Дәріс 15.
Кристалдардағы рентген сәулелерінің дифракциясы. Рентгенқұрылымдық талдаудың негізгі формуласын (Вульф-Брэгг) шығару. Кристалды құрылымдар туралы ғылымның дамуындағы рентгенометрияның рөлі

Дәріскер: х.ғ.к., доцент

Кудьярова Ж.Б.

- **Дәрістің мақсаты:** студенттерді рентген сәулелерімен, оның табиғаты және кристалдардағы дифракциясы, рентгенфазалық және рентгенқұрылымдық талдау негіздерімен таныстыру.
- Дәрісте Рентген сәулелерінің ашылуы, Лауэ тәжірибесі, рентген сәулелерінің кристалдардағы дифракциясы, Брег-Вульф теңдеуі және оның маңыздылығы, рентгенфазалық және рентгенқұрылымдық талдау негіздері қарастырылады.

Рентген сәулелері көмегімен алғаш рет кристалдардың тор құрылысы теориясы эксперименталдық тұрғыдан дәлелденді, олардың көмегімен нақты мысалдармен атомдар арасындағы қашықтықты абсолюттік бірліктермен өлшеу және әрбір зерттелген кристалдық объектінің құрылымын (атомдардың кеңістіктік орналасуы) анықтау мүмкін болды. Рентген сәулелері 1895 жылдың соңына ашылды, әйгілі неміс физигі В.К.Рентген құрметіне аталғаны бәріне белгілі.

Жаңа сәулеленудің табиғатының сырын біле отыра, Рентген өзі ашқан бұл сәулелерді Х-сәулелер деп атады. Шындығында да, анықталған сәулелердің табиғатын анықтау мақсатында Рентген және басқа да физиктер жүргізген тәжірибелер ұзақ уақыт бойы нақты нәтижелер бермеді. Тек 1912 жылдың ортасына қарай М. Лауэнің (1879-1960) ашқан жаңалығының арқасында кристалдардағы рентген сәулелерінің дифракциясы, рентген сәулелерінің табиғаты инфрақызыл, көрінетін, ультракүлгін және басқа да электромагниттік спектр сәулелері табиғатымен сәйкес екендігі анықталды. Рентген сәулелерінің толқын ұзындығы өте аз болып шықты – 140-тен 0,1 A^0 аралығында болатындығы анықталды (1 $A^0=10^{-8}$ см). Рентген сәулелерінің толқын ұзындығы көрінетін сәулелердің толқын ұзындығынан 10 000 есе қысқа болады. Осы жағдай негізінен, алғашқы тәжірибелердің сәтсіздігін дәлелдеді: зерттеушілер қолданатын әдеттегі приборлар өте аз толқындарды ұстау үшін өте дөрекі аспап болып шықты.

Рентген сәулелерінің ашылу тарихы



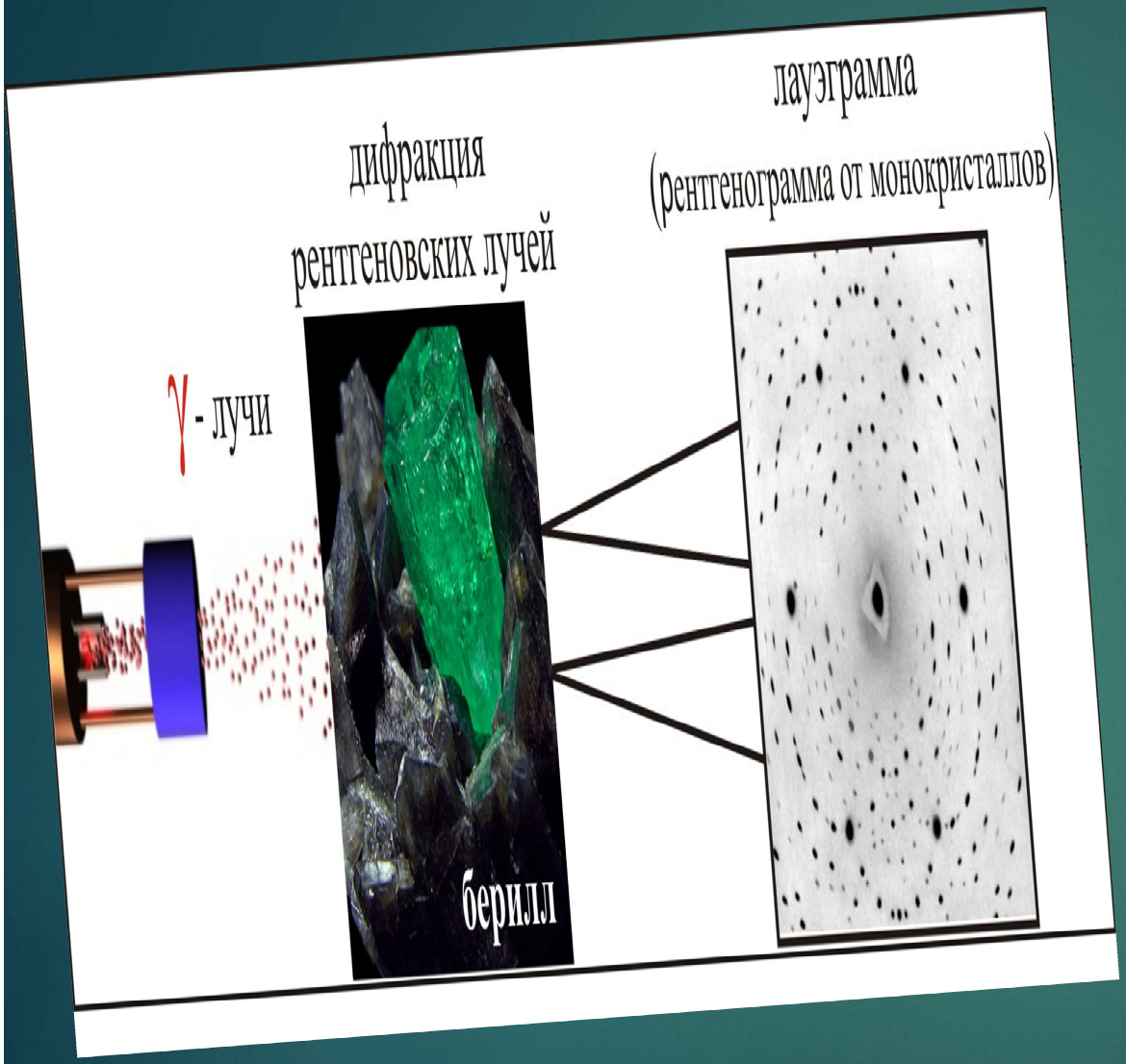
История открытия



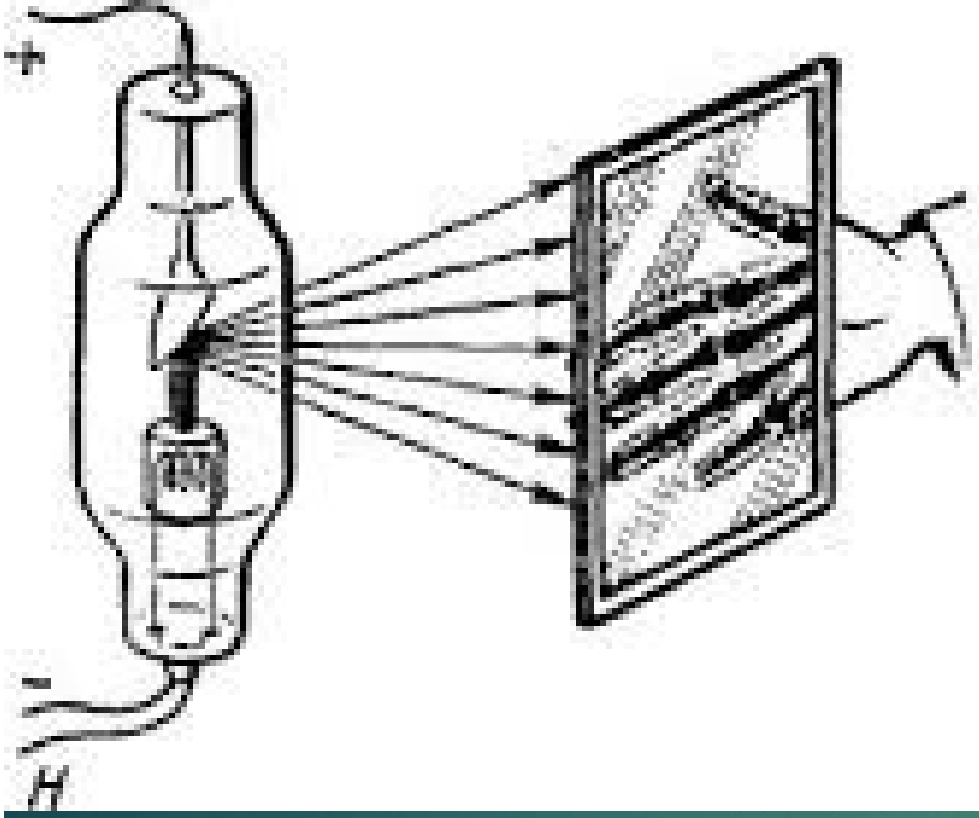
Макс фон Лауэ
(Max von Laue, 1879 – 1960)

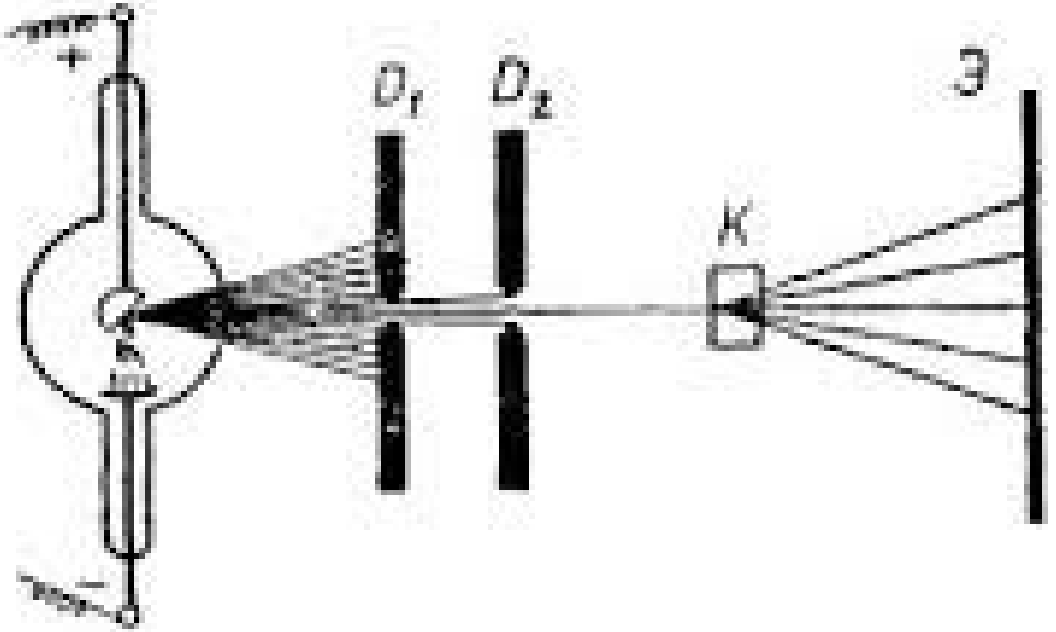
В 1911 г. профессор Мюнхенского университета Арнольд Зоммерфельд поручил приват-доценту Максу Лауэ написать статью о волновой оптике для математической энциклопедии. Лауэ подошел к заданию очень серьезно и педантично. Как-то в январе 1912 г. он прогуливался с Паулем Эвальдом (аспирантом Зоммерфельда) по Английскому саду в Мюнхене. Эвальд рассказывал о теме своей диссертации – поведение световых волн в кристалле. У Лауэ возник вопрос: как будут вести себя очень короткие электромагнитные волны ($\lambda << d$) в кристалле? Если рентгеновское излучение представляет собой электромагнитные волны, то при прохождении его через кристалл должна наблюдаться дифракция!!!

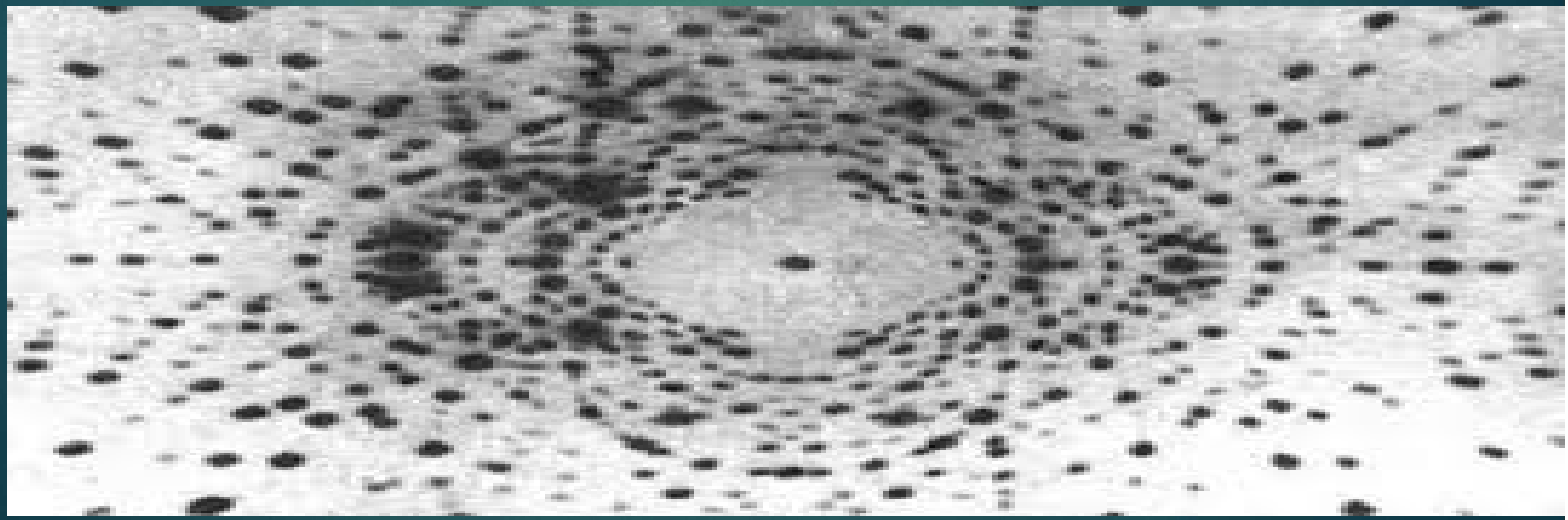
MyShared



Бұл әдіспен металдарды, балқымаларды, минералдарды, бейорганикалық, органикалық қосылыстарды, ақуыздарды, нуклеин қышқылдарын, вирустарды зерттеуде маңызы зор. Ал рентгенқұрылымдық талдаудың арнайы әдістерімен полимерлерді, аморфты материалдарды, сұйықтық пен газ зарттарды зерттейді.


+
−
H


+
−
D_1
D_2
K
Э



Кристалдардағы рентген сәулелерінің дифракциясы ашылуынан кейін ғана, бір жағынан кристалдар көмегімен рентген сәулелерін, екінші жағынан рентген сәулелері көмегімен кристалдарды зерттеу мүмкін болды. Мұнда зерттеудің екінші бағыты қарастырылады, ол *рентгенқұрылымдық анализ* деп аталады.

Рентгенқұрылымдық анализ негізінде рентген сәулелерінің екі таңғажайып ерекшеліктері жатыр: біріншіден, бұл сәулелердің қасиеттері дененің ішкі жағынан ене алады, екіншіден, олардың кристалдық құрылымдық бірліктерінен (атом, ион, молекула) дифракциялану қасиеті, ол кеңістікте периодты түрде қайталанады.

Дегенмен де кристалдық құрылымдар рентгензерттеу үшін жалғыз объект болып есептелмейді. Сонымен қатар,оған бөлшектердің белгілі құрылымдығы нәтижесінде шынытәріздес денелер, сондай-ақ сұйықтықтар мен газдар жатады.

Кристалдарды қарастыратын болсақ, рентген анализі кезінде зерттеу үшін объектілерді таңдау шексіз болып келеді. Мұндай объектілерге кристалдардың сынығы, жекелеген салыстырмалы түрде кіші кристалдар және ұсақ кристал түйіршіктерінің агрегаттары (металдар, көптеген химиялық тұнбалар, түрлі тау жыныстары және т.б.) жатады.

Әрбір рентгенқұрылымдық зерттеу бірнеше сатыдан тұрады, олардың орындалуы немесе жүзеге асуы бірінші кезекте үлгінің сипаттамасына және анализ есебіне байланысты болады.

Төменде құрылымдық зерттеудің жекелеген сатыларымен танысамыз:

Рентген сәулелерінің алынуы

Рентген сәулелерін алу үшін, әдетте, мына үщ шартты орындау керек:

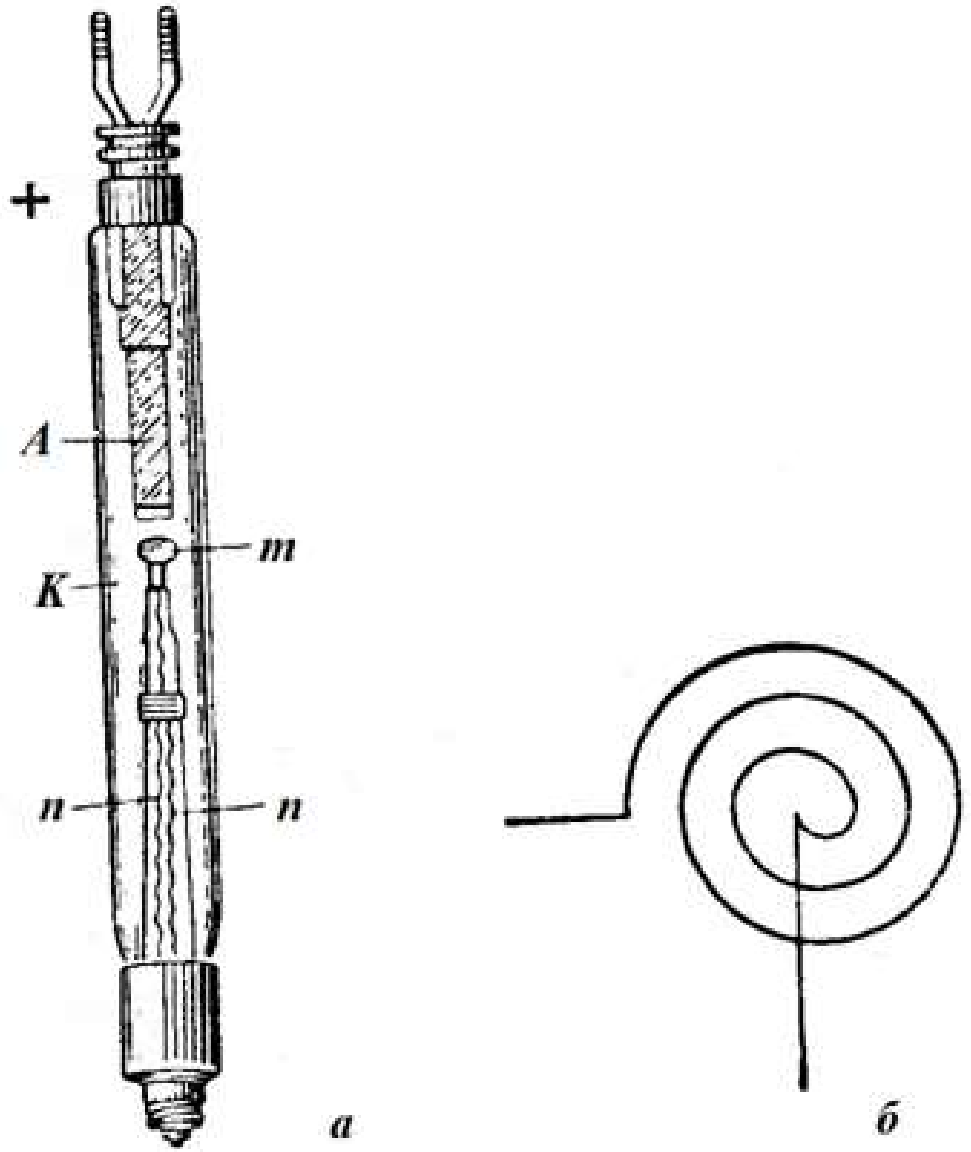
1. Бос электрондардың көп мөлшерін алу керек.

2. Алынған электрондарды белгілі бағытта үлкен жылдамдықпен қозғалуға мүмкіндік жасау.

3. Электрондарды бірден тоқтату. Бұл кезде тежелетін зат тежелу кезінде электрондардың жылдамдығының бірден жоғалуы нәтижесінде рентген сәулелерін шағылыстырады.

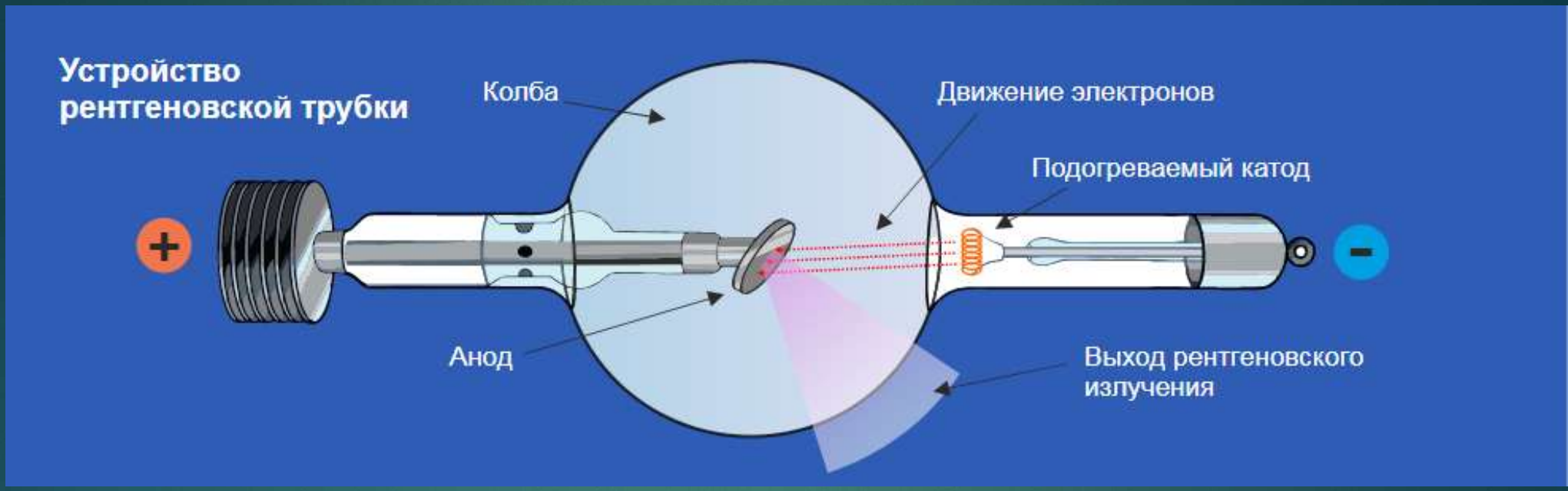
Жоғарыда айтылған үш шартты қанағаттандыратын және рентген сәулелерін алуға қолданылатын приборлар *рентген түтікшелері* деп аталады. Құрылғысы және қолданылуы бойынша рентген түтікшелері бірнеше типке бөлінеді. Түтікшелердің бір типімен, оның ішінде, электрондық рентген түтікшесімен танысайық.

Электрондық рентген түтікшесі (сурет 1) цилиндрлік, әдетте, шыны ыдыс болып келеді, ол ыдыстан ауа техникалық мүмкіндіктер шегіне дейін ығыстырылады (түтікшедегі газ қысымы 10^{-6} мм.сын.бағ. дейін жетеді). Түтікшеге екі метал электрод енгізіледі. Бір электрод ***катод (К)***, екіншісі – ***анод (А)*** деп аталады.



Сурет 57 – Электронды рентген түтікшесі (а) және қыздыру спиралі (б)

Рентген түтігі



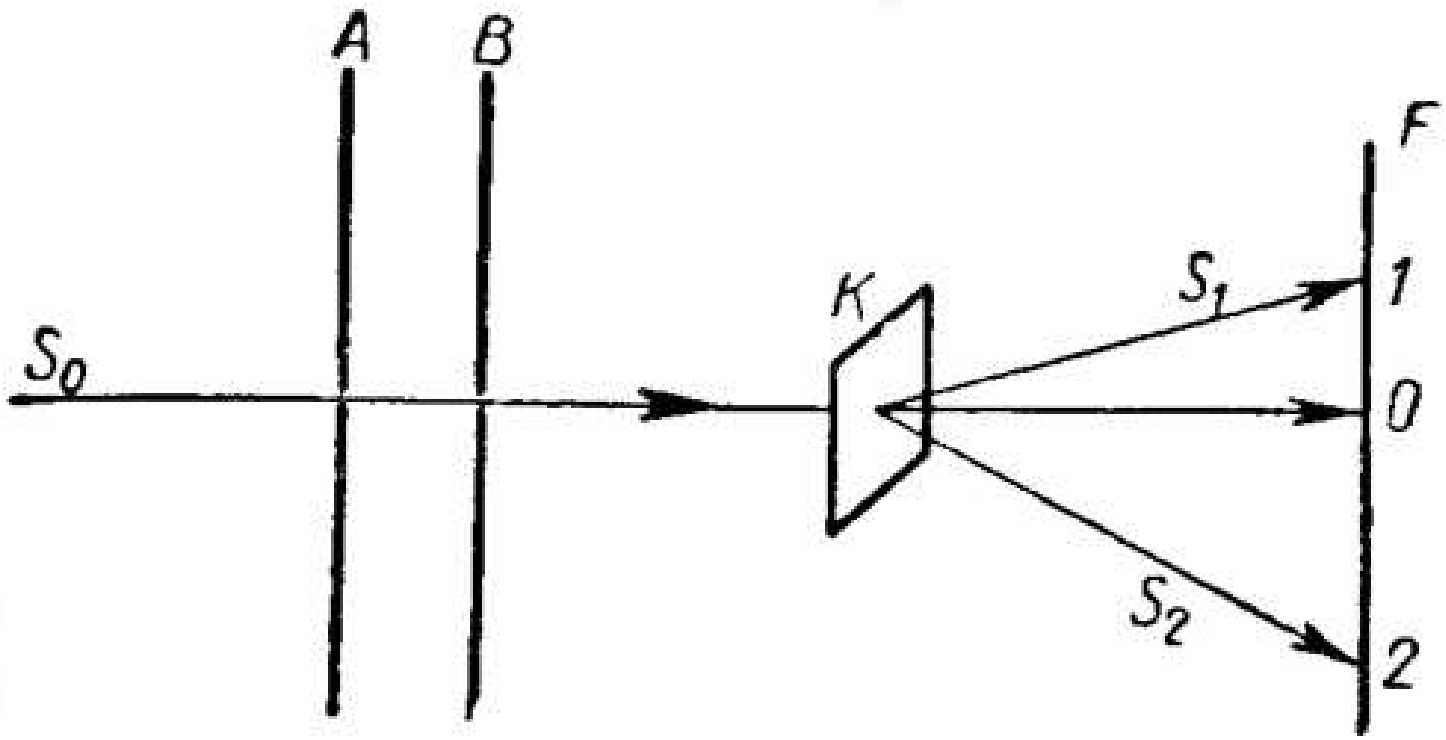
- Электр тогы түтік арқылы өтуі үшін, оның ішінде бос электрондардың болуы қажет. Осы мақсатпен катод арнайы құрылғы салынады, ол екі өткізгіштен n және n тұрады, олардың соңғы бөлігіне вольфрам жібі немесе күйдіру спиралі салынады. Күйдіру спиралінің ең кең таралған формасы 57, б суретте көрсетілген (57 а суретте спираль көрінбей тұр: спиральді оны қоршап тұрған тіркейтін құрылғы көрсетпей тұр).
- Төмендеткіш трансформаторды қолдана отырып, вольфрам спиралі арқылы 3-4 а ток күшін жібереді. Ток күші әсерінен спираль, шамамен, 2300 °С температураға дейін қыздырылады. Мұндай күйдіру температурасында вакуумдық жағдайға өте жақын жағдайда вольфрам жібі электрондардың көп мөлшерін шығарады. Рентген сәулелерін алу үшін бірінші жағдай жүзеге асырылды.
- Енді электрондардың қозғалысын тудырып, және оларды тежеу керек. Белгілі бір бағытта электрондарды қозғалысын үлкен жылдамдықпен жасау қиын емес, күйдірілген спиралі бар түтікшені жоғарывольтты трансформатор тізбегіне енгізсек жеткілікті; басқаша сөзбен, түтіктің полюстарына бірнеше ондаған мың вольтке дейін кернеу беру керек (30 –50 кв-тан жоғары). Анод оң зарядталған жартылайпериод кезінде, теріс зарядталған электрондар оң полюс – анод бағытына қарай жарық сәулелері жылдамдығымен бірдей жылдамдықпен ұмтылады. Осының нәтижесінде, рентген сәулелерін алу үшін екінші шарт орындалды. Ұшып жүрген электрондар анодтың беткі бөлігімен кездескенде, анодтың заты оларды тежейді. Нәтижесінде, рентген сәулелерін алу үшін үш шарт та орындалды.
- Электрондардың анодтың тежейтін бөлігімен тежелуі процесі нәтижесінде рентген сәулесі таралады.

Негізгі формуланы қорытындылау. Брэгг-Вульф теңдеуі

Рентген және жарық сәулелерінің табиғатының ұқсастығын анықтау үшін, шағылу, сыну құбылыстарын табу маңызды болды. Бірақ, ұзақ уақыт бойы бұны дәлелдеу мүмкін болмады.

1912 жылы Лауэ рентген сәулелерінің толқын ұзындығының кристалл құрылысындағы атомаралық қашықтықтармен өлшемдестігі туралы болжам айтты. Оптикадан сәуле дифракциясы түсінігі белгілі. Бұл құбылыс сәулелер оптикалық дифракциялық торды өте отыра, таңдамалы бағыт қатары бойынша өзінің алғашқы жолынан ауытқитынымен түсіндіріледі, оптикалық дифракциялық тор құлайтын сәуленің толқын ұзындықтарымен өлшемдес болады.

Өзінің гипотезасына сәйкес, Лауэ рентген сәулесінің анализі үшін кристалдарды шынайы үшөлшемді дифракциялық тор ретінде қолдануды ұсынды. Сәйкес тәжірибенің сызбасы 59-суретте көрсетілген.



Сурет 59 – Лауэ тәжірибесі

Мұнда А және В – тар тесігі бар кермелер, олар S_0 ақ рентген сәулелерінің шоғырын өткізеді, К-кристалл, F- кристалдың артындағы фотографиялық пластинка. Бұл пластинканы қолдану көрінетін сәулеге ұқсас рентген сәулесінің

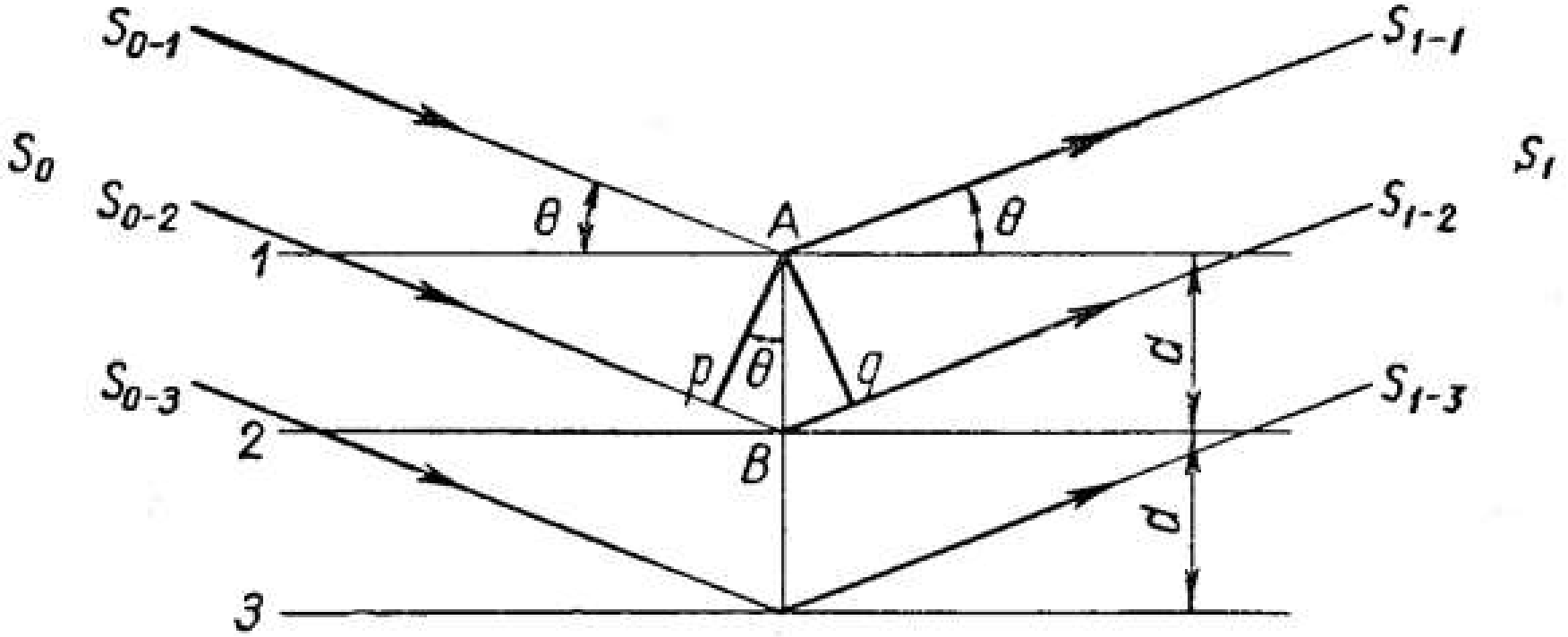
пластинканың жарыққа сезімтал қабатына әсер ететіндігіне негізделген.

Тәжірибенің ұзақтығы бірнеше сағатқа дейін созылды. Фотографиялық пластиканың көрінгенінен кейін, орталық дақ 0 айналасында ауытқитын сәулелерге сәйкес (S_1, S_2, …) дақтар пайда болады (1,2,..), орталық дақ S_0 алғашқы бағытынан ауытқымайтын сәулелермен байланысты болады.

Лауэ осы 1912 кристалдардағы рентген сәулесінің дифракциясы құбылысын теориялық тұрғыдан негіздеді.

Бірақ кристалл қырлардың рентген сәулелерінің «шағылуына» алып келетін дифракция құбылысы қарапайым және өте көркем болады, оны 1912 жылы бір біріне тәуелсіз ағылшын ғалымы В.Л.Брэгг және ірі орыс кристаллографы Г.В.Вульф (1863-1925) тұжырымдады. Осы негізгі формуланы қорытындысын қарастырайық.

1, 2, 3,... – бір біріне параллель жазық (атомдық) кристалл торшалары (60-сурет); d – осындай екі торшалар арасындағы қысқа қашықтық; S_0 – монохроматтық (толқын ұзындығы λ) рентген сәулелерінің торшасына бағытталған шоғыр; θ – толқын ұзындығы λ сәуленің берілген тор жүйесінен (d) «шағылғандағы» бұрыш; S_1 – шағылған рентген сәулелерінің шоғыры.



Сурет 60 – Брегг – Вульф теңдеуін қорытындылау

Егер S_1 дифракциялық бағытында шағылған шоғыр байқалса, онда $S_{1\text{-}1}$, $S_{1\text{-}2}$, $S_{1\text{-}3}$ сәулелері 1,2,3, ... торларынан ауытқиды, бірін бірі күшейтеді.

Интерференция заңына сәйкес, егер шоғыр сәулесінің S_1 жолының айырымы (Δ) толқын ұзындығының толық санына тең болады:

$$\Delta = n\lambda ,$$

мұндағы n – шағылу реті, ол 1,2,3, ... ке тең.

Енді негізгі формуланың оң жағын есептеуге болады.

А-дан $S_{0\text{-}2}$ және $S_{1\text{-}2}$ шығаратын болсақ, Ap және Aq, осыдан

$$\Delta = pB + Bq = 2pB.$$

ApB үшбұрышынан мынау шығады:

$$pB = AB\sin\theta = d\sin\theta$$

Сондықтан:

$$\Delta = n\lambda = 2d\sin\theta,$$

Δ – ауытқыған сәулелердің жолының айырымы, n – шағылу реті, λ – рентген сәулелерінің толқын ұзындығы, d – жазықтық аралық арақашықтық, θ – толқын ұзындығы берілгентор жүйесінен «ауытқитын» бұрыш. Құлау бұрышына немесе шағылу бұрыштарына қатысты θ 90^0 –қа дейін болады.

Шағылудың түрлі реті үшін Брэгг-Вульф формуласын жазайық:

$\lambda = 2d\sin\theta_1$ – бірінші рет,

$2\lambda = 2d\sin\theta_2$ – екінші рет

$3\lambda = 2d\sin\theta_3$ –үшінші рет және т.б.

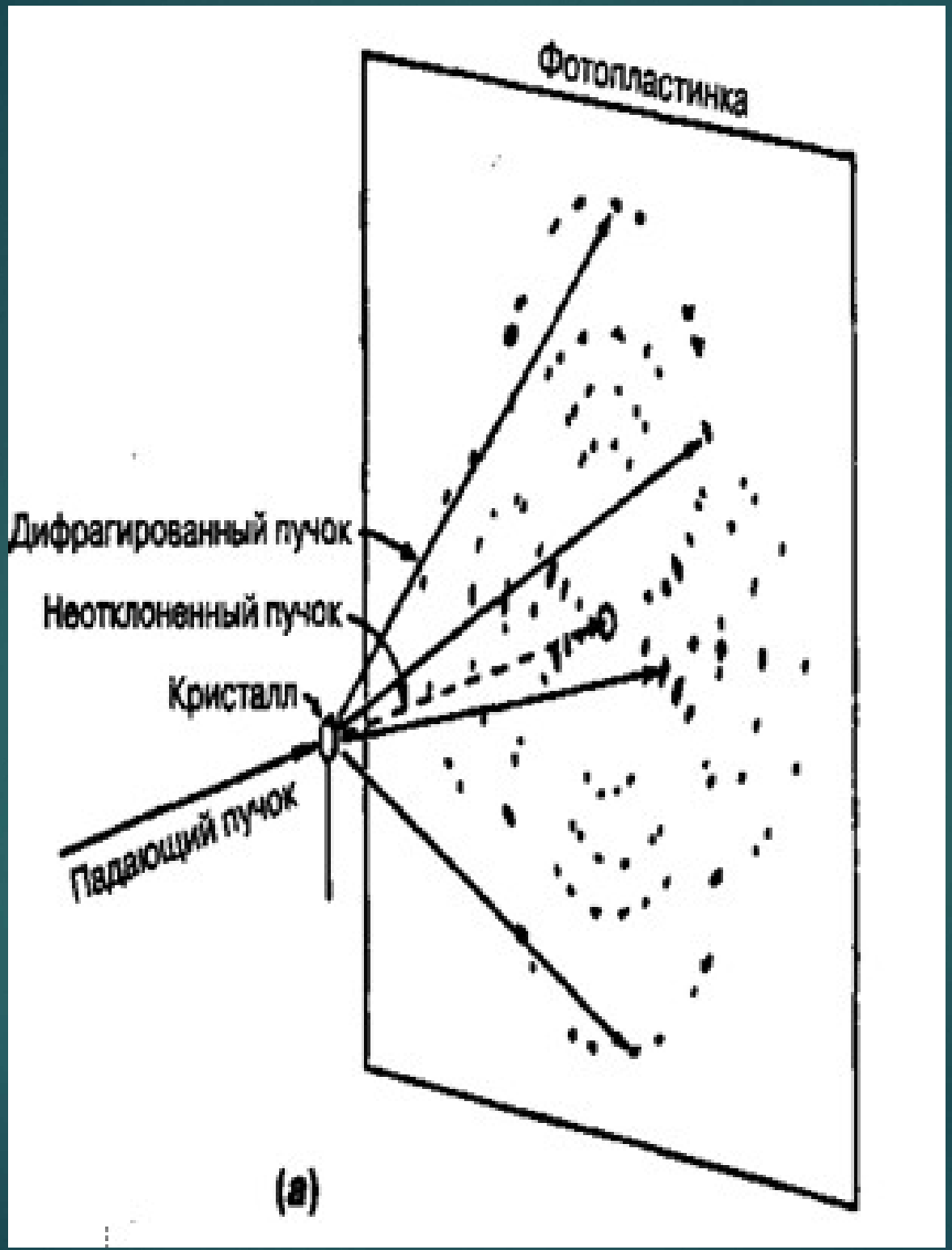
Жазылған теңдеулерді мүшелерге бөлетін болсақ, жазық тордың рентген сәулелерінің шағылу заңына келеміз:

$$\sin\theta_1 : \sin\theta_2 : \sin\theta_3 \ldots = 1, 2, 3, \ldots$$

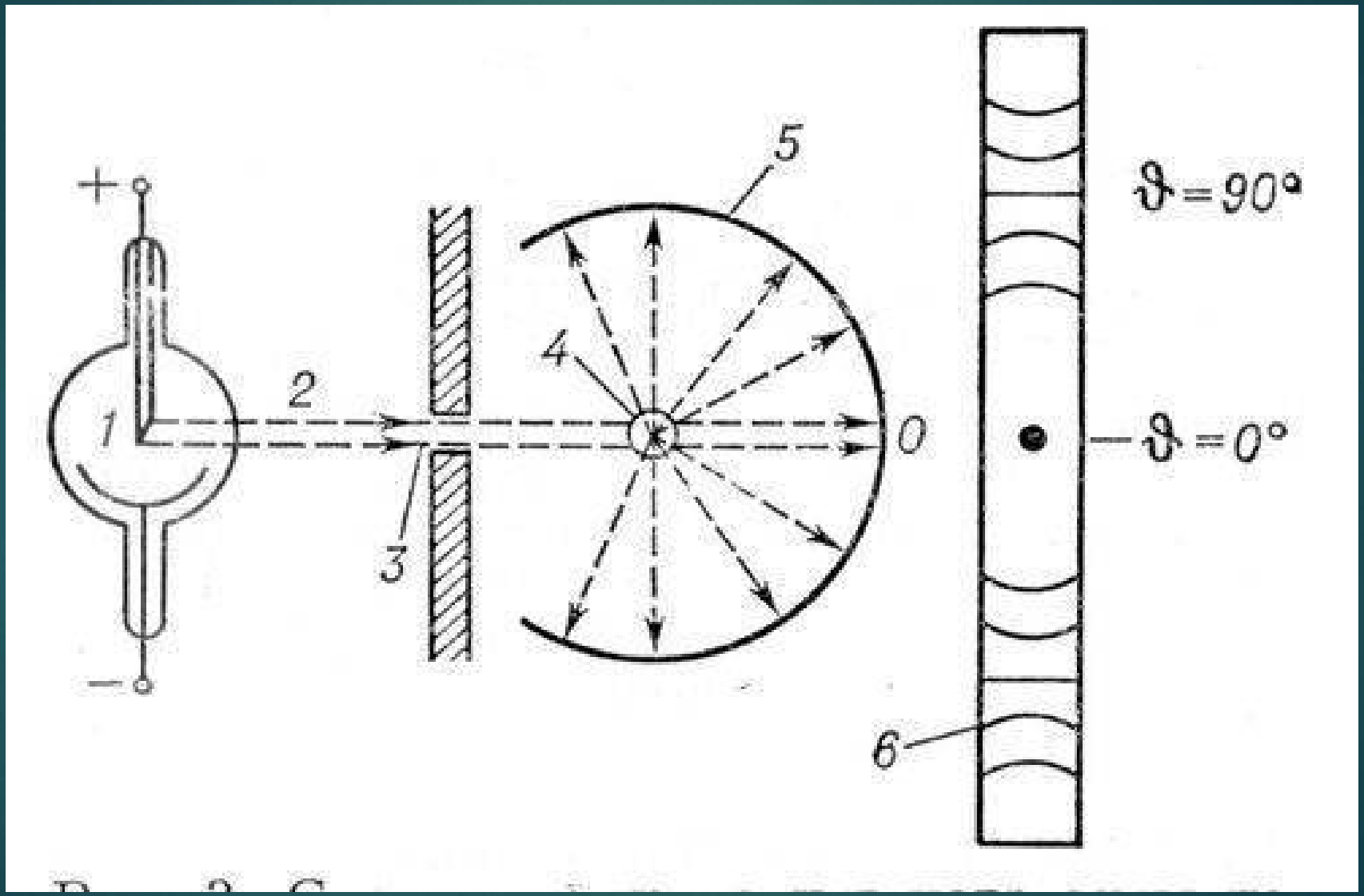
Берілген толқын ұзындығындағы рентген сәулелері кристалдың берілген қырынан θ_1, θ_2, θ_3 бұрыштарымен «шағылады», ал синустардың қатынасы қарапайым тұтас сандардың қатынасына тең.

Шығарылған формула немесе Брэгг – Вульф формуласы бүкіл рентгенқұрылымдық анализдің негізінде жатыр. Мысалы, λ (сипаттамалық сәулелену) белгілі болғанда және θ тәжірибелік табылған бұрыштардан мына теңдік анықталады:

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}.$$


Фотопластинка
Дифрагированный пучок
Неотклоненный пучок
Кристалл
Падающий пучок
(а)

Дебай мен Шеррер әдісі ұсақ кристалл ұнтағының және поликристалл денелердің структурасын зерттегенде қолданылады.



Бақылау сұрақтары:

- Рентген сәулелерінің ашылуына тоқталыңыз.
- Кристалдардағы рентген сәулелерінің дифракциясын сипаттаңыз.
- Рентгенқұрылымдық талдаудың негізгі формуласын (Вульф-Брэгг) жазыңыз.
- Кристалды құрылымдар туралы ғылымның дамуындағы рентгенометрияның рөлін бағалаңыз.

Әдебиеттер:

- Абдулкаримова Р.Г., Кудьярова Ж.Б. Кристаллохимия. - Алматы, 2015.
- Михейкин А. С., Лянгузов Н. В. Определение кристаллической структуры по данным порошковой рентгеновской дифракции.Издательство: Южный федеральный университет, 2025.
- Картонова, Л. В. Основы кристаллографии: учеб. Пособие Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. –Владимир, 2015.