

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Романчук Иван Сергеевич

Должность: Ректор

Дата подписания: 29.04.2016

Уникальный программный ключ:

6319edc2b582ffdacea443f01d5779368d0957ac34f5cd074481181530452479

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования**

«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт химии

Кафедра неорганической и физической химии

Л.Н. Мони́на

Рентгенография

Часть 1. Качественный рентгенофазовый анализ

Учебное пособие для студентов направлений:

04.03.01 Химия (бакалавриат), 04.04.01 Химия (магистратура)

Тюмень

Издательство

Тюменского государственного университета

2016

УДК:

ББК:

АЗ:

Монина Л.Н. Рентгенография. Часть 1. Качественный рентгенофазовый анализ. Учебное пособие. Тюмень: Издательство ФГБОУ ВО «Тюменский государственный университет», 2016. --- с.

Отражены основные сведения, понятия, определения по кристаллохимии, рентгенографии, рентгенофазовому анализу; описаны основные узлы дифрактометра. Приведен алгоритм работы в программном комплексе обработки дифрактометрических данных: предварительная обработка рентгенограмм, качественный фазовый анализ, расчет параметров элементарной ячейки, работа с базой данных.

Предназначено для студентов направления 04.03.01 Химия, при изучении дисциплин учебного плана «Практикум по дифрактометрии», «Практикум по физико-химическому анализу», а также при выполнении курсовых работ по неорганической и физической химии. Может использоваться магистрами Института химии, обучающиеся по направлению 04.04.01 Химия (магистерские программы «Физико-химический анализ природных и технических систем в макро- и наносостояниях», «Химия нефти и экологическая безопасность») при изучении дисциплин «Методы физико-химического анализа», «Физико-химический анализ природных и технических многофазных систем».

Рекомендовано к изданию Учебно-методической комиссией Института химии ТюмГУ.

Ответственный за выпуск: **Андреев О.В.**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической и физической химии ТюмГУ

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

Селезнёва О.И., к.т.н., старший преподаватель кафедры строительных материалов ФГБОУ ВО «Тюменский государственный архитектурно-строительный университет».

Соловьёва А.В., к.х.н., доцент кафедры неорганической и физической химии ФГБОУ ВО «Тюменский государственный университет».

Учебное пособие подготовлено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания №2014/228 НИР №996.

ISBN ...

© Издательство Тюменского государственного университета, 2016.

© Л.Н. Монина.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
.....	
1 Основные понятия и определения	6
.	
2 Оборудование для рентгеновской дифрактометрии	19
.	
2.1. Программа «Сбор данных»	32
.....	
2.2. Техника безопасности при работе с рентгеновским дифрактометром	34
3 Пробоподготовка образцов для анализа	35
.	
4 Картотека рентгendifракционных данных эталонных веществ	38
.	
5 Качественный рентгенофазовый анализ	43
.	
6 Программный комплекс PDWin 4.0 для обработки рентгенографических данных	45
.....	
6.1. Первичная обработка дифрактограмм	48
.....	
6.2. Качественный анализ	59
.....	
6.3. Автоиндицирование	71
.....	
6.4. Представление результатов анализа	74
.....	
Вопросы для самоконтроля	77
.....	

Использование	в	учебном	процессе	88
.....				
Тематика		лабораторных	занятий	91
.....				
Литература				94
.....				

ВВЕДЕНИЕ

Рентгеновские методы анализа являются наиболее распространенными и важными в химии твердого тела. Рентгеновская дифрактометрия получила широкое распространение в материаловедении, поскольку решает аналитические, технологические и научно-исследовательские задачи, связанные с изучением и анализом кристаллических объектов: создание новых кристаллических материалов; определение структурных характеристик и анализ степени чистоты кристаллических материалов; разработка технологии получения материалов с заданными свойствами; исследование степени текстурированности; определение толщины и дефектности тонких пленок; анализ фазового состава сырья, продукции и промышленных отходов; исследование фазовых превращений и химических реакций; анализ термических искажений, микронапряжений и изменений структурных характеристик кристаллических материалов; определение типа элементарной ячейки кристаллов фаз, формы, параметров, числа атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку, расположение атомов в ячейке, определение ориентации монокристаллов, определение размеров кристаллитов. При исследовании взаимодействия в двух-, трёх- и многокомпонентных системах метод рентгеновской дифракции позволяет определить поля кристаллизации фаз, гетерогенные и гомогенные области, границу растворимости при образовании ограниченного твердого раствора, параметры элементарной ячейки образующихся сложных соединений в системе, идентифицировать новые сложные соединения. Твердое тело может изменять свои свойства (как физические, так и химические) в результате физического воздействия (например, механического или термического), следовательно, может меняться и кристаллическая структура (или произойти её искажения). Поскольку меняется структура, то происходят фазовые превращения. Дифракционные методы могут уловить малейшие изменения в состоянии атомной решетки кристалла, что дает возможность различить отдельные модификации одного и того же вещества.

Рентгеновская дифрактометрия применяется в различных сферах жизни, отраслях промышленности и науки: неорганической и органической химии;

физике и химии твердого тела; электронике; катализе; электрохимии; геологии; горнодобывающей промышленности; минералогии; металлургии; машиностроении; строительстве; керамической промышленности; экологии; криминалистике; фармацевтике; медицине; стоматологии.

Метод рентгеновской дифрактометрии активно используется сотрудниками и студентами кафедры неорганической и физической химии в научно-исследовательской работе по изучению фазовых взаимодействий в халькогенидных и фторидных системах *s* (Mg, Ca, Sr, Ba)-, *p* (Ga, In)-, *d* (Sc-Zn, Y, La)-, *f* (Ce-Lu)-элементов, процессов электрохимического осаждения и формирования тонких покрытий, фазового состава природных, строительных материалов.

Рентгенофазовый анализ кристаллических веществ – один из методов физико-химического анализа природных и технических многофазных систем, поэтому материал, содержащийся в методических указаниях можно использовать как вводный или дополнительный в нескольких учебных дисциплинах академического и прикладного бакалавриата: введение в физико-химический анализ, природные и технические системы, кристаллохимия, химия твердого тела, неорганический синтез, синтез новых сложных соединений, гетерогенные химические реакции, практикум по дифрактометрии, практикум по физико-химическому анализу, расчетные программы в химии, рентгенография, рентгенофазовый анализ минералов. Методические указания могут быть полезны студентам при выполнении учебных курсовых работ по неорганической (1 курс) и физической химии (3 курс), во время прохождения ознакомительной (1 курс) и химико-технологической практик (3 курс), а также при выполнении выпускной квалификационной работы. Учебное пособие можно рекомендовать и магистрам Института химии, не изучавшим ранее дисциплины, связанные с дифрактометрическим анализом кристаллических объектов.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дифракционные методы анализа основаны на дифракции различных типов волн на периодической решетке кристалла (схема 1). Периодическая

повторяемость одинаковых атомных группировок (трансляционная симметрия) является обязательным свойством любого кристалла. Выбор природы волновых пучков, которые рассеиваются кристаллами, зависит от достижения длин волн, меньших характерных размеров элементарных ячеек кристалла и технической возможностью их получения и проведения эксперимента.

Дифракционные методы включают **регистрацию и анализ рассеяния** веществом коротковолновых **излучений**: рентгеновского (длина волны излучения лежит в интервале $0.7 \leq \lambda \leq 2.28 \text{ \AA}$), тепловых нейтронов и быстрых электронов. По общему принципу они родственны друг другу (основаны на явлении дифракции), но каждый имеет свои специфические черты (схема 1). Дифракция всегда обусловлена **неоднородностью** рассеивающей плотности: электронной для рентгеновских лучей, магнитного и электростатического потенциалов для нейтронов и электронов соответственно. Интенсивность атомного рассеяния для рентгеновского излучения пропорциональна числу электронов в атоме. Чем больше порядковый номер элемента, тем больше электронов находится вокруг ядра, тем надежнее результаты, полученные методом рентгеновской дифракции. Для дифракции электронов, нейтронов подобной зависимости нет, поэтому электроно- и нейтронографию используют для установления положений атомов соседних элементов в Периодической таблице, а также определения легких элементов в присутствии тяжелых.

Рентгеновское излучение представляет собой электромагнитную волну. Один из важнейших параметров электромагнитной волны – это ее длина λ , характеризующая расстояние между двумя ближайшими точками гармонической волны, находящимися в одинаковой фазе (рис. 1).

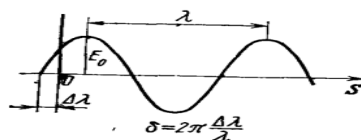


Рис. 1. Параметры электромагнитной волны: S – направление распространения; λ – длина волны; E_0 – амплитуда; δ – начальная фаза



Схема 1. Классификация дифрактометрических методов анализа

Рентгеновское излучение – электромагнитное ионизирующее излучение, занимающее спектральную область между УФ и γ -излучением (рис. 2). Различают: полихроматическое (белое) – непрерывный спектр длин волн и монохроматическое излучение – рентгеновские лучи одной длины волны.

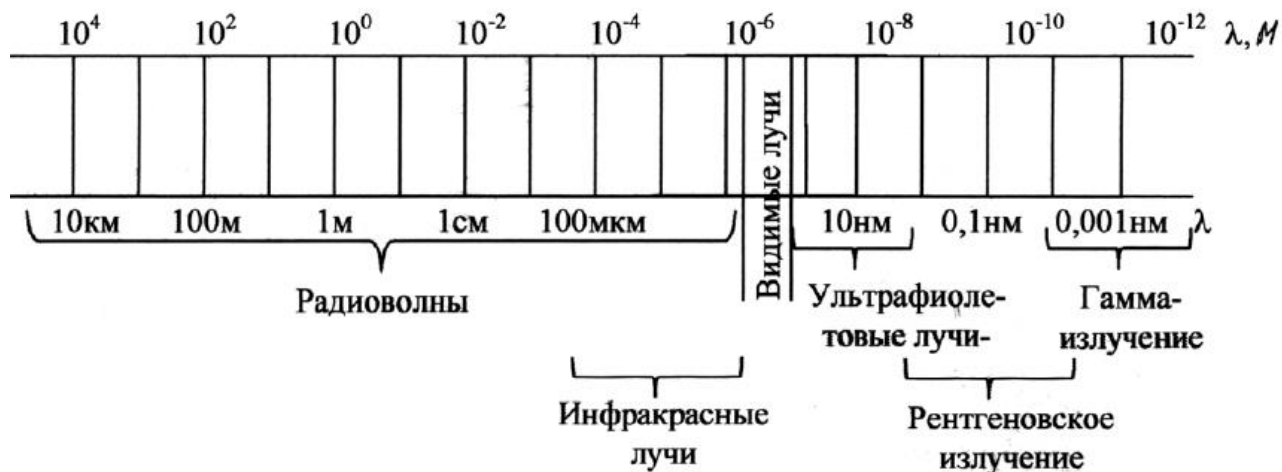


Рис. 2. Шкала электромагнитных волн

Термин «рассеяние излучения» охватывает два рода физических явлений:

1. Диссипация – излучение рассеивается, затухая в пространстве.
2. Дифракция – источник излучает в стационарном режиме и облучает объект, вследствие чего возникает дифракционная картина, т.е. пространственное распределение интенсивности рассеяния объектом.

Дифракция является следствием интерференции вторичных волн, возникающих в результате когерентного рассеяния. **Интерференция** волн заключается в одновременном распространении в пространстве нескольких волн и состоящее в стационарном или медленно изменяющемся пространственном распределении амплитуды и фазы результирующей волны. **Когерентность** – совпадение рассеянных (дифрагированных) волн по фазе или отличие их на целое число длин волн.

Термины «рассеяние», «отражение» и «дифракция» часто используются как синонимы: луч рассеянный или отраженный вместо луч дифрагированный.

Твердые тела можно разделить на две основные группы:

1. Имеют **кристаллическое строение**, характеризующееся трехмерной периодичностью размещения «строительного материала» – атомов, группировок

атомов, ионов или молекул. Кристаллические структуры обладают **дальним порядком** расположения частиц, т.е. регулярность распространяется на неограниченно большие расстояния. Зная строение элементарной ячейки кристалла и в силу трехмерной периодичности, мы знаем и взаимное расположение атомов всей структуры в целом. **Кристаллы** – твердые тела, обладающие упорядоченной трехмерной периодической пространственной структурой и имеющие вследствие этого при определенных условиях образования форму многогранника (полиэдра).

2. Аморфные. **Аморфное** тело также является однородным и твердым, но находится в основном в метастабильном состоянии и характеризуется наличием **ближнего порядка** – регулярность положения частиц в межатомных масштабах (1-10 Å), наличие закономерности в расположении соседних атомов или молекул. Аморфные твердые вещества не имеют атомной (молекулярной) решетки. Взаимодействие между частицами при наличии ближнего порядка – слабое (стекла, клеи, смолы и др.).

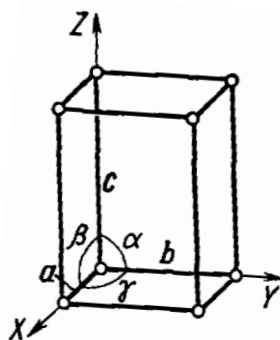


Рис. 3. Элементарная ячейка кристалла (параллелепипед повторяемости)

Элементарная ячейка кристалла – параллелепипед повторяемости, построенный на кристаллографическом базисе. Элементарная ячейка характеризуется шестью параметрами: величиной сторон a , b , c и углами между сторонами α (b и c), β (a и c), γ (a и b) (рис. 3). Она является частью кристаллической решетки, параллельные переносы которой в трех измерениях (трансляции) позволяют построить всю кристаллическую решетку. Выбор элементарной ячейки кристалла основан на следующих правилах: элементарная ячейка должна оставаться такой же, как и симметрия кристаллической решетки,

число прямых углов в элементарной ячейке должно быть максимальным, а ее был бы минимальным.

В любой решетке можно провести множество серий узловых сеток разной ориентации (рис. 4 а). Каждая серия характеризуется своим наклоном к координатным осям и своим межплоскостным расстоянием. Наклон серии сеток передается её символом (hkl) . **Плоскости решетки** – некий воображаемый образ, не имеющий непосредственного отношения к атомным слоям. Они составляют как бы решетку сравнения, относительно которой можно рассматривать положения атомов в кристаллической решетке. Иногда данный набор плоскостей решетки совпадает с атомными слоями, но далеко не всегда. Ориентация атомных плоскостей в трехмерном пространстве, от которых можно получить «отражение» рентгеновских лучей, однозначно определяется индексами плоскости. **Индексами** (hkl) , предложенными В. Миллером (1840 г.) для обозначения граней кристалла или узловой сетки, называют число частей, на которые разбиваются ребра (a, b, c) элементарной ячейки. Таким образом, величины отрезков, отсекаемых семейством плоскостей по осям решетки равны $a/h, b/k, c/l$. Нулевой индекс плоскости означает, что она параллельна соответствующему ребру. Другая важная характеристика узловых сеток – **межплоскостное расстояние** d_{hkl} – расстояние между двумя плоскостями семейства узловых сеток кристалла. Индексы записываются в круглых скобках.

Межплоскостное расстояние зависит от индексов серии плоскостей и от параметров решетки. В общем случае эта зависимость имеет вид:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{S} \left\{ \left(\frac{h \sin \alpha}{a} \right)^2 + \left(\frac{k \sin \beta}{b} \right)^2 + \left(\frac{l \sin \gamma}{c} \right)^2 + 2 \frac{hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \right. \\ \left. + 2 \frac{lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + 2 \frac{kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \right\}$$

где $S = 1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma$.

Формула существенно упрощается при повышении симметрии кристалла:

✓ для ромбической сингонии:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

✓ для гексагональной сингонии:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

✓ для тетрагональной сингонии:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

✓ для кубической сингонии:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

На рисунке 4 а приведена двухмерная система точек решетки, которую можно разделить на большое количество различных семейств параллельных рядов (на рисунке их четыре). Каждое из семейств характеризуется своим межплоскостным расстоянием между парой соседних рядов. В трехмерном пространстве эти ряды становятся плоскостями.

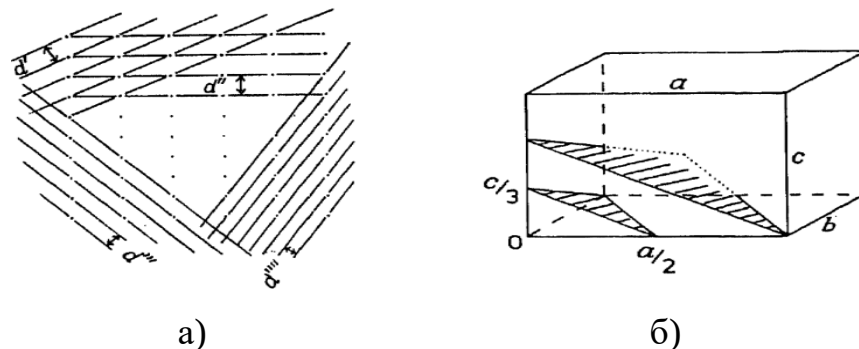


Рис. 4. а – проекции плоскостей решетки; б – определение индексов Миллера плоскостей решетки

На рис. 4 б изображены две параллельные наклонные плоскости. Ближайшая к началу координат плоскость отсекает на ребрах отрезки $a/2$ (на оси x), отрезок b (на оси y) и отрезок $c/3$ (на оси z). В долях периодов ячейки это будет равняться $1/2$, 1 , $1/3$ соответственно. **Индексы Миллера** для данной плоскости будут равны обратным величинам – (213). Эта тройка индексов относится ко всем другим плоскостям, параллельным рассматриваемой плоскости.

В случае примитивной кубической решетки наибольшим расстоянием является расстояние между плоскостями (100), т.е. d_{100} (рис. 5). В случае

объемноцентрированной кубической решетки появляется дополнительная плоскость (200), которая параллельна плоскости (100), но проходит через дополнительный (центральный) атом, поэтому межплоскостное расстояние будет в 2 раза меньше – $a/2$.

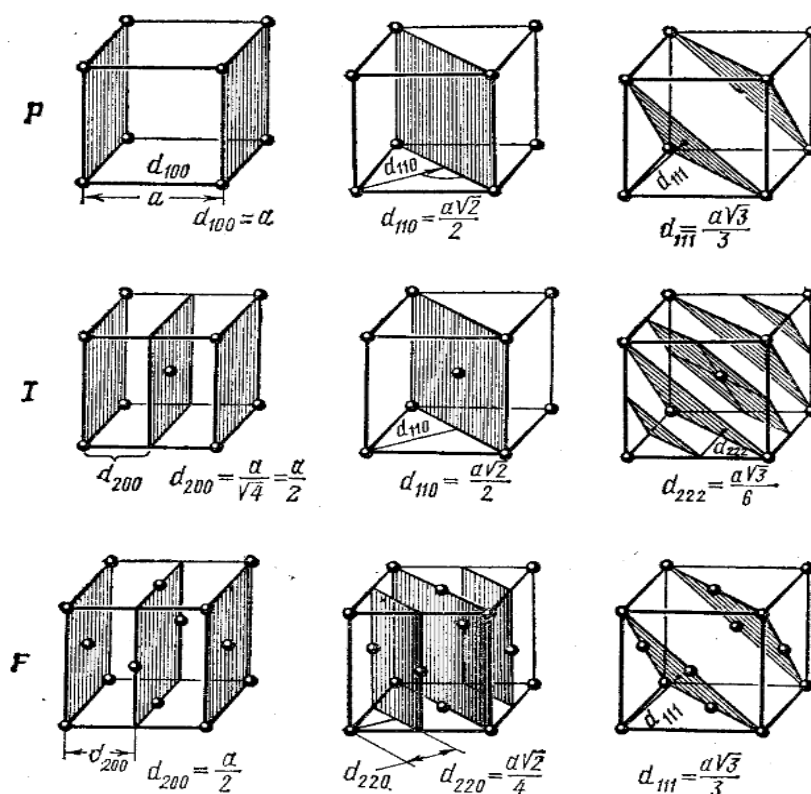


Рис. 5. Наибольшие расстояния d_{hkl} в кубических Р-, I- и F-решетках

В 1912 году немецкий физик М. Лауэ открыл явление дифракции рентгеновских лучей на кристалле. Теория учитывала взаимодействие атомов в кристаллической решетке только с первичной волной в кристалле. В дальнейшем теория получила развитие с учетом взаимодействия атомов с волновым полем, которое создается в кристалле совокупным рассеянием всеми атомами.

Английский физик У.Л. Брэгг и русский кристаллограф Ю.В. Вульф развили теорию и независимо друг от друга сформулировали **условие дифракции рентгеновских лучей** на кристалле в 1912-1913 гг.

Расстояние между узлами в элементарной ячейки (межатомные расстояния) составляют несколько ангстрем и имеют тот же порядок, что и длина

волны рентгеновских лучей. Кристалл, имеющий решетчатое строение может служить дифракционной решеткой для рентгеновского излучения и рассеянные на этой решетке лучи интерферируют между собой и дают определенную дифракционную картину. Поскольку атомы в кристалле располагаются регулярно, то возникающая дифракционная картина будет четкая.

При попадании пучка рентгеновских лучей (с длиной волны λ) на семейство атомных плоскостей кристалла (обозначены как А и В на рис. 6) между ними образуется угол θ . Рентгеновские лучи проникают вглубь кристалла и отражение происходит не только от поверхностной плоскости А, но от нижележащих кристаллических слоев (В). Путь, пройденный лучом, который отразился от нижележащей плоскости, больше на величину $2d\sin\theta$ – это разность хода лучей. Отраженные от разных плоскостей лучи будут интерферировать между собой и дадут максимум интенсивности, если разность хода лучей равна целому числу длин волн:

$$2d\sin\theta = n \cdot \lambda$$

Это условие получило название «**уравнение Вульфа-Брэгга**» (или Вульфа-Брэггов, поскольку отец и сын Брэгг работали совместно).

Число n указывает порядок отражения 1, 2, 3..., для простоты расчетов принимается, что $n = 1$, т.е. отражение происходит только от первой плоскости. Величина угла θ зависит от длины волны рентгеновского излучения. Величина межплоскостного расстояния имеет ту же размерность, что и длина волны, т.е. [Å] или в единицах СИ [нм].

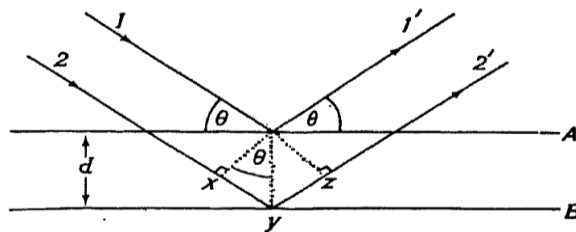


Рис. 6. К выводу закона Вульфа-Брэгга для дифракции рентгеновских лучей

Отражение рентгеновских лучей от кристаллических плоскостей происходит только под строго определенными углами (определяются уравнением Вульфа-Брэгга). Если углы падения рентгеновских лучей

отличаются от брэгговского угла, то отраженные лучи распространяются не в фазе, происходит погасание. Четкая дифракционная картина наблюдается только в том случае, когда разность хода лучей равна или кратна длине волны рентгеновского излучения.

Каждое кристаллическое вещество обладает целым набором присущих ему межплоскостных расстояний, поскольку регулярно расположенные атомы в решетке кристалла можно мысленно рассеять плоскостями в различных направлениях. Уравнение Вульфа-Брэгга справедливо для какой-либо определенной серии плоскостей, поэтому более правильно записать его с указанием индексов плоскости, от которой получено отражение:

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

Французский математик О. Бравэ в середине 19 в. предложил идею обобщения всех типов кристаллических решеток. Было предложено 14 типов кристаллических решеток, классифицированных по симметрии. Каждая из них характеризуется параллелепипедом повторяемости наивысшей симметрии и наименьшего объема. Все **14 решеток Бравэ** разделены на 7 примитивных и 7 непримитивных (рис. 7). В **примитивных** ячейках узлы решетки находятся только в вершинах ячейки (символ P). **Непримитивные** (или центрированные) ячейки делят на **базоцентрированные** – дополнительные атомы находятся в центрах двух противоположных граней (A, B, C, направления центровки вдоль осей x, y, z соответственно), **объемноцентрированные** – дополнительный узел в центре ячейки (I), **гранецентрированные** – дополнительные узлы в центрах всех граней (F) и **ромбоэдрические** – два дополнительных узла, делящих объемную диагональ гексагональной ячейки на три равные части (R). Решетки Бравэ являются стандартными при описании структуры кристаллов.

Сингония – совокупность решеток, для описания которых применима одна и та же кристаллографическая система координат.

Различают сингонии (табл. 1):

1. Низшие – триклинная, моноклинная, ромбическая.
2. Средние – тригональная, тетрагональная, гексагональная.
3. Высшая – кубическая.

Форма ячейки Бравэ совпадает для тригональных (ромбоэдрических) и гексагональных кристаллов, поэтому часто их относят к одной сингонии (гексагональной), выделяя тригональную и гексагональную подсингонии.

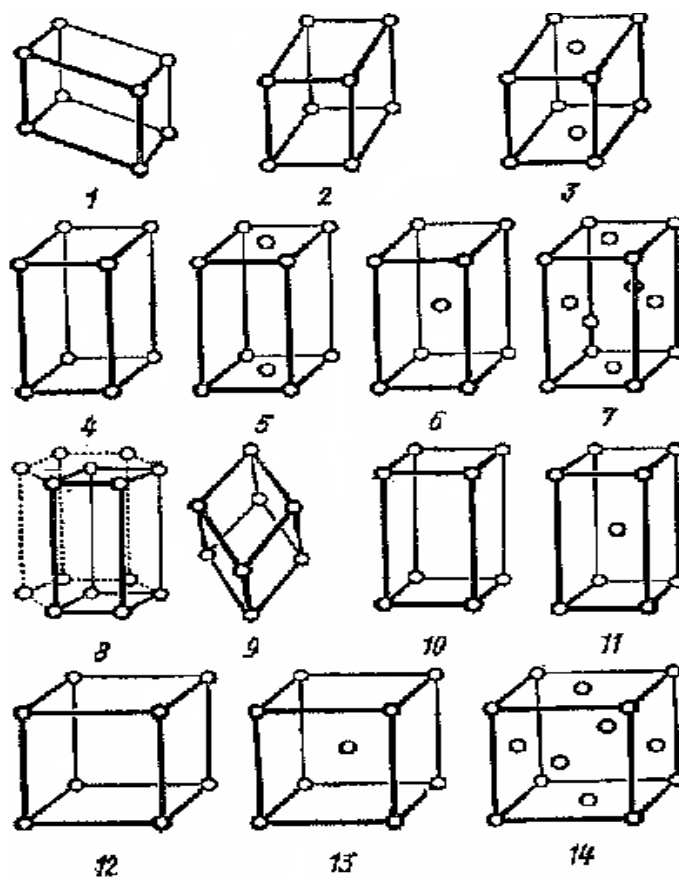


Рис. 7. 14 решеток Бравэ

Таблица 1

Координатные системы семи сингоний

Сингония	Обозначение	Решетка Бравэ	Параметры элементарной ячейки	
			Линейные	Угловые
Триклинная (1)*	<i>A</i>	<i>P</i>	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Моноклинная (2, 3)	<i>M</i>	<i>P, C</i>	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ или $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$
Орторомбическая (4, 5, 6, 7)	<i>O</i>	<i>P, C, I, F</i>	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тригональная (ромбоэдрическая)	<i>R</i>	<i>P</i>	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

Тетрагональная (10, 11)	T	P, I	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Гексагональная (8, 9)	H	P	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
Кубическая (12, 13, 14)	C	P, I, F	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

*) номер соответствует изображению элементарной ячейки на рис. 7

Структурный тип (СТ) – кристаллохимическая модель, описывающая строение группы соединений с точностью до подобия. Это понятие полезно при систематизации кристаллохимических (структурных) данных, т.к. позволяет кратко и четко определить сходства строения соединений разного химического, но одинакового стехиометрического состава.

Изоструктурные соединения – ряд химических соединений, кристаллизующихся в одном структурном типе, т.е. имеют одинаковую пространственную группу, в которой атомами заняты одни и те же точки с одинаковыми или близкими координатами.

В большинстве физических методов 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, от которых возможно «отражение» рентгеновских лучей с некоторой (отличной от нуля) интенсивностью. В каждом наборе существуют закономерные пропуски в дифракционных отражениях, обусловленные присутствием в структуре центрирующих трансляций в ячейке Бравэ. Погасание и ослабление отдельных отражений связаны с расположением атомов в решетке кристалла. Их анализ дает первые сведения о типе решетки исследуемого кристалла, наличии в ней плоскостей скользящего отражения и винтовых осей симметрии, позволяя в конечном итоге найти пространственную группу кристалла. Из 230 пространственных групп по симметрии рентгенограмм и правилам погасаний можно определить однозначно только 59 групп. Важной величиной при определении типа пространственной решетки также является **структурный фактор**, входящий множителем в формулу интенсивности. Он связывает интенсивность отражений от кристалла с положениями атомов в элементарной ячейке, т.е. структурный фактор является функцией координат атомов, входящих в состав элементарной ячейки, и индексов отражений hkl .

Основные типы кубической решетки (табл. 2):

1. Примитивная (P). Например, СТ α -Po. Для решетки характерны рефлексы с четными и нечетными индексами. В ряду равномерно расположенных рефлексов имеется пробел, фактически «отсутствует» седьмой рефлекс (рис. 8). До $N = h^2 + k^2 + l^2 = 11$ примитивной кубической решетки 10 рефлексов.

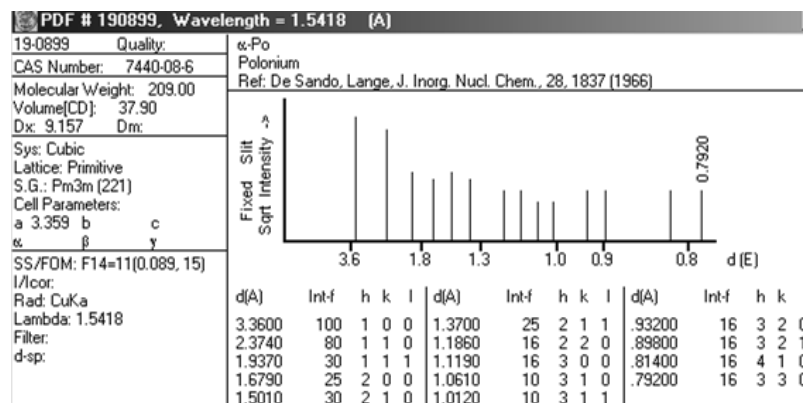


Рис. 8. Эталонная карточка α -Po

2. Объемноцентрированная (I). Например, СТ W, α -Fe, Th₃P₄. Разрешены рефлексы с четной суммой индексов Миллера. Расположены равномерно без пробелов (рис. 9). До $N = 11$ ОЦК решетка содержит 5 рефлексов.

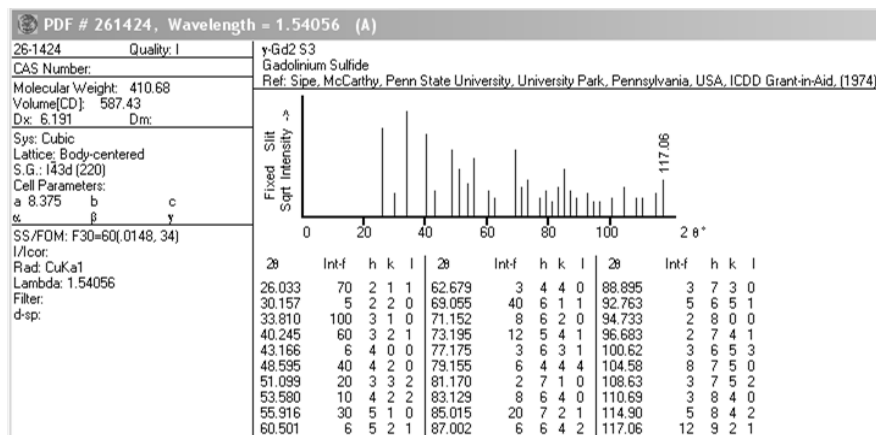


Рис. 9. Эталонная карточка γ -Gd₂S₃

3. Гранецентрированная (F). Например, СТ NaCl. Разрешены рефлексы со всеми четными либо со всеми нечетными индексами. Характер расположения рефлексов – парами через один (рис. 10). До $N = 11$ ГЦК решетка содержит 4 рефлекса.

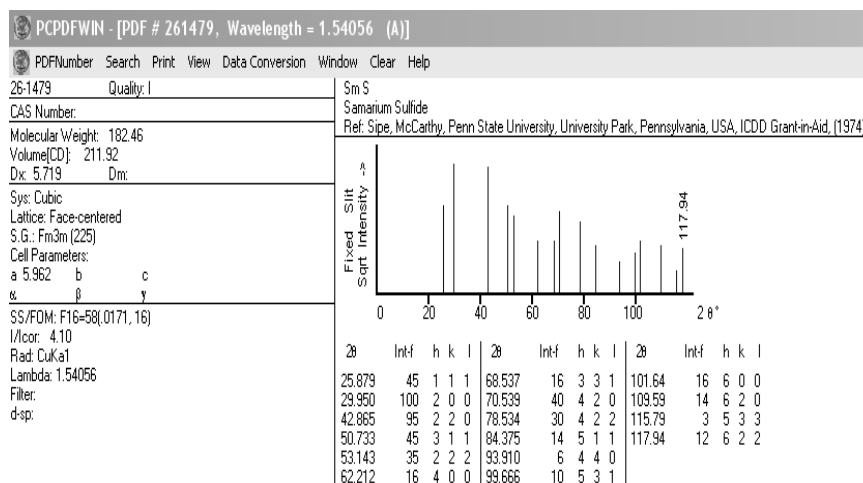


Рис. 10. Эталонная карточка SmS

4. Решетка типа алмаза (D). Является также ГЦК. Выпадает из списка для F решетки индексы (200) (222) (420). Между рефлексами чередуется 2 вида пробела – один несколько больше другого. До N = 11 ГЦК решетка типа алмаза содержит 3 рефлекса (рис. 11).

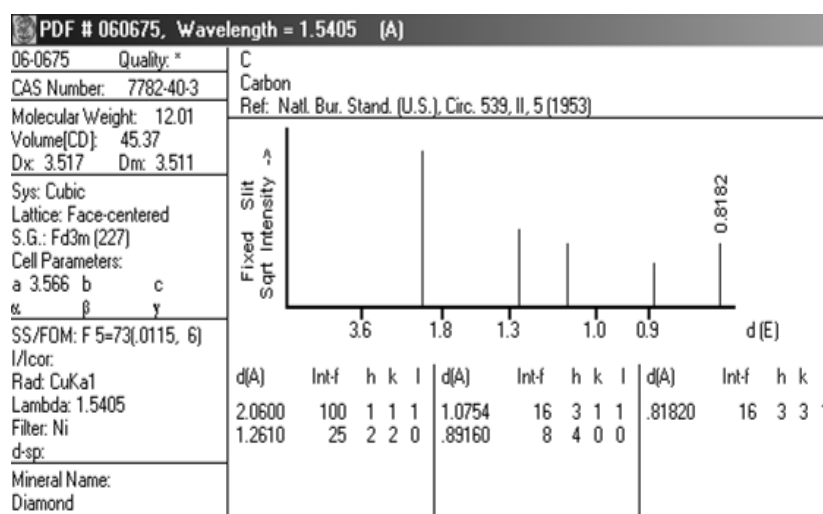


Рис. 11. Эталонная карточка алмаза

Таблица 2

Индексы отражений первых десяти линий рентгенограммы

Номер линии в порядке возрастания угла θ	Кубические решетки							
	Простая P		ОЦК I		ГЦК F		ГЦК D (тип алмаза)	
	$h^2+k^2+l^2$	h k l	$h^2+k^2+l^2$	h k l	$h^2+k^2+l^2$	h k l	$h^2+k^2+l^2$	h k l
1	1	100	2	110	3	111	3	111
2	2	110	4	200	4	200	8	220
3	3	111	6	211	8	220	11	311
4	4	200	8	220	11	311	16	400

5	5	210	10	310	12	222	19	331
6	6	211	12	222	16	400	24	422
7	8	220	14	321	19	331	27	333,511
8	9	300,221	16	400	20	420	32	440
9	10	310	18	411,330	24	422	35	531
10	11	311	20	420	27	333,511	40	620

2. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Экспериментально дифракционная картина исследуемых объектов может быть получена двумя способами:

1. Фотометод. С применением рентгеновских камер с фотографической регистрацией на фотопленку (камеры Дебая, Гинье).

2. Ионизационный. С регистрацией дифракционной картины с помощью детекторов (счетчики квантов) рентгеновского излучения (дифрактометры).

В настоящее время регистрация дифракционной картины производится с помощью автоматических дифрактометров. Конструкция дифрактометров постоянно усовершенствуется с момента создания первого рентгеновского спектрометра в 1912 г. Кафедра неорганической и физической химии располагает тремя дифрактометрами общего назначения ДРОН 3М, ДРОН 6, ДРОН 7 (производство НПП «Буревестник» ОАО, г. Санкт-Петербург). В данном учебном пособии рассмотрены основные конструкционные узлы и особенности работы на дифрактометре ДРОН 7 (рис. 12).

Дифрактометр – прибор для измерения интенсивности дифрагированного излучения в зависимости от направления (угла дифракции).

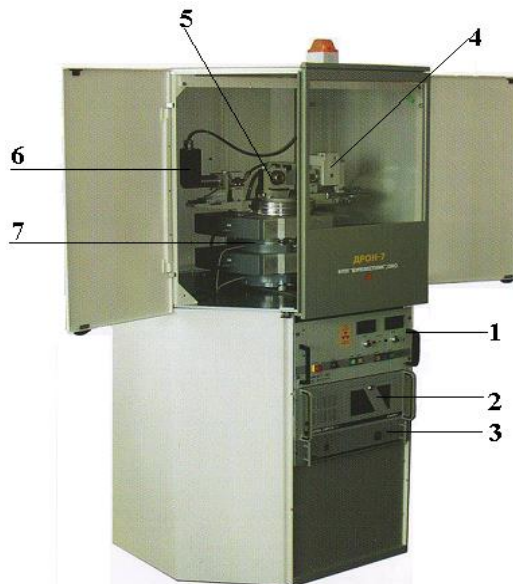


Рис. 12. Общий вид дифрактометра ДРОН 7. 1 – высоковольтный источник питания; 2 – блок управления и сбора данных; 3 – блок управления приводом; 4 – рентгеновская трубка в защитной кожухе; 5 – держатель для образца; 6 – детектор; 7 – двухкружный гониометр

Конструктивно рентгеновский дифрактометр выполнен в виде приборного каркаса и содержит **3 крупных узла**:

1. Высоковольтный источник питания (ВИП) предназначен для подвода высокого напряжения и напряжения накала катода к рентгеновской трубке и регулирование режима ее работы. Максимальное значение напряжения составляет 60 кВ, тока трубки 50 мА. Рабочие значения – 40 кВ и 20 мА.

2. Блок управления и сбора данных

Блок управления и сбора данных предназначен для сбора, обработки, регистрации электрического сигнала, преобразованного из рентгеновского излучения, формирования сигналов управления приводами углового перемещения в различных режимах сбора данных под программным управлением. Для управления и сбора данных используется Программный комплекс «Data Collection», который устанавливается на управляющем компьютере. **Блок управления приводом** предназначен для управления приводами углового перемещения, коммутации сигналов управления и питающих напряжений от блока управления и сбора данных на исполнительные механизмы, блокировки.

3. Дифрактометрический узел (рис. 13):

- гониометр;
- рентгеновская трубка в защитном кожухе;
- блок детектирования (счетчик квантов).

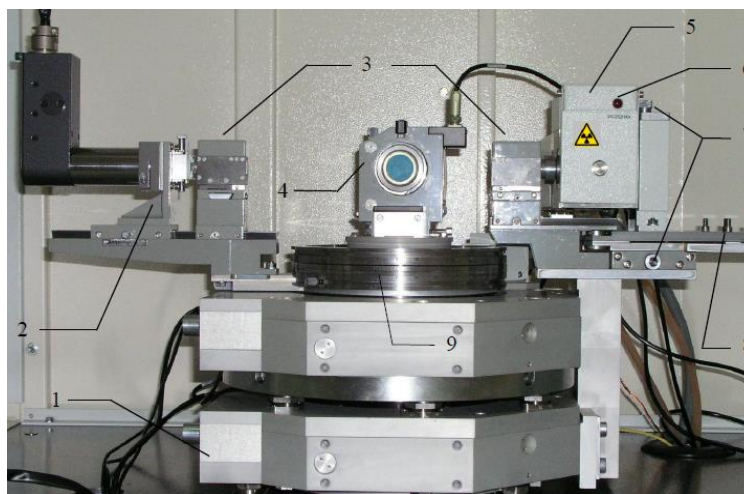
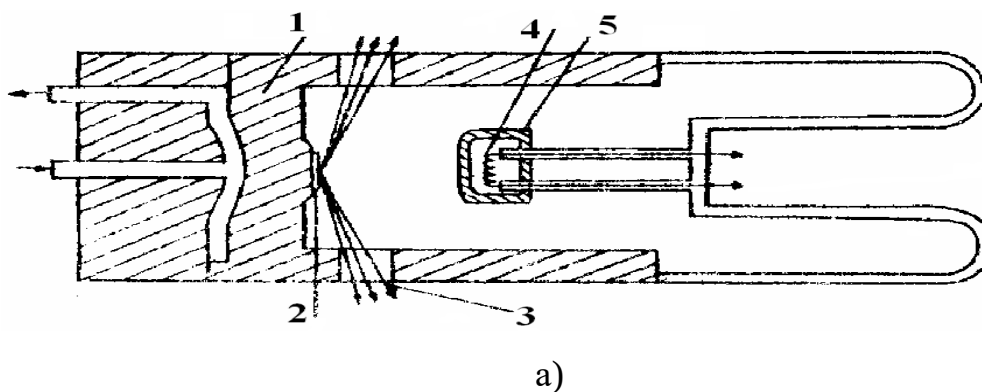


Рис. 13. Дифрактометрический узел. 1 – двухкружный гониометр; 2 – кронштейн с блоком детектирования; 3 – щелевые устройства; 4 – держатель образца с вращением; 5 – кожух рентгеновской трубки с электромагнитной заслонкой; 6 – индикация состояния заслонки; 7 – юстировочные винты кожуха рентгеновской трубки; 8 – механизм перемещения кожуха рентгеновской трубки; 9 – шкалы угловых перемещений 2Θ и Θ

Гониометр – устройство для отсчета углов поворота образца и детектора по отношению к первичному пучку рентгеновских лучей. Он обеспечивает синхронный (или раздельный) поворот образца и счетчика вокруг общей оси с заданными угловыми скоростями. Гониометр является двухкружным. Каждый гониометр обеспечивает преобразование перемещения шагового двигателя в угловое перемещение детектора и держателя образца. Сверху на двухкружный гониометр устанавливаются диски с круговыми шкалами. На верхний диск установлен держатель для образца (осуществляется перемещение на угол Θ), на нижний – блок детектирования (перемещение на угол 2Θ).





б)

Рис. 14. Схема (а) и фотография (б) рентгеновской трубки. 1 – медное основание; 2 – «зеркало» анода; 3 – окна для выхода рентгеновских лучей; 4 – катод; 5 – фокусирующий колпачок

Рентгеновская трубка используется в качестве источника рентгеновских лучей (рис. 14). Наиболее распространена запаянная рентгеновская трубка с горячим катодом. Она состоит из стеклянной колбы и двух электродов – катода и анода (рис. 14). В колбе создается высокий вакуум (10^{-7} – 10^{-8} мм рт. ст.), обеспечивающий свободное движение электронов от катода к аноду, тепловую, химическую и электрическую изоляцию раскаленного катода. Рентгеновская трубка помещена в **кожух** в позиции, которая обеспечивает выход излучения в направлении, предусмотренном рентгенооптической схемой (рис.17). Он обеспечивает необходимую защиту от рентгеновского излучения и от возможного прикосновения к элементам конструкции, находящимся под высоким потенциалом. В кожухе располагается конструкция **электромагнитной заслонки**, обеспечивающей перекрытие первичного рентгеновского пучка.

Между электродами трубки создается напряжение (напряжение возбуждения, табл.3), в результате чего **электроны**, испускаемые раскаленным катодом с большой скоростью, **бомбардируют анод**. **Катод** рентгеновской трубки состоит из нити накала и фокусирующего колпачка. В качестве катода обычно используется **вольфрамовая** нить. При этом ток накала разогревает вольфрамовую спираль до 2100-2200 °С. Иногда ее покрывают слоем тория для повышения эмиссионных характеристик. Фокусирующий колпачок применяют для сужения пучка электронов и уменьшения фокуса трубки. При столкновении с материалом анода (с ядрами атомов) электроны тормозятся, и часть потерянной ими энергии превращается в электромагнитное излучение. Примерно 1 %

кинетической энергии электронов при резком торможении и ударе об «зеркало» анода превращается в энергию электромагнитных колебаний – рентгеновских лучей. Это **сплошное** (белое, непрерывное или тормозное) **излучение** (рис. 15).

Таблица 3

**Некоторые характеристики К-серии
для наиболее распространенных анодов**

Характеристики	Материал анода							
	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Mo	Ag	W
	Мягкие лучи			Средние лучи			Жёсткие лучи	
$\lambda K_{\alpha \text{ ср.}}, \text{ \AA}$	2.29092	1.93728	1.79021	1.62912	1.54178	0.71069	0.56083	
$\lambda K_{\alpha 1}, \text{ \AA}$	2.28962	1.93597	1.78892	1.65784	1.54051	0.70926	0.55936	0.208992
$\lambda K_{\alpha 2}, \text{ \AA}$	2.29351	1.93991	1.79278	1.66169	1.54433	0.71354	0.56378	0.213813
$\lambda K_{\beta}, \text{ \AA}$	2.08480	1.75653	1.62075	1.50010	1.39217	0.63255	0.49701	0.18439
$I_{\alpha 1}, \text{ отн.}$	100	100	100	100	100	100	100	100
$I_{\alpha 2}, \text{ отн.}$	50.6	49.1	53.2	47.6	46.0	50.6		
$I_{\beta}, \text{ отн.}$	21.0	18.2	19.1	17.1	15.8	23.3		
$U_{\text{возб. К}\alpha\text{-серии}}, \text{ кВ}$	5.98	7.10	7.71	8.29	8.86	20.0	25.6	69.5
$U_{\text{оптим.}}, \text{ кВ}$	35	40	45	50	50	80	>150	>300
β-фильтры								
Элемент	V	Mn	Fe	Co	Ni	Zr	Rh	
Толщина фольги, мм	0.016	0.016	0.018	0.018	0.021	0.108	0.079	

Анод рентгеновской трубки представляет собой металлический цилиндр, в торец которого впрессовано **зеркало анода** – пластинка из материала, в котором происходит торможение электронов. Материал анода должен обладать достаточно высокими температурами плавления и хорошей теплопроводностью. В качестве анода часто используют медь (медное основание анода). На торцевую стенку анода («зеркало» анода) наносят слой металла, излучение которого используют для получения дифракционной картины. Широко используемые металлы и их характеристики приведены в табл. 3.

Наиболее важным в спектре является характеристическое рентгеновское излучение.

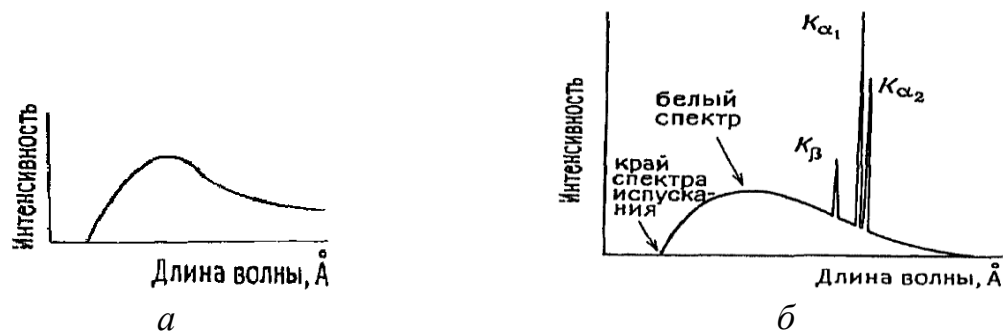


Рис. 15. Спектры испускания рентгеновских лучей: *а* – при напряжении, меньшем напряжения возбуждения (тормозное излучение); *б* – при напряжении, большем напряжения возбуждения (например, для меди $U = 40$ кВ)

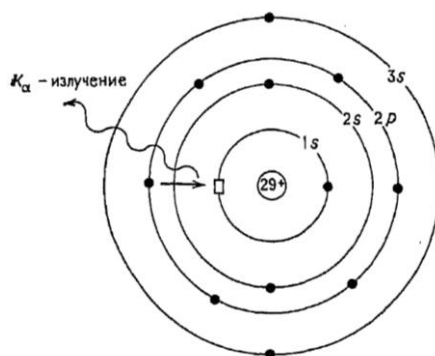


Рис. 16. Возникновение характеристического рентгеновского излучения (на примере атома меди)

Для электрона в атоме существует набор энергетических уровней К, L, М, N... , которые характеризуются главным квантовым числом. Разница энергий между соседними уровнями тем больше, чем меньше их номера. Для получения рентгеновского излучения необходимо возбуждать внутренние оболочки атома. Возникновение **характеристического рентгеновского излучения** связано с тем, что летящие электроны, энергия которых превышает энергию ионизации К – электронов, выбивают их из атома, переводя его в возбужденное состояние. Энергия первичных электронов достаточна для выбивания 1s-электрона атома анода (рис. 16). Вакантное место немедленно занимает электрон с более высокого уровня (2*p* или 3*p*), т.е. переход атома из возбужденного в основное состояние сопровождается электронным переходом, а избыток энергии при таком переходе реализуется в виде излучения. Энергия такого перехода – строго определенная величина. Отвечающий этим переходам спектр называется **характеристическим спектром испускания рентгеновских лучей** (рис. 15 б).

Характеристическое рентгеновское излучение зависит только от структуры атомов (аналогично и оптические спектры). Все электронные переходы приводят к появлению спектральных линий. **K_{α} -излучение** возникает при переходе со 2-го (L) энергетического уровня на 1-й (K), **K_{β} -излучение** – при переходе $3p \rightarrow 1s$. Так как переходы $2p \rightarrow 1s$ происходят намного чаще, то K_{α} -излучение намного интенсивнее чем K_{β} -излучение. K_{α} -линия фактически представляет собой дуплет (рис. 15 б). Происходит **расщепление на $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ линии**, что связано с разноспиновым состоянием $2p$ -электронов, а, следовательно, и их энергией перехода. В некоторых случаях (особенно при малых углах падающего пучка) линии $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ на рентгеновском спектре сливаются. Согласно закону Мозли, длина волны испускаемых рентгеновских лучей уменьшается с ростом атомного ядра. Помимо **K-серии** в спектре могут наблюдать линии L-серии (переход электронов осуществляется с более высоких на 2-й энергетический уровень). Но эти линии будут значительно меньше по интенсивности. При рентгеновском фазовом и структурном анализе используют **монохроматическое излучение**, под которым подразумевается пик дублета $K_{\alpha 1,2}$, выделенный из всего спектра.

Генерированные рентгеновские лучи выходят в **окна** (рис. 14), изготовленные из бериллия или сплава, содержащего литий, бор и бериллий, которые слабо поглощают рентгеновские лучи. Наоборот, тяжелые элементы эффективно поглощают рентгеновские лучи. Свинец используется для изготовления защитных экранов и специальной одежды для операторов установки.

В дифрактометре используются рентгеновские трубки типа **БСВ 27, 28 и 29** (рис. 14) в третьем конструктивном исполнении (Б – безопасная трубка, используется в защитном кожухе; С – структурная, используется для рентгеноструктурного и рентгенодифракционного анализа; В – с водяным охлаждением, используется охлаждение проточной водой). Тип рентгеновской трубки определяет размер фокусного пятна, а ее мощность зависит от материала анода (от 0.9 кВт для железного до 2.5 кВт для молибденового анода).

позволяет более точно измерять интенсивность рентгеновских лучей. Для измерения пространственного распределения интенсивности рентгеновских лучей необходимо сканирование – перемещение счетчика по всей области углов рассеяния.

В дифрактометрах для регистрации квантов излучения применяют сцинтилляционные, пропорциональные (газовые) и полупроводниковые **блоки детектирования** (счетчики). **Сцинтилляционные** счетчики имеют достаточно большой срок службы, малое «мертвое время» и их скорость счета достигает 10^7 имп/с. Счетчик включает в себя прозрачный люминесцирующего кристалл-сцинтиллятор (NaI, LiF с добавкой активатора Tl) и фотоэлектронный умножитель (ФЭУ). В **сцинтилляционных счетчиках** кванты отраженного луча попадают на кристалл-сцинтиллятор, выбивают быстрый фотоэлектрон, который, двигаясь в кристалле, ионизирует атомы. Возбужденные атомы испускают кванты видимого излучения, давая вспышку видимого света – сцинтилляцию. В кристалле люминофоре происходит преобразование рентгеновского кванта в световой. Кванты света, попадая на **фотоэлектроумножителя**, размножаются последовательно расположенными электродами (динодами), преобразуются в электроны, что создает на выходе импульсы напряжения в несколько десятков мВ. Затем ещё раз умножается (усиливаясь до 100 раз), и сигнал идет на компьютере. Амплитуда импульсов на выходе пропорциональна энергии квантов, попадающих в детектор. Пропорциональная зависимость между ионизирующей способностью частицы (ее энергией) и амплитудой фототока позволяет с помощью амплитудных анализаторов выделять импульсы, отвечающие определенной длине волны рентгеновских лучей. Основные **характеристики счетчиков**: эффективность – отношение числа сосчитанных квантов к числу квантов, попавших во входное окно; мертвое время – время, в течение которого счетчик, зарегистрировавший квант, не чувствителен к следующему (~ 1 мкс); собственный фон – нижний порог определяемой интенсивности; амплитудное разрешение.

В дифрактометрический узел также входит **щелевой блок** (рис. 17), предназначенный для фокусировки (ограничения расходимости) первичного

пучка и «отраженных» лучей. В набор щелевых устройств входят вертикальные и горизонтальные щели (0.1-8 мм), плоскопараллельные щели Соллера. Рентгенооптическая схема приведена на рис. 17.

Часто в схему добавляют кристалл-монокроматор для более качественного разделения линий и дополнительной фильтрации немонохроматического излучения.

Схема действия дифрактометра основана на **геометрии на отражение** (фокусировке) **по Брэггу-Брентано** (рис. 18). Плоский образец (2) вращается в собственной плоскости. На образец попадает полихроматический пучок. Из рассеяния образцом дифрагированного (отраженного) пучка кристалл-монокроматор (3) выделяет рабочую длину волны K_α . Монокроматор и детектор (4) жестко связаны на общем основании и поворачиваются с постоянной скоростью или в пошаговом режиме на угол 2θ . Образец одновременно поворачивается на угол θ . Отражение монокроматора принимает детектор счетчика импульсов (4). Сигнал счетчика поступает в систему измерения скорости счета – интенсиметр, а сигнал интенсиметра – в систему регистрации и обработки данных.

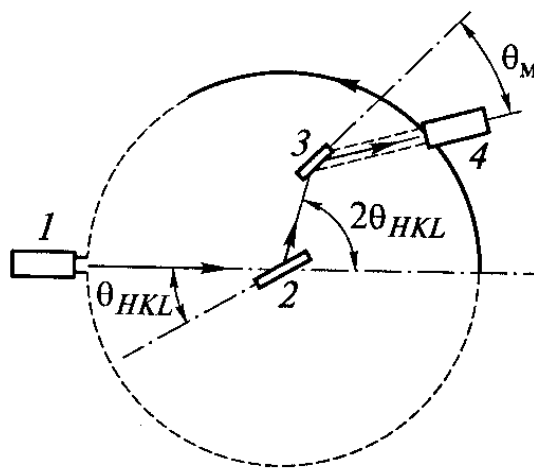


Рис. 18. Схема фокусировки по Брэггу-Брентано

Для выполнения условий фокусировки необходимо, чтобы при $2\theta = 0^\circ$ проекция фокуса рентгеновской трубки, ось гониометра, совпадающая с осью вращения образца, и центр приемной щели детектора были расположены на одной прямой, называемой нулевой линией гониометра. Это является целью

юстировки и достигается перемещениями рентгеновской трубки, плоскости образца и щелевого устройства на дифрагированном пучке. Проверка работоспособности дифрактометра проводится с помощью измерения спектра контрольного образца α -SiO₂ (ГОСТ 9077-82): съёмка «пятиплета» поликристаллического кварца (в случае работы с держателем с вращением образца) или съёмка I-IV порядков отражений от кристаллографической плоскости (1011) монокристалла кварца в случае работы с держателем для неподвижных образцов. Порядок съёмки контрольного образца приведен в руководстве по эксплуатации дифрактометра.

Рентгеновское рассеяние может наблюдаться в угловых пределах $0^\circ < 2\theta < 180^\circ$. Рассеяние под углом $2\theta \leq 5^\circ$ называют малоугловым, и его регистрация требует специальных методов.

В результате проведения анализа на дифрактометре получается **дифрактограмма** или рентгендифракционный спектр – зависимость интенсивности рассеянного (дифрагированного) излучения от угла рассеяния (дифракции) в координатах $\text{Int}-2\theta$. Термин «дифрактограмма» применяется к рентгенограмме, полученной на дифрактометре.

Для получения качественной рентгенограммы необходимо:

- отсутствие вторичного излучения материалом образца. Оно возникает в том случае если атомный номер на 2-3 единицы больше атомного номера элементов исследуемого образца (железо не рекомендуют снимать на излучении медного анода);

- наличие достаточного количества линий;

- разрешенность линий. Разрешающая способность приборов характеризует их способность давать отдельные изображения двух близких друг к другу точек объекта.

Прохождение рентгеновского излучения через слой вещества сопровождается **уменьшением интенсивности излучения**, что связано не только с рассеянием лучей, но в первую очередь с их **поглощением**. Способность вещества ослаблять лучи характеризуется толщиной слоя

половинного поглощения: $A = 0.693/\mu$, где μ – массовый коэффициент ослабления, зависящий от атомного номера элемента.

Под **чувствительностью** методов рентгеновского фазового анализа понимают минимальное количество фазы в смеси, которому соответствует достаточное для надежного её определения число линий на рентгенограмме. Чувствительность метода зависит от интенсивности интерференционных линий, которые дает на рентгенограмме исследуемое вещество. Чувствительность метода зависит от соотношения коэффициентов поглощения определяемой фазы и всей смеси. Фаза с большим коэффициентом μ (т.е. фаза, состоящая из тяжелых элементов) в смеси со слабопоглощающими фазами выявляется при меньших количествах. Чувствительность метода зависит от наличия структурных искажений и дефектов в кристалле и от размера кристаллитов. Эти факторы могут приводить к уширению интерференционных максимумов и, следовательно, к снижению чувствительности метода, поскольку размытые линии выявлять труднее, чем резкие. Чувствительность РФА может быть повышена улучшением техники рентгеновской съемки и соответствующей подготовкой исследуемых образцов.

Погрешности рентгенографического метода анализа можно условно разделить на **три группы**:

1. Систематические – погрешности метода.
2. Случайные ошибки – погрешности, связанные с пробоподготовкой (или условиями получения образцов).
3. Аппаратурные погрешности являются систематическими и случайными.

Погрешности метода обусловлены:

- ✓ неточным учетом коэффициента поглощения;
- ✓ некорректным учетом наложения интерференционных линий;
- ✓ кристаллохимическим различием анализируемых фаз в исследуемых пробах и эталонных смесях (эталонные смеси широко используют в количественном рентгенофазовом анализе).

Погрешности, связанные с приготовлением образцов к анализу, обусловлены:

✓ отбором пробы – проба должна содержать все фазы образца (важно учитывать условия получения образцов; влияние может оказывать, например, быстрая, неравновесная кристаллизация сплавов);

✓ невоспроизводимостью состояния образца (наличие текстуры, микроискажений и т.п.);

✓ флуктуациями числа кристаллитов (необходимо производить вращение образца вокруг нормали к поверхности);

✓ неравномерностью распределения введенного стандарта в образец (важно при количественном рентгенофазовом анализе).

Аппаратурные погрешности связаны со случайными ошибками счета и нестабильностью работы дифрактометра (минимизированы).

Использование специальных приставок к дифрактометрам позволяет проводить анализ при высоких температурах, в вакууме или инертных атмосферах, при отрицательных температурах и измерять интенсивность рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами.

2.1. ПРОГРАММА «СБОР ДАННЫХ»

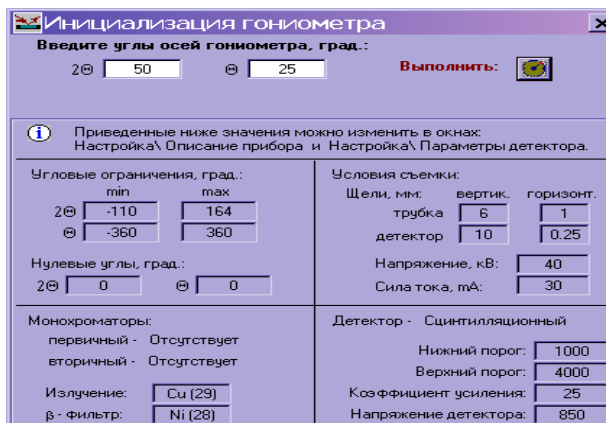
Программа «Data collection» («Сбор данных») предназначена для управления рентгеновскими дифрактометрами и определения скоростей счета (интенсивностей) рентгеновских отражений в каждой точке рентгенограммы. Программа осуществляет регистрацию дифракционной картины с равными шагами съемки тремя методами:

$2\Theta - \Theta$ - синхронное вращение образца и детектора, скорость движения приставки с образцом в два раза меньше скорости движения детектора.

2Θ - неподвижный образец и подвижный детектор,

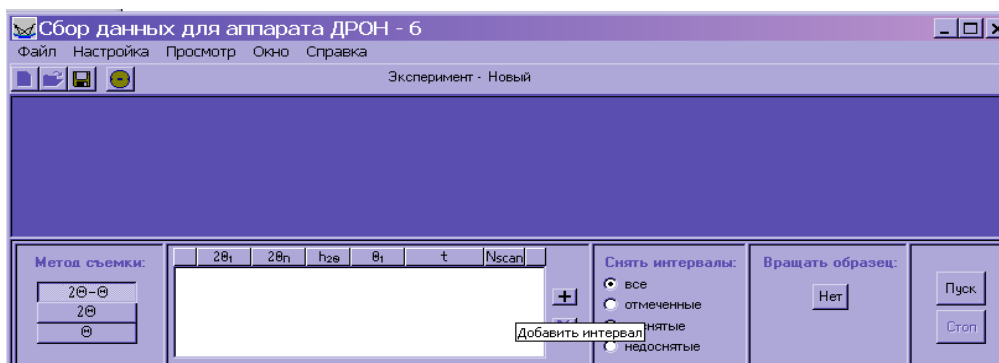
Θ - подвижный образец и неподвижный детектор.

Перед началом работы необходимо провести инициализацию гониометра. В окне «Инициализация гониометра» необходимо ввести углы детектора 2Θ и держателя образца Θ , физические значения которых снимают со шкалы гониометра на приборе (например, 50 и 25 соответственно):



При выборе кнопки «Выполнить»  гониометр переходит в нулевое положение.

Затем можно задать интервал съемки образца. Для этого выбирают команду «Новый эксперимент» на панели инструментов. Появляется окно, в котором необходимо выбрать команду «+» - добавить интервал:



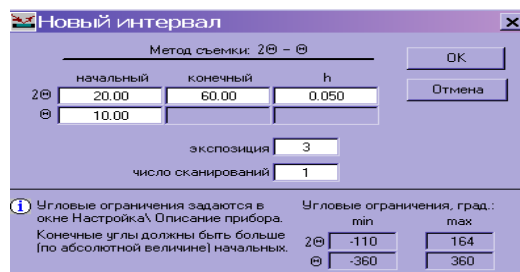
В окне «новый интервал» задаются параметры съемки образца:

1. Начальный и конечный – значения угла поворота детектора 2θ – интервал съемки образца. Выбирается такой интервал, в котором располагаются наиболее характерные и сильные рефлексы фаз, присутствующих в образце. Если предварительно неизвестен фазовый состав, то рекомендуется задать широкий интервал съемки при малой экспозиции, а затем переснять нужный интервал при большей выдержки.

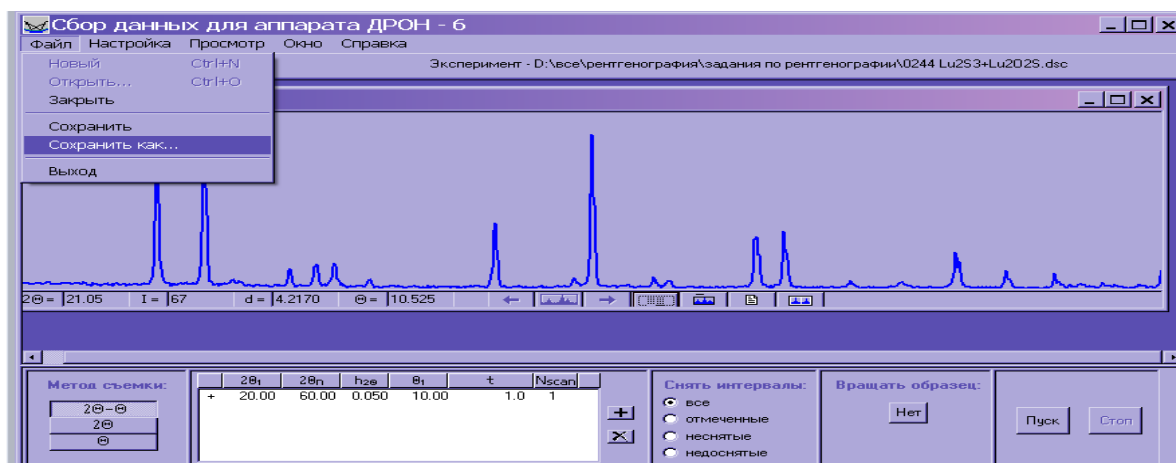
2. Шаг сканирования – ширина между двумя соседними точками в которых происходит накопление импульсов квантов излучения. Для прецезионных съемок шаг может составлять $0.01-0.02^\circ$. Для быстрых – шаг увеличивают до 0.5° . Чем меньше шаг сканирования тем больше разрешенность линий на дифрактограмме.

3. Экспозиция – время набора импульсов в каждой точке (согласно заданному шагу сканирования) спектра. Для прецезионных исследований экспозиция может составлять 5-10 с. Для быстрых – 1-3 с.

4. Число сканирований – количество проходов одного и того же заданного интервала. Результирующий спектр будет являться усредненным.



После установки всех параметров выбирается команда «ОК» и в основном окне «Пуск». Программа переходит в окно накопления данных. После окончания съемки образец сохраняют, выбирая команду «Сохранить как...»:



Во время проведения инициализации, или съемки интервала, или выполнения любой другой команды управления аппаратом может возникнуть аварийная ситуация. На панели инструментов в **Главном окне** появится окно со временем ожидания и кнопка прерывания команды . Нажатие этой кнопки прервет выполнение команды и даст сообщение об аварийной ситуации. При аварийном отключении компьютера или дифрактометра все несохраненные данные находятся в подкаталоге Temp, который создается во время съемки в каталоге c:\Program Files\Bourevestnik\DataCol, т.е. там, где находится данная программа DataCol.exe. При новом запуске программы подкаталог Temp с ранее снятыми данными уничтожается, а новый создается.

2.2. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С РЕНТГЕНОВСКИМ ДИФРАКТОМЕТРОМ

Конструкция дифрактометра обеспечивает защиту персонала лаборатории от:

- ✓ повышенного уровня ионизирующего излучения в рабочей зоне;
- ✓ повышенного значения напряжения в электрических цепях.

Рентгеновский дифрактометр – прибор с высоким электрическим напряжением.

Полностью собранный дифрактометр является электрически безопасным, поскольку все токоведущие закрыты и недоступны для прикосновения. Необходимо, чтобы были закрыты все стенки высоковольтного блока, не было дефектов в высоковольтном кабеле, через который подается напряжение на рентгеновскую трубку. Дифрактометр имеет болт защитного заземления и контактную площадку (14 мм²) для присоединения заземляющего проводника.

В случае временного прекращения подачи напряжения питания на работающий дифрактометр напряжение и анодный ток рентгеновской трубки самопроизвольно не восстанавливаются при возобновлении подачи напряжения независимо от положения органов управления. Необходимо выключить прибор (ручки подачи напряжения и тока выкручиваются в нулевое положение) и заново повторить все этапы включения и задать съемку дифракционного спектра (съемка дифрактограммы при сбое не прекращается, но прописывается линия при нулевой интенсивности).

2. Рентгеновский **дифрактометр** является **источником ионизирующего излучения**. Дифрактометр снабжен поглощающим рентгеновское излучение экраном из стекла, содержащего **соли свинца**. При закрытых окнах рентгеновской трубки (обеспечивается конструкцией кожуха), дверцах (шторках) дифрактометр является радиационно-безопасным для персонала лаборатории. Особое внимание на требования радиационной безопасности обращают при проведении юстировочных работ. В этом случае устанавливается дополнительный (передвижной) поглощающий экран сотрудника и выходным окном трубки. Необходимо исключать случаи, когда в помещении, где работает

дифрактометр, находится персонал лаборатории. Компьютер, с которого производится запуск съемки дифракционного спектра, должен находиться в другом помещении. На период снятия дифрактограммы оператор дифрактометра также находится в другой комнате (например, лаборатория пробоподготовки). Все операции по пробоподготовке образцов, обработке результатов анализа проводятся в отдельной комнате или при выключенном приборе.

3. ПРОБОПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ ДЛЯ АНАЛИЗА

Для рентгеновского структурного анализа очень важно получить образец (одно- или многофазный) в виде монокристалла. Но это может оказаться непреодолимой проблемой в виде технических сложностей при подборе условий выращивания монокристаллов. Но развитие методов рентгеноструктурного анализа позволяет устанавливать структуру и на поликристаллических образцах. **Поликристаллический** объект (порошок) содержит множество мелких кристалликов (или их обломков) различной ориентировки. Поэтому если на такой образец направить пучок рентгеновских монохроматических лучей с определенной длиной волны λ , то всегда в отражающем положении окажется большое количество атомных плоскостей, для которых выполняется условие Вульфа-Брэгга: $\lambda = 2d\sin\theta$. При этом однотипные серии плоскостей с одинаковым межплоскостным расстоянием d , расположенные под углом θ к первичному пучку, несмотря на их различную по отношению к нему ориентацию, будут отражать рентгеновские лучи под одними и теми же одинаковыми углами. Важно во время съемки образца осуществлять его вращение в плоскости, что приводит к увеличению эффективного объема, участвующего в формировании дифракционной картины и уменьшению влияния текстуры.

Из фокусировки по Брэггу-Брентано (рис. 18) видно, что **образец** для анализа должен быть **плоским**. Он может быть срезом большого кристаллического объекта, в виде спрессованной таблетки порошка или в виде порошка, нанесенного на плоскость держателя (обычно достаточно 0.1 г, размер частиц – 10^{-3} - 10^{-4} мм.). Если образец представляет собой металлическую пластину, минеральный шлиф или любой другой объект с ровной поверхностью,

то его непосредственно ставят в держатель и осуществляют съемку дифрактограммы. Кюветы для образцов изготавливают из стекла марки «Пирекс» или кварцевого, глубина её составляет 0.5-1.5 мм. Вещество может приклеиваться к подложке (пластилин, специальные клеи). При использовании клеящего вещества следует помнить, что рассеяние рентгеновских лучей на этом веществе может внести изменения в дифракционную картину образца (особенно, если это вещество выходит за границу образца и попадает в площадь фокусировки лучей). Поэтому необходимо использовать либо аморфное вещество, либо знать рентгенограмму этого клеящего вещества. На практике широкое распространение получил **метод «порошка»** из-за простоты и универсальности: объект не разрушается при анализе, требуется небольшое количество, нет необходимости выращивания монокристаллов. Порошок помещается в углубление в кювете, готовится «кашица» из порошка, смоченного в спирте и прессуется плоским материалом. Однако, если исследуемый образец реагирует со спиртом, то применяют органические клеи, вазелин. Спирт быстро испаряется и не влияет на линию фона, положение и интенсивность дифракционных отражений. Вазелин вносит свой вклад, прежде всего в изменение интенсивности отражений. При прессовании в образце может возникнуть **текстура** – закономерная укладка одинаково ориентированных по плоскостям или граням кристаллитов. Она не является помехой для измерения дифракционных максимумов, но если образец сильно текстурирован, то на рентгенограмме могут остаться рефлексы, полученные только от отражения плоскостями, которые сильно сцеплены между собой. Образование текстуры вызывается внешними силами, имеющие преимущественное направление. Например, при получении твердых при кристаллизации из расплава таким направлением может оказаться направление отвода тепла; при деформации металлических сплавов это направление, в котором происходит изменение размеров. В текстурированных материалах зерна ориентированы так, что определенные кристаллографические направления или нормали к плоским сеткам кристалла, группируются более или менее плотно вокруг некоторых направлений, оказавшихся привилегированными.

Если нарушена плоская поверхность образца, то это может привести к расширению дифракционных пиков, их смещению и искажению интенсивностей. Чрезмерное измельчение пробы приводит к **дифракционному уширению отражений** (размытость линий). Уширение линий дифрактограммы может быть вызвано и условиями синтеза изучаемых объектов (например, получение фаз в наносостоянии). Часто грубозернистость предпочтительнее ультрадисперсности. Но при недостаточном растирании до однородности частиц также может наблюдаться нечеткая дифракционная картина. При чрезмерном растирании также могут произойти полиморфные превращения.

4. КАРТОТЕКА РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫХ ДАННЫХ ЭТАЛОННЫХ ВЕЩЕСТВ

Для фазовой идентификации вещества требуется набор справочных стандартов фаз (эталонов), которые содержатся в постоянно пополняемых электронных базах данных, а ранее выпускались в виде многотомных изданий. Наиболее полной является картотека ASTM (American society for testing materials, Американское общество испытания материалов). Сейчас выпуски этой картотеки издаются ICDD (International centre for diffraction data, Международный центр дифракционных данных) и JCPDS (Joint committee on powder diffraction standards, Объединенный комитет по порошковым дифракционным стандартам). В картотеке ICDD содержатся более 100000 рентгенограмм неорганических и органических веществ. Компьютерный вариант картотеки ICDD носит название PDF (Powder Diffraction File, Порошковый дифракционный файл). В настоящий момент на кафедре используется порошковая база данных PDF2. Программа «Работа с базой данных» входящая в комплекс PDWin4.0, также частично основана на базе PDF2. Программа PCPDFWIN обеспечивает доступ к PDF2 под Windows. Пример карточки соединения представлен на рис. 9-11, 20. Каждому веществу в картотеке присвоен номер формата [xx-xxxx] (например, 38-1370, 08-0200), где первое число – номер раздела (Set), второе – номер вещества в данном разделе.

С панели инструментов программы PCPDFWIN можно вызвать интересные инструменты (функции).

Кнопка «PDFNumber» вызывает окно, в котором можно ввести известный номер карточки и открыть её.

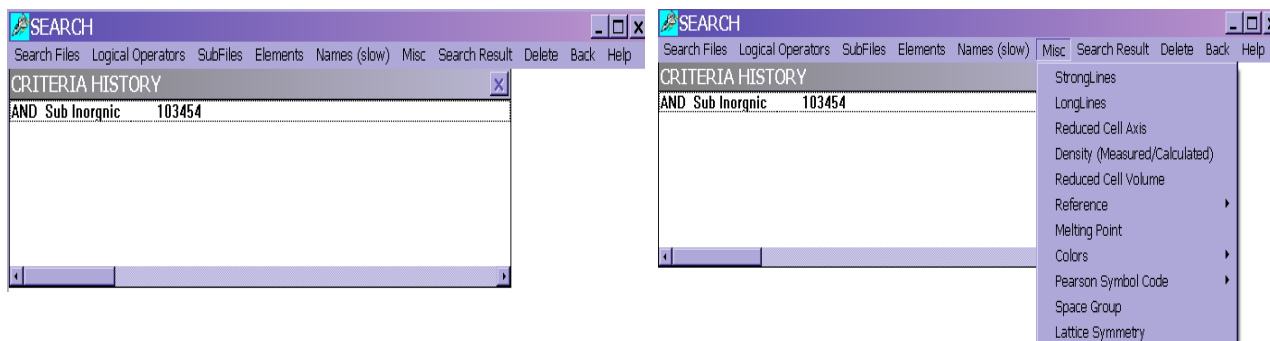
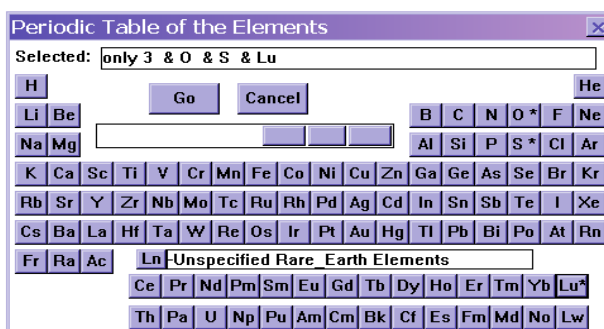


Рис. 19. Окно функции «Search»

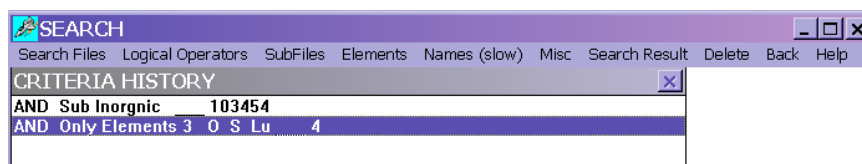
Функция «Search» позволяет осуществить поиск стандартов по различным категориям (рис. 19): подбазам (Subfiles), числу химических элементов, входящих в состав фазы (Elements→Number of elements), количеству атомов одного элемента, присутствующих в химической формуле соединения (Elements→Element with atom count), названию химического соединения (Names(slow)→inorganic или organic names), названию минерала (Names(slow)→mineral names), минеральной группе (Names(slow)→mineral groups); сильнейшим линиям, цвету, симметрии, пространственной группе, символам Пирсона, температурам плавления, плотности (Misc→выбрать нужный параметр для поиска) (рис. 19).

Наиболее часто используется поиск эталонов по химическому составу: Elements→ Select elements→ Only. Открывается окно с таблицей Менделеева, в которой отмечаются химические элементы, которые входят в эталонную фазу:

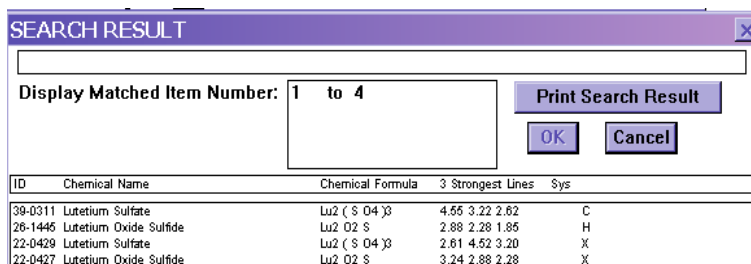


Затем выбирается команда  и из всей картотеки выбираются карточки, в

которых будут присутствовать только выбранные элементы. Для элементов O, S, Lu отображены 4 эталонные карточки:



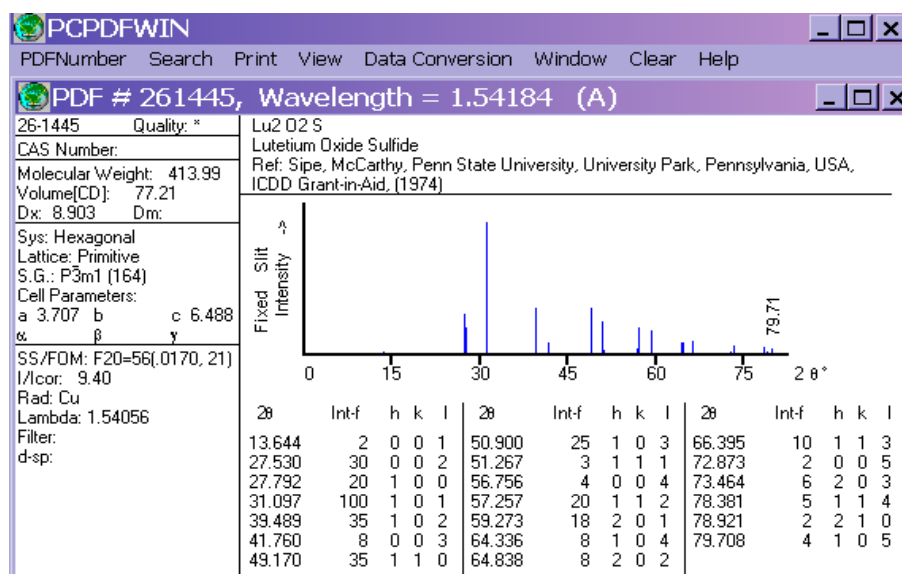
Для просмотра списка карточек необходимо выделить строку и нажать кнопку «Search Result» на панели, появляется окно с результатами поиска:



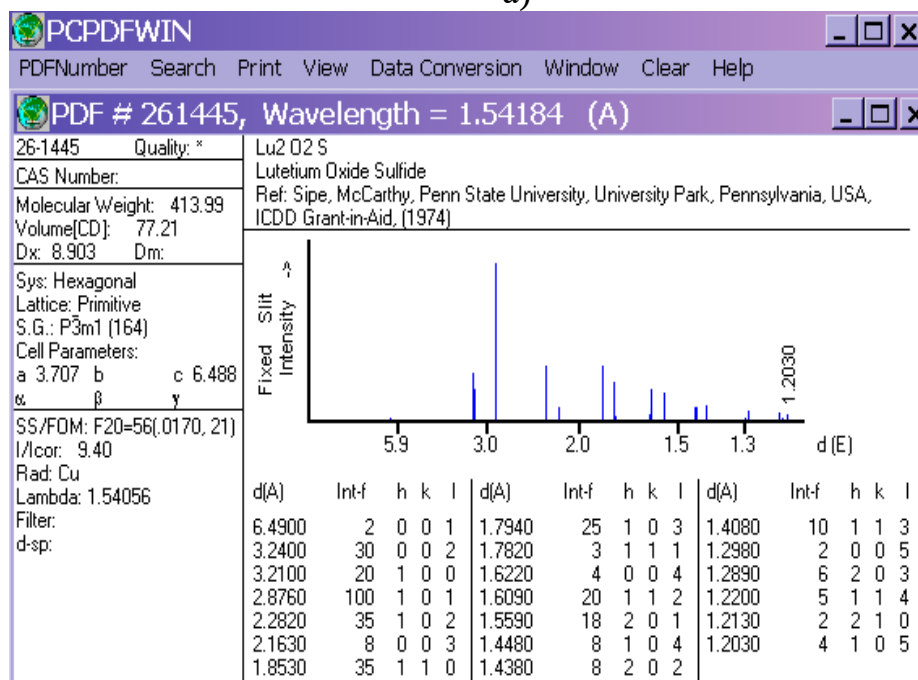
Двойным щелчком открывается нужная для работы карточка эталонной фазы (или карточка с более высокой отметкой качества при наличии нескольких эталонов с одинаковой химической формулой). Если уже проведен качественный анализ образца с использованием программного комплекса PDWin4.0 и определен его фазовый состав, то можно просмотреть необходимую информацию (например, значения параметров элементарной ячейки, сингонию, индексы отражений и др.) или распечатать карточку для дальнейшей работы.

В карточке стандарта фазы содержится следующая информация: номер карточки, химическое название и формула, метод съемки и технические данные (аппаратура, длина волны излучения, монохроматор и фильтр), угловые и линейные параметры элементарной ячейки, отношения линейных параметров элементарной ячейки ($A = a/c$, $C = b/c$), данные симметрии (сингония, пространственная группа), структурный тип, число формульных единиц (Z), расчетная и измеренная плотности (D_x , D_m), физические и оптические свойства, синтез и чистота фаз, литературная ссылка на источник информации (авторы, название журнала, год издания), критерий качества, рассчитанный по методу Smith и Snyder (SS/FOM, функция F_{30}), корундовое число (отношение сильнейшего пика исследуемого вещества к сильнейшему пику корунда в их двухфазной смеси 1:1, I/I_{cor}), линейные и угловые параметры решетки для приведенной ячейки (Reduced Cell), признак качества (символьная отметка),

межплоскостные расстояния (d , Å), интенсивности отражений (I , имп/с), индексы Миллера (hkl), номера эталонных карточек, которые заменяются данной эталонной карточкой (to replace), молекулярный вес (Mwt), объем ячейки (Volum).



а)

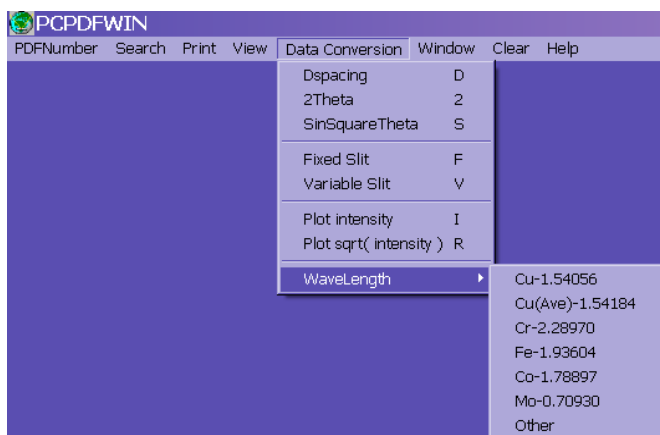


б)

Рис. 20. Выдача программы PCPDFWIN – эталонная дифрактограмма $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$. а – карточка с указанием значения углов 2θ ; б – со значениями межплоскостных расстояний d

При открытии карточки становится доступной функция пересчета углов в зависимости от используемой длины волны рентгеновских лучей (т.е. от материала анода рентгеновской трубки). При сравнении спектров эталона и

образца по 2θ важно следить, что бы они были получены при использовании рентгеновского излучения с одинаковой длиной волны. Пересчет углов проводят во вкладке Data Conversion (Перевод данных)→Wavelength (длина волны):



Чтобы каждый раз не отслеживать длину волны излучения для сравнения спектров целесообразно и более правильно сверять значения межплоскостного расстояния, которые не зависят от материала анода и длины волны рентгеновского излучения. Чтобы отобразить карточку со значениями d необходимо нажать вкладку Data Conversion→Dspacing.

Каждой карточке присвоена **отметка качества** (Quality), к которой предъявляются следующие требования:

1. Высшая (*). Хорошо охарактеризованный химический состав; объективно (количественно) измеренная интенсивность; широкий угловой интервал и разумное распределение интенсивностей; отражения с $d \leq 2.50 \text{ \AA}$ представлены по меньшей мере тремя значащими цифрами; отражения с $d \leq 1.200 \text{ \AA}$ представлены по меньшей мере четырьмя значащими цифрами; нет серьезных систематических ошибок; нет значимых отражений с $|\Delta 2\theta| \geq 0.05^\circ$; среднее $|\Delta 2\theta| \leq 0.03^\circ$ для значимых отражений; нет непроиндексированных рефлексов; нет рефлексов, запрещенных по симметрии; нет отражений от примесей. Есть и другое обозначение данного качества – «Star» (S).

2. Индексировано (i). Разумный интервал 2θ и распределение интенсивности; разумная полнота данных (рентгенограммы); величины d имеют по меньшей мере три значащие цифры после запятой; нет существенных систематических ошибок; отклонения значимых рефлексов не более $|\Delta 2\theta| < 0.2^\circ$; максимальное число ошибочных отражений (непроиндексированных,

запрещенных по симметрии, примесных) не более 2 и ни одного среди 8 самых сильных отражений.

3. Сомнительно (О). Низкая точность данных; подозрение на многофазный образец; данные от образца, плохо охарактеризованного химически; отсутствие параметров элементарной ячейки; при наличии параметров используются критерии неоднородности образца: количество непроиндексированных, запрещенных по симметрии или примесных отражений не более 3; один из трех самых сильных рефлексов непроиндексирован.

4. Без оценки. Данные не удовлетворяют критериям предыдущих отметок качества.

5. Теоретическая (С). Рентгенограмма рассчитана по кристаллическим структурным параметрам. Требование к значащим цифрам то же, что и для высшего критерия.

6. По методу Ритвельда (R). Используется для рентгенограмм, у которых значения d и их интенсивностей являются прямым результатом уточнения по методу Ритвельда.

5. КАЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Определение фазового состава образца является наиболее распространенной задачей рентгенофазового анализа. Каждая фаза имеет свою кристаллическую решетку и всегда дает одинаковый спектр, т.е. строгий набор межплоскостных расстояний и соответствующих интенсивностей. Дифракционная картина – это «паспорт» химического соединения, по которому можно однозначно идентифицировать кристаллическое вещество. Высокая точность межплоскостного расстояния d_{hkl} позволяет определять параметры элементарной ячейки кристаллической фазы. Не существует двух веществ, которые бы давали совершенно одинаковый дифракционный спектр. Но изоструктурные соединения с близким химическим составом и размерными характеристиками конечно будут давать схожий спектр.

Рентгенограмма смеси различных кристаллических фаз есть сумма рентгенограмм чистых веществ (компонентов). Если в системе образуется

химическое соединение, то на рентгенограмме соответствующего образца будут присутствовать рефлексы, не относящиеся к исходным компонентам системы, т.е. образец (сплав) будет обладать своим уникальным набором d_{hkl} .

Положение рефлексов определяется: параметрами (размерами) элементарной ячейки; симметрией решетки. **Интенсивность линий определяется:** положением и типом атомов в элементарной ячейке. Интенсивность зависит от: способа приготовления образца; геометрии съемки (метод Лауэ, вращения, Дебая-Шерера); «природы» вещества (например, степень кристалличности).

Из дифрактограммы можно получить две специфические характеристики: положение линий на дифрактограмме и ее интенсивность. Поэтому обе эти характеристики нужны для идентификации фаз.

Если известны фазы, которые входят в состав образца, то задача идентификации решается довольно просто. Для этого необходимо открыть картотеку и «визуально» сравнить дифракционный спектр образца с эталонными спектрами фаз: проводят **количественное сопоставление значений межплоскостного расстояния при качественном сравнении соответствующих интенсивностей**. Различие интенсивностей в 10-15 % считается допустимым. Точность совпадений величин межплоскостного расстояния d определяется критерием $|(d_{\text{эксп.}})^{-2} - (d_{\text{этал.}})^{-2}| < 0.0005 \text{ \AA}^{-2}$. Для сравнения можно использовать и угол 2Θ : разница не должна превышать 0.02° . Не следует забывать, что согласно уравнению Вульфа-Брэгга, положение отражения (2Θ) зависит от длины волны рентгеновского излучения, а величина d является характеристикой кристаллического вещества. Сравнение спектров эталона и образца начинают с наиболее сильных рефлексов, постепенно переходя к средним и мелким. Если количественное содержание одной из фаз в образце сравнительно мало (например, 10 %), то линии, интенсивность которых на эталонной дифрактограмме ниже 10-15 %, нередко незаметны на фоне образца. Т.е. при уменьшении содержания фазы в образце количество и интенсивность линий будет снижаться (например, при содержании фазы в количестве 3-5 % могут проявляться только 1-2 наиболее сильных рефлекса).

Величина интегральной интенсивности пика прямопропорциональна количеству фазы в образце. Можно считать, что наличие фазы в образце установлено надежно, если все яркие и большинство слабых линий, приведенных в карточке стандарта, присутствуют на дифрактограмме образца. Если часть сильных линий отсутствует, то совпадение остальных линий можно считать случайным.

Если после процедуры сопоставления дифрактограмм образца и эталонов часть пиков осталась неидентифицированными, то образец содержит примеси. Определение примесей решается аналогичным образом – сопоставление эталонов и оставшихся неприписанных пиков, а также привлечение дополнительных данных по прободготовке, способу получения образца, возможных побочных реакций, неустойчивости фаз и т.д.

Важно учитывать, что в многофазных образцах (например, природных системах) возможны наложения пиков (как сильных, так и слабых) от двух или более фаз, а также, что из-за наличия дефектов в кристаллической структуре или образования твердых растворов в многофазных системах происходит смещение межплоскостного расстояния d в ту или иную сторону.

Следует отметить, что поскольку в аморфных твердых телах отсутствует периодичность в расположении атомов, то они не дают четкой дифракционной картины. Рентгенограмма аморфного вещества представляет собой несколько широких полос (иногда с большой интенсивностью) или плавный холм, называемый «гало».

6. ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС PDWin 4.0 ДЛЯ ОБРАБОТКИ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ

На кафедре неорганической и физической химии ТюмГУ для проведения обработки экспериментальных данных используется программный комплекс PDWin 4.0, поставляемый с дифрактометрическим оборудованием НПП «Буревестник», ОАО (г. Санкт-Петербург). В пакет входит несколько программ:

1. Предварительная обработка (или «обработка рентгенограмм» в предыдущих версиях) – DRWin. Предназначена для определения набора характеристик каждого отражения дифрактограммы исследуемого образца,

полученной при съёмке на рентгеновских дифрактометрах (кафедра располагает тремя приборами ДРОН-7, ДРОН-6, ДРОН-3М).

2. Качественный анализ – Qual. Используется для определения качественного фазового состава исследуемого образца путем сравнения его дифракционного спектра со спектрами чистых (гомогенных) фаз из картотеки эталонов.

3. Количественный анализ – Quan. В программе реализованы различные методы количественного анализа, которые позволяют определять фазовые соотношения, как с помощью эталонных смесей, так и по чистым фазам.

4. Автоиндицирование – Ind. **Индицирование** рентгенограммы – нахождение индексов линий (отражений) на рентгенограмме, что даёт возможность вычисления параметров элементарной ячейки фазы, присутствующей в образце. Программа осуществляет определение индексов дифракционных отражений и вычисляет параметры элементарной ячейки поликристаллических образцов.

5. Уточнение параметров – Param. После окончания процедуры индицирования можно уточнить параметры и объём элементарной ячейки с помощью программы «Уточнение параметров и индексов», рассчитывающей стандартные отклонения параметров элементарной ячейки. Программа предназначена для определения параметров элементарной ячейки кристаллического образца любой сингонии с известными индексами отражений.

6. Работа с базой данных – Cards. Данная программа предназначена для работы с базой порошковых дифракционных данных, которая основана на картотеке PDF 2. Файл с базой данных имеет название PDWin.mdb. Программа позволяет просматривать содержание всей базы или находящихся в ней подбаз, формировать собственные подбазы, выбирая нужные карточки, а также выводить на экран данные для любой эталонной карточки.

7. Теоретическая дифрактограмма – TheorPattern. Программа расчета теоретической дифрактограммы предназначена для построения дифрактограмм веществ, исходя из кристаллоструктурных данных. Исходной информацией для программы являются: пространственная группа, параметры элементарной

ячейки, химический состав и координаты атомов. Программа определяет: кратность атомной позиции, фиксированные и связанные атомные и тепловые параметры (изотропные и анизотропные), плотность вещества, линейные и массовые коэффициенты поглощения, массу и объем элементарной ячейки. Программа позволяет рассчитать теоретические дифрактограммы для нескольких веществ, смоделировать образец с заданными концентрациями и сравнить модельный образец с экспериментальным образцом. Программа позволяют рассчитать межатомные расстояния и валентные углы, торсионные углы и уравнения плоских и линейных фрагментов структуры и углов между ними.

8. Набор образца вручную – NewSmp. Программа предназначена для набора спектральных характеристик линий, если нужно провести качественный или количественный анализ образца, обработанного без помощи программ PDWin, или, если требуется ввести табличный стандарт.

9. Поправка по стандарту – Stand. Программа осуществляет расчет ошибок $\Delta 2\theta$ по значениям измеренного и эталонного стандартов, построение графика поправок $\Delta 2\theta = f(\Delta 2\theta)$ и внесение полученных поправок в образец. Стандарт используют для устранения систематических ошибок из полученных при съемке образца значений углов 2θ . Стандартное вещество или подмешивают в образец перед съемкой (внутренний стандарт) или снимают отдельно после съёмки образца (внешний стандарт).

10. Метод Ритвельда – Rietveld. Голландский учёный Х.М. Ритвельд в 1967 г. предложил метод для уточнения структуры соединений по рентгеновским порошковым данным, который основан на подгонке расчётного профиля экспериментальной порошковой дифрактограммы к экспериментальному. Входными данными в программу являются дифрактограмма образца и структурные данные фаз. Вклад в вычисленную интенсивность в каждой точке дифрактограммы вносят: 1) структурный фактор, коэффициент приведения к абсолютной шкале и параметры решетки; 2) функция формы пика; 3) нуль счетчика и функция фона; 4) поправки на асимметрию пика, текстуру и др. Все уточняемые параметры делятся на профильные (влияющие на положение пиков

и профиль рентгенограммы) и структурные (атомные параметры – координаты и тепловые параметры атомов, коэффициенты заселенности позиций и текстурные параметры). Метод обычно использует готовые структурные модели и позволяет проводить уточнение структуры при наличии нескольких фаз в образце. К главным трудностям метода можно отнести: правильное индексирование отражения (особенно для веществ низшей сингонии), правильный выбор математической функции профиля, правильность проведения линии фона при обработке, степень текстурированности образца.

Для того чтобы в программе не было сбоев, в меню Пуск\Настройка\Панель управления выбрать:

- в системе Windows 2000 папку «Язык и стандарты», на панели «Числа» поменять разделитель целой и дробной частей числа на точку,
- в системе Windows XP папку «Язык и региональные стандарты», кнопку «Настройка», в окне «Настройка региональных параметров» поменять разделитель целой и дробной части на точку.

6.1. ПЕРВИЧНАЯ ОБРАБОТКА ДИФРАКТОГРАММ

Этап выбора интервала обработки.

Для открытия файла эксперимента выбирается сохраненная дифрактограмма с расширением *.dsc и появляется окно с интервалом снятого образца (рис. 21). Дифрактограмма, полученная в результате эксперимента, представляет собой базовую линию с набором рефлексов (максимумов, дифрактометрических пиков, отражений). Каждый рефлекс характеризуется своим положением, которое определяется углом 2θ и межплоскостным расстоянием d (связанны между собой соотношением Вульфа-Брэгга), высотой (интенсивностью отражения, число импульсов, I , имп/с), шириной на половине высоты, интегральной интенсивностью.

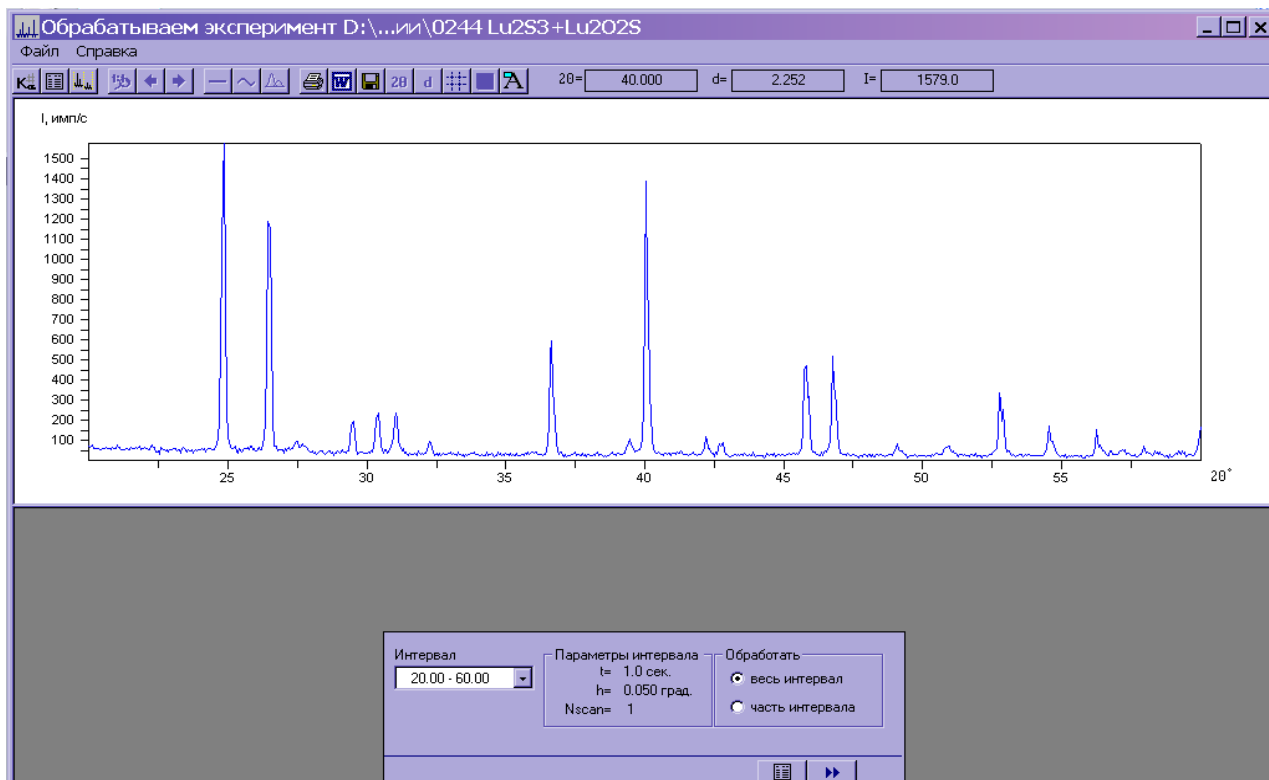


Рис. 21. Вид окна на начальном этапе обработки дифрактограммы образца

На данном этапе обработка дифрактограммы еще не проводится, а только осуществляется выбор интервала обработки и доступные некоторые функции программы и окна на панели инструментов:

-  – общие параметры эксперимента;
-  – результаты съемки (приводятся значения углов 2θ и интенсивность на каждом шаге съемки);
-  – все интервалы эксперимента (выводятся на экран все интервалы съемки);
-  – печать видимой части интервала (выводит на печать ту часть дифрактограммы, которая в текущий момент отображается на экране);
-  – копировать рисунок (при нажатии значка, рисунок автоматически вставляется в «Word»);
-  – сохранить как *.bmp файл (график сохраняется в файле с расширением *.bmp);
-  – масштабная сетка (убирает/добавляет масштабную сетку);

 – свойства печати (выбор ориентации печатного листа и толщину линий дифрактограммы).

Курсор мыши, находящийся в любой точки дифрактограммы указывает значения 2θ , d и I .

Если необходимо увеличить определенный участок дифрактограммы (например, тот, на который приходятся близко расположенные рефлексy), то необходимо нажать и удерживать левую кнопку мыши и растянуть появившуюся рамку на нужную площадь. После выполнения этой операции становятся активными следующие функции и окна:

 – масштаб 1:1 (возвращение растянутого участка дифрактограммы в первоначальный масштаб);

  – прокрутка влево/вправо (сдвигает растянутую дифрактограмму).

Нижняя панель содержит информацию обо всех интервалах съемки (как правило, одна съемка образца проводится в один угловой интервал); параметрах съемки – время экспозиции, шаг съемки, число сканирований. Также можно указать – обработать весь интервал съемки или только часть (для этого необходимо курсором мыши выделить интересующую область).

 – далее (переход программы на следующий этап).

Этап отделения фона и нахождения начальных координат максимумов пиков.

В следующем окне (после нажатия кнопки «Далее») осуществляется первый этап обработки дифрактограммы (рис. 22).

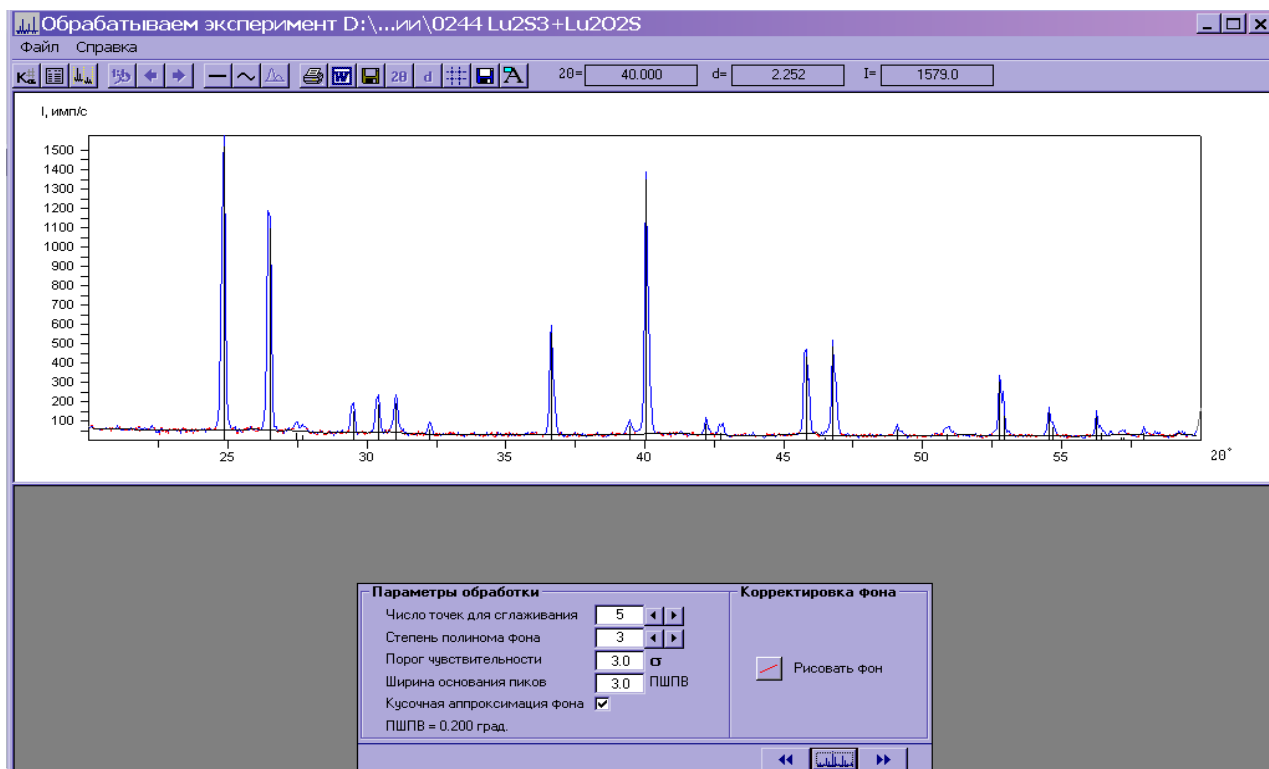
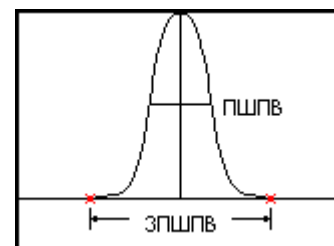


Рис. 22. Вид окна для выбора параметров обработки фона

Параметры обработки фона установлены по умолчанию, для более точной обработки линии фона и профилей отражений рекомендуется варьировать параметры:

1. Число точек для сглаживания. Количество точек всегда нечетная величина, зависящая от полной ширины пика на половине его высоты (ПШПВ) и шага съемки.



Если линии обрабатываемого эксперимента шире или уже, заданных по умолчанию, то можно изменить рассчитанное программой число точек для сглаживания. Значение ПШПВ сразу будет изменяться в нижней строке панели. Чем меньше шаг, тем больше точек для сглаживания предлагает программа. Если на широком пике задать мало точек для сглаживания, то программа найдет много пиков и, наоборот, если на узком пике задать много точек, то программа пропустит пик.

2. Степень полинома фона. Аппроксимация дифрактограммы осуществляется полиномом в степени $1 \div 7$ по всем точкам фона методом наименьших квадратов.

3. Кусочная аппроксимация фона. Если данная функция не активизирована, то коэффициенты полинома фона определяются по всем точкам фона на интервале съемки. Если функция активизирована (стоит галочка), то интервал съемки разбивается на несколько участков, и коэффициенты полинома фона определяются для каждого участка, но полином будет одинаковой степени.

4. Порог чувствительности. Это стандартное отклонение интенсивности фона, определяемое в каждой точке дифрактограммы. Порог чувствительности, равный 3σ , с вероятностью 99 %, указывает на то, что найденный пик является отражением, а не случайным выбросом над фоном. Чем меньше порог чувствительности, тем больше линий будет определяться на дифрактограмме.

5. Ширина основания пика. Начало пика определяется углом, который равен разности между положением максимума пика и половиной от ПШПВ: Начало пика = $24.85^\circ - (0.2 \cdot 3)/2 = 24.55^\circ$

Угол, отстоящий от положения максимума на величину, равную половине от указанного 3ПШПВ, определяет конец пика.

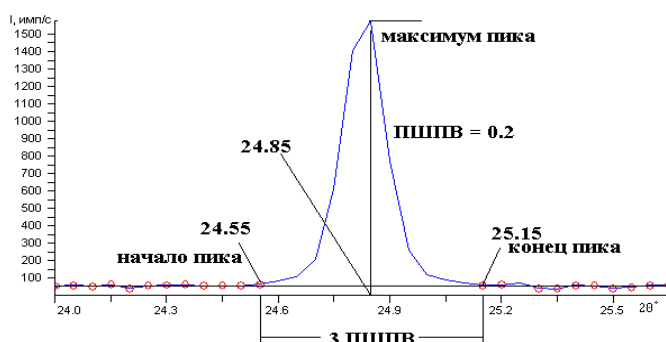


Рис. 23. Дифрактометрический пик

Для определения интегральной интенсивности крайне важен этот параметр. На следующем этапе обработки в окне «Уточнение параметров профиля», важно отследить, чтобы красная огибающая кривая, характеризующая уточненный профиль, доходила до линии фона. В противном случае интенсивности на концах пиков не будут входить в интегральную интенсивность.

После установки нужных значений (или согласится с предложенными по умолчанию) на панели «Параметры обработки» следует нажать кнопку  – обработать интервал для запуска процедуры.

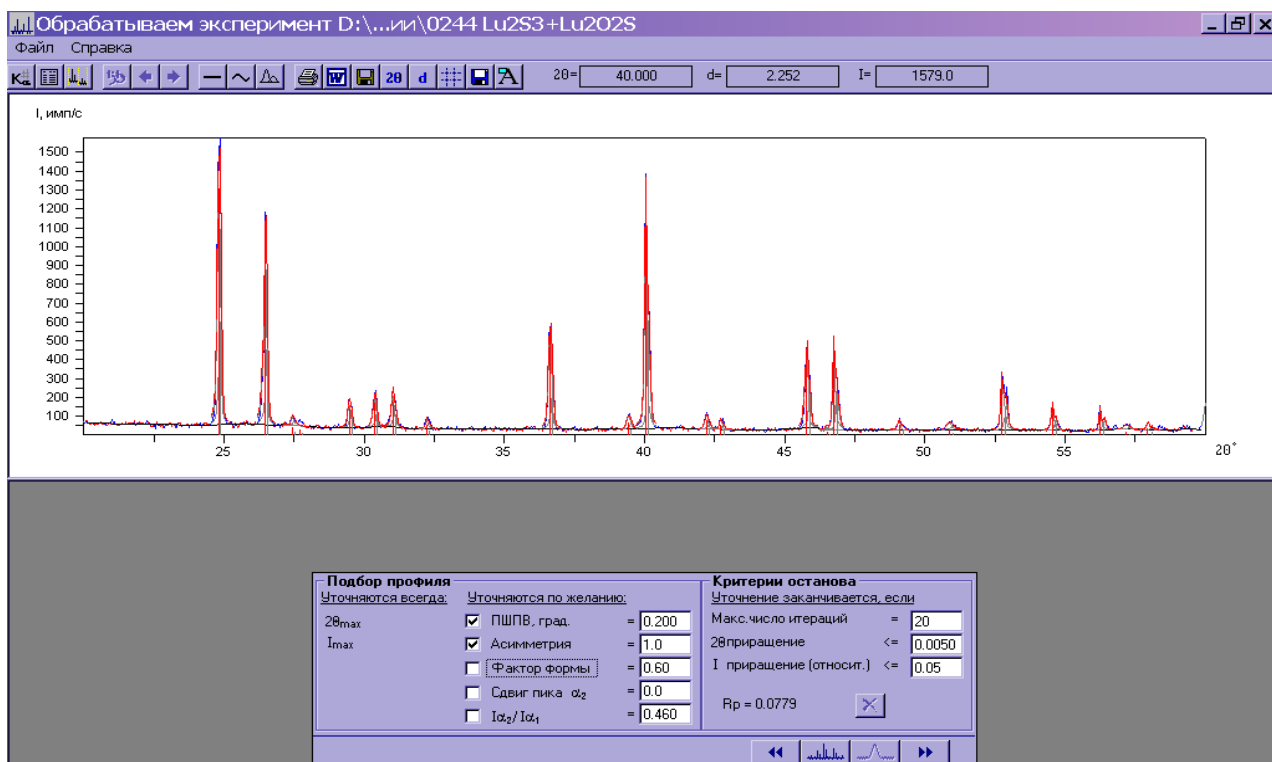
Точки фона и характеристики максимумов пиков определяются по первой квадратичной и второй кубической сглаженным производным. Производные считаются в каждой точке, используя информацию соседних точек. Сглаживание – это процесс усреднения. Координаты максимумов пиков уточняются аппроксимацией вершушек пиков параболой.

Найденные точки фона отмечаются красным цветом, проводится линия фона, штрихами указываются положение и высота пиков.

На данном этапе обработки появляется возможность добавить или удалить пик. Для этого следует щелкнуть правой кнопкой мыши в нужном месте. Появятся сообщения «Поставить линию» и «Удалить линию» с указанием угла 2θ .

Чтобы перейти в следующее окно обработки дифрактограммы следует нажать кнопку  (далее).

Этап уточнения параметров профиля



На данном этапе происходит процедура разделения дифрактометрического пика (профилирование), который представляет собой дуплет, на две линии α_1 и

α_2 , разделение наложенных линий и уточнение характеристик пиков, полученных на предыдущем этапе обработки.

На панели «Подбор профиля» приведены уточняемые параметры. На панели «Критерии останова» даны условия окончания процедуры уточнения.

Профиль рентгеновских пиков математически аппроксимируется дублетной функцией псевдо-Войта $pV = \eta L + (1-\eta)G$, в которую входят функции Лоренца (L) и Гаусса (G), а так же фактор формы пика ($\eta = 0 \div 1$).

Если пользователь оставляет уточняемые параметры по умолчанию (стандартные значения, которые предлагает программа), то сразу можно выбрать кнопку  – обработать весь интервал съемки. При этом будет уточняется весь снятый интервал без учета добавленных или удаленных на этом этапе линий. Но если линии добавлены на предыдущем этапе, то они учитываться будут. Во время процесса уточнения работает мигающая кнопка .

На данном этапе (как и на предыдущем) также существует возможность поставить или удалить пик. После выполнения данной операции исправленный интервал пиков можно уточнить выбором кнопки  – обработать исправляемый интервал пиков.

После этапа уточнения рисуются профили пиков α_1 (красный штрих) и α_2 (серый штрих). Красная огибающая кривая должна как можно точнее совпасть с экспериментальной дифрактограммой (синяя кривая) (рис. 24).

После выполнения процедуры обработки становятся доступными следующие инструменты:

 – рисовать Альфа1-Альфа2, который позволяет изображать дифрактограмму без профилей линий α_1 и α_2 . Если применен данный инструмент, то на печать будет выводиться дифрактограмма без серых профилей дублетов.

 – отметка углов. Позволяет подписывать угол 2θ над каждой линией α_1 и α_2 (рис. 24).

 – отметка межплоскостных расстояний. Над каждой линией α_1 ставится значение межплоскостного расстояния [$\text{\AA}$]. Данная функция удобна при

качественном анализе без использования программного комплекса и визуальном сопоставлении эталонных карточек или других рентгенограмм с анализируемым образцом.

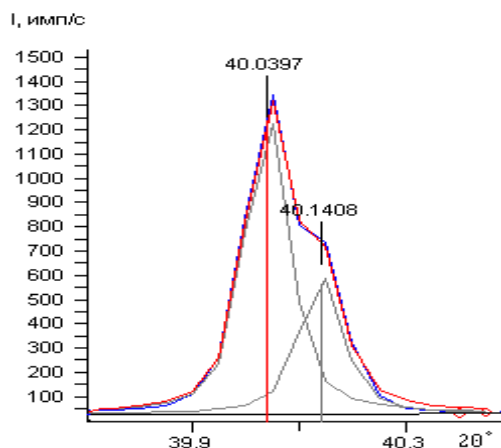


Рис. 24. Дифрактометрический пик

На панели «Подбор профиля» приведены параметры, которые уточняются всегда – это положение угла $2\theta_{\max}$ и высота $I_{\max}$ пика α_1 (для пика α_2 значения рассчитываются). Остальные параметры можно уточнить по желанию. Если галочка слева от параметра активирована, то этот параметр включен в процесс уточнения.

Начальные значения параметров можно изменить до начала процедуры уточнения. Значение полуширины зависит от числа точек сглаживания, заданных на предыдущем этапе обработки. Его начальное значение должно быть близким к реальному значению, т.к. начальное значение этого параметра сильно влияет на успешное проведение процесса уточнения. Реальное значение полуширины можно оценить на каком-либо одиночном пике, если найти разность углов с правой стороны пика и с левой стороны пика примерно на половине его высоты.

Список параметров, уточняемых по желанию:

ПШПВ, град. – полная ширина на половине высоты максимума пика в градусах. После первого этапа уточнения эта величина одинаковая для всех пиков и служит начальным значением для процесса уточнения.

Асимметрия – отношение левой половины полуширины пика к правой половине.

Фактор формы – доля функции Лоренца в функции псевдо-Войта. Значение фактора формы изменяется от 0 до 1. Если фактор формы равен 0, то аппроксимирующая функция будет функцией Гаусса. Функция Гаусса имеет пологую вершину и быстро спадающие склоны и хорошо описывает форму отражения, которое дает гониометр. Если фактор формы равен 1, то аппроксимирующая функция будет функцией Лоренца, имеющая острую вершину, пологие склоны и хорошо описывает форму отражения, которое получается от образца. Параметр фактор формы уточнять не рекомендуется, так как после уточнения получается большой разброс в значениях этого параметра для разных пиков.

Сдвиг пика α_2 – сдвиг α_2 пика относительно значения, рассчитанного по положению α_1 пика, в градусах. Уточняется только в случае необходимости, когда применяются специальные средства для монохроматизации излучения, которые могут нарушать спектральные характеристики дублета $\alpha_1 - \alpha_2$.

$I\alpha_2/I\alpha_1$ – отношение интенсивности спектральной линии α_2 к интенсивности α_1 .

На панели «Критерии останова» приведены критерии и их значения, при которых процедура уточнения заканчивается. Процесс итеративный, который прерывается после того, как будет достигнута необходимая точность уточняемых параметров. Можно изменить значения следующих критериев:

Максимальное число итераций. Процедура уточнения прекращается, если число итераций достигнет заданного максимального значения.

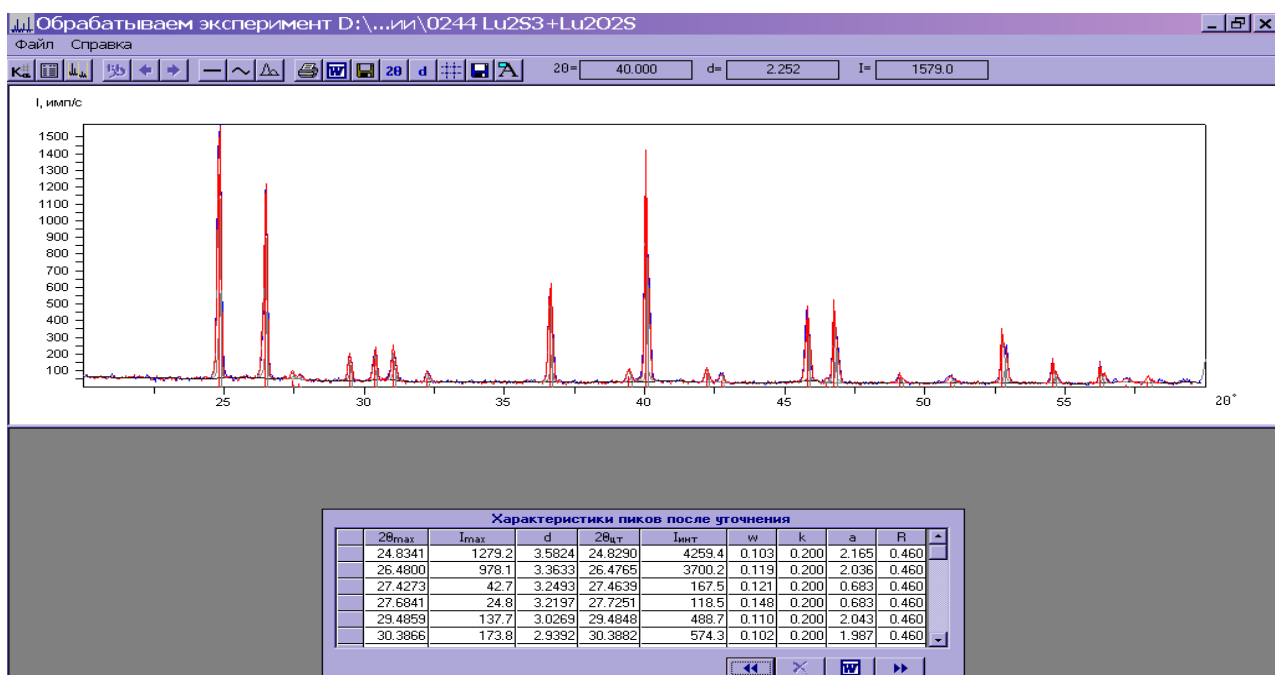
2θ приращение – это разность между углами, полученная на последней и предпоследней итерациях. Процедура уточнения прекращается, если приращение 2θ всех пиков становится меньше или равно указанного значения при одновременном выполнении условий для приращения интенсивностей. Задается в градусах.

I приращение (относит.) – это отношение разности значений интенсивностей, полученных на последней и предпоследней итерациях, к значению интенсивности, полученной на последней итерации. Процедура уточнения прекращается, если приращение интенсивности всех пиков становится меньше или равно указанного значения при одновременном выполнении условий для приращения 2θ . Задается в относительных единицах.

⏪ – Назад возвращает программу в предыдущее окно «Определение фона и максимумов пиков». ⏩ – Далее осуществляет переход программы в следующее окно, где показаны характеристики пиков после уточнения (окно «Полученные данные»).

Окно «Полученные данные»

В окне «Полученные данные» приводятся спектральные характеристики каждого пика дифрактограммы после обработки на предыдущих этапах «Определение фона и максимумов пиков» и «Уточнение параметров профиля». В этом окне также можно дополнительно расставить значения угла 2θ , межплоскостного расстояния d , убрать линии дуплета α_1 - α_2 . При необходимости дифрактограмму можно перенести в текстовый редактор Word, нажав кнопку  на панели инструментов.



Для каждой линии дифрактограммы в таблице представлены следующие уточненные характеристики:

$2\theta_{\max}$ – положение максимума пика,
 $I_{\max}$ – интенсивность максимума,
 d – межплоскостное расстояние,
 $2\theta_{\text{цт}}$ – центр тяжести дублета,
 $I_{\text{инт}}$ – интегральная интенсивность дублета,
 w – полуширина ПШПВ,
 k – фактор формы (доля функции Лоренца в дублетной функции псевдо-Войта),
 a – асимметрия,
 R – отношение интенсивностей дублета.

 – Назад возвращает программу в предыдущее окно «Уточнение параметры профиля».

 – Удалить пик удаляет пики из таблицы и из дифрактограммы.

 – Копировать результаты вставляет табличные результаты в Word.

 – Далее возвращает программу в окно, в котором выбираются интервалы обработки, где можно выбрать следующий интервал для обработки или повторить обработку этого же интервала с другими условиями.

Для дальнейшей работы с обработанной дифрактограммой ее необходимо сохранить: файл → сохранить как → выбрать папку → сохранить.

В файле сохраняются:

1. углы 2θ и интенсивности в максимуме пиков (α_2 линии отбрасываются),
или

2. углы 2θ центров тяжести отражений и интегральные интенсивности дублетной линии $\alpha_1 + \alpha_2$, или

3. относительные интенсивности (приведенные к 100) и межплоскостные расстояния (α_2 линии отбрасываются),

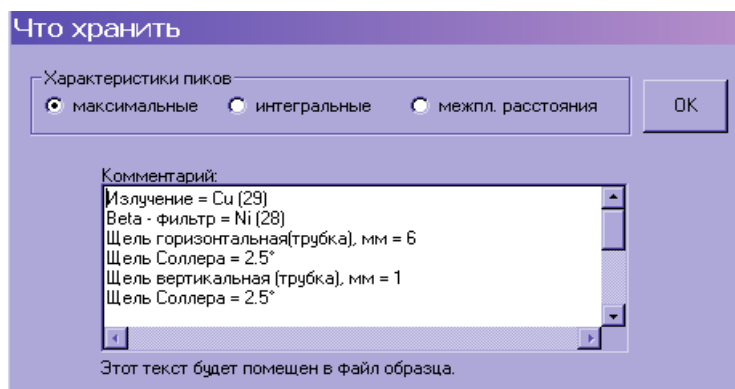
Каждый вид информации сохраняется в отдельном файле. Поэтому, чтобы не потерять результаты обработки, следует выбрать команду «Сохранить как» три раза и сохранить три файла с разными спектральными характеристиками, например:

1. образец – m.smp файл с интенсивностями в максимуме, используется для программ качественного и количественного анализа

2. образец – i.smp файл с интегральными интенсивностями, используется для количественного анализа,

3. образец – d.smp файл с межплоскостными расстояниями, используется для качественного анализа, индиферирования и уточнения параметров элементарной ячейки.

Спектральные характеристики пиков выбирают в окне «Что хранить»:



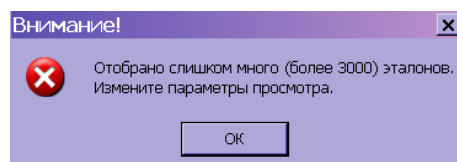
В поле «Комментарий» можно набрать любую информацию (например, условия получения образца), которая будет помещена в файл образца.

6.2. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Одна из главных задач рентгенофазового анализа – определение числа и вида кристаллических фаз, присутствующих в образце природного (минерал, керн, глина, донные отложения) и техногенного происхождения (строительные материалы, сплавы, покрытия и пленки, продукты коррозии).

В программе «Работа с базой данных» карточки эталонных веществ разделены на подбазы для удобства пользования и сравнения. В программе заявлены несколько подбаз, которые сформированы по химическому составу, применению, происхождению. Одно химическое соединение может быть представлено в нескольких подбазах. Например, SiO₂ представлен и в подбазе inorganic (неорганические соединения) и mineral (минералы). В подбазе inorganic содержится более 57000 эталонных карточек, что усложняет подбор и сравнение с образцом. Например, для изоструктурных соединений моносulfидов самария и европия сильнейшие линии соответственно равны 2.981 Å и 2.983 Å. Даже если

в анализируемом образце нет SmS, то программа будет его выдавать как совпадающий эталон. Также и для многокомпонентной системы: программа лишь подбирает эталонные фазы, пики которых удовлетворяют условиям поиска. Часто встречается ситуации, когда критериям поиска совпадающих линий образца и эталона слишком много, при этом появляется сообщение:

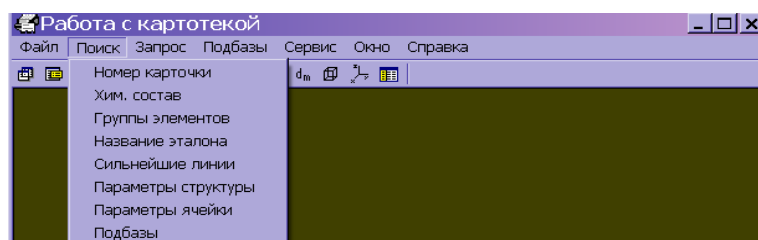


Изменение параметров поиска и сравнения может привести к тому, что одна из фаз многокомпонентной системы выпадает из сравнения, поскольку в данном интервале съемки было получено 1-2 отражения.

Чтобы избежать подобных трудностей целесообразно создать свою (пользовательскую) подбазу. В нее включают фазы, которые могут присутствовать в анализируемом образце. Число эталонов в такой подбазе в среднем 30-100, что заметно ускоряет и облегчает проведение качественного анализа.

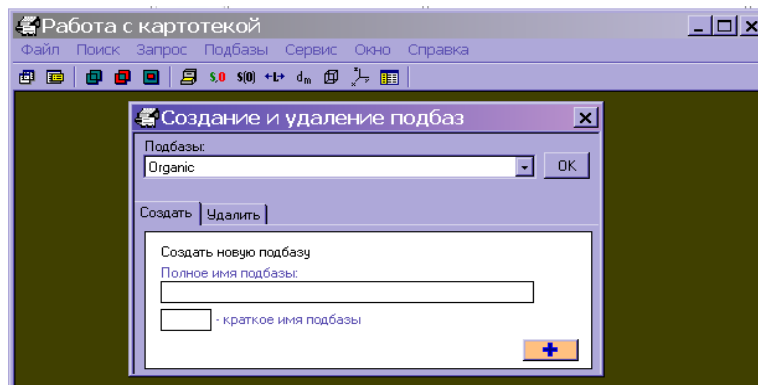
Создание подбаз

В пользовательскую подбазу включают эталонные карточки, которые отбираются разными поисковыми запросами:



Широкое распространение получил поисковый запрос по химическому составу.

Окно «Создание и удаление подбаз» выводится на экран после выбора инструмента «Создание и удаление подбаз» на панели инструментов или команды «Создание и удаление» из меню «Подбазы»:

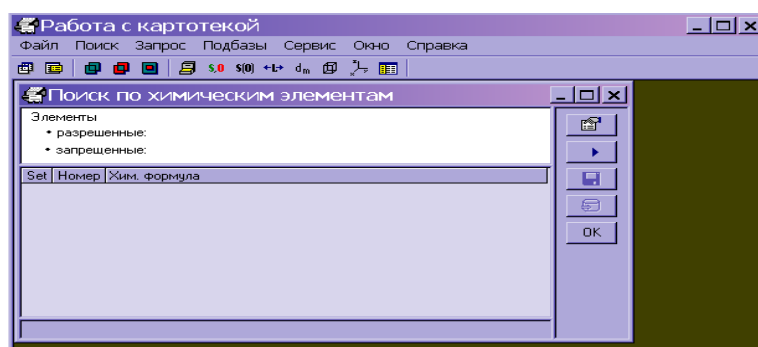


Для создания подбазы нужно набрать ее имя (полное и краткое) в строках ввода в закладке «Создать». При наборе имени допустимо использовать буквы и цифры. Рекомендуется имя подбазы составлять из символов химических элементов. Например, если в анализируемом образце содержатся фазы, в состав которых входит лютеций, сера и кислород, то имя подбазы должно быть записано как «LuSO». Краткое имя может содержать от 1 до 3 букв или цифр.

Для удаления подбазы нужно перейти на закладку «Удалить», выбрать там удаляемую подбазу и нажать кнопку  - «Удалить подбазу».

После присвоения имени подбазе нажимают кнопку  - «выполнить». В данном окне создается пустая подбаза, в которую на следующем этапе включают выбранные эталонные карточки.

Задание разрешенных и запрещенных химических элементов позволяет формировать новый запрос по химическому составу эталонов. При этом карточка эталона считается удовлетворяющей условию отбора, если в ее химической формуле содержится хотя бы один разрешенный элемент и нет ни одного запрещенного элемента. Окно «Поиск по химическим элементам» выводится на экран после выбора инструмента  - «Разрешенные и запрещенные элементы» на панели инструментов или команды «Хим. состав» из меню «Поиск»:



Список кнопок, находящихся в окне:



- выводит на экран окно с Периодической таблицей для выбора разрешенных и запрещенных химических элементов.



- запускает на выполнение запрос по введенным критериям отбора. Результат выводится в виде таблицы в нижней части окна.



- выводит окно, в котором можно сохранить выполненный запрос.



- выводит окно, в котором можно включить сформированный запрос в состав созданной пользовательской подбазы.

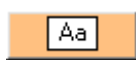


- закрывает окно.

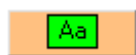
Списки разрешенных и запрещенных элементов на верхней панели окна заполняются после задания элементов в Периодической таблице элементов.



Под Периодической таблицей расположены кнопки с символами элементов.



- сброс, очищает таблицу.

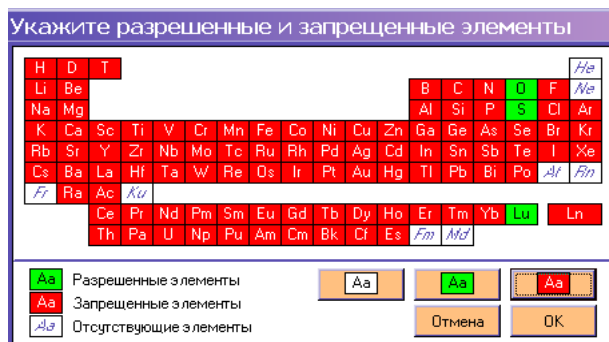


- отмечает все элементы в таблице как разрешенные.



- отмечает все элементы в таблице как запрещенные.

Поскольку запрещенных элементов в создаваемой пользовательской подбазе большинство, то целесообразно все элементы выделить красным цветом при помощи кнопки . Затем, элементы, которые должны присутствовать в подбазе выделяют зеленым цветом, щелкая по символу 2 раза.



После выбора элементов, нажимается кнопка  и появляется окно:

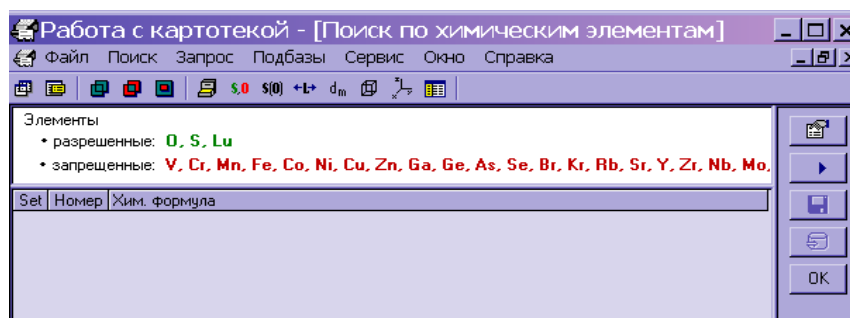
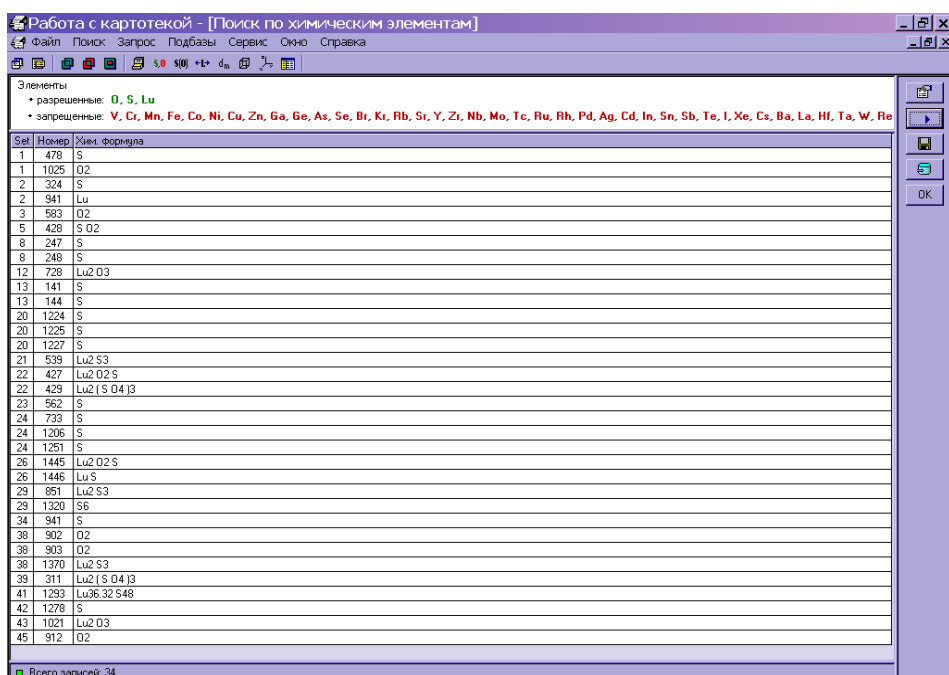


Таблица с указанием отобранных эталонных фаз заполняется после нажатия кнопки  - «выполнить запрос»:



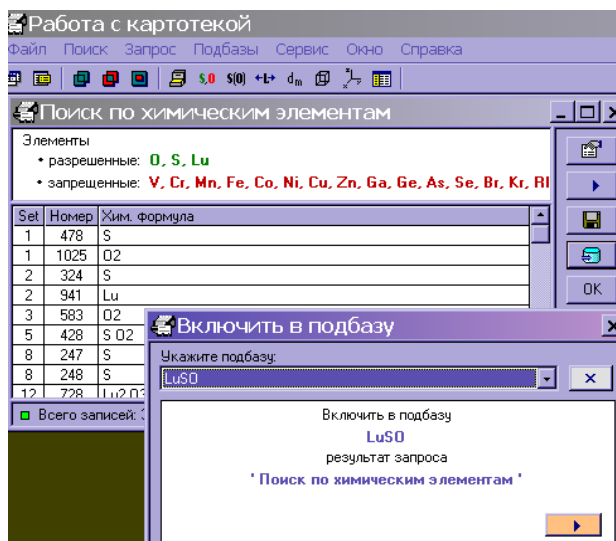
Set	Номер	Хим. формула
1	478	S
1	1025	O2
2	324	S
2	941	Lu
3	583	O2
5	428	S O2
8	247	S
8	248	S
12	728	Lu2 O3
13	141	S
13	144	S
20	1224	S
20	1225	S
20	1227	S
21	539	Lu2 S3
22	427	Lu2 O2 S
22	429	Lu2 (S O4)3
23	562	S
24	733	S
24	1206	S
24	1251	S
26	1445	Lu2 O2 S
26	1446	Lu S
29	861	Lu2 S3
29	1320	S6
34	941	S
38	902	O2
38	903	O2
38	1370	Lu2 S3
39	311	Lu2 (S O4)3
41	1293	Lu36 S2 548
42	1278	S
43	1021	Lu2 O3
45	912	O2

Всего записей: 34

Из всей картотеки отобраны лишь 34 карточки, в которых присутствовали бы лутеций, сера или кислород.

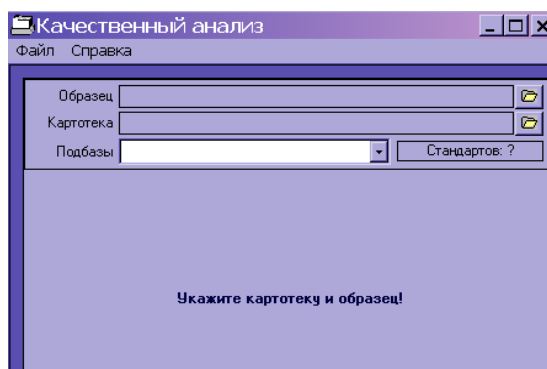
Затем отобранные эталоны включают в созданную подбазу, нажав кнопку





Действие подтверждается командой «Выполнить»  и подбаза «LuSO» содержит 34 эталонных карточки.

При запуске программы «Качественный анализ» открывается окно:



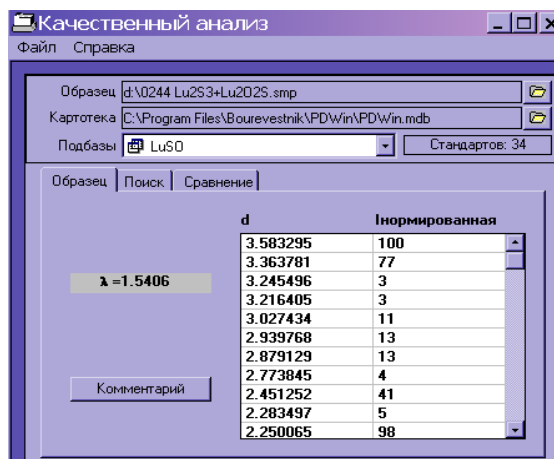
Образец - открывает окно «Укажите образец». Необходимо найти и открыть снятый образец. В программе открываются только файлы с расширением *.smr, т.е. после предварительной обработки дифрактограммы.

Картотека - открывает окно «Укажите картотеку», в которой выбирается файл картотеки PDWin с расширением *.mdb.

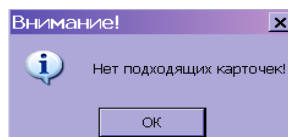
В строке «Подбазы» выбирается подбаза, с эталонами которой будет происходить сравнение снятого образца.

После ввода исследуемого образца, картотеки и подбазы программа открывает в Главном окне панели с закладками: Образец, Поиск, Сравнение.

На панели «Образец» приведены данные исследуемого образца: длина волны λ , список межплоскостных расстояний d и интенсивностей I :

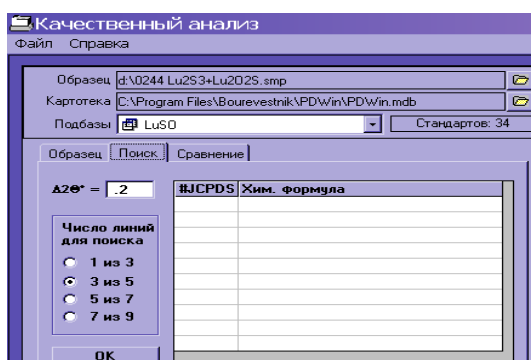


На панели «Поиск» в строке ввода $\Delta 2\theta$ следует ввести значение сравнения положение пика образца с положением пика эталонов картотеки. По умолчанию $\Delta 2\theta = 0.2^\circ$, т.е. если линия образца и эталона отличается по положению больше чем 0.2° , то данный эталон не отбирается. Если в системе происходит образование твердых растворов, то параметр элементарной ячейки изменяется по сравнению с чистым компонентом. В свою очередь это изменение вызвано сдвигом положения спектральной линии фазы, что связано с изменением межплоскостного расстояния элементарной ячейки кристалла. Если оставить значение разницы $\Delta 2\theta$ по умолчанию, то может возникнуть ситуация, что ни одна линия эталона не подходит к линиям образца и программа выдает надпись:



Следует изменить критерий поиска $\Delta 2\theta$ в сторону увеличения.

Вторым параметром поиска является число линий эталона, совпавших с линиями образца. Для задания этого параметра следует выбрать одну из четырех кнопок.

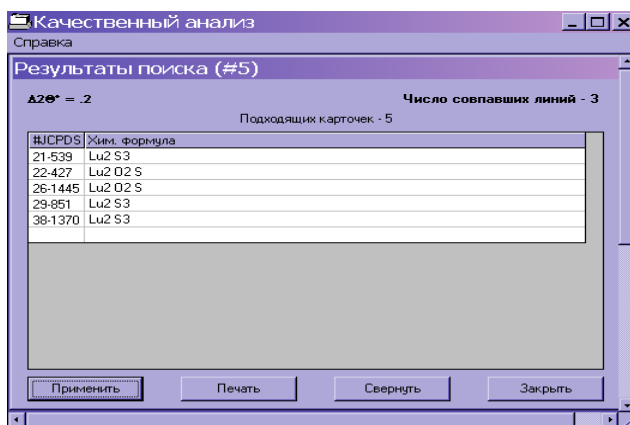


С образцом должны совпасть:

- 1 из 3 - одна из трех сильнейших линий эталона,
- 3 из 5 - три из пяти сильнейших линий эталона,
- 5 из 7 - пять из семи сильнейших линий эталона,
- 7 из 9 - семь из девяти сильнейших линий эталона.

Чем большее число линий для поиска выбрано, тем более жестким становится критерий. По умолчанию выбрано число совпавших линий 3 из 5. Если вторая фаза образца (в случае двух- и многокомпонентных систем) дала только одно отражение на данном интервале съемки, то при выборе «3 из 5» данная фаза вообще выпадает из сравнения. Необходимо варьировать данный параметр поиска.

Выбор кнопки «ОК» запускает процедуру поиска по введенным параметрам. По окончании поиска выводится окно «Результаты поиска»:



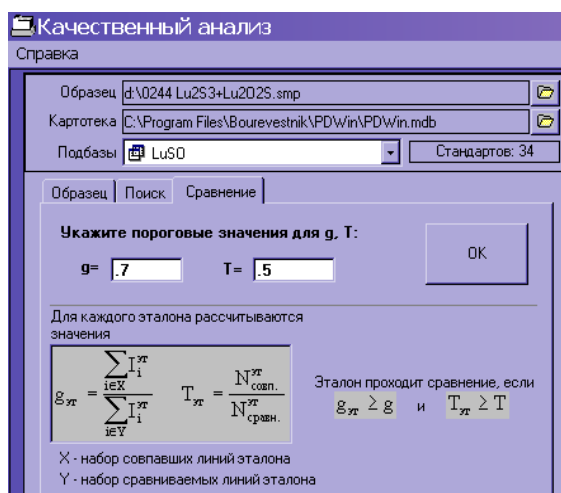
В окне представлен список отображенных вероятных фаз.

Полученный список можно: использовать для сравнения (кнопка «Применить») - программа возвращается в Главное окно, результаты поиска заносятся в список, расположенный на панели «Поиск» и сворачиваются в значок внизу окна; распечатать; запомнить (кнопка «Свернуть») - программа возвращается в Главное окно, результаты поиска сворачиваются в значок внизу окна; закрыть (кнопка «Заккрыть») - результаты поиска не запоминаются.

Все проходы процедуры «Поиск», свернутые в значки, можно вывести на экран. Таким образом, можно провести несколько проходов процедуры «Поиск» (разными параметрами), запомнить результаты и выбрать лучший проход для дальнейшей работы.

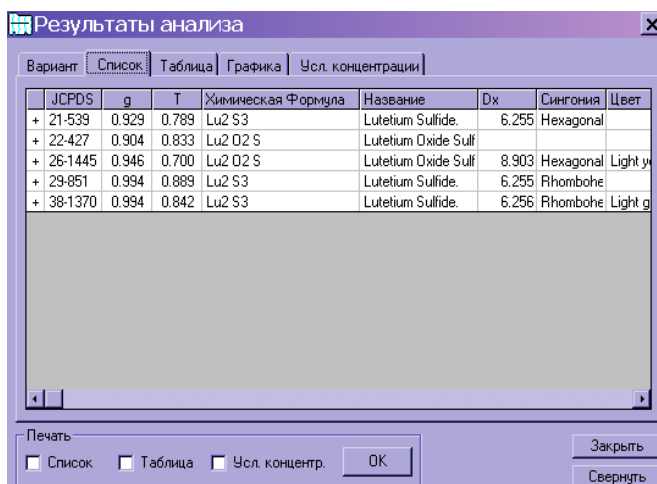
Процедура «Сравнение» проводится для выбранных в процессе поиска эталонов. При этом все линии каждого эталона сравниваются с линиями образца по межплоскостным расстояниям.

Параметрами отбора являются критерии g и T , пороговые значения которых необходимо набрать в строках ввода, расположенных на панели. Формулы их расчета по линиям эталона, совпавшим с линиями образца, приведены на панели «Сравнение». Если значения меньше или равны значениям T и g , рассчитанным для данного эталона, эталон считается прошедшим процедуру «Сравнения». Критерии могут принимать значения от нуля до единицы. Чем значение больше, тем более жесткими являются критерии. По умолчанию $T = 0.5$ и $g = 0.7$.



Процедура «Сравнение» запускается после выбора кнопки «ОК».

По окончании процедуры открывается окно «Результаты сравнения», в котором находится пять закладок: Вариант, Список, Таблица, Графика, Условные концентрации.



Внизу окна расположена панель «Печать», которая содержит «Список», «Таблица», «Условные концентрации» и кнопку «ОК». Для того чтобы распечатать полученные данные, следует поставить нужную галочку и выбрать кнопку «ОК».

На панели «Вариант» приведены имя образца и картотеки, параметры, используемые при поиске и сравнении.

На панели «Список» приведены эталоны, выбранные в результате процедуры «Сравнение». Список эталонов оформлен в виде таблицы (табл.4). В рассматриваемом примере отображены 3 эталона Lu_2S_3 и 2 для $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$.

Таблица 4

Графа	Значение
«+»	Эталоны, отмеченные знаком «+», будут выводиться на печать и в графическое сравнение с образцом, участвовать в расчете условных концентраций и в составлении таблицы совпавших линий. По умолчанию все эталоны в списке отмечены знаком «+»
JCPDS	Номер JCPDS выбранного эталона
g	Критерий g, сосчитанный для данного эталона
T	Критерий T, сосчитанный для данного эталона
Химическая формула	Химическая формула эталонного вещества
Название	Имя минерала или химическое имя эталонного вещества
Dx	Расчетная плотность эталонного вещества
Цвет	Цвет эталонного вещества
Оптика	Оптические данные: индексы рефракции, оптический знак и угол между оптическими осями

На панели «Таблица» приведена таблица совпавших линий. В левом столбце приведены межплоскостные расстояния образца. В следующих столбцах приведены совпавшие с образцом межплоскостные расстояния выбранных эталонов. Не совпавшие с образцом межплоскостные расстояния приведены внизу таблицы:

Результаты анализа

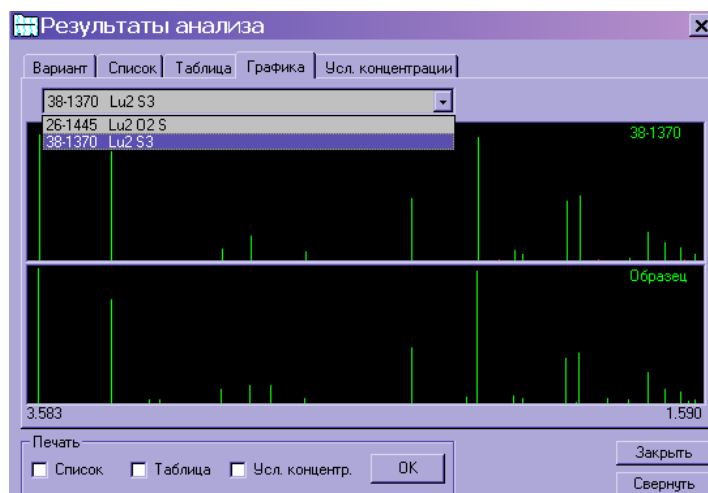
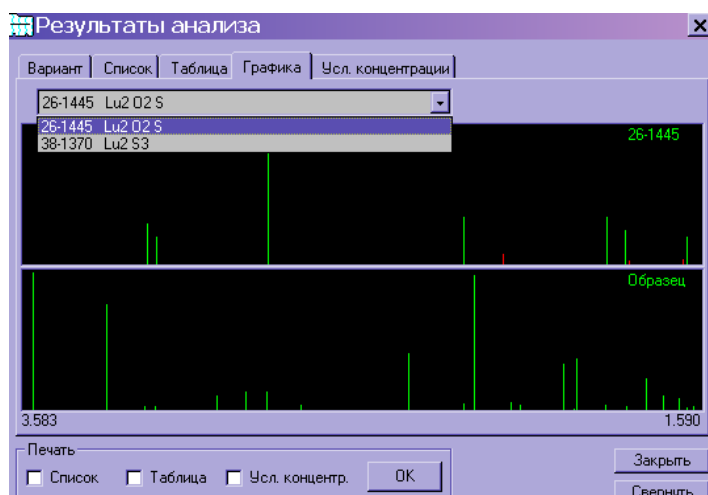
Вариант	Список	Таблица	Графика	Усл. концентрации
Образец	21-539	22-427	26-1445	29-851 38-1370
3.583295	3.58			3.579 3.57967
3.363781	3.36			3.361 3.36143
3.245496		3.24	3.24	
3.216405			3.21	
3.027434	3.02			3.026 3.0252
2.939768	2.937			2.938 2.93814
2.879129		2.88	2.876	
2.773845	2.771			2.771 2.77168
2.451252	2.45			2.4507 2.44988
2.283497		2.28	2.282	
2.250065	2.248			2.249 2.24838
2.139107	2.138			2.1378 2.13809
2.114863	2.113			2.1149 2.1139
1.98018	1.98			1.9796 1.97965
1.951051				

Печать
☐ Список ☐ Таблица ☐ Усл. концентр.

На основании анализа совпавших линий можно из нескольких эталонов для анализируемой фазы выбрать наиболее совпадающий эталон. Для удобства на панели «Список» у менее подходящих в крайнем левом столбце убрать «+» щелчком мыши:

Результаты анализа							
Вариант	Список	Таблица	Графика	Усл. концентрации			
JCPDS	g	T	Химическая Формула	Название	Dx	Сингония	Цвет
21-539	0.929	0.789	Lu ₂ S ₃	Lutetium Sulfide.	6.255	Hexagonal	
22-427	0.904	0.833	Lu ₂ O ₂ S	Lutetium Oxide Sulf			
+ 26-1445	0.946	0.700	Lu ₂ O ₂ S	Lutetium Oxide Sulf	8.903	Hexagonal	Light y
29-851	0.994	0.889	Lu ₂ S ₃	Lutetium Sulfide.	6.255	Rhombohe	
+ 38-1370	0.994	0.842	Lu ₂ S ₃	Lutetium Sulfide.	6.256	Rhombohe	Light g

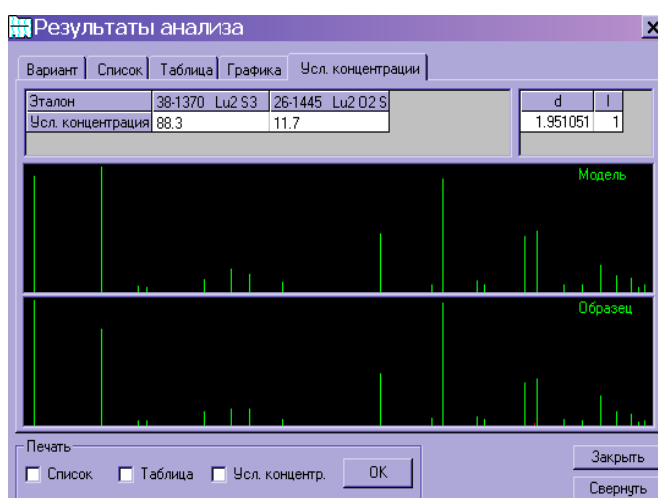
На панели «Графика» приведены штрих-диаграммы образца и одного из выбранных эталонов.



Линии, совпавшие между собой, обозначены зеленым цветом, а не совпавшие – красным. Для того чтобы вывести штрих-диаграмму другого эталона, следует щелкнуть выпадающее меню вверху панели и выбрать нужную строчку. Если образец однофазный, то все пики, присутствующие на

дифрактограмме образца должны принадлежать одной фазе. Если образец содержит несколько фаз (2 и более), то необходимо внимательно просмотреть данные таблицы и сопоставить штрих-диаграммы эталонов и образца. При этом все отражения, полученные от образца должны относиться к определенному эталону. В рассматриваемом примере: 1, 2, 5, 6, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 16, 19, 20, 21, 23-й пики принадлежат фазе Lu_2S_3 (карточка № 38-1370), а 3, 4, 7, 10, 17, 18, 22-й – $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ (карточка № 26-1445).

Процедура «Расчет условных концентраций» проводит сравнение образца с эталонами по интенсивностям пиков, в то время как процедуры «Поиск» и «Сравнение» проводят по межплоскостным расстояниям.



Концентрации названы условными, так как они рассчитываются по относительным интенсивностям эталонов, выбранных в процедуре «Сравнение» и относительным интенсивностям образца. Те эталоны, для которых рассчитанные условные концентрации отрицательны или равны нулю, считаются не совпавшими с образцом по интенсивностям.

Для расчета условных концентраций следует выбрать кнопку «Расчет», расположенную на панели. Результаты расчета выводятся на панель в виде таблицы, в верхней строке которой расположены номера JCPDS выбранных эталонов и их химические формулы, а в нижней строке - условные концентрации. Расчет осуществляется методом наименьших квадратов. Справа от таблицы условных концентраций выводится список не совпавших линий образца. Под таблицей условных концентраций находятся штрих-диаграммы образца

(Образец) и модельной рентгенограммы (Модель), последняя строится как линейная комбинация спектров вероятных фаз.

6.3. АВТОИНДИЦИРОВАНИЕ

Вычисление усредненного параметра элементарной ячейки фазы по расчетным формулам представляет собой достаточно сложный процесс. Только для соединений высшей и средней категории симметрии эта задача может быть выполнена вычислениями с применением калькулятора.

Использование программы «Автоиндистрирование» позволяет существенно сократить время и повысить точность расчета усредненного значения параметра элементарной ячейки фазы.

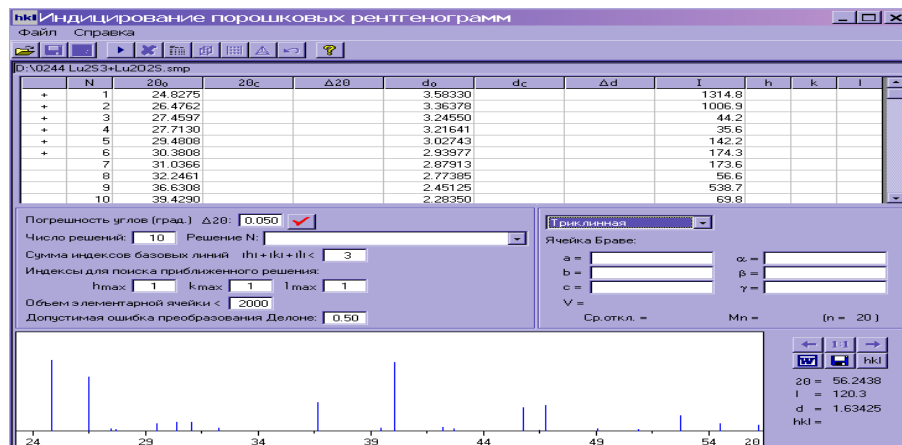
Входными данными в процедуру индистрирования являются межплоскостные расстояния исследуемого образца и его сингония.

Правильность индистрирования можно проверить по числу проиндистрированных отражений и по разности экспериментальных и расчетных величин d . Расчетные d_c определяются по квадратичным формулам. Величины $d - d_c < 0.006$ (для больших d) и $d - d_c < 0.0004$ (для малых d) можно считать удовлетворительными.

Результатом работы программы являются: набор индексов отражений, линейные и угловые параметры, объем элементарной ячейки.

Меню «Файл» открывает команды: открыть – открывает окно «Открытие образца», где выбирают исследуемый образец с расширением *.smp – файл, полученный после работы программы «Предварительная обработка»; сохранить – открывает окно «Сохранение образца». В файле образца сохраняются полученные индексы, сингония, параметры и объем элементарной ячейки.

После открытия образца появляется окно с таблицей исходных данных:



Первый столбец таблицы может содержать следующие знаки:

«+» - Базовая линия. Минимальное количество базовых линий определяется количеством определяемых параметров. Например, для кубической сингонии – это один параметр, а для триклинной сингонии уже шесть параметров. Можно, щелкнув мышкой в первой графе, выбрать дополнительные базовые параметры.

«!» - Линейно-зависимая с линией. Если подвести курсор под линию, отмеченную данным знаком, то высветится сообщение, с какой базовой линией данная линия является линейно-зависимой.

«-» - Линия не участвует в расчетах. Этот знак можно поставить, нажав клавишу Ctrl и щелкнув на той линии, которая исключается из расчетов. На штрих-диаграмме эти линии отмечены серым цветом.

« » – линии, которые не отмечены никаким знаком, участвуют в индексировании наряду с базовыми и линейно-зависимыми линиями.

N – порядковый номер линии.

2θ₀ – углы отражений для Kα₁ линий.

d₀ – межплоскостные расстояния для Kα₁ линий.

I – интенсивности, которые могут быть либо относительными, либо интегральными, либо интенсивностями в максимуме пиков, в зависимости от того, какой файл образца используется после программы «Предварительная обработка».

На панели с условиями поиска приближенного решения по умолчанию выставлены значения, для каждой сингонии свои. При желании их можно поменять.

На панели выбора сингонии и параметров элементарной ячейки следует выбрать сингонию исследуемого кристалла. Следует иметь ввиду, если образец двух- или многофазный, то параметр элементарной ячейки рассчитывается отдельно для каждой фазы, содержащейся в образце, даже если они изоструктурные. В программе «Качественный анализ» каждый пик дифрактограммы отнесен к одному из двух эталонов Lu_2S_3 или $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$. Если сперва рассчитывается параметр элементарной ячейки для фазы Lu_2S_3 , то в первом столбце отражения от плоскостей рассеяния этой фазы отмечаются знаком «+», а остальные «-». Затем следует ввести сингонию и параметры элементарной ячейки эталонной фазы Lu_2S_3 из картотеки дифрактометрических данных:

N	2θ ₀	2θ _с	Δ2θ	d ₀	d _с	Δd	I	h	k	l
+	1	24.8275		3.58330			1314.8			
+	2	26.4762		3.36378			1006.9			
-	3	27.4597		3.24550			44.2			
-	4	27.7130		3.21641			35.6			
+	5	29.4808		3.02743			142.2			
+	6	30.3808		2.93977			174.3			
-	7	31.0366		2.87913			173.6			
+	8	32.2461		2.77385			56.6			
+	9	36.6308		2.45125			538.7			
-	10	39.4290		2.28350			69.8			

Погрешность углов (град.) Δ2θ: 0.050 ☒

Число решений: 10 Решение N:

Сумма индексов базовых линий |h| + |k| + |l| < 6

Индексы для поиска приближенного решения:
 h_{max} 3 k_{max} 3 l_{max} 6

Объем элементарной ячейки < 2000

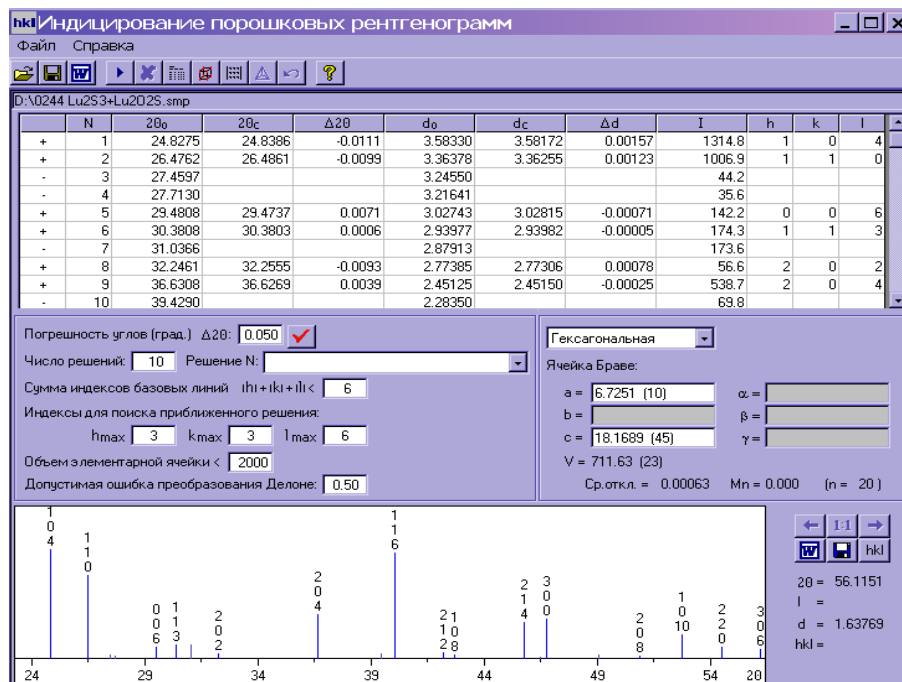
Допустимая ошибка преобразования Делоне: 0.50

Гексагональная

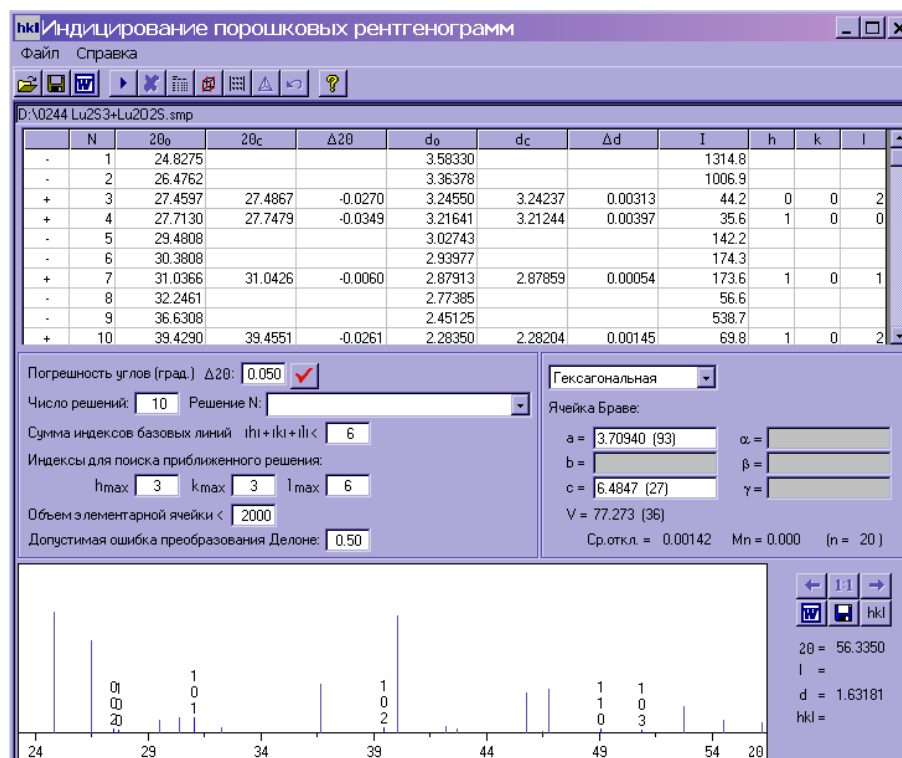
Ячейка Браве:
 a = 6.722 α =
 b = β =
 c = 18.15 γ =
 V =

Ср.откл. = Mn = (n = 3)

После введения параметров фазы, требующих уточнения, запускается процедура  - «Уточнение параметров и индексов». Значения параметров элементарной ячейки уточняются, в таблице заполняются расчетные значения угла $2\Theta_c$ и межплоскостного расстояния d_c для $K\alpha_1$ линий, разница экспериментальных и расчетных значений $\Delta 2\Theta$ и Δd , индексы отражения h, k и l:



Аналогичная процедура выполняется и для второй фазы $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$, присутствующей в образце: в первом столбце отмечаются знаком «+» пики принадлежащие фазе $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$, вводится сингония и параметры, которые следует уточнить, проводится процедура уточнения:



6.4. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

В курсах «Рентгенография», «Практикум по дифрактометрии», «Практикум по физико-химическому анализу» предусмотрены лабораторные

работы, результаты которых оформляются в виде отчета. Ниже приводится рекомендуемое оформление лабораторного отчета.

ФИО, № группы

Лабораторная работа № ____

Тема:

Цель:

Краткая теория: приводятся понятия, термины, законы, расчетные формулы используемые при выполнении работы и оформлении результатов.

Ход работы: отражается последовательность действий при выполнении работы, программы с которыми работали. По результатам лабораторной работы заполняется таблица:

Название рентгенограммы	Качественный анализ				Параметры структуры	
	Фазовый состав	Номер карточки эталонной фазы	Сингония	Параметры элементарной ячейки эталонной фазы, нм	Параметры элементарной ячейки фаз образца, нм	Уточнение параметров элементарной ячейки фаз образца *, нм
0244 Lu ₂ S ₃ +Lu ₂ O ₂ S	Lu ₂ S ₃	38-1370	Гексагон.	$a = 0.6722$ $c = 1.8150$	$a = 0.6725$ $c = 1.8169$	
	Lu ₂ O ₂ S	26-1445	Гексагон.	$a = 0.3707$ $c = 0.6488$	$a = 0.3709$ $c = 0.6485$	

*) Последний столбец заполняется после работы в программе «Уточнение параметров и индексов» (в данных методических указаниях не рассматривалась)

Приводится таблица «Характеристики пиков после уточнения» (из программы «Предварительная обработка»). В таблице дополнительно заполняются столбцы «Фаза» и «h k l». Значения h k l можно взять из карточки эталонной фазы или программы «Автоиндексирование».

2 $\Theta_{\max}$	I _{max}	d	2 Θ_{cg}	I _{int}	Фаза	h k l
24.8275	1314.8	3.5833	24.8327	4651.3	Lu ₂ S ₃	104
26.4762	1006.9	3.3638	26.4805	3804.4	Lu ₂ S ₃	110
27.4597	44.2	3.2455	27.4785	209.6	Lu ₂ O ₂ S	002
27.7130	35.6	3.2164	27.7500	0.1	Lu ₂ O ₂ S	100
29.4808	142.2	3.0274	29.4878	498.3	Lu ₂ S ₃	006
30.3808	174.3	2.9398	30.3899	629.8	Lu ₂ S ₃	113
31.0366	173.6	2.8791	31.0520	739.2	Lu ₂ O ₂ S	101
32.2461	56.6	2.7738	32.2705	175.0	Lu ₂ S ₃	202
36.6308	538.7	2.4513	36.6502	1977.1	Lu ₂ S ₃	024
39.4290	69.8	2.2835	39.4642	299.8	Lu ₂ O ₂ S	102
40.0397	1283.9	2.2501	40.0723	4394.9	Lu ₂ S ₃	116
42.2131	83.0	2.1391	42.2449	285.3	Lu ₂ S ₃	122
42.7206	56.3	2.1149	42.7506	235.7	Lu ₂ S ₃	018

45.7852	447.1	1.9802	45.8127	1764.7	Lu ₂ S ₃	214
46.7443	485.3	1.9418	46.8024	1830.1	Lu ₂ S ₃	300
49.0878	54.9	1.8544	49.1239	215.1	Lu ₂ O ₂ S	110
50.8909	35.5	1.7928	50.9074	263.1	Lu ₂ O ₂ S	103
52.7534	298.8	1.7339	52.8166	1253.6	Lu ₂ S ₃	10 10
54.5414	143.9	1.6812	54.5956	572.0	Lu ₂ S ₃	220
56.2438	120.3	1.6342	56.3105	414.2	Lu ₂ S ₃	306
57.1728	20.1	1.6099	57.2287	120.7	Lu ₂ O ₂ S	112
57.9458	39.5	1.5902	58.0153	131.7	Lu ₂ S ₃	312

Фазовый состав образца считается установленным, если всем отражениям, присутствующим на дифрактограмме приписаны индексы Миллера. Подписи индексов отражений и фаз можно произвести в любом редакторе: Excel, Word, Paint. Для переноса рентгенограммы в графический редактор Paint следует в программе «Предварительная обработка» на панели инструментов выбрать функцию  – сохранить как *.bmp файл и открыть его; для переноса в Word служит кнопка . Чаше и удобнее использовать для представления результатов редакторе Excel. Чтобы перенести дифрактограмму снятого образца в Excel сперва необходимо сохранить снятый образец в виде набора «угол-интенсивность» в текстовом редакторе «Блокнот»: открыть снятый образец в программе «Сбор данных», под дифрактограммой на панели нажать кнопку  – сохранить как текстовый файл, сохранить образец в редакторе «Блокнот». Затем открыть этот файл, скопировать набор «угол-интенсивность» и вставить в Excel. Построить по данным «угол-интенсивность» точечную диаграмму и подписать значения индексов Миллера и присутствующие фазы.

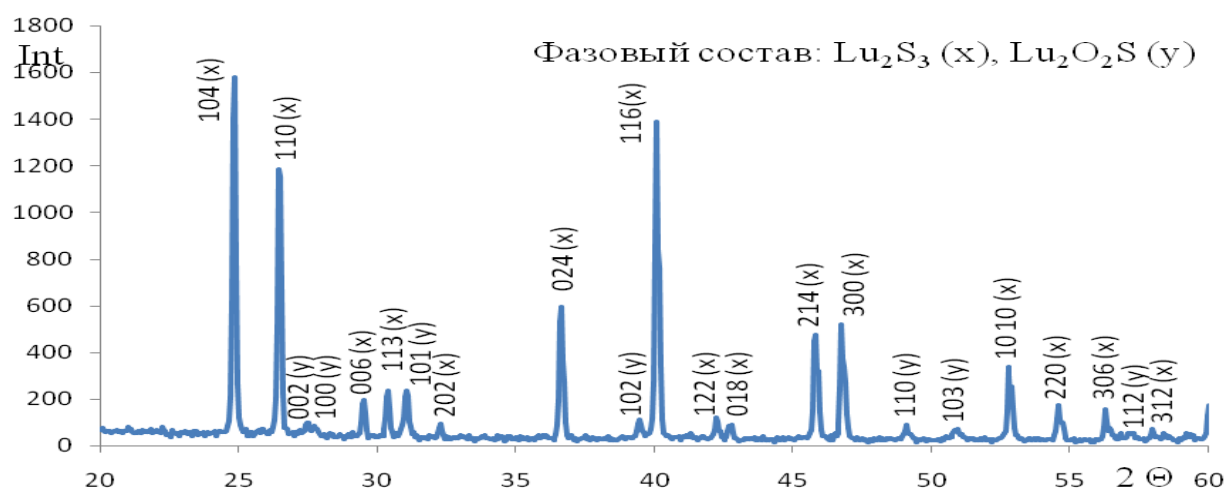


Рис. 25. Дифрактограмма образца с присвоенными значениями hkl

В конце отчета формулируется общий вывод по лабораторной работе.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

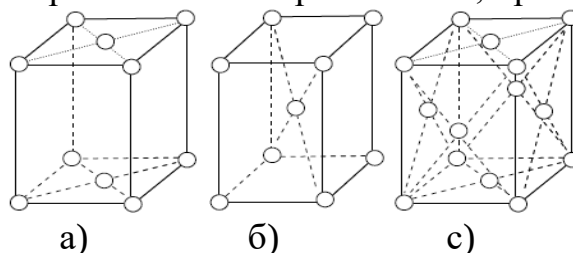
Теоретические

1. Чем отличается аморфное твердое вещество от кристаллического твердого вещества? Как по данным рентгеновского анализа можно их отличить?
2. Что называется элементарной ячейкой, какие величины служат для ее описания?
3. Монокристалл и поликристалл. В чем преимущества рентгенографического исследования монокристалльных образцов, а в чем – поликристаллических?
4. Дайте определения понятиям: сингония, решетка Бравэ, пространственная группа, структурный тип.
5. Какая величина (величины) позволяют описать атомные плоскости в пространстве?
6. Напишите уравнение, устанавливающее взаимосвязь между параметром кубической ячейки и межплоскостным расстоянием.
7. Напишите уравнение, устанавливающие взаимосвязь между межплоскостным расстоянием, длиной волны падающего луча и углом дифракции.
8. Как генерируются рентгеновские лучи? В каком диапазоне длин волн они находятся?
10. Из каких частей состоит рентгеновская трубка? Какие материалы используются в качестве анода? Схематически зарисуйте рентгеновскую трубку.
11. Длина волны рентгеновских лучей. Какие лучи относят к «жестким», «мягким» и «средним»?
12. Чем отличается белое и характеристическое излучение материала анода?
Чем обусловлено применение фильтров рентгеновского излучения?
13. В чем заключается качественное различие рентгенограмм различных типов кубических решеток?
14. Метод порошка в рентгенофазовом анализе: преимущества и недостатки.
15. Для чего применяют монохроматизацию рентгеновского излучения?
16. Что такое дуплет? С чем связано расщепление дифракционного отражения? Изобразите данное расщепление графически. Всегда ли проявляется этот эффект?
17. Что можно назвать «паспортом» кристаллической фазы. Какие величины сравнивают при сопоставлении эталонного образца с исследуемым?
18. В чем заключается индентирование рентгенограммы?
19. Какие характеристики фазы представлены в её эталонной карточке?
20. Какие программы входят в комплект PDWin 4.0, для чего они используются? Кратко охарактеризуйте каждую из них.
21. Какова классификация дифракционных методов исследования?
22. Поясните рентгенооптическую схему дифрактометра ДРОН 7.
23. В чем заключается фокусировка по Брэггу-Брентано?
24. В чем заключается качественный рентгенофазовый анализ?
25. Назовите и охарактеризуйте основные части дифрактометра.

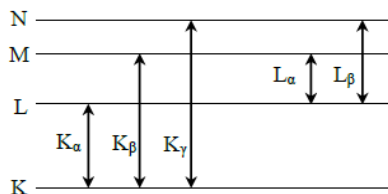
26. Последовательность действий при работе на дифрактометрах, порядок включения, выключения, техника безопасности.

27. Зачем проводят юстировку дифрактометра? Какова последовательность действий при юстировке. Вещества, используемые для контроля.

28. Какой тип центровки элементарных ячеек, приведенных на рисунке:

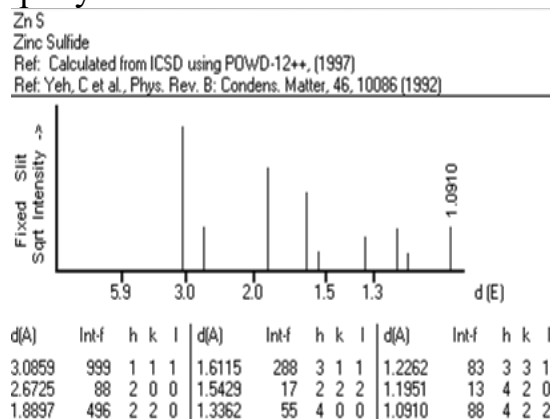
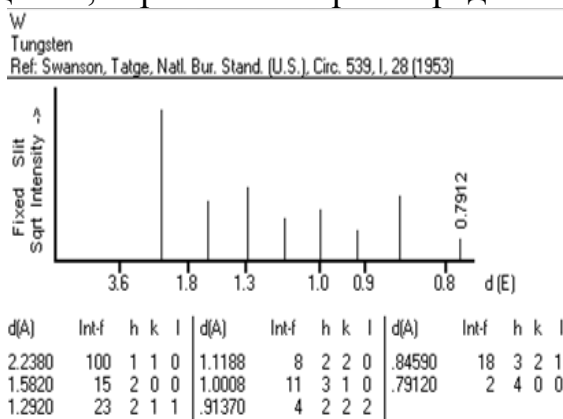


29. Поясните рисунок:



30. Какие зависимости «состав – свойство» можно построить по данным рентгенофазового анализа. Схематически зарисуйте. Для каких целей используют подобные зависимости.

31. К какому типу кубической решетки можно отнести вольфрам и сульфид цинка, карточки которого представлены на рисунке?



Практические и расчетные задания

Задания, выполняемые с использованием программного комплекса и электронной картотеки дифрактометрических данных

32. Рассчитайте параметр гранецентрированной кубической ячейки если $d_{200}=2.7740 \text{ Å}$. Используя картотеку стандартов, отберите эталоны с наиболее близкими значениями к условиям задачи.

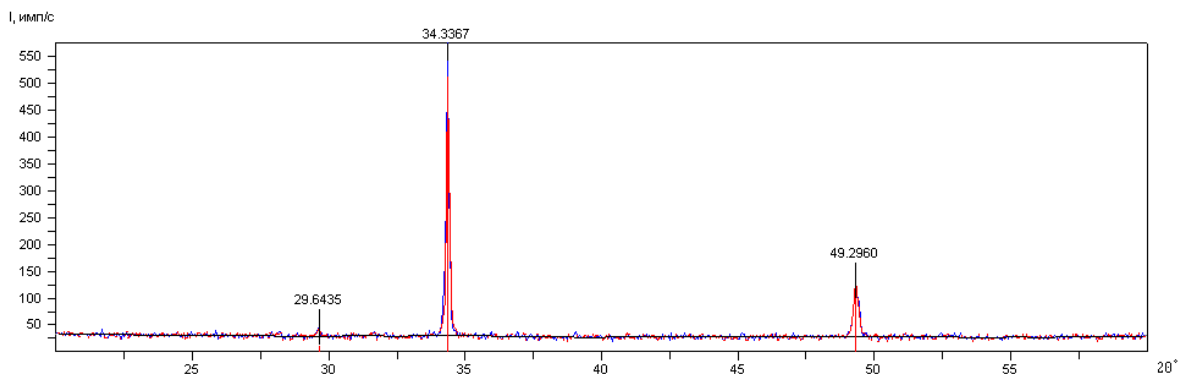
33. При съемки некоторого образца с использованием излучения $\text{Cu K}\alpha$ получен рефлекс от плоскости (310) ($d=2.6490 \text{ Å}$) с положением $\theta=33.8100^\circ$. Что изменится если этот образец снять с использованием излучения $\text{Co K}\alpha$? (Провести расчеты и объяснить).

34. Рассчитайте параметр элементарной кубической ячейки если

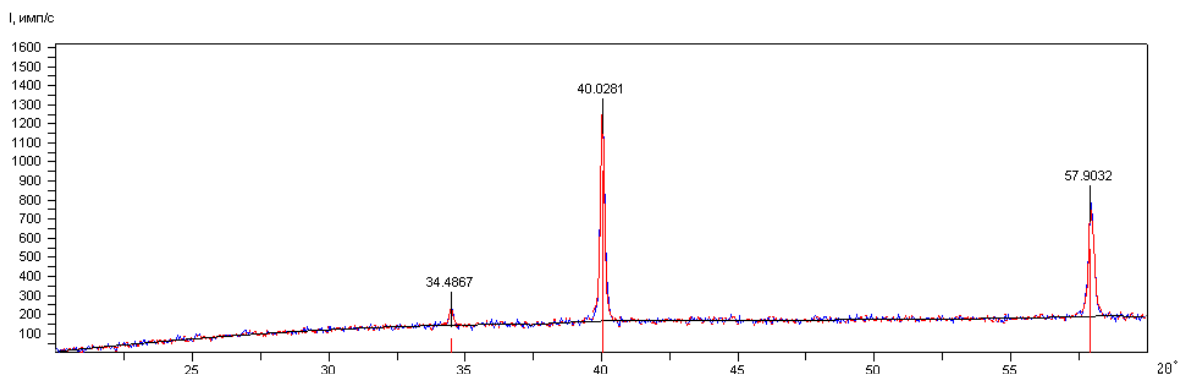
$d=2.6490\text{\AA}$ и отражение получено от плоскости (310). Важно или нет при решении задачи тип кубической решетки?

35. Какое угловое положение будет иметь рефлекс, полученный отражением от плоскости с межплоскостным расстоянием $3.4218\text{\AA}$? Достаточно ли данных для расчетов?

36. Чем отличаются дифрактограммы представленные на рисунке? Можно ли их отнести к одной фазе? Проидентифицируйте данные образцы, используя программу «Работа с базой данных».



а)



б)

37. По каким параметрам поиска (программы «Работа с базой данных» и «PCPDFWIN») может быть осуществлен подбор эталонной карточки?

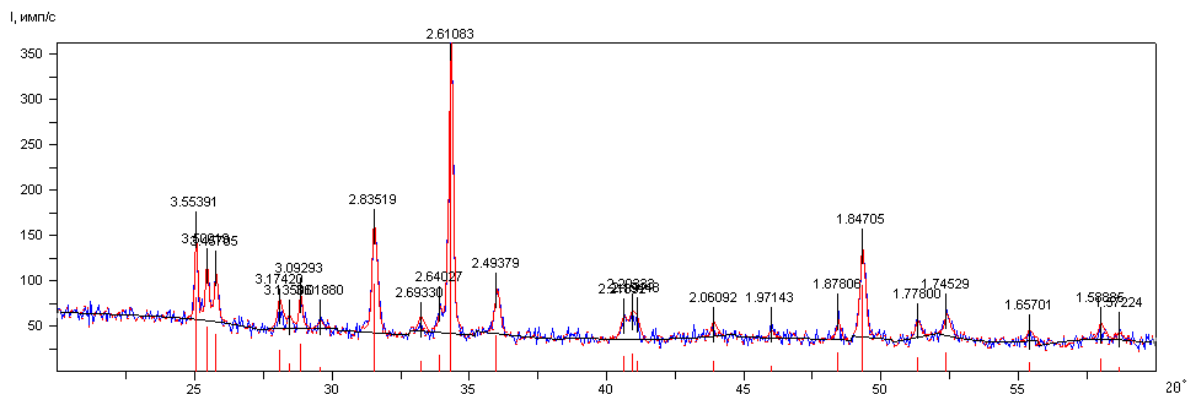
38. Используя картотеку, приведите примеры карточек соединений с ОЦК решеткой. Какие рефлексы запрещены и каков характер их расположения для данной структуры.

39. Используя картотеку и программу «Работа с базой данных», отберите все карточки с пространственной группой $R\bar{3}m$.

40. Используя картотеку и программу «Работа с базой данных», отберите все карточки минерала кварца. Чем они отличаются друг от друга?

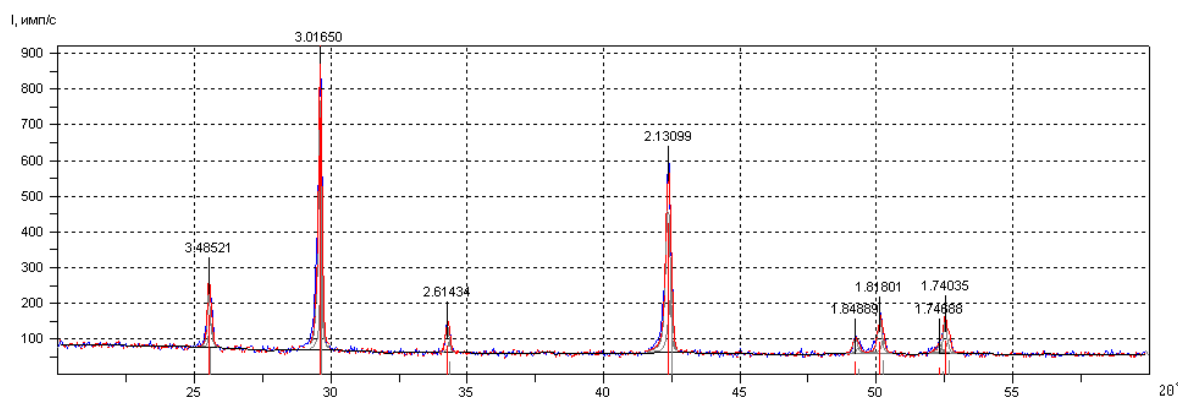
41. Почему в картотеке стандартов можно встретить несколько эталонных карточек на соединения одного химического состава? Поясните на примере сульфида цинка (II).

42. Образец содержит 20 мол. % BaS и 80 мол. % MnS. Сколько фаз присутствует в образце? Отнесите рефлексы к определенным фазам.

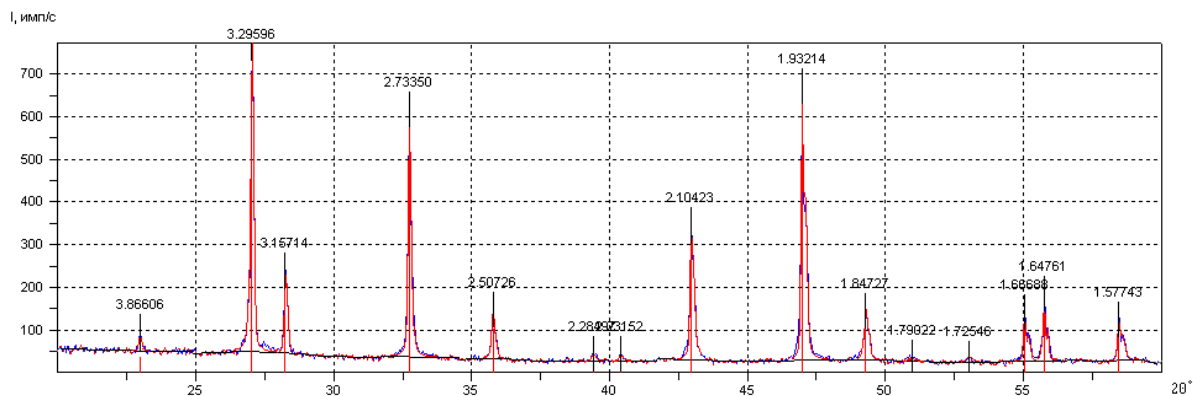


2Tmax	I _{max}	d	2Tcg	I _{int}	2Tmax	I _{max}	d	2Tcg	I _{int}
25.0361	83.4	3.5539	25.0649	283.9	40.6263	18.2	2.2189	40.6962	139.0
25.4267	51.1	3.5002	25.4596	218.7	40.9267	21.0	2.2033	40.9868	139.4
25.7495	42.7	3.4570	25.7844	205.0	41.0990	12.8	2.1945	41.1137	92.8
28.0890	25.0	3.1742	28.1111	172.5	43.8960	13.4	2.0609	43.9320	92.9
28.4470	9.6	3.1351	28.4703	71.5	46.0000	6.9	1.9714	46.0370	48.1
28.8428	32.1	3.0929	28.8740	134.5	48.4295	22.8	1.8781	48.4726	84.1
29.5670	5.9	3.0188	29.5897	41.1	49.2961	97.0	1.8471	49.3449	503.5
31.5300	98.1	2.8352	31.5608	597.3	51.3466	17.3	1.7780	51.3733	97.2
33.2380	13.0	2.6933	33.2638	89.7	52.3812	21.7	1.7453	52.4303	149.8
33.9256	19.5	2.6403	33.9477	72.4	55.4040	10.9	1.6570	55.4514	76.4
34.3199	297.3	2.6108	34.3410	1360.9	58.0010	16.2	1.5888	58.0510	113.3
35.9843	40.8	2.4938	36.0331	255.2	58.6730	6.3	1.5722	58.6996	46.8

43. Образец содержит 80 мол. % SrS и 20 мол. % MnS. Сколько фаз присутствует в образце? Отнесите рефлексy к определенным фазам. Рассчитайте параметры элементарных ячеек фаз. Проиндицируйте дифрактограмму.

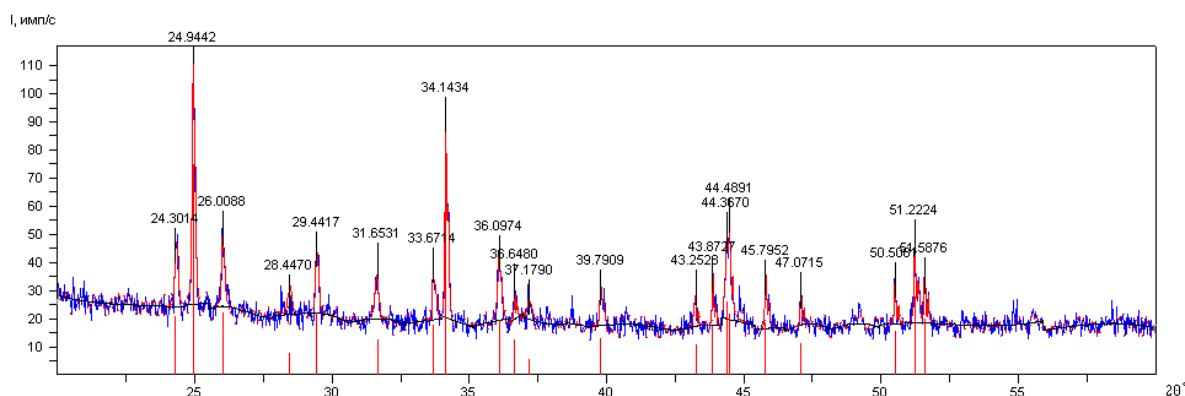


44. Образец содержит 50 мол. % Lu₂S₃ и 50 мол. % MnS. Сколько фаз присутствует в образце? Отнесите рефлексy к определенным фазам. Рассчитайте параметры элементарной ячейки фаз.

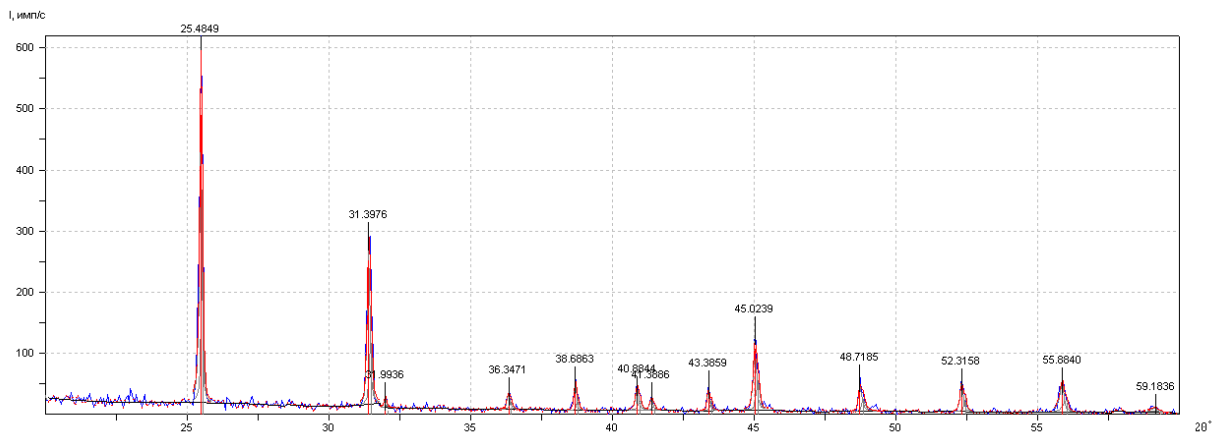


2Tmax	Imax	d	2Tcg	Iint	2Tmax	Imax	d	2Tcg	Iint
22.9858	37.4	3.8661	23.0069	106.6	46.9911	606.0	1.9321	47.0457	2251.5
27.0313	642.7	3.2960	27.0446	2327.0	49.2898	111.7	1.8473	49.3324	492.6
28.2439	171.2	3.1571	28.2802	510.3	50.9710	3.8	1.7902	51.0125	26.6
32.7354	516.3	2.7335	32.7657	1833.1	53.0300	10.5	1.7255	53.0755	72.6
35.7845	105.7	2.5073	35.8024	406.0	55.0481	112.2	1.6669	55.1001	418.2
39.4026	17.4	2.2850	39.4472	55.7	55.7475	151.6	1.6476	55.7972	478.8
40.3870	16.4	2.2315	40.4372	60.4	58.4612	95.8	1.5774	58.5412	453.2
42.9473	295.6	2.1042	43.0037	1288.5					

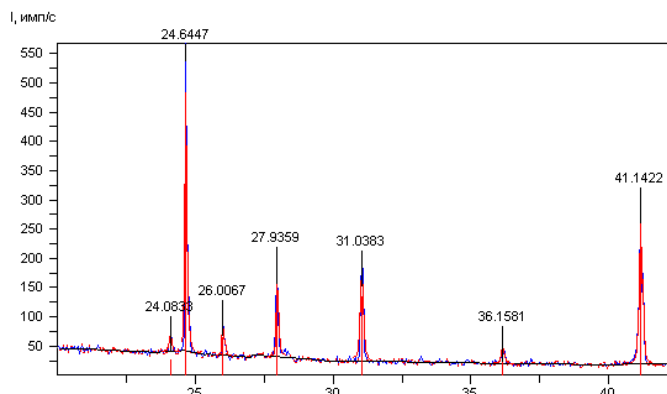
45. Проиндентифицируйте дифрактограмму образца, состава 1BaS : 1Gd₂S₃ : 1MnS. Сколько фаз содержится в образце? Какие фазовые взаимодействия могли происходить в трехкомпонентной системе BaS – Gd₂S₃ – MnS?



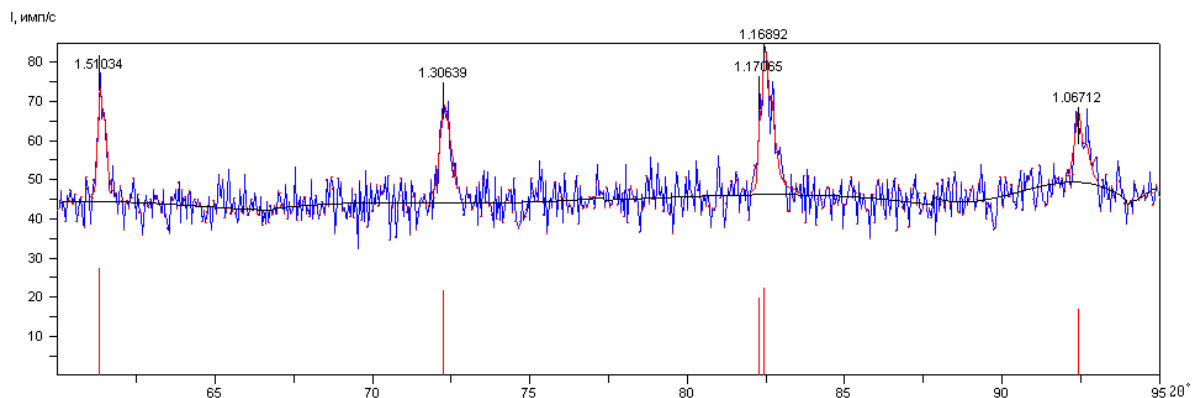
46. С некоторого этапа реакции восстановления сульфата кальция водородом была снята дифрактограмма. Определите, получен ли чистый продукт полного восстановления?



47. На рисунке приведена дифрактограмма образца, содержащего 2 мол. % MnS и 98 мол. % ErF_3 . Сколько фаз присутствует в образце? Можно ли сделать заключение об отсутствии твердых растворов на основе компонентов, пользуясь только данными РФА. Рассчитайте параметр элементарной ячейки фаз.

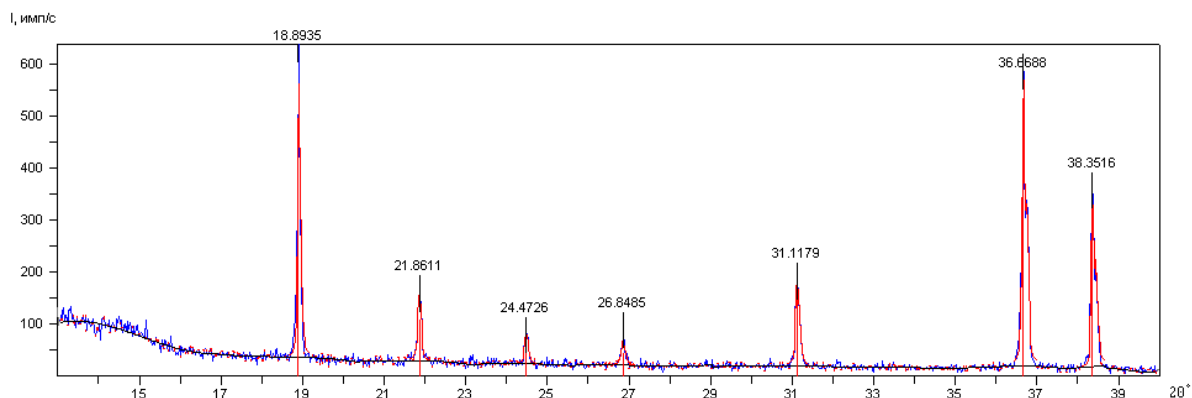


48. Используя программы «PCPDFWIN» и «Работа с базой данных» определите качественный состав образца, дифрактограмма которого представлена на рисунке:



Чем может быть вызвана небольшая интенсивность рефлексов и расширенная линия фона?

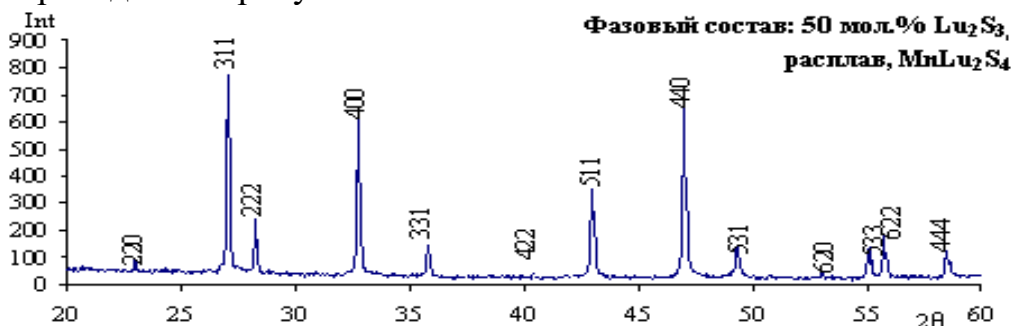
49. Используя программы «PCPDFWIN» и «Работа с базой данных» определите качественный состав образца, дифрактограмма которого представлена на рисунке:



Почему линия фона в начале дифракционного спектра имеет небольшой подъем?

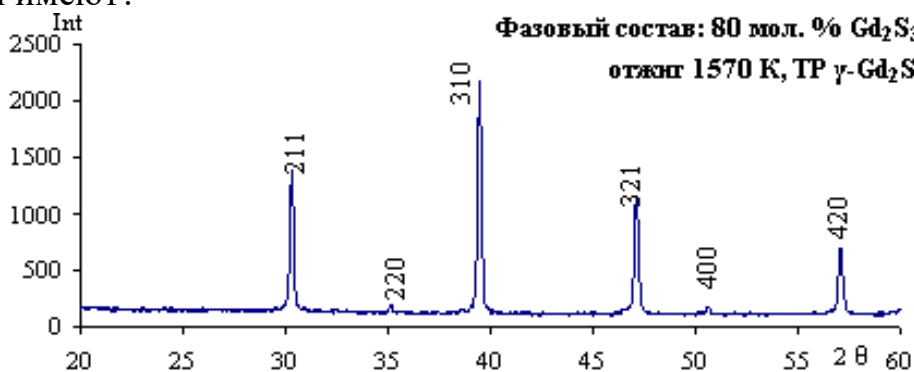
Задания, выполняемые без использования программного комплекса и электронной картотеки дифрактометрических данных

50. Какой тип кубической ячейки имеет соединение, дифрактограмма которого приведена на рисунке:

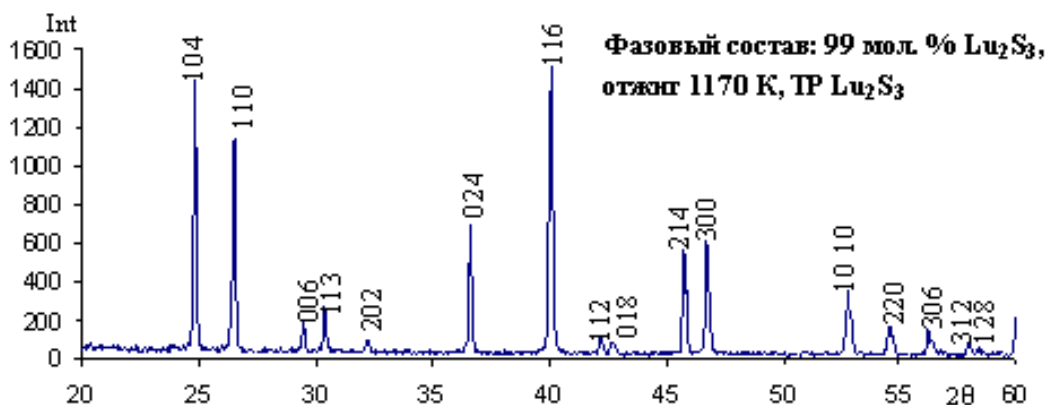


Можно ли рассчитать параметр элементарной ячейки? Какие данные для этого необходимы?

51. На рисунке приведена дифрактограмма образца состава 80 мол. % Gd_2S_3 – 20 мол. % MnS . Сколько фаз содержится в образце, какой тип кубической ячейки они имеют?



52. Рассчитайте параметр элементарной гексагональной ячейки по следующим данным (см. рисунок и таблицу):



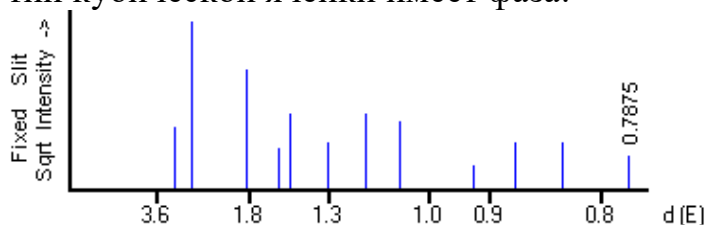
2Tmax	Imax	d	2Tcg	Iint	2Tmax	Imax	d	2Tcg	Iint
24.8305	459.4	3.5829	24.8362	1499.3	40.0346	354.9	2.2503	40.0796	1030.2
26.4799	326.0	3.3633	26.4915	1073.0	42.2352	33.1	2.1380	42.2700	60.4
29.4266	44.7	3.0329	29.4876	115.2	45.7605	80.2	1.9812	45.8181	335.9
30.3814	66.4	2.9397	30.4043	200.6	46.7485	87.0	1.9416	46.8256	375.4
32.2421	39.3	2.7742	32.2781	83.2	50.9436	22.0	1.7911	51.0053	62.7
32.7694	13.4	2.7307	32.8123	72.6	52.7418	297.4	1.7342	52.7786	799.6
36.6284	152.5	2.4514	36.6441	551.0					

53. Какова последовательность индексов Миллера для фазы, карточка которой частично приведена:

06-0518 Quality: *
 CAS Number:
 Molecular Weight: 87.00
 Volume[CD]: 142.56
 Dx: 4.053 Dm: 4.030
 Sys: Cubic
 Lattice: Face-centered
 S.G.: Fm3m (225)
 Cell Parameters:
 a 5.224 b c
 α β γ
 SS/FOM: F12=55(.0137, 16)
 I/cor:
 Rad: CuKα1
 Lambda: 1.5405
 Filter: Ni
 d-sp:
 Mineral Name:
 Alabandite, syn

Какая информация содержится в данной карточке?

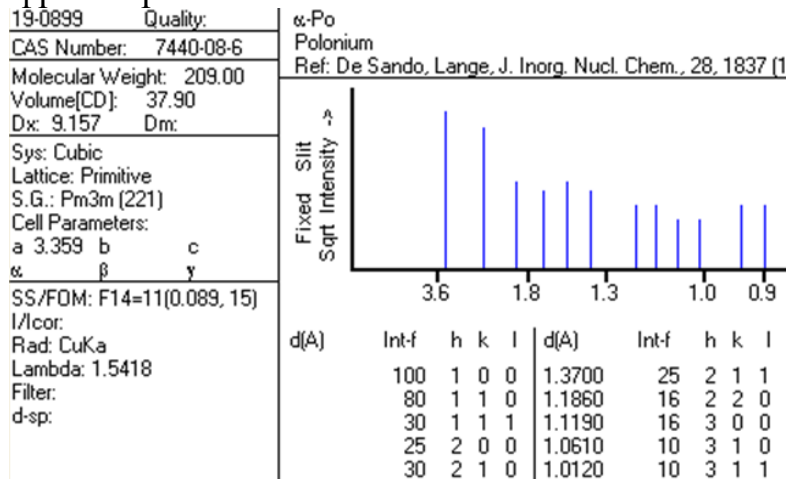
54. Какой тип кубической ячейки имеет фаза:



d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
3.0150	14	1	1	1	1.5090	20	2	2	2	.92350	2	4	4	0
2.6120	100	2	0	0	1.3060	8	4	0	0	.87050	8	6	0	0
1.8470	50	2	2	0	1.1682	20	4	2	0	.82600	8	6	2	0
1.5750	6	3	1	1	1.0662	16	4	2	2	.78750	4	6	2	2

Рассчитайте параметр элементарной ячейки. Какие сложности могут возникнуть при расчете?

55. Рассчитайте значение межплоскостного расстояния для первых пяти рефлексов на дифрактограмме:

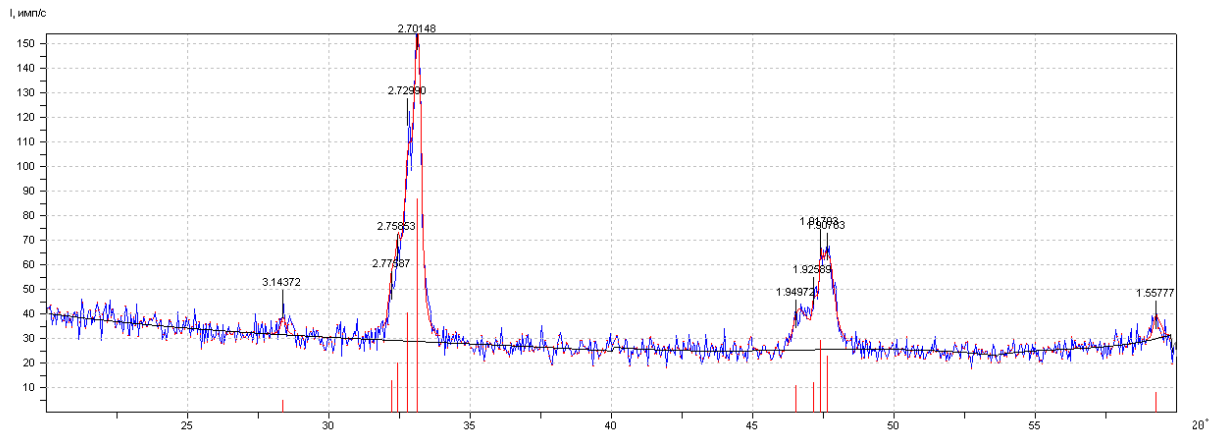


56. Схематически зарисуйте дифракционный спектр по следующим данным:

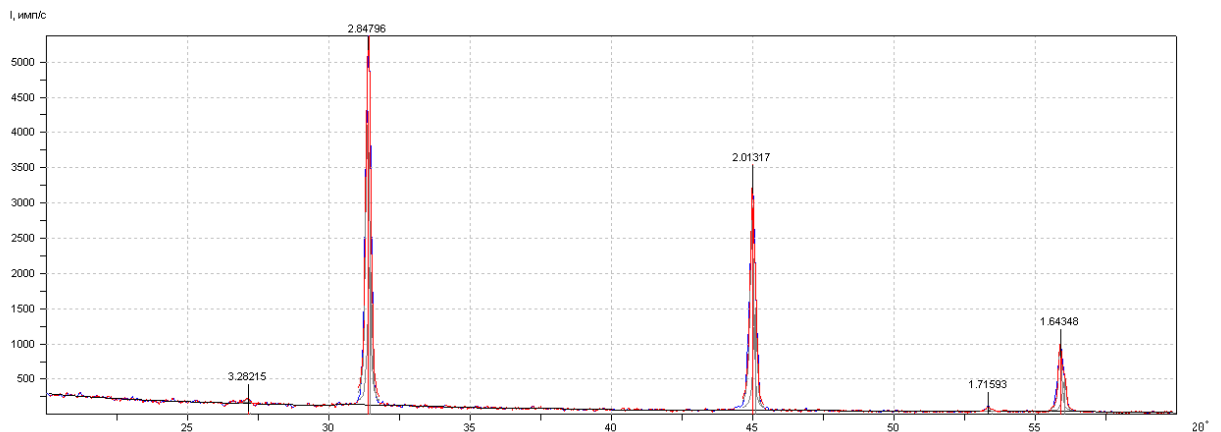
78-0614	Quality: C	Cs Cl
CAS Number:		Cesium Chloride
Molecular Weight: 168.36		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Volume[CD]: 331.81		Ref: Blackman, M., Khan, I.H., Proc. Phys. Soc., London, 77, 471 (1961)
Dx: 3.370	Dm:	
Sys: Cubic		
Lattice: Face-centered		
S.G.: Fm3m (225)		
Cell Parameters:		
a 6.923	b	c
α	β	γ
M/ccr: 11.12		
Rad: CuK α 1		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
d-sp: calculated		
ICSD #: 061515		
Non-Ambient Temperature		

d(A)	Int-I	h	k	l	d(A)	Int-I	h	k	l	d(A)	Int-I	h	k	l
3.9970	576	1	1	1	1.7307	93	4	0	0	1.2238	44	4	4	0
3.4615	999	2	0	0	1.5882	93	3	3	1	1.1702	52	5	3	1
2.4476	669	2	2	0	1.5480	239	4	2	0	1.1538	86	4	4	2
2.0873	254	3	1	1	1.4131	163	4	2	2	1.0946	56	6	2	0
1.9985	218	2	2	2	1.3323	60	5	1	1					

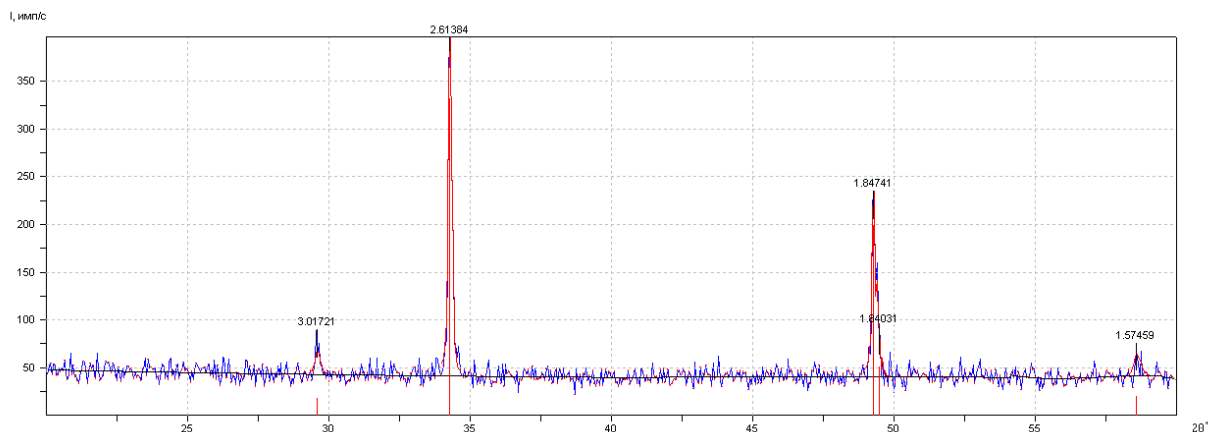
57. На рисунке (а) представлена дифрактограмма образца состава 40 мол. % CaS – 60 мол. % MnS. Пронаблюдайте за изменением в положении рефлексов, если известно, что двухкомпонентная система характеризуется образованием широкой области гомогенности на основе компонентов. На рисунках (б) и (в) приведены дифрактограммы исходных компонентов CaS и MnS. Рассчитайте параметр элементарной ячейки всех фаз. Объясните наблюдения.



а)



б)



в)

Примеры тестовых заданий

1. Явление дифракции:

1. Свойство только рентгеновских лучей.
2. Основано на рассеивании волн различной природы.
3. Обусловлено однородностью рассеивающей плотности.
4. Обусловлено неоднородностью рассеивающей плотности.

2. Кристаллическая структура:

1. Существует у любого объекта, находящегося в твердом агрегатном состоянии.
2. Существует у любых химических соединений находящихся в твердом агрегатном состоянии.
3. Существует у химических соединений, обладающих трехмерным периодическим размещением атомов.
4. Может изменяться для химического соединения в зависимости от внешних факторов.
5. Наличие «дальнего порядка» в расположении ионов.

3. Ближний порядок:

1. Понятие, характеризующее кристаллическое состояние вещества.
2. Понятие, характеризующее аморфное состояние вещества.
3. Наблюдается только для атомной кристаллической решетки.
4. Регулярность расположения атомов, ионов наблюдается только в пределах размеров одной элементарной ячейки.

4. Элементарная ячейка:

1. Можно применить операцию «трансляции» и построить кристаллическую решетку
2. Можно охарактеризовать шестью параметрами.
3. Значение угловых параметров элементарной ячейки необязательны, т.к. они определяются типом сингонии.

4. Все элементарные ячейки в кристалле имеют одинаковые линейные параметры.
5. Кубическая сингония:
 1. Характеризуется одним линейным параметром.
 2. Выделяют 4 решетки Бравэ.
 3. Формула расчета межплоскостного расстояния в кубической решетке имеет следующий вид

$$d = a^2(h^2 + k^2 + l^2)$$
 4. Формула расчета параметра элементарной ячейки в кубической решетке имеет следующий вид

$$a = \sqrt{d}(h^2 + k^2 + l^2)$$
6. Рентгеновская трубка:
 1. Срок службы неограничен.
 2. Плохо работающая рентгеновская трубка может повлиять на положения дифракционных максимумов.
 3. Износ трубки может приводить к уменьшению интенсивности дифракционных максимумов.
 4. Содержит монохроматор рентгеновских лучей.
 5. Содержит высоковольтный кабель для подачи напряжения и тока.
7. Ромбическая сингония:
 1. Включает 4 решетки Бравэ.
 2. Не характерно образование базоцентрированной решетки.
 3. По угловым параметром подобна тетрагональной.
 4. Может быть только примитивной.
8. Мягкие рентгеновские лучи:
 1. Имеют наибольшую длину волны.
 2. Имеют наименьшую длину волны.
 3. Пики дуплета имеют одинаковую интенсивность.
 4. Дуплет не разрешается на спектре.
 5. Материал анода – серебро, вольфрам.
 6. Материал анода – хром, железо.
9. Последовательность суммы квадратов индексов Миллера для примитивной кубической решетки следующая:
 1. 1 2 3 4 5 6 8 9 10
 2. 2 4 6 8 10
 3. 3 4 8
 4. 3 8
10. Тройка индексов Миллера (311) характерна для решетки:
 1. Р

2. I

3. F

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ

Качественный рентгенофазовый анализ, применительно к различным объектам исследования, рассматривается в нескольких дисциплинах бакалавриата («Практикум по дифрактометрии», «Практикум по физико-химическому анализу», «Введение в физико-химический анализ», «Рентгенография», «Рентгенофазовый анализ минералов») и магистратуры («Методы физико-химического анализа», «Физико-химический анализ природных и технических многофазных систем», «Методы определения фазового состава», «Дифрактометрические методы исследования», «Рентгенофазовый анализ нефтяных коллекторов», «Основы геохимии, минералогии и петрографии»).

Материал, изложенный в данном учебном пособии, рекомендован к использованию при изучении дисциплин «Введение в физико-химический анализ» (3 курс), «Практикум по дифрактометрии» и «Практикум по физико-химическому анализу» (4 курс), поскольку именно на этих курсах закладывается теоретическая основа метода рентгенофазового анализа и приобретаются устойчивые навыки по работе в специализированных программных комплексах по расшифровке дифрактометрических данных и определению фазового состава различных природных и технических объектов. Также материал может быть полезен при изучении дисциплин «Методы физико-химического анализа», «Физико-химический анализ природных и технических многофазных систем», входящих в учебный план 2-х магистратур «Физико-химический анализ природных и технических систем в макро- и наносостояниях» и «Химия нефти и экологическая безопасность», поскольку позволяет выровнять уровень магистров, прослушавших профильные дисциплины бакалавриата и поступивших из других учебных заведений и институтов.

Учебное пособие рекомендовано при выполнении курсовых работ по неорганической (1 курс) и физической химии (3 курс), тематика которых связано с исследованием в области химии твердого тела, а также во время прохождения

студентами 1 курса ознакомительной (учебной практики), где они знакомятся с основными научными направлениями работы кафедры неорганической и физической химии.

Тематический план дисциплины «Практикум по дифрактометрии»:

Тема 1. Предмет и задачи дифракционных методов анализа. Основные понятия рентгеновской дифракции и кристаллохимии.

Дифракция. Дифракционные методы анализа. Электронография. Нейтронография. Рентгенография. Рентгеновское излучение. Природа и свойства рентгеновских лучей. Возникновение рентгеновского излучения. Дифракция рентгеновских лучей на периодической решетке кристалла. Межплоскостное расстояние. Угол дифракции. Уравнение Вульфа-Брэгга. Индексы Миллера. Структура кристалла и пространственная решетка. Сингонии, решетки Бравэ. Параметры элементарной ячейки. Связь параметра элементарной ячейки и межплоскостных расстояний. Рентгендифракционный спектр. Дифрактограмма и рентгенограмма. Положение и интенсивность дифракционного максимума. Спектр длин волн рентгеновского излучения. Монохроматизация излучения. Фильтрация излучения. Возможности и ограничения рентгенографии в исследовании кристаллических объектов.

Тема 2. Дифрактометрическое оборудование. Техника безопасности.

Устройство и принцип работы рентгеновских трубок. Материалы анода и катода рентгеновской трубки. Оборудование для дифрактометрии: принцип работы, режимы съемки, основные узлы. Фокусировка по Брэггу-Брентано. Рентгенооптическая схема дифрактометра. Вертикальные и горизонтальные щели. Щели Соллера. β -фильтры. Монохроматизация излучения. Монохроматоры. Программа для управления рентгеновскими дифрактометрами «DataCol». Основные правила безопасной работы с источниками рентгеновского излучения при выполнении лабораторного практикума.

Тема 3. Приготовление образцов для анализа.

Подготовка образца к анализу. Монокристалл и поликристалл. Метод порошка. Текстурирование образцов. Эталонирование съемки. Вырезка образца. Съемка кристаллических покрытий на подложках.

Тема 4. Карточка дифрактометрических данных.

Карточка порошковых дифракционных данных эталонных веществ ICDD (PDF). Программа PCPDFWIN. Подбазы. Поиск эталонов по различным критериям. Эталонная карточка фазы. Критерии качества эталонных карточек.

Тема 5. Качественный рентгенофазовый анализ.

Основные типы кубической сингонии. Последовательность суммы квадратов индексов Миллера. Разрешенные и запрещенные рефлексы. Сопоставление экспериментального дифракционного спектра с данными эталонов фаз. Присвоение индексов Миллера. Индицирование дифрактограмм. Обработка экспериментальных дифрактограмм с использованием картотеки дифрактометрических данных.

Тема 6. Программный комплекс PDWin 4.0 для обработки рентгенодифракционных данных.

Использование программ, входящих в специализированный программный комплекс PDWin 4.0 для решения различных задач дифрактометрии. Предварительная обработка. Качественный анализ. Количественный анализ. Автоиндицирование. Уточнение параметров. Работа с базой данных. Теоретическая дифрактограмма. Набор образца вручную. Поправка по стандарту. Метод Ритвельда.

Тема 7. Обработка рентгенограмм индивидуальных соединений различных сингоний.

Работа в программном комплексе PDWin 4.0. Обработка дифрактограмм однофазных образцов. Идентификация фаз. Присвоение индексов Миллера. Определение параметров элементарной ячейки.

Тема 8. Обработка рентгенограмм двухфазных образцов.

Работа в программном комплексе PDWin 4.0. Обработка дифрактограмм двухфазных образцов. Идентификация фаз. Присвоение индексов Миллера. Определение параметров элементарной ячейки фаз.

Тема 9. Обработка рентгенограмм многофазных образцов.

Работа в программном комплексе PDWin 4.0. Обработка дифрактограмм многофазных образцов. Идентификация фаз. Присвоение индексов Миллера.

Определение параметров элементарной ячейки фаз. Рентгенофазовый анализ как метод физико-химического анализа. Применение метода к изучению фазовых равновесий в двухкомпонентных системах.

Тема 10. Определение фазового состава природных и технических систем.

Работа в программном комплексе PDWin 4.0. Обработка дифрактограмм минералов, строительных материалов, цементов, кернов, горных пород, металлических сплавов образцов. Идентификация фаз.

Тема 11. Определение фазового состава неизвестного вещества (смеси веществ) методом рентгеновской дифракции.

Выбор интервалов и параметров съемки образца неизвестного фазового состава (одно-, двух- или многофазного). Получение экспериментальной дифрактограммы и ее обработка с использованием программного комплекса PDWin 4.0.

ТЕМАТИКА ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ

Лабораторная работа № 1. Устройство и принцип работы дифрактометра. Техника безопасности.

Основные правила безопасной работы в лаборатории рентгенографического анализа. Знакомство с устройством, принципом работы рентгеновской трубки и дифрактометра рентгеновского общего назначения (ДРОН). Основные узлы дифрактометра. Программы для управления рентгеновскими дифрактометрами «DataCol» и «DifWin».

Лабораторная работа № 2. Пробоподготовка образцов к анализу. Техника съемки дифрактограмм.

Студенты подбирают технику пробоподготовки образца и условия съемки дифрактограммы. Учатся работать в программах для управления рентгеновскими дифрактометрами «DataCol» и «DifWin», задают параметры съемки образцов. Снимают дифракционный спектр. Проводят сопоставление двух различным способом подготовки образца к анализу; делают заключение о наиболее подходящем варианте.

Лабораторная работа № 3. Обработка рентгенограмм однофазных образцов.

Студенты приобретают навыки работы в программном комплексе PDWin 4.0 (программы «Предварительная обработка», «Качественный анализ», «Автоиндицирование», «Работа с базой данных»). Проводят обработку дифрактограмм однофазных образцов (химических соединений, фаз, образцов из областей гомогенности). Работают в картотеке дифракционных данных (программа PCPDFWIN). Проводят идентификацию фаз. Присваивают индексы Миллера. Рассчитывают параметры элементарной ячейки фазы.

Лабораторная работа № 4. Обработка рентгенограмм двухфазных образцов.

Студенты приобретают навыки самостоятельной работы в программном комплексе PDWin 4.0 (программы «Предварительная обработка», «Качественный анализ», «Автоиндицирование», «Работа с базой данных»). Проводят обработку дифрактограмм двухфазных образцов. Работают в картотеке дифракционных данных (программа PCPDFWIN). Проводят идентификацию фаз. Присваивают индексы Миллера. Рассчитывают параметры элементарной ячейки фаз, входящих в состав образца.

Лабораторная работа № 5. Обработка рентгенограмм многофазных образцов.

Студенты закрепляют навыки самостоятельной работы в программном комплексе PDWin 4.0 (программы «Предварительная обработка», «Качественный анализ», «Автоиндицирование», «Работа с базой данных»). Проводят обработку дифрактограмм многофазных образцов. Работают в картотеке дифракционных данных (программа PCPDFWIN). Проводят идентификацию фаз. Присваивают индексы Миллера. Рассчитывают параметры элементарной ячейки фаз.

Лабораторная работа № 6. Определение фазового состава природных и технических систем.

Студенты приобретают устойчивые навыки самостоятельной работы в программном комплексе PDWin 4.0 (программы «Предварительная обработка», «Качественный анализ», «Автоиндицирование», «Работа с базой данных»). Проводят обработку дифрактограмм природных и технических многофазных

образцов (минералов, строительных материалов, цементов, кернов, горных пород, металлических сплавов). Определяют качественный (фазовый) состав образцов с использованием дифрактометрических таблиц сильнейших линий минералов, распечатанных дифрактометрических карточек эталонных фаз и картотеки дифракционных данных (программа PCPDFWIN).

Лабораторная работа № 7. Съёмка дифрактограммы неизвестного вещества (смеси веществ).

Студенты приобретают устойчивые навыки в выборе интервалов и параметров съёмки дифракционного спектра, а также в способе пробоподготовки образца к анализу. Каждый студент снимает 2 спектра – первый с ориентировочными параметрами (второй спектр снимается на следующей лабораторной работе). Проводится предварительная оценка фазового состава, и студенты самостоятельно рекомендуют более строгие параметры съёмки для подтверждения фазового состава.

Лабораторная работа № 8. Рентгенофазовый анализ неизвестного вещества (смеси веществ).

Студенты снимают второй спектр в более строгих условиях, которые были подобраны во время выполнения предыдущей лабораторной работы. Проводят фазовый анализ, идентифицируют присутствующие фазы в образце.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алешина Л.А. Рентгенография кристаллов / Алешина Л.А., Шиврин О.Н. – Петрозаводск: ПетрГУ, 2004. – 320 с.
2. Вест А. Химия твердого тела. В 2-х частях. – М.: Мир, 1988. – Ч.І. – 558 с.
3. Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. В 2-х частях // С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – М.: МИСИС, 2002. – Ч.І. – 169 с.
4. Кертман А.В. Рентгенография. Методические указания / А.В. Кертман, Н.А. Хритохин, О.В. Андреев. – Тюмень: Изд-во Тюменского гос. ун-та, 1993. – 70 с.
5. Кнотько А.В., Пресняков И.А., Третьяков Ю.Д. Химия твердого тела. – М.: Академия, 2006. – 304 с.

6. Князев А.В. Основы рентгенофазового анализа. Учебно-методическое пособие / А.В. Князев, Е.В. Сулейманов. – Н.Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та им. Н.И. Лобачевского, 2005. – 23 с.
7. Ковба Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1976. – 232 с.
8. Кузнецова Г.А. Качественный рентгенофазовый анализ. Методические указания. – Иркутск: Изд-во ИГУ, 2005. – 28 с.
9. Кузьмичева Г.М. Порошковая дифрактометрия в материаловедении: Учебное пособие. В 2-х частях. – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2005. – Ч. I. – 84 с.
10. Кузьмичева Г.М. Порошковая дифрактометрия в материаловедении: Учебное пособие. В 2-х частях. – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2006. – Ч. II. – 84 с.
11. Лиопо В.А. Рентгеновская дифрактометрия: Учеб. пособие / В.А. Лиопо, В.В. Война. Гродно: ГрГУ, 2003. 171 с.
12. Мюллер У. Структурная неорганическая химия. Монография. Пер. с англ. Под ред. А.В. Ховива. – Долгопрудный: Издательский дом Интеллект, 2010. – 352 с.
13. Начала химического эксперимента. Методическая разработка к практикуму / Д.О. Чаркин, А.И. Баранов, П.С. Бердоносов. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2007. – 98 с.
14. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. – М.: Высшая школа, 1982. – 521 с.
15. Основы рентгеноструктурного анализа в материаловедении: учебное пособие / А.А. Клопотов, Ю.А. Абзаев, А.И. Потекаев, О.Г. Волокитин. Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2012. 276 с.
16. Панова Т.В. Определение фазового состава поликристаллического вещества. Учебно-методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу «Рентгеноструктурный анализ» / Т.В. Панова, В.И. Блинов. – Омск: Изд-во Омского гос. ун-та, 2004. – 21 с.
17. Пименова Л.Н. Рентгенофазовый анализ. Методические указания. – Томск: Изд-во ТАСУ, 2005. – 14 с.
18. Получение, структура, физико-химические характеристики соединений $ALnBS_3$ ($A = Sr, Eu$; $Ln = La-Lu$; $B = Cu, Ag$): Монография / О.В. Андреев, А.В. Русейкина, Л.А. Соловьев, В.Г. Бамбуров. Екатеринбург: РИО Уро РАН, 2014. 164 с.
19. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений: Учебное пособие. – М.: Высшая школа, 1989. – 192 с.
20. Практическое руководство по методам исследования гетерогенных равновесий: Учебное пособие / Н.П. Бурмистрова, З.М. Латыпов, В.П. Савельев, Ю.М. Тимошенко, Р.Г. Фицева. – Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 1990. – 181 с.
21. Приборы и методы физического металловедения / под ред. Ф. Вайнберга. – М.: Мир, 1974. – Вып. 2. – 364 с.

22. Рентгеновская дифрактометрия: Учебное пособие / М.Г. Исаенков, Ю.А. Перлович, В.И. Скрытный, Н.А. Соколов, В.Н. Яльцев. – М.: МИФИ, 2007. – 60 с.
23. Рентгеновские методы исследования твердых тел: Учебно-методические материалы // Е.В. Чупрунов, М.А. Фадеев, Е.В. Алексеев. – Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та им. Н.И. Лобачевского, 2007. – 194 с.
24. Рентгеновский фазовый анализ поликристаллических материалов: Электронное учебно-методическое пособие / В.Н. Трушин, П.В. Андреев, М.А. Фаддеев. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. 89 с.
25. Буланов Е.Н. Рентгенография. Физические основы метода и практическое приложение: Электронное учебно-методическое пособие. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2014. 49 с.
26. Рентгенофазовый анализ. Методические указания к выполнению лабораторных и самостоятельных работ для студентов специальности 240304 «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» и магистрантов направления 240100 Химическая технология и биотехнология». Томск. Изд-во ТПУ, 2007. 40 с.
27. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / под ред. В. А. Франк-Каменецкого. – Л.: Недра, 1975. – 397 с.
28. Руководство по эксплуатации дифрактометра рентгеновского ДРОН 7 производства НПП «Буревестник» ОАО, г. Санкт-Петербург.
29. Савицкая Л.К. Рентгеноструктурный анализ: Учебное пособие. – Томск: СКК-Пресс, 2006. – 285 с.
30. Сикерина Н.В., Андреев О.В., Шпанченко Р.В. Расшифровка структур поликристаллических веществ: Учебное пособие / Н.В. Сикерина, О.В. Андреев, Р.В. Шпанченко. – Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2008. – 64 с.
31. Солодовников С.Ф. Основные термины и понятия структурной кристаллографии и кристаллохимии: Словарь-пособие. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2005. – 113 с.
32. Фазовые равновесия, синтез, структура фаз в системах сульфидов 3d-, 4f-элементов: Учебное пособие / О.В. Андреев, Л.Н. Мони́на, В.О. Андреев, А.В. Елышев, О.Ю. Митрошин. Тюмень: Издательство ТюмГУ, 2014. 512 с.
33. Фазовые равновесия в системах сульфидов 3d-, 4f-элементов: Монография / О.В. Андреев, В.Г. Бамбу́ров, Л.Н. Мони́на, И.А. Разумкова, А.В. Русейкина, О.Ю. Митрошин В.О. Андреев. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2015. 312 с.
34. Физикохимия наукоёмких материалов: Практикум / О.В. Андреев, А.С. Высоких, И.П. Левен. – Тюмень: Изд-во Тюм. гос. ун-та, 2007. – 88 с.
35. Физические методы исследования неорганических веществ / Под. ред. А.Б. Никольского – М.: Академия, 2006. – 448 с.
36. Физические методы исследования неорганических материалов. Учебно-методические материалы / Л.Г. Пахомов, Н.Г. Черноруков, Е.В. Сулейманов, К.В. Кирьянов. – Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та им. Н.И. Лобачевского, 2006. – 84 с.

37. Чернышев В.В. Определение кристаллических структур методами порошковой дифракции // Изв. Академии наук. Серия химическая. – 2001. – №12. – С.2171-2190.

38. Шпанченко Р.В. Рентгенофазовый анализ. Методическая разработка / Р.В. Шпанченко, М.Г. Розова. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 1998. – 17 с.