- 6) оценка степени дисперсности и величины кристаллов порошковых образований;
- 7) изучение характера фазовых превращений, вызываемых изменением температуры, давления и некоторых других параметров;
- 8) исследование некоторых аморфных образований.