

УДК 543(075.8)

ББК 24.4я73

А 64

Авторский коллектив:

Алов Н.В. (гл. 3), Василенко И.А. (гл. 4), Гольдштрах М.А. (гл. 2),
Гречников А.А. (гл. 6), Ерохин Е.В. (гл. 6), Ефимова Ю.А. (гл. 9),
Ищенко А.А. (гл. 2, 3, 6, 8, 10), Каменев А.И. (гл. 1), Колотов В.П. (гл. 5),
Лазов М.А. (гл. 3), Ловчиновский И.Ю. (гл. 1), Лукьянов А.Е. (гл. 8),
Миронова Е.В. (гл. 2), Перов А.А. (гл. 6), Пестов С.М. (гл. 10),
Рысев А.П. (гл. 1), Сергеев Н.М. (гл. 4), Фетисов Г.В. (гл. 7),
Фогт Н.Ю. (гл. 2).

Аналитическая химия. В 3 т. Т.2. Инструментальные методы анализа. Часть 1 / Под ред. проф. А.А. Ищенко. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2020. — 472 с. — ISBN 978-5-9221-1866-8 (Т. 2).

Учебник создан в соответствии с Федеральным государственным стандартом по направлению подготовки «Химическая и биотехнология» (квалификации «бакалавр» и «магистр»).

В трех томах учебника представлены важнейшие разделы современной аналитической химии. Во втором томе рассмотрены основы инструментальных методов анализа: электрохимических методов, атомной и молекулярной спектроскопии, масс-спектрометрии, ЯМР, рентгеновских, ядерно-физических, кинетических методов и электронной микроскопии, термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Для студентов учреждений высшего образования, обучающихся по химико-технологическим направлениям. Может быть полезен аспирантам, преподавателям и научным работникам.

Рисунок на переплете: C. Irimiea, A. Faccinnetto, Y. Carpentier, I.-K. Ortega, N. Nuns, E. Therssen, P. Desgroux, C. Focsa (2018). A comprehensive protocol for chemical analysis of flame combustion emissions by Secondary Ion Mass Spectrometry. Rapid Communications in Mass Spectrometry 32(13) 1015–1025. doi: 10.1002/rcm.8133

Reprinted (adapted) with permission from COMPLETE REFERENCE CITATION. Copyright 2018 American Chemical Society.

Рецензенты:

академик РАН Б. Ф. Мясоедов, ГЕОХИ РАН им. В.И. Вернадского;

профессор, доктор химических наук О.В. Михайлов,

Казанский национальный исследовательский технологический университет

ISBN 978-5-9221-1866-8 (Т. 2)

ISBN 978-5-9221-1848-4

© ФИЗМАТЛИТ, 2019, 2020

© Коллектив авторов, 2019, 2020

Учебное издание

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Том 2

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЧАСТЬ 1

Редактор *Е.С. Артоболевская*
Корректор *В.Р. Игнатова*
Оригинал-макет: *Е.В. Сабеева*
Оформление переплета: *А.В. Андросов*

Подписано в печать 20.07.2020. Формат 70×100/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 38,35. Уч.-изд. л. 42,18. Тираж 700 экз.
Заказ №

Издательская фирма «Физико-математическая литература»
МАИК «Наука/Интерпериодика»
117342, г. Москва, ул. Бутилова, д. 17 Б
E-mail: porsova@fml.ru, sale@fml.ru
Сайт: <http://www.fml.ru>
Интернет-магазин: <http://www.fmllib.ru>

Отпечатано с электронных носителей издательства
в ООО «Типография «Перфектум»
428000, г. Чебоксары, ул. Карла Маркса, 52

ISBN 978-5-9221-1866-8



9 785922 118668

Сведения об авторах

Алов Н. В. (гл. 3), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет

Василенко И. А. (гл. 4), Российский университет дружбы народов

Гольдштрах М. А. (гл. 2), Гохран России

Гречников А. А. (гл. 6), Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

Ерохин Е. В. (гл. 6), МИРЭА — Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

Ефимова Ю. А. (гл. 9), МИРЭА — Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

Ищенко А. А. (гл. 2, 3, 6, 8, 10), МИРЭА — Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

Каменев А. И. (гл. 1), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет

Колотов В. П. (гл. 5), Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

Лазов М. А. (гл. 3), МИРЭА — Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

Ловчиновский И. Ю. (гл. 1), МИРЭА — Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

Лукьянов А. Е. (гл. 8), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет

Миронова Е. В. (гл. 2), МИРЭА — Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

Перов А. А. (гл. 6), МИРЭА — Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

Пестов С. М. (гл. 10), МИРЭА — Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

Рысев А. П. (гл. 1), МИРЭА — Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

Сергеев Н. М. (гл. 4), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет

Фетисов Г. В. (гл. 7), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет

Фогт Н. Ю. (гл. 2), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет; Faculty of natural sciences, University of Ulm, Germany

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 1. Электрохимические методы анализа	8
1.1. Основные понятия	8
1.2. Потенциометрические методы анализа	11
1.2.1. Индикаторные электроды и электроды сравнения	11
1.2.2. Ионоселективные электроды	13
1.2.3. Выполнение потенциометрических измерений	22
1.2.4. Потенциометрическое титрование	27
1.3. Вольтамперометрические методы анализа	29
1.3.1. Общие сведения	29
1.3.2. Постоянноточковая полярография	30
1.3.3. Количественный анализ в полярографии	45
1.3.4. Аналитические возможности постоянноточковой полярографии	46
1.3.5. Некоторые варианты полярографии	49
1.3.6. Вольтамперометрия	56
1.4. Кулонометрические методы анализа	69
1.4.1. Общие сведения	69
1.4.2. Прямая кулонометрия	71
1.4.3. Косвенная кулонометрия (кулонометрическое титрование)	78
1.5. Кондуктометрические методы анализа	83
Контрольные задания	86
Список литературы	88
Глава 2. Спектроскопические методы	89
2.1. Общая характеристика и классификация спектроскопических методов	89
2.2. Излучение и его взаимодействие с веществом	91
2.3. Приборы для спектрального анализа	98
2.4. Атомные спектральные методы	101
2.4.1. Основные принципы атомного спектрального анализа	101
2.4.2. Атомно-эмиссионная спектроскопия	110
2.4.3. Атомно-абсорбционная спектроскопия	120
2.4.4. Атомно-флуоресцентная спектрометрия	124
2.5. Молекулярные спектральные методы	128
2.5.1. Молекулярно-абсорбционный анализ в ультрафиолетовой и видимой областях спектра	128
2.5.2. Молекулярно-абсорбционный анализ в инфракрасной области	139
2.5.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния	151
2.5.4. Люминесцентный анализ	157
2.6. Рентгеновский спектральный анализ	178
2.7. Рефрактометрический анализ	184
Контрольные задания	187
Список литературы	190

Глава 3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	191
3.1. Основы метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) . .	191
3.1.1. Краткая история создания метода	191
3.1.2. Определение поверхности твердого тела	193
3.1.3. Рентгеновский фотоэлектронный спектр и обозначения фотоэлектронных линий	193
3.1.4. Глубина отбора аналитической информации	194
3.1.5. Получение чистой поверхности в сверхвысоком вакууме	195
3.1.6. Электронный спектрометр	196
3.2. Определение элементного и химического состава поверхности методом РФЭС	201
3.2.1. Качественное определение элементного состава	201
3.2.2. Количественное определение элементного состава	202
3.2.3. Качественное и количественное определение химического состава	204
3.2.4. Пробоподготовка	206
3.3. Информация, получаемая из спектров РФЭС	207
3.3.1. Терминология и интерпретация спектров	208
3.3.2. Химический сдвиг	210
3.3.3. Обработка данных РФЭС	210
3.3.4. Простые операции с данными	210
3.3.5. Вычитание фона	212
3.3.6. Искажения спектров	213
3.4. Анализ сложных спектров РФЭС	213
3.4.1. Синтез огибающих кривых	214
3.4.2. Уширение линий	217
3.4.3. Расчет толщины измененных слоев	218
3.5. Ионное травление	218
3.6. Аналитические характеристики и применение метода РФЭС	219
3.7. Сопоставление РФЭС и других методов исследования поверхности	219
3.8. Базы данных, программы для обработки спектров и другая информация о РФЭС	228
Контрольные задания	228
Список литературы	228
Глава 4. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	230
4.1. Основные понятия	230
4.2. Параметры спектров ЯМР	235
4.2.1. Ширина линий	235
4.2.2. Химический сдвиг	236
4.2.3. Константы спин-спинового взаимодействия	240
4.3. Регистрация спектров ЯМР	243
4.4. Принцип работы импульсного спектрометра ЯМР	247
4.5. Методы двойного резонанса в спектроскопии ЯМР	249
4.6. Характеристики спиновых систем	251
4.7. Динамические эффекты в спектроскопии ЯМР	253
4.8. Изотопный обмен	255
4.9. Использование импульсных последовательностей в спектроскопии ЯМР	256

4.10. Второе измерение в спектроскопии ЯМР	260
4.11. Применение спектроскопии ЯМР	261
Контрольные задания	262
Список литературы	263
Глава 5. Ядерно-физические методы анализа	264
5.1. Основные понятия	264
5.2. Активационные ядерно-физические методы	271
5.2.1. Теоретические основы	271
5.2.2. Нейтронно-активационный анализ	276
5.2.3. Гамма-активационный анализ	283
5.2.4. Активационный анализ на заряженных частицах	284
5.3. Активационная автордиография	285
5.4. Неактивационные ядерно-физические методы	286
Контрольные задания	287
Список литературы	287
Глава 6. Масс-спектрометрия	288
6.1. Основные понятия	288
6.2. Принцип работы масс-спектрометра	289
6.2.1. Система ввода образца	290
6.2.2. Ионный источник и способы ионизации	291
6.2.3. Разделение ионов по m/z . Масс-анализаторы	304
6.2.4. Регистрация ионов	312
6.3. Масс-спектрометрические методы, основанные на лазерной десорбции/ионизации	312
6.3.1. Матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация	313
6.3.2. Лазерная десорбция/ионизация, активируемая поверхностью	320
6.4. Тандемная масс-спектрометрия	324
6.5. Хромато-масс-спектрометрия	324
6.6. Масс-спектрометры для элементного и изотопного анализа с ионизацией в плазме	325
6.7. Количественный и качественный анализ методом масс-спектрометрии	328
6.7.1. Определение элементного состава иона по изотопным пикам в масс-спектре	328
6.7.2. Количественный анализ	332
Контрольные задания	334
Список литературы	335
Глава 7. Рентгеновский фазовый анализ	336
7.1. Базовые понятия и термины	336
7.1.1. Рентгеновские лучи	341
7.1.2. Дифракция и интерференция рентгеновских лучей	343
7.1.3. Геометрия дифрактограмм кристаллических порошков	343
7.1.4. Интенсивность рентгеновских дифракционных линий	347
7.1.5. Чувствительность рентгеновского фазового анализа	350

7.2. Инструменты для РФА и результаты измерений	353
7.2.1. Источники рентгеновских лучей для дифрактометрии	355
7.2.2. Монохроматизация рентгеновских лучей	356
7.2.3. Рентгеновские порошковые дифрактометры	360
7.3. Эксперимент для рентгеновского фазового анализа	365
7.3.1. Образцы для рентгеновской дифрактометрии и фазового анализа . .	366
7.3.2. Инструментальные ошибки дифракционного эксперимента	367
7.3.3. Эталоны для рентгеновской дифрактометрии и фазового анализа . .	368
7.3.4. Дифракционные данные и обработка результатов измерений	370
7.4. Принципы рентгеновского фазового анализа материалов	372
7.5. Базы данных для рентгеновского фазового анализа	374
7.5.1. Систематизация записей (карточек) в базах данных ICDD-PDF . . .	376
7.5.2. Обозначение качества карточек в базах ICDD-PDF	377
7.5.3. Варианты базы данных ICDD-PDF	377
7.5.4. База данных PDF-4+	378
7.5.5. База данных PDF-2	379
7.6. Качественный рентгеновский фазовый анализ	380
7.6.1. Идентификация неизвестной фазы	380
7.6.2. Анализ многофазных систем	381
7.7. Количественный рентгеновский фазовый анализ	383
7.7.1. Методы количественного рентгеновского фазового анализа по отдельным линиям дифрактограммы	384
7.7.2. Методы полнопрофильного РКФА	390
7.8. Точность рентгеновского фазового анализа	396
Контрольные задания	397
Список литературы	398
Глава 8. Электронная микроскопия	400
8.1. Основные понятия	400
8.2. Просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия	401
8.3. Электронные и ионные микроскопы	404
8.4. Современные сканирующие (растровые) электронные микроскопы	405
8.5. Теоретические основы метода	408
8.6. Рентгеновский микроанализ	413
8.7. Аналитическая электронная микроскопия	418
Контрольные задания	420
Список литературы	420
Глава 9. Кинетические методы анализа	421
9.1. Основные понятия	421
9.2. Реакции нулевого порядка	422
9.3. Реакции первого порядка	423
9.4. Применение кинетических методов в аналитической химии	424
9.5. Особенности ферментативных каталитических реакций	429
Контрольные задания	431
Список литературы	431

Глава 10. Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия	432
10.1. Из истории термических методов анализа	432
10.2. Классификация методов термического анализа	434
10.3. Твердофазный полиморфизм	440
10.4. Определение чистоты органических веществ методом криометрии	446
10.5. Термогравиметрия	448
Контрольные задания	454
Список литературы	455
Приложение	456
Предметный указатель	464
Сведения об авторах	469

Глава 7

РЕНТГЕНОВСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

7.1. Базовые понятия и термины

Рентгеновским фазовым анализом называют метод идентификации фаз кристаллических веществ и определения доли каждой из фаз в составе многофазной системы по рентгеновской дифрактограмме поликристаллического образца. При этом процедуру идентификации фаз называют *качественным фазовым анализом*, а определение количества (доли) фазы в составе образца называют *количественным фазовым анализом*.

Под *фазой* здесь понимается однородная часть твердотельной системы как термодинамически стабильной, так и метастабильной, отделенная от других частей (фаз) поверхностью раздела (границей), при переходе через которую или химический состав, или физико-химические свойства, или структура вещества, или все вместе изменяются скачком. Безусловно, по определению разными фазами являются разные вещества в смеси. Но вещество с одним и тем же химическим составом тоже может существовать в виде разных фаз с отличающимися свойствами. Общеизвестными фазами такого типа являются разные агрегатные состояния одного и того же вещества, т. е. пар, жидкость и твердое тело, например водяной пар, жидкая вода и твердая вода (лед), физические свойства которых сильно различаются. Вещества могут находиться в разных фазах, будучи в одном агрегатном состоянии. Широко известно такое явление, как полиморфизм кристаллов — способность существовать в нескольких модификациях с различным расположением атомов или молекул в кристалле, т. е. с разной *кристаллической структурой* при одинаковом химическом составе. Например, кристаллический TiO_2 может быть в форме рутила, анатаза и брукита, имеющих разные *кристаллические решетки* и разные физические свойства (плотность, показатель преломления света и т. д.). Аналогично твердый углерод встречается в виде графита и алмаза, а олово существует при разных температурах в виде двух разных фаз — белого и серого олова, сильно различающихся по структуре и свойствам. Наконец, двухфазным материалом является вещество, присутствующее в одном образце в кристаллическом и в метастабильном аморфном состоянии, что часто наблюдается в результатах физикохимических и термомеханических процессов получения материалов.

Наиболее эффективным и точным методом распознавания фаз вещества в твердом состоянии, а особенно кристаллических веществ, является

дифракция рентгеновских лучей. Ценность рентгеновских дифракционных методов определения содержания фаз в образце заключается в том, что данные ими получаются непосредственно от кристаллической структуры каждой фазы, а не из вторичных параметров каких-либо химических или физикохимических измерений.

Благодаря сравнимости размеров атомов с длиной волны рентгеновских лучей (РЛ) и периодичности кристаллических структур, РЛ воспринимают кристаллы как трехмерные дифракционные решетки. При прохождении РЛ через кристалл происходит их *дифракция* на атомах и возникает *интерференция* рассеянных электромагнитных волн. Характер интерференционных картин (угловое расположение *дифракционных максимумов*), как и при условии видимого света на обычных дифракционных решетках, зависит от периода, которым в случае рентгеновских лучей являются периоды d кристаллической решетки. Существует теоретически и экспериментально подтвержденная закономерная связь геометрии наблюдаемых рентгеновских дифракционных спектров (числа, интенсивности, ширины и угловых положений пиков) с геометрией кристаллической решетки и *кристаллической структурой* (типом и расположением атомов в элементарной ячейке).

Основой фазового анализа служит индивидуальность кристаллической структуры разных фаз вещества и соответствующих им рентгеновских дифрактограмм. Рентгеновский фазовый анализ является одним из ряда рентгеновских дифракционных методов исследования твердых веществ, базирующихся на сочетании явления дифракции рентгеновских лучей с кристаллографией.

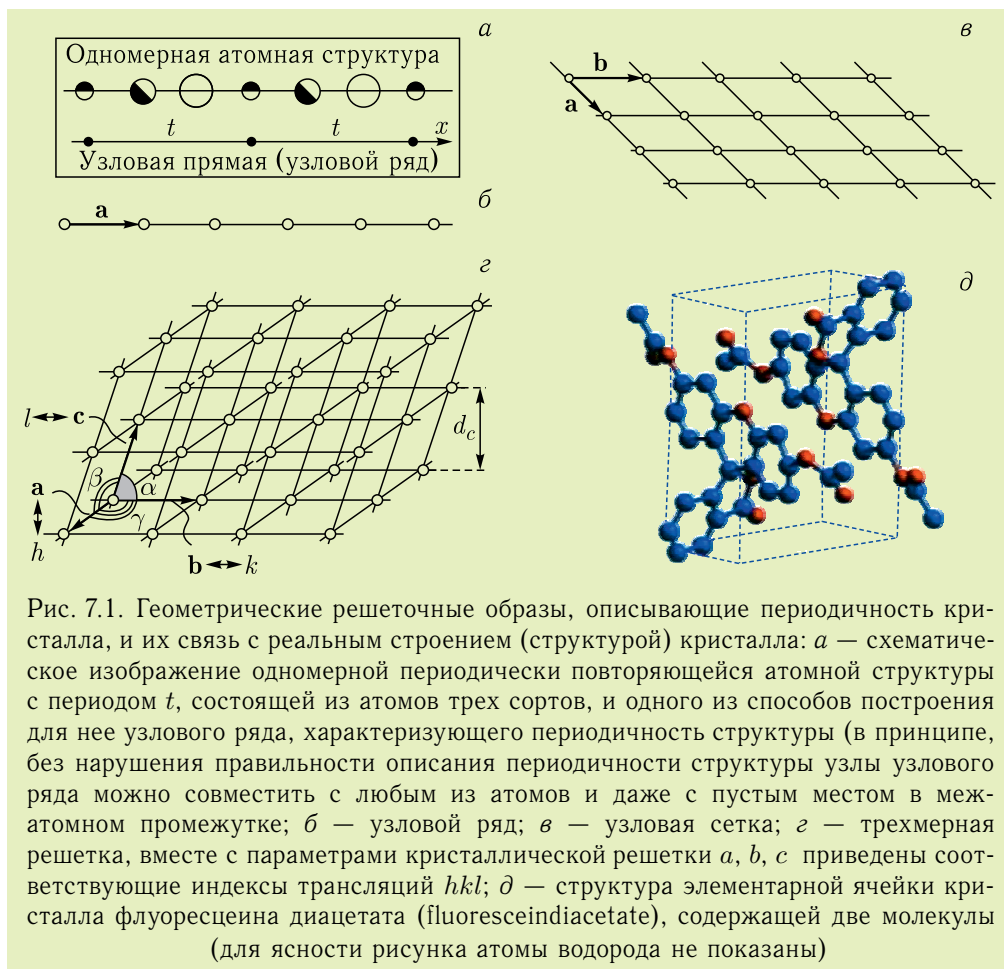
Далее в этой главе будет показано, каким образом и какими средствами проводится современный рентгеновский фазовый анализ материалов и веществ. Предполагается, что у читателя уже есть базовые знания по кристаллографии, физике и математике, необходимые для восприятия предлагаемого материала. Тем не менее, для однозначного понимания материала в коротком вступительном разделе договоримся о едином толковании некоторых часто употребляемых здесь базовых терминов и понятий.

Некоторые термины и понятия кристаллографии. *Кристаллическое состояние* характерно для твердых тел. Этому состоянию свойственно регулярное расположение составляющих твердое тело атомов, ионов или молекул, характеризующееся периодической повторяемостью в трех измерениях ¹⁾. Трансляционная периодичность атомного строения является одним из основных свойств кристаллов. Кристаллические вещества могут встречаться в виде отдельных кристаллов — *монокристаллов*, а также (причем намного чаще) в виде *поликристаллического материала*

¹⁾ Надо отметить, что кристаллы в природе бывают главным образом трехмерно-периодическими, однако иногда возможны и двумерные кристаллы, не имеющие третьего измерения. Примером впервые подробно исследованного двумерного кристалла является графен, представляющий собой двумерную гексагональную сетку толщиной в один атом из связанных между собой атомов углерода.

из множества мелких хаотически ориентированных в пространстве монокристаллов.

Поскольку для внутреннего строения кристаллов характерно регулярное периодическое расположение составляющих их атомов и молекул, образующих *кристаллическую структуру*, то для геометрического описания этой структуры в кристаллографии разработан специальный математический аппарат, основанный на понятии *кристаллической решетки*, как метрики кристаллического пространства. Между понятиями кристаллической структуры и кристаллической решетки — большая разница, которую можно понять, например, из схемы рис. 7.1, *а*.



Кристаллическая решетка представляет собой лишь воображаемую описываемую математически мерную шкалу в виде трехмерной сетки с одинаковыми ячейками в форме параллелепипедов, накладываемую при необходимости пространственных измерений на кристаллическую структуру. Кристаллическая решетка накладывается на кристаллическую

структуру и масштабируется так, чтобы деления (**узлы**) этой мерной шкалы соответствовали периодичности расположения *гомологичных* точек в кристалле (т. е. точек, имеющих полностью совпадающее пространственное материальное окружение).

Все узлы кристаллической решетки, подобно делениям мерной линейки, одинаковы, а сама решетка бесконечна. Кристаллическая решетка полностью характеризуется ее параметрами: формой и размерами *элементарной ячейки*, т. е. длинами ребер параллелепипеда и углами между ребрами. Элементарная ячейка кристаллической решетки определяет геометрию наименьшего (элементарного) объема кристаллической среды, из которого, как стену из одинаковых кирпичей, можно построить кристалл любого размера.

Кристаллическая структура (рис. 7.1, д) характеризуется распределением частиц вещества кристаллической среды в пределах элементарной ячейки кристаллической решетки. Для описания кристаллической структуры необходимо знать параметры ячейки кристаллической решетки, координаты всех атомов в ее пределах, их типы и параметры их тепловых колебаний. *Кристаллическая среда*, характеризующаяся кристаллической структурой, в отличие от кристаллической решетки *всегда конечна*.

Трехмерная кристаллическая решетка (рис. 7.1, г) формируется из пересекающихся плоских *узловых сеток*, которые, в свою очередь, образованы пересекающимися *узловыми прямыми* (узловыми рядами).

Узловой ряд или узловая прямая — прямая, проведенная через любые две физически *гомологичные* точки в кристаллической среде, которые и являются *узлами* ряда (рис. 7.1, а, б). Узлы могут располагаться как на каком-либо атоме кристалла, так и в любом месте между атомами; главное, чтобы точки были гомологичны. Расстояние t между двумя соседними узлами произвольной *узловой прямой* называется *длиной трансляции* (переноса), или *периодом идентичности* узловой прямой.

Узловая сетка, или узловая плоскость образуется двумя системами параллельных узловых рядов с трансляциями **a** и **b** (см. рис. 7.1, в). Узловую сетку также можно образовать бесконечным трансляционным повторением параллелограмма, построенного на векторах трансляций, который называется *элементарной ячейкой* сетки.

Трехмерная кристаллическая решетка (рис. 7.1, г) получается в результате пересечения двух систем узловых сеток и поэтому состоит из одинаковых ячеек в форме параллелепипеда, называемых *элементарными ячейками кристаллической решетки* или *элементарными ячейками кристалла*. Ребрами ячейки являются три некомпланарных вектора **a**, **b** и **c**, которые называются *векторами трансляций* или *периодами кристаллической решетки*. Углы между векторами трансляций, выходящими из одной вершины элементарной ячейки, принято обозначать α , β , γ так, что угол α лежит напротив **a**, β напротив **b**, γ напротив **c**. Очевидно, что трехмерную решетку можно построить трансляционным размножением элементарной ячейки. *Периоды кристаллической решетки* (длины ребер элементарной ячейки кристалла) a , b , c измеряют в нанометрах,

хотя по традиции очень часто используют несистемную единицу ангстрем ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м}$), углы α , β , γ — в градусах $[\circ]$, а объем ячейки $V_{\text{яч}}$ в кубических ангстремах $[\text{\AA}^3]$ или $[\text{нм}^3]$. Длины ребер элементарной ячейки a , b , c и углы α , β , γ между ними называют *параметрами кристаллической решетки*.

Материальное содержание элементарной ячейки кристалла отражает его состав, а расположение в ней атомов — его структуру, причем трансляционным повторением элементарной ячейки можно построить весь кристалл.

Кристаллографические индексы и координаты

Положение любого узла в кристаллической решетке при известных трансляционных векторах **a**, **b**, **c** (параметрах элементарной ячейки) определяются с помощью простой векторной формулы

$$\mathbf{r} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}, \quad (7.1)$$

независимо от того, является ли система кристаллографических координат косоугольной ($\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$) или ортогональной ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). За начало координат может быть принят любой вершинный узел любой элементарной ячейки *данной* кристаллической решетки. В силу бесконечности решетки и эквивалентности ее узлов это никак не скажется на общности описания.

Постоянство трансляционных векторов для данной решетки позволяет на время забыть об их длинах и указывать *координаты узлов* с помощью лишь одних коэффициентов формулы (7.1). Совокупность координат m , n , p , заключенную в двойные квадратные скобки $[[mnp]]$, называют *символом узла*. Часто символы узла записывают вообще без скобок, просто как mnp . Если элементарная ячейка примитивна, т. е. внутри нее не содержится узлов, то координаты m , n , p в символе узла — целые числа. В случае непримитивной элементарной ячейки, т. е. содержащей внутри себя узлы, числа m , n , p в символе узла могут быть как целыми, так и дробными.

Направления узловых прямых определяются координатами $[[mnp]]$ узла, ближайшего к началу координат узла в узловом ряду. Если один из узлов прямой принять за начало координат (а это не нарушает общности описания, как было отмечено выше), то положение ближайшего к нему узла прямой, выраженное через числа m , n , p , полностью характеризует положение прямой в кристаллической решетке. Координаты этого узла, заключенные в простые квадратные скобки $[mnp]$, называют *символом направления* (или *символом узлового ряда*) в решетке, а иногда их называют *индексами Вейса*. Как и символы узла, индексы Вейса узлового ряда могут быть как целыми, так и рациональными числами.

Положение узловой плоскости (узловой сетки) в кристаллической решетке обычно характеризуют отрезками, *измеряемыми в долях ребер* ячейки, отсекаемыми ею на координатных осях. Эти отрезки

пересчитывают в обратные значения и умножением на общий знаменатель приводят к целым числам h , k , l , т. е. подсчитывают, сколько раз отрезки укладываются на соответствующих периодах ячейки. В кристаллографии обычно h , k , l — взаимно простые числа, т. е. они не должны иметь общего делителя. Если полученные при расчете кристаллографических координат плоскости целые числа имеют общий делитель, то их сокращают на этот делитель. Найденные целочисленные координаты, называемые *индексами Миллера* для плоскости, записанные в круглых скобках (hkl), полностью определяют положение узловой плоскости в кристаллической решетке. Вся система параллельных узловых плоскостей маркируется одними и теми же индексами (hkl). Отрицательные значения индекса указывают с помощью черты над этим индексом, например ($hk\bar{l}$). Если узловая плоскость параллельна одной из осей координат, то она не пересекает эту ось и индекс по ней будет равен нулю. Например, индексы плоскостей, образующих грани параллелепипеда элементарной ячейки, каждая из которых параллельна двум осям координат сразу, обозначаются как (100), (010) и (001). Оказывается, индексы Миллера (hkl) данной кристаллографической плоскости совпадают с индексам Вейса $[mnp]$ для прямой, перпендикулярной к этой плоскости.

Узловые плоскости кристаллической решетки часто называют *кристаллографическими плоскостями*.

7.1.1. Рентгеновские лучи. *Рентгеновскими лучами* (РЛ), в каноническом значении слова, принято называть *электромагнитное излучение*, возникающее в электровакуумном диоде, называемом *рентгеновской трубкой* (РТ), при бомбардировке металлического анода электронами, ускоренными электрическим полем с напряжением несколько тысяч или десятков тысяч вольт.

Сегодня известно, что по своей сути рентгеновские лучи — это фотонное излучение или электромагнитные волны, как и радиоволны, видимый свет, инфракрасное и ультрафиолетовое излучение и т. п. Более того, к настоящему времени электромагнитное излучение с длиной волны λ , характерной для диапазона рентгеновских лучей (0,01–10 нм), научились получать не только в рентгеновских трубках, но и из других источников. Например, построены чрезвычайно яркие (в сотни тысяч и даже в десятки миллиардов раз ярче рентгеновских трубок) источники импульсного синхротронного излучения (СИ) на базе электронных циклических ускорителей и накопительных колец; рентгеновские лазеры на свободных электронах на базе линейных ускорителей электронов, генерирующие когерентное излучение на много порядков ярче излучения из электронных накопительных колец; появились лазерно-плазменные источники РЛ, способные испускать очень короткие импульсы рентгеновского излучения, и т. д.

Все электромагнитное излучение с длинами волн рентгеновского диапазона, независимо от способа генерирования, имеет похожие свойства и при одинаковой длине волны может применяться в одних и тех же методах исследования, в том числе и для рентгеновского фазового анализа.

Экспериментальные методы рентгеноструктурного анализа и рентгеновского фазового анализа (РФА) в лабораторных условиях чаще всего ограничиваются использованием жесткого рентгеновского излучения с длиной волн в диапазоне 0,5–2,5 Å, т. е. 0,05–0,25 нм.

Рентгеновские лучи обладают общими для электромагнитных волн свойствами, но из-за малой длины волны у них имеются некоторые отличительные черты. Одной из главных особенностей рентгеновских лучей, сразу обнаруженной открывшим их в 1895 году Вильгельмом Конрадом Рентгеном, — способность проникать в конденсированные среды, испытывая поглощение.

При прохождении рентгеновских лучей через вещества их интенсивность ослабляется. Это ослабление определяется с помощью *коэффициента линейного поглощения* μ [см⁻¹] или с помощью связанного с ним через плотность материала *коэффициента массового поглощения* μ^* [см²/г], величина которых зависит от длины волны рентгеновских лучей и атомного номера химических элементов, входящих в состав образца. Чем короче длина волны, тем для данного материала меньше коэффициент поглощения (больше проникающая способность) рентгеновских лучей.

Рентгеновские лучи невидимы для человеческого глаза, но их можно наблюдать, регистрируя на фотопленке или чувствительными к ним детекторами.

Из-за малой длины волны *показатель преломления*¹⁾ рентгеновских лучей конденсированными средами очень близок к единице, причем оказывается меньше единицы ($\sim 0,999999$ для РЛ с длиной волны $\lambda \approx 0,1$ нм), в отличие от видимого света, у которого показатель преломления при переходе из воздуха в конденсированную среду заметно больше 1 (например, показатель преломления света в стекле $\sim 1,5$, а в воде $\sim 1,33$). Этот удивительный факт означает, что скорость рентгеновских лучей в вакууме и в воздухе меньше, чем их скорость в воде или стекле, т. е. воздух и вакуум для РЛ более плотные среды, чем стекло или вода. Отсюда возникают большие трудности создания преломляющих линз для фокусировки рентгеновских лучей подобно видимому свету. Именно поэтому почти сотню лет в рентгеновской технике не было никакой оптики, за исключением коллимирующих щелей и трубчатых коллиматоров, которые, помогая настроить нужную геометрию хода лучей, лишь ослабляли интенсивность пучков.

Вторым по значимости особым свойством рентгеновских лучей после способности проникать сквозь непроницаемые для видимого света среды, испытывая поглощение и давая теневые изображения невидимых деталей предмета, стало открытое в 1912 году Максом фон Лауэ с учениками свойство проникающих РЛ испытывать *дифракцию* на электронной плотности атомов в кристаллах и создавать интерференционные картины этого дифрагированного излучения.

¹⁾ Оптический показатель преломления подробно обсуждается в томе 2, гл. 2.

7.1.2. Дифракция и интерференция рентгеновских лучей. *Дифракция* — это физическое явление, связанное с распространением волн. Дифракцией называется процесс огибания волной препятствия посредством формирования вторичных *сферических волн* в точках контакта волнового фронта с препятствием, причем *вторичные волны имеют ту же длину λ , что и у первичной волны* (принцип Гюйгенса, 1678 год). Возникающие вторичные волны *когерентны*¹⁾ между собой и при дальнейшем распространении могут складываться и снова образовывать плоский волновой фронт, который будет отличаться от падающей волны только сдвигом фазы, а длина волны λ при этом не изменится.

Если падающая волна взаимодействует сразу с несколькими или многими препятствиями, то дифракция всегда сопровождается *интерференцией вторичных волн* от разных препятствий — сложением их *амплитуд* с учетом разности фаз, которая зависит от разности хода от препятствия до точки наблюдения. С амплитудой волны связана *интенсивность электромагнитного излучения*, которая пропорциональна квадрату значения амплитуды. В точках пространства, где амплитуда результирующей электромагнитной волны увеличивается, наблюдается увеличение интенсивности (яркости).

Явление дифракции свойственно всем волнам и оказывается особенно сильным, когда размер d препятствия или отверстия, с которым взаимодействует волна, сравним с ее длиной λ . При размерах препятствия значительно меньше длины волны оно не взаимодействует с волной, поэтому дифракции не наблюдается, а первичный волновой фронт проходит, не замечая препятствия.

Именно это происходит, например, при пропускании видимого света через тонкую пластинку кристаллического кварца. Свет ($\lambda > 300$ нм) проходит через прозрачную пластинку SiO_2 практически без изменения, не замечая атомов диаметром порядка 0,1 нм, тогда как рентгеновские лучи ($\lambda \sim 0,1$ нм) при прохождении через ту же пластинку испытывают дифракцию на атомах и образуют интерференционную картину с острыми *дифракционными максимумами интенсивности*. Интенсивность дифракции рентгеновских лучей тем больше, чем больше электронов в атоме.

По числу, положениям и высоте дифракционных максимумов интенсивности рентгеновские дифрактограммы уникальны для каждой фазы и поэтому используются в рентгеновском фазовом анализе для распознавания материалов *подобно отпечаткам пальцев* в дактилоскопии.

7.1.3. Геометрия дифрактограмм кристаллических порошков. Рентгеновские дифракционные методы измерений, используемые для рентгеновского фазового анализа, относятся к методам оптических измерений

¹⁾ *Когерентность волн* — термин, обозначающий взаимную согласованность протекания во времени их колебаний в разных точках пространства. Только когерентные волны способны к интерференции.

и устроены по общей с ними схеме. В этих измерениях электромагнитное излучение направляется на образец исследуемого вещества, взаимодействует с ним, а детектор излучения регистрирует результат взаимодействия в виде пространственного распределения интенсивности рассеяния (например, рис. 7.3) как зависимость интенсивности дифракции в данном направлении от угла 2θ относительно направления первичного луча, который называют *дифракционным углом*.

Геометрия дифрактограмм кристаллических веществ определяется условием возникновения интерференционного максимума при дифракции рентгеновских лучей с длиной волны λ на отдельном кристалле. Это условие выражается формулой Брэгга–Вульфа,

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}, \quad (7.2)$$

которая получается из анализа отражения плоской монохроматической волны, проходящей сквозь стопку параллельных узловых плоскостей (hkl) кристаллической решетки (рис. 7.2), расположенных с периодом d , сравнимым по величине с длиной волны рентгеновского излучения.

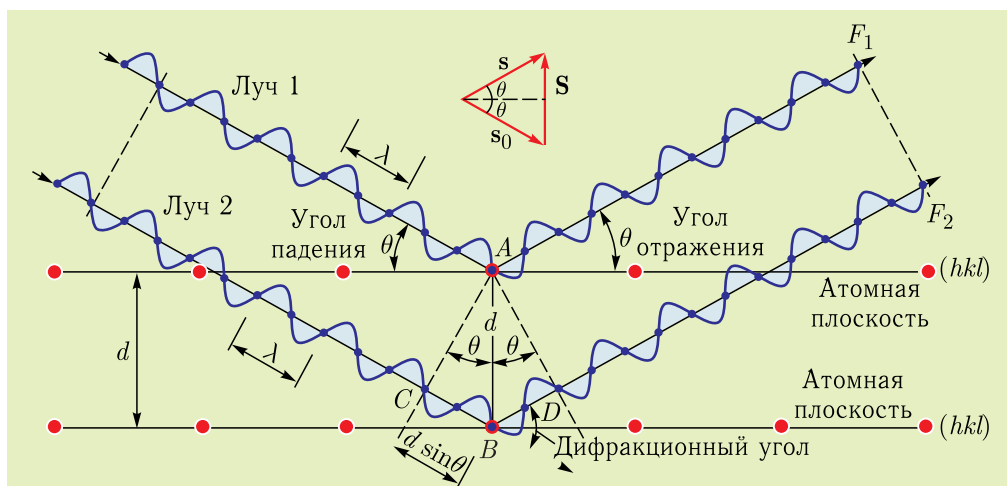


Рис. 7.2. К выводу формулы Вульфа–Брэгга для отражения плоской монохроматической рентгеновской волны от системы параллельных атомных плоскостей с индексами (hkl). На плоском сечении, перпендикулярном кристаллографическим плоскостям, изображен ход двух направляющих лучей этой волны при выполнении условия совпадения фаз в месте $F_1 F_2$ наблюдения максимума интерференции рассеянных лучей. Разность пути лучей от точки отражения до точки наблюдения $F_1 F_2$ равна $CB D$. Точками на атомных плоскостях изображены рассеивающие атомы. На вставке сверху показана векторная диаграмма рассеяния рентгеновских лучей, где s_0 , s — волновые векторы падающего (первичного) и отраженного лучей; 2θ — текущий угол между ними, называемый *дифракционным углом*; S — вектор рассеяния, также называемый *дифракционным вектором*, равный векторной разности $(s - s_0)$

Угол θ_{hkl} падения первичного луча на систему плоскостей (hkl), при котором наблюдается максимум интерференции, называется *брэгговским углом* (или *углом брэгговского отражения*). Как видно из векторной диаграммы на рис. 7.2, измеряется он половиной *дифракционного угла* при выполнении условия (7.2).

Положительный целочисленный коэффициент n перед λ в формуле (7.2) называется *порядком отражения* и определяет число длин волн, укладывающееся на длине разности хода лучей, отраженных двумя *соседними* плоскостями системы (hkl).

В дифракционных исследованиях для фазового анализа обычно используют образцы материалов в виде мелкого порошка с размером зерен 10^{-3} – 10^{-2} мм, каждая частица которого представляет собой один–два монокристалла, и все частицы хаотически ориентированы в пространстве. Даже при объеме 1 мм^3 подобный образец содержит миллионы кристаллитов. Если на него направить пучок параллельных монохроматических рентгеновских лучей, то для любой кристаллографической плоскости (hkl) найдутся частицы, у которых она ориентирована под брэгговским углом θ_{hkl} к направлению падающего пучка, т. е. удовлетворяющие уравнению (7.2). Так под разными углами 2θ к оси первичного луча одновременно возникают все возможные для данного кристалла и данной длины волны рентгеновских лучей интерференционные максимумы (*брэгговские отражения*). Лучи, образованные интерференциями на одной системе плоскостей (hkl) множества кристаллитов, из-за постоянства для них θ_{hkl} , как показано на рис. 7.3, а и рис. 7.3, б, располагаются конусом вокруг оси первичного луча.

Все множество конусов интерференции от разных систем (hkl) можно наблюдать, например, с помощью простой фотокамеры, называемой рентгеновской камерой Дебая–Шеррера, принципиальная схема которой показана на рис. 7.3, в. Пересечение дифракционных конусов рентгеновских лучей с фотопленкой создает на ней резкие линии с формой, характерной для пересечений конуса с цилиндром. Дифрактограммы, полученные таким образом, часто называют *дебаеграммами*, а линии на них — *дифракционными линиями*, или *дебаевскими линиями*.

Измерив на фотопленке (рис. 7.3, в, д) расстояние между парами дебаевских линий, симметрично расположенных относительно следа пучка (т. е. диаметры *дебаевских колец*, рис. 7.3, г), и, зная радиус камеры, можно определить брэгговские углы для всех дифракционных линий, по которым при известной длине волны λ с помощью формулы (7.2) можно рассчитать соответствующие межплоскостные расстояния d_{hkl} , т. е. определить геометрию кристаллических решеток всех фаз в анализируемой пробе.

Рентгеновские дифракционные линии (рис. 7.3, а, б, г) маркируются индексами интерференции hkl соответствующими индексам Миллера (hkl) кристаллографических плоскостей, породивших данную линию. Из-за наличия множителя n в уравнении (7.2) одна и та же система плоскостей может порождать несколько дифракционных линий при разных углах,

индексы которых будут отличаться умножением индексов плоскости на соответствующий коэффициент n , поэтому индексы интерференции hkl могут иметь общий множитель и, в отличие от индексов Миллера, их записывают без скобок. Приписывание соответствующих индексов интерференции рентгеновским дифракционным линиям называется *индицированием дифрактограммы*. Процесс вычисления индексов hkl проводится одновременно с уточнением параметров кристаллической решетки исследуемой фазы.

7.1.4. Интенсивность рентгеновских дифракционных линий.

Если дебаграмму отфотометрировать, то по высоте пиков плотности почернения легко с хорошей точностью определить интенсивность дифракционных линий (рис. 7.3, *д*), которые связаны с атомной структурой исследуемого материала. Каждый брэгговский пик на дифрактограммах типа показанных на рис. 7.3, *з* и 7.3, *д*, измеренный на строго монохроматическом излучении, имеет вид, схематически изображенный на рис. 7.4.

Фон на дифрактограмме рис. 7.4 обусловлен экспериментальными шумами, не связанными с дифракцией, и обычно имеет вид плавной кривой, которую можно аппроксимировать гладкими функциями, а в пределах брэгговских пиков, ширина которых по шкале 2θ не превышает одного градуса и даже прямой линией в лучших случаях, когда пики имеют ширину около $0,3^\circ$.

Интенсивность *брэгговского* отражения, в принципе, можно характеризовать высотой пика от максимума до линии фона, однако такое измерение часто оказывается неверным, поскольку значительная часть интенсивности дифрагированных лучей распределена в некоторой области около точного брэгговского положения пика $2\theta_B$ из-за ряда причин, связанных с инструментальными факторами и со структурой самого образца. Надежнее интенсивность брэгговского отражения характеризуется *интегральной интенсивностью* пика — суммарным числом фотонов, зарегистрированных на участке от $2\theta_B - \Delta(2\theta)$ до $2\theta_B + \Delta(2\theta)$, т. е. площадью области между профилем пика и линией фона

$$I_B = I_m - I_{bg}, \quad (7.3)$$

где I_B — чисто брэгговская интенсивность, I_m — измеренная интенсивность, I_{bg} — суммарная интенсивность фона под пиком.

←

где показаны части интерференционных дебаевских колец (*рентгеновские дифракционные линии*); слева схематически изображена дебаевская камера, в которой проведены измерения (1 — входная щель, 2 — цилиндрический образец, 3 — фотопленка); *з* — реальная дифрактограмма кристаллического порошка LaB_6 , зарегистрированная 2D-детектором (вверху) и одномерная (1D) проекция ее правой части (внизу), полученная суммированием интенсивности по дебаевским кольцам в пределах затененного сектора; *д* — дебаграмма порошка кварца (половина пленки) и соответствующая кривая ее фотометрирования (отмечены соответствия между характерными линиями дебаграммы и пиками их плотности почернения)

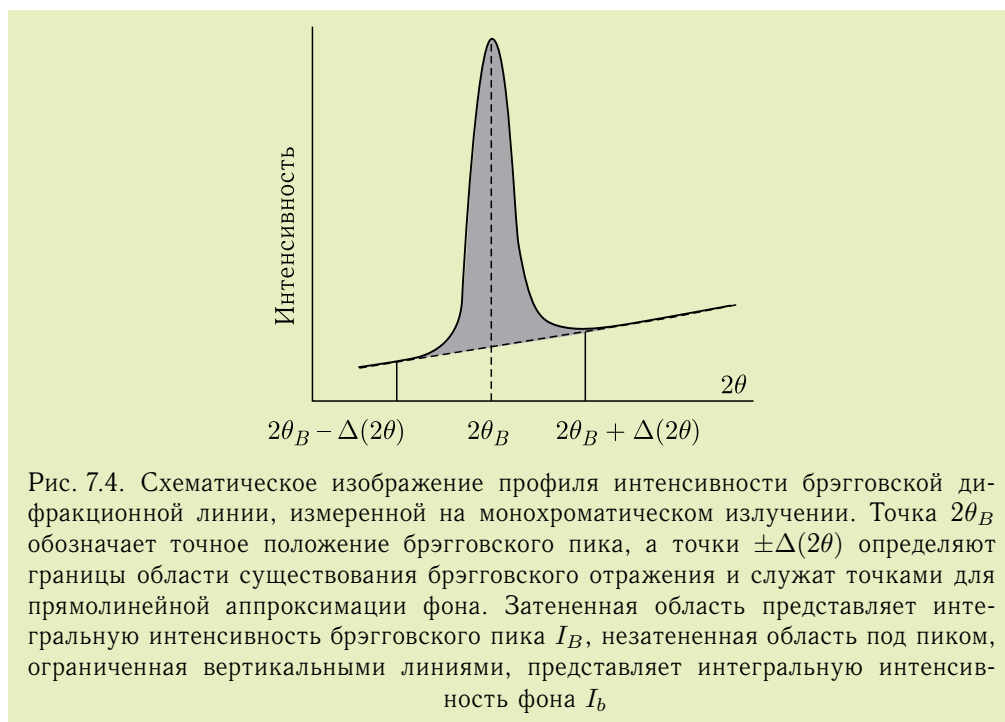


Рис. 7.4. Схематическое изображение профиля интенсивности брэгговской дифракционной линии, измеренной на монохроматическом излучении. Точка $2\theta_B$ обозначает точное положение брэгговского пика, а точки $\pm\Delta(2\theta)$ определяют границы области существования брэгговского отражения и служат точками для прямолинейной аппроксимации фона. Затененная область представляет интегральную интенсивность брэгговского пика I_B , незатененная область под пиком, ограниченная вертикальными линиями, представляет интегральную интенсивность фона I_b

Интенсивность дифракционных линий зависит от типа и расположения атомов в элементарной ячейке кристалла, т. е. от кристаллической структуры вещества. Связь интегральной интенсивности пика с кристаллической структурой описывается формулами, выведенными в теории дифракции рентгеновских лучей.

Экспериментально измеренная интегральная интенсивность I_m брэгговской дифракционной линии, кроме фона, содержит информацию еще о ряде физических эффектов, проявляющихся в процессе измерений, что учитывается описывающей ее формулой

$$I_m(hkl) = I_0 \cdot Q(hkl) \cdot A(\mu) \cdot y \cdot \Delta V + I_{bg}. \quad (7.4)$$

Здесь I_0 — интенсивность падающего пучка рентгеновских лучей; $Q(hkl)$ — брэгговская *удельная отражательная способность однофазного* материала, т. е. отражательная способность единичного объема *однофазного* образца; ΔV — рассеивающий объем кристаллической фазы в образце; $A(\mu)$ — фактор прозрачности образца, который зависит от коэффициента поглощения рентгеновских лучей и от длины пути лучей в материале образца в процессе дифракции. Множитель y называется экстинкционным множителем и учитывает изменения интенсивности из-за взаимодействия между электромагнитными волнами первичного пучка и дифрагированными волнами.

Формальное выражение для удельной отражательной способности $Q(hkl)$ для случая дифракции *монохроматических неполяризованных* рентгеновских лучей на однофазном порошковом образце имеет вид

$$Q(hkl) = \frac{\lambda^3}{32\pi R_G} r_e^2 \frac{m(hkl)}{V_{\text{cell}}^2} |F(hkl)|^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta_{hkl}}{\sin^2 \theta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \right), \quad (7.5)$$

где индексы hkl указывают, что помеченные ими величины относятся к данному конкретному брэгговскому отражению hkl . В этой формуле: R_G — расстояние от образца до точки измерения интенсивности (радиус рентгеновского гониометра); V_{cell} — объем элементарной ячейки кристаллитов порошка; θ_{hkl} — брэгговский угол дифракционной линии hkl ; r_e — классический радиус электрона, который является физической константой, равной $2,818 \cdot 10^{-15}$ м. Множитель $m(hkl)$, называемый *множителем повторяемости*, или *кратностью рефлекса* с индексами hkl , определяет число возможных эквивалентных систем кристаллографических плоскостей, дающих вклад в интенсивность $I(hkl)$ одного дебаевского кольца, и зависит от симметрии элементарной ячейки кристалла. Тригонометрическое выражение в скобках представляет произведение LP поляризационного фактора P , обусловленного поляризацией рентгеновских лучей при рассеянии образцом, и множителя Лоренца L , называемого также *множителем интегральности*, поскольку он определяет способ измерения интегральной интенсивности. График функции LP имеет U-образную форму с ветвями, почти вертикально уходящими в бесконечность на границах интервала $[0^\circ - 180^\circ]$ углов 2θ , поэтому множитель LP сильно влияет на интенсивность высокоугловых и низкоугловых дифракционных линий.

В формуле (7.5) учтен тот факт, что при дифрактометрии порошков измеряется не полная мощность отражения, распределенная по дебаевскому кольцу, а лишь часть кольца, захватываемая приемным окном рентгеновского счетчика. Поэтому данное выражение описывает брэгговскую удельную отражательную способность для *единицы длины* дебаевского кольца.

Комплексная величина $F(hkl)$ в формуле (7.5) называется *структурным фактором*, который представляет векторную сумму дифракционных волн от всех атомов и устанавливает связь между интенсивностью брэгговского отражения $I(hkl)$ и кристаллической структурой рассеивающего кристалла в виде

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{\text{atoms}} f_j \exp [2\pi \cdot i(hx_j + ky_j + lz_j)], \quad (7.6)$$

где суммирование ведется по всем атомам элементарной ячейки, которые обозначены номерами j и могут иметь разные как целочисленные, так и дробные координаты x , y и z . В выражение для структурного фактора входят *атомные факторы рассеяния* f_j для всех атомов

элементарной ячейки, определяющие рассеивающую способность каждого атома. Корректное выражение для атомного фактора рассеяния учитывает тепловые колебания атомов и их влияние в зависимости от длины волны и угла θ , и имеет вид

$$f_j = f_j^0 \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right), \quad (7.7)$$

где B_j — температурный фактор Дебая–Валлера для атома j . При нулевом угле рассеяния, т. е. при рассеянии по направлению падающего рентгеновского луча, величина атомного фактора рассеяния равна числу электронов Z в атоме, следовательно, больше для тяжелых элементов.

При рентгеновском фазовом анализе чаще всего применяют метод измерения на плоских *бесконечно толстых* для рентгеновских лучей образцах (обычно с толщиной 5 и более *длин поглощения*¹⁾) в симметричной геометрии съемки, когда первичный и дифрагированный пучки составляют одинаковые углы с плоскостью образца (см. в разделе 7.2.3 описание дифрактометров Брэгга–Брентано). При этих условиях объем образца ΔV , дающий вклад в интенсивность брэгговского отражения, определяется линейным коэффициентом поглощения μ образца и площадью сечения S первичного пучка рентгеновских лучей, и равен $S/2\mu$. Поэтому для *измерений дифрактограмм от плоских образцов на дифрактометрах с геометрией Брэгга–Брентано* в уравнении (7.4) интегральная интенсивность $I(hkl) = I_0 \cdot Q(hkl) \cdot A(\mu) \cdot \Delta V$ брэгговской линии (без учета экстинкции и фона) на единицу длины дебаевского кольца выражается формулой

$$I(hkl) = P_0 \frac{\lambda^3}{32\pi R} r_e^2 \frac{m(hkl)}{V_{\text{cell}}^2} |F(hkl)|^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta_{hkl}}{\sin^2 \theta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \right) \cdot \frac{1}{2\mu}, \quad (7.8)$$

где $P_0 = SI_0$ — мощность излучения в первичном пучке с площадью сечения S .

7.1.5. Чувствительность рентгеновского фазового анализа. Предел обнаружения фазы в РФА зависит от числа фотонов дифракционного излучения анализируемой фазы, которое можно измерить с надежностью, близкой к 100 %. Из формулы (7.4) видно, что интенсивность измеряемого брэгговского отражения складывается из полезного сигнала и из фона разной природы. Полезный сигнал пропорционален удельной рассеивающей способности кристалла (7.5) и выше для кристаллов из более

¹⁾ *Длиной поглощения* называют величину $t = \mu^{-1}$, указывающую толщину слоя вещества, при прохождении через которую пучок рентгеновских лучей ослабляется в $e = 2,718281828...$ раз. Значения *длин поглощения* часто используют в рентгеновской дифрактометрии для определения необходимой толщины образца. Образцы с толщиной порядка $7t$, при прохождении через которую интенсивность пучка ослабляется примерно в 1000 раз, можно считать практически бесконечно толстыми для рентгеновских лучей.

тяжелых атомов. Фон чаще всего не связан с брэгговским рассеянием и со структурой анализируемого образца, с составом и объемными долями фаз в нем, но сильно влияет на точность измерения полезного сигнала и на результаты фазового анализа. На эти результаты, как видно из той же формулы, еще сильнее влияет интенсивность зондирующего рентгеновского излучения I_0 . Зависимость точности и чувствительности РФА от указанных параметров эксперимента можно показать следующими простыми статистическими оценками случайных ошибок измерения интенсивности.

Дискретные процессы генерирования и детектирования рентгеновских фотонов являются вероятностными статистическими процессами, описываемыми распределением Пуассона. Характерной особенностью этого распределения вероятностей состоит в равенстве дисперсии $\sigma^2(I)$ и математического ожидания $M(I)$ самой измеряемой величине I . Отсюда следует, что абсолютная ошибка измерения интенсивности $\sigma(I) = \sqrt{I}$, а относительная ошибка определяется частным от деления абсолютной ошибки на измеренную величину, равна $1/\sqrt{I}$. Как мы знаем (см. рис. 7.4 и пояснение к нему), интенсивность брэгговского отражения I_B равна измеренной интенсивности I_m за вычетом интенсивности фона I_{bg} . Согласно закону распространения ошибок, дисперсии двух измеряемых независимых случайных величин складываются как при сложении этих величин, так и при их вычитании. Поэтому относительная ошибка определения брэгговской интенсивности дифракционного пика выражается формулой

$$\delta(I_B) = \frac{100\% \sqrt{I_m + I_{bg}}}{I_m - I_{bg}}. \quad (7.9)$$

Измеряемая детектором интенсивность представляет суммарное число зарегистрированных фотонов за промежуток времени (экспозицию) t . При постоянной скорости счета R , т. е. при постоянном потоке фотонов и стабильно работающем детекторе, интенсивность за время t равна $I = R \times t$, формулу (7.9) можно записать в виде

$$\delta(I_B) = \frac{100\% \sqrt{R_m + R_{bg}}}{(R_m - R_{bg})\sqrt{t}}. \quad (7.10)$$

Откуда следует, что относительная погрешность измерения интенсивности, хоть и медленно, но уменьшается с увеличением времени измерения (т. е. экспозиции).

Из формулы (7.9) видно, что относительная ошибка стремится к бесконечности, когда разность $(I_m - I_{bg})$ приближается к нулю, т. е. погрешность измерения растет с повышением фона. Если измерения проводить детектором, не имеющим собственного фона, то высокую чувствительность, характеризующую отношением сигнала к фону, можно получить даже при не очень длительных экспозициях. Но главным регулируемым

фактором для повышения скорости сбора и точности данных в рентгеновской дифрактометрии, а следовательно, чувствительности и точности фазового анализа, как показывает приведенный выше анализ интенсивности, является повышение яркости I_0 первичного пучка рентгеновских лучей, т. е. плотности потока *моноэнергетических* фотонов в первичном пучке.

Формулы (7.4), (7.5) и (7.8) показывают, что интенсивности дифракционных линий однофазного кристаллического образца являются физическими характеристиками материала и должны быть неизменны, если их измерять на одном и том же приборе с одной и той же интенсивностью первичного пучка и с одинаковой экспозицией. Чтобы освободить количественные значения этих физических характеристик от влияния регулируемых оператором факторов, в рентгеновской дифрактометрии кристаллических порошков прибегают к шкале *относительных интенсивностей*. Чтобы представить *дифрактограмму порошка в шкале относительных интенсивностей*, выбирают в качестве *репера* интенсивность самой сильной линии дифрактограммы и считают ее равной 100 %, а интенсивность остальных линий в процентах рассчитывают относительно этой линии. Очевидно, такие дифрактограммы можно сравнивать независимо от длительности экспозиции и интенсивности первичного пучка рентгеновских лучей. На них будут различаться только величины погрешности определения интенсивностей — чем выше была абсолютная интенсивность, тем меньше ошибка измерения, как показывает формула (7.9). Именно в виде линий с относительными интенсивностями хранятся эталонные дифрактограммы материалов в базах дифракционных данных, которые мы рассмотрим в разд. 7.5.

Измеренные относительные интенсивности линий и определенные по рентгенограмме межплоскостные расстояния называются *рентгеновской характеристикой вещества*. Самые сильные линии данного вещества называют *реперными*. Они исчезают на рентгенограмме последними, если содержание данной фазы в образце уменьшается. По реперным линиям обычно и выявляют фазы. Минимальное количество фазы, при котором еще заметны и с высокой надежностью могут быть измерены ее реперные линии в присутствии дифракционных линий других фаз многофазного материала, определяет *чувствительность* фазового анализа по отношению к данной фазе.

Как было показано выше, интенсивность дифракционных линий, в том числе и реперных, зависит как от задаваемых исследователем инструментальных условий эксперимента, так и от физических свойств образца, которые влияют на предел обнаружения фазы в смеси. В формулах для интенсивности (7.4) и (7.5) есть структурные факторы, зависящие от атомных факторов рассеяния, которые пропорциональны Z — числу электронов в рассеивающем атоме, и множитель повторяемости $m(hkl)$, зависящий от симметрии кристаллической решетки. Чем выше симметрия кристаллической структуры фазы, тем большие значения могут иметь множители повторяемости, тем выше интенсивность линий

на рентгенограмме и чувствительность анализа. Например, для кубических решеток множитель повторяемости может достигать максимального значения ($m(hkl) = 48$), тогда как для кристаллов с тетрагональной ячейкой максимальное значение этого множителя лишь 16. Поэтому кристаллические фазы с высокой симметрией элементарной ячейки можно обнаружить при сравнительно малом их содержании. Понятно, что кристаллы из легких атомов рассеивают рентгеновские лучи слабее, поэтому предел обнаружения у таких веществ может быть ниже, чем у материалов из тяжелых атомов.

7.2. Инструменты для РФА и результаты измерений

Принцип съемки дифрактограмм порошковых образцов, схематически изображенный на рис. 7.3, состоит в фотографировании распределения интенсивности дифрагированного излучения вокруг исследуемого образца, облучаемого пучком монохроматических рентгеновских лучей.

Современные измерения для РФА обычно проводят на *автоматических рентгеновских дифрактометрах* со счетчиками фотонов (рис. 7.5), которые регистрируют интенсивность рассеяния РЛ образцом по разным направлениям.

Для этого интенсивность I измеряется с определенным шагом в заданном интервале дифракционных углов 2θ и результаты записываются в файл в виде набора пар значений интенсивности I_i и соответствующего угла $2\theta_i$, измеренных на шаге $i = 0, 1, 2, 3$ и т. д.

Дифрактометры для РФА часто называют *порошковыми рентгеновскими дифрактометрами*, потому что анализируемые с их помощью образцы обычно бывают в виде поликристаллов или мелкокристаллических порошков.

Рентгеновский дифрактометр (рис. 7.5) состоит из источника излучения (рентгеновской трубки) с генератором высоковольтного питания; рентгеновского гониометра для изменения и измерения угловых положений, включающего в себя блок держателя образца; детектор рентгеновских лучей с системой прецизионного измерения дифракционных углов; рентгеновские оптические системы, обеспечивающие отбор рентгеновских лучей с нужной длиной волны из спектра источника, коллимирование их пучка и транспортировку его к анализируемому образцу, а дифрагированных лучей — от образца к рентгеновскому детектору.

Лабораторный рентгеновский дифрактометр это весьма громоздкий прибор (см. рис. 7.5, а, б), весящий несколько сотен килограмм, занимающий несколько квадратных метров в специально оборудованном помещении.

Однако в последние годы развитие рентгеновской техники и электротехники позволило создать малогабаритные, но самые настоящие рентгеновские дифрактометры для полного цикла РФА, которые можно установить на обычном письменном столе (например, рис. 7.5, г) и довольно легко переносить с места на место.



Рис. 7.5. *а, б* — Типичные современные порошковые дифрактометры разных фирм (соответственно BrukerAXS и PANalytical) и их составные модули; *в* — рентгеновский гониометр порошкового дифрактометра и его основные элементы; *г* — настольный дифрактометр «D2 Phaser» (Bruker) для РФА имеет полноценный гониометр Брэгга–Брентано с геометрией съемки θ/θ и горизонтально расположенным плоским образцом. Весит около 100 кг и питается от однофазной бытовой электросети. Стриповый полупроводниковый детектор позволяет регистрировать интенсивность и координаты фотонов одновременно в интервале около 5° дифракционного угла 2θ , а шаговым сканированием проводятся измерения во всем диапазоне дифракционных углов

7.2.1. Источники рентгеновских лучей для дифрактометрии.

Несмотря на множество доступных сегодня способов генерирования электромагнитного излучения рентгеновского диапазона, в лабораторных дифрактометрах пока, как и сто лет назад, главным источником РЛ остается рентгеновская трубка. Рентгеновская трубка является электровакуумным диодом, в котором рентгеновские лучи возникают при бомбардировке металлического анода электронами, ускоренными электрическим полем с напряжением несколько тысяч или десятков тысяч вольт. Результирующий спектр рентгеновской трубки состоит из смеси двух разных типов излучения: сплошного спектра *тормозного рентгеновского излучения* (*Bremstrahlung*) и линейчатого спектра *характеристического рентгеновского излучения*. Он имеет вид плавного фона с резкими пиками характеристического излучения на нем (рис. 7.6).

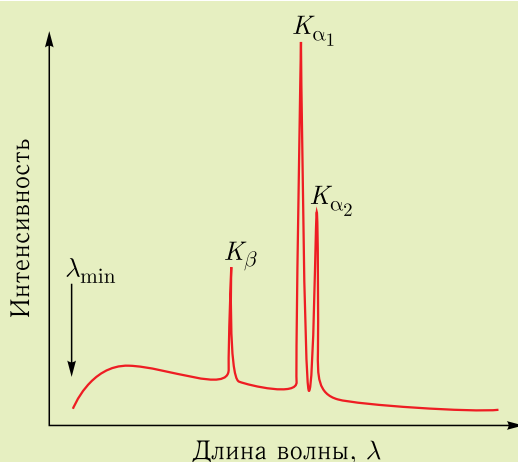


Рис. 7.6. Спектр излучения рентгеновской трубки состоит из фона тормозного излучения с наложенными на него линиями характеристического излучения K_{α} и K_{β} . Положения линий K_{α} и K_{β} являются физическими константами материала анода, поэтому при изменении напряжения рентгеновской трубки меняются только их интенсивности, но не длины волн. В то же время положение коротковолнового края спектра тормозного излучения $\lambda_{\min}$ смещается в сторону коротких волн при увеличении рабочего напряжения рентгеновской трубки

Если тормозное рентгеновское излучение генерируется быстрыми электронами, тормозящимися в потенциальных полях атомов анода, и имеет непрерывный спектр, то *характеристическое излучение* рентгеновской трубки имеет квантовую природу, связанную с энергетическими переходами электронов в возбужденном атоме, и состоит из отдельных узких спектральных линий. Длины волн спектральных линий зависят лишь от атомного номера Z материала анода и являются свойством каждого элемента в периодической таблице химических элементов. Линии характеристического излучения объединены в серии, соответствующие сериям

разрешенных квантовых переходов ($K, L, M, N, \dots$) для электронов в атоме. Каждая серия рентгеновских характеристических линий появляется лишь при достижении ускоряющего напряжения на рентгеновской трубке определенной величины U_0 , называемой *потенциалом возбуждения* серии.

Длины волн линий характеристического излучения не меняются при изменениях ускоряющего напряжения электронов в рентгеновской трубке, хотя напряжение трубки существенно влияет на их интенсивность. Интенсивность характеристических линий во много раз превосходит интенсивность тормозного фона с той же длиной волны, поэтому *для дифрактометрии используют именно характеристические рентгеновские линии*, а чаще всего самую интенсивную из них K_α , являющуюся дублетом линий $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$.

Рентгеновские трубки для рентгеноструктурного анализа выпускаются с анодами из разных чистых металлов, позволяющими выбрать нужную для эксперимента длину волны характеристического излучения в диапазоне от 0,056 до 0,23 нм.

Таблица 7.1. Потенциалы возбуждения U_{0K} , относительные интенсивности I и длины волн λ линий характеристического излучения K -серии для трубок с медным и молибденовым анодом

Z	Анод	U_{0K} , [кВ]	$K_{\alpha 1}$ I [%]	$K_{\alpha 2}$ I [%]	$K_{\beta 1}$ I [%]	$K_{\beta 2}$ I [%]	$K_{\alpha 1}$ λ [Å]	$K_{\alpha 2}$ λ [Å]	$K_{\beta 1}$ λ [Å]	$K_{\beta 2}$ λ [Å]
29	Сu	8,86	100	49,7	20,0		1,54051	1,54433	1,39217	1,38102
42	Мо	20,0	100	49,9	27,9	5,17	0,70926	0,713543	0,632253	0,62099

Чаще всего для РФА в качестве монохроматического излучения применяется наиболее интенсивная линия K_α (на самом деле дублет) из K -серии излучения трубок с молибденовым или медным анодом (табл. 7.1). Обычно интенсивность $K_{\alpha 1}$ линии в несколько десятков раз превышает интенсивность тормозного фона и, как видно из табл. 7.1, в 4–5 раз выше интенсивности линии K_β .

7.2.2. Монохроматизация рентгеновских лучей. Рентгеновские дифракционные измерения для рентгеноструктурного анализа и РФА чаще всего проводятся на монохроматическом рентгеновском излучении, поэтому довольно сложный спектр излучения рентгеновской трубки (рис. 7.6) нуждается в очистке. Для этого разработаны разные способы фильтрации и монохроматизации рентгеновских спектров, которыми стараются удалить фон тормозного излучения и очистить излучение рентгеновской трубки от всех спектральных линий, кроме самой интенсивной, которая должна служить зондом для дифракционных измерений.

Простейшим способом монохроматизации излучения рентгеновской трубки является *фильтрация бета-фильтром*. Принцип действия бета-фильтра поясняется на рис. 7.7 и в подписи к нему.

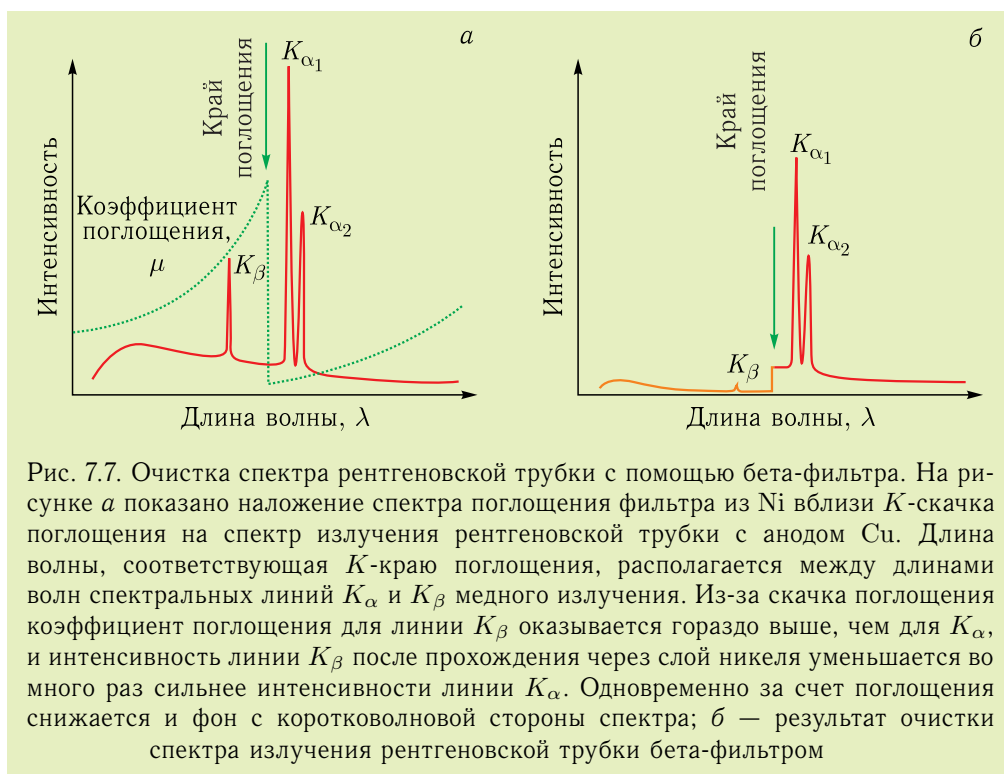


Рис. 7.7. Очистка спектра рентгеновской трубки с помощью бета-фильтра. На рисунке *а* показано наложение спектра поглощения фильтра из Ni вблизи K -скачка поглощения на спектр излучения рентгеновской трубки с анодом Cu. Длина волны, соответствующая K -краю поглощения, располагается между длинами волн спектральных линий K_{α} и K_{β} медного излучения. Из-за скачка поглощения коэффициент поглощения для линии K_{β} оказывается гораздо выше, чем для K_{α} , и интенсивность линии K_{β} после прохождения через слой никеля уменьшается во много раз сильнее интенсивности линии K_{α} . Одновременно за счет поглощения снижается и фон с коротковолновой стороны спектра; *б* — результат очистки спектра излучения рентгеновской трубки бета-фильтром

Бета-фильтр предназначен для гашения линии K_{β} спектра характеристического рентгеновского излучения рентгеновской трубки. Он представляет собой тонкую фольгу из специальным образом выбранного материала, который, благодаря особому положению скачка поглощения относительно линий характеристического излучения РТ сильно поглощает излучение с длиной волны λK_{β} и почти полностью пропускает излучение с длиной волны λK_{α} .

Существует экспериментальный факт, что у химических элементов с атомным номером на 1 или 2 меньше, чем атомный номер материала анода рентгеновской трубки, K -край полосы поглощения располагается между длинами волн спектральных линий K_{α} и K_{β} этого анода (рис. 7.7, *а*). Свойствами бета-фильтра обладают, например, V для анода из Cr, Ni для излучения трубки с медным анодом, Zr или Nb для Mo и т. д.

Способ выделения рабочей линии характеристического излучения рентгеновской трубки методом подавления бета-фильтром всех линий спектра за исключением аналитической, как видно на рис. 7.7, *б*, не полностью очищает спектр рентгеновской трубки и оставляет довольно высокий фон. Вместе с тем он существенно ослабляет интенсивность и самой аналитической линии. Этот метод совсем не годится для получения квазимонохроматической линии из непрерывного спектра, например синхротронного излучения.

Более совершенными способами выделения узкой «монокроматической» полосы рентгеновского спектра являются методы дифракционно-интерференционного отражения монокристаллом или зеркально-интерференционного отражения синтетической многослойной тонкопленочной структурой (МТПС). Монокроматическое излучение в обоих типах интерференционных монокроматоров получается в результате интерференции рассеянных когерентных волн от монокроматора под углом θ_M согласно формуле (7.2). Однако физика рассеяния у этих двух типов монокроматоров разная.

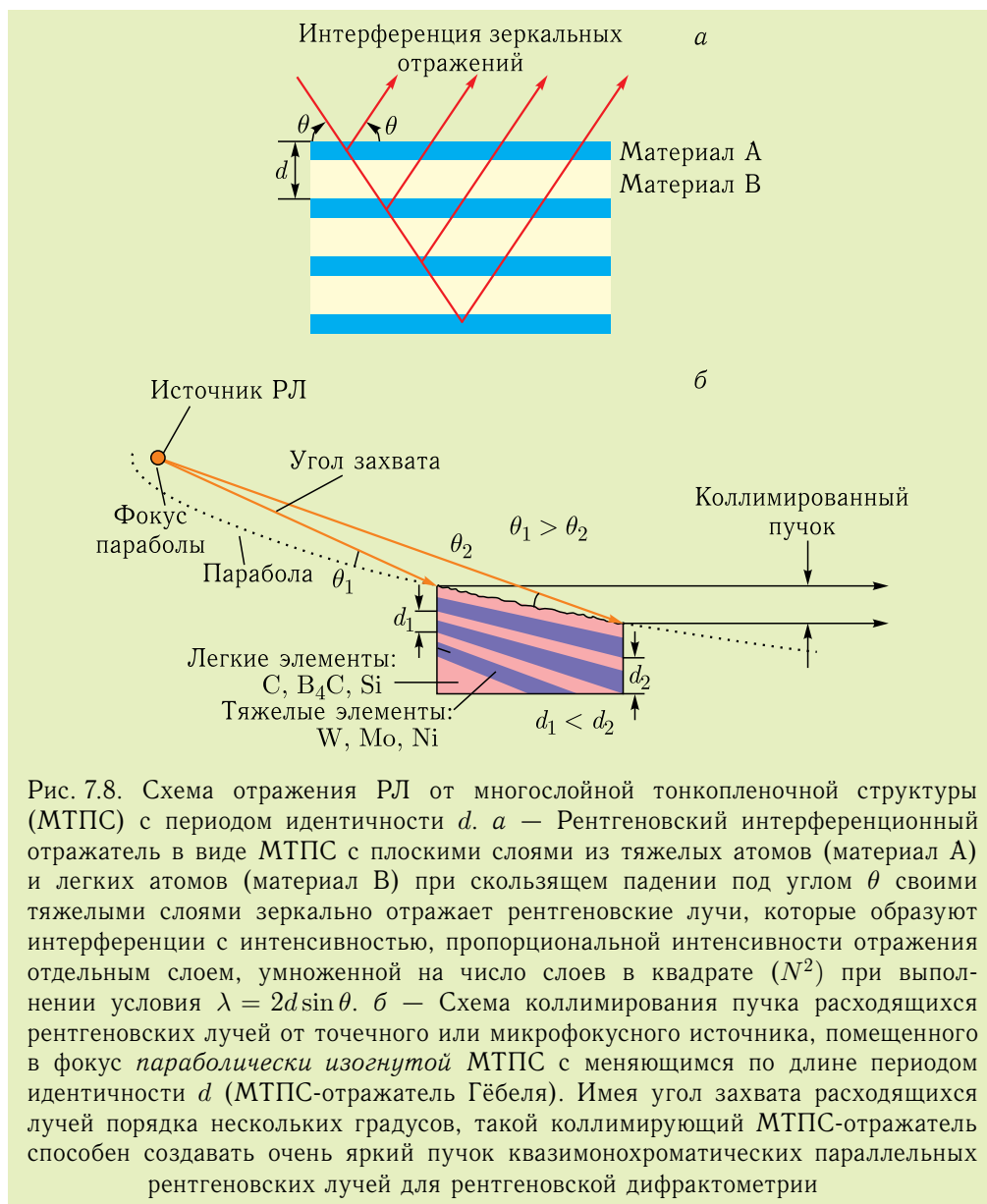
Монокристалльные монокроматоры используются в рентгеновской технике очень давно, а МТПС стали применяться лишь в конце 1980-х годов с разработкой технологии *магнетронного напыления* чередующихся аморфных слоев нанометровой толщины из материалов с сильно различающейся атомной массой.

Монокристалльный монокроматор рассеивает *дифрагированное* излучение по механизму, рассмотренному на рис. 7.2, а при установке нужного угла наклона $\theta(hkl)_M$ кристалла-монокроматора дает интерференционный максимум интенсивности излучения с нужной длиной волны соответственно формуле (7.2). При этом излучение с другими длинами волн проходит вглубь кристалла-монокроматора и поглощается в нем. Таким образом можно вырезать не только линию характеристического излучения рентгеновской трубки, но и узкую линию из непрерывного спектра, например синхротронного излучения. Отраженный кристалл-монокроматором пучок несет очень чистое монокроматическое излучение.

Чаще всего в рентгеновских дифрактометрах в качестве кристалл-монокроматоров используют слоистые структуры пирографита, а также совершенные монокристаллы кварца, кремния и германия. Пирографит обладает наибольшей отражательной способностью к рентгеновским лучам в слегка расходящихся пучках, но невысоким спектральным разрешением. Однако он хорошо выполняет свою функцию по очистке спектра, и широко применяется в рутинных дифрактометрических измерениях, когда не требуется выделение очень узкой спектральной линии.

МТПС-отражатели

Принцип действия *рентгеновского отражателя на основе МТПС* заключается в сочетании эффекта *зеркального внешнего отражения* РЛ от гладких поверхностей и интерференционного усиления волн от стопки отражающих слоев тонкопленочной структуры (рис. 7.8). Поскольку показатель преломления рентгеновских лучей в конденсированных средах меньше единицы, то имеет место эффект внешнего отражения от идеально гладкой поверхности достигающий *полного* отражения с коэффициентом, равным единице при углах скользкого падения меньше критического угла ($\theta \leq \theta_c$). Величина критического угла θ_c тем больше, чем больше атомная масса материала отражателя и чем больше длина волны рентгеновских лучей, но всегда очень мала (например, при отражении



от стекла излучения с длиной волны $\lambda \approx 1,54 \text{ \AA}$ $\theta_c \approx 1,23^\circ$, а для $\lambda \approx 0,71 \text{ \AA}$ $\theta_c \approx 0,105^\circ$.

Коэффициент зеркального отражения рентгеновских лучей от гладких поверхностей при углах скольжения $\theta > \theta_c$ резко падает, но даже при углах θ в несколько градусов его величина остается значимой ($\sim 10^{-3}$ – 10^{-4}). МТПС, благодаря своей многослойности (обычно около

100 пар слоев) и периодичности при выполнении *брэгговского условия* ($n\lambda = 2d \sin \theta$) позволяют путем конструктивных интерференций существенно (пропорционально квадрату числа пар слоев) повышать интенсивность слабых зеркальных отражений от каждого отдельного слоя. При этом МТПС действует как монохроматор, усиливая лишь узкую (квазимонохроматическую) полосу из спектра падающих РЛ, длина волны которой определяется периодом идентичности d структуры и углом θ , удовлетворяющим брэгговскому условию.

При достаточно большом числе пар слоев в тонкопленочной структуре коэффициент отражения лучей с выбранной длиной волны достигает 80–90 %.

МТПС могут изготавливаться на подложках определенной формой кривизны и иметь меняющуюся по длине величину периода d (рис. 7.8, б). Такие структуры называются рентгеновскими зеркалами Гёбеля и действуют как *фокусирующие* брэгговские отражатели. Коэффициент отражения подобных структур может быть на десятки процентов выше, чем у фокусирующих монокристалльных монохроматоров, а входная апертура (угол захвата, см. рис. 7.8, б) шире в разы, что обеспечивает получение с помощью МТПС значительно большего числа монохроматических фотонов в коллимированном пучке. Например, МТПС параболической формы, которыми комплектуются современные дифрактометры Bruker D8 ADVANCE, имеют угол захвата излучения расходящегося из фокуса отпаянной рентгеновской трубки около $0,35^\circ$, монохроматизируя и коллимируя его в параллельный пучок толщиной около 1,2 мм с потоком фотонов K_α излучения выше 10^9 с^{-1} .

7.2.3. Рентгеновские порошковые дифрактометры. Порошковые дифрактометры делятся по оптической схеме на две категории: 1) дифрактометры с параллельным пучком рентгеновских лучей (рис. 7.9, д); 2) дифрактометры с фокусирующими геометриями (рис. 7.5 и рис. 7.9, а).

Характерной чертой дифрактометров первого типа (рис. 7.9, д) является постоянство размеров сечения пучка на всем пути от фокуса РТ к анализируемому образцу (десятые доли мм^2), следовательно, малая обучаемая площадь и низкая интенсивность дифракционных пиков от поликристаллических образцов (7.4). Повысить интенсивность за счет увеличения рассеивающего объема исследуемого образца расширением сечения первичного пучка в этом методе невозможно, так как при выходе за пределы размеров проекции фокуса РТ лучи перестанут быть параллельными.

В дифрактометрах второго типа применяются расходящиеся или сходящиеся пучки рентгеновских лучей, позволяющие облучать большую площадь (до нескольких квадратных сантиметров) специальным образом расположенного образца и сконцентрировать интенсивность дифракционных пиков от этой области в узком фокусе (рис. 7.9, в), обеспечивая высокую интенсивность в сочетании с высоким угловым разрешением.