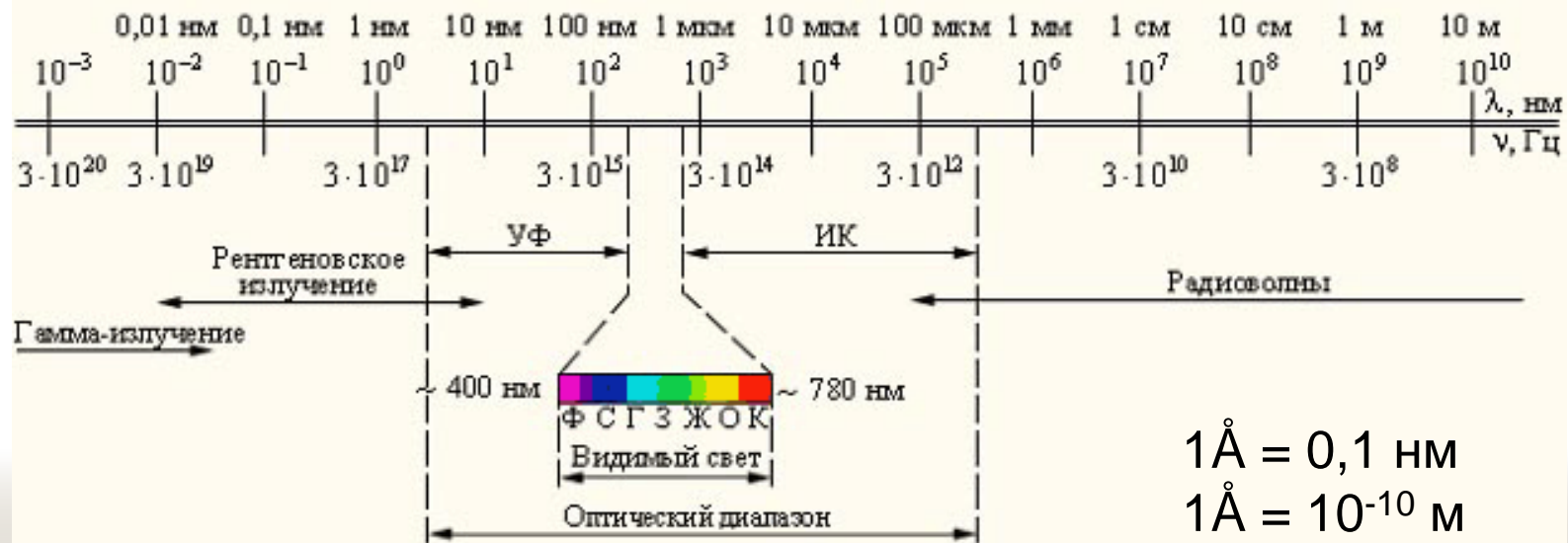


# Методика эколого- геологических исследований Авдонцева Е.Ю.

## Рентгенофазовый анализ Часть 1

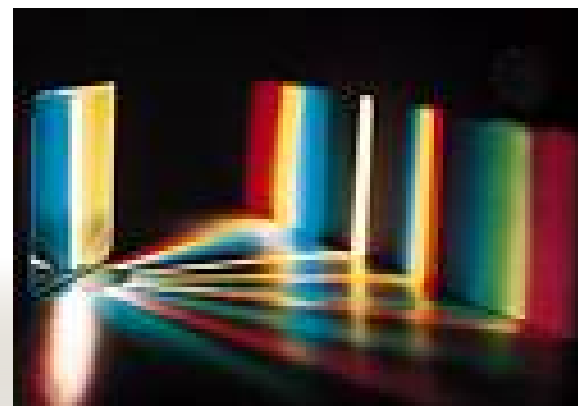
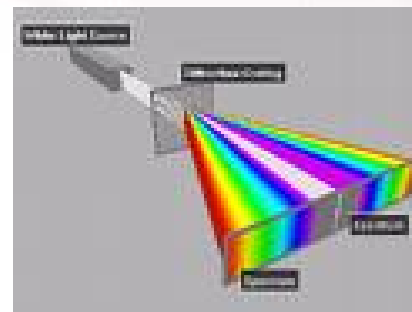
Кафедра кристаллографии СПбГУ

Рентгеновское излучение – электромагнитное излучение широкого диапазона длин волн.





Длина волны  $1\text{\AA}$  рентгеновских лучей соизмерима с межатомным расстоянием в кристаллических веществах, и лучи могут дифрагировать на совокупности атомов как на дифракционной решетке.





## Х-лучи (Xray)



Вильгельм Конрад Рентген

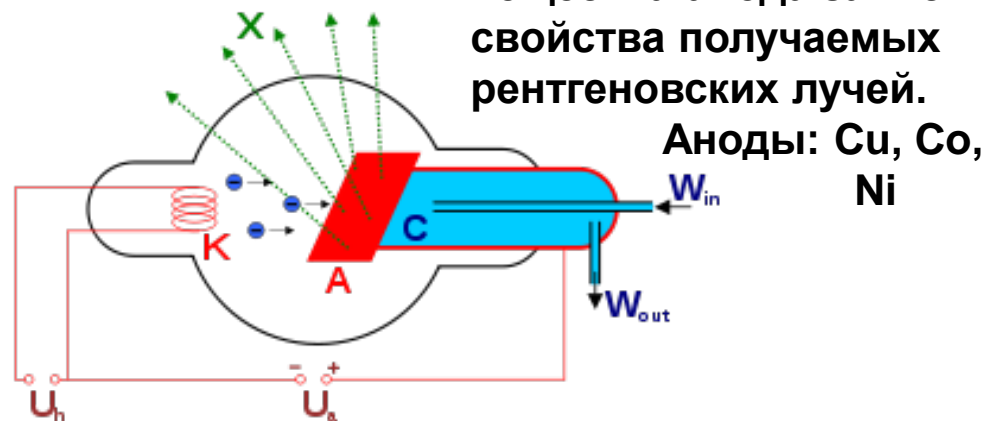


1901- Нобелевская премия по физике за открытие рентгеновских лучей

## Рентгеновская трубка



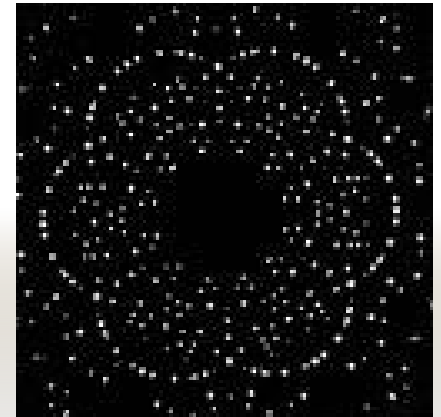
Трубка должна охлаждаться (водой), т.к. большая часть энергии разогнанных электронов переходит в тепловую энергию



- Получить пучок электронов. Источник электронов – катод (W нить), через которую пропускается ток
- Разогнать электроны - приложить высокое напряжение между катодом и анодом
- Затормозить электроны. Электроны тормозятся, ударяясь об анод

## Основные свойства X-ray

- не видимы глазом, но вызывают свечение некоторых веществ, действуют на эмульсию фотопленки, вызывают ионизацию газов
- обладают высокой проникающей способностью, частично поглощаются веществом – чем тяжелее атомы в веществе, тем больше поглощение. И чем меньше атомный номер вещества анода, тем больше поглощение рентгеновских лучей
- оказывают воздействия на живые организмы
- распространяются прямолинейно, не отклоняются в электрическом и магнитном полях. При прохождении через вещество частично рассеиваются, незначительно преломляются,
- могут испытывать полное внутренне отражение (угол между поверхностью и лучом меньше  $\frac{1}{2}$  градуса).  
Обнаружены диффракционные эффекты, сопровождающие прохождение лучей через узкие щели и диффракционные решетки.





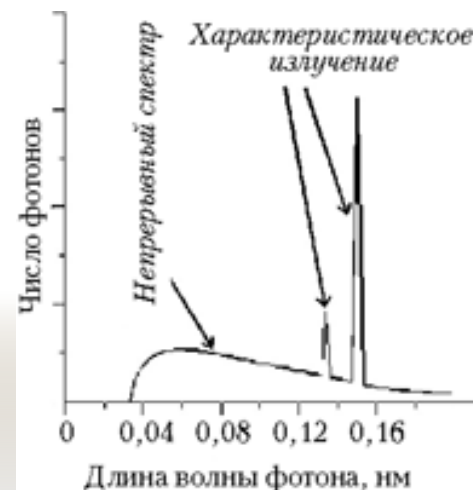


Макс фон Лауэ,  
доказал природу X-лучей

1914 Нобелевская премия по физике  
за открытие дифракции  
рентгеновских лучей на кристаллах

## Рентгеновский спектр:

- сплошной – тормозное или белое излучение. Существует уже при низком напряжении между катодом и анодом. Зависит от режима работы трубки (напряжение и сила тока)
- линейчатый (характеристический) – появляется только при некотором «критическом» напряжении



# Сплошной спектр рентгеновского излучения

Электроны разгоняют между катодом и анодом. К концу пробега электрон приобретает кинетическую энергию  $eV$ . Ударяясь об анод он испускает квант рентгеновского излучения  $h\nu$ . Если вся энергия идет на образование кванта, то  $h\nu = eV$ .

Рентгеновское излучение имеет максимальную частоту и минимальную длину волны

$$\lambda_{\min} = hc/eV$$

$$\lambda_{\min} = 12,35/V, \text{ \AA}$$

$$c = \nu\lambda$$

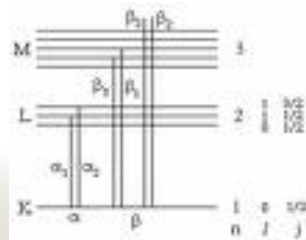
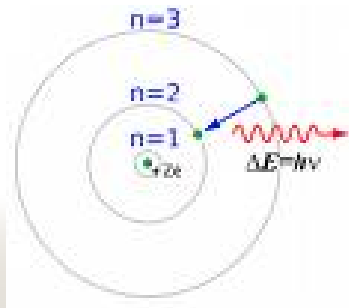
Множество электронов теряет различную часть своей энергии (от 0 до  $eV$ ) при столкновении с атомами анода. Получается непрерывный по длине волны спектр рентгеновского излучения.

Интенсивность сплошного спектра рентгеновского излучения тем больше, чем выше напряжение, сила тока и чем больше атомный  $Z$  вещества анода.



## Характеристический спектр рентгеновского излучения

При некотором высоком напряжении электроны в трубке приобретают энергию достаточную для выбивания электронов с внутренних орбит атомов анода. На вакансии переходят электроны с удаленных от ядра более высоких энергетических уровней, испуская при этом избыток энергии в виде квантов рентгеновского излучения. Энергия кванта равна энергии электрона до перехода и после. Так как в атоме такие разности дискретны, характеристическое излучение представлено дискретными по длине волны линиями.

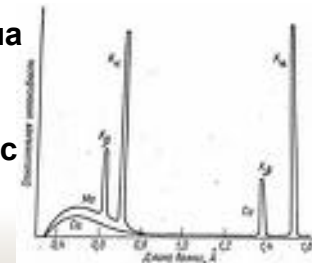


К-серия – переход на ближайшую к ядру К-оболочку.

К-а серия- переход с L-оболочки. Две линии:

$K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$ .

$K\beta$  серия –переход с М-оболочки



## Характеристический спектр рентгеновского излучения

Для каждого анода  $\lambda_{K\alpha} > \lambda_{K\beta}$ ,

так как  $E_L - E_K < E_M - E_K$

$E_L - E_K = hc / \lambda_{K\alpha}$ ,  $E_M - E_K = hc / \lambda_{K\beta}$

$I_{K\alpha} > I_{K\beta}$ , так как вероятность перехода электрона на К-оболочку с L-оболочки больше, чем с M-оболочки за счет экранирования в последнем случае.

В атоме наиболее прочно связаны К-электроны.

Поэтому если есть К-серия, то есть и все другие возможные серии.

В методах рентгеновского исследования кристаллов используется картина  $K\alpha$ -излучения.

## Выбор анода, поглощение X-лучей

**сильное поглощение рентгеновских лучей при прохождении через вещество уменьшает интенсивность + возникает вторичное рентгеновское излучение, которое затрудняет оценку интенсивностей дифракций.**

**а) Если кристалл содержит атомы того же элемента, что и вещество анода, то поглощение невелико**

**б) Если атомный № вещества, входящего в кристалл, на единицу меньше, чем атомный № анода, то сильно поглощается только  $K\beta$ -линия**

**с) Если разница в атомных номерах 2-3 единицы поглощение сильное**

**В методах рентгеновского исследования кристаллов используется картина  $K\alpha$ -излучения. Для устранения  $K\beta$ -линий используют  $b$ -фильтры и монохроматоры.**



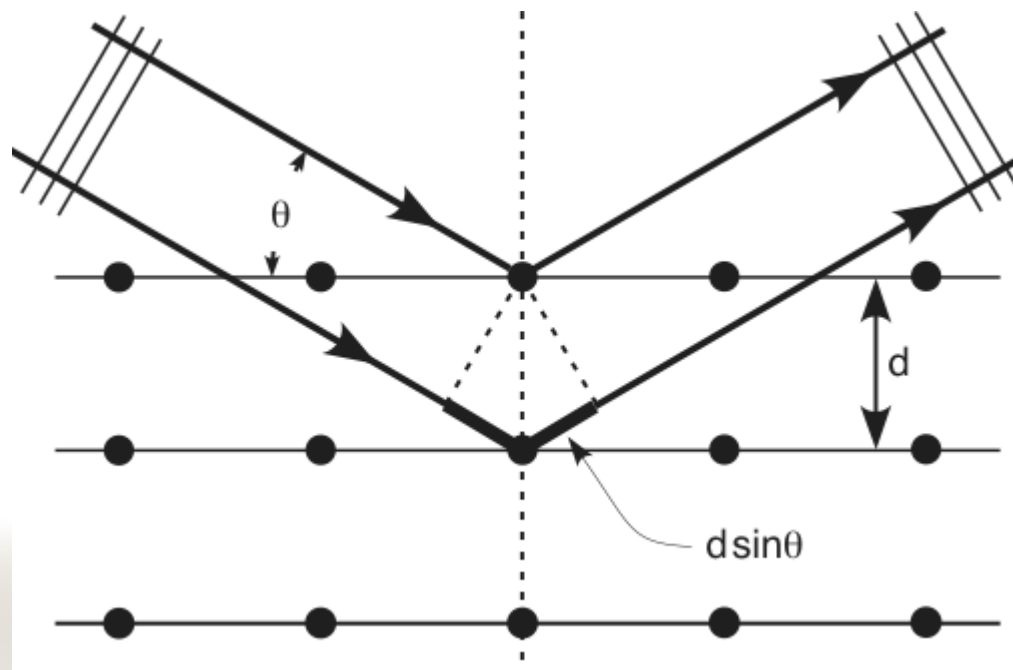
## Условия дифракции, уравнение Брэгга-Вульфа

Кристалл – совокупность атомных плоскостей (hkl), на которых дифрагируют рентгеновские лучи

$\theta$  – угол падения-отражения

(hkl) – символ отражающей серии плоскостей

$d$  (hkl) – межплоскостное расстояние



## Условия дифракции, уравнение Брэгга-Вульфа

Волны, отраженные соседними плоскостями интерферируют.  
Разность хода лучей 1 и 2

$$\Delta = 2d_{(hkl)} \sin\theta$$

Для того чтобы все лучи находились в одной фазе, т.е. усиливали друг друга, в разности хода должно укладываться целое число длин волн, то есть

$$2d_{(hkl)} \sin\theta = n\lambda, \text{ где } n=1,2,3,4\dots$$

## Условия дифракции, уравнение Брэгга-Вульфа

Уравнение Брэгга-Вульфа (условие дифракции)  $n\lambda = 2d \sin \theta$

связывает:

$\theta$  - угол отражения (измеряется экспериментально)

$d$  - межплоскостное расстояние (основной источник информации о веществе)

$\lambda$  – длина волны (известно, зависит от анода)

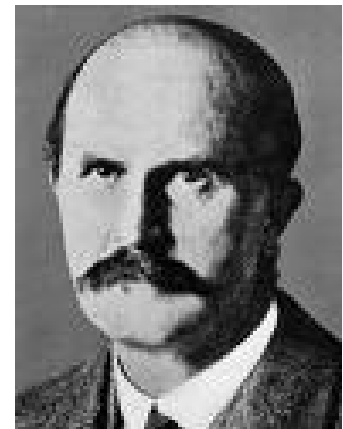
$n$  – порядок отражения (сколько длин волн, укладывается в разность хода лучей, «отраженных» соседними плоскостями)

пример: плоская сетка 100 (hkl) –  $n = 2$ , тогда символ рентгеновского отражения будет 200 (hkl),  $n = 3$  – 300 (hkl).

$n=1$

$\sin \theta < 1$ ,  $\sin \theta = \lambda / 2d$ ,

$d > \lambda / 2$  – условие дифракции



сэр Уильям Генри Брэгг

1914 - Нобелевская премия по физике

за исследование кристаллов рентгеновскими лучами



## Условия дифракции, уравнение Брэгга-Вульфа

так как не всегда можно определить  $n$ , рассчитывают

$$d(hkl)/n = dhkl$$

$(hkl)$  – символ отражающей серии плоскостей,

$hkl$  – символ рентгеновского отражения

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

Задачи, решаемые с помощью уравнения Брэгга-Вульфа:

1. Рентгеноспектральный анализ (измерение  $\lambda$  и изучение спектрального состава по известным  $d(hkl)$  и измеренным  $\theta$ )
2. Рентгеноструктурный анализ (расчет  $d(hkl)$  и других структурных единиц по  $\lambda$  и измеренным  $\theta$  и интенсивностям дифракционных максимумов)



## Способы вывода кристалла в отражающее положение

Для того, чтобы получить дифракционный луч, необходимо расположить отражающую серию плоскостей ( $hkl$ ) под таким углом  $\theta$  к первичному пучку, который следует из уравнения Б-В для данного  $d_{hkl}$  и  $\lambda$ .

- Полихроматический метод (метод Лауэ). Кристалл помещают в пучок полихроматического излучения
- Методы вращения кристалла. Монокристалл вращают, меняя его ориентацию относительно первичного пучка монохроматического излучения
- Метод порошка (Дебая-Шеррера). В пучок монохроматического излучения помещают тонкодисперсный полихроматический агрегат



## Способы регистрации рентгеновских лучей

### Основаны на способности

- ионизировать газы – ионизационная камера, пропорциональный счетчик, счетчик Гейгера
- вызывать люминесценцию некоторых кристаллов – светящиеся экраны, сцинтилляционные счетчики
- разлагать фотоэмульсию – фотографический метод

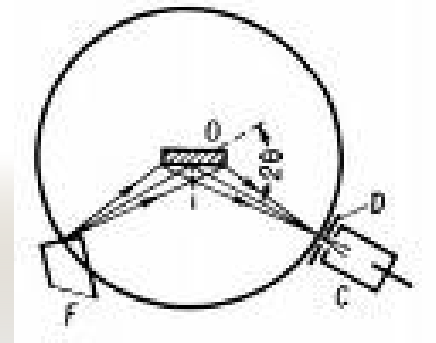


## Порошковая дифрактометрия

образец – тонкодисперсный поликристаллический агрегат, среди множества хаотично ориентированных частиц будут те, которые отвечают условию дифракции – регистрируется отражение, пик.

пучок рентгеновского излучения падает на образец, если есть плоские сетки соответствующие уравнению Брэгга-Вульфа – происходит отражение пучка от образца, которое фиксируется счетчиком. Образец и счетчик вращаются вокруг вертикальной оси в горизонтальной плоскости. Скорость вращения счетчика в 2 раза больше скорости вращения образца

счетчик-сцинтиллятор – кристаллы йодистого натрия, активированные таллием. Рентгеновское излучение вызывает в нем вспышки света – сцинтилляции – электрические импульсы которые регистрируются (самописцем, компьютером).





## Получаемые данные, их обработка

кривая зависимости интенсивности дифракционной картины от угла отражения – рентгенограмма, дифрактограмма, лента – серия пиков и фон. Каждый пик является отражением  $n$ -го порядка от серии плоских сеток  $(hkl)$  с межплоскостным расстоянием  $d$ .

Рефлексы с близкими значениями  $d/n$  накладываются. Число наложений пропорционально количеству рефлексов. Оно минимально в случае высокосимметричных кристаллов (кубическая сингония)



## Измерение дифрактограммы

пики измеряют по положению и интенсивности:

- положение – угол  $2\theta$ . Присутствуют только пики  $K\alpha$ -серии. Дублет  $K\alpha_1$ –  $K\alpha_2$ , разрешается тем лучше, чем больше угол  $2\theta$ . Линия  $K\alpha_2$  находится всегда слева от линии  $K\alpha_1$  и гораздо меньше по интенсивности. В зависимости от степени разрешения дуплета пик измеряют в разных точках, соответствующих разным  $\lambda$  –  $\lambda_{\alpha_1}$  (большие  $2\theta$ ) или  $\lambda_{\alpha}$  среднее (малые  $2\theta$ ).  $2\theta \rightarrow \theta \rightarrow d/n$
- интенсивность – высота пика, за вычетом фона. Самый интенсивный пик – 100 баллов. Интенсивность остальных пересчитывается относительно него.

## Определение кристаллической фазы (минерала)

Каждая кристаллическая фаза имеет индивидуальную дифракционную картину – положение  $2\theta$  (или межплоскостное расстояние  $d/n$ ) и интенсивность пиков

Смесь фаз – наложение дифракционных картин

Поиск фазы или смеси фаз идет путем сравнения полученных данных с дифрактограммами веществ, находящихся в базе данных.

- 1938 год – первая систематизация данных, Дж. Ханавальт
- 1941 год – первая картотека создана PDF
- 1969 год – объединенная картотека комитета порошковых дифракционных стандартов
- 1978 год – международный центр дифракционных данных ICDD
- 1985 год – компьютерная версия базы создана
- 1998 год – база данных PDF2, содержит сведения о 65907 соединений



## Определение кристаллической фазы (минерала)

Поиск данных может проводиться разными способами

- По номеру карточки
- По названию соединения
- По химической формуле
- По значениям межплоскостных расстояний 8 наиболее интенсивных линий
- Последний способ наиболее общий, но необходимо учитывать погрешность:

$d > 4 \text{ \AA}$	0,01 $\text{ \AA}$
$4 - 1,5 \text{ \AA}$	0,001 $\text{ \AA}$
$d < 1,5 \text{ \AA}$	0,0001 $\text{ \AA}$

## Определение параметров элементарной ячейки

Существуют квадратичные формы, связывающие индексы интерференции  $h, k, l$ , межплоскостные расстояния  $d$  и параметры элементарной ячейки  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ .

В кубической сингонии элементарная ячейка – куб,  
 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

Квадратичная форма имеет вид:

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2) / a^2$$

$|\Delta a| = |a \operatorname{ctg} \theta \Delta \theta|$ ,  $\Delta \theta$  – в радианах



## Определение параметров элементарной ячейки

Чем ниже симметрия, тем больше независимых параметров в ячейке, тем сложнее квадратичные формы. Существуют специальные компьютерные программы для расчета.

Средняя категория:

Тригональная и гексагональная сингонии:

$$a=b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

Тетрагональная сингония:

$$a=b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Моноклинная сингония:  $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$

Триклинная сингония:

$$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



## Определение параметров элементарной ячейки

Для расчета параметров необходимо добавлять в пробу эталон (стандарт). Его вводят для устранения систематических ошибок  $\Delta 2\theta$  из измеренных значений углов отражения. Источником ошибок является неправильная юстировка прибора, проникновение лучей вглубь образца, преломление лучей и т.д.

Эталон должен обладать высокой рассеивающей способностью, высокотемпературной кристаллической структурой, высокой симметрией, небольшой элементарной ячейкой.

Этим требованиям отвечают W, Ge, Si, Pt, кварц и др.

После измерения положения пиков эталона  $2\theta$  измер. Рассчитывают поправки  $\Delta 2\theta = 2\theta$  измер. -  $2\theta$  этал. и строят график поправок

$\Delta 2\theta$  эталона в функции от  $2\theta$  по внутреннему эталону. По этому графику вводят поправки в  $2\theta$  исследуемого вещества.





## Литература:

- Д.Ю. Пуцаровский. Рентгенография минералов. М., 2000г.
- Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. Л., Недра, 1975г.
- Г.Б. Бокий, М.Л. Порай-Кошиц. Практический курс рентгеноструктурного анализа. МГУ, 1951г.