

**К СТОЛЕТИЮ ОТКРЫТИЯ ДИФРАКЦИИ
РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ:
ОТ МОНО- ДО НАНОКРИСТАЛЛОВ**

Цыбуля С.В.

**Институт катализа им. Г.К. Борескова
Новосибирский государственный университет**

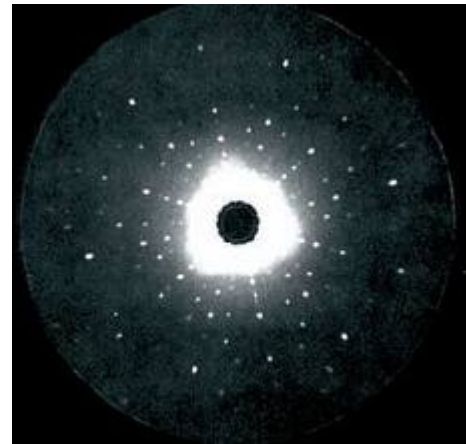
СТРУКТУРА ДОКЛАДА

- Из истории развития рентгеноструктурного анализа
- Объекты структурного анализа в химии твердого тела
- Особенности структурных исследований нанокристаллов

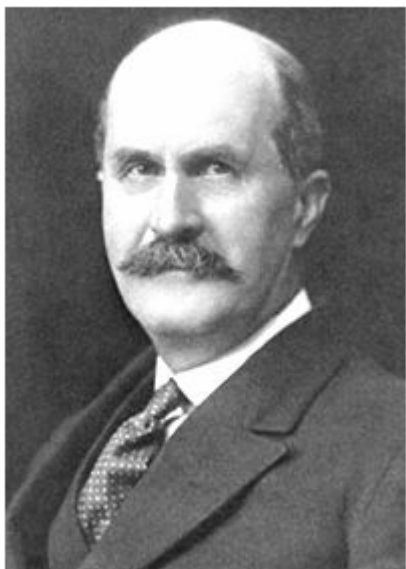


Макс фон Лауэ (1879 – 1960 гг.)

**Нобелевский лауреат по физике (1914 г.)
- открытие дифракции рентгеновских лучей**



ОТ ОТКРЫТИЯ ДИФРАКЦИИ К РЕШЕНИЮ СТРУКТУР



Уильям Генри Брэгг



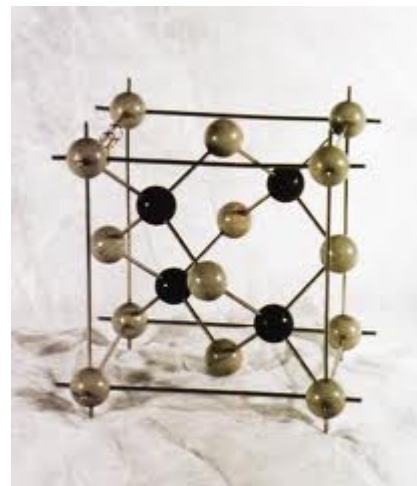
Уильям Лоуренс Брэгг

Июль 1912 г.

- статья М.Лауэ об открытии дифракции

Ноябрь 1912 г.

- доклад У.Л.Брэгга о структуре ZnS (сфалерита)



**Нобелевская премия по физике
1915 г.**

ИЗ ХРОНОЛОГИИ ВЕЛИКИХ ОТКРЫТИЙ

1891 г. Е.С.Федоров. Вывод 230 пространственных групп симметрии

1895 г. В.К. Рентген. Открытие рентгеновских лучей

1911 г. Э.Резерфорд. Планетарная модель атома

1912 г. М.Лауэ, В.Фридрих, П.Книппинг. Открытие дифракции рентгеновских лучей на кристаллах

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ КАК ОСНОВА СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

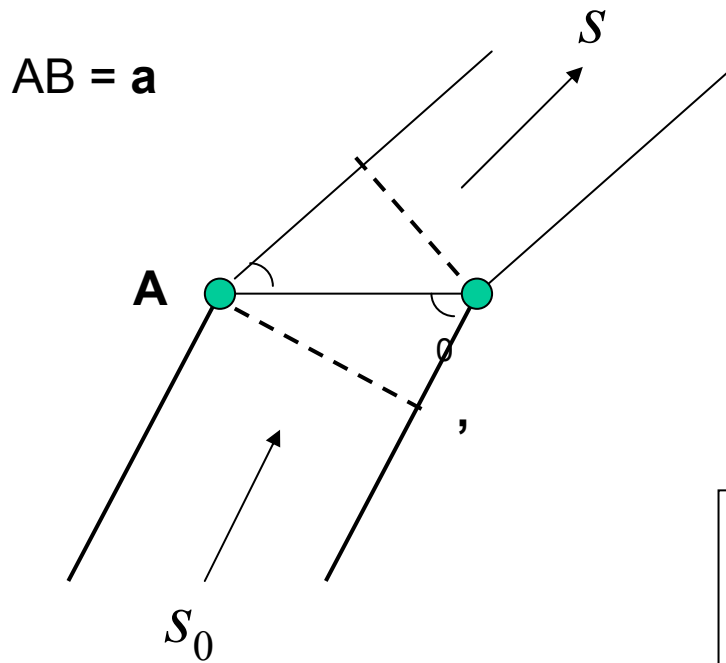


- Трехмерная периодическая структура кристаллов
- Элементарная ячейка кристалла (ячейки Бравэ)
- Точечная симметрия кристалла (габитус, форма) – 32 кристаллических класса
- **Пространственная симметрия кристалла - 230 пространственных групп симметрии**



Евграф Степанович Федоров (1853 -1919 гг.)

Рассеяние электромагнитной волны на двух заряженных центрах



Разность хода двух волн,
рассеянных центрами А и В

$$= a (\cos \alpha - \cos \alpha_0)$$

**Условие максимума
(по Лауэ)**

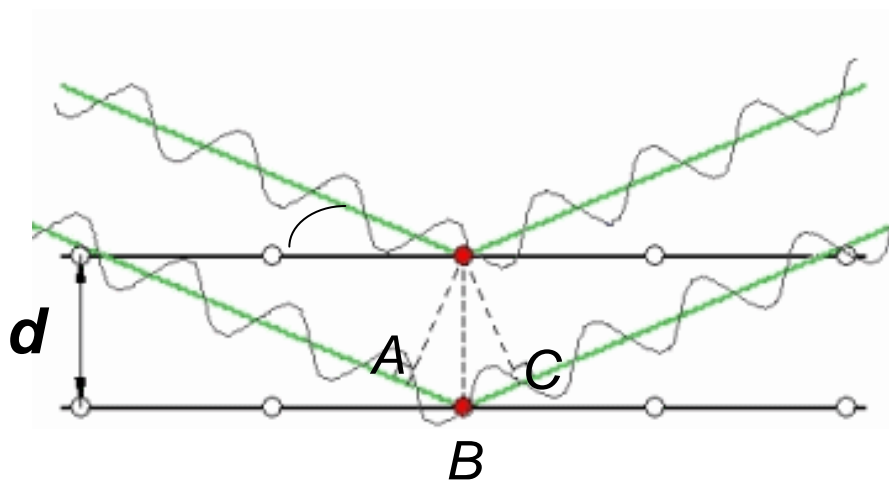
$$a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = p\lambda$$

$$b(\cos \beta - \cos \beta_0) = q\lambda$$

$$c(\cos \gamma - \cos \gamma_0) = r\lambda$$

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$$

ФОРМУЛА ВУЛЬФА-БРЭГГА



$$AB + BC = n\lambda$$

$$AB = BC = d \sin \theta$$

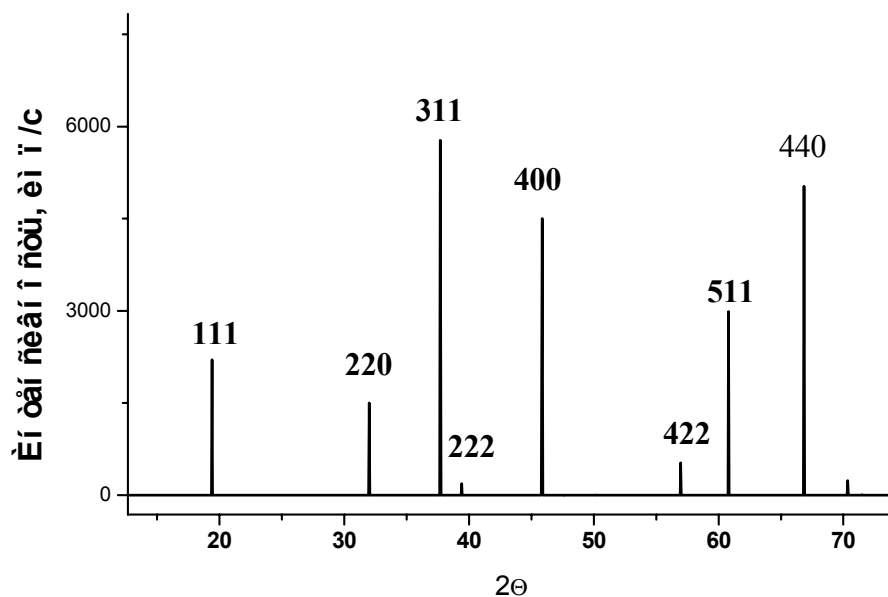
$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Основные формулы рентгеноструктурного анализа поликристаллов (модель идеального кристалла)

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

$$I_{hkl} = kLPGF_{hkl}^2$$

$$F_{hkl} = \sum_j^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$



$$R_I = \frac{\sum_i w_i |I_i^Y - kI_i^T|}{\sum_i w_i I_i^Y}$$

Фазовая проблема!

Из эксперимента: $I_{hkl} \Rightarrow F_{hkl}^2 \Rightarrow |F_{hkl}|$

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\varphi(hkl)}$$

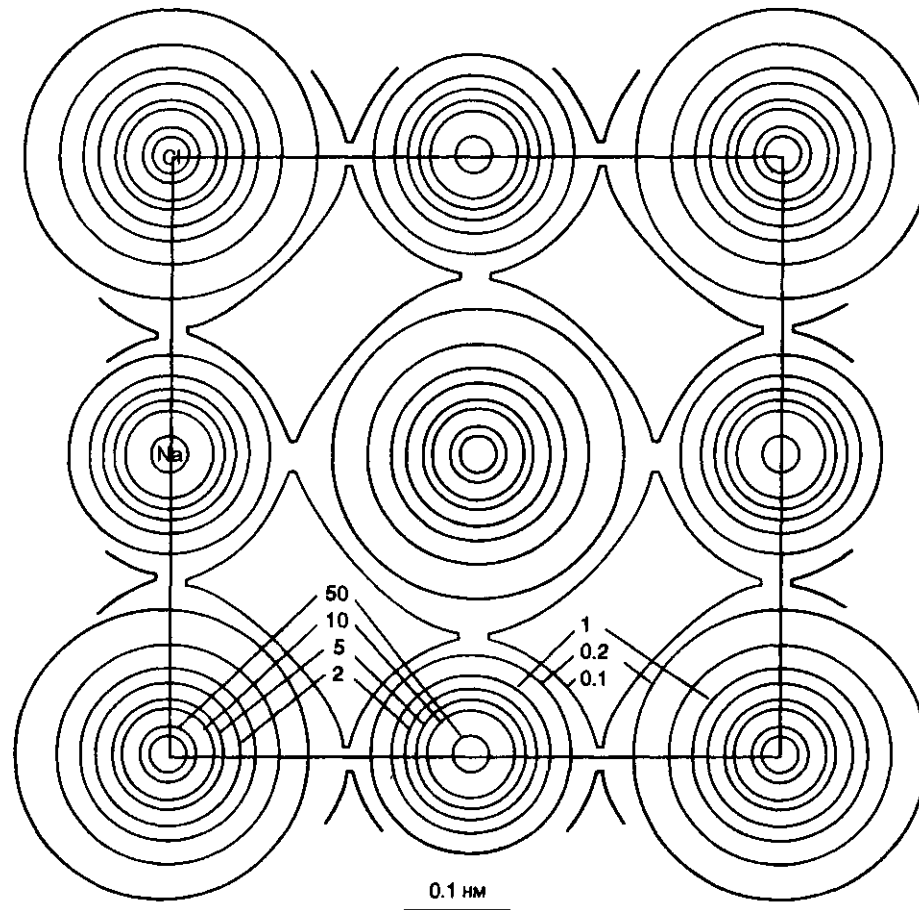
1935 г. - А.Паттерсон. Функция межатомных векторов
(фурье-преобразование дифракционной картины)

1947 г. - Д.Харкер, Д.Каспер. “Прямые” методы определения фаз
(установление связей между фазами отдельных отражений)

1952 г. - Д.Сейер, В.Кокрен, В. Захариасен. Статистический подход
к определению фаз

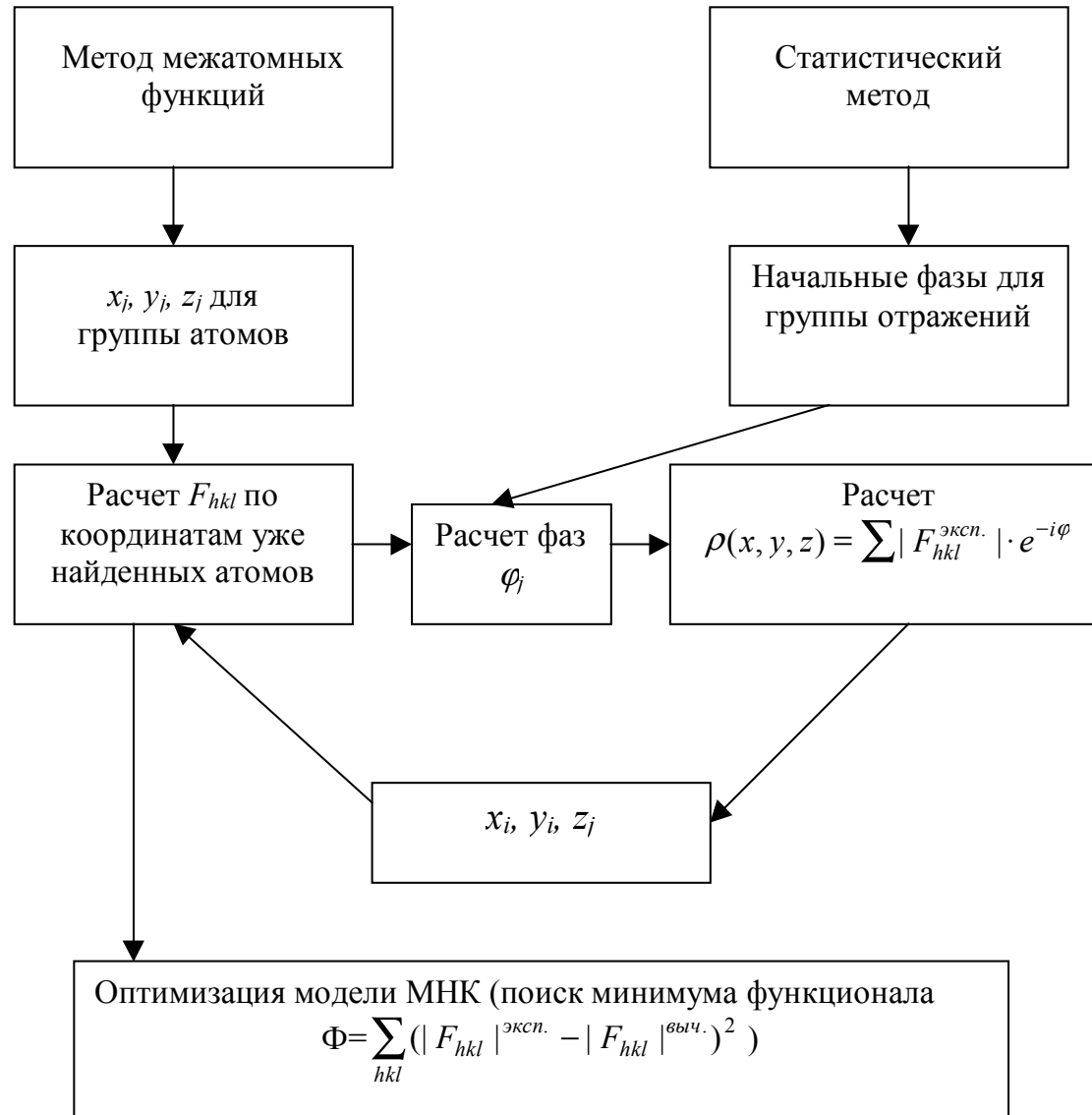
1953 г. – Г. Хауптман, Д.Карле. Теория прямых методов на основании
вероятностных подходов (Нобелевская премия по химии, 1985 г.)

Карта электронной плотности NaCl



H. Witte and E. Wolfel, Z Phys Chem , NF, 3: 296-329, 1955

ОБЩАЯ СХЕМА РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА



НОБЕЛЕВСКИЕ ЛАУРЕАТЫ

1954 - Л.Полинг. Исследование природы химической связи и её применение для определения структуры соединений

1961 – Ф.Крик, Д.Уотсон, М.Уилкинс. Молекулярная структуры нуклеиновых кислот

1962 – М.Ф.Перуц, Д.К.Кендрю. Исследования структуры глобулярных белков

1964 - Д. Ходжкин. Определение с помощью рентгеновских лучей структур биологически активных веществ

Выдающиеся российские кристаллографы советского периода

Алексей Васильевич Шубников (1887 – 1970)

Николай Васильевич Белов (1891 – 1982)

Александр Исаакович Китайгородский (1914 – 1985)

Борис Константинович Вайнштейн (1921 – 1996)

Юрий Тимофеевич Стручков (1926 – 1995)

Михаил Александрович Порай-Кошиц (1918 – 1994)

ОБЪЕКТЫ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА В ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК:

закономерное расположение соседних частиц вещества (атомов, ионов или молекул) на расстояниях, сравнимых с размерами самих частиц

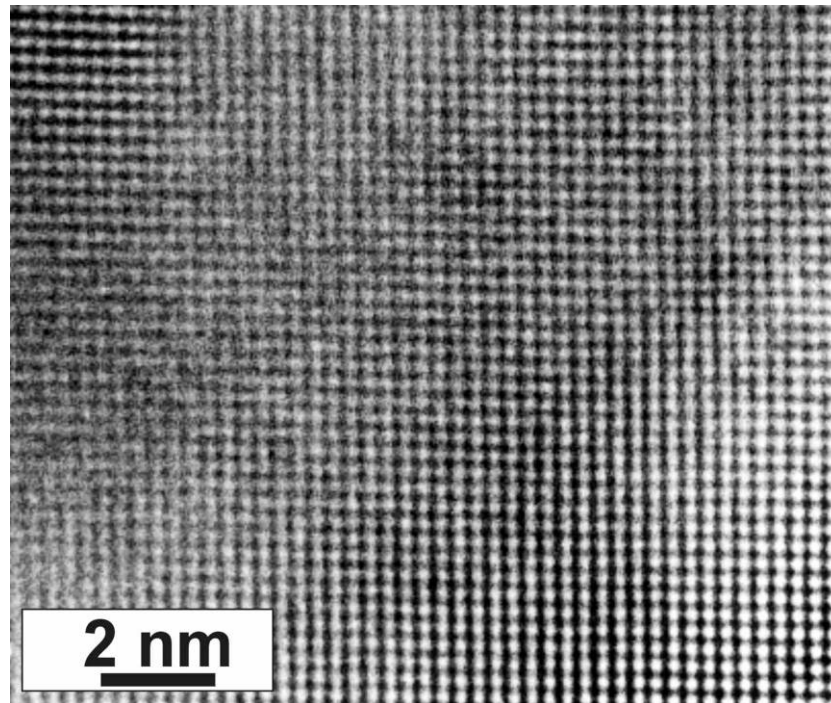
ДАЛЬНИЙ ПОРЯДОК:

закономерное расположение частиц вещества в пространстве на неограниченно больших расстояниях

ОБЪЕКТЫ СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА В ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

- 1. Аморфные вещества.**
- 2. Низкоразмерные системы.**
- 3. Кристаллы.**
- 4. Модулированные кристаллы.**
- 5. Паракристаллы.**
- 6. Квазикристаллы**
- 7. Нанокристаллы.**

КРИСТАЛЛЫ имеют дальний порядок, обусловленный наличием трансляционной симметрии (кристаллической решетки)

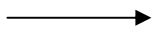


Модулированные структуры характеризуются наличием *периодических* смещений атомов из положений, определяемых трансляциями элементарной ячейки кристалла

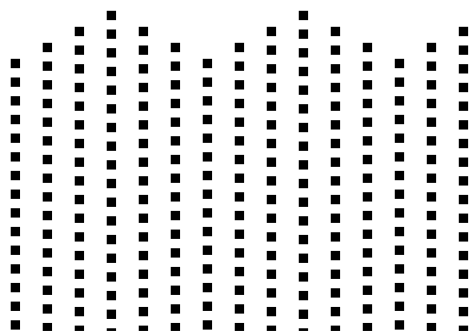
Волны сдвига атомных плоскостей или поворота групп атомов могут быть *соразмерны* или *несоразмерны* периодам элементарной ячейки

МОДУЛИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ

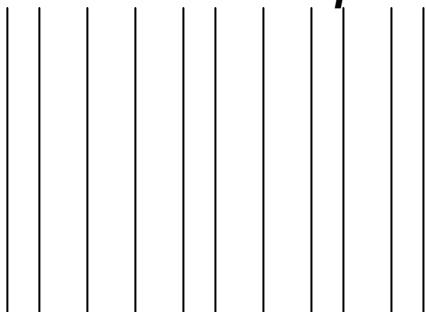
[001]



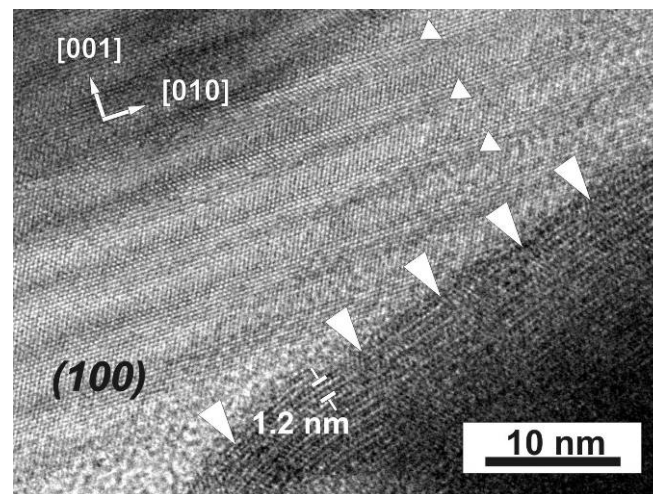
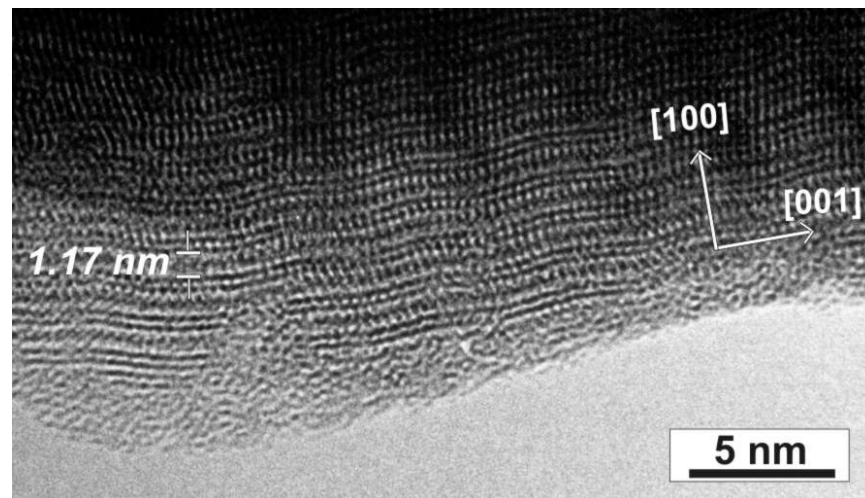
Смещение плоскостей



Периодические вариации межплоскостных расстояний



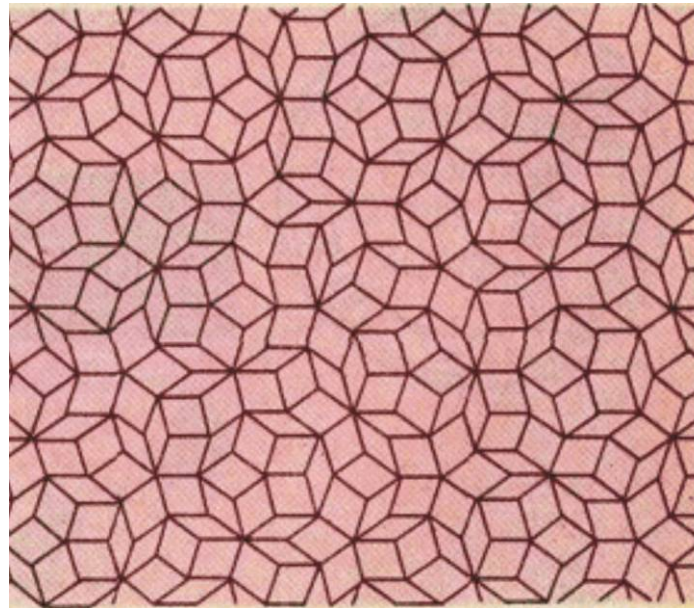
Цилиндрит $\text{FeSn}_4\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{S}_{14}$



КВАЗИКРИСТАЛЛЫ:

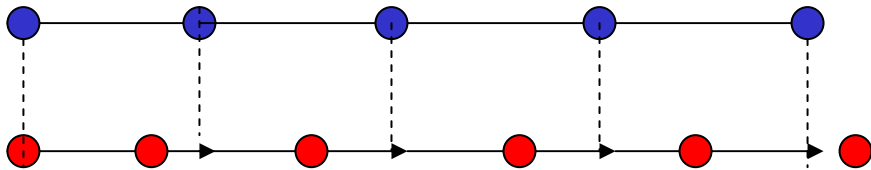
твердые тела, имеющие *дальний порядок* в расположении атомов, который, однако, определяется не кристаллической решеткой, а иными способами упорядочения

**Двумерная
геометрическая
модель
квазикристалла -
мозаика Пенроуза**



Паракристаллы характеризуются наличием **непериодических “накапливающихся”** смещений атомов из положений, определяемых трансляциями элементарной ячейки кристалла

Накопление смещений атомов (микродоформаций кристаллической структуры) приводит к постепенной потере дальнего порядка на некоторых характерных расстояниях, определяющих размеры областей когерентного рассеяния



$$\sigma_n^2 > n\sigma_1^2$$

НАНОКРИСТАЛЛЫ:

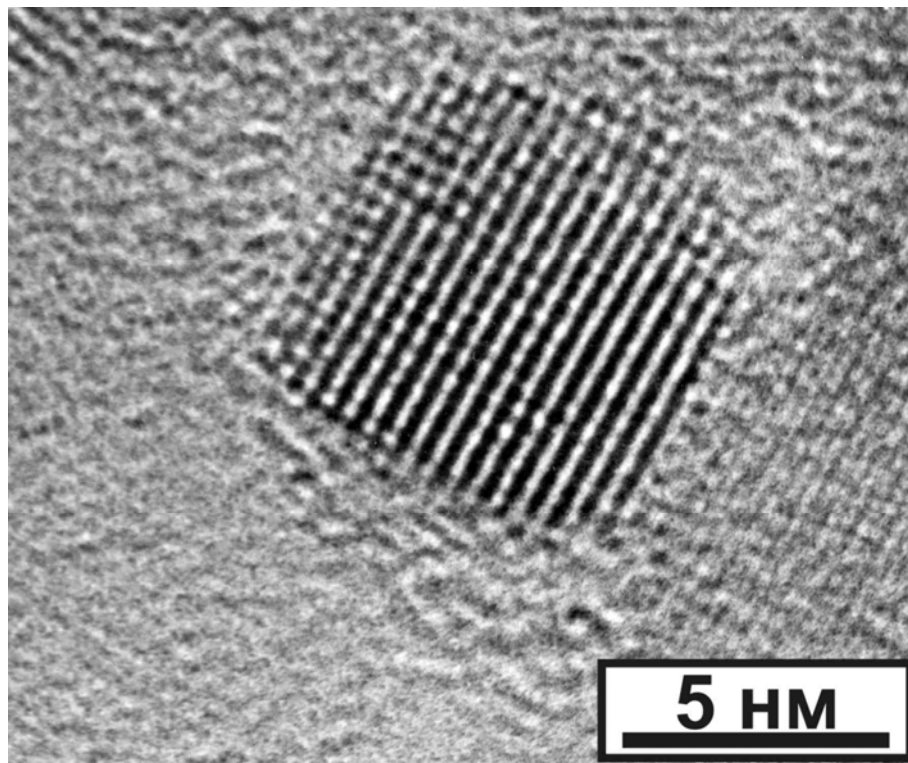
объекты, у которых размер отдельных кристаллитов не превышает 100 нм хотя бы в одном измерении

Дальний (трансляционный) порядок нарушается скачкообразно -

утрачивается на границе кристаллита

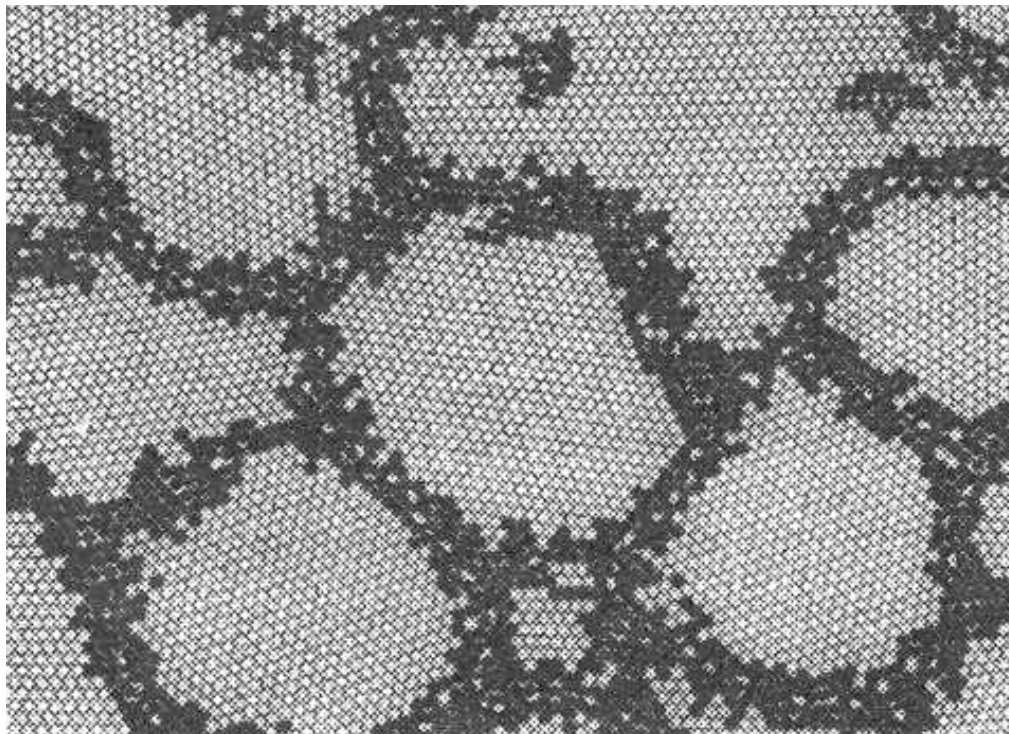
или кристаллического блока

ИЗОЛИРОВАННАЯ НАНОЧАСТИЦА



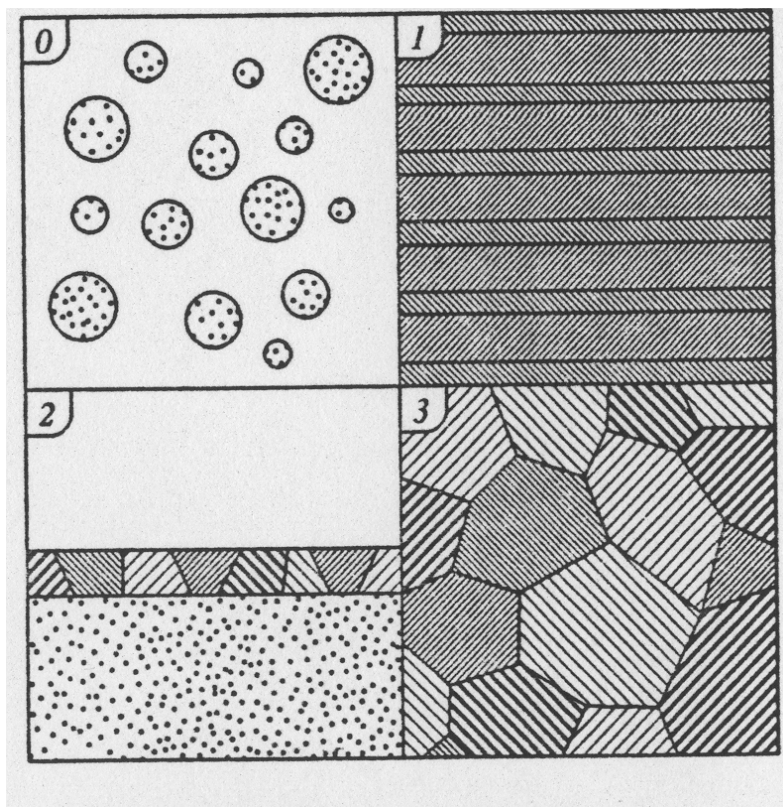
АТОМНАЯ МОДЕЛЬ НАНОКРИСТАЛЛА ПО ГЛЯЙТЕРУ

(Gleiter H., NanoStructured Materials, 1992, v.1, p.1-19)



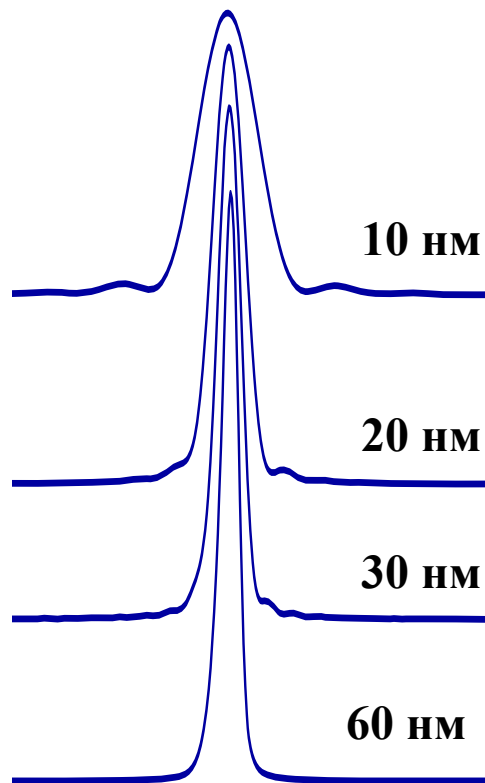
КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ

(Siegel R.W. In Proc. of NATO ASI, 1993. V.233, P.509)



- *Нульмерные системы (изолированные друг от друга частицы).*
- *Одномерные наноструктуры.*
- *Двумерные наноструктуры.*
- *Трёхмерные наноструктуры.*

Уширение дифракционных пиков вследствие уменьшения размера наночастиц

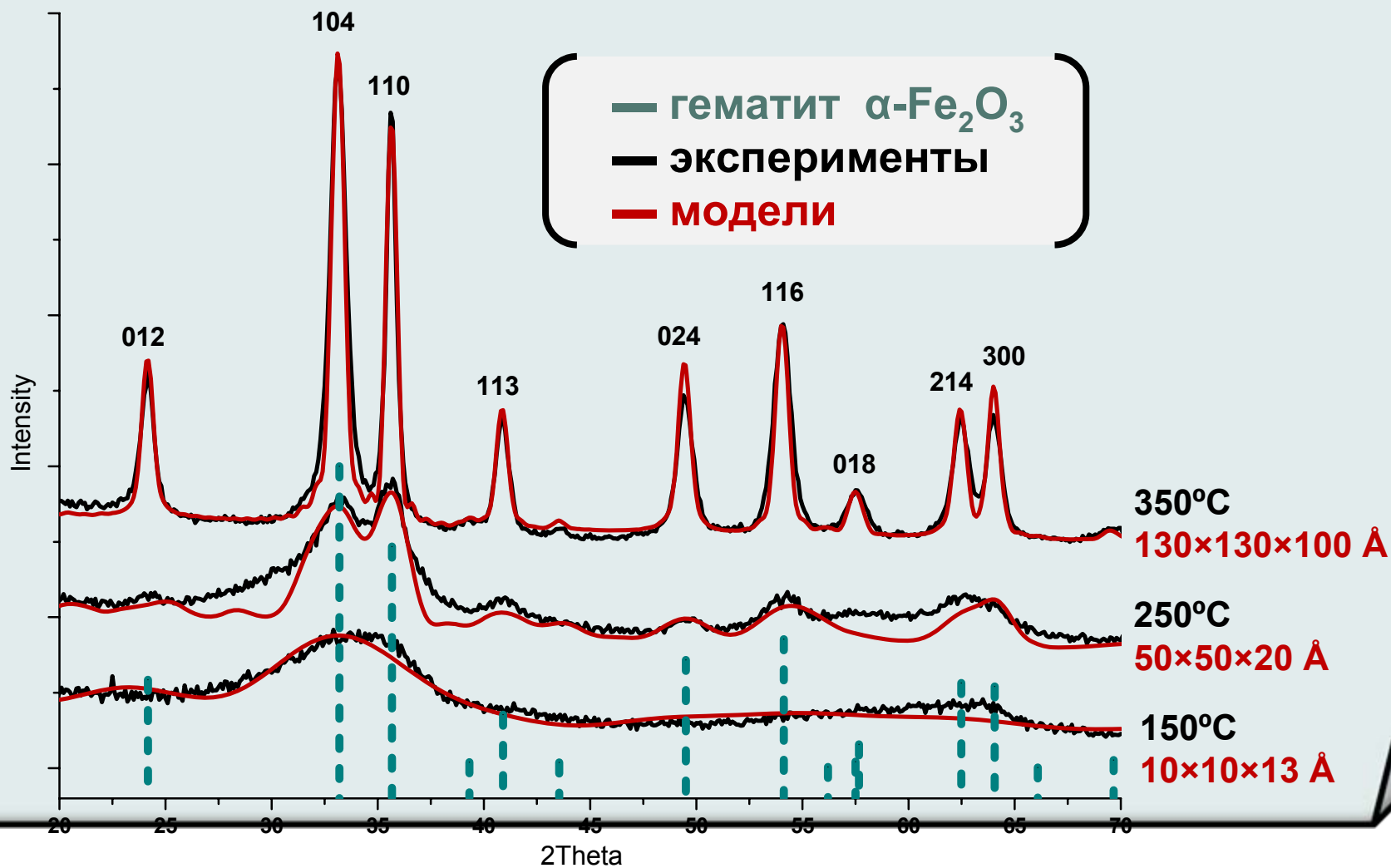


Формула Шеррера

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos \theta}$$

Сателлитные максимумы при $h, k, l \pm \frac{3}{2N}$, $h, k, l \pm \frac{5}{2N}$, $h, k, l \pm \frac{7}{2N}$,

Экспериментальные дифракционные картины и наиболее соответствующие модельные кривые, рассчитанные для кристаллитов со структурой гематита

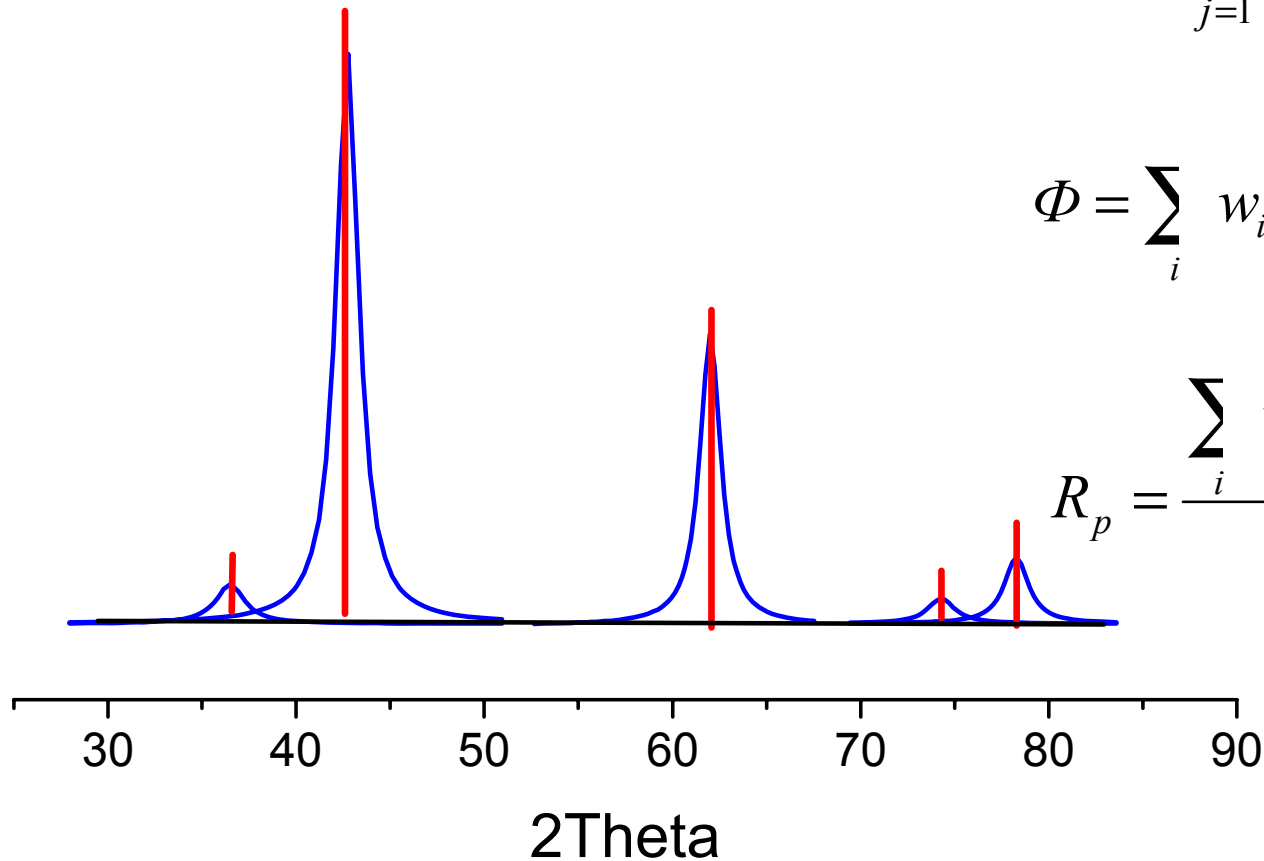


RIETVELD METHOD:
crystal structure refinement

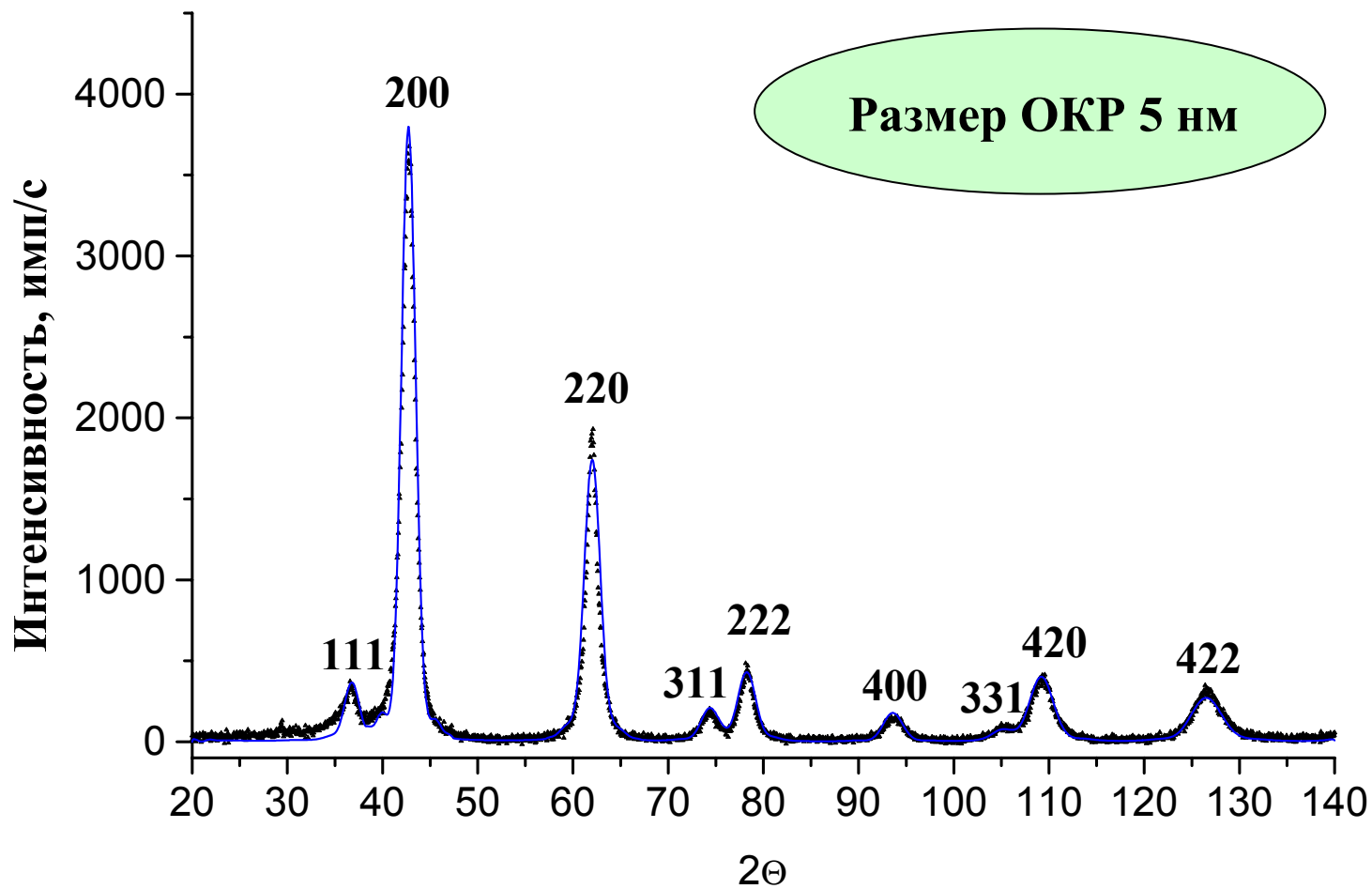
$$y_i^T = \sum_{j=1}^N I_j \Omega_{ij} + y_i^{\text{phon}}$$

$$\Phi = \sum_i w_i (y_i^{\text{exp}} - ky_i^T)^2$$

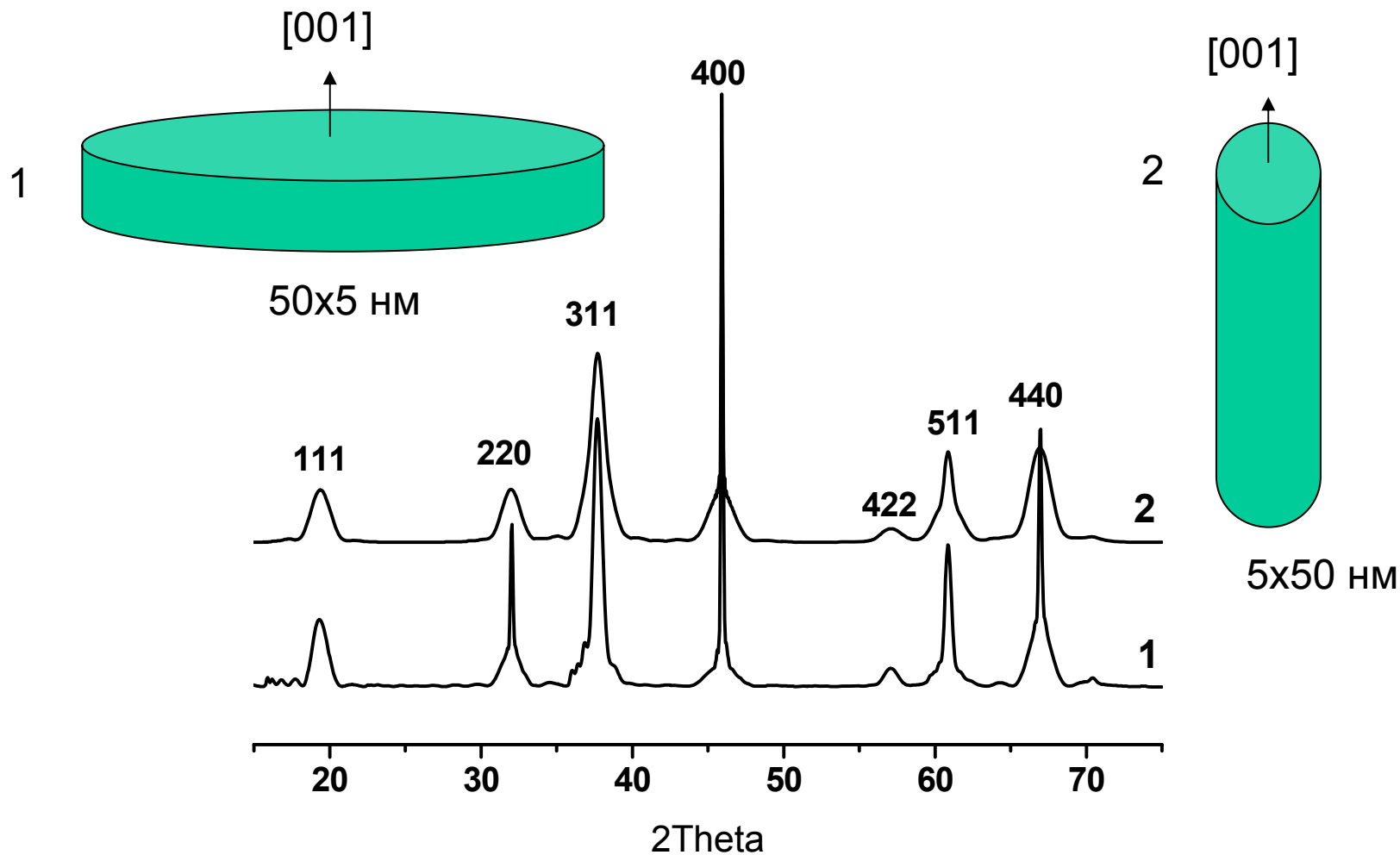
$$R_p = \frac{\sum_i w_i |y_i^{\text{exp}} - ky_i^T|}{\sum_i w_i y_i^{\text{exp}}}$$



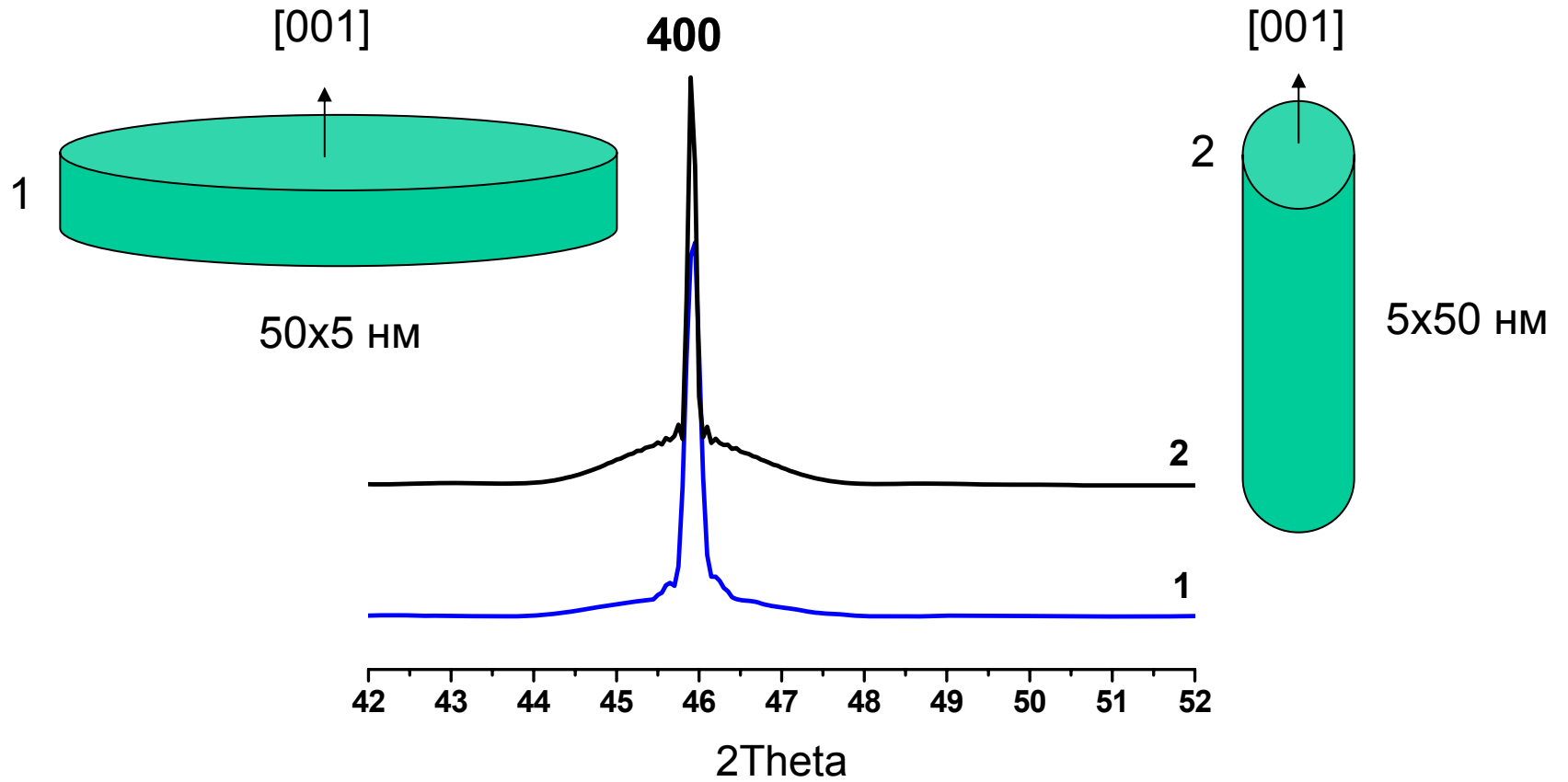
Экспериментальная и расчетная (сплошная линия) рентгенограммы образца MgO. $R_p=7.2\%$.



Наночастицы шпинели (кубическая симметрия) в форме тонкой пластины и тонкой нити

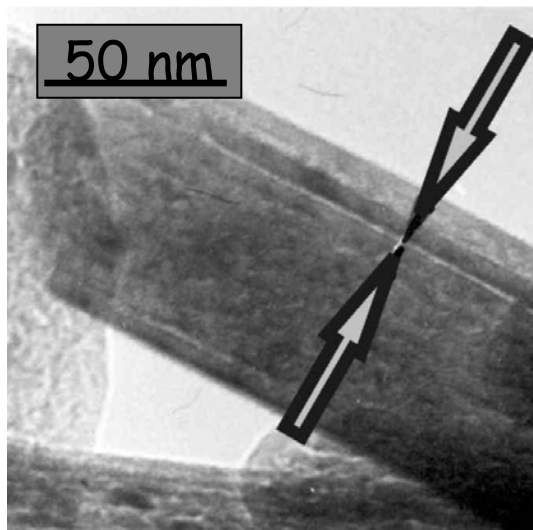


Форма пика 400



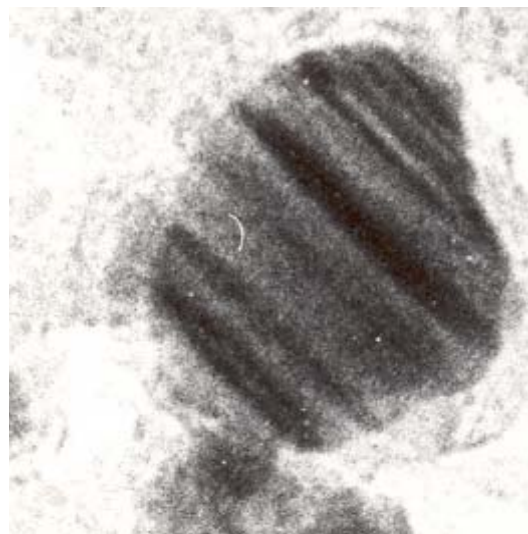
Примеры 1D наноструктур

(когерентный тип границ)



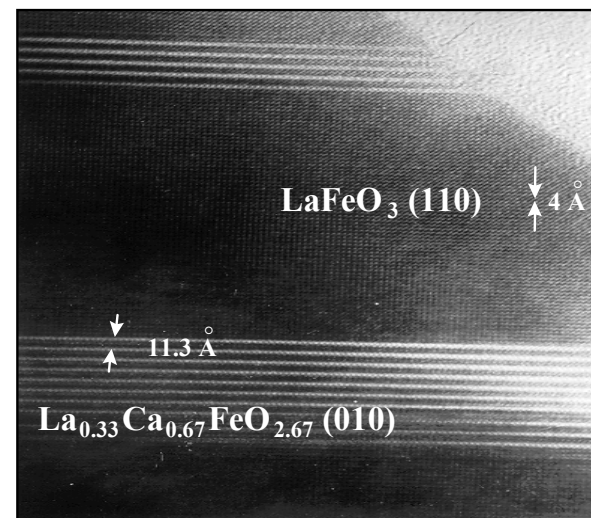
**Планарные дефекты
в Fe_2O_3**

(В.А.Садыков и др., 1991)



**1D наноструктура
в частицах Co**

(А.А.Хасин и др., 1998)

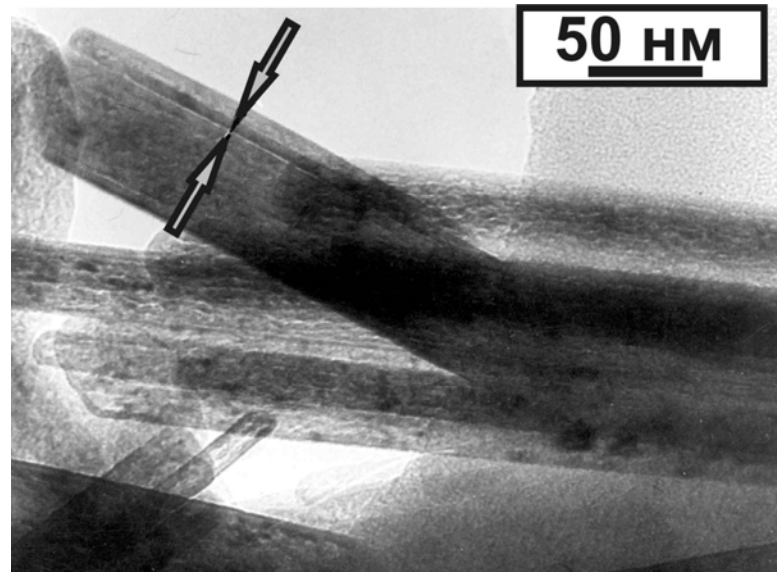
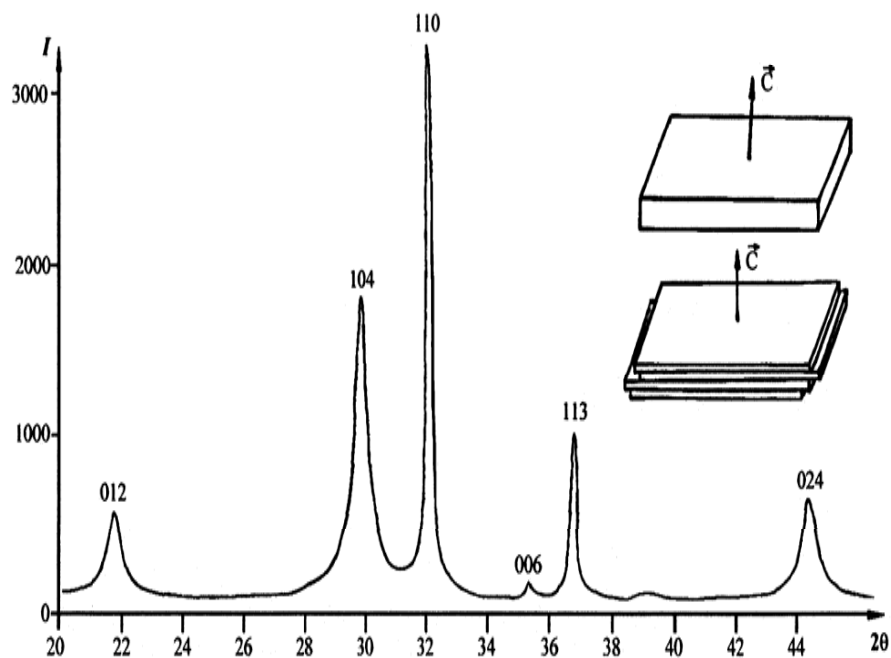


**Нанокompозит
 $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{FeO}_3$**

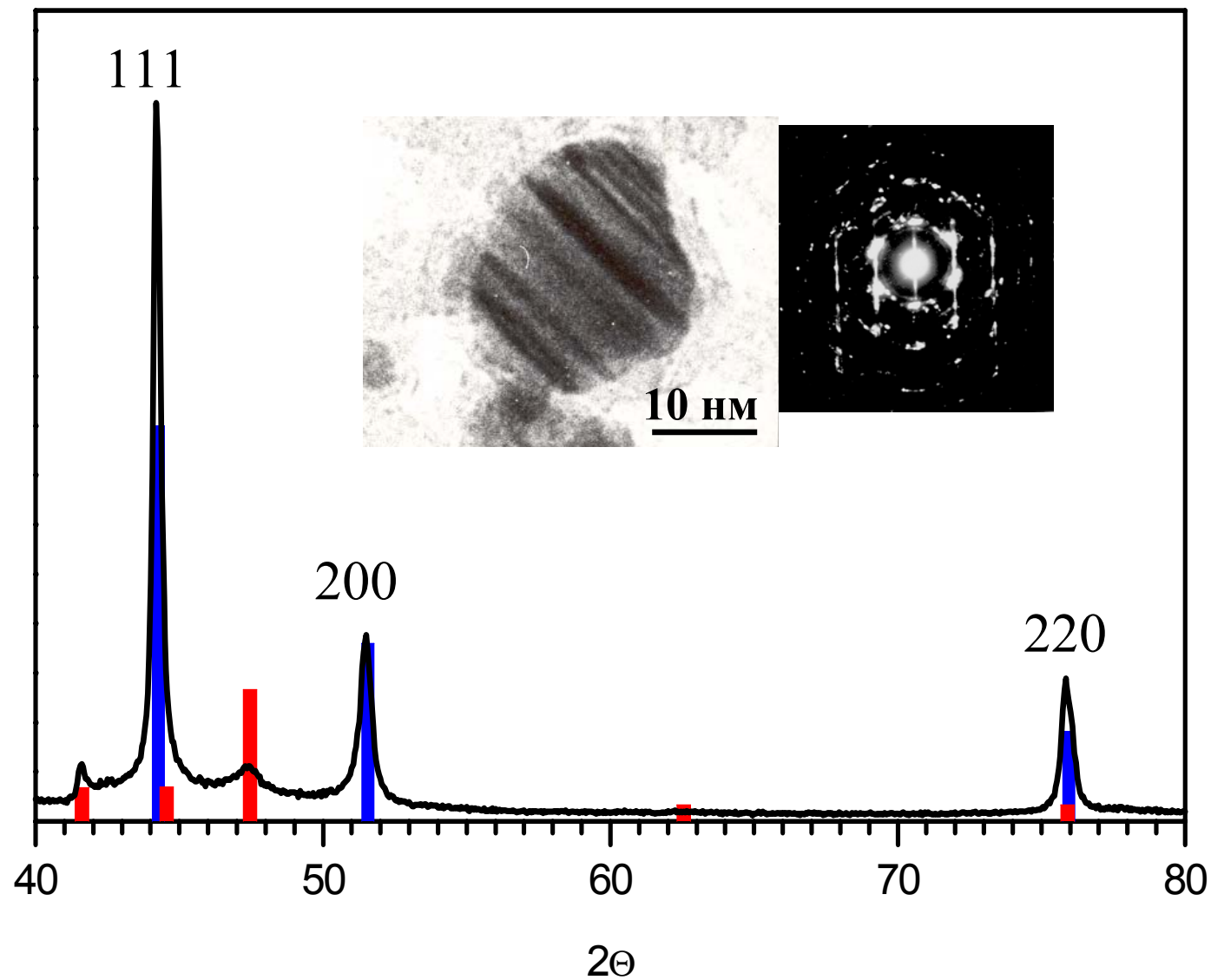
(Л.А.Исупова и др., 2000)

Когерентные границы (планарные дефекты)

в образцах $\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных дегидратацией гетита



Микрофотография, электронная дифракция и рентгенограмма образца, содержащего наноструктурированные частицы кобальта.

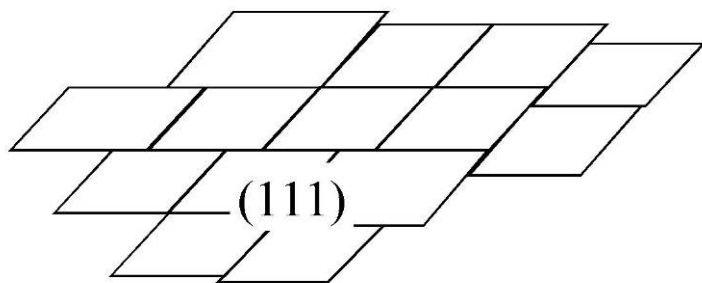
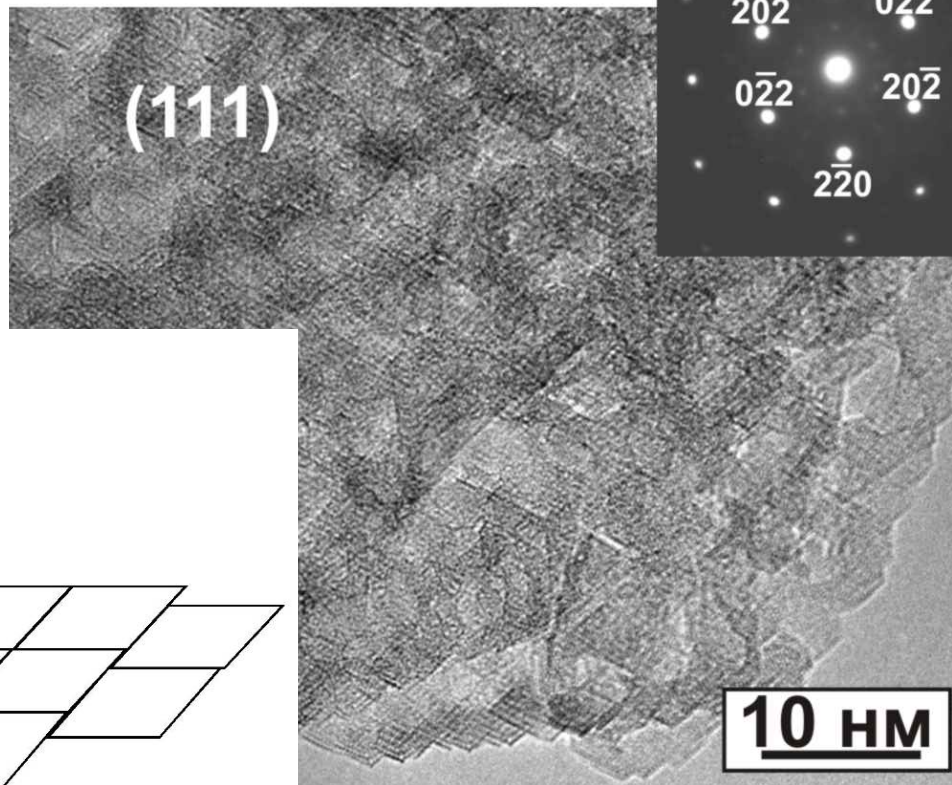
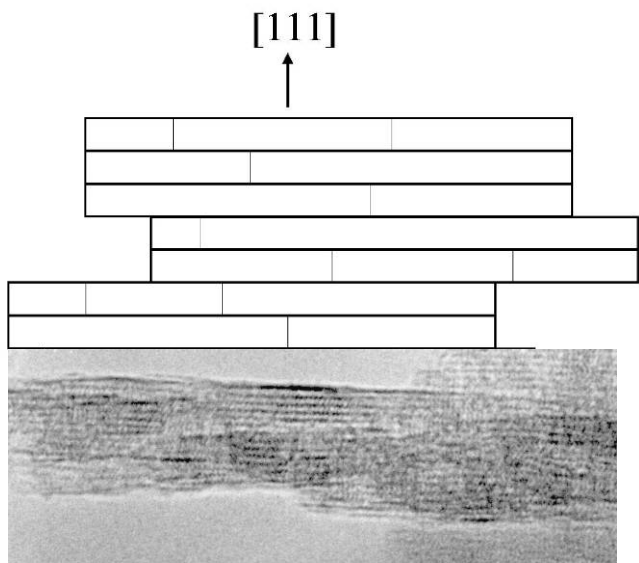


КОГЕРЕНТНЫЕ 3D НАНОСТРУКТУРЫ:

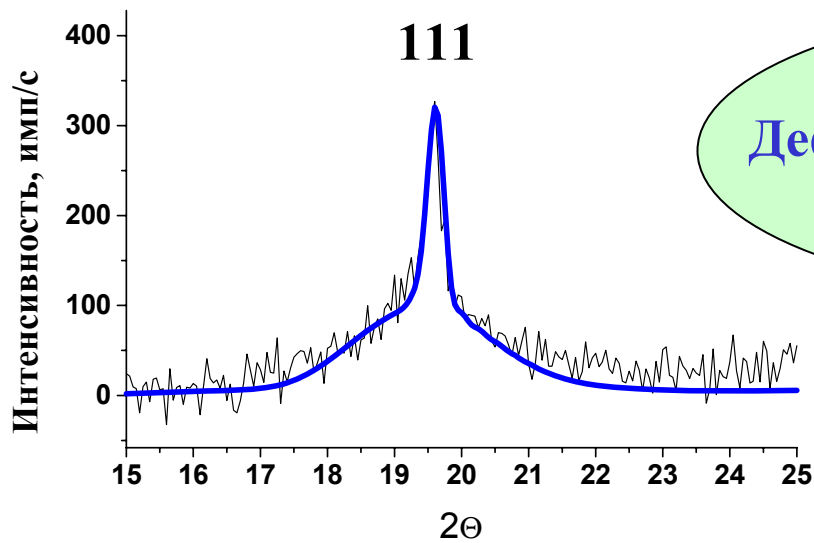
низкотемпературные формы оксида алюминия

Наноструктура Al_2O_3

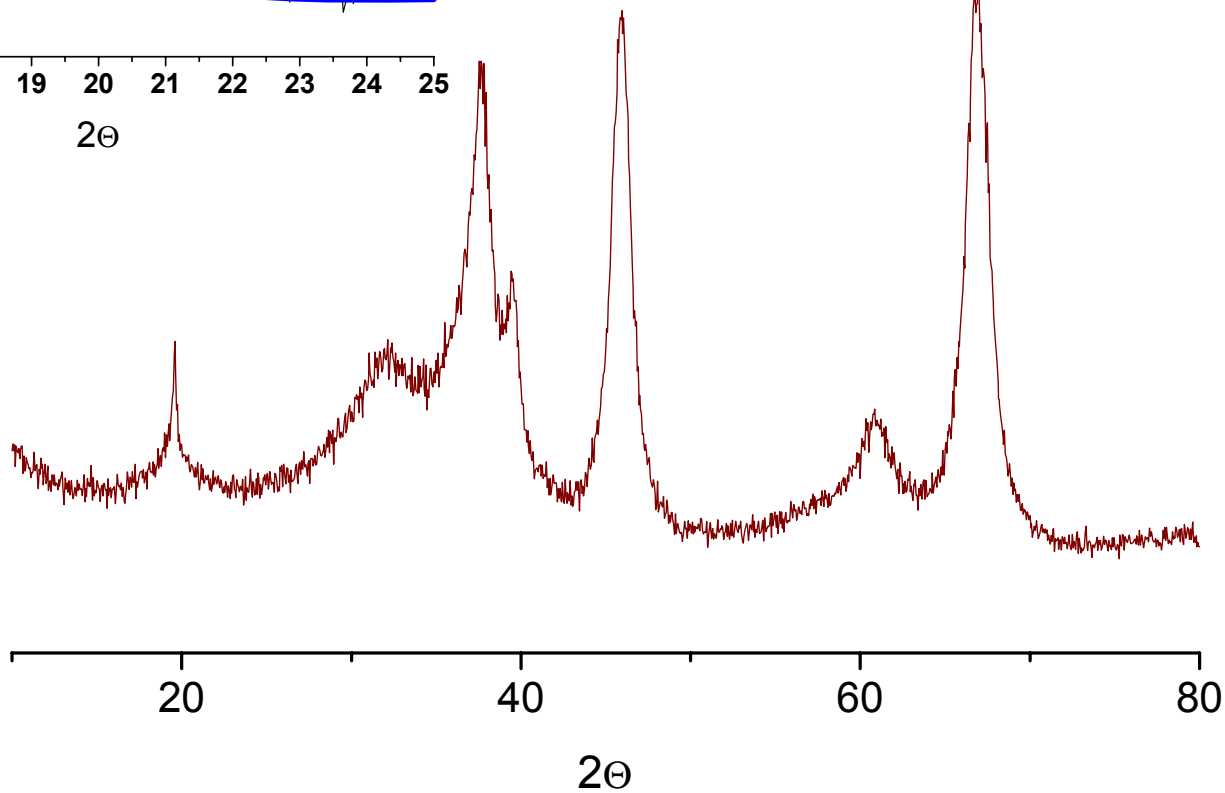
Боковая проекция пластин



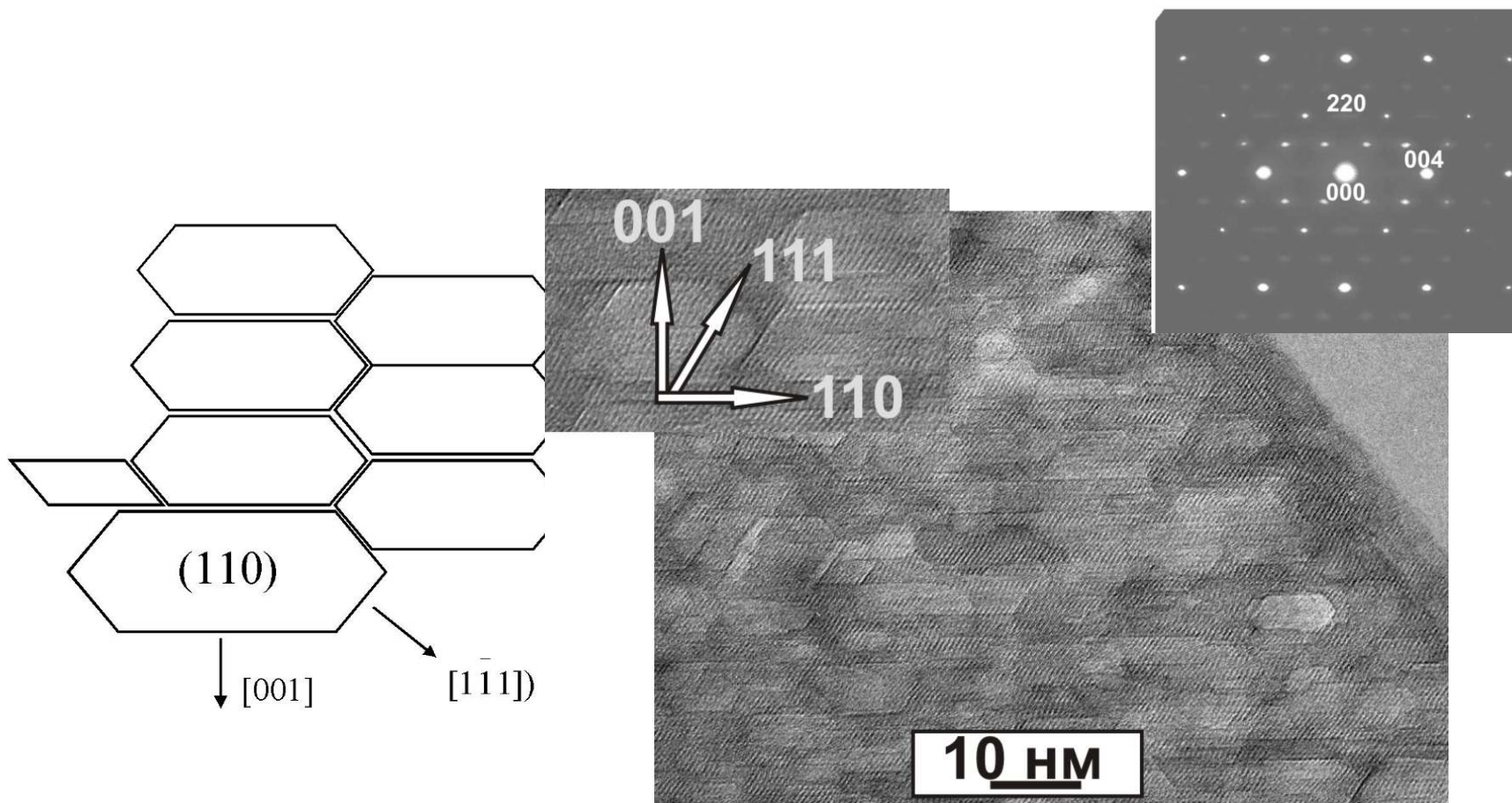
$-Al_2O_3$: форма пика 111



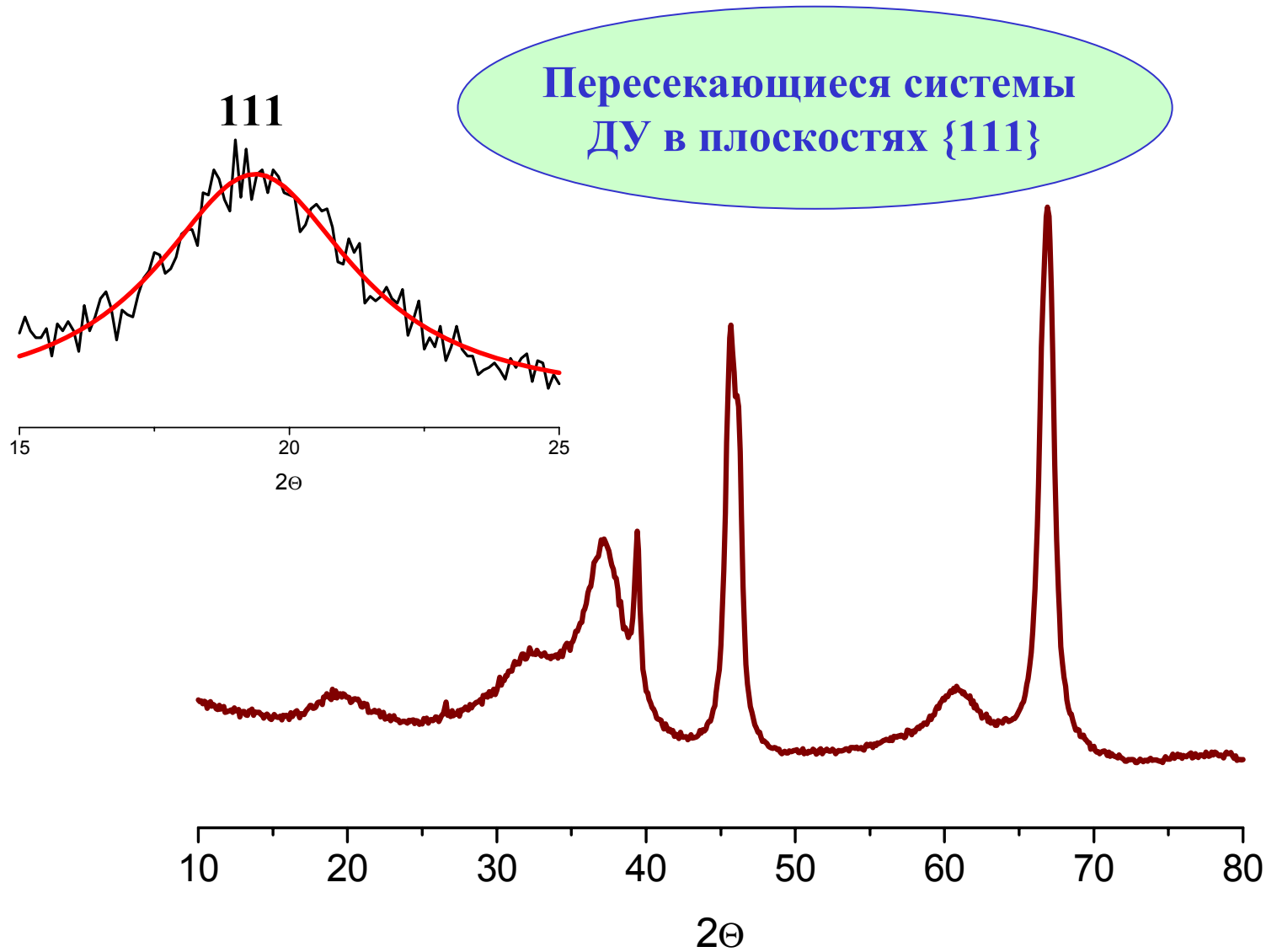
Дефекты упаковки $(111)\frac{a}{4}[\bar{1}10]$



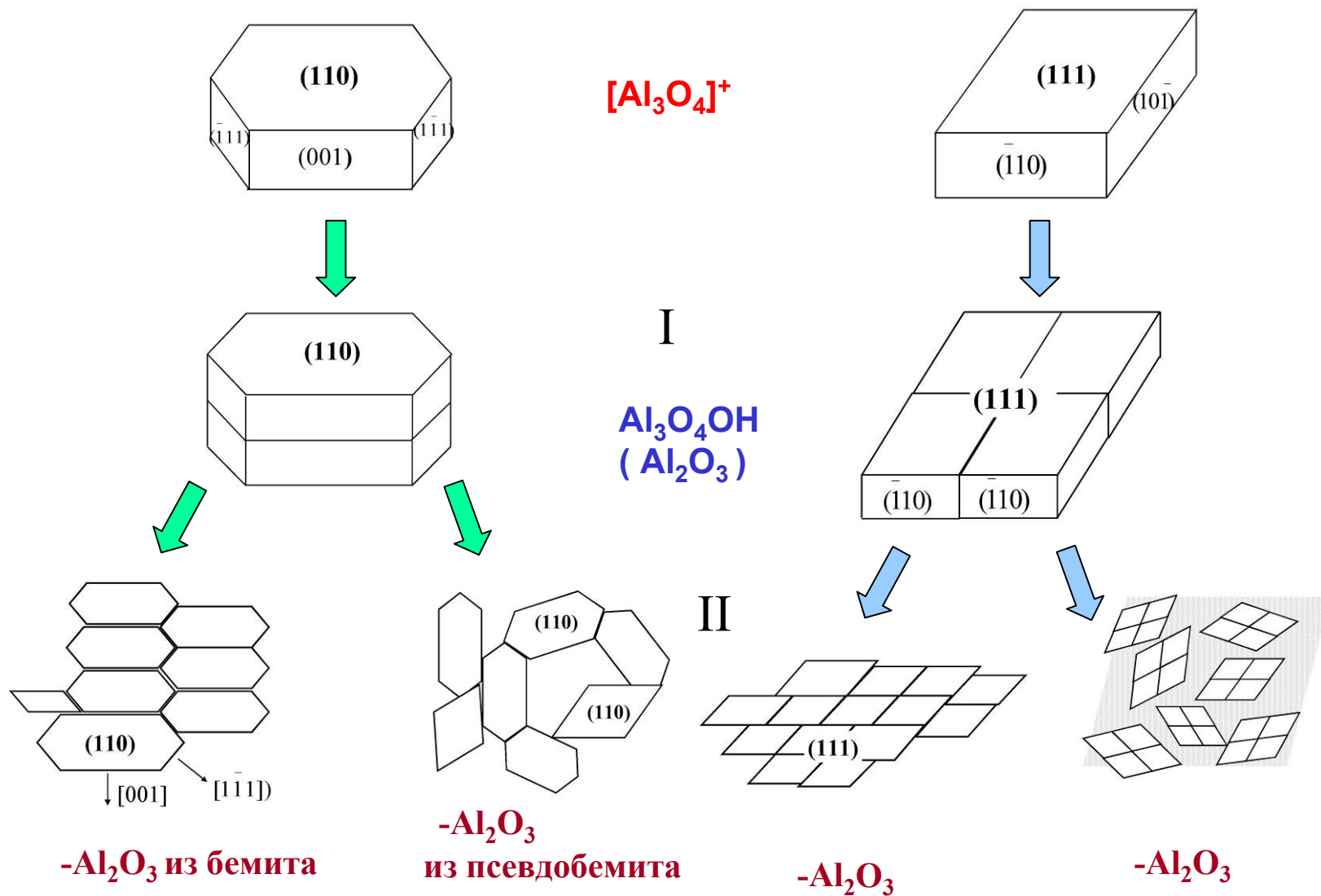
Наноструктура $\text{-Al}_2\text{O}_3$ бемитного ряда



$-Al_2O_3$ бемитного ряда: форма пика 111



Структурная иерархия в низкотемпературных формах оксида алюминия



Спасибо за внимание!