

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНСТИТУТ ХИМИИ



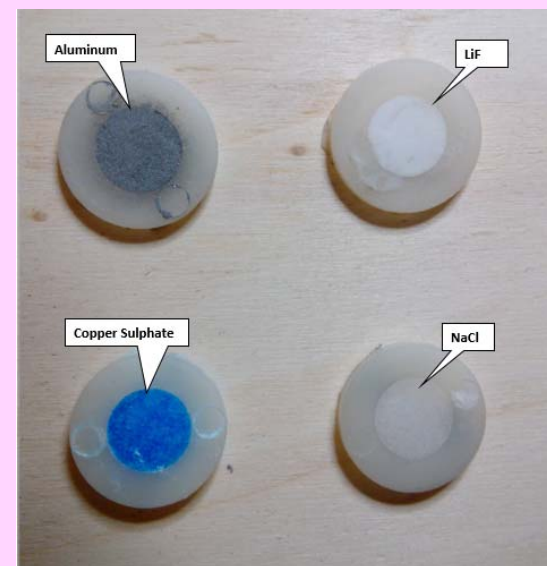
Лекции по основам  
рентгеновской дифракции

Получение и интерпретация порошковых  
рентгенограмм

к.х.н., доц. Д. А. Королев

# Пробоподготовка при съемке порошковых рентгенограмм

1. Измельчение
2. Растирание до визуально однородного состояния
3. Фиксация в кювете (всухую, с использованием закрепителей – этанол, гептан, вазелиновое масло)



# Выбор излучения

В результате взаимодействия падающих лучей с электронами атомов возникают *когерентное (упругое)* и *некогерентное (комptonовское)* типы рассеяния. Линии рентгенограммы образуются за счет интерференции когерентных волн. Некогерентное рассеяние вносит вклад в непрерывный фон рентгенограммы.

Качество рентгенограммы в значительной степени зависит от выбора излучения. Требуется соблюдение определенных правил при выборе анода для получения рентгенограмм на характеристическом излучении.

Одной из главных причин резкого возрастания фона на рентгенограмме при неправильно выбранном излучении является вторичное (*флуоресцентное*) излучение, которое возникает тогда, когда энергия характеристического излучения анода рентгеновской трубки достаточна для выбивания электрона с *K*-уровня исследуемого материала. Поэтому нельзя употреблять в качестве анода вещество, порядковый номер которого на 2 – 3 единицы больше порядкового номера химического элемента, входящего в состав препарата, подлежащего съемке.

Минимизировать возникновение флуоресцентного излучения можно, если использовать рентгеновские трубки с веществом анода, порядковый номер которого ниже, равен или, в крайнем случае, на единицу больше, чем порядковый номер самого легкого элемента в исследуемом материале.

## Выбор излучения

Но из этого правила есть исключения. Алюминий, например, можно исследовать на излучениях, получаемых от анодов, не удовлетворяющих указанному правилу. Хотя на этих излучениях алюминий и будет давать сильное флуоресцентное излучение, но длина волны его настолько велика ( $8.34 \text{ \AA}$ ), что оно практически полностью поглощается тончайшими слоями воздуха.

Условия съемки наиболее благоприятны, если химический состав образца и материал анода одинаковы или близки. В этом случае достигается наименьшее поглощение излучения материалом препарата ввиду минимального сдвига края полосы поглощения в сторону коротких волн относительно длин волн применяемого характеристического излучения. Так, медьсодержащий образец (например, Cu, CuO, CuCl<sub>2</sub> и т. п.) лучше всего рентгенографировать на CuK $\alpha$ -излучении.

«Легкие» аноды (Cr, Fe, Co, Ni) позволяют более точно определить углы дифракции в случае, если препарат даст возможность получения дифрактограмм хорошего качества на рассматриваемом излучении.

«Тяжелые» аноды (Cu, Mo, W) дают возможность зарегистрировать большее число отражений в том же диапазоне углов дифракции, что и «легкие» аноды.

Приведенное выше правило не распространяется и на случай исследования веществ на излучениях, полученных в трубках, порядковый номер анода которых намного превышает порядковый номер самого тяжелого элемента, входящего в состав образца, от которого нужно получить рентгенограмму. Например, железо-, кобальт-, медьсодержащие препараты и т. д. можно рентгенографировать на молибденовом излучении. Эти элементы будут давать вторичное флуоресцентное излучение, но от него легко избавиться.

# Распознавание $K_{\alpha}$ - и $K_{\beta}$ -линий на рентгенограммах

При работе на характеристическом излучении из-за наличия в первичном пучке двух заметно отличающихся по величине длин волн, соответствующих одна  $K_{\alpha}$ -, другая  $K_{\beta}$ -излучениям, на дифрактограмме регистрируются пары линий: более интенсивная, отвечающая  $K_{\alpha}$ -излучению, и более слабая, отвечающая  $K_{\beta}$ -излучению.

*Даже при употреблении селективно-поглощающего фильтра могут быть зарегистрированы некоторые отражения, отвечающие  $K_{\beta}$ -излучению.*

Ввиду того, что длина волны  $K_{\beta}$ -излучения меньше длины волны  $K_{\alpha}$ -излучения, угол дифракции для  $K_{\beta}$ -рефлекса должен быть меньше, чем для  $K_{\alpha}$ -рефлекса, иными словами,  $\beta$ -линии на дифрактограмме всегда предшествуют соответствующим им  $\alpha$ -линиям.

$$2d_{hkl} \sin \theta_{\alpha} = n\lambda_{\alpha}$$

$$2d_{hkl} \sin \theta_{\beta} = n\lambda_{\beta}$$

$$\frac{\sin \theta_{\alpha}}{\sin \theta_{\beta}} = \frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\beta}}$$

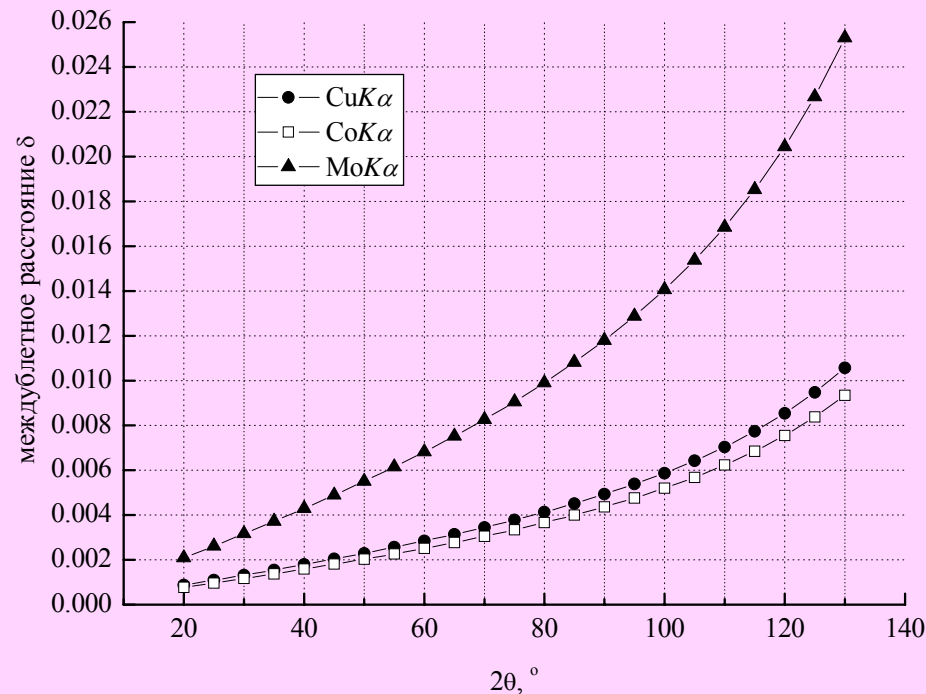
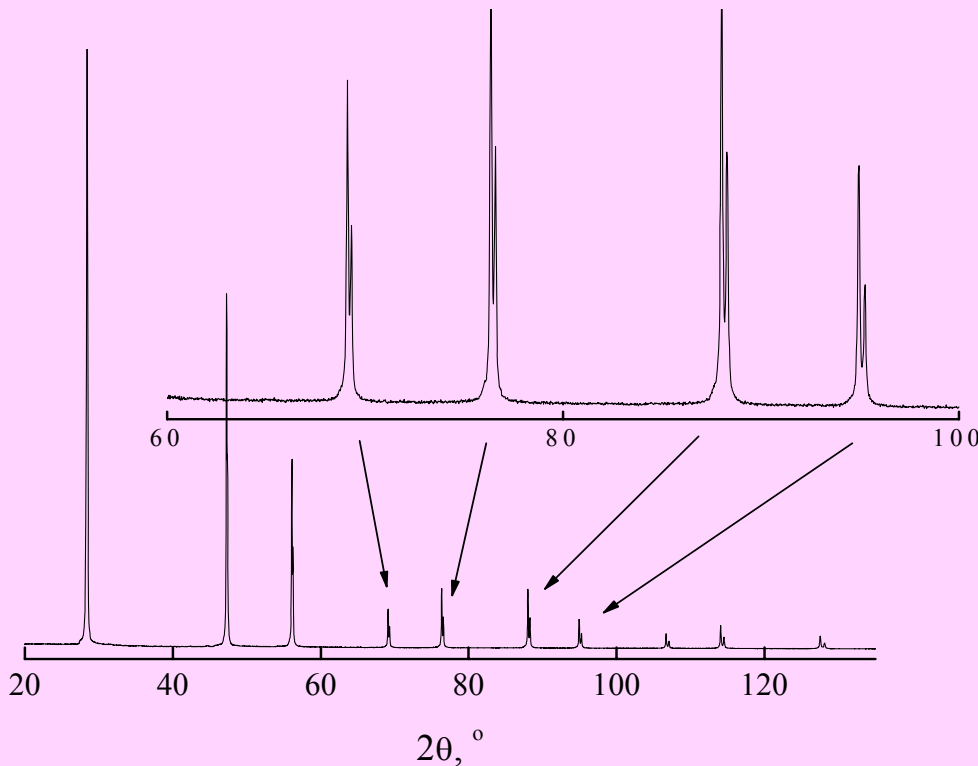
Для анодов в К-серии излучения

$$\frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\beta}} = 1.11$$

# Расщепление дублета $\alpha$ -линий, междублетное расстояние

Близость длин волн линий  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$  не позволяет различать эти линии при малых углах дифракции. При больших углах обычно имеет место достаточно хорошее разрешение этих линий, что связано с пропорциональностью величины междублетного расстояния  $\delta$  тангенсу угла дифракции:

$$\delta = \frac{2(\lambda_{\alpha 2} - \lambda_{\alpha 1})}{\lambda_{\alpha 1}} \operatorname{tg} \theta$$



# Индицирование рентгенограмм

Знание величин межплоскостных расстояний в случае более симметричных кристаллов, принадлежащих к высшей и средней категориям, позволяет найти соответствующие индексы  $hkl$  и  $(hkl)$ .

***Процесс отыскания индексов  $(hkl)$  для каждой линии дифрактограммы называется индицированием.***

Выполнение индицирования дает возможность, пользуясь квадратичными формами, вычислить постоянные, характеризующие элементарную ячейку. Определив значение параметров элементарной ячейки, можно вычислить объем элементарной ячейки  $V$  (в единицах  $\text{Å}^3$ ), что в свою очередь позволяет определить число формульных единиц в элементарной ячейке (при известной плотности исследуемого образца).