

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Учебно-научный и инновационный комплекс
«Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии»

Буланов Е.Н.

Рентгенография. Физические основы метода и практическое приложение.

Электронное учебно-методическое пособие

Учебная дисциплина: «Физические методы исследования»
Специальности, направления:
020100 «Химия», 020201 «Фундаментальная и прикладная химия»,
240100 «Химическая технология»

Нижний Новгород
2014

УДК 542.8
ББК 24.46

Рентгенография. Физические основы метода и практическое приложение. Буланов Е.Н.: Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2014. – 49 с.

Рецензент: к. ф.-м. н., заведующий лабораторией неорганических материалов НИИ химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского Л.А. Истомин

В настоящем пособии изложены основные сведения об одном из основных в современной химической науке физическом методе исследования – рентгенографии. Рассмотрены физические основы метода, ключевые положения рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, а также терморентгенографии. Электронное учебно-методическое пособие рекомендовано методической комиссией химического факультета для студентов ННГУ, обучающихся по направлениям подготовки 020100 «Химия» и 240100 «Химическая технология», специальности 020201 «Фундаментальная и прикладная химия», а также аспирантов и сотрудников химического факультета.

Ответственный за выпуск:
зам. председателя методической комиссии химического факультета
ННГУ
к.х.н, доцент А.В. Маркин

© Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского,
2014

Содержание

Глава I. Введение	4
Глава II. Рентгенография. Физические основы метода	5
Глава III. Основы рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа	13
III.1. Индексы Миллера, законы погасания, число формульных единиц в элементарной ячейке соединения	13
III.2. Расшифровка рентгенограмм (метод порошка)	16
III.3. Индицирование рентгенограммы кристалла кубической сингонии	19
III.4. Количественный фазовый анализ	22
III.5. Рентгеноструктурный анализ. Метод Ритвельда	25
Глава IV. Основы терморентгенографии	31
Глава V. Экспериментальная часть	37
V.1. Лабораторная работа №1	37
V.2. Лабораторная работа №2	41
V.3. Лабораторная работа №3	42
V.4. Лабораторная работа №4	44
V.5. Лабораторная работа №5	46
Глава VI. Расчетные задачи	47
Список рекомендуемой литературы	48

Глава I. Введение

Электронная учебно-методическая разработка «Рентгенография. Физические основы метода и практическое приложение» рассчитана на студентов III курса химического факультета, проходящих обучение по курсу «Физические методы исследования», а также выполняющих специальный практикум на кафедрах химии твердого тела и неорганической химии химического факультета. Кроме того, данная разработка будет полезна для студентов и аспирантов, чьи дипломные и диссертационные исследования связаны с получением и исследованием химических веществ методами, основанными на дифракции рентгеновских лучей.

Целью учебно-методической разработки «Рентгенография. Физические основы метода и практическое приложение» является ознакомление обучающихся с физическими основами метода рентгенографии и его использованием для идентификации веществ, изучения их структуры и свойств, а также получение соответствующих экспериментальных навыков.

Актуальность учебно-методической разработки определяется двумя факторами. Во-первых, рентгенография является одним из базовых методов исследования веществ. Помимо важности метода на начальном этапе работы (идентификация вещества), рентгенография дает возможность изучения двух взаимосвязанных областей – структуры и свойств химических соединений. Именно комплексное исследование зависимостей типа «структура-свойство» позволяет целенаправленно получать вещества с заданными свойствами, необходимыми для той или иной отрасли промышленности.

Кроме того, практически ни одна статья в ведущих отечественных (Неорганические материалы, Журнал неорганической химии) и зарубежных (Chemistry – a European Journal, Journal of Solid State

Chemistry, Inorganic Chemistry и др.) изданиях в области неорганической химии и химии твердого тела не обходится без данных рентгенографии.

Во-вторых, комплекс лабораторных работ направлен на освоение обучающимися высокотехнологичного оборудования, закупленного ННГУ им. Н.И. Лобачевского по национальным проектам «Образование» (печи с электронным программированием Snol, рентгеновский дифрактометр XRD-6000 Shimadzu с приставкой для высокотемпературных исследований HA-1001 Shimadzu) и «Национальный исследовательский университет» (электронные весы AUX-220 Shimadzu, охлаждающая приставка для дифрактометра ТТК 450 Anton Paar). Таким образом, практическая ценность разработки заключается в формировании у обучающихся навыков работы на высокотехнологичном современном химическом оборудовании.

Глава II. Рентгенография. Физические основы метода

Рентгенография — наиболее известный и широко используемый на практике представитель дифракционных методов исследования, к которым относятся также электронография и нейтронография.

Рентгенография является наиболее эффективным методом изучения кристаллических веществ. Однако она успешно используется и для исследования некристаллических конденсированных фаз, обладающих ближним порядком.

Экспериментальные данные, полученные методами рентгенографии, служат основой кристаллохимии — раздела химической науки о пространственном расположении и химической связи атомов в кристаллах.

В основе рентгенографии лежит анализ дифракционной картины, полученной при рассеянии электромагнитного рентгеновского ($\lambda \sim 0,1$ нм) излучения рассеивающими центрами — электронными оболочками

атомов. (Здесь не рассматривается рентгеновская спектроскопия, которая изучает спектры испускания и поглощения рентгеновского излучения).

Различают две группы рентгенографических методов:

1. Рентгеноструктурный анализ.
2. Рентгенофазовый анализ.

Первый метод является наиболее общим и информативным, наряду с тем и трудоемким. Он позволяет однозначно определить все детали кристаллической структуры (координаты атомов, длины связей, валентные углы и т.д.). Объектом исследования является монокристалл. Второй метод позволяет определить характер фазы (идентифицировать кристаллическое вещество, фазовый состав для смесей) и некоторые параметры кристаллической структуры; объектами исследования являются поликристаллические образцы, чаще всего в виде порошков.

Задачи, которые решаются методами рентгенографии:

1. Идентификация твердой фазы.
2. Определение качественного и количественного фазового состава.
3. Определение типа кристаллических структур.
4. Определение параметров элементарных ячеек.
5. Исследование строения твердых растворов.
6. Исследование диаграмм состояния состав – свойство.
7. Изучение фазовых переходов (в том числе полиморфных).
8. Изучение структурных изменений при внешних воздействиях:
 - а) термическом расширении,
 - б) деформации.
9. Выявление реальной структуры:
 - а) дефекты;
 - б) текстура;
 - с) атомная разупорядоченность;

- d) размер кристаллитов;
- e) толщина пленки.

10. Определение координат атомов, а, следовательно:

- a) длин связей;
- b) валентных углов.

11. Изучение распределения электронной плотности, а, следовательно, определение типа химической связи.

Объектами исследования являются твердые тела и в редких случаях жидкости:

- | | | |
|--------------|---|-------------------------------|
| 1. Кристаллы | } | Классическая рентгенография |
| 2. Порошки | | |
| 3. Керамики | | |
| 4. Полимеры | } | Рентгенография на малых углах |
| 5. Стекла | | |
| 6. Жидкости | | |

Источником рентгеновского излучения, используемым в рентгенофазовом и рентгеноструктурном анализе, обычно является рентгеновская трубка (рис. II.1). В рентгеновской трубке поток электронов, испускаемый вольфрамовой спиралью (катодом), ускоряется из-за большой разности потенциалов между катодом и анодом (несколько десятков кВ) и ударяется об анод. При этом происходят два основных процесса – торможение электронов (с одновременным возбуждением тепловых колебаний, т.е. нагревом анода и испусканием рентгеновских квантов, дающих сплошной спектр) и ионизация атомов (удаление электронов с внутренних и внешних оболочек атомов) (рис. II.2). За счет последующих электронных переходов происходит излучение рентгеновских квантов, дающих линейчатый, или

характеристический спектр, вид которого определяется материалом анода.

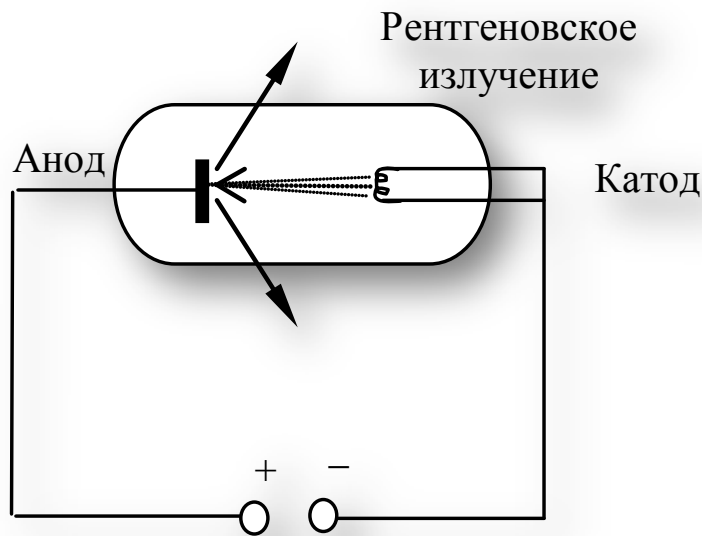


Рис. II.1. Схема рентгеновской трубки

Коротковолновый край сплошного спектра, т.е. излучение с минимальной длиной волны λ_{\min} определяется из соотношения:

$$h\nu_{\max} = hc/\lambda_{\min} = eU,$$

где ν , λ – частота и длина волны рентгеновского излучения, e - заряд электрона, U - напряжение в трубке. Максимальной интенсивности сплошного излучения отвечает примерно в полтора раза большая длина волны.

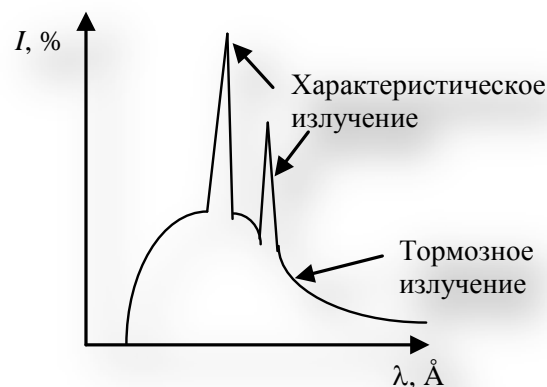


Рис. II.2. Спектр рентгеновской трубки

Ионизированные атомы материала анода переходят из возбужденного в основное состояние либо с одновременным испусканием рентгеновского излучения, либо путем безизлучательного перехода, когда энергия, связанная с переходом электрона на более низкий уровень, передается другому электрону, который выбивается за пределы атома (оже-электроны).

Если электрон выбивается с 1s-орбитали, то возникает К-серия рентгеновского излучения, при удалении электрона с 2s-2p-орбиталей - L-серия (рис. II.3). Наиболее вероятны переходы на вакантную 1s-орбиталь с уровней $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ L-оболочки и $3p_{3/2}$ M-оболочки. Этим переходам отвечают линии рентгеновского спектра a_2 , a_1 и b_1 соответственно, которые являются наиболее интенсивными в спектре. Интенсивность остальных линий (b_2 , b_3 , b_5) примерно на три порядка ниже и их можно не принимать во внимание. Съёмка рентгенограмм проводится почти исключительно на излучении К-серии. Для возбуждения этого излучения энергия попадающих на анод электронов должна быть больше или равна энергии связи 1s-электрона. Минимальное напряжение, при котором это реализуется, называется потенциалом или напряжением возбуждения U_0 .

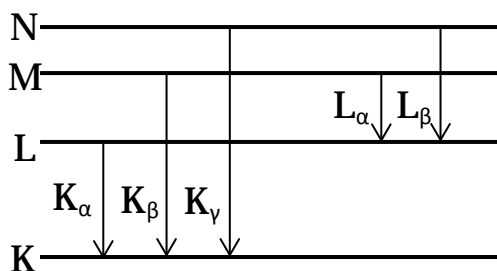


Рис. II.3. Схема энергетических уровней электронных оболочек атома и спектральных линий характеристического излучения

Поскольку основная часть энергии электронного пучка преобразуется в тепловую энергию, в качестве анодов рентгеновских трубок выбираются достаточно тугоплавкие металлы с хорошей теплопроводностью (Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo). Длины волн характеристического лежат для этих металлов (кроме молибдена) в интервале 2,3-1,5 Å, что удобно для исследования поликристаллических образцов, так как обеспечивает хорошую разрешающую способность. Рентгеновские трубки с Mo-анодом широко используются в рентгеноструктурном анализе монокристаллов.

Рентгеновское излучение рассматриваемого интервала длин волн (0,7-2,3 Å), проходя через вещество, рассеивается электронами (доля рассеяния ядрами атомов пренебрежимо мала) или вызывает процессы типа фотоэффекта: выбиваются электроны с различных уровней облучаемого образца, а это вызывает появление вторичного рентгеновского излучения. По длине волны и интенсивности вторичного излучения можно определить содержание того или иного элемента в образце, что используется в рентгенофлуоресцентном анализе. При съемке рентгенограмм такое вторичное излучение лишь увеличивает уровень фона, т.е. снижает качество рентгенограмм.

Для рентгенографии наибольший интерес представляет монохроматическое характеристическое излучение с максимальной интенсивностью — это K_{α} линия (табл. 1), которая, в свою очередь, состоит из двух линий $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ вследствие того, что возможны два перехода с $1s$ на $2p$ уровень. Для получения монохроматического излучения (с определенной длиной волны) из спектра рентгеновской трубки «вырезают» данную линию с помощью фильтра, представляющего собой тонкую фольгу из металла, имеющего порядковый номер в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева на единицу меньше, чем материал анода.

Таблица 1. Длины волн K_{α} для некоторых элементов

Элемент анода	Элемент фильтра	$\lambda, \text{Å}$		
		$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	K_{α}
Fe	Mn	1.935970	1.939910	1.9373
Co	Fe	1.788920	1.792780	1.7902
Cu	Ni	1.540510	1.544330	1.5418
Mo	Nb	0.709260	0.713543	0.7107

Существуют три экспериментальных метода дифракционных структурных исследований: 1) метод Лауэ; 2) метод вращения монокристалла; 3) метод Дебая–Шерера (метод порошка).

В методе Лауэ на монокристаллический образец падает пучок немонохроматических («белых» лучей). Дифрагируют лишь те лучи, длины волн которых удовлетворяют условию Вульфа–Брэгга.

В методе вращения используют монокроматическое излучение и переменным является угол θ . Съёмка производится на цилиндрическую фотопленку. В течение всего времени экспозиции кристалл равномерно вращается вокруг своей оси, совпадающей с каким-либо важным кристаллографическим направлением и с осью образуемого планкой цилиндра.

В методе порошка используется монокроматическое излучение и переменным параметром является угол падения рентгеновских лучей θ .

Наиболее доступным является метод порошка, потому что в отличие от первых двух методов в нем используют поликристаллический образец, а не монокристалл, который получить иногда чрезвычайно трудно.

Дифракция является следствием интерференции вторичных волн, возникающих в результате когерентного рассеяния. Ввиду того, что длины волн рентгеновских лучей соизмеримы с межатомными

расстояниями кристалла, при прохождении рентгеновских лучей через вещество возникает дифракционная картина.

Явление дифракции можно рассматривать с точки зрения отражения рентгеновских лучей от идеализированных атомных плоскостей кристалла (рис. II.4).

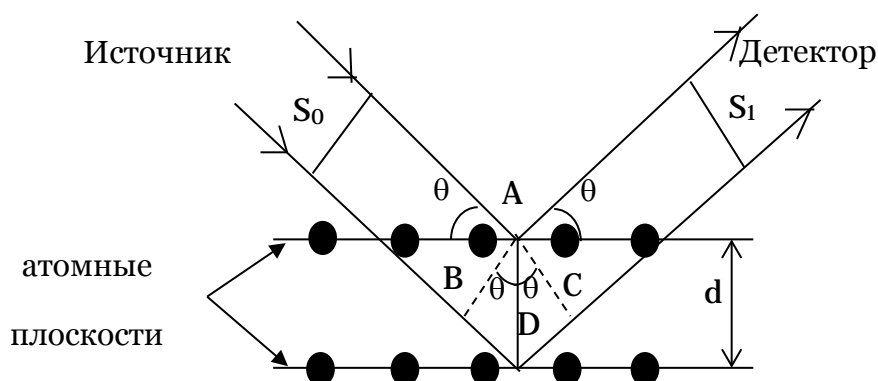


Рис. II.4. Дифракция на кристалле: θ — угол, при котором лучи «отражаются» от семейства плоскостей; S_0 — пучок монохроматических (с определенной длиной волны) рентгеновских лучей направленных на атомные плоскости; S_1 — пучок отраженных дифрагированных лучей.

По законам интерференции дифракция для отраженного пучка S_1 возможна в случае, если разность хода (Δ) лучей пучка S_1 и S_0 равна целому числу длин волн: $\Delta = n \cdot \lambda$, где n — порядок отражения, равный 1, 2, 3,

Разность хода $\Delta = BD + DC$, т.к. $BD = DC$ (см. рис. 8.8), то $\Delta = 2 \cdot BD$. Из прямоугольного треугольника ABD находим $BD = AD \cdot \sin\theta = d \cdot \sin\theta$, следовательно

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \text{ — уравнение Вульфа–Брэгга}$$

Уравнение Вульфа — Брэгга — основное уравнение рентгенофазового анализа. Данное уравнение выражает связь между длиной волны рентгеновского излучения, межплоскостным расстоянием и дифракционным направлением, которое задается углом θ .

Глава III. Основы рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа

В настоящее время регистрация дифракционной картины от поликристаллов (порошков) производится с помощью автоматических дифрактометров. Пример получаемой при этом рентгенограммы приведен на рис. III.1.

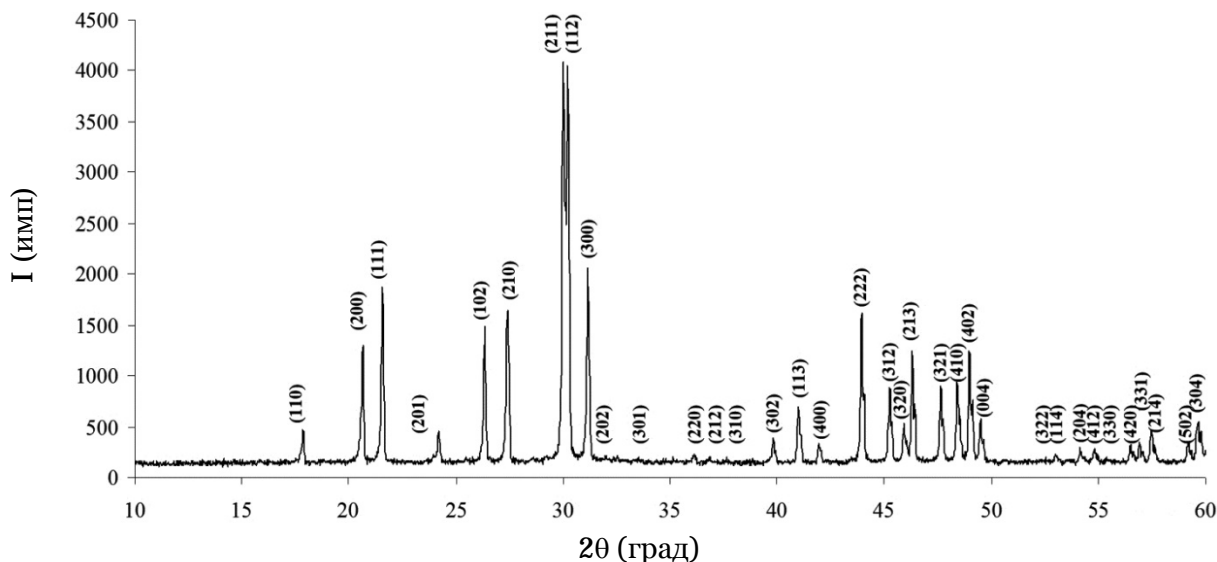


Рис. III.1. Порошковая рентгенограмма $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$

Горизонтальная ось соответствует дифракционному углу $2\theta^\circ$. Удвоение угла дифракции (2θ) связано с тем, что детектору необходимо радиально перемещаться вдвое быстрее, чем кристаллу (образцу) относительно стационарно установленной рентгеновской трубки, чтобы зафиксировать пучок S_1 . Вертикальная ось соответствует интенсивности максимумов дифракции, в качестве которой принимают высоту дифракционного «пика».

III.1. Индексы Миллера (hkl), законы погасания, число формульных единиц в элементарной ячейке соединения

Ориентация атомных плоскостей в трехмерном пространстве, от которых возможно получить «отражение» рентгеновских лучей,

однозначно определяется кристаллографическими индексами плоскости – индексами Миллера (hkl). Под кристаллографическими индексами понимают три целых числа hkl , равных числу частей, на которые делятся ребра элементарной ячейки a , b и c с данным семейством плоскостей. Индексы записываются в круглых скобках (рис. III.2).

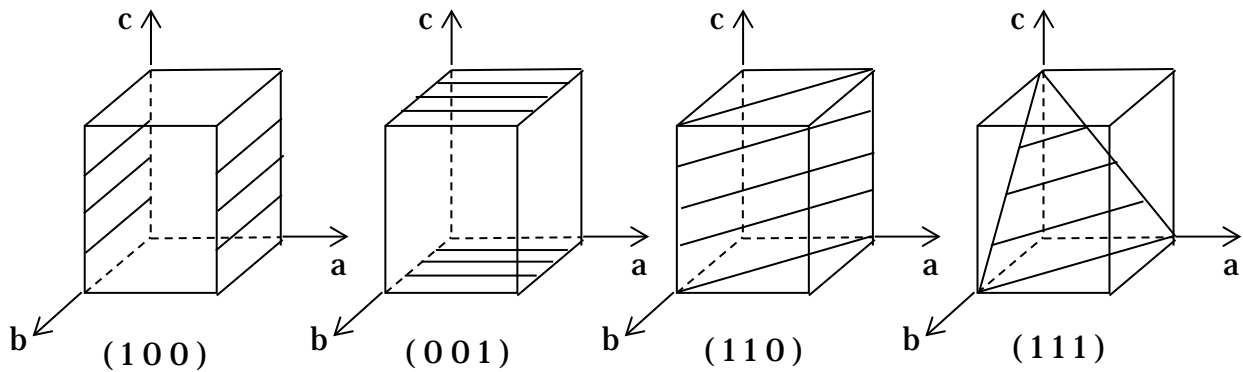


Рис. III.2. Индексы Миллера некоторых плоскостей кубической решетки

Между индексами (hkl), величиной d_{hkl} и периодами решетки a , b , c существует математическая зависимость. Для каждой сингонии эта зависимость может быть представлена своим уравнением:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (\text{кубическая ячейка});$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{тетрагональная ячейка});$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{ромбическая ячейка});$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2 + h \cdot k + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{гексагональная ячейка});$$



$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \cdot \sin^2 \alpha + 2(h \cdot k + k \cdot l + l \cdot h) \cdot (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)}$$

(тригональная ячейка);

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2 \cdot h \cdot l \cdot \cos \beta}{a \cdot c} \right) \cdot \frac{1}{\sin^2 \beta} \right] + \frac{k^2}{b^2} \quad (\text{моноклинная ячейка});$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{A}{B}, \quad (\text{триклинная ячейка}),$$

где $B = 1 + 2 \cdot \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma$,

$$A = \frac{h^2 \cdot \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \cdot \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \cdot \sin^2 \gamma}{c^2} + \frac{2 \cdot h \cdot k \cdot (\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma)}{a \cdot b} +$$

$$+ \frac{2 \cdot k \cdot l \cdot (\cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos \alpha)}{b \cdot c} + \frac{2 \cdot h \cdot l \cdot (\cos \gamma \cdot \cos \alpha - \cos \beta)}{a \cdot c}.$$

В любом физическом методе исследования существуют правила отбора, которые в рентгенографии называются законами погасания. Согласно этим законам для каждого типа ячейки существует свой определенный набор плоскостей с индексами Миллера (hkl), от которых возможно «отражение» рентгеновских лучей с ненулевой интенсивностью. Во многом это зависит от вида центрирования решеток Бравэ:

1. Решетка типа P – h, k, l – любые значения.
2. Решетка типа A – сумма $(k+l) = 2n$, т.е. четное число;
решетка типа B – сумма $(h+l) = 2n$;
решетка типа C – сумма $(h+k) = 2n$.
3. Решетка типа I – сумма $(h+k+l) = 2n$.
4. Решетка типа F – суммы $(h+k) = 2n, (k+l) = 2n, (h+l) = 2n$.

Химическую формулу кристаллического соединения можно задать соотношением количества атомов в структуре используя целочисленные коэффициенты. Например, NaCl (1:1), CaF₂ (1:2) и т.д. С учетом этого число формульных единиц (**Z**) показывает, на сколько надо умножить стехиометрические коэффициенты в формуле, чтобы определить количество атомов того или иного элемента, приходящихся на одну элементарную ячейку. Кратность позиции зависит от количества элементарных ячеек-соседей, которым одновременно принадлежит данный атом в бесконечной кристаллической решетке.

Определив параметры элементарной ячейки, можно с помощью следующего уравнения определить число формульных единиц:

$$Z = \frac{\rho V N_A}{M} \quad (\text{в системе СИ}) \quad \text{или} \quad Z = \frac{\rho V}{1.66M},$$

где ρ — плотность вещества (г/см³), V — объем элементарной ячейки (Å³), M — молярная масса вещества (г/моль),

Плотность вещества определяют экспериментально или берут из справочника. Объем, в частности, кубической элементарной ячейки $V = a^3$. Полученное при расчете значение Z округляют до целого числа. Близость к целому числу является дополнительным критерием правильности расчета периодов элементарной ячейки.

III.2. Расшифровка рентгенограмм (метод порошка)

В процессе расшифровки рентгенограмм можно выделить шесть основных этапов:

- a) первичная обработка рентгенограммы;
- b) идентификация вещества;
- c) определение сингонии кристалла и индцирование рентгенограммы;
- d) расчет и уточнение параметров элементарной ячейки;
- e) проверка правильности расчетов;

f) определение типа решетки Бравэ.

В общем случае метод позволяет определить сингонию кристаллической решетки соединения и параметры его элементарной ячейки. Кроме того, возможна постановка специальных задач: определение типа ячейки Бравэ, числа формульных единиц в элементарной ячейке, размеров кристаллитов и т. д. Однако успех решения как общих, так и специальных задач весьма существенно зависит от того, к какой сингонии принадлежат кристаллы и насколько много нам уже известно об их строении. При изучении строения наиболее простыми и однозначными являются случаи кристаллических веществ, принадлежащих к кубической сингонии, поэтому они выбраны нами в дальнейшем в качестве примера.

Первичная обработка рентгенограммы. Запись рентгенограмм проводится на автоматическом дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu).

В методе порошка в качестве интенсивности максимумов дифракции принимают их высоту.

Полученные значения углов дифракционных максимумов ($2\theta^\circ$) и их высоты (в импульсах) следует свести в таблицу (колонки 2 и 4), подобную табл. 2, где приведены результаты примера рентгенограммы хлорида натрия.

Каждый из таких дифракционных максимумов соответствует отражению от того или иного семейства узловых плоскостей, характеризуемых своим набором индексов Миллера (hkl) и межслоевым расстоянием (d) (см. уравнение для кубической ячейки). Положение максимума на рентгенограмме (значение угла $2\theta^\circ$) и значение межслоевого расстояния ($d_{\text{эксп}}$) задается формулой Вульфа – Брэгга (нашем случае порядок отражения $n=1$) (колонка 3).

Таблица 2. Результаты обработки и индцирования рентгенограммы
NaCl (CoK α)

№ п/п	$2\theta^\circ$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	I, имп	I/I $_0$, %	$h^2+k^2+l^2$ Q^2	hkl	$a_i, \text{Å}$	$d_{\text{расч}}, \text{Å}$	$\Delta d, \text{Å}$
1	31.90	3.258	3.0	6	3	1 1 1	5.644	3.257	0.001
2	36.95	2.826	50.0	100	4	2 0 0	5.651	2.825	0.001
3	53.30	1.996	23.0	46	8	2 2 0	5.646	1.992	0.004
4	63.50	1.702	1.0	2	11	3 1 1	5.644	1.701	0.001
5	66.70	1.629	7.0	14	12	2 2 2	5.642	1.629	0.000
6	78.75	1.411	5.5	11	16	4 0 0	5.646	1.410	0.001
7	90.85	1.257	5.0	10	20	4 2 0	5.622	1.261	0.004

Следующий этап — расчет относительной интенсивности дифракционных максимумов (колонка 5, табл. 2). Для этого высоту самого интенсивного рефлекса принимают за 100%, высоты всех остальных (в %) рассчитывают методом пропорции. Максимумы отражения с интенсивностью менее 1% можно считать фоном и не учитывать.

Идентификация кристаллических веществ с помощью метода рентгенографии основана на том, что индивидуальность кристаллической структуры соединения обуславливает индивидуальный вид его рентгенограммы. Определенное число дифракционных максимумов отражения и их фиксированное положение на рентгенограмме соответствует набору межплоскостных расстояний. Этот набор является физической характеристикой кристаллического вещества. Интенсивность дифракционных максимумов зависит от многих характеристик поликристаллического образца (текстура и т.п.) и является вторичным. Практически нет соединений, рентгенограммы которых совпадали бы полностью. Наиболее часто приходится решать следующие задачи:

- а) определение вида фазы (более общая и сложная задача);
- б) выяснение соответствия ожидаемой фазы с наблюдаемой на рентгенограмме.

В настоящее время подобные задачи, как правило, решают с помощью картотеки рентгенограмм JCPDS, составленной и постоянно пополняемой Международным центром дифракционных данных. В большинстве современных лабораторий имеется компьютерный вариант данной картотеки PDF (Powder Diffraction File), снабженной возможностью автоматического поиска.

III.3. Индексирование рентгенограммы кристалла кубической сингонии

Индексирование рентгенограммы — это процедура присвоения индексов Миллера (hkl) дифракционным максимумам, возникающим при «отражении» рентгеновского излучения от определенных плоскостей в кристаллической структуре. В зависимости от того, сколь велик объем информации о структуре исследуемого вещества, можно выделить несколько приемов индексирования.

Наименее определенным является случай, когда о структуре кристалла нет никакой информации. Рассмотрим последовательность действий в этой ситуации. Вначале «проверяем» кристалл на принадлежность к высшей по симметрии сингонии — кубической, поскольку ячейка Бравэ содержит только один геометрический параметр a из шести ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$). Наиболее простым является графический способ, хотя данную операцию можно провести аналитически. Суть графического способа понятна при анализе следующего уравнения: $a = d\sqrt{h^2 + l^2 + k^2}$. Исходя из нее, для каждого семейства плоскостей, характеризующихся своим набором (hkl), можно построить график зависимости между периодом решетки (a) и межплоскостным

расстоянием (d). Это уравнение прямой вида $a = d \cdot Q$, где $Q = \sqrt{h^2 + l^2 + k^2}$. Для построения необходимого графика, используя все возможные сочетания (hkl) (табл. 3), наносят на координатную плоскость все соответствующие тем или иным наборам (hkl) прямые, как показано на рис. III.3.

Далее, для решения задачи берут полоску бумаги (рис. III.3) и на ее верхнем крае отмечают черточками в масштабе оси абсцисс общего графика $a = d \cdot Q$ значения межплоскостных расстояний. Затем полоску совмещают с осью абсцисс и медленно перемещают вверх, следя за параллельностью смещения и совпадением ноля полоски с осью ординат. Если кристалл принадлежит к кубической сингонии, то при некотором положении полоски, когда ее верхний край будет на уровне периода решетки кристалла, произойдет совмещение всех меток с теми или иными линиями графика. Если этого не произошло в интервале значений периода (a) от 1 до 30Å , значит кристалл принадлежит более низкой сингонии или на одной из стадий была совершена ошибка. Так, в случае рентгенограммы NaCl полное совмещение меток и линий графика наблюдается при значении $a \approx 5,6\text{Å}$.

После того, как вы добились совмещения, необходимо записать в табл. 2 (колонка б) значения $Q^2 = h^2 + k^2 + l^2$, отвечающие совпадающим меткам и линиям графика. Раскрыть значения Q^2 до значений (hkl) можно по табл. 3. На этом индицирование считается завершенным.

Другим способом индицирования является метод структурной аналогии. Для его реализации необходимо подобрать вещество, рентгенограмма которого была бы, во-первых — проиндицирована ранее, во-вторых — качественно подобна рентгенограмме исследуемого соединения.

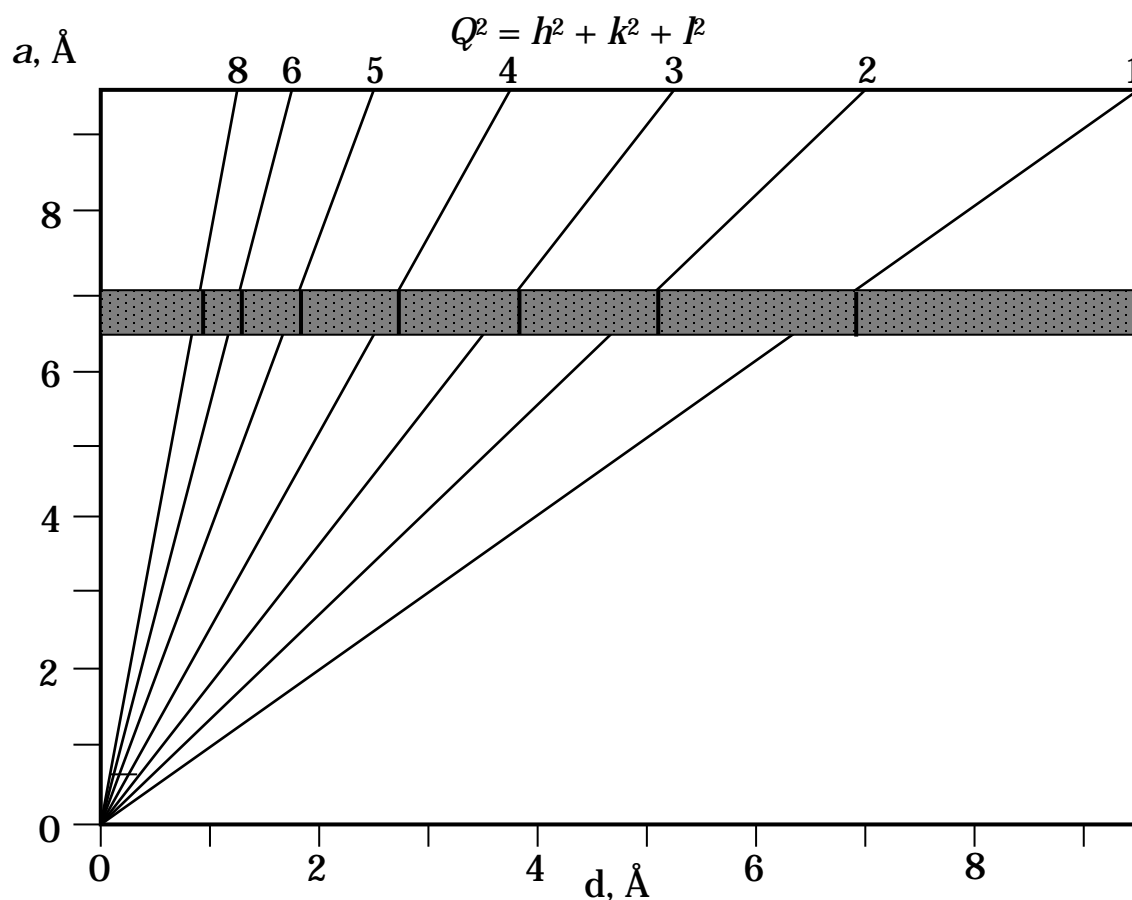


Рис. III.3. График для индирования рентгенограмм кристаллов кубической сингонии

Таблица 3. Индексы Миллера и их сочетания, входящие в квадратичные формы кубической сингонии

hkl	$h^2+k^2+l^2$	Q	I	F	hkl	$h^2+k^2+l^2$	Q	I	F
100	1	1			400	16	4	•	•
110	2	1.414	•		410, 322	17	4.123		
111	3	1.732		•	411, 330	18	4.243	•	
200	4	2	•	•	331	19	4.359		•
210	5	2.236			420	20	4.472	•	•
211	6	2.449	•		421	21	4.583		
220	8	2.828	•	•	332	22	4.690	•	
300, 221	9	3			422	24	4.899	•	•
310	10	3.162	•		500, 430	25	5		
311	11	3.317		•	510, 431	26	5.099	•	
222	12	3.464	•	•	511, 333	27	5.196		•
320	13	3.606			520, 432	29	5.385		
321	14	3.742	•		521	30	5.477	•	

III.4. Количественный фазовый анализ

Количественный фазовый анализ может быть проведен путем сравнительной оценки интенсивностей дифракционных максимумов на порошковой рентгенограмме.

Интенсивность дифракционного отражения I_i прямо пропорциональна массовому содержанию соответствующего компонента x_i и обратно пропорциональна плотности этого компонента, умноженной на массовый коэффициент поглощения всего образца $I_i = kx_i / (\rho_i \sum x_j \mu_j^*)$. Положение ρ_i в знаменателе выражения для I_i понятно, т.к. чем выше ρ_i при одинаковом % мас x_i , тем меньше по объему данного компонента будут присутствовать в пробе и тем меньше его дифракционные пики.

Массовый коэффициент поглощения всей пробы представлен в виде $\sum x_i \mu_i^*$, т.е. выражен через массовые коэффициенты поглощения отдельных компонентов μ_i^* и их массовые содержания x_i . Вообще, поглощение оценивается двумя величинами, связанными между собой через плотность. Прежде всего - это так называемый линейный коэффициент поглощения (μ_i), смысл которого раскрывается формулой Ламберта $I = I_0 e^{-\mu t}$, где t – толщина образца, I и I_0 соответственно интенсивность лучей (электромагнитных волн), прошедших сквозь кристалл и падающих на него. Отсюда $\mu = [\ln(I_0/I)]/t$ см⁻¹, т.е. характеризует ослабление интенсивности кубиком вещества с ребром 1 см. Эффект ослабления рентгеновских волн при прохождении через атмосферу имеет огромное значение для сохранения жизни на Земле. Источником интенсивного рентгеновского излучения в космосе являются нейтронные звезды. Однако к счастью для живых организмов слой атмосферы толщиной в 3 км способен почти полностью поглотить это жесткое электромагнитное излучение, ослабив его в 30 раз.

Линейный коэффициент поглощения определяется и через атомные коэффициенты поглощения $\mu = n\Sigma\mu_{am}/V$. При этом величина n/V (где n - число формульных единиц, а V - объем элементарной ячейки) характеризует плотность упаковки атомов, т.е. число молекул в единице объема.

Важно понять, что с помощью μ можно оценить поглощение любых видов электромагнитных волн, а не только рентгеновских. Значение μ нельзя подставить в формулу I_i , т.к. кубики с ребром 1 см содержат совершенно разные массы. Поэтому пользуются величиной массового коэффициента поглощения μ^* , характеризующего поглощение различных веществ одной массой в 1 г, распределенной по поверхности 1 см². Связь между обеими величинами $\mu^* = \mu/\rho$ см²/г. Массовый коэффициент поглощения обратно пропорционален ρ , так как чем выше ρ , тем меньший слой вещества с массой в 1 г распределяется по поверхности в 1 см².

Эти соотношения лежат в основе определения количественного содержания компонентов путем сравнения их интенсивностей. Предположим, что в двухкомпонентной смеси мы определили отношение интенсивностей двух самых сильных пиков, полученных от разных фаз.

$$I_i/I_j = k(x_i/\rho_i\Sigma x_i\mu_i^*) \quad k(x_i/\rho_i\Sigma x_i\mu_i^*) = K(x_i/x_j)$$

Коэффициент k определяется режимом съемки длиной волны первичного луча, углом дифракции, скоростью счета импульсов и т.д. В правой части после сокращения равных величин поглощения и k (режим съемки для всей рентгенограммы одинаков) в K войдет отношение плотностей. И еще, K зависит от того, какие дифракционные максимумы включают в расчет.

Методы количественного анализа имеют несколько разновидностей:

1. В *методе коэффициентов*, обычно используемом для двухкомпонентной смеси, сначала качественно диагностируются присутствующие фазы. Затем готовится смесь этих фаз с известным соотношением, что позволяет в данном случае найти коэффициент пропорциональности, связывающий отношения (I_i/I_j) и (x_i/x_j) . Теперь, зная K , легко определить соотношение этих компонентов в первоначальной смеси $(I_i/I_j) = K(x_i/x_j)$..
2. При определении количественного содержания фаз по *методу внутреннего стандарта* практически выполняют следующие операции. Готовим смесь стандарта и одного из исследуемых компонентов в отношении 1:1 (этот компонент определяется по результатам предварительного качественного анализа). Далее для этой двухкомпонентной смеси находим отношение интенсивностей самых ярких отражений $(I_i/I_{cm})_1$. Затем к навеске исследуемого вещества добавляем известное количество стандарта. Получим новое отношение максимумов $(I_i/I_{cm})_2$. Примем за 1 массу навески с добавленным стандартом. Относительно ее доля добавленного стандарта (x_{cm}) составит $x_{cm}/(1-x_{cm})$. Теперь можно оставить пропорцию, откуда нетрудно получить значение x_i – весовую долю искомого компонента в навеске с добавленным стандартом.

Для упрощения расчетов с использованием этого метода в базе данных ICDD для ~10% (свыше 10 тыс) соединений приведено так называемое *корундовое число* – отношение интенсивности самого яркого для данной фазы рефлекса к интенсивности самого сильного отражения в дифракционном спектре корунда. Таким образом, в роли внутреннего стандарта выступает корунд – соединение, легко доступное в лабораторных условиях.

3. Разновидностью этого метода и метода коэффициентов является *метод добавления определяемой фазы*. Его отличие заключается в

том, что в качестве добавляемого стандарта используется одна из содержащихся в анализируемом образце фаз.

III.5. Рентгеноструктурный анализ. Метод Ритвельда

Первым и на сегодняшний день основным подходом к решению задачи уточнения кристаллической структуры при съемке рентгенограмм с поликристаллических образцов остается метод, предложенный в 1969 г. голландским исследователем Х.М. Ритвельдом. Метод основан на гипотезе об определенной структурной модели изучаемого соединения, которая позволяет рассчитать его теоретическую порошковую дифракционную картину. Все последующие этапы уточнения структуры преследуют цель добиться лучшего соответствия между теоретической (расчетной) и экспериментальной дифракционными картинами (рис. III.4). Иными словами, на основе процедуры уточнения методом наименьших квадратов идет поиск минимума функции

$$S = \sum w_i |y_{i\text{э}} - y_{i\text{т}}|,$$

где $y_{i\text{э}}$ и $y_{i\text{т}}$ – экспериментальное и вычисленное значения интенсивности в i -й точке дифрактограммы, а w_i – весовой множитель, обычно равный $1/\sigma_i^2$ (σ_i – стандартное отклонение при измерении интенсивности в i -й точке).

Одна из главных экспериментальных особенностей при получении экспериментальной дифрактограммы, которую предполагается использовать для уточнения структуры по методу Ритвельда, связана с увеличением времени экспозиции образца, в течение которого идет счет интенсивности дифрагированного луча. Если при рутинной съемке время той экспозиции составляет 2 вс, то в таких экспериментах оно возрастает до 15 с, повышая точность оценки интенсивности.

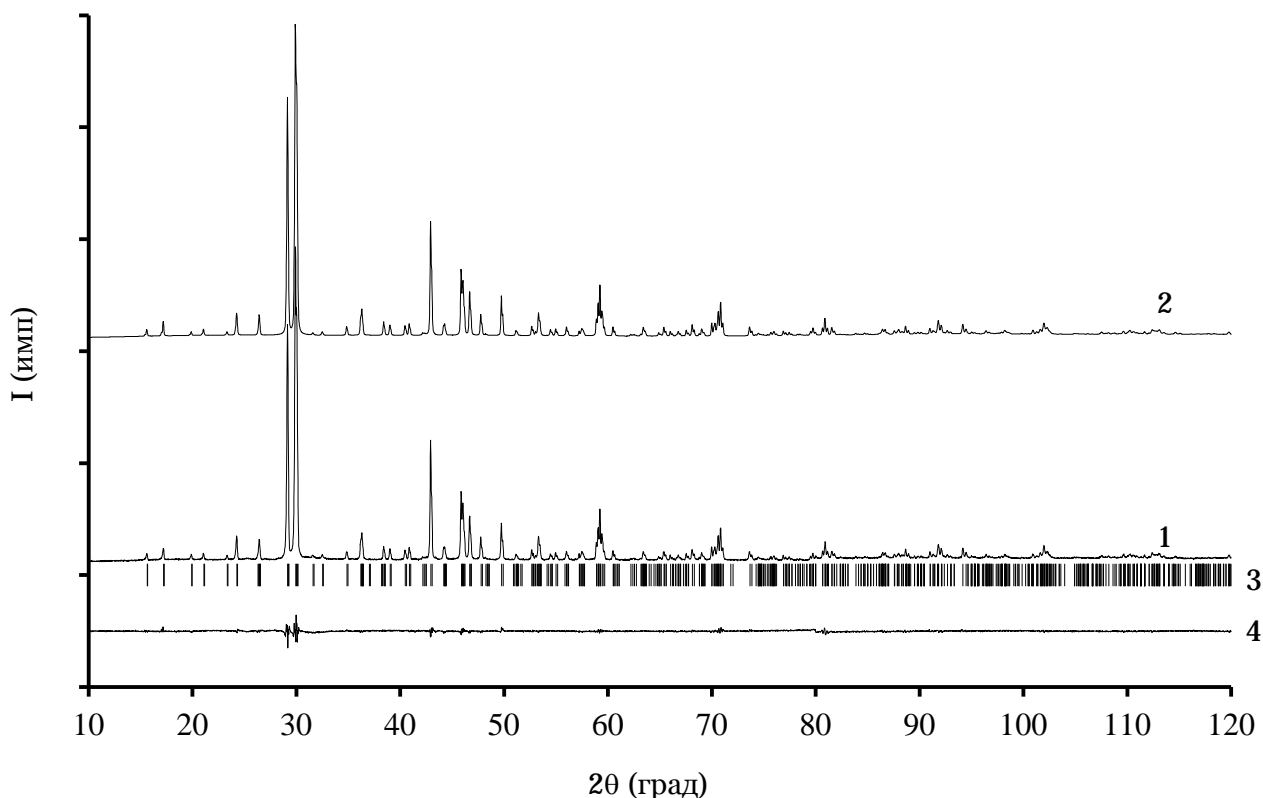


Рис. III.4. Фрагменты экспериментальной (1), расчетной (2), разностной (4) дифрактограмм для $\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{Br}$. ((3) - брэгговские рефлексy)

Другая особенность заключается в уменьшении шага сканирования, необходимом при увеличении числа данных, используемых для уточнения структуры. Обычно число точек, в которых измеряется интенсивность, составляет несколько тысяч.

Итак, в основе метода определения структур методом Ритвельда или полнопрофильного анализа лежит сопоставление расчетных и экспериментальных значений интенсивности дифракционных отражений, которые измеряются в определенных точках дифрактограммы, получаемой при шаговом сканировании образца. Следует иметь в виду, что при таком сравнении расчетная интенсивность складывается из интенсивности фона и интенсивности i -й точки дифрактограммы. Предположим, что уточняется структура какого-либо соединения из образца, содержащего две фазы. Тогда расчетное значение

интенсивности будет равно $Y_{iv} = Y_{фон} + \Sigma G_1 Y_1 + \Sigma G_2 Y_2$, где Y - интенсивность рефлекса, связанного с 1-й или 2-й фазами, а G - так называемая функция формы пика, которая позволяет добиться лучшего соответствия между расчетными и экспериментальными вариантами дифрактограммы. Во всех выражениях той функции фигурирует величина $FWHM$ (Full Width at the Half of the Maximum), т.е. полная ширина дифракционного максимума на половине его высоты, которая в свою очередь, зависит от угла θ

$$FWHM = H_k = (utg^2\theta + vtg\theta + w)^{1/2},$$

где u, v, w – уточняемые параметры (рис. III.5).

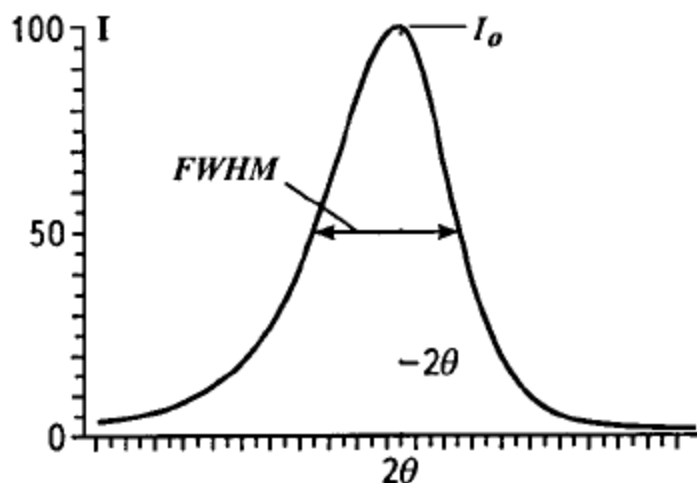


Рис. III.5. Оценка ширины дифракционного максимума на половине его высоты для асимметричного пика

Ширина дифракционных максимумов сильно зависит от условий эксперимента и возрастает с увеличением 2θ .

Правильный выбор функции формы пика – одна из наиболее важных задач уточнения структуры по методу Ритвельда. ведь форма регистрируемого рефлекса зависит от многих параметров – источника излучения, спектра первичного пучка, расходимости первичного пучка, регулируемой системой щелей, способа регистрации отражения и типа детектора.

Прежде чем привести некоторые выражения, предложенные для функции формы пика, необходимо отметить, что на первых этапах идет уточнение коэффициента приведения к абсолютной шкале, параметров b_n полинома 5-й степени, которым описывается фон ($y_{ib} = \sum b_n(2\theta_i)^n$), места 0 у счетчика, на основе которого находится расчетное значение угла $2\theta_k$ брэгговского рефлекса, а также параметров элементарной ячейки. Все эти величины объединяются под общим названием «профильные параметры»

В качестве аргумента в выражениях для расчета функции формы пика используется величина

$$X = \Delta\theta_{ik} / H_k,$$

где $\Delta\theta_{ik} = 2\theta_i - 2\theta_k$ – полня ширина диффракционного максимума k -го рефлекса на половине его высоты, $2\theta_i$ – экспериментальное значение брэгговского угла в i -ой точке рентгенограммы, а $2\theta_k$ – k -го рефлекса. Смысл этих подстрочных индексов сохраняется и в дальнейшем изложении. В настоящее время в рентгеновской кристаллографии при расчетах по методу Ритвельда в основном используются две формулы, характеризующие функцию формы пика – Псевдо-Войта и Пирсона. Функция псевдо-Войта представляет собой сочетание аналитических функций Гаусса и Лоренца, форма которого определяется «коэффициентом смещения» η .

$$C_0 \exp(-C_0 X) / \sqrt{\pi H_k} \text{ (формула Гаусса)}$$

$$C_1^{1/2} (1 + C_1 X^2)^{-1} / \pi H_k \text{ (формула Лоренца)}$$

$$\eta C_1^{1/2} (1 + C_1 X^2)^{-1} / \pi H_k + (1 - \eta) C_0 \exp(-C_0 X) / \sqrt{\pi H_k} \text{ (формула Псевдо-Войта)}$$

В приведенных выражениях константы $C_0 = 4 \ln 2$, $C_1 = 4$, а уточняемая величина измеряется в пределах $0 < \eta < 1$. Среди других выражений,

описывающих функцию формы пика, следует отметить формулу Пирсона VII, которая имеет более сложную математическую форму и в зависимости от значений аргумента соответствует формулам Лоренца, Гаусса, а также модифицированной формуле Лоренца. Аппроксимация формы рефлекса на основе формул Гаусса, Лоренца и Пирсона VII приведена на рис III.6.

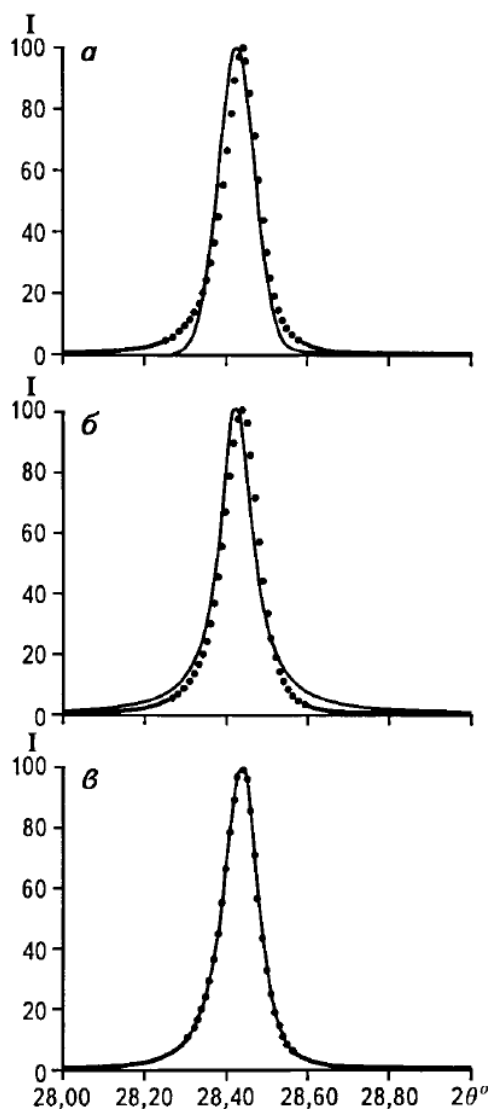


Рис. III.6. Аппроксимация рефлекса (111) кремния на основе формул Гаусса (а), Лоренца (б) и Пирсона VII (в)

Помимо рассмотренных выше параметров, в процессе уточнения рассчитываются величины, характеризующие асимметрию пика ($Y =$

$Y_{\text{выч}}A$, где A – уточняемый параметр асимметрии), общие тепловые поправки для каждой фазы. а также параметр, характеризующий преобладающую ориентацию кристаллов в образце (параметр текстурирования). Наконец, уточняются координаты базисных атомов, их заселенности, а также индивидуальные тепловые поправки, которые объединяются под название «структурные параметры». Все эти коррекции позволяют добиться лучшего соответствия между вычисленными ($Y_{\text{выч}}$) и экспериментальными интенсивностями.

Достоверность проведенного уточнения и правильность выбранной модели оцениваются следующими критериями:

- профильным $R_p = \Sigma | y_{iэ} - y_{iв} | / (\Sigma y_{iэ})$,
- весовым профильным $R_{wp} = [\Sigma w_i | y_{iэ} - y_{iв} |^2 / \Sigma w_i y_{iэ}^2]^{1/2}$,
- Брэгговским $R_B = \Sigma | I_{кэ} - I_{кв} | / (\Sigma I_{кэ})$, где $I_{кэ}$ и $I_{кв}$ обозначают экспериментальное и расчетные значения интегральной интенсивности Брэгговских отражений,
- ожидаемым $R_l = [(N-P) / (\Sigma w_i y_{iэ}^2)]^{1/2}$, где N и P - число экспериментально измеренных точек и число уточняемых параметров соответственно,
- $GOF = \Sigma w_i | y_{iэ} - y_{iв} |^2 / (N-P) = (R_{wp} / R_l)^2$, величина которого должна приближаться к 1.

Среди приведенных величин наибольшее значение имеют R_{wp} и GOF .

В настоящее время используется много компьютерных программ для уточнения структур по методу Ритвельда. первая из них была предложена Г.М. Ритвельдом в 1969 г. Начиная с 1981 г появилось несколько версий (DBW 2.9, DBW 3.2 и др.) Д.Б. Уайлса и Р.А. Янга, которые дали возможность уточнять структуру при наличии в образце двух фаз, а также использовать для аппроксимации дифракционных максимумов четыре различные функции. Р.Дж. Хилл и С. Дж. Ховард в

1987 г. расширили применение полнопрофильного анализа, создав программу *LHPM 1*, используя которую можно проводить структурное уточнение вплоть до 4х фаз. Наконец, заслуживает упоминания программа *GSAS*, позволяющая выявлять характер катионного упорядочения в образцах со сложным химическим составом.

Глава IV. Основы терморентгенографии

Терморентгенография – метод, позволяющий исследовать различные процессы в кристаллических веществах методом рентгенографии в широком интервале температур. Более точно: высокотемпературная рентгенография позволяет изучать корреляции «состав-строение-свойства» вещества в функции от температуры. Методом терморентгенографии можно изучать процессы:

1. синтез веществ
2. термораспад (в т.ч. дегидратация, потеря летучих компонентов и др)
3. полиморфизм, изоморфизм, морфотропия, термические деформации
4. аморфизация/кристаллизация

В работах С.К. Филатова (см. Список рекомендуемой литературы) приведены три основных принципа термических деформаций кристаллических структур, которые способствуют пониманию измеренных деформаций и предсказанию еще неизученных:

Принцип 1. Воздействие температуры одинаково во всех направлениях (скалярно), поэтому термические деформации кристаллов определяются их структурой и описываются симметрическим тензором второго ранга.

Принцип 2. Ангармоничность тепловых колебаний атомов вызывает увеличение межатомных расстояний – тепловое расширение.

Расширение тем больше, чем анигармоничнее колебания и чем больше их амплитуда т.е. чем менее прочными являются связи.

Принцип 3. Повышение температуры кристаллов, заключающееся в возрастании теплового движения атомов и молекул (колебания, вращения, перескоки), вызывает цепочку преобразований, результатом которых является повышение симметрии: повышение вибрационной симметрии атомов и молекул → деформация → перестройка структуры в направлении повышения ее симметрии → превращение в более симметричную высокотемпературную модификацию.

Со времен открытия Э. Митчерлихом сжатия при нагревании кристаллов кальцита CaCO_3 в плоскости (0001), отрицательное линейное тепловое расширение рассматривалось как явление редкое и аномальное. Однако с накоплением экспериментального материала представление об уникальности отрицательного линейного теплового расширения подтвердилось только для кубических кристаллов. Для кристаллов средних и ромбических сингоний оказалось, что отрицательное линейное тепловое расширение не является редкостью – несколько процентов таких соединений проявляют это свойство. Что касается моноклинных и триклинных кристаллов, то по крайней мере третья часть в них испытывает сжатие по отдельным направлениям при нагревании, т.е. отрицательное линейное тепловое расширение таких (косоугольных кристаллов) является не исключением, а скорее нормой.

Количественной характеристикой термических деформаций является коэффициент теплового расширения – относительное приращение величины параметра l при повышении температуры T на один градус:

$$\alpha_l (\text{K}^{-1}) = (1/l)(dl/dT)$$

Для обработки результатов терморентгенографии существует несколько подходов. Независимо от выбора программного обеспечения первым шагом является аналитическое индицирование рентгенограмм образца при различных температурах. Далее самым простым (однако и самым трудоемким) является способ расчет коэффициентов по указанному уравнению. Другой метод заключается в использовании программного комплекса DTC (Deformation Tensor Computing). Исходными данными для расчета коэффициентов с использованием этой программы являются сингония кристалла, температурный интервал, а также коэффициенты уравнений температурных зависимостей линейных и угловых параметров элементарной ячейки (рис. IV.1).

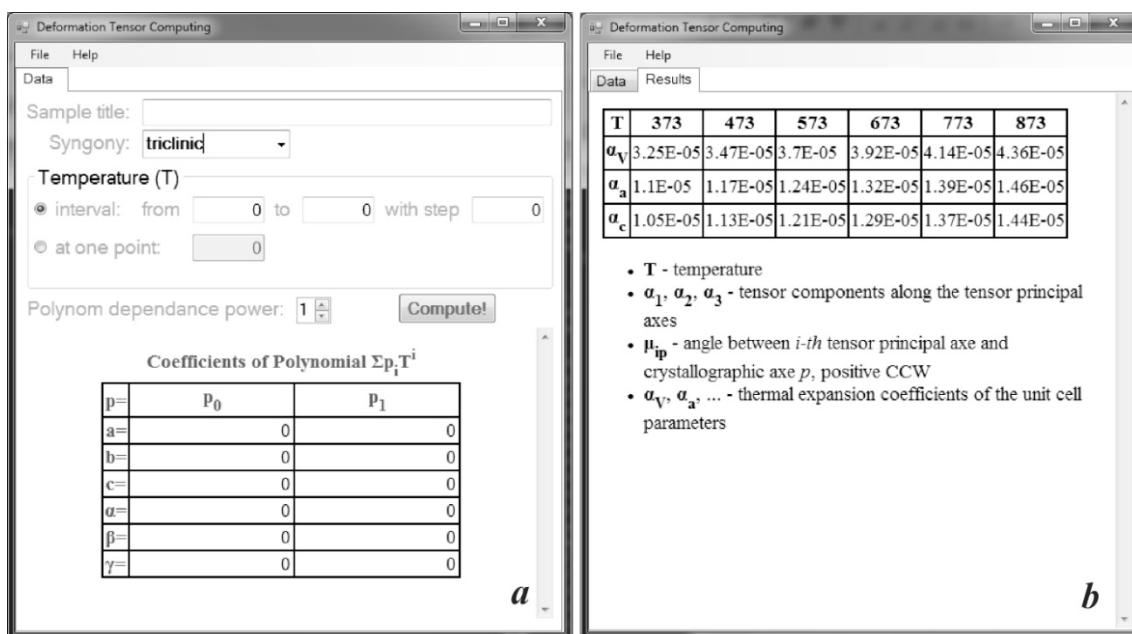


Рис. IV.1. Интерфейс программного комплекса DTC

Для более наглядного представления полученных данных (изотропность термических деформаций, скорость теплового расширения) их удобно приводить в виде двух- и трехмерных фигур теплового расширения. Величина коэффициента теплового расширения в данном направлении соответствует длине радиус-вектора,

проведенного из начала координат в этом направлении до границы фигуры расширения (рис. IV.2).

Двумерные фигуры теплового расширения представляют собой проекции трехмерных фигур на кристаллографическую плоскость, образуемую взаимно перпендикулярными кристаллографическими осями.

На самом деле фигуры теплового расширения представляют собой трехмерные поверхности, построенные в конкретном кристаллографическом пространстве. На рис. IV.3. представлены результаты построения таких фигур в программном комплексе DTP (Deformation Tensor Plot) (а) и с помощью программного обеспечения Maplesoft © (б).

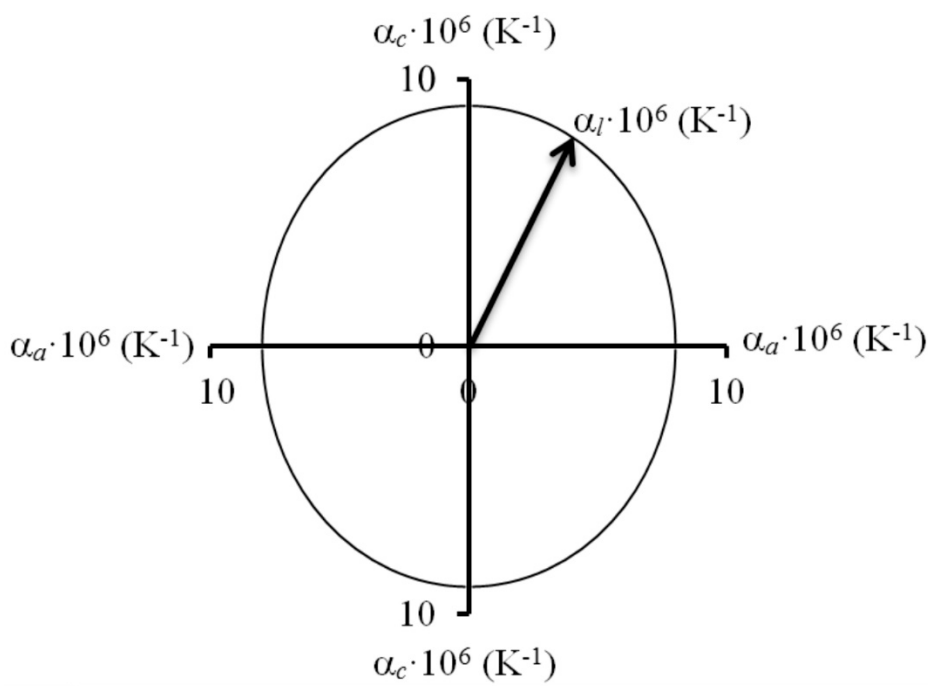


Рис. IV.2. Общий вид двумерной фигуры теплового расширения, построенной в программе КТР-В2

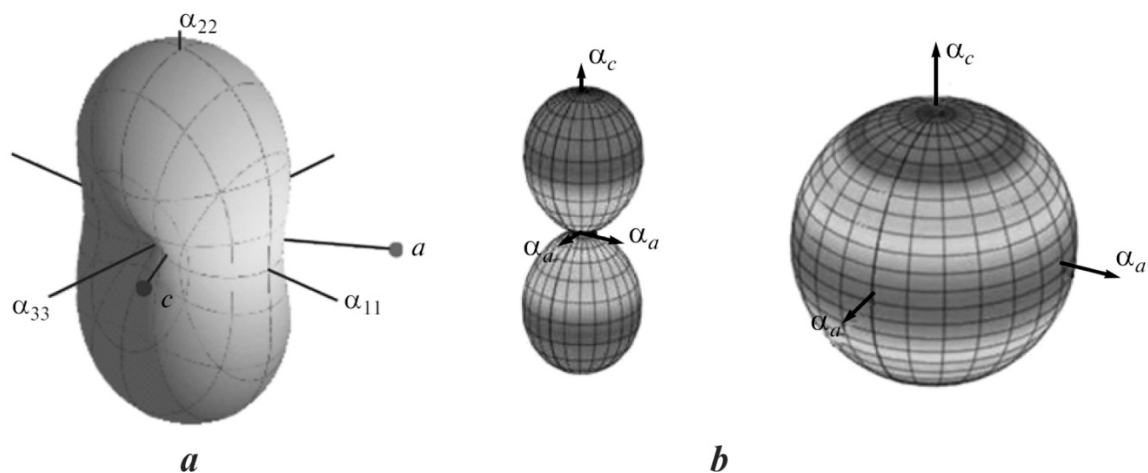


Рис. IV.3. Вид трехмерных фигур теплового расширения для $\text{Ba}(\text{Si}_2\text{O}_5)$ (a, DTP) и для $\text{RbNaCaTh}(\text{Si}_8\text{O}_{20})$ (b, Maplesoft©)

Современные температурные приставки позволяют проводить эксперимент в достаточно широком интервале температур: от 150 до 1200 К. Однако до сих пор не существует единого оборудования для проведения эксперимента при охлаждении и нагревании образца. Так, для рентгеновского дифрактометра LabX XRD 6100 (Shimadzu) (рис. IV.4.a) существует нагревающая приставка HA-1001 (Shimadzu) (рис. IV.4.b), обеспечивающая съемку рентгенограмм при температурах 298-1173 К. Особенностью данной приставки является использование кювет для образцов, изготовленных из термоустойчивого материала, например, алунда (рис. IV.5). Однако это приводит к появлению на дифрактограммах дополнительных максимумов отражения, соответствующих материалу кюветы, что необходимо учитывать при интерпретации экспериментальных данных (рис. IV.6). Съемка рентгенограмм образцов при охлаждении может проводиться на том же дифрактометре, но оснащенный другой – охлаждающей приставкой, например, ТТК 450 (Anton Paar) (рис. IV.4.c). Охлаждение образца в данном случае достигается контролируемым потоком жидкого азота.

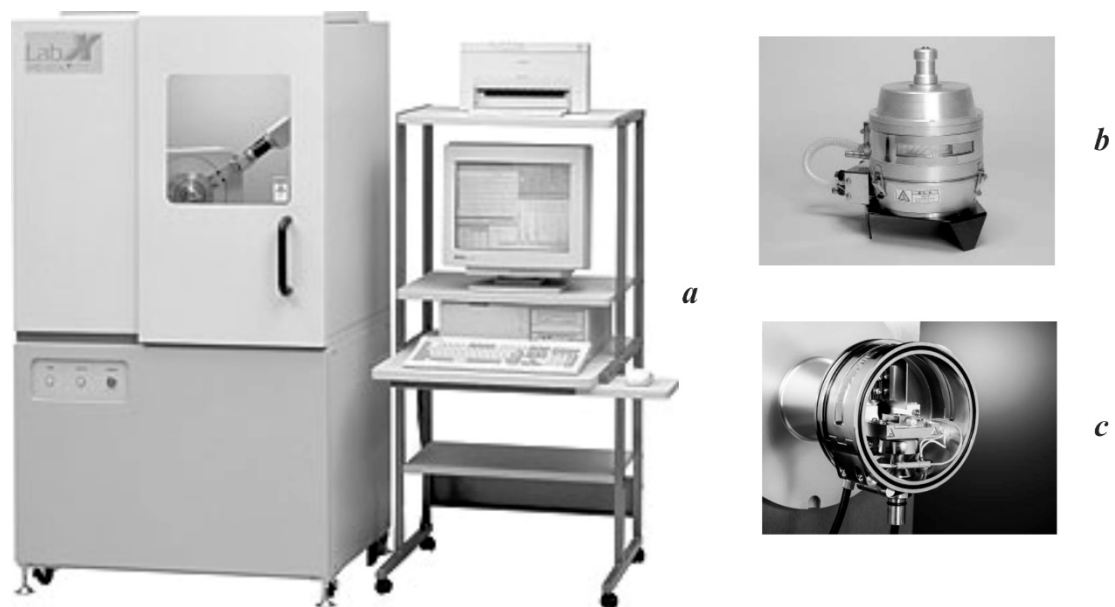


Рис. IV.4. Основное терморнеттенографическое оборудование

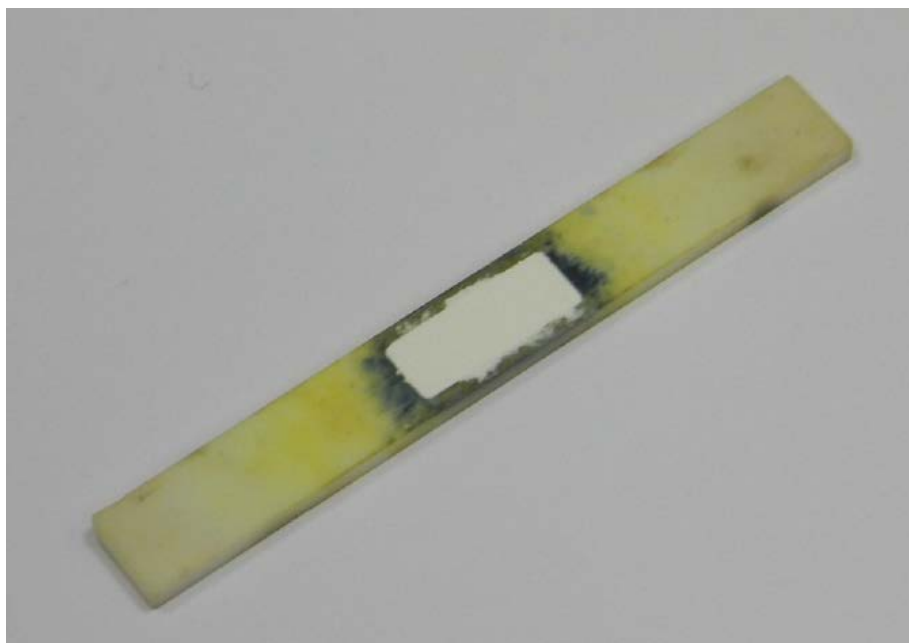


Рис. IV.5. Кювета для образца из алунда

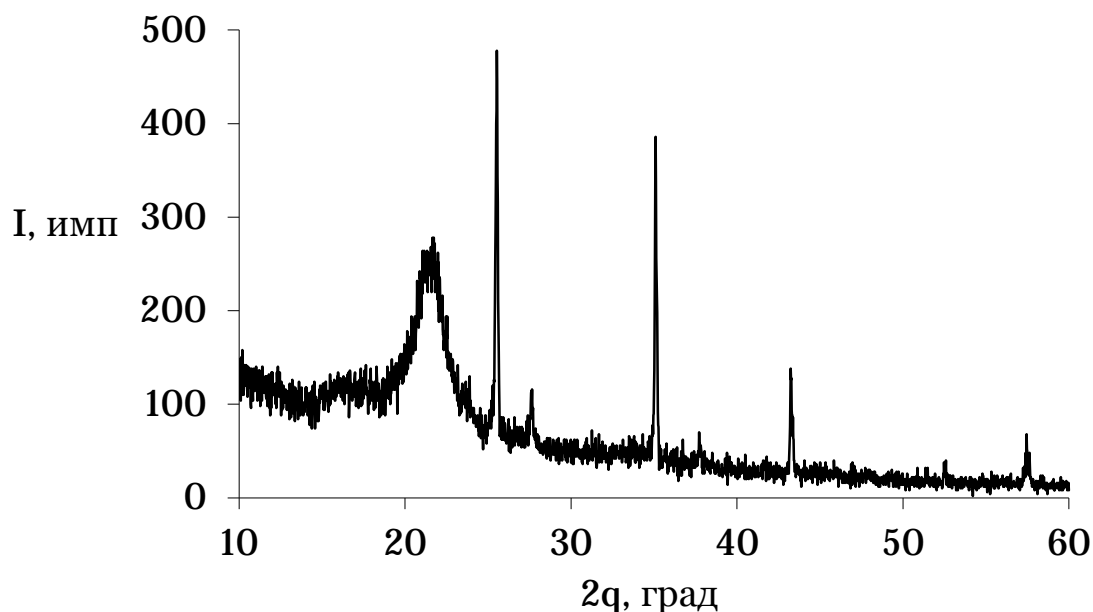


Рис. IV.6. Рентгенограмма алундовой кюветы

Глава V. Экспериментальная часть

V.1. Лабораторная работа №1

Рентгенофазовый анализ; расчёт параметров элементарной ячейки вещества по порошковым данным

Задание 1. Запись рентгенограммы с порошкообразного образца NaCl. Сравнение полученной рентгенограммы с образцами из баз данных PDF и FindIt.

Кристаллический образец хлорида натрия диспергируется в агатовой ступке в течение 5 минут до получения однородного мелкокристаллического порошка. Далее проводится съемка порошкообразного образца и обработка первичных экспериментальных данных согласно алгоритму, указанному в главе III.2.

Рассмотрим порядок работы с кристаллографической базой данных FindIt. При запуске программы возникает стартовое окно,

представляющее собой интерактивную Периодическую систему Д.И. Менделеева (рис. V.1).

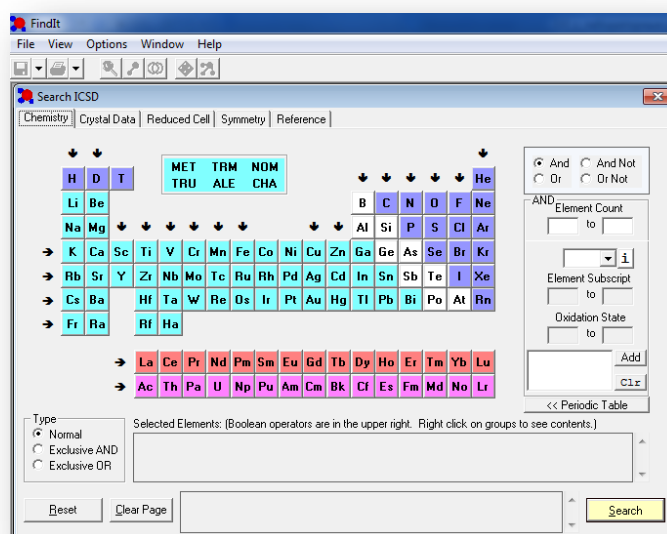


Рис. V.1. Первый этап работы с базой кристаллографических данных FindIt

Поиск необходимого соединения возможен несколькими способами. Если известна брутто-формула соединения, то в указанном окне выбирается по элементу его химический состав. При этом можно ограничить общее количество видов атомов в формульной единице, принудительно исключить нежелательные атомы из поиска и т.д. В случае, если известен номер карточки искомого соединения в базе данных, можно осуществить поиск, введя его в установленное поле.

FindIt - [ICSD 1]

File View Options Applications Window Help

Items: 1 - 18 Num Checked 0
Page #: 1 Change page
Total Hits: 18

Search Criteria: ((O AND F AND P AND Ca)) AND (EC[4])

CCode	Year	Space Group	Z	Sum Formula	Unit Cell	Reduced Cell
<input type="checkbox"/> 9444	1972	P63/M	2	Ca5 F1 O12 P3	9.363 9.363 6.878 90 90 120 522.18	6.878 9.363 9.363 119.999 90 90 52...
<input type="checkbox"/> 9445	1972	P63/M	2	Ca5 F1 O12 P3	9.367 9.367 6.884 90 90 120 523.09	6.884 9.367 9.367 120 90 90 523.085
<input type="checkbox"/> 24236	1932	P63/M	2	Ca5 F1 O12 P3	9.37 9.37 6.88 90 90 120 523.12	6.88 9.37 9.37 120 90 90 523.116

Space Group P 63/m
 SG Number 176
 Cryst Sys hexagonal
 Pearson hP41
 Wyckoff 4 h4 f a
 R Value 0.029
 Red Cell P 6.878 9.363 9.363 119.999 90 90 522.183
 Trans Red 0.000 0.000 1.000 / 1.000 0.000 0.000 / 0.000 1.000 0.000
 Comments Total SOF on at least one site differs from unity (SOF < 0.997 resp. SOF > 1.003)
 Compound with mineral name: Fluorapatite
 The structure has been assigned a PDF number: 15-876
 Difference between the formula calculated from the PDM record and the FORM record tolerable.
 Deviation of the charge sum from zero tolerable.
 A site occupation is implausible or meaningless but agrees with the paper.

Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	
Ca	1	+2	4 f	0.3533	0.6667	0.0012 (1)	0.990 (3)	0
Ca	2	+2	6 h	0.2415 (1)	0.0071 (1)	0.25	0.986 (2)	0
P	1	+5	6 h	0.3582 (1)	0.3689 (1)	0.25	1.008 (2)	0
O	1	-2	6 h	0.3268 (1)	0.4850 (1)	0.25	0.988 (4)	0
O	2	-2	6 h	0.5881 (1)	0.4668 (1)	0.25	0.988 (4)	0
O	3	-2	12 i	0.3415 (1)	0.2569 (1)	0.0704 (1)	0.989 (3)	0
F	1	-1	2 a	0	0	0.25	0.906 (6)	0

lbl	Type	Beta11	Beta22	Beta33	Beta12	Beta13	Beta23
Ca1	Ca2+	0.0028 (1)	0.0028 (1)	0.0015 (1)	0.0014	0	0
Ca2	Ca2+	0.0020 (1)	0.0021 (1)	0.0020 (1)	0.0009 (1)	0	0
P1	P5+	0.0020 (1)	0.0019 (1)	0.0019 (1)	0.0011 (1)	0	0
O1	O2-	0.0040 (1)	0.0028 (1)	0.0041 (1)	0.0026 (1)	0	0
O2	O2-	0.0019 (1)	0.0025 (1)	0.0079 (2)	0.0008 (1)	0	0
O3	O2-	0.0073 (1)	0.0035 (1)	0.0030 (1)	0.0036 (1)	0.0024 (1)	0.0015 (1)
F1	F1-	0.0026 (1)	0.0026 (1)	0.0124 (4)	0.0015	0	0

*end for ICSD #9444

Рис. V.2. Поиск файла соединения $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$

Когда необходимая карточка записи обнаружена, при выделении курсором в нижней части экрана появляется ее содержание: ссылка на публикацию, координаты атомов и др (рис. V.2). Для того, чтобы перейти к рентгенограмме рассматриваемого вещества, необходимо выделить соответствующую карточку галочкой и нажать клавиши «Run Visualizer Program» и «New Powder» в новом окне. В появившемся окне с помощью операторов «ху» и «Show/Hide Crosshair» можно определить углы 2θ всех рефлексов на рентгенограмме (рис. V.3).

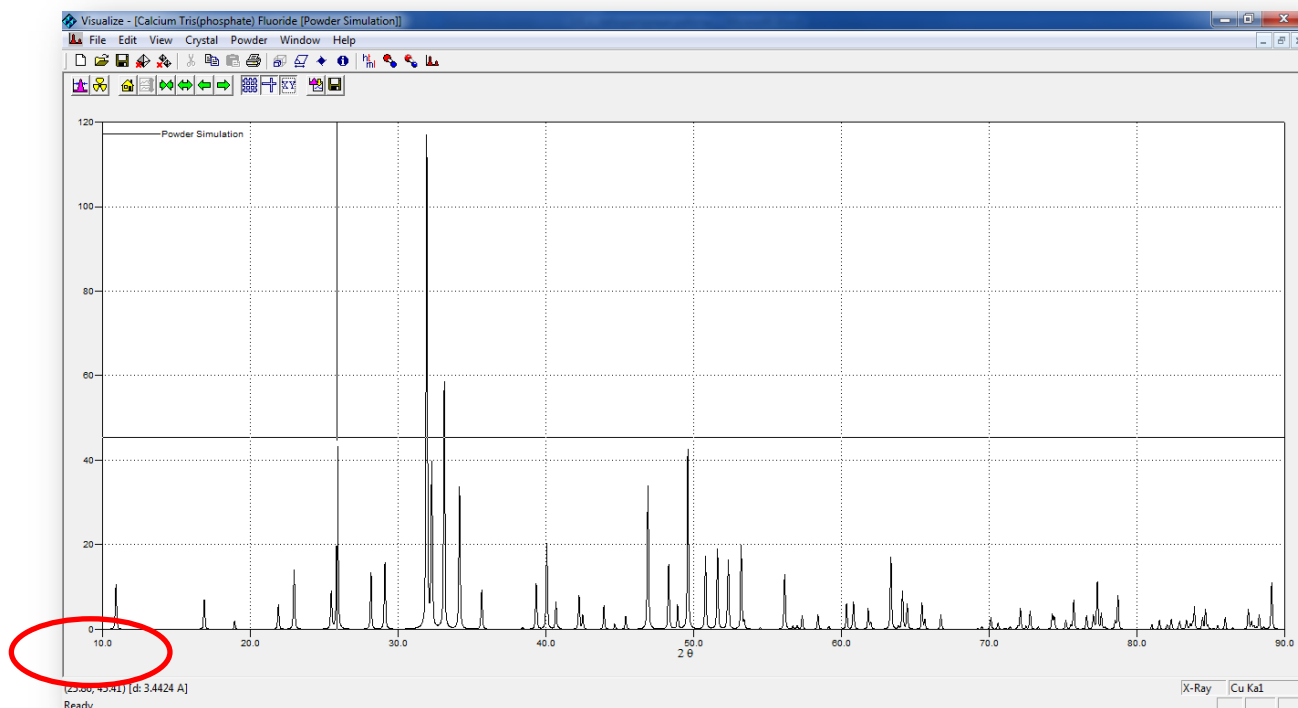


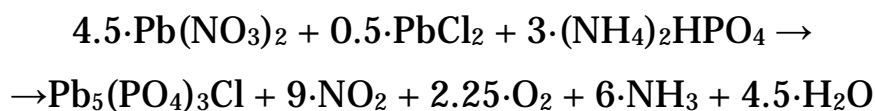
Рис. V.3. Работа с рентгенограммой соединения в системе FindIt.

Красным овалом выделены угол 2θ и соответствующее межплоскостное расстояние для указанного отражения.

Сравните экспериментальные данные и данные FindIt. Почему отличаются значения углов 2θ и интенсивности пиков на экспериментальной рентгенограмме и в базе данных?

Задание 2. Синтез минералоподобного неорганического соединения и его идентификация по порошковой рентгенограмме.

Пироморфит $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ является одним из наиболее распространенных минералов со структурой апатита. Синтез пироморфита (хлорид трис(фосфата) свинца (II)) в лабораторных условиях можно осуществить согласно следующей реакции:



Проведите съемку порошковых рентгенограмм стехиометричной смеси исходных реактивов при комнатной температуре, а также после нагревания в муфельной печи до 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700°C (длительность каждого этапа нагревания – 3 часа). При какой температуре можно считать синтез целевого соединения завершенным? Какие соединения являются промежуточными в процессе синтеза? Есть ли примеси в конечном продукте? Если да, то какие?

Задание 3. Расчет параметров элементарной ячейки неорганических соединений, имеющих различную симметрию элементарной ячейки.

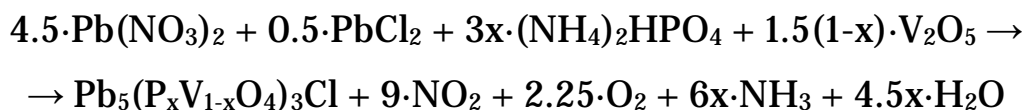
Запишите порошковые рентгенограммы соединений следующих соединений различных структурных типов: $Pb_5(VO_4)_3Cl$, $Na(UO_2BO_3)$, $BaNiUO_6$, $LiAlTiO_4$. Рассчитайте параметры элементарных ячеек указанных соединений методом аналитического индицирования.

V.2. Лабораторная работа №2

Изучение изоморфизма методом порошковой рентгенографии

Минералы в природе редко встречаются в чистом виде – чаще всего они представляют собой твердые растворы (изоморфные смеси). В связи с этим исследование изоморфизма на примере минералоподобных систем является наиболее эффективным.

Получите твердые растворы в системе $Pb_5(PO_4)_3Cl$ - $Pb_5(VO_4)_3Cl$ согласно представленной ниже схеме:



Синтез проводится при температуре 600°C, $x = 0; 1/8; 1/4; 3/8; 1/2; 5/8; 3/4; 7/8; 1$. Методом аналитического индицирования

порошковых рентгенограмм определите параметры элементарных ячеек полученных соединений.

Для оценки относительной прочности химических связей в индивидуальных соединениях и твердых растворах используются эмпирические правила Вегарда и Ретгерса, которые говорят о линейной зависимости линейных параметров или объема элементарной ячейки твердого раствора соответственно от его состава.

Постройте зависимости правил Вегарда и Ретгерса для изучаемой системы. Соблюдаются ли данные эмпирические правила? Если нет, какие выводы можно сделать по отклонению экспериментально полученных зависимостей от правил Вегарда и Ретгерса?

V.3. Лабораторная работа №3

Рентгеноструктурный анализ; метод Ритвельда

Проведение съемки рентгенограммы с кристаллического порошка для последующего уточнения кристаллической структуры соединения проводится несколько иначе, чем в случае рентгенофазового анализа. Для этого увеличивается время сканирования в каждой точке рентгенограммы таким образом, чтобы максимальная интенсивность рентгенограммы составляла ~100000 импульсов и больше.

Для уточнения кристаллической структуры соединения по данным порошковой рентгенографии можно использовать программный комплекс **Topas**.

1. Программа **Topas** работает с файлами с расширением **.raw**. Однако указанные файлы, формируемые при работе на дифрактометрах различных производителей, формируют отличающиеся **raw**-файлы. В случае дифрактометра **Shimadzu** необходима предварительная

конвертация файла с помощью программы PowDLL Converter к типу Bruker/Siemens.

2. С помощью команды File/Import Data Files в программу вносятся данные преобразованного raw-файла.

3. Затем нажатием правой кнопки мыши на названии загруженного raw-файла вызывается меню, где с помощью строки Load CIF(s) загружается подготовленный cif-файл модельной структуры – уточненной ранее или взятой из баз данных структуры исследуемого или аналогичного ему соединения.

4. Далее фиксируются (Fixed) все уточняемые параметры: параметры фона и пика (коэффициенты уравнения Чебышева zero error, sample displ, LP factor, Scale, коэффициенты U,V,W описания профиля пика с помощью функции псевдо-Войта), а также параметры элементарной ячейки, координаты атомов (при этом можно указать особенные позиции, такие как $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$ и др.), заселенность позиций, тепловые параметры атомов.

5. Клавиша F6 запускает процесс уточнения структуры.

6. На следующих этапах параметры уточняются последовательно (в порядке, указанном в п.4). При уточнении координат атомов и заселенности кристаллографических позиций следует начинать от более «тяжелых» атомов к более легким и учитывать, что разные атомы могут занимать одну кристаллографическую позицию.

7. Итогом процесса уточнения структуры является набор координат атомов, межатомные расстояния, а также набор рентгенограмм (рис. V.4).

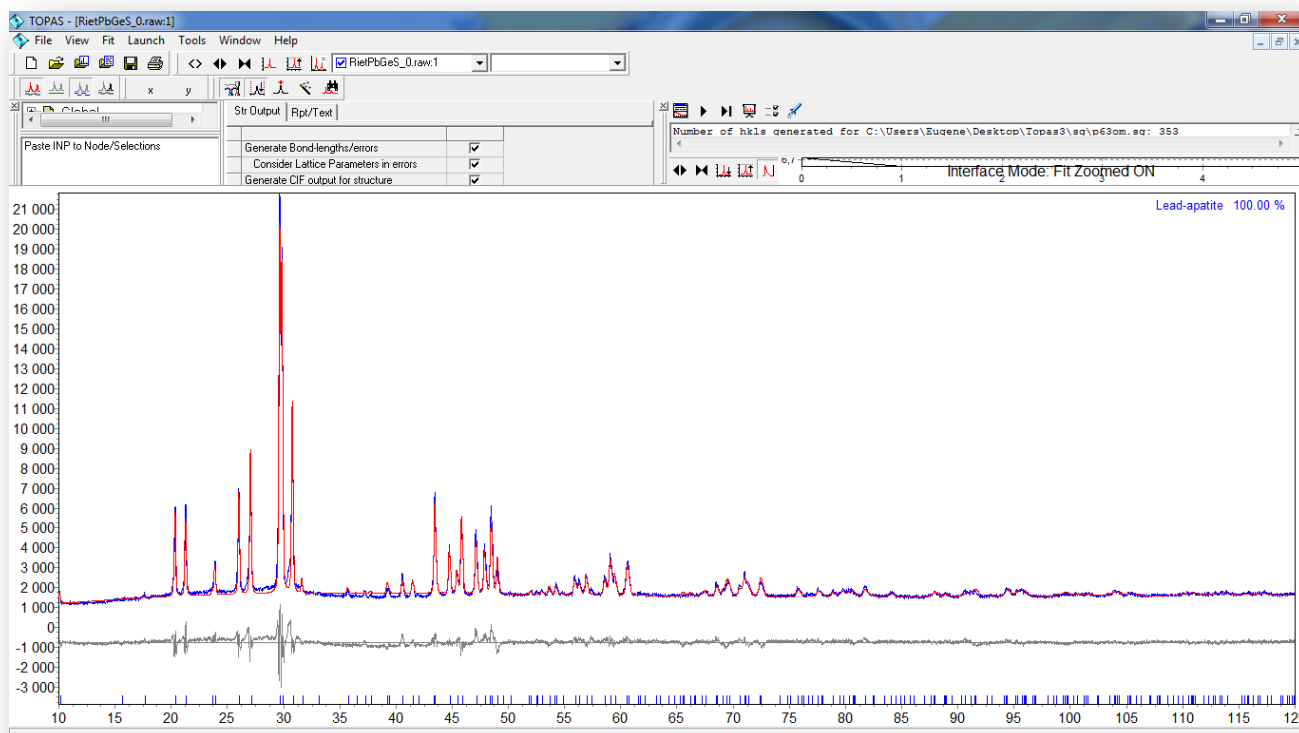


Рис. V.4. Экспериментальная (синий), расчетная (красный), разностная (серый) рентгенограммы для $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)_2(\text{SO}_4)$.

V.4. Лабораторная работа №4

Построение кристаллической структуры химического соединения

Исходными данными для построения структуры химического соединения в программе ATOMS 5.1 являются сингония, параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Все указанные значения могут быть получены из баз структурных данных (FindIt) или самостоятельно исследователем в ходе уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда или с использованием монокристаллического образца.

Алгоритм работы с программным обеспечением ATOMS 5.1:

1. Создание нового файла: ввести название создаваемого файла в поле «Title», выбрать сингонию («Structure axes»), указать размеры линейных и угловых параметров ячейки.
 2. Симметрия: выбрать пространственную группу из таблицы («Space group from table»). Поиск можно осуществить как «вручную», так и используя номер группы или ее международное обозначение.
 3. На вкладке «Boundary – Unit Cell» задаются границы отображаемого размера структуры.
 4. Координаты атомов: задаются на вкладке «Input atoms», при этом задаются как координаты атомов (x, y, z), так и их название («Label»), номер группы для кристаллографически разных атомов («Type»). Также можно задать размер и цвет атома при отображении его в виде сферы.
 5. Координационные полиэдры: задаются на вкладке «Polyhedra». Исходной информацией служат номера групп атомов (см. предыдущий пункт): центрального атома полиэдра и лигандов. Также указывается ожидаемое координационное число и максимальная длина связи «центральный атом-лиганд».
 6. На последующих вкладках задаются параметры отображения фрагмента структуры: цвет границ фрагмента, тень для атомов и полиэдров, расположение кристаллографических осей и др.).
- В результате получается фрагмент исследуемой структуры (рис. V.5).

Постройте с помощью рассмотренного программного обеспечения фрагменты структур соединений из задания 3 лабораторной работы №2. Можно ли указать какие-либо особенности этих структур (слоистый характер, изолированные блоки и др.)?

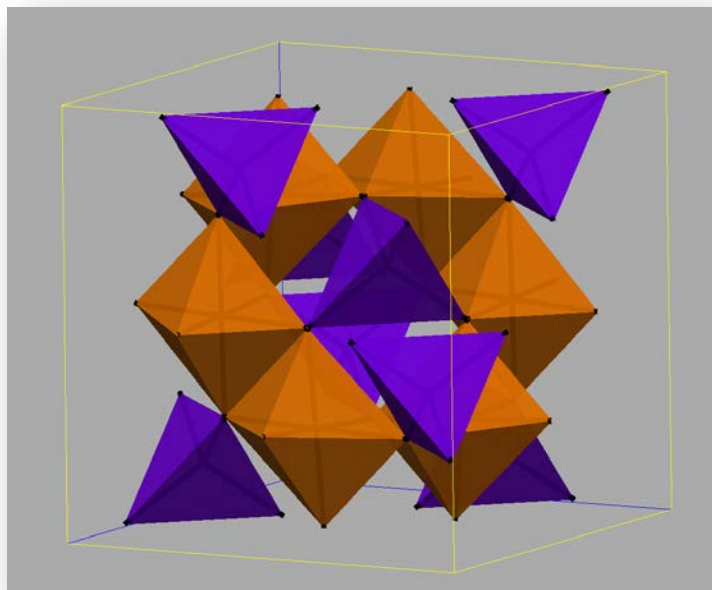


Рис. V.5. Фрагмент структуры $MgAl_2O_4$ (структурный тип шпинели), построенный в программе ATOMS 5.1.

V.5. Лабораторная работа №5

Терморентгенография

Порядок работы при проведении терморентгенографических исследований, а также основные принципы работы с программами DTS и КТР-В2 приведен в учебно-методической разработке Буланов Е.Н. Получение и исследование наноструктурированных биосовместимых материалов на основе гидроксиапатита. Н.Новгород: ННГУ – 103 с.

Проведите терморентгенографические исследования соединения $Pb_5(VO_4)_3Cl$ в температурном интервале $-120-900^\circ C$. Наблюдаются ли какие-либо изменения дифракционной картины с увеличением температуры. Рассчитайте линейные и объемные коэффициенты теплового расширения во всем интервале температур. Соотнесите полученные данные (величины коэффициентов, анизотропия теплового расширения и др.) с построенной в программе ATOMS 5.1 структурой вещества.

Глава VI. Расчетные задачи.

1. Кристалл $[\text{Cu}_2(\text{tren})_2(\text{CN})_2](\text{BPh}_4)_2$ характеризуется нейтральной плавучестью в смеси толуола с п-бромтолуолом; 5 мл этой смеси весят 6,35 г. Рентгенограмма говорит о том, что элементарная ячейка должна быть моноклинной с $\mathbf{a}=13,792\text{Å}$, $\mathbf{b}=10,338\text{Å}$, $\mathbf{c}=20,316\text{Å}$, $\gamma=94,27^\circ$. Сколько молекул этого соединения содержится в элементарной ячейке?
2. Рассчитайте разницу в углах 2θ для α_1 и α_2 отражений от одной системы плоскостей, полученных на Cu-излучении ($\lambda_{\alpha_1}=1,54051\text{Å}$, $\lambda_{\alpha_2}=1,54433\text{Å}$), если для α_1 -рефлекса $2\theta=90^\circ$
3. Рентгенограмма бронзы состава $\text{Na}_{0.8}\text{WO}_3$ (кубическая сингония), полученная на CuK_α -излучении ($\lambda = 1,5418 \text{Å}$), содержит рефлексы на следующих углах 2θ : 23,20; 31,01; 40,76; 47,42; 53,42; 59,00°. Проиндицируйте эти рефлексы и рассчитайте параметр (\mathbf{a}) и объем (\mathbf{V}) элементарной ячейки.
4. Рентгенограмма Mn_3Si (кубическая сингония), полученная на CuK_α -излучении ($\lambda = 1,5418 \text{Å}$), содержит рефлексы на следующих углах 2θ : 26,98; 31,25; 44,78; 53,06; 65,18; 82,56°. Проиндицируйте эти рефлексы и рассчитайте параметр (\mathbf{a}) и объем (\mathbf{V}) элементарной ячейки.
5. Параметр кубической ячейки $\text{PuS} = 5,537 \text{Å}$ 2θ с использованием CuK_α -излучении ($\lambda = 1,5418 \text{Å}$) могут быть зарегистрированы рефлексы 111; 200; 220; 311; 222; 400; 331?
6. Параметры тетрагональной элементарной ячейки мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)$: $\mathbf{a}=5,662 \text{Å}$; $\mathbf{c}=4,716 \text{Å}$. На каком угле 2θ будет рефлекс 201 при съемке на CuK_α -излучении ($\lambda = 1,5418 \text{Å}$)?
7. Галогенид аммония NH_4X при 298 К характеризуется структурой типа CsCl с параметрами ячейки $\mathbf{a}=4,059\text{Å}$. При 411 К наблюдается фазовый переход в структурный тип NaCl с параметром ячейки $\mathbf{a}=6,867 \text{Å}$.

Определите это вещество, если плотность низкотемпературной модификации равна 2,431 г/см³.

Список рекомендуемой литературы

1. ICSD Database. FindIt. Version 1.3.3. 2004-1.
2. JCPDS-ICDD Database. PCPDFWIN. Version 2.02. 1999.
3. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. / СПб.: «Наука». – 2008. – 760 с.
4. Буланов Е.Н. Получение и исследование наноструктурированных биосовместимых материалов на основе гидроксипатита. // Электронное учебно-методическое пособие. Н.Новгород: ННГУ, 2012. – 103 с.
5. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. / М.: Высш. шк., 1987. – 367 с.
6. Драго Р.
7. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. / М.: Изд-во МГУ. – 1976. – 184 с.
8. Пахомов Л.Г., Кирьянов К.В., Князев А.В. Физические методы в химических исследованиях: Учебное пособие. / Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета, 2007. – 286 с.
9. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. / М.: Изд. МГУ. – 1987. – 275 с.
10. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и результаты исследований. / Л.: Недра. – 1990. – 288 с.
11. Шаскольская, М.П. Кристаллография: Учеб. пособие для вузов. / М.: Высш. шк. – 1984. – 376 с.

Рентгенография. Физические основы метода и практическое приложение.

Евгений Николаевич Буланов

Электронное учебно-методическое пособие

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего профессионального образования

«Нижегородский государственный

университет им. Н.И. Лобачевского».

603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23