ӘЛ-ФАРАБИ атындағы

ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

Б. Көшенов, Г. Яр-Мухамедова

Р Е Н Т Г Е Н О Г Р А Ф И Я

оқу құралы

Алматы

«Қазақ университеті»

2015

ӘОЖ 620.017(075.8)

Пікір жазғандар:

Кожамкулов Т.А. - ҚР ҰҒА академигі, физика-математика ғылымдарының докторы

Қожахаметов С.М. – ҚР ТҒА академигі, техника ғылымның докторы.

Мұқашев Қ.М. - Абай ат. ҚазҰПУ-нің профессоры, физика-математика ғылымдарының докторы.

Көшенов Б., Яр-Мухамедова Г.

Рентгенография. Алматы. Қазақ университеті 2015 ж, бет

ISBN 978-601-04-1613-0

Оқу құралында рентген сәулесі, оның қасиеттері, рентген сәулесінің көздері, ТМД елдерінде кеңінен қолданылатын рентген аппараттарының құрылысы, жұмыс принциптері кеңінен қарастырылған. Сонымен қатар рентгендік сараптамада қолдану бағыты – кристалдардың және кристалемес заттардың құрылымен анықтау жолдарының тәжірибелік нәтижелері талқыланған.

Оқу құралы жоғары оқу орындарында физика және инженерлік физика мамандықтары бойынша оқитын студенттерге, магистранттарға және доктаранттарға арналған. Бұл оқулық рентген-құрлымдық сараптама жасаумен шұғылданатын мамандар мен ғылыми қызметкерлер үшін де пайдасын тигізуі сөзсіз.

© «Қазақ университеті баспасы»

© Көшенов Б., 2015

© Яр-Мухамедова Г. 2015

Мазмұны

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | Алғысөз...................................................................................... | 5 |
| 1 | Рентген сәулесі...................................................................... | 6 |
|  | 1.1 Тежеулік және сипаттамалық рентген сәулелері | 6 |
|  | 1.2 Рентген сәулесінің затпен әсерлесуі. |  |
|  | 1.3 Рентген сәулесінің дифракциясы |  |
|  | 1.4 Рентген сәулесінің көздері |  |
|  | Бақылау сұрақтары | 18 |
| 2 | Рентген сәулесін қолдану |  |
|  | 2.1 Рентген сәулесін тіркеу |  |
|  | 2.2 Рентген аппараттары |  |
|  | 2.3 Рентген дифрактометрлері |  |
|  | 2.4 Рентген дифрактометрінің гониометріне юстировка жасау |  |
|  | 2.5 Рентген дифрактометрімен жұмыс кезінде техникалық қауыпсыздықты сақтау талаптары |  |
|  | Бақылау сұрақтары |  |
| 3 | Поликристалдардың рентгендік дифрактограммасын алу және есептеу |  |
|  | 3.1 Рентгендік дифрактограмны алу |  |
|  | 3.2 Дифракция бұрышын анықтаудағы қателіктер |  |
|  | 3.3 Кубтық кристалдардың параметрлерін анықтау |  |
|  | 3.4 Ұнтақтық дифрактометрді қолданып Бравэ ячейкасын анықтау |  |
|  | 3.5 Рентгендифрактометрдің негізінде Фурье әдісімен кристалдардың құрылымын анықтау |  |
|  | Бақылау сұрақтары | 67 |
| 4 | Рентгенографиялық фазалық сараптаманың кейбір мәселелері |  |
|  | 4.1 Сапалық рентгенофазалық сараптама теориясының элементтері |  |
|  | 4.2 Сандық рентгенофазалық сараптама теориясының элементтері |  |
|  | 4.3 Рентгенограмманы қолданып заттарды автоматты анықтау (идентификация) схемасы |  |
|  | Бақылау сұрақтары |  |
|  | Әдебиеттер |  |

Алғысөз

Рентген сәулесі, алғаш ашылған дәуірінен бастап ғылым мен техниканың барлық салаларында қолданыла бастады. Қазіргі уақытта рентген сәулесін қолданбайтын бірде-бір ғылым мен өндіріс саласы жоқ десе де болады. Солардың ішінде осы оқулықта рентген сәулесін нанотехнологияда дәстүрлі сандық және сапалық сараптама жасауда ғана қолданып қоймай, заттардың құрлымдық ерекшеліктерін де анықтауға кеңінен қолдану ерекшеліктері қарастырылды.

Аталмыш оқулық 2006 жылы қабылданған Қазақстан Республикасының жалпыға білім беру стандартына сәйкес және Қазақстан Республикасының ғылым және білім министрлігі бекіткен типтік бағдарламаға сәйкес жазылды.

Пәннің негізгі мақсаты – заттардың конденсорланған күйінің құрлымын ренгтген сәулесін қолданып тәжірибе жүзінде анықтау әдістері туралы студенттерге теориялық білім беру және практикалық дағдыға уйрету. Оқулықтың негізгі бөлігі – рентген сәулесінің, электрондар мен нейтрондар шоқтарының дифракциясы.

Заттардың құрлымын зерттеуде қалыптасқан әдістердің басым көпшілігі рентгенография әдісімен анықталады. Сондықтан рентгендік фазалық және рентгендік дифрактометриялық сараптамалар жүргізудің әдістемелері талқыланған. Рентгендік құрлымдық сараптама жүргізу мақсатында ТМД (Тәуелсіз Мемлекеттер Достастығы) елдерінде қолданылатын рентгендік дифрактометрлердің гониометрлерін юстирлеу, үлгілерді дайындау және қолдану әдістерімен қатар, рентгендік сараптама әдістерімен кристалдардың, кристалемес заттардың және ұнтақтардың құрлымдық ерекшеліктерін тәжірибе жүзінде анықтау әдістемелері қарастырылған.

Осы оқулықтың негізгі мазмұны Аль-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университетінің фзика факультетінің студенттерінің алдында 2006 жылдан бастап сынақтан өтуіне пәннің жаңа материалдармен толықтырылып және кемшіліктерін жоюда көмек көрсететін кеңес берген физика факультетінің деканы қатты денелер физикасы және материалтану кафедрасының меңгерушісіне алғысымызды білдіреміз.

Оқулық физика және инженерлік физика мамандықтары бойынша оқитын студенттермен қатар магистранттар мен докторанттар кеңінен қолдана алады. Сонымен қатар бұл оқулық рентгенқұрлымдық сараптама жасаумен шұғылданатын мамандар мен ғылыми қызметкерлер үшін де пайдасын тигізуі сөзсіз. Бұл оқулық қазақ тілінде жазылған тұңғыш еңбек болғандықтан, кемшіліктері болуы сөзсіз. Сондықтан, алдағы уақытта байқалған кемшіліктерді жою үшін, өздерінің пікірлерін білдірген үшін, өздерінің пікірлерін білдірген мамандарға алдын-ала алғысымызды білдіреміз.

1 Рентген сәулесі

1.1 Тежеулік және сипаттамалық рентген сәулелері

Рентген сәулесі деп толқын ұзындығы 80 ÷ 0,0001 нм аралығында жататын электромагниттік толқынды айтады. Ол ұзын толқын жағынан ультракүлгін сәулемен, қысқа толқын жағынан γ-сәулесімен шектеседі. Ол көзге көрінбейді, оны байқау үшін флуоресценттік экран немесе фотоүлбі (фотопленка) қолданылады.

Тежеулік рентген сәулесі

Рентген сәулесін алу үшін Рентген түтігі қолданылады. Рентген түтігі – ішінен ауасы жоғары вакуумға дейін (10-7 – 10-8 мм сынап бағанасында) сорылып алынған және ішіне екі электрод А анод пен К катод орналастырылған (1-сурет). Катод металлдан жасалған, оны ток көзіне қосқанда қызады да бетінен электрондар бөлініп шығады. Осы құбылысты термоэлектрондық эмиссия дейді.

|  |  |
| --- | --- |
| *1 - сурет* | Электрондардың нысанасы ретінде А анод орналастырылған. Оны кейде антикатод деп те атайды. Анодтың атомдық номері үлкен, балқу температурасы жоғары, жылу өткізгіштігі жақсы және химиялық белсенділігі төмен материалдан жасайды. Олардың қатарына W, Cu, Pt және т.б. металдар жатады. Сонымен қатар анодтың катодқа қараған беті айна бетіндей тегіс болып, оны катодпен салыстырғанда 450 бұрыш жасай орналастырады. Анод пен катодтың арасына U жоғары кернеу бергенде күшті электр өрісі пайда болады. Осы өрістің әсерінен катодтан бөлініп |
|  |

шыққан электрондар анодқа қарай үдей қозғалады да, онымен соқтығысады.Соқтығысу нәтижесінде анод қызады. Егер ол температура балқу температурасына жетсе анодтың балқып кетуі де мүмкін. Сондықтан анодты үздіксіз суытып тұратын арнайы суытқыш жүйесі қолданылады.

Егер анод пен катодтың арасындағы кернеу U болса онда электронның энергиясы

Eе=eU

болады. Мұндағы е –электронның заряды.

Анодқа қарай үдей қозғалған электрондар онымен соқтығысады, яғни қозғалыс жылдамдығы тежеледі де, электромагнит толқынның көзіне айналады. Электромагнит толқынның жиілігі электрондардың бастапқы кинетикалық энергиясына және тежелу интенсивтілігіне тәуелді болады. Олардың бастапқы кинетикалық энергиясы бірдей болғанымен анодпен әсерлескенде тежелу мөлшері әртүрлі болады. Сондықтан фотондардың энергиясы, олай болса, жиіліктері де әртүрлі болады. Осындай сәулені тежеулік рентген сәулесі дейді. Тежеулік рентген сәулесінің спектрі тұтас болады (2-сурет).

|  |  |
| --- | --- |
|  | Катодтан бөлініп шыққан электронның энергиясы  Eе = eU. (1)  Фотонға берілген электромагниттік толқын энергиясы  , (2)  мұндағы ħ –Планк тұрақтысы, с- жарық жылдамдығы, λ - толқын ұзындығы.  EМ = Eе (3)  олай болса, |
| *2-сурет* |



Осы теңдеуден мынандай қортынды жасаймыз: теж- еулік рентген сәулесінің энергиясы анод пен катодтың арасындағы U кернеуге тура пропорционал да, толқын ұзындығына кері пропорционал болады (2-сурет). Сонымен рентген сәулесінің толқын ұзындығы неғұрлым үлкен болса тасымалдайтын энергиясы солғұрлым аз болады және керсінше, толқын ұзындығы неғұрлым кіші бола тасымалдайтын энергиясы солғұрлым үлкен болады.

Рентген сәулесінің қуаты (Р) электрон зарядының (е) және олардың үдеуінің (ω) квадраттарына тура пропорционал:

Р~е2ω2

Электрон үдеуінің тежелу уақытын τ есептеп, сәуле шығару қуатын анықтауға болады. Тежелу уақытында Е электронның энергиясы мынаған тең:

Ее=Pτ ~ е2ω2τ.

Мұндағы υ0 –электронның бастапқы жылдамдығы.

Сипаттамалық рентген сәулесі

Тежеулік рентген сәулесі анодпен соқтығысатын электрондардың энергиясына ғана тәуелді болады. Сонымен қатар анодтың материалына да тәуелді рентген сәулесі болады. Егер анодпен соқтығысқан электрондардың энергиясы атомның ішкі электрондық қабатынан электронды ұрып шығаруға жеткілікті болса, онда ондай рентген сәулесі сипаттамалық рентген сәулесі болады. Сипаттамалық рентген сәулесінің спектрі сызықты болады. Сол сызықтардың жиілігі анодтың материалына тәуелді болады.

Сипаттамалық рентген сәулесі өте қарапайым. Олар K, L, M және О әріптерімен белгіленген (3-сурет) бірнеше сериялардан тұрады. Әр серияның өзіне тән жиіліктеріне сәйкес келетін α, β, γ т.с.с. сызықтары болады.

|  |
| --- |
|  |
| *3-сурет* |

Атомның ішкі электрондық қабатындағы бір электронның қашықтауы сол атомды қоздырады да, сипаттамалық рентген сәулесін тудырады. Егер К-қабатындағы екі электронның бірі босап шықса, онда оның орнына кез келген сыртқы қабаттан (K, L, M және т.б.) босаған электрон өтеді. Соның нәтижесінде К-сериясы пайда болады. К –сериясы басқа сериялармен қатар жүреді. Себебі жоғарғы электрондық қабаттан босаған электронның орнына басқа деңгейлердегі (K, L, M және т.б.) электрондар ауысады. Ол электронның орнына басқа электрон келеді.

Ағылшын ғалымы Мозли 1913 жылы рентген спектрінің сызықтарының оларды шығаратын элементтің атомдық номерімен байланысын теория жүзінде дәлелдеген. Осы заң бойынша Кα сызығы мына формуламен өрнектеледі:



Мұндағы R- Ридберг тұрақтысы (R = 109737,31568539 см−1), Z –элементтің атомдық номері.

Кβ - сызығы үшін



Lα - сызығы үшін



және т.с.с. Осы формуланы мына түрде жазуға болады:



Мозли заңын әдетте былай көрсетеді:



Мұндағы с және σ -тұрақты шамалар, К –сериясы үшіни σ=1, L-сериясы үшін σ=7,5 және с.с.

Сонымен Мозли заңын былай қортындылауға болады; жиіліктің квадрат түбірі анод жасалған химиялық элементтің Z атомдық номеріне тәуелді функция.

1.2. Рентген сәулесінің затпен әсерлесуі

Рентген сәулесі затпен әсерлескенде сол затта жұтылады, яғни интенсивтілігі кемиді, фотоэффект құбылысы болады, когерентті шашырайды және комптон эффектісі пайда болады.

Рентген сәулесі бір затпен әсерлескенде онда жұтылады. Жұтылған энергияның шамасы жұтылу қабатына, әсерлескен заттың табиғатына және толқын ұзындығына байланысты. Бір заттан өткенде рентген сәулесінің энергиясының азаюы екі процеске байланысты:

1. нақты жұтылады, яғни фотондардың энергиясының бір бөлігі әсерлескен ортаның ішкі энергиясына айналады.
2. рентген сәулесі шашырайды, яғни таралу бағытын өзгертеді.

Рентген сәулесінің жұтылуы

Рентген сәулесі кез-келген ортамен әсерлескенде жұтылады.Жұтылған энергия ортаның ішкі энергиясына айналады.Рентген сәулесінің жұтылу процесін түсіндіру үшін интенсивтілік (І) деген ұғымды енгізейік.Рентген сәулесінің интенсивтілігі деп сәуленің таралу бағытына көлденең орналасқан беттің ауданынан 1 секунд ішінде өтетін энергия мөлшерін айтады.

Қалыңдығы *l* пластиканың бетіне монохромат паралель сәулелер ағыны перпендикуляр түссін (4-сурет).Осы пластинаны өзара тең элементар dx қалыңдықтарға бөлейік.Әрбір dx қалыңдықта рентген сәулесінің интенсивтілігі бастапқы шамасымен салыст ырғанда dІх мөлшеріне кемиді, яғни

dІх = μ І0 dх (4)

|  |
| --- |
|  |
|  |
| *4-сурет* |

Мұндағы μ - жұтылу коэффициенті, ол заттың рентген сәулесін (қалыңдығына тәуелсіз) жұту шамасын сипаттайды; (-) таңбасы сәуле dх қабаттан өткенде интенсивтілігі азаятынын көрсетеді. Бұдан мынадай қортынды туындайды: Өзара тең қабатқа келіп түскен рентген сәулесінің өзара тең интенсивтілігі жұтылады және жұтылу шамасы түскен сәуленің абсолют шамасына тәуелді емес. Осы заңды алғаш ашқан ғалым Бугер болғандықтан, оны Бугер заңы дейді.

Мұндағы Іх – теңдеудің сол жағына шығарып осы теңдеуді интегралдайық. Пластинаның қалыңдығы 0-ден  дейін, ал жарықтың интенсивтілігі І0-ден І-ғадейін өзгерісін /4-сурет/

 бұдан  немесе 

Мұндағы І0 – пластинаға келіп түскен жарықтың интенсивтілігі, І–пластинадан өткен жарықтың интенсивтілігі. Жоғарыдағы екі теңдеудің мағыналары бірдей. Сондықтан оларды рентген сәулесінің жұтылуын анықтайтын Бугер заңы дейді. Мұндағы μ -ды жұтылу коэффициенті дейді, оның екі мәні бар: сызықты жұтылу коэффициенті және массалық жұтылу коэффициенті.

Рентген сәулесінің сызықты жұтылу коэффициенті әсерлесу затының атомдық номеріне, рентген сәулесінің толқын ұзындығына тәуелді, яғни

μ = k⋅λ3⋅z4

k-пропорционалдық коэффициент. Өлшем бірлігі

[μ] = [1 см -1]

Осы формуланың физикалық мәні мынада: рентген сәулесінің сызықты жұтылу коэффициенті сәуленің 1 см жол өткендегі интенсивтілігінің азаюын көрсетеді.

Рентген сәулесінің массалық жұтылу коэффициенті



Мұндағы ρ -сәуленің әсерлескен затының тығыздығы. Өлшем бірлігі

[μ] = [1 см2⋅2 -1]

Массалық жұтылу коэффициенті рентген сәулесінің жұтылуының заттың массасына тәуелді екенін көрсетеді. Мысалы судың, су буының және мұздың массалық жұту коэффициенті бірдей. Сондықтан анықтама кестесінде массалық жұту коэффициентін рентген сәулесінің жұтылуының толқын ұзындығына тәуелді мәнін көрсетеді. Егер сызықты жұту коэффициентін анықтау керек болса, онда  -ды сол заттың тығыздығына көбейтеді, яғни

μ =μм⋅ρ.

Фотоэффект.

Металл бетіне келіп түскен рентген сәулесі өздерінің энергиясы жеткілікті болса, олар электрондармен әсерлеседі. Сонда бөлініп шыққан кванттың кинетикалық энергиясы артып, металдың бетінен шығып қоршаған ортаға тарайды. Осы құбылысты фотоэффект дейді.

Фотоэффектінің мынандай үш заңы дәлелденген:

1. Фототоктың интенсивтілігі (І) анодқа келіп түскен электрондар ағынының интенсивтілігіне (І) тура пропорционал болады, яғни

Іф.т. ~ kІ,

мұндағы k –тұрақты шама, оны сол заттың жарық сезгіштік қасиеті дейді.

Осыны фотоэффектің 1-заңы, немесе Столетов заңы дейді.

1. Кванттық процестердегі энергияның сақталу заңына сүйене отырып Эйнштейн фотоэффектінің екінші заңын дәлелдеді. Ол заң фотоэффект үшін Эйнштейн заңы деп аталып былай жазылады:



Мұндағы ħ – Планк тұрақтысы, ν - келіп түскен рентген сәулесінің жиілігі, А – электронды металдан бөліп шығаруға жұмсалатын жұмыс мөлшері, m – электронның массасы, υ - электрон қозғалысының бастапқы жылдамдығы.

Осы заңды былай түсінуге қажет:

Келіп түскен рентген сәулесінің энергиясы (ν) электронды металдан шығару жұмысына (А) және оған бастапқы кинетикалық энергия  беруге шығындалады. Олай болса электрондар қозғалысының бастапқы жылдамдығы тек қана келіп түскен фотонның жиілігне ғана тәуелді. Жиілік артқан сайын электронның жылдамдығы артады және керсінше, жиілік кемісе жылдамдық соған сәйкес кемиді.

1. Жиіліктің мәні белгілі бір шамаға жеткенде (ν ≤ ν0) фотоэффект құбылысы болмайды, яғни



Олай болса ħν ≤ А.

Мұнда фотонның энергиясы тек қана электронды шығару жұмысын атқаруға ғана жеткілікті, сондықтан электрон қозғалысының жылдамдығы нольге тең болады

υ = 0.

Осыған сәйкес келетін жарықтың жиілігін фотоэффект құбылысының қызыл шекарасы, немесе фотоэффектінің үшінші заңы дейді.

Когерентті шашырау.

Егер ұзынтолқынды рентген сәулесі затпен әсерлессе онда ол сол заттан шашырайды. Бірақ түскен сәуленің толқын ұзындығы шашыраған сәуленің толқын ұзындығына тең болады. Оның себебі мынада: рентген сәулесінің энергиясы (ħν) заттың ионизациялану энергиясынан (А) кіші болса, сол заттың атомдары еріксіз тербеліске келіп, қосалқы толқын көзіне айналады. Бөлініп шыққан кванттың жиілігі сол затқа әсер еткен кванттың жиілігіндей болады. Рентген сәулесінің осылай шашырауын когерентті шашырау дейді. Рентген сәулесі мен атомның энергиясы өзгермейтін болғандықтан когерентті шашырау биологиялық әсер етпейді. Дегенмен, рентген сәулесінен қорғану жүйесін жасағанда алғашқы сәуленің бағытын ескеру керек.

Комптон эффектісі.

Бастапқы энергиясы ħν кванттар ағыны с – жылдамдығымен таралатын алғашқы рентген сәулесімен бір бағытта таралсын (5-сурет)

|  |  |
| --- | --- |
|  | Рентген сәулесінің кванты бос электронмен соқтығысады. Сол электрон кванттың бастапқы бағытынан α - бұрышқа бұрыла тарайды. Осындай электронды «қайтымды электрон» (электрон отдачи) дейді. Соқтығысу нәтижесінде жаңа квант пайда болады. Ол квант алғашқы кванттың таралу бағытынан β-бұрышына бұрылады. Бұл кванттың толқын ұзындығы, алғашқы квантпен салыстырғанда, үлкен болады, яғни  . |
| *5-сурет* |

Рентген сәулесінің осылай шашырауын когеренттік емес шашырау дейді де оны алғаш ашқан ғалымның құрметіне Комптон эффектісі дейді.

Комптон эффектісі, көпшілік жағдайда, қысқа толқынды сәуленің жеңіл атомды заттардан өткенде байқалады. Элементтің атомдық номері артқан сайын электронның өз ядросымен байлам энергиясы артады да, когеренттік емес шашырау мүмкіншілігі кемиді.

1.3 Рентген сәулесінің дифракциясы

Рентген сәулесінің дифракциясы мен интерференция құбылысы бір-бірімен тығыз байланысты. Шашыраған когерентті рентген сәулелері, басқа да электромагниттік толқындар сияқты, бір-бірімен өзара қабаттасып, кеңістіктің бір нүктесінде интенсивтілігінің артуын және тағы бір нүктесінде кемуін рентген сәулесінің интерференциясы дейді.

Интерференция құбылысын байқау үшін қолданылатын дифракциялық тордың ролін кристалдық тор атқарады. Себебі кристалдардың жазықтықаралық ара қашықтықтары рентген сәулесінің толқын ұзындығына сәйкес келеді.

Периоды в кристалдық қатар құрайтын атомға екі сәуле бағыттайық: М1 А1 N1 және M2 A2 N2 (6-сурет)

Егер осы бағытта дифракция құбылысы болса, онда сынық сызығы М1 А1 N1 сынық сызығы M2 A2 N2 –ден толқын ұзындығының толық санына ұзын болуы керек, бұл айырмашылықты былай жазамыз:

А1 С1 - A2 В2 = nλ

Мұндағы А1 С1 =в cosϕn және A2 В2 = в cosϕ0 болғандықтан

nλ=в(cosϕn - cosϕ0 )

мұндағы n=0,1,2,3 ...

|  |
| --- |
|  |
| *6-сурет. Атомдық қатардағы дифракция (Лауэ теңдеуін шығару үшін)* |

Үшөлшемді тордағы дифракция үшін осыған ұқсас теңдік барлық координаталық осьтерде орындалуы керек:

a (cos α n – cos α0)= nλ,  
 в (cos βn – cos β0)= nλ,  
 c (cos γn – cos γ0)= nλ,

Мұндағы а, в, с – х, у, z осьтерінің бойындағы тордың периодтары; α0, β0, γ0 – х, у, z осьтерінің арасындағы бұрыштары; αn, βn, γn - дифракциялық сәулелердің бағыттарының арасындағы бұрыштар. Осы теңдеулер рентген сәулелерінің дифракциясы үшін Лауэ теңдеуі деп аталады.

|  |
| --- |
|  |
| *7-сурет. Вульф-Брегг теңдеуін қорытып шығару үшін* |

Рентген сәулесі шағылатын үшөлшемді кристалдық параллель жазықтықтардан тұрады деп санайық. Сонда (жазықтықтардан шағылу, яғни тордағы дифракция m=n=0) Лауэнің екі шарты мынадай болады:

a (cos α n – cos α0)= nλ, в (cos βn – cos β0)= nλ,

7-суреттен M1 A1 N1 сәулесі N2 A2 N2 сәулесіне қарағанда В2А2+А2С2 артық жол түретіні көрінеді. Бірақ В2А2+А2С2= d sinθ, яғни дифракциялық эффект болу үшін мына теңдеу орындалу керек.

|  |
| --- |
| 2d sinθ = nλ |

Мұндағы n=1, 2, 3, …. Осы теңдеу Вульф-Брегг теңдеуі деп аталады.

Дифракциялық картина алу үшін (8-сурет) рентген түтігінен (Т) шыққан, фильтрмен (Ф) бөлініп алынған монохроматты сәуле диафрагмадан (Д) өтіп, кристалдың (К2) бір қабырғасына келіп түссін. Кристалл айналмалы столға бекітілсін. Кристалдан шағылған сәуле фотоүлбіге (фотоплатина) Y келіп түссін. Кристалдан әртүрлі бұрышпен (Ө) шағылған сәуленің интенсивтілігіне сәйкес фотоүлбіде қарайған жолақтар пайда болады. Сол жолақтар арқылы дифракциялық максимумдардың бағыттарын анықтайды. Осы бағыттар арқылы кристалдардағы атомдардың орналасуын және (рентген сәулесінің толқын ұзындығы (λ) белгілі болса) атомдардың арақашықтығын (d) анықтауға болады.

|  |
| --- |
|  |
| *8-сурет.* |

Рентген сәулелерінің дифракциялық картинасына талдау жасау арқылы кристалдардың құрылымын анықтауды рентгенқұрлымдық (рентгено-структурный) сараптама дейді. Олай болса, рентгенқұрлымдық сараптама арқылы кристалдардың ғана емес, сол сияқты поликристалды денелерді және органикалық заттарды да зерттеуге болады.

1.4 Рентген сәулесінің көздері

Түрліше заттардың құрылымын зерттеу – жоғарғы жылдамдықты электрондар ағынын алумен тығыз байланысты. Электрондарды үдеткіштер – бетатрондар мен сызықты үдеткіштер қысқатолқынды рентген сәулесін алуға қолданылады. Бірақ үдеткіштердің көлемі үлкен, жылжымайтын, қосуы күрделі және электр энергиясын көп тұтынатын болғандықтан, көпшілік жағдайда тұрақты (стационар) құрылымдар түрінде ғана болады. Сондықтан тұтынатын энергиясы аз, қолдануға ыңғайлы, жоғарғы жылдамдықты электрондар көзі ретінде рентген түтігі қолданылады.

Электрондар ағынын алуға арналған рентген түтіктері ыстық катодты (бос электрондар термоэлектрондық эмиссия нәтижесінде алынады) және суық катодты (бос электрондар ағыны автоэлектрондық эмиссия әсерінен туындайды) болып екіге бөлінеді. Рентген түтіктерінің іші тұрақты вакуум болады. Оларды бөлшектеуге болмайды. Екінші бір түрлері бөлшектеуге қолайлы вакуум насостарымен жабдықталады.

Қазіргі уақытта ғылым мен техникада ыстық катодты жоғарғы вакуумды рентген түтігі кеңінен қолданылады. Олардың ішіне екі электрод – анод пен катод (9-сурет) бекітіледі. Колбаның ішіндегі ауа жоғары вакуумға дейін (10-7 – 10-8 мм.сын.бағ) сиретіледі. Жоғары вакуум электрондардың анодтан катодқа қарай еркін қозғалысын қамтамасыз етіп, қызған катодты жылулық, химиялық және электрлік әсерден қорғайды.

Рентген түтігінің катоды қызатын қылсымнан және фокустаушы қалпақшадан тұрады. Қылсымның және қалпақшанаң пішіндері түтіктің анодындағы фокустық нүктенің пішініне байланысты болады. электрондар эмиссиясын арттыру үшін вольфрам қылсымды ториймен қаптайды.

|  |  |
| --- | --- |
| Изображение 001 | Рентген сәулесінің фокустық нүктесінің мөлшерімен рентген түтігінің оптикалық қасиетін анықтайды. Рентген сәулесін өткізу арқылы алынған нәрсенің кескіні анық болуы үшін және рентгенқұрлымдық сараптаманың дәлдігі фокустың өлшеміне байланысты, яғни фокустың өлшемі неғұрлым кіші болса, солғұрлым жақсы нәтиже алуға болады. Фокусының өлшемі кіші рентген түтіктерін үшкір фокусты (острофокусный) түтік дейді. |
| *9-сурет*. БСВ-2 рентген түтігінің сызбасы; 1 – катодтың қылсымы; 2 – фокустаушы қалпақша; 3 – рентген сәулелері шығатын терезе; 4 – қорғану цилиндрі; 5 – анодтың айнасы. |

Рентген сәулесінің аноды – көлденең қимасына анодтың айнасы престеліп бекітілген мыс цилиндр. Анодтың айнасынмен электрондар соқтығысып қозғалыстары тежеледі. Нәрсенің кескінін алуға арналған рентген түтіктерінде анодтың айнасы вольфрамнан, ал рентгенқұрылымдық сараптамада (рентгенструктуралық анализде) сипаттамалық рентген сәулесі қолдануға арналған металдан жасалады.

Рентген түтіктерінде анодтың көлденең қимасы, катодпен салыстырғанда, бұрыш жасай орналастырылады. Бұл түтіктен шыққан электрондардың бағытталған максималды ағынын алу үшін қолданылады.

Электрондар анодпен соқтығысқанда олардың энергиясының мөлшері 95 % -ы жылу энергиясына айналатын болғандықтан анод тез қызады. Сондықтан анодты салқындату үшін су немесе арнайы май қолданылады.

Анодтан шағылған электрондарды бөгеу үшін және рентген сәулелерінен қорғану үшін анод арнайы жасалған мыс қораптың ішіне орналастырылады. Рентген түтігінің ішінде пайда болған қажетті сәулелер шығу үшін мыс қорапта арнайы жасалған терезелер бар. Ол терезелерді рентген сәулесін өте аз жұтатын берилийдің жұқа пластикаларынан жасайды.

Рентген сәулесінің қуаты (Р) анод пен катодтың арасындағы кернеуге (U) және түтіктен өтетін максималды тоққа (І) тәуелді, яғни

P=UJ (5)

Рентген түтігінің нақты қуаты фокустық нүктенің диаметріне (яғни меншікті қуатына), анодтың материалына және түтікті қолдану мерзіміне тәуелді болады.

Рентген түтігінің электрлік сипатын мына тәуелділікпен анықтайды:

UA=const болса, онда J=f(JH) (6)

JH=const болса, онда JH=f(UA) (7)

Мұндағы ІT - электрондар катодтан анодқа қарай өткенде (анодтық тоқ) пайда болған электр тоғы.

ІH- рентген түтігінің катодын қыздыратын тоқтың шамасы.

UA-рентген түтігіне берілген кернеу (анодтық кернеу).

Осы тәуелділік график түрінде 10-суретте көрсетілген. Катод қылсымының температурасы 2000 – 21000С-қа жеткенде ғана рентген түтігінен ток өтеді (10 а-сурет). Қылсымның температурасы артқанда одан бөлініп шығатын электрондар саны артады (эмиссиялық тоқ). Катодты қыздыратын тоқтың шамасы тұрақты болса және кернеуі аз болса, онда эмиссиялық электрондардың көпшілігі анодқа жете алмайды. Егер анодқа берілген кернеуді өсірсе, онда оған жететін электрондардың саны артады, олай болса анодтық тоқ та артады. Анодқа берілген кернеуді қанша өсіргенмен қылсымның температурасы белгілі бір шамаға жеткеннен кейін (Uқ), анодтық тоқ өзгермейді, яғни катодтан бөлініп шыққан электрондардың басым көпшілігі (максималды) анодқа жетеді. Осыған сәйкес келетін анодтық тоқты қанығу тоғы (Іқ) дейді (10 б-сурет). Рентген түтігінің анодына берілетін кернеу қанығу тоғына жеткізетін кернеудің шамасынан 3-4 есе көп болады. Сондықтан катод қылсымының тоғын көп өзгертпей-ақ анодтық тоқты өзгертуге болады.

Фокустық нүкте дөңгелек тәріздес немесе сызық пішіндес болуы мүмкін. Вольфрамнан жасалған катодтың қылсымы электр тоғымен 2000 – 2200 0С –қа дейін қыздырылады.

Өндірістен шығатын рентген түтіктері әріптер мен сандардан құралған шартты белгілермен белгіленеді. Бірінші сан рентген түтігінің шекті қуатын көрсетеді. Одан кейінгілер:

* бірінші әріп – рентген сәулесінен және жоғарғы кернеуден қорғау түрі. (Р-рентген сәулесінен қорғау жүйесі бар рентген түтігі; Б-қорабында рентген сәулесінен және электр тоғынан қорғау жүйелері орналастырылған, яғни қауыпсыз; егер ол әріп болмаса қорғау – жүйесінің жоқ екенін көрсетеді.);
* екінші әріп – рентген түтігін қолдану аясын көрсетеді (Д – медицинада – сәуле арқылы індетті анықтауда – диагностикада; Т- терапияда; П – заттардың құрылысын анықтауда – дефектоскопияда; С –құрылымдық сараптамада (структуралық анализде); Х – спектрлік сараптамада);

|  |
| --- |
|  |
| *10-сурет.*  *а) рентген түтігіндегі эмиссия тоғының ІТ катодқа берілген токтың ІН  әсеріне және вольфрам қысымының температурасына тәуелділігі. б) катодты қоздыратын тоқтың шамасы өзгергендегі рентген түтігінің қанығу (Іқ) тоғының тәуелділігі.* |

* үшінші әріп – салқындату әдісі; К – желдеткішпен салқындату; М – майлы радиатормен салқындату; В – су радиаторымен салқындту; егер әріп болмаса онда жасанды салқындатқыш жоқ болғаны.

Рентген құрылымдық сараптамада қолданылатын рентген түтіктерінде, анодтық кернеудің орынына, анод айнасы жасалған матриал көрсетіледі. Ондай материал ретінде Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Ag, W және кейбір таза металдар қолданылады.

Мысалы, рентген түтігінде мынадай белгілеу болсын: 0,7 БСВ -2-Со. Осы белгіні былай түсіну керек: қуатты 0,7 кВт, қауыпсыз, құрылымдық сараптама жасауда, сумен салқындайтын 2-типті, кобальт анодты рентген түтігі.

0,4 БМП -2-120 деген белгісі бар рентген түтігі мынадай: қуаты 0,4 кВт, қауыпсыз, заттардың құрылысын анықтауда – дефектоскопияда, майлы салқындатқышты, 2- типті, анодтың кернеуі 120 кВт рентген түтігі.

Бақылау сұрақтары

1. Рентген сәулесін байқау үшін нені қолданамыз?
2. Қандай құбылысты термоэлектрондық эмиссия деп атамыз?
3. Тежеулік рентген сәулесі дегеніміз не?
4. Сипаттамалық рентген сәулесі дегеніміз не және оның спектрі қандай болады?
5. Мозли заңына анықтама беріңіз.
6. Рентген сәулесінің интенсивтілігі деп нені атаймыз?
7. Бугер заңына анықтама беріңіз.
8. Массалық жұтылу коэффициенті нені көрсетеді?
9. Фотоэффект құбылысына анықтама беріңіз.
10. Қайтымды электрон дегеніміз не?
11. Лауэ теңдеуіне анықтама беріңіз.
12. Вульф-Брегг теңдеуіне анықтама беріңіз.
13. Дифракция дегеніміз не?
14. Рентген түтіктерінің іші қандай болады?
15. Қазіргі кезеңде қандай рентген түтігі кеңінен қолданылады?
16. Үшкір фокусты түтік деп нені айтамыз?
17. Анодты салқындату үшін нені қолданамыз?
18. Катод қылсымының температурасы қанша градусқа жеткенде рентген түтігіне ток өтеді?
19. Өндірістен шығатын рентген түтіктері қалай белгіленеді?
20. Анодтық кернеудің орнына қандай материалдар қолданылады?

2 Рентген сәулесін қолдану

*2.1 Рентген сәулесін тіркеу*

Рентген сәулесін тіркеу үшін люминесценттік, фотографиялық, электрофотографиялық және ионизациялық әдістері қолданылады.

Люминесценттік затпен қапталған экранға рентген сәулесі келіп түскенде экранда көрінетін суық жарық шығады. Мұндай құбылысты флуоресценция дейді. Экранға келіп түскен рентген сәулесінің интенсивтілігіне сәйкес экранның жарықталынуы да әртүрлі болады. Жарықталынудың интенсивтілігі әсерлесу затының құрылымын сипаттайтын болғандықтан, флуоресценция құрлысын заттың құрылымын анықтауға қолданылады. Осы әдіс әрі өнімді, әрі үнемді. Себебі аз уақыттың ішінде көптеген сараптама жасауға болады және фотоматериалға шығын шықпайды.

Ең жақсы люминофор ретінде сары-жасыл жарқыл шығаратын 50 % -ы ZnS-пен 50% CdS-тің қоспасы қолданылады. Рентген сәулесінің көмегімен алынған нәрсенің кескінін экранда көзбен көріп бақылау үшін осындай люминофорлар кеңінен қолданылады. Рентгендік дифрактометрлердің және рентгендік камералардың бұрыштық ауытқуын (гониометр) реттеу үшін (юстировка) шағын электрондар ағыны қолданылады.

Рентген сәулесінің фотографиялық әсерін күшейту үшін көк-күлгін жарқыл шығаратын СаWO4  люминофоры қолданылады. Ол үшін экранға эмульсиялы фотоүлбіні (фотопленка) жабыстырады. Осы әдіс үлбіге сәулемен әсер ету уақытын қысқартады (фотография) да нәрсенің кескінін алуға мүмкіндік жасайды.

Рентген сәулелерін фотографиялық әдіспен тіркеу аса кең тараған әдістің бірі. Осы әдіс аса сезгіш (чувствительный) және құжат жасауға өте қолайлы. Бірақ осы әдістің басты кемшілігі – көптеген фотоматериалдарды қажет етумен қатар, өңдеуде көп уақыт алады. Қарапайым фотоматериалдармен салыстырғанда рентген үлбілерінің екі жағы бірдей бромды күміспен қапталған. Фотоэмульсия AgBz –ның аса ұсақ кристалдарынан (~1 мкм) тұратын болғандықтан құрылымдық ақау (дефект) тудырады. Сондықтан көрінбейтін кескіннің (скрытое изображение) қозу центрі пайда болады. Эмульсияда энергиясы  рентген сәулелерінің энергиясы жұтылса, онда көрінетін жарықтың әсері сияқты, мынадай прцесс өтеді:

AgBz+ħν=Ag+Bz

Күмістің 20-100 атомы жинақталғанда фотореагенттің (проявительдің) әсерінен көрінбейтін кескіннің центрі пайда болады. Көрінбейтін кескіннің центрін құрайтын ұсақ кристалдар металл күміске айналады. Центрі жоқ және айқындауыштың (проявитель) әсерінен қалпына қайта келмеген AgBz кристалдары эмульсиядан бекіткіш (закрепитель) ерітіндісімен жуылып кетеді. Соның нәтижесінде фотоүлбіде металл күмістің түйіршіктері ғана қалады. Осындай түйіршіктердің саны, сәулелендіруге сәйкес фотоүлбінің қараюына әсер етеді. Сәулелендіру – рентген сәулесінің интенсивтілігі мен сәулемен әсер ету уақытына байланысты болады.

Рентгенограммалардың қараю дәрежесін анықтаудың екі әдісі бар. Олар – қарапайым көзбен бақылау әдісі және жоғарғы дәлдікпен анықтау үшін фотометрлік әдіс. Фотометрлік әдістің көмегімен фотоүлбінің қараюының таралымын жазып алуға және қараю дәрежесін нақты анықтауға болады.

Электрографиялық әдіс ксреография-фотометрлік әдіске өте ұқсас, бірақ оған қажетті материалдар тұрғысынан қарағанда аса үнемді. Оның жұмыс принципі көбейткіш аппараттарының жұмыс принципіне ұқсас. Бұл әдісті алдымен потенциалы 5-10кВ электр тоғымен арнайы құрылымда қалыңдығы 100мкм аморфты селенмен қапталған үлбіні зарядтайды. Содан кейін фотометрлік әдістегі сияқты, осындай ксерографиялық үлбіні жарық өткізбейтін қорапқа салады да оны рентген сәулесімен сәулендіреді. Сәуленің әсерінен ортаның кедергісі азаяды да, сәулендіру уақытына сәйкес үлбінің заряды селенен өтеді. Соның нәтижесінде көрінбейтін электростатикалық кескін пайда болады. Ол кескінді айқындау үшін селендік қабаттың зарядына қарама-қарсы зарядталған ұнтақ себіледі. Осы участокте заряд неғұрлым көп болса, яғни сәулендірудің интенсивтілігі аз болса, онда бөлшектер көп жабысады. Кескінді қағазға жазу үшін шайырлы зат қосылған ұнтақ пайдаланады. Тозаңдатылған әдіспен алынған ұнтақтың үстіне қағаз салады. Қағазға ұнтақ бөлшектерінің зарядына қарама-қарсы таңбалы потенциал беріледі. Сонда ұнтақтың бір бөлігі қағазға көшеді. Кескінді ацетонның буымен бекітеді.

Ацетонның буы шайырлы затты жұмсартып ұнтақтың ұсақ бөлшектерін қағазға жабысуын қаматамасыз етеді. Осылай сәулеленген үлбіден бірнеше көшірме алуға болады. Үлбідегі кескіннің қалдығын тазартып және разрядтап селенді үлбінді қайта қолдануға болады. Бұл әдіс құрылымдық сараптама жасау үшін сирек қолданылғанымен дефектоскопияда, әсеріне рентгендік микроскоп деп аталатын микродефектоскопияда кеңінен қолданылады .

Ионизацияалық әдіспен рентген сәуленің интенсивтілігін жоғары дәлелдікпен анықтауға болады. Бірақ есептеудің кірісіндегі терезенің және өлшеудің саңылаулардың размерлері өте тар болғандықтан, өлшеу жүргізетін алаң да кіші болады. Сондықтан рентген сәулелерінің кеңістікте таралуын өлшеу үшін сканерлеу әдісі қолданылады. Сканерлеу - есептеуішті рентген сәулесінің барлық шашырау бұрыштарына сәйкес жылжыту. Осындай ерекшелігі бұл әдіс дефектоскопияда нәрсенің ақауын анықтауда қолдануға мүмкіндік жасайды. Соны- мен қатар қымбат электрондық аппаратты қолдануды қажет еткенімен бұл әдіс- рентген құрылымдық сараптамада қолданылатын бірден-бір әдіс болып табылады

Рентген сәулелерінің кванттары заттың атомдарымен әсерлескенде оларды иондайды. Осыған негізделген әдісті ионазациялық әдіс дейді. Егер газдың ионизациясы жазық конденсатордың өрісінде болса онда пайда болған иондар өздерінің таңбаларына қарама-қарсы зарядталған электродтарға қарай қозғалып иондық ток тудырады. Конденсатор астарларындағы электр өрісінің кернеулігі артқан сайын иондардың қозғалыс жылдамдығы да артады. Таңбалары қарама-қарсы иондар бір-бірімен соқтығысқанда олардың бейтараптану ықтималдығы азаяды, яғни ионизациялық ток өседі. Егер кернеу U>U болса онда иондардың бейтараптануы өте аз болады да иондану тогы қанығу шамасына жетеді (11-сурет)

Кернеуді U=U шамасына дейін өсіргенде иондардың қозғалыс жылдамдығы артқанымен иондану тогы өспейді. U>U болғанда иондардың қозғалыс жылдамдығы кенет артып, газ молекулаларының соққылық иондануы туындайды. Кернеу өскен сайын газдық күшеюдің әсерінен тоқ сызықты өсе бастайды.

|  |  |
| --- | --- |
|  | Кернеу UU болғанда күшейту коэффициенті 10 шамасына дейін жетеді. Осыны толық пропорционалдық обылыс дейді. UU4 болғанда көшкінді (лавинный) разряд болады. Кернеуді одан әрі өсіре берсе онда өздік разряд туындайды.  Рентген сәулесін тіркеу үшін жұмыс принципі газдық разрядтың түрліше облыстарына сәйкес келетін аспаптар қолданылады. Солардың бірі--иондану камерасы. Иондану камерасының жұмысы қанығу режиміне негізделген. |
| *11- сурет. Иондану тоғының І электродтардағы кернеуге тәуелділігі: I-қанығу облысы; ІІ-толық пропорционалдық облыс; Ш-толық емес пропорционалдың обылыс; ІV- өзара тең импульстар облысы.* |

Бұл камералардың иондағыш бөлшектерді санау жылдамдығы баяу – минутына небәрі (1-2)⋅102 импульстардан артық санай алмайды. Сондықтан олар сирек қолданылады.Пропорционалдық есептеуіштердің жұмысы толық пропорционалдық режимге негізделген. Олар ұзынтолқынды рентген сәулелерін тіркеуде кеңінен қолданылады. Мысалы, толқын ұзындығы  берилийден бастап басқадай жеңіл элементтердің сипаттамалық сәуле шығаруын тіркеуге болады.

Пропорционалдық есептеуіштің импульстары иондағыш бөлшектердің энергиясына тәуелді. Сондықтан дискриминаторды қолданып белгілі бір энергия аралығындағы кванттарды бөліп алып, оларды толқын ұзындығына сәйкес жіктеуге және санауға болады.

Газдық разрядтарды есептеуіштер өзара тең импульстер облысында жұмыс істейді. Импульстардың амплитудасы иондағыш бөлшектердің негізіне және энергиясына тәуелді болмағанымен көшкінді разрядтың әсерінен 10Е дейін өте тез өседі. Бұл тіркуді жеңілдеткенімен есептеуіштің «өлі уақытын» ұзартып, есептеудің максималды жылдамдығын 5\*10имп/с-дейін азайтады. Ал пропорционалдық есептеуіш болса, ол 10имп/с жылдамдықпен есептейді. Сондықтан газдық разрядты есептеуіштер интененивтілігі аз иондағыш бөлшектерді тіркеуге қолданылады.

Газдық разрядты есептеуіштерді Гейгер есептеуіші дейді. Бұл есептеуіште көшкінді разрядты басу үшін түтіктің ішіне «басытқы (гасящие) қоспалар»-органикалық заттар (этил спирті немесе метилаль) және галогендер қосылады.

Гейгер есептеуішінің жұмыс қасиетін сипаттау үшін саналған импульстfр санының есептеуіштің электродтарындағы кернеуге тәуелділігін анықтайды (12-сурет). Кернеуі U1 -тұтандыру кернеуі деп аталатын шамаға жеткенде есептеуіш жұмыс істей бастайды. Кернеудің шамасын арттырғанда санау жылдамдығы да артады. Одан кейін кернеудің шамасы  мен - тің арасында болғанда есептеу жылдамдығы өте баяу өзгереді, сол өзгерісті ескермеуге де болады.  мен -тің арасын «ПЛАТО» облысы дейді

|  |  |
| --- | --- |
|  | Есептеуіштің жұмыс кернеуі мынаған тең;  ;  Гейгер есептеулерінің конструкциялық құрылымы 13-суретте көрсетілген. Рентген құрылымдық сараптамада МСТР-4 типті газдық разрядты есептеуіштер қолданылады. |
| *12-сурет. Гейгер есептеуішінің сипаттамасы.* |
|  | Олардың кірісіндегі терезе |
|  | слюдадан жасалған және СИ-4Р берилийлі терезесі бар.  Рентген аппараттарының жаңа маркаларында иондағыш сәулелерді тіркеу үшін сцинтилляциялық есептеуіш қолданылады. Бұл есептеуіштерді ұзақ уақыт пайдалануға болады. |
| *13-сурет. МСТР-4 есептеуіші: 1-кірістегі терезе; 2-замазка; 3-шыны корпус; 4-мыстан жасалған катод; 5-анод.* |

Сонымен қатар олардың «өлі уақыты» өте аз және импульсты санау жылдамдығы 10имп/с шамасына жетеді. Мұндай есептеуіштер иондағыш сәулелер әсер еткенде люминесцентік жарық шығаратын мөлдір кристалдан сцителлятордан тұрады. Ол сцинтилляторлар NaJ немесе КJ кристалдары және олардың белсенділігін артыру үшін  қосылады. Сцинтилляторлар фотоэлектрондық күшейткішпен жалғасады. Рентген сәулесінің кванты сцинтиллятормен соқтығысып одан тез қозғалатын фотоэлектронды ұрып шығарады. Сол электрондар кристаллдың ішінде қозғала келіп оның атомдарын иондайды. Қозған атомдар көрінетін жарық квантарын шығарып кристалда жарық (сцинтилляция) тудырады. Олай болса люминофор кристалында рентген кванттары жарық кванттарына түрленеді. Осы процесс қайта сәуле шығару деп аталады. Жарық кванттарды фотоэлектрондардық күшейткіштің катодымен соқтығысып, одан кейін электронды ұрып шығарады. Осы жолмен алынған бос электрондарды фотоэлектрондардық күшейткіште тізбектей орналасқан электродтарында біртіндеп көбейтеді. Ол электродтарды динодтар дейді. Осындай есептеуіштерде фотоэлектрондар саны 10-не дйін, ал ток 10А шамасына дейін күшейеді. Бөлшектердің иондағыш қабілетімен амплитудасының арасындағы байланысты негізге ала отырып амплитудалық сараптағыштың көмегімен, рентген сәулесінің белгілі бір толқын аралығын бөліп алуға болады.

Рентгенқұрылымдық сараптама жүргізу үшін рентген есептеуіші ретінде сцинтиляциялық есептеуіштер қолданылады.

Рентген сәулелерін түрліше типті есептеуіштермен тіркейтін рентген аппараттары рентгендік дифрактометр деп аталады. Рентгендік дифрактометрлердің ерекшеліктерін қарастырмас бұрын ТМД елдерінде қолданылатын рентген аппараттарының ерекшеліктерін қысқаша қарастырайық.

*2.2 Рентген аппараттары*

Кез-келген рентген аппараттары мынадай арнайы шарттарға сәйкес келуі қажет:

* рентген түтігінің анодына берілетін жоғарғы кернеуді алу және ол кернеу антикатодта рентген сәулесінің қажетті сериясын қоздыруға жеткілікті болуы;
* рентген түтігінің катодының қылсымын қоздыратын ток және лампаларын қоректендіретін түзетілген анодтық ток болуы;
* рентгендік камера деп аталатын зерттелінетін нұсқа орналастырылатын арнайы орын болуы және дифрактометрден басқа рентген сәулелерін тіркеуге арналған арнайы құрылымдар болуы.

Сонымен рентген түтіктерінен басқа барлық рентген аппараттарының негізгі бөліктері мыналар: жоғары вольтты трансформатор, рентген түтігінің катодының қылсымын қыздыратын трансформатор мен кенотрондар, басқару пульті және тіркеуіш құрылымдар. Рентген аппараттарының қолдану шартына байланысты электрлік сызбалары әртүрлі болады.

Рентгенқұрылымдық сараптама жасауға арналған УРС-1,0 (УРС-55) кенотронсыз рентген аппаратының рентген түтігіндегі шекті қуаты небәрі 1 кВт және ол басқару пультімен қоса стол үстіне қоюға болатындай шағын өлшемді болып келеді. Түзеткіштің рөлін БСВ-2 типті рентген түтігінің өзі атқарады. Ол түтіктің рентген сәулесі шығатын екі терезесі бар, сондықтан оған екі рентген камерасының қондырғысын қатар қосуға болады. Жоғарғы кернеуден қорғану үшін аппараттың жоғарғы вольтті схемасының аноды жерге қосылған.(14 а-сурет). Осындай рентген аппаратының жұмыс режимі мынадай: кернеуі 55 кВ-қа дейін түтіктен өтетін ток – 30мА-ға дейін болады.Ток пен кернеудің уақытқа тәуелділігінің графигі 14 б-суретте көрсетілген.

|  |  |
| --- | --- |
| 10 | Жоғарғы вольтты трансформатор салынған арнайы маймен толтырылған бак–жұмыс столының рөлін атқарады. Арнайы трансформатор майы құйылған бак суытқыш ретінде қолданылады. Бактың қақпағына суытқыш бар рентген түтігі, екі рентген камерасының астына қойылатын құрылымдар және суытқыш жүйесі істен шыққанда немесе жоғары вольтты трансформатордың қақпағы ашық қалғанда аппаратты ток көзінен автоматты түрде ажыратқыш құрылым бар. Басқару пульті аппараттың жұмыс режимін тағайындап, оны үздіксіз бақылап отыруға арналған. |
| *14-сурет.* Кенотронсыз рентген аппараты:  а) УРС-1,0 аппаратының жоғарғы вольтті бөлігінің сызбасы (схемасы).  б) 1-жоғарғы вольтті трансформатордағы кернеудің; 2-рентген түтігіндегі кернеудің; 3-рентген түтігінен өтетін токтың уақытқа тәуелділіктері. |

Пульттың көлбеу бөлігінде мыналар орналыстырылған: сәулелендіру уақытын және түтіктің жұмыс уақытын өлшейтін сағат; кернеуді және аппараттың жұмыс режимін бақылауға арналған вольтметр; анодтық тоқты бақылауға арналған миллиамперметр; аппараттың ток көзіне қосылғанын көрсететін жасыл шам; жоғарғы кернеудің қосылғанын көрсететін қызыл шам; жоғарғы кернеуді қосуға және оны ажыратуға арналған «Пуск» және «Стоп» түймелері; белгі беретін бірнеше неон шамдары («Қосу шарты», «жүктеме артық», «Су жоқ» және т.б. Пульттің горизанталь бөлігінде: бірінен кейін бірін түрліше 7 жағдайда қосуға болатын «сеть» корректор- коммутаторы; 6 жағдайда қосуға болатын «Напряжение» коммутаторы; қылсымды қыздыратын токтың шамасын реттейтін реостат орналастырылған.

*2.3 Рентген дифрактометрлері*

Рентген дифрактометрі деп шашыраған рентген сәулелерін қолданып заттардың атомдық-молекулалық құрылымын зерттеуге арналған арнайы қондырғыны айтады. Зерттелінген затар кристалдардан басқа затар болуы мүмкін. Дифрактометрге қосылған арнайы қондырғының көмегімен жоғары температурада, суықта, вакуумда және инерттік атмосферада рентген сәулелерің интенсивтілігінің өте аз бұрышқа шашырауын анықтайды.

Барлық дифрактометрлерде сипаттамалық рентген сәулесі монохромантты болады, ал пропорционалдық және сцинтилляциялық есептеуіштері бар дифрактометрлерде белгілі бір энергиялы дифракцияланған рентген сәулелерінің кванттарын іріктеп (селективті) тіркеуге болады.

Қазыргі уақытта ТМД елдердінде УРС-50 ИМ; ДРОН-0.5; ДРОН-1.0; ДРОН-2.0; ДРОН-3.0 рентгендік дифрактометрлері қолданылады. УРС-50ИМ дифрактометрінде рентген сәулесінің детекторы ретінде Гейгер есептеуіші қолданылады, ал басқа дифрактометрлерде сцинтиляциялық және пропорцияналдық есептеуіштер қолданылады. Соңғы жылдарда шет елдерде жасалған дифрактометрлер қолданылуда. Оған мысал ретінде “Simmens” “Phillips” “Rigaku Denky” ж.т.б. концерндер шығарған аспаптарды айтуға болады.

Көпшілік рентгендік дифрактометрлерде рентген сәулесін фокустау Брегг-Брентано әдісімен жүргізіледі. Бұл әдіс шеңбердің мынадай қасиеттеріне негізделген: егер шеңбердің А нүктесінен (15-сурет) бір-біріне бұрыш жасай бірнеше сәулелер таралса, онда ол сәулелер осы шеңбердің ішкі бетінде шағылып оның В нүктесінде жинақталады, яғни В нүктесінде фокусталады.

|  |  |
| --- | --- |
|  | Шеңбердің осындай қасиетіне негізделген фокустауда бір-біріне бұрыш жасай таралған алғашқы рентген сәулелерін қондырғының жарық күшін арттыруға қолдануға және зерттелінетін нәрсенің өз жазықтығында бұрай отырып ірі кристалдық эффектісін азайту үшін қолдануға болады.  Брегг-Брентано бойынша фокустау бір доғаға тірелген бұрыштардың теңдігіне негізделген: рентген түтігінің фокусы F, нәрсенің |
| *15-сурет. Шеңбер бойымен фокустау.* |

беті Р және кванттар есептеуішінің саңылауы S бір шеңбердің бойында жатуы керек. Ол шеңберді фокустаушы шеңбер L дейді (16-сурет). Нәрсені гониометрдің осін айналдыра бұрғанда фокустаудың радиусы  былай өзгереді:



ал фокустау нуктесі радиусы R екінші шеңбер бойымен ығысады. Ол шеңбер-гониометр шеңбері. Осы шартты орындау үшін нәрсені  бұрышқа бұрғанда есептеуіштің саңылауын да гониометр осін айналдыра 2 бұрышқа бұру керек, яғни есептеуіш қозғалысының бұрыштық жылдамдығы нәрсенің қозғалысының бұрыштық жылдамдығынан екі есе үлкен болуы керек. Бұрыштардың осындай қасиетін ганиометрдің редукторымен орындауға болады.

|  |  |
| --- | --- |
|  | Жалпақ нәрсенің беті фокустаушы шеңбердің бір ғана нүктесіне (гониометрдің осінде) сәйкес келетін болғандықтан Брегг-Брентано әдісі бойынша фокустау кемшіліксіз емес. Осы әдісті жақсарту үшін рентген сәулелерінің горизонталь (фокустаушы шеңбердің жазықтығында) және вертикаль (фокустаушы шеңберге перпендикуляр жазықтықта) бағыттарда таралу бұрышын азайту керек.  Жалпақ нәрсенің беті фокустаушы шеңбердің бір ғана нүктесіне (гониометрдің осінде) сәйкес келетін болғандықтан Брегг-Брентано әдісі бойынша фокустау кемшіліксіз емес. |
| *16-сурет. Брегг-Брентано бойынша фокустаудың сызбасы.* |

Жалпақ нәрсенің беті фокустаушы шеңбердің бір ғана нүктесіне (гониометрдің осінде) сәйкес келетін болғандықтан Брегг-Брентано әдісі бойынша фокустау кемшіліксіз емес. Осы әдісті жақсарту үшін рентген сәулелерінің горизонталь (фокустаушы шеңбердің жазықтығында) және вертикаль (фокустаушы шеңберге перпендикуляр жазықтықта) бағыттарда таралу бұрышын азайту керек. Ал фокустау шартының рентген сәулесінің дифракциялық картинасына енгізетін ақауын есептеуішпен тіркелетін дифракцияланған рентген сәулелерінің шоғының (пучек) көлденең қимасын кішірейту арқылы жоюға болады. Көлденең қиманы азайту үшін кірістегі саңылаудың размерін кішірейту керек.

Рентген сәулесінің горизонталь жазықтың бойында ажырауы өлшемі әртүрлі тіліндісі бар астарлар (вкладыш) қолданудан болады. Алғашқы және дифракцияланған рентген сәулесінің вертикаль жазықтық бойымен ажырауын ДРОН-1,0, ДРОН-2,0, ДРОН-3,0 дифрактометрінде соллер саңылауын қолдану арқылы жоюға болады. Соллер саңылауы бір-біріне өзара тең, жақын орналасқан жұқа параллель пластиналар жүйесін құрайды. Осындай рентгендік дифрактометрдің оптикалық сызбасы 17 – суретте көрсетілген. Рентген түтігінің фокусынан L шыққан сәулелер ( фокустау шеңберіндегі) және 2,4 саңылаулар және Соллер саңылауы (3) арқылы шектелген алғашқы сәулелер шоғы зерттелетін нәрсеге (5) келіп түседі. Нәрсе бетінің жазықтығы фокустау шеңберіне жанама бойымен бағытталады. Зерттелінетін нәрседен шыққан дифракцияланған рентген сәулелері Соллер саңылауларынан (6), фокустау шеңберінде жатқан қабылдаушы саңылаудан (7) және шектеуші саңылау (8) арқылы өтіп кванттар есептеушіне жетеді.

|  |  |
| --- | --- |
| 14 | 2 және 7 саңылаулардың енін өзгерту үшін ені 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; және 4,0 мм тіліндісі бар ауыспалы астарлар қолданылады. Дифрактометрдің жарық күшін көбейту үшін фокустау шеңберіне перпендикуляр орнатылған сызықты фокусты рентген түтігі қолданылады. Осындай рентген түтігі арқылы алынған рентген сәулелердің таралуына Соллер саңылаулары әсер етпейді. |
| *17-сурет. Брегг-Бентано әдісі бойынша фокустаудың геометриясы (нәрсенің сәулелендіретін беті штрихталған)* |

Тіліндісінің биіктігі 2,4,6,8,10 және 12 мм ауыспалы астарларда қолданып вертикаль жазықтықтың бойындағы сызықтағы фокустың ұзындығын 4 саңылау арқылы шектеуге болады.Есептеушке келіп түсетін рентген сәулелерінің интенсивтілігін өзгерту үшін саңылаудың биіктігін ( 0-12 мм арасында ) арнайы жасалған перде арқылы реттеуге болады.

Брегг- Брентано әдісімен фокустаудың ерекшелігі мынада: рентгендік дифракциялық картинаны тіркегенде сәуленің шағылуы тек қана кристаллографиялық жазықтықта өтеді.

Рентгендік дифрактометрлердің ішіндегі ең кең тарағаны ДРОН – 2.0 болғандықтан оның жұмысын кеңінен қарастырайық. ДРОН – 2.0 дифрактометрі монокристалдардың және түрліше поликристалдардың ренгенқұрылымын зерттеулерде (18 – сурет) кеңінен қолданылады. Рентген апаратын арнайы қондырғысымен қатар қолдану арқылы сәулелердің шашырау бұрышы 12 бұрыштық минуттан бастап кезкелген бұрышта, темперетура -180 0С ÷ +2000 0С аралығында түрліше зерттеулер жүргізуге болады.

ДРОН – 2.0 дифрактрометрінің басты бөліктері мыналар: рентген аппараты, гониометрлік блок, автоматты басқару жүйесі, автоматты есептеуіш қондырғы, және ақпаратты алу қондырғысы.

Рентген аппараты рентген сәулелерін алу үшін қолданылады. Оның құрамына рентген түтігі тоқ пен кернеудің шамасын реттеуге арналған қондырғы, қызметкерлердің электр тоғынан зақымдауынан қорғайтын және рентген аппаратының жүктемесінің артып кетпеуінен қорғайтын автоматты ағыту (блокировка) жүйесі кіреді. Рентген түтігінің аноды мен жоғарғы вольтті тоқ көзі шығымы минутына 3л ағын сумен салқындатылады.

Гониометр блогы жалпақ плитканың үстіне бекітіледі. Плиткаға ГУР – 5 гониметрі ретке келтіру (юстировка) жасайтын механизм жылжымалы кронштейн, рентген түтігінің алынып – салынатын қорабы және операторды рентген сәулесінен қорғайтын арнайы жүйелер бекітілген. Ретке келтіру (юстировка) механизмі рентген түтігінің фокусын гониометрдің нольдік жазықтығына шығаруға, ал рентген түтігінің алынып – салынатын қорабы түтікті бекітуге және электрлік қауыпсыздығын қамтамасыз етуге қолданылады.

|  |  |
| --- | --- |
| 15 | Операторды рентген сәулесінен қорғау жұйесі мынадай: түтік пен оператордың арасы қорғасынды шынымен бөлінген, гониметрдің осіне перпендикуляр орналасқан жылжымалы металл секторларға периметрі бойынша қорғасындалған резинадан жасалған перделер ілінген. Гониометр зерттелінетін нұсқаның бұрылу бұрышын және кванттар есептеуішінің рентген сәулелерінің бастапқы шоғымен салыстырғандағы бұрылу бұрышын анықтауға қолданылады. Оның құрамына мыналар кіреді;   * нұсқа мен есептеуішті жеке немесе қатар бұруды қамтамасыз ететін кинематикалық жүйе бекітілген қорап; * нұсқаны немесе басқадай қондырғыны гониометрдің осімен айналуын |
| *18-сурет. ДРОН – 2.0 рентген аппараты 1 ЭВУ – 1 – 4 – электрондық есептеуіш қондырғысы; 2 –БАУ- автоматты басқару блогы; 2- ГУР- 5 гониометрі бекітілген дифрактометрлік таған;* *4-жоғары вольтті ВИП-2-50-60м қоректену көзі; цифрбасатын машинасы және перфораторы бар УВИ-ЗМ-1 ақпаратты алу қондырғысы.* |

* қамтамасыз ететін ұстағыш (держатель);
* сол остьтің бойымен айналатын есептеуіштің кронштейні;
* оптикалық проектордың көмегімен нұсқа мен есептеуіштің бұрылу бұрышын анықтайтын жүйе;
* рентген түтігі жағындағы және есептеуіштің алдындағы саңылаулар жүйесі.
* түскен және дифракцияланған сәулелерді монохроматтайтын (бір түсті) арнайы қондырғы болуы мүмкін.

Түрліше зерттеулер жүргізу үшін қолданылатын ГУР-5 гониометрі жылжымайтын нұсқаларды бекітетін ұстағышпен, кристаллографикалық текстураны зерттеуге арналған ГП-2, монокристалдарды зерттейтін ГП-3 және нұсқаларды өздерінің осінің бойымен айналдыратын ГП-4 қосалқы қондырғыларымен жабдықталған.

Зерттелінетін нұсқа мен кванттар есептеуішінің арасындағы бұрыштың абсолют мәнін гониометрдің шкаласымен ғана дәл анықтауға болады.

Автоматты басқару блогы (БАУ) ГУР-5 гониометрлік және электрондық – есептеуіштік жүйелердің (ЭВУ-1-4) жұмысын басқарады. Сонымен қатар БАУ –зерттелінетін нұсқаның дифракциялық картинасын анықтауға, тіркеуге және УВИ-3 қондырғысынан ақпаратты алу үшін қолданылады. Блок есептеуіштің жылдамдығын өлшеуде екі режимде жұмыс істеуге мүмкіншілік жасайды. Ол режимдер мыналар: үздіксіз режим – кванттар есептеуішін берілген бұрыш интервалында бұрып, одан кейін өлшеу нәтижесіне талдау жасау; дискретті режим – адымдап қозғалу немесе әрбір адымының нәтижесін өңдегеннен кейін тіркеу және сканерлеу. Бұрыш интервалын, әр нүктедегі өлшеу уақытын, сканерлеудегі адымдар санын және сканерлеудегі адымның мөлшерін оператор тағайындайды.

Дифрактометрдің кванттар есептеуішінің бұрыштық орын ауыстыруын ГУР-5 гониометрдегі датчик тіркейді. Есептеуішті гониометрдің осін айнала бұрағанда автоматты басқару блогының кірісіне фотодатчиктің шығысындағы дискреттілік мәні 0,010 импульстық сигнал беріледі. Автоматты басқару блогында импульстерді қосу, дискреттік белгілерді жинақтау және есептеуіштің адымын сканерлеу сияқты процестер орындалады.

Үздіксіз тіркеу режимінде автоматты басқару блогынан бұрыштық белгісі бар сигнал беріледі. Ол сигнал өздіген жазатын потенциометрдің диаграммалық таспасында штрихпен көрсетіледі.

ЭВУ-1-4 электрондық-есептеуіш қондырғысы кванттар есептеуішін қоректендіретін, амплитудалық дискриминацияны күшейтетін және есептеуіштен келіп түсетін сигналдар санағын жүргізуді қамтамасыз ететін детекторлаудың жоғары вольтты блогынан тұрады. Кванттарды санау жылдамдығы (имп/с) интенсиметр деп аталатын аспаптың шкаласынан тікелей анықталады немесе санау қондырғысының индикаторларынан тікелей көруге болады. Рентген сәулесінің интенсивтілігін есептеу жылдамдығы көрсетеді.

Санау жылдамдығы белгіленген уақыт аралығында тіркелген импульстар санымен немесе жинақталған импульстар санымен анықталдады.

Диаграммалық таспаға жазу үшін белгі (сигнал) интенсиметр блогынан потенциометрдің өздігінен жазатын бөлігіне келіп түседі. Диаграммалық таспада тіркелінетін сәуленің интенсивтілігін үздіксіз жазумен қатар, кванттар есептеуішінің бұрыштық орынын ауыстыруын да жазады

УВИ-3 – ақпаратты шығару қондырғысы цифр жазатын қондырғының таспасына немесе перфоратордың таспасына, немесе осы екі таспаға бірдей рентген сәулесінің интенсивтілігі туралы мәліметтерді тіркеуге арналған. Сараптама нәтижесін жазатын есептеуіш машина, қазіргі кезде, дербес компьютермен жабдықталған. Сондықтан УВИ-3 блогы дифрактометрді дербес компьютерге қосу үшін қолданылады.

Гониометрдің адымдық режимінде адымның номері цифр жазатын қондырғыда тіркеледі. Диаграммалық таспада рентгеннің дифракциялық картинасының адымының номерін жазғанда және Брегг бұрышының (α) екі еселенген мәніне сәйкес келетін дифракция бұрышын (φ=2 α) жазғанда таңбалар (отметки) санын интервалдар номеріне көбейтеді немесе адымдар санын сканерлеу адымының санына көбейтеді.

Есептеуіштің бастапқы абсолюттік бұрыштық мәнін өздігінен жазатын потенциометр таспасына қолмен жазады.

ДРОН-2,0 дифрактометріне бір немесе екі рентген түтігін қатар қосуға болады.

Дифрактометрдің қорегі жиілігі 50±1 Гц, кернеу нақтылы мәнінен ауытқуы ±10 % болатын 380/220 вольтті айнымалы үш фазалы ток көзінен алынады; тұтыну қуаты 5,5 кВА-дан артпайтын, рентген түтігіндегі кернеудің жоғарғы мәні 50 кВ, ең жоғарғы анодтық ток -60мА; 15-50 кВ аралығындағы жоғарғы кернеудің және 4-60 мА анодтық тоқтың тұрақсыздығы екі сағат қыздырғаннан кейін 0,03 % -дан артпауы керек.

Гониометрдің радиусы R=180 см (17-сурет). Кванттар есептеуішінің бұрылу бұрышының диапозоны – 900-тан +1640-қа дейін. Нұсқа мен кванттар есептеуішін жеке-жеке бұрғанда бұрышты өлшеу дәлдігі - ±0,0050. Кванттар есептеуішінің айналу жылдамдығы – 1/32, 1/16, 1/8, ¼, ½, 1, 2, 4, 8, 16 град/мин. Адымдық режимде есептеуіштің бұрылуының интервалы – 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 1,00. Гониометрлік қондырғының шкаласынан өздігінен жазатын потенциометрдің диаграммалық таспасындағы белгілер бойынша, цифрлар жазатын қондырғыдағы сканерлеу адымының реттік саны арқылы өздігінен жазатын потенциометрдің бұрыштық мәнін анықтайды.

Тікелей көрсететін интенсиметр құралы арқылы, қайта санау индикация қондырғысының тікелей көрсететін блогы арқылы, өздігінен жазатын потенциометрдің таспасындағы және цифр жазатын қондырғының таспасындағы жазу бойынша дифракцияланған рентген сәулесінің интенсивтілігін анықтайды.

Дифракцияланған рентген сәулесінің интенсивтілігін өлшеудегі аппаратуралық қателік ±0,5% -дан аспайды.

*2.4 Рентген дифрактометрінің гониометріне юстировка жасау*

Рентгендік дифрактометрлерде бұрыш өлшеу қондырғыларының, басқаша айтқанда, гониометрлердің өздеріне тән конструкциялық ерекшеліктері болады.

Мысалы ретінде 49-суретте жалпақ нұсқаларды ұстаушысы бар гониометр көрсетілген кейбір айырмашылықтарына қарамастан, барлық гониометрлердің мынадай ортақ геометриялық ерекшеліктері бар.

Гониометрлерде фокустау шарты орындалатын болғандықтан, ал есептеуіш рентген сәулесінің интенсивтілігін белгілі бір бұрышта ғана тіркейтін болғандықтан есептеуіш те, нұсқа да бір осьтің бойымен айналуы қажет. Олай болса олардың осьтері бір-біріне қатаң түрде сәйкестендірілген болуы керек. Осындай сәйкестік болмаса, ондай гониометр қолдануға жарамайды. Осьтерді сәйкестендіру тек қана гониометрді жасаушы заводтың құзырында.

Нұсқа бетіне келіп түскен рентген сәулесін өз бетінен шағылдыратын жазықтықтың бетінде міндетті түрде, нұсқа мен есептеуіштің айналу осі жатуы керек.

|  |  |
| --- | --- |
| 16 | Осы айналу осінің бойымен алғашқы рентген сәулесі өтуі керек. Гониометрдің жұмысын қамтамасыз ететін қондырғының геометриялық сызбасы 20-суретте көрсетілген. Егер сызба осындай болса, онда юстировканың шарты орындалады дейді. Нұсқаның рентген сәулесін шағылдыратын бетіне түсірілген нормаль алғашқы және шағылған сәулелер жазықтығында жатуы және гониометрдің осіне перпендикуляр болуы керек.  Нұсқаны бейтарап орналастырылғанда гониометрдің шкаласының нөльдік белгісімен есептеуіштің және нұсқаның нольдері сәйкес келмеуі мүмкін. Сонымен қатар нұсқаның рентген сәулесін шағылдыратын жазықтығы да гониометрдің осімен сйәкес келмеуі мүмкін. |
| *19-сурет.* Жалпақ нұсқаларды ұстаушысы бар ДРОН-2 рентгендік дифрактометр. 5- гониометр: 1-алынып-салынатын қорабы; 2-ГУР-5 гониометрі; 3- қорғаныс шынысы; 4-плита; 5-гониометрдің плитасы; 6-винт; 7-планка; 8-тіреуіш; 10-сына (шпонка); 11-планка; 12-винт. |

Бастапқы этапта есептеуіш пен нұсқаның нольдік орынын анықтау керек. Ол үшін гониометрдің құрамына кіретін ретке келтіру саңылауы қолданылады. Егер саңылау болмаса нұсқа мен есептеуіштің арасына ұстараның жүзінің сынықтарына (лезвие) салу арқылы саңылауды еш қиындықсыз жасап алуға болады. Есептеуіш пен нұсқаның нольдік орынын анықтау үшін саңылау нұсқаның ұстағышына бекітіледі (21 а- сурет).

|  |  |
| --- | --- |
|  | Сондықтан рентген сәулесінің алғашқы шоғы есептеуішке тимейтін болады. Одан кейін алғашқы сәуле өтетіндей болғанға дейін саңылауды біртіндеп қозғайды. Өткен сәуле флуорценттік экранда тіркеледі. Нұсқаның шкаласында оның бұрышы (ϕ) белгіленеді. Одан кейін саңылау бекітілген нұсқа қойылған столды қолмен 1800-қа бұрады (21 б-сурет), яғни гониометрдің шкаласы бойынша ϕ+1800 бұрыш қойылады. Сонда алғашқы сәуле шоғы саңылаудан өтсе, онда ϕ бұрышы нұсқаның нольдік орынын анықтайды. |
| *20-сурет.* Гониометрдің геометриялық сызбасы. Он – нұсқаның айналу осі; Ое – есептеуіштің айналу осі; А – алғашқы сәуле; Ш – шағылған сәуле; *n* – нұсқаның сәулені шағылдыратын бетіне түсірілген нормаль; θ - Вульф-Брэгг бұрышы. |

|  |  |
| --- | --- |
| 18 | Егер бұрыш ϕ болғанда саңылаудан сәуле шоғы өтсе, бұрыш ϕ= +1800  сәуле шоғы өтпейді, яғни гониометрдің осі нұсқамен салыстырғанда қажетті бағытта тұрған жоқ. Нұсқаны бұрайтын тұтқаның көмегімен саңылауды-1800 бұрышқа бұрып сәуленің өтуіне қол жеткізеді де нұсқаның шкаласынан бұрыштың мәні () белгіленеді.  Δ=-(ϕ-1800) (8)  шамасы нұсқаның юстирленуінің бұзылғандығын көрсетеді (22-сурет). |
| *21-сурет.*  Саңлаудың көмегімен нұсқа мен есептеуіштің орнын анықтау. |

|  |
| --- |
|  |
| *22-сурет.* Нұсқа ұстағышының гониометр осінен ығысуын ынықтау; С-юстирлеу саңылауы;  Рс-рентген сәулесі; а-ұстағыш осьтен өтіп кетеді; б-ұстағыш оське жетпейді. |

Егер Δ>0 болса, онда нұсқаның ұстағышы, яғни нұсқаның рентген сәулесін шағылдыратын жазықтығы гониометр осінен өтіп кетеді, ал Δ<0 болғанда нұсқаның ұстағышы гониометрдің осіне жетпейді. Осы айтылғандарды 22-суреттен көруге болады. Гониометрдің осімен нұсқаның сәулені шағылдыратын бетінің сәйкес болмауын нұсқаның ұстағышының орынын горизанталь бағытта алғашқы сәуле шоғына перпендикуляр болатындай етіп орынын ауыстыру керек немесе рентген түтігімен салыстырғанда гониометрді бұру керек (әдетте ол бұрыш 10÷20 мөлшерінде болады). Δ=0 болғанда нұсқаның орынын дәл анықтау керек. Тек осылай болғанда ғана ϕ бұрышы гониометрдің нұсқалық шкаласы (бұрыш α0) бойынша нұсқаның нөльдік орынын табады. Одан кейін есептеуіштің нөльдік орынын мөлшерлеп анықтайды. Бұл этапта есептеуіштің саңылауына алғашқы сәуле түсіп есептеуішті істен шығаруы мүмкін. Түскен сәулені әлсірету үшін саңылаудың алдына рентген сәулесін жұтатын қабат қойылады. Ол үшін станиолдың бірнеше қабатын, немесе сәулені жұтатын жұқа пластиналар қоюға болады. Одан кейін нұсқаның ұстағышы ретке келтіру (юстирлеу) саңылауымен бірге α0 орынына немесе ϕ+1800 орынына қойылады да қозғалмайтын нұсқа және қозғалыстағы есептеуіш күйінде алғашқы сәулені белгілеп, рентген сәулесінің интенсивтілігін жазады (23-сурет).

Есептеуішті 1-орынынан 2 орынына дейін немесе кері бағытта қозғауға болады. Интенсивтілік қисығының ең жоғарғы мәні (23 б-сурет) есептеуіштің нөльдік (β0) орынын анықтайды. Юстирлеу дұрыс болғанда 23 б-суреттегі қисық симметриялы болып, саңылауды α0+1800 бұрышқа қойғанда онымен сәйкес болады. Есептеуіштің нөльдік орынын жоғары дәлдікпен анықтау үшін мынадай әдіс қолданылады. Нұсқаның ұстағышына бір қыры (24 –сурет) R гониометрдің осіне сәйкес келетін металдан (болат, мыс, қола және т.б.) жасалған сына қойылады.

|  |
| --- |
| 20 |
| *23-сурет.* *Есептеуіштің бұрышын алғашқы (мөлшермен) анықтау: а – есептеуіштің орынын ауыстыру; б –интенсивтіліктің қисығы; β0 – есептеуіштің нолі; ϕ - есептеуіштің нольдік орыны; І – рентген сәулесінің интенсивтілігі* |
| 21 |
| *24-сурет. Гониометрді юстирлеуге арналған қосымша сыналар: а-гониометрді юстирлеу үшін қолданылатын қосымша сына; б – гониометрді бұрып юстирлеу үшін қолданылатын сына; R –сынаның қыры.* |

Жылжымайтын нұсқалар үшін рентген сәулесінің интенсивтілігінің есептеуіштің бұрылу бұрышына тәуелділігін β0+δ -дан β-δ дейінгі интервалында анықтайды. β0-есептеуіштің нөлі, ол юстирлеу саңылауын қолданып анықталады. Мысалы, ол интервал сәулелендірілген облыспен сынаның әсерінен пайда болған көлеңке обылыстың арасында (24-сурет) болады.Есептеуішті β0-δ орынында қалтырып, нұсқа ұстағышын 1800-қа бұру керек. Сонда ол нұсқа есептеуіштің рентген сәулесімен сәулелендіретін облыста болады. Одан кейін нұсқаны қозғалтпай есептеуішті β0-δ бұрышынан β0+δ бұрышына дейін бұрады. Сонда χ - ұқсас қисық алынады. Осы қисық тармақтарының қилысу нүктесі есептеуіштің нольдік орынын (β0) дәл анықтайды. Мұнда 25-суретте келтірілген жағдай болуы мүмкін. Осы суреттен мынадай қорытынды жасауға болады: бұл әдіс есептеуіштің нольдік орынын дәл анықтаумен қатар гониометрдің осімен салыстырғанда нұсқа ұстағыштың да орынын дәл анықтайды. Юстирленген гониометр χ - ұқсас қисықпен сипатталады (25-сурет).

|  |
| --- |
|  |
| *25-сурет*. *Есептеуіштің нөлін (β0) анықтау және нұсқа ұстағышының орналасуын тексеру.* |

Егер осы әдістемені қолданғанда қисықтың басқа тармақтарының интенсивтілігі түрліше (27-сурет) болса, онда ол алғашқы рентген сәулесінің симметриялы емес екендігін көрсетеді.

|  |  |
| --- | --- |
| 23 | Егер юстирлеу кезінде 25 а,б және 26-суреттердегідей қисықтар алынса, онда дифрактометрдің дұрыс жұмысын қамтамасыз ету үшін көрінген кемшіліктерді жою керек. Егер олай болмаса, профиль туралы және бұрыштық орын туралы алынған мәліметтер диаграммада дұрыс болмайды. |
| *26-сурет.* χ-қисығы алғашқы рентген сәулесінің қимасы симметриялы емес екендігін көрсетеді. |

*2.5 Рентген дифрактометрімен жұмыс кезінде техникалық қауыпсыздықты сақтау талаптары*

Рентген дифрактометрінің жұмысы кезінде назар аударатын екі топқа бөлінетіні факторлар бар.

1. Рентген дифрактометрі, басқа рентген аппараттары сияқты, жоғары кернеулі электр тогымен жұмыс істейді. Жоғары және төмен кернеулі тоқты өткізетін барлық бөліктері изоляцияланған болғандықтан толық жиналған рентген дифрактометрі, электрлік тұрғыдан қарағанда, қауыпсыз болады. Электр тоғымен зақымдануды болдырмау үшін жоғары вольтты блоктың барлық қабырғалары жабық және рентген түтігіне қосылған барлық кабельдер ақаусыз болуы керек. Рентген аппараттары ток көзіне қосулы тұрғанда қандай да болмасын жөндеу жұмыстарын жүргізуге тиым салынады.
2. Барлық рентген аппараттары, оның ішінде рентген дифрактометрлері де – иондағыш сәулелер көзі. Рентген түтігінің терезелері пердемен жабылса ондай дифрактометр қызметкерді радиациялық қауыптан сақтайды. Рентген дифрактометрі рентген сәулесін жұтатын қорғасын тұзы қосылған шыныдан жасалған экранмен жабдықталған. Қызметкер мен рентген түтігінің сәуле шығатын терезесінің арасында және қызметкер мен нұсқаның арасында радиациялық қауыпсыздықті қамтамасыз ететін экран болуы керек. Гониометрді юстирлеу жүргізгенде де аса сақ болу қажет.

Дифрактометр жұмыс істеп тұрғанда ол бөлмеде бөгде адамдар мен басқа қызметкерлердің болмағаны дұрыс. Егер бөлмеде қызметкердің болуы қажет болса, онда дифрактометрмен жұмыс істеп тұрған адамға қажет болғанда, көмек көрсетуге дайын тұрған басқа қызметкер болуы керек.

Дифрактометрмен жұмыс істейтін барлық қызметкерлер мен жұмысшылар, рентген аппараттарымен жұмыс істейтіндер сияқты, техника қауыпсыздығы туралы міндетті түрде арнайы нұсқаудан өтуі қажет. Нұсқауды арнайы тағайындалған маман жүргізеді.

Бақылау сұрақтары

1.Рентген сәулесін тіркеу кезінде қандай әдістер қолданылады,жеке-жеке сипаттама беріңіз.

2.Рентген сәулесін фотографиялық әдіспен тіркеу.

3.Ионизазиялық әдісті түсіндіріңіз.

4.Гейгер есептеуішін сипаттаңыз.

5.Пропорцияналдық санауыш.

6.Рентген аппараты қандай шарттарға сай келуі керек?

7.Рентген аппаратыныі негізгі бөліктері қандай?

8.Рентген аппаратының жұмыс істеу режимін түсіндіріңіз.

9.Рентген дифроктометрі дегеніміз не?

10.Кенотронсыз рентген аппаратын сипаттаңыз.

11.Брегг-Брентано әдісімен фокустауды түсіндіріңіз.

12.ДРОН-2.0 рентген дифроктометрін сипаттаңыз.

13.ДРОН-2.0 рентген аппаратының жұмыс істеу принціпін түсіндіріңіз.

14.Блок есептеуіштің жылдамдығын өлшеуде қандай режим қолданылады.

15.Ганиометрге сипаттама беріңіңз.

16.Ганиометрдің геометриялық сызбасын түсіндіріңіз.

17.Вульф-Брегг бұрышын түсіндіріңіз.

18.Нұсқа мен есептеуіш орнын анықта.

19.Нұсқа ұстағышының ганиометр өсімен ығысуын анықта.

20.Рентген дифрактометрімен жұмыс кезінде техникалық қауыпсыздықты сақтау талаптары

3 Поликристалдардың рентгендік дифрактограммасын алу және есептеу

*3.1 Рентгендік дифрактограмны алу*

Нұқаны дайындау.

Текстурленбеген поликристалды нұсқаның пішіні тікбұрышты, немесе дөңгелек тәрізді, беті тегіс пластина болуы қажет. Нұсқа тік орналастырылады. Егер нұсқа металл пластина, минерал сынығының тегіс беті, немесе тегіс бетті кез келген объект болса, онда ол нұсқаны ұстағышқа бекіткеннен кейін дифрактограмманы алады. Егер нұсқа ұнтақ болса, онда оны тереңдігі 0,5÷1,5 мм астауша ішінде престеп толтырады, немесе тегіс бетке желімдейді. Желімдеуші затта рентген сәулесі шашырап, дифрактрограмманы өзгертуі мүмкін. Сондықтан тегіс бет ретінде аморфты затты қолданумен қатар желімдеуші заттың рентгенограммасын білу керек. Әдетте рентгенограмманың жолақтарын және зерттелінетін заттың дифракциялық картинасындағы фонның модуляциясын бөліп алуды жеңілдету үшін, барлық жағдайда, желімдеуші заттың рентгенограммасын алу керек. Әдетте рентгенограмманың жолақтарын және зерттелінетін заттың дифракциялық картинасындағы фонның модуляциясын бөліп алуды жеңілдету үшін барлық жағдайда, жеңілдеуші заттың рентгенографиясын алу керек. Үлгілік (эталон) заттың дифракциялық спекторының ең үлкен шыңы бойынша тіркеуші жүйенің режимін таңдап алады.Үлгі ретінде - кварцты қолдану ұсынылады. Дифрактометрді қосып фотоэлектрондық көбейткіштің қорегінің квант есептеуіштерінің паспортында көрсетілген жоғарғы кернеу қалыптасқаннан кейін және  - кварц рентген сәулесін шағылдыратын орынға шоғарылғаннан кейін мына пункттер орындалуы керек:

1. Рентген түтігінің қорған қорабындағы терезені жауып, амплитудалық шуды 11,5 В- қа артыратындай дискриминатордың шекарасын таңдап алу керек (дискриминатордың бір шекарасы 0,5 В болады).

2. Қорғаныс қорабының терезесін ашып күшейту коэффицентін өзгерте

отырып интервал шекарасын анықтайды.Осы интервалдың ортасында рентген сәулесін тіркеу интенсивтілігі күшейту коэффициентіне тәуелді болмайды. Дифрактометрдің жұмысы кезінде тіркелінетін рентген сәулесінің

интенсивтілігі 10 000 имп/с –тан артпауы керек; Бұл деңгей немесе анодтық тоқтың, немесе кернеудің шамасын, немесе кванттар есептеуішінің саңылауын өзгерту арқылы алынады.

3. Дискриминатор терезесінің енін 0,5 В – қа қойып, ойық шегін өзгерте

отырып амплитудалық таралымының графигін салады (27-сурет). Таралым қисығының максимумына сәйкес келетін Um – мәнін және таралым қисығының енінің жартысын А анықтайды. Дискриминатор терезесінің енін 2А-ға, төменгі шекарасын Um-А мәніне қояды.

4. Рентген сәулесінің шоғын жауып 100 с ішінде сызбаның шуын өлшейді.

Егер шу дискриминатор блогының паспортында көрсетілгеннен көп болса, онда кванттар есептеуішінің жоғарғы кернеуін 20...30 В-қа азайтады да 3-пунктты қайталайды. Рефрактометрдің жұмыс режимін алудың геометриялық шартын таңдау арнайы схемамен орындалады.

Нұсқаны ұстаушы немесе гониометрге қосылған арнайы қондырғы зерттеудің нақты мақсатына және қолданылатын нұсқалардың размерлеріне сәйкес болатындай етіп алынады.

Жұмыс саңылауының размері зерттеудің мақсатына сәйкес және басқадай ерекшеліктерді ескере отырып анықталады. Егер дифрактометрдің ажырату шегін жақсарту қажет болса (атап айтқанда фазалық анализде) биіктігі шектелген жіңішке саңылаулар (0,25 немесе 0,5мм) қолданылады. Алғашқы рентген сәулесінің параллель шоғын алу үшін рентген түтігінің саңылауларының ендері бірдей болуы керек. Рентген сәулесінің шоғы бір-бірімен бұрыш жасай таралса, онда екінші саңылауға қарағанда, бірінші саңылауды жіңішке етіп алады. Кванттар есептеушінің алдындағы саңылаудың екі рентген түтігінің фокусының горизонталь проекциясынан (0,05 мм) аз болуы керек.

Дифракциялық жолақтардың интегралдық интенсивтілігі ғана қажет болғанда, есептеуіштің алдындағы саңылаудың ені үлкен болғаны (1,0 мм – ге дейін) дұрыс.

Есептеуіштің айналу жылдамдығы зерттеудің мақсатына байланысты алынады. Мысалы дифракциялық жолақтың орынын және профилін дәл анықтау үшін есептеуіштің айналу жылдамдығы өте аз болу керек.

Дифракциялық картинаны тіркеуді үздіксіз жазу рентін белгілемей-ақ жүргізуге болады, ал адымдық сканерлеуде үздіксіз жазудың басы алдынала белгіленеді. Көпшілік мәселелерді шешуде соңгы екі режим қолданылады.

|  |
| --- |
|  |
| *27- сурет. Кванттар сигналдарының амплитудасы бойынша таралуы.* |

Дифракциялық картинаны үздіксіз режимде белгілеп жазу үшін:

а) өздігінен жазатын потенциометрді («Прибор вкл») кілтімен тоқ көзіне қосыңыз;

б) автоматты басқару блогының «Режим» деген ауыстырып қосқышын «Непрерыв» деген орынға қойыңыз;

в) автоматты басқару блогының кнопкасын баса отырып қажет болған белгіні (0,1 немесе 1,0) қойыңыз, ал дискалы ауыстырып қасқышты бұрап сканерлеу адымын 99-дан асатындай (мысалы 101) етіп қосыңыз;

г) гониометр пультындағы «Сканер» және «Приставка» кнопкасын басыңыз (ГП 2 немесе ГП 4 пен жұмыс кезінде)

д) гониометрдің және потенциометрдің қозғауыштарын бір уақытта «Сеть» және «Диаграмма» кнопкаларын басу арқылы қосыңыз.

Перфоратор таспасына жазу үшін УВИ 3 М1 қондырғысын және перфораторды қосыңыз; цифр жазатын қондырғының таспасына жазу үшін перфораторды қосып және «Печать» кнопкасын басыңыз. Перфоратор қосылып және «Печать» кнопкасы басулы тұрғанда перфоратордың және цифр басатын қондырғының таспаларында тіркеу бір уақытта жүргізіледі және көрнекті индукция блогында тіркеу басқа тіркеу әдістерімен параллель жүргізіледі.

Дифракциялық картинаны адымдық сканерлеу режимінде тіркеу үшін:

а) автоматты басқару блогындағы «Режим» қайта қосқышын «Дискр» орнына қойыңыз;

б) сканерлеудің адымын таңдап алып оны белгілеңіз;

в) тіркеу әдісін таңдап алып, оны қосыңыз;

г) таңдап алынған жұмыстың түріне байланысты электрондық-есепетуіш қондырғысына өлшеу уақытын (экспозиция) және импульстар санын беріңіз;

д) гониометрдің пультындағы «сканер» және «приставка» кнопкаларын басыңыз (ГП-2 немесе ГП-4 пен жұмыс кезінде);

ж) автоматты басқару блогындағы «сброс» және «пуск» кнопкалырын басыңыз.

Көпшілік жағдайда дифрактограмманы диаграммалық таспаға жазады. Бұл әдіспен рентгендік рефлекстердің орынын және интенсивтілігін дәл анықтауға болады. Бұрыштар белгілегіштері қосылып тұрғандағы алынған дифрактограмманы қарастырайық. 28-суретте бұрыштардың мынадай интервалындағы ϕ÷ϕ+1рефлексі бар дифрактометрдің бір бөлігі келтірілген. R-рефлексінің бұрыштық орыны былай анықталады. Егер есептеуіштің айналу жылдамдығы ω град.мин-1, ал диаграммалық таспаның тартылуының жылдамдығы υ мм/сағ. (осы өлшем бірліктері гониометр мен электрондық потенциометр шкалаларында қойылады) болса, онда есептеуіштің 10 бұрышқа бұрғанда диаграммалық таспа L=υ/60 мм-ге тартылады (29-сурет). Рефлекс дифракциясының бұрышын

ϕR=2υR табу үшін (9)

(υR – рефлекстің брэгтік бұрышы) горизонталь бағытта рефлекстің максимумынан ϕ белгісіне дейінгі аралықты өлшеп R –дің оң жағында орналасқан  (мм) шамасын табу керек. Дифракциялық бұрыштың ϕR мәні мына формула бойынша анықталады:

 (10)

Егер R-дің сол жағында жатқан рефлекстің максимумынан белгіге дейінгі арақашықтық өлшенсе, онда  табылады (29-сурет), олай болса

. (11)

|  |
| --- |
|  |
| *28-сурет. R-рентгендік рефлексті диаграммасың фрагменті.* |

Дифрактораграммадан рефлекстің бұрышын табумен қатар интенсивтілігін

(ІR) де анықтауға болады. Фонның ара тісі тәріздес сызығы арқылы рефлекстің оңынан және солынан біртіндеп желіс (линия) жүргізіледі. Рефлекстің астынан өтетін участкісінде талдау жасалады. Вертикаль жазықтық бойынша жоғары нүктесінен фонның сызығына дейінгі (28-сурет) арақашықтық өлшенеді. Ол арақашықтық рефлекстің салыстырмалы интенсивтілігін (ІR) анықтайды. Дифрактограммадағы барлық рефлекстердің өлшем бірліктері бірдей болуы керек. Әдетте ол миллиметрмен өлшенеді. ϕR=2к және (ІR)-ді өлшеумен қатар ол рефлекстің енінің жартысын (ΔR) анықтайды. Ол биіктігінің жартысындағы рефлекстің еніне тең болады (28-сурет). Әдетте, рентгендік рефлекстің пішіні төбесіндегі бұрышы өте сүйір үшбұрышқа ұқсайды. Егер IR жоғарыда айтылғандай әдіспен өлшесе, онда ол рефлекстің максималды интенсивтілігі болады,

Im = IR·Δ (12)

Онда рефлекстің максималды мәніне фонның әсері бар болғандықтан, астыңғы жағынан фон желісімен шектеледі. Ол рефлекстің астындағы ауданға тең салыстырмалы интегралды интенсивтілікті анықтайды. Рентгендік рефлекстің брэгтік бұрышы (υR) рефлекс алынған кристаллографикалық жолақтың (hkI) жазықтықаралық арақашықтығын (d/n) анықтау үшін қолданылады. (hkI)-ол әрқашан бүтін санға тен кристаллографиялық жазықтықтың индексі. Ол координатты осьтен бөлініп алынған кристаллографиялық жүйенің координатасының (XYZ) кесінділердің қатынасына тең болады (29-сурет). hkI-ді анықтау үшін X,Y,Z кесінділерінің абсолют мәнін анықтайды. Одан кейін кристалл ұяларының параметрлерінің (а, б, с) сызықты өлшегендегі салыстырмалы мәнін, яғни һ/а, к/в, l/с қатынастарын анықтау қажет болады. Бүтін санмен берілген кері кесінділердің қатынасы кристаллографиялық индекстің мәнін анықтайды.

|  |
| --- |
| (13) |

|  |  |
| --- | --- |
|  | Мысалы 230 деген жазықтық (екі, үш, ноль деп оқылады) осьтен Хк кесіндісін шамасында Ук осінен  шамасында бөліп алып Zк осіне паралель болады.  Квадраттық формула деп аталатын жалпы алғанда мына  hkl шамаларымен байланысты кристалл параметрлерінің ұяларын есептеп табу үшін hkl-ді анықтайды.  -ді анықтау |
| *29-сурет*. |
|  |

 (14)

Мұндағы α, β, γ ұялардың бұрыштық параметрлері: а, в, с-ұялардың сызықтық параметрлері, hkl-жазықтардың индекстерін d/n-жазықтардың бір-бірінен ара-қашықтығы.

Кристалдық тордың параметрлері көптеген ғылыми-практикалық мәліметтерді шешуге қажет.Оған мыналар жатады:қатты ерітінділердің таралымын және типтерін анықтау, фазалық тепе-теңдік диаграммасына ерудің шекті шекарасын салу; қаныққан қатты ерітінділердің ыдырау процесін зерттеу; көлемдік ұлғаюдың термиялық коэффициентін анықтау және т.б.

Жазықтықтардың бір-бірінен арақашықтығы  тәжірибе жүзінде Вульф-Брэгг формуласымен анықталады.

 (15)

Мұндағы λ-рентген сәулесінің кестеден алынған толқын ұзындығы, ол антикатод затының қасиетімен анықталады, ϑ-брегг бұрышы.

Вульф-Брег теңдеуін 2, ϑ және λ бойынша дифференциалдап, салыстырмалы қателіктерді  табады.

 (16)

мұндағы d-дифференциал белгісі d-белгісімен белгілемеу үшін, -белгісімен алмастырылған, /-рентген сәулесін анықтаудағы салыстырмалы қателік,диферакция бұрышын анықтаудың абсолют қателігі.

Егер рентген сәулесінің бір толқын ұзындығы таңдап алынса, онда оның толқын ұзындығын анықтаудағы жіберілерін қатені ескермеуге болады. Олай болса:

 (17)

Осы теңдеуден мынадай қорытынды жасауға болады: ϑ- бұрышын белгілеп қойғанда неғұрлым аз болса, соғұрлым d/d-де аз болады; ал ϑ қателігінің бір мәнінде ϑ-бұрышы неғұрлым кіші болса,d/d қателігі де аз болады да, ϑ900 болғанда ол нөльге ұмтылады.

Сонымен, ұтымды дәлдікпен кристалдық тордың периодын анықтау үшін:

а) рентгенограмма жолақтары арқылы есептелген жазықтықтардың бір-бірінен арақашықтығын анықтау;

б) ϑ-бұрышын аса жоғары дәлдікпен анықтауға арналған рентгенограмманы алуда және жазуда қолданылатын жетілген техника болуы.

в) ϑ=90-қа сәйкес экстропалацияны қолдану.

*3.2. Дифракция бұрышын анықтаудағы қателіктер*

ϑ-бұрышын өлшегенде басқа өлшеулердегі сияқты қателіктер болады.Олар кездейсоқ қателік және жүйелік қателік. Кездейсоқ қателік, көпшілік жағдайда, тәжірибеге кездейсоқ факторлардың әсерінен болуы мүмкін. Оны ескеру үшін тәжірибені бірнеше рет жүргізе отырып,алынған нәтижелердің орта арифметикалық шамасын қолданады. Жүйелік қателік белгісіз себептермен туындап, тәжирбие нәтижесін үнемі ықпалын тигізеді. Ол себептер тәжірбие қондырғысының талапқа сай болмауынан, қоршаған ортаның әсерінен және кейбір геометриялық факторлардан болуы мүмкін. Егер ол факторлар белгілі болса, онда оларды ескеруге болады. Бірақ, көпшілік жағдайда, ол факторлар аса күрделі болғандықтан ескеруге өте қиын, кейде мүмкін болмайды.

Кездейсоқ қателіктер

Дифракциялық картинаны дифрактометрмен тіркегенде өздігінен жазатын потенциомердің диаграммасын жеткілікті дәлдікпен немесе адымдап сканерлеуге жолақ «нүктелері арқылы» дифракциялық максимумге сәйкес келетін Ө мах бұрышын тбуға немесе ауырлық центріне сәйкес келетін Θċ бұрышын табуға болады (30-сурет).

Өмах бұрышын анықтау өте қарапайым, бірақ ол әдіс жартылай ажырытылған К2-жолағының дублеті үшін және ассиметриялық дифракциялық жолақтар үшін қолдануға жарамсыз. Соныме қатар Өмах бұрышын өлшеу өте қиын болғандықтан кейде жүйелі қателікті ескеру мүмкін болмайды.

|  |
| --- |
|  |
| *30-сурет. θmax бұрышының максимунын (α) және максимальды Θc ауырлық центрін (δ) табу* |

Θc бұрышын анықтау әдісінде жоғарыда көрсетілген кемшіліктер болмайды (30-сурет ). Бірақ бұл әдіс ұзақ уақытты қажет ететін болғандықтан оны кристалдық тордың периодын аса жоғары дәлдікпен анықтау қажет болғанда ғана қолданады. Егер рефлекс симметриялы болса,онда

θmax= Θc болады.

Рентген сәулесінің интентивтілігін анықтауда, сөзсіз түрде қателік болатындығы белгілі. Олай болса дифракциялық жолақтардың ауырлық центрінің орынын анықтауда да қаттелік болады.

Дифрактограммадағы кездейсоқ қателіктер есептеу жұмыстарын жүргізгенде жүргізілген қателіктер ΘC,1 мен ауырлық центрінің орынын өлшеуде жіберілген қателіктердің ΘC,2 қосындысынан тұрады, яғни Δ2Θс = Δ2Θс,1+ 2Θс,2

Өлшеуде жіберілетін қателіктер фонның әсерінен болатын 2Θс,2 және рентген сәулесінің қосынды интенсивтілігін анықтауда жіберілген статистикалық қателіктерден (2ΘC)j тұрады. Осы қателіктердің ішіндегі ең маңыздысы – дифрактограммадағы фонның әсерінен болатын қателік. Дифракциялық тордың периодын анықтау үшін бұрыштардың прецессиялық\* облысында жататын, дифракциялық жолақтармен есептелген, кристалдық тордың жазықтықаралық арақашықтығының мәндері қолданылады.

Бұрыштардың осы облысында дифракциялық жолақты анықтаудың дәлдігін арттыруда рентген сәулесінің толық ұзындығын анықтаудың маңызы аса зор.

Материалтанудың нақты мәселелерін шешуде бұрыштардың прецессиялық облысында Ө рентгенограмманың зерттелінетін фазаларының арасын, ең болмағанда бір жолақ алу үшін қолдануға болатынын сәулені, дәл анықтау керек. Кристалдық тордың тіркелінетін параметрлерінің санына байланысты кристалдың сингониясын\* ескеру қажет. Кубтық кристалдар үшін а=в=с, α=β=γ=90о квадраттық формула былай жазылады

, (18)

Тетрогональдық кристалдар үшін (а=в, α=β=γ=90о)

 (19)

Гексогональды кристалдар үшін (α=δ,λ=β=90°, ϒ=120°)

 (20)

басқа сингонийлер үшін осылай жалғаса береді. Кристалографияалық жүйеде тригональды сингонияның координаталық өсінің екі орыны бар: R-орны α=δ=c, λ=β=ϒ және Н-орыны, ол гексогональды сингонияға сәйкес келеді. Бірсыналы (моноклинная) сингония -α≠δ≠c,λ=β=90°. Үшсыналы (триклинная) кристалдың сингониясы үшін квадраттық теңдеу (14) формуланың шарты толық қанағаттандырылады. Себебі бұл кристалдың параметрлеріне де, бұрыштық параметрлеріне де ешбір шектеу қойылмайды.

Кристалдық тордың периоды а кубтық кристалл үшін



мұндағы  рефлекстің орынын анықтаудың дәлдігіне әсер ететін дифракциялық жолақтың инструментальдық ығысуының қосындысы.

Егер Ө бұрышын жасайтын дифракциялық жолаққа сәйкес келетін кристалл жазықтықаралық арақашықтықтары белгілі болса, онда дифракциялық тордың периоды

а0=а[1+f(Ө )]

ΘC>600 болғанда f(*Ө*)=cos2*Ө-*ны және cos2*Ө* үшін а периоды сызықтық функция болады деп жеткілікті дәлдікпен алуға болады. Олай болса бір-біріне Ө>60обұрыш жасайтын бірнеше дифракциялық жолақтың ауырлық центрінің орынын табуға болады: әр жолақ үшін а0-дің мәнін анықтап оларды а0=ƒ(cos2*Ө*) координатарларға салып, экстрополяциялық түзу жүргізу керек (31-сурет). Ол түзуді жүргізу үшін ең кіші квадраттар методын қолдануға болады.

|  |  |
| --- | --- |
|  | Ө=900, яғни Cos*Ө*=0 болғанда экстраполяция түзуінің а0 осімен қиылысу нүктесі аэкстроп-ді анықтайды. Егер дифракциялық тордың периоды ±2·103 нм дәлдікпен анықталса, онда сәуленің сынуын ескеретін түзетуді қолданбаса да болады; егер экстраполяциялық график салынғаннан кейін, аэкстроп мәні анықталғаннан кейін кездейсоқ қателіктердің шамасы аз болса,онда ондай шамаға Δапр шамасын қосады. Ол шаманы мына формуламен анықтайды: |
| *31-сурет. a=f(cos2Ө) функциясын қолданып анықталған кристалл периодын анықтап оны графикпен экстраполяциялаудың схемасы.* |

Δапр=4.48·106(λ/a)2ΣΖ (21)

Мұндағы ΣΖ-кристалдың элементар ячейкасына кретін барлық атомдардың қосындысы.

Нұсқаны рентгенге түсірген уақытында температурада өзгеретін болса ол кристалдың элементар ячейкаларының параметрлерін өзгертеді. Егер Δd/d-тәжірибенің нәтижесінде жазықтықаралық арақашықтықты анықтаудың салыстырмалы қателігі болса, мына шарттың орындалуы қажет.

αt·ΔT<Δd/d (22)

Мұндағы αt – нұсқаның сызықтық ұлғаюының термиялық қасиеті, ΔT – эксперимент жүргізген уақыттағы температураның өзгерісі. Нақты зерттеулер шараларын жүргізгенде жазықтықаралық арақашықтықты, ячейканың параметрін және қажетті дәлдікті ескерсе, онда тәжірибе нәтижелеріне әсер ететін басқадай факторларды ескермеуге де болады. Мысалы, фазалық сараптама жүргізгенде брэгг бұрышын жоғары дәлдікпен анықтау қажет емес.

*3.3 Кубтық кристалдың кейбір параметрлерін анықтау*

Ғылыми және қолданбалы мәселелерді шешу үшін түрліше заттардың элементар ячейкаларының периодын өте дәл өлшеу қажет болатыны жоғарыда айтылған. Периодтың шамасы кристалдың басты сипаты – ол температураға, қосындылардың таралымына, серпімді деформация кезінде пайда болған кернеуге және дефектілердің сандары мен типтеріне тәуелді. Тордың периодын аса жоғары дәлдікпен тұрақты температурада өлшеп оны қатты ерітіндідегі қоспа элементтің мөлшерін, құрылымдық типін, материалдағы серпімді кернеуді анықтауға қолдануға болады. Түрліше температурада өлшенген бір зат торының периодтарын салыстыра келіп, сол заттың температуралық ұлғаю коэффициентін анықтауға болады. Бұл әсіресе температура өзгергенде түрліше кристаллографиялық бағытта әртүрлі болатын поликристалдық заттар үшін аса маңызды. Осы поликристалдағы

дилотометриялық (латын сөзі-dilato-көлемдік ұлғаю; грек сөзі metzeo-өлшейтін)

өлшеулер кристалдардың көлемдік ұлғаю коэффицентінің орта мәнін анықтағанымен кристалдардың осы қасиетінің анизотропиясын анықтауға мүмкіндік жасамайды. Кристалдар торының периодын анықтау арқылы сол кристалдың суын қандыру (закалка) режимін анықтауға болады ( 16.2-ні қараңыз).

Асақаныққан қатты ерітіндінің ыдырауы кезінде оның периодтарының өзгерісіне

талдау жасай келіп қорытпаның қасиетіне көп әсер ететін осы процестің кинетикасының заңдылығын анықтауға болады.

Тордың периодын дәл анықтау қолданбалы рентгенқұрылымдық сараптама үшін өте маңызды болғанымен осы облыстағы барлық мәселелерді толық қамти алмайды. Сондықтан прицизиондық әдіспен периодтарды анықтауға басты назар аударылуы бекер емес.

Кезкелген сингонды кристалдарды индицирлеу әдісінің негізіне квадраттық формула (14) жатады. Осыдан, индицирлеумен байланысты мәселелер, яғни рефлекстің кристаллографиялық индексін математикалық жолмен анықтау, көпшілік жағдайда, тиімді болмайды. Рентгенограммада N рефлексі бар үш сыналы кристалл үшін (а,в,с, α, β, γ - еркін шамалар) белгісіздердің саны 3N+6 болады.

Кубтық кристалдар үшін мәселенің шешілуі жеңіл. Себебі біріншіден һ, к, l – бүтін сандар, екіншіден, һ2+к2+l2=Н мәнін анықтау арқылы Һ, к, l мәндері {hkl}-дің пішінін немесе жазықтардың арақашықтықтарын бірдей жазықтықтарын табуға мүмкіншілік береді. Сонымен кубтық кристалдың теңдеуін былай жазамыз. (18 формуланы қараңыз)

 (23)

Mұндағы Н=h2+k2+l2

23-формуладан мынадай қорытынды шығады: жазықтықаралық арақашықтықтарының квадратының кері шамасының қатынасы жазықтықтар индексінің (hkl) қосындысының қатынасына тең болады, яғни

.

*1-кесте*

*Мыстың кубтық кристалының ренгенограмасын есептеу.*





Олай болса индекстерді анықтау үшін  -ді табу керек, одан кейін жазықтықаралық арақашықтықтарының квадраттарының кері шамаларының тізбегін ең кіші бүтін сандардың Н қатынасымен көрсету керек. Н-тің мәні hkl-ді табуға мүмкіншілік жасайды. Мысал ретінде кубтық кристалдың ренгенограммасын есептеу нәтижесі 1-кестеде келтірілген.

Жоғарыдағы 23-формуладағы  қатынасын sin2ϑ мен ауыстыруға болады, бірақ әдетте -ты алады. Себебі жазықтықаралық арақашықтығын білмей, (hkl) индекстерді белгілі болғанның өзінде ячайканың параметрін анықтау мүмкін емес.

*3.4 Ұнтақтық дифрактометрді қолданып кристалдың Бравэ*

*ячейкасын анықтау*

Ренген сәулесінің амплитудасын аныктайтын ячейкада шашыраған бағыты тордың векторының кері шамасымен анықталатын (hkl)-F(hkl) жазықтығына шыққан амплитуда мына формуламен есептеледі.

 (25)

Мұндағы fj – ол  векторына тәуелді шама, яғни  оның мәні арнайы кестеде берілген.

Олай болса І (hkl) рефлексінің интенсивтілігі мынаған тең

І (hkl) = ⏐F⏐2·PLG·K (26)

(PLG – «пээльже-фактор», К-кейде көрсетілуі қиын факторлар қатарының жиынтығы) ол кристалдың құрылымына оның құрамына және шашыраған сәуленің бағытына тәуелді.

Кристалдарда индекстері әртүрлі кристалграфиялық жазықтар бар. Бірақ Бравэ ячейкасының типіне байланысты индекстері белгілі жазықтықтардан рефлекс алу мүмкін емес. Себебі көрші жазықтықта шашыраған толқындардың фаза айырмашылығы π-ге тең болады. Мысал ретінде І, F және С типті (32-сурет) ячейкаларды қарастырайық.

|  |
| --- |
|  |
| *32-сурет. Бравэ ячейкасы: а –көлемдік центрленген; б –жақтары центрленген; в –базасы центрленген; г –қарапайым.* |

І – ячейкаға (көлемдік центрленген ячейкада) (33 а-сурет) тордың екі түйіні тән; Брава ячейкасының базисі деп аталатын бұл түйіндердің координаталары мыналар: . Бұл құрылымда координатасы (xyz) j-сортты атом бар болғанда, кристаллохимиялық позициясымен тура алғашқыдай атом болатынын көрсетеді, бірақ оның координатасы мынаған тең болады:



(25) формула бойынша қосуды қасиеттері бірдей қос атом (қос атом – массалары, спиндері, электр зарядтары және т.б. физикалық қасиеттері бірдей) бойынша жүргізгенде І ячейка үшін амплитудалық құрылым мынадай болады:



Немесе

 (27)

 бүтін сандар болғандықтан, кезкелген n- үшін



eπi(h+k+) = болғанда



Басқаша айтқанда -типті кристалдар үшін амплитудалық құрылым мынадай болады:

 (28)

мұнда тек қана ячейканың базисімен байланыссыз атомдармен қосу амалы жүргізіледі және F(hkl)≠0 индекстердің жұп қосындысында ғана болады, яғни h+k+l=2n. Егер h+k+l=2n+1, яғни тақ болса, онда интенсивтіліктердің қосындысы нольге тең болады. Осыны І типті Бравэ ячейкасы бар кристалдар үшін өшу (погасание) ережесі дейді.

Қабырғалары центрленген ячейкалардың (F-типті) базисі ретінде координаталары

 (33-сурет) гомологиялық (кристаллохимиялық тұрғыдан қарағанда тепе-тең) түйіндердің жиынтығы болады.

Егер h, k, l индекстерінің жұптары бірдей болса (яғни, олар немесе жұп немесе тақ болса), онда

 (30)

F-ячейка арқылы Бравэ кристалдары үшін өлшеу ережесі мынадай: жұптары араласқан индексті жазықтықтан шыққан рефлекстердің нольдік интенсивтілігі болады, олар рентгенограммада көрінбейді.

С-типті ячейкалы кристалдардың (базалары центрленген) базистерінің сипаттары мыналар:  (33 а-сурет), мынадай болады:

 (31)

Олай болса,  индексі үшін ешқандай шектеу қойылмайды, ал һ+к тек жұп болады.

Егер алмасқа ұқсас құрылымды кристалдың ячейкасы қарастырылса, онда оның құрылымдық амплитудасын есептеу жоғарыда қарастырылған схема бойынша жүргізіледі. Ондай ячейканың базисі мынадай болады.



F-ячейканың өшу ережесіне сонымен қатар кристалл ячейкаларының денелік диагоналымен қос-қостан төрт шағын ось арқылы өтетін центрленген түйіндерге байланысты өшу қосылады.

Р-типті ячейкалы кристалдардың (базисі (000)) рефлекстердің индекстеріне ешқандай шектеу қойылмайды.

34-суретте ячейкалары әртүрлі кристалдар үшін өшу ережесін көрсететін штрих-диаграмма келтірілген. Бұл ережелер оның сингониіне тәуелсіз және кристалдың ячейкасымен ғана анықталған, сондықтан сызықтардың арақашықтығы ячейкалардың параметрлеріне тәуелді болады да нақты қатынастары болмайды. Осы I процесс 34-суреттегі диаграммада көрсетілген. Бұл суретте Р-, І-, F- ячейкалы Бравэ кристалдарымен қатар алмасқа ұқсас кристалдардың (33,5-сурет) және гексогональды «тығыз буылған» (плотноупакованный) (ГТБ) құрылымдық кристалдардың рентгенграммасындағы рефлекстер ретінің схемасы берілген. Мынаған назар аударыңыз, мысалы, егер І-пішінді ячейкада барлық жазықтықтардың индекстері мен белгілері {211} бар болса сондай пішіндер С-ячейкасында (211) және (112) пішіндеріне сәйкес келеді. 2+1=3 (тақ сан) болған дықтан (211) рефлекс өшеді, ал рефлекс (112) дифрактограммада көрінетін болады.

Орта сингонилі кристалдарда ячейкаларды сипаттау үшін кубтық кристалдарда бір емес, екі параметрлері бар болғандықтан олардың кристалдарын индицирлеу өте қиын. Бұл индицирлеу әдісін және квадраттық формуланы қиындата түседі.

|  |
| --- |
|  |
| 33-сурет. Ячейкалары түрліше типті Бравэ рентгенграммасының штрих-диаграммасы: 2-І-ячейка; 3-F-ячейка; 4 –алмасқа ұқсас нүктелік топ Fddd; 5-С-ячейка; 6-Р ячейка ГГБ құрылымды, H h2 k2 l2. |

Төменгі сингонилі кристалдардың белгісіз параметрлері: ромб тәріздес кристалдарда үш белгісіз параметрлер (а, в, с), ал моносыналы кристалдарда – төрт (а, в, с, γ), параметрлерінің өсуі бір-біріне тәуелсіз болғандықтан, қосымша есептеуді қажет етеді.

*3.5 Рентгенодифрактометрдің негізінде Фурье әдісімен кристалдардың құрылымын анықтау*

Құрылымдық амплитуданы жазудың екі түрі бар (25-31 формуланы қараңыз)



Бұл екі формуланың физикалық мағынасы бірдей болғанымен, олар шашыратқыш центрлер үшін әртүрлі мазмұнды болып келеді. Бірінші формула дискретті орналасқан атомдардың жекеленген шашыратқыш центрлерін, яғни координаталары x, y, z дәл анықталған нүктелерді қарастырады. Екінші формула – электрондық тығыздығы ρ(xyz) континуум (лат.continuum-үздіксіз, шексіз көп, көптеген нақты санға эквивалентті) құрайтын үздіксіз функция. Ол жекеленген шашыратқыш центрлер ретінде периодтылығы үшөлшемді (период а, в, с), x, y, z координатасының барлық нүктелерінде дифференциалданатын үздіксіз функция болады.

Кристалдардың құрылымын зерттейтін Фурье әдісін көрсету үшін электрондық тығыздығы бір ғана бағытта өзгеретін ρ(Х) бір өлшемді оқиғаны қарастырайық. Х – ол элементар ячейканың а қабырғасының бойымен алынған абсолют координата.

Сонымен, ρ(Х) үздіксіз, дифференциалданатын және периодты функция, олай болса оны Фурье қатарына жіктеуге болады.

|  |
| --- |
|  |

Математикалық анализ бойынша:

|  |
| --- |
|  |

(33) қатарды басқа түрде көрсетейік. Ол үшін мынадай белгілеулер енгізейік

 (35)

Осыдан

|  |
| --- |
|  |

Олай болса,

|  |
| --- |
|  |

33 формула мынадай болады

|  |
| --- |
|  |

Эйлер формуласын қолданамыз

|  |
| --- |
|  |

(37) формуланы қарастырамыз



Мұндағы 

Kn=K-n, Cn=Cn  екенін ескеріп, мына теңдеуді аламыз:



(34) формуланы ескеріп былай жазамыз



Абсолют координатадан салыстырмалы координатаға көшейік:  және n-ді h-қа ауыстырайық. Мұнда интегралдаудың шегі 0-ден 1-ге дейін болады.



Үшөлшемді ρ(xyz) функциясы (33)-ке ұқсас қатар жіктелінеді.



хyz – атомдардың салыстырмалы координаталары, hkl – бүтін сандар, сонымен қатар (40) формулаға сәйкес былай жазамыз



немесе



(42) және (32) формулаларды салыстыра келіп, Khkl=Fhkl екенін көреміз, сонымен F(hkl) және ρ(xyz)-тің арасындағы өзара байланыс дәлелденеді.



(34) формулада hkl -тен + -ке дейін өзгереді. Осындай байланыстағы функцияларды Фурье трансформанттары дейді. Егер F(hkl)-де есептейтін формула белгілі болса, онда -те есептеуге арналған формулада оның Фурье – трансформациясы алынады, яғни интегралдағы қосындының таңбасын өзгерту керек. (44)- ті қолданып тәжрибе нәтижесі бойынша кезкелген нүктедегі электронның тығыздығын анықтауға болады. Электрондар тығыздығының максималды мәні атомның координатасына сәйкес келеді.

Негізінде, атомның координатасын анықтап қана қоймай, электрондардың тығыздығының максимумының биіктігі атомдардағы электрондардың санына байланысты болғандықтан, атомдардың реттік номерін де анықтауға болады.

Сондықтан, электрондардың тығыздығын анықтау үшін (44) формуланы қолданады. Ол формуланы өзгерген түрде былай жазамыз:



FA , FB,  - құрылымдық амплитуданың нақты, жорамал бөліктері және моделі, - құрылымдық амплитуданың фазасы.

(44) – (46) қатарлардың әр мүшесі мағанасы бойынша да, өлшем бірлігі бойынша да электрондық тығыздыққа сәкес келетін гармониялық толқынды көрсетеді.

Белгілі бір кристаллографиялық жазықтыққа (hkl) қатаң сәйкес келетін қатарлардың біреуін қарастырайық.

,

Егер  болса онда электрондық тығыздықтын мәндері бірдей болады.

Олай болса, 44 -46 қатарлардың оң жағындағы әр қосылғыш шын мәнінде (hkl) жазықтығына перпендикуляр электрондық толқынның тығыздығын сипаттайды.

 екені белгілі

Мұндағы:  - кері тордың векторы;

- кристалдық кеңістіктің векторы;

 болғандықтан электрондық толқынның периоды - ға тең болады. F(hkl) белгілі болса онда (xyz) координатасының кез келген нүктелеріндегі -ны табуға болады. Атомның орнын табу үшін - ның максималды мәніне сәйкес келетін М(xyz) нүктесін табу керек. Атомдардың координатасын анықтау үшін, екі өлшемді Фурье қатары қолданылатын қарапайым амалды көрсетуге болады.



Тәжрибие нәтижесінде F және (hk) белгілі шамалар болады . Бір парақ қағаз алып, қарапайым жазық ячейкаға сәйкес келетін, белгілі бір масштабтағы параллелограмманы бейнелейк. Ячейканың әр қабырғасы өзара тең n бөліктерге бөлінеді және бөлінді (n) нүктесі арқылы параллелограмманың қабырғаларына параллел түзулер жүргізеді. Әр қабырғаның бөліктерінің абсолют мәні болғанымен, олардың салыстырмалы шамалары тең болады. Осындай бөлулер жасай отырып координаталары нақты белгілі n2 нүктелер алынады. Осы нүктелер үшін электрондық тығыздықты есептейді. n - санын таңдап алғанда қарастырылатын ячейкалардың сызықтық өлшемдерін үнемі ескеру керек. Егер n аз болса, онда атомды байқаусыз жіберіп алу мүмкін болады; егер n -өте көп болса есептеу жұмысының саны артып, жұмыс көбейеді. Мысалы, ренгенограммада  рефлекс болса, ал n = 60 болса онда әр  қосылғыш үшін 3600 қатарды қосу керек. Егер n = 100 болса – онда 10 000 қатарды қосу керек. Қорғау бетінде -ті барлық нүктелері бойынша есептеп сол функцияның сан мәнін анықтайды. Мәндері бірдей электрондық тығыздықтың тұрақты сызығы деп аталатын сызықтармен қосады. Сонда, теңіз деңгейі биіктігінің орынында электрондық тығыздықтың мәні тұрған кристалдың топографиялық картасын алғандай боламыз. 34- суретте, мысал ретінде, слюда кристалының осындай электрондық картасы берілген.

Құрылымдық амплитуда кез келген өлшеммен өлшенеді. Өлшем бірлігін еркін таңдау  функциясының максимумына емес, оның мәніне әсерін тигізеді. Үшөлшемді электрондық тығыздықты салу қиынға соғады. Ондай құрылымды екі өлшемді сызбада көрсете алмаймыз. Сондықтан құрылымдық сараптамада түрліше көлденең қималардың және электрондық тығыздықтың проекциясын қолданады.

Z- биіктігінде электрондық тығыздықтың жазықтығын xy координаталық жазықтығына параллель жазықтықпен қиып өткендегі көлденең қимасын табу керек болсын. Олай болса, мына функцияны табу керек.

|  |
| --- |
|  |

|  |
| --- |
|  |
| *34-сурет. Электрондық тығыздықтың картасы ( мысал ретінде слюда – мусковит алынған)* |

F(hkl) – белгілі, z-алдын ала анықталған

48-қатардағы z-қа тәуелсіз

q(hk) қосылғышы ерекше болып тұр, ол мынаған тең

|  |
| --- |
|  |

одан кейін

|  |
| --- |
|  |

функциясы есептеледі.

Ячейканы Z – осімен n бөліктерге бөлгеннен кейін электрондық ячейка көлеміндегі электрондық тығыздыққа талдау жасауға болады. Басқадай координаталық жазықтықтарға параллель жазықтықтардың көлденең қимасы осылай салынады. Мына теңдеумен:

|  |
| --- |
|  |

кезкелген P жазықтығымен қиып өткендегі электрондық тығыздықтың көлденең қимасын анықтауға болады.

Онда осы жазықтықта  мына формуламен есептелінеді:

|  |
| --- |
|  |

Сызықтық қима электрондық тығыздықтың түзу бойымен таралатыннын анықтайды. Мысал ретінде координаталық Z осіне параллель түзудің қимасын қарастырайық: Олай болса  функциясын табу керек. (Мұндағы  - айқындалған координата)

|  |
| --- |
|  |

немесе

|  |
| --- |
|  |

Мұндағы

|  |
| --- |
|  |

Жазық қиындысы сияқты, сызықтық қиманы алып, - тің көлемдік таралуына өтуге болады. Ол үшін xy қабырғасын n2 бөліктерге бөліп, бөлген нүктелер арқылы Z осіне параллель түзулер жүргізіледі.

Z осіне параллель бөлу нүктелері арқылы өтетін  -тің таралуын барлық сызықтар бойынша үшөлшемді құрылымды толық анықтауға болды.

Сызықтық қиманы координаталар осіне тәуелсіз, кез келген түзу үшін анықтауға болады. Ол үшін Z –тің (xy) –ке тәуелділігін анықтап (44)- (46) формулалардағы Z-ті f(xy)-ке ауыстырса болғаны.

Қима әдісімен қатар құрылымдық сараптамада проекция әдісі кеңінен қолданылады. Жазықтықтың  нүктелеріндегі электрондық тығыздықтың проекцияларын координаталары  бірдей ( әрине Z 0-ден 1-ге дейін өзгереді) электрондық ячейканың барлық нүктелеріндегі электрондық тығыздықтың қосынды мәні дейді.

Егер (xy) нүктесінде σ(xy) проекциясы болса, онда



Осыдан (44) формуланы ескеріп, мынаны аламыз

немесе





теңдеуіне қарайық . Мұнда -дің барлық мәнінде нөльге тең болады да; 

тең болса бірге тең болады. Сонымен, xy жазықтығындағы электрондық тығыздықтың проекциясы мына формуламен есептеледі.



Сонымен, xy жазықтығындағы электрондық тығыздықтың проекциясы мына формуламен есептеледі . Егер xy жазықтығындағы проекция салынса, онда hol рефлексін алады, егер yz- жазықтығы болса онда okl болады. Электрондық тығыздықтың проекциясы мысалы, z- осіне проекциясы , былай анықталады:





h және k нөльге тең болғанда интегралдар да нөльге тең болады. Олай болса:



Электрондық тығыздықтың Z осіне сызықтық проекциясын салу үшін базалық рефлексті (00l) қолдану керек. Сол сияқты , х және у остеріне проекциялау үшін оған сәйкес келетін h00 және 0k0 пинакоидальді рефлексті алу керек.

Егер элементар ячейкаға атомдардың көп саны салынса, онда олардың проекциясында электрондық тығыздықтың максимумдары бір – бірімен қабаттасуы мүмкін. Ол атомдардың таралу картинасын бұзып, координаталарын анықтауға мүмкіндік бермейді. Сондықтан барлық элементар ячейкалар үшін емес, проекцияны олардың ұсақ- ұсақ бөліктеріне жасайды. Мысалы: ху координаталар жазықтығындағы z, және z2 электрондық тығыздықтың қабаттарының арасының проекциясы мынадай болады:



яғни,





болса, онда



Мұндағы



Электрондық тығыздықтың түрліше координаталар жазықтығындағы проекциясына талдау жасай келіп, құрылымдық сараптаманың негізгі болатын атомның барлық үш координатасын анықтауға болады. Мысал ретінде құрамы -слюда-мусковиттің Z осіндегі электрондық тығыздығын есептеуді қарастырайық.

Рентген дифрактограммасынан дифракция бұрышын (2О), брэгг бұрышын (), жазықтықаралық арақашықтығын (d) және рефлекстің интенсивтілігін (І) анықтап, оларды кестеге  бұрышының өсу ретімен жазады. Монокристалдардың рентгенограммасын алғанда (00l) рефлексі белгіленеді, ал слюданың сингониясы жалғызсыналы ( моноклинная ) болғандықтан былай болады:



Рентгендік интенсивтіліктің рефлексі (І) құрылымдық фактормен және PLG-факторымен тығыз байланысты. Ол шамалар монокристалдардың рентгендік дифрактометриясында мына формуламен анықталады:



 шамасы F2 –пен пропорционал слюданың кристалы центрлік симметриялы болып келеді. Олай болса  нақты сан мәнін қабылдайды. Күрделі мәселелерді қарастырмас бұрын мына қарапайым мәселелерді қарастырайық: F(00*l*) слюда үшін *l*≤12-нің таңбасы (*l*=2 және *l*=5 мәндерінен басқа) оң болады. Олай болса F(002)=F(2)<0 және F(5)<0 болады. Тәжірибе жүзінде және есептеу жолымен табылған мәндер 2-кестеде келтірілген. Есептеуді жеңілдету үшін F-тің мәні 10 есеге арттырылған және бүтін санға дейін дөңгелектенген екенін ескеру керек.

*2-кесте*

*Ренгендифрактометрлік зерттеудің нәтижесінде алынған мусковит кристалының F(00l) құрылымдық амплитудасының есептелу мәні. (С және Кα сәулелері фильтрленген).*

|  |
| --- |
|  |

Есептеу үшін электрондық тығыздықтың Z-осіне проекциясы С периоды бойынша 60 бөлікке бөлінген. Z=0,5 нүктесінде симметрия центрі бар, олай болса 31 қатарды былай қосындылау қажет:



Мұндағы К-интервал номері. Кристаллографиялық Z кординатасы интервалдар номерімен мынадай байланыста:



Қатарларды қосу компьютерде жүргізіледі, бірақ біз 1≤ *l*≤12 және 0≤ *К*≤3 араларындағы барлық мәндерді келтірейік.

*l*-ға және К-ға байланысты осы шамалардың периодты таралуын 3-кестеден көруге болады.

Слюдада атомдардың таралуы мен ρ(z) функциясының арасындағы байланысты көрсетуден бұрын, сол кристалдың құрылымын қарастырайық. Слюданың құрылымы – кәдімгі қабатты силикаттардың өкілі. Олар жалпы кристаллохимиялық формуланың түрліше құрамымен сипаталады:



Мұндағы M, N, T – қабатаралық, октаэдрлік және тетраэдрлік атомдар. Формуладағы жоғарғы индекс – валенттілік, төменгі-атомдар саны. Слюда кристалының электростатикалық бейтараптығын mx=1, ng=6 шарттары орындалуы керек.  атомдары. Осы құрамға көрсетілген атомдардан басқадай атомдар да кіруі мүмкін. Слюдалардың атомдары 35-суретте көрсетілгендей қабаттасып орналасады.

|  |
| --- |
|  |
| *35-сурет. Слюданың атомдық қабаттарының тізбегінің сызбасы* |

Егер кристалдық формулада n=3 болса, онда октаэдрлік қабаттағы үш октаэдрлік позицияның екеуі, егер n=2 болса, онда барлық позицияның үшеуі де қатынасады. Бірінші типті слюдалар олар - қосоктаэдрлік, екінші типтілер – үшоктаэдрлік слюдалар. Мусковит – K(Si3Al)Al2O10(OH)2 – ол нақты қосоктаэдрліктің өзі, ал флогобит – K(Si3Al)Mg3O10(OH)2 және биотит -

K(Si3Al)Fe3Al2O10(OH)2 - бұлар үшоктаэдрлік слюдалар тобына жатады. Қосоктатроэдрлік және үшоктаэдрлік слюдалардың полиэдрикалық моделі 36-суретте көрсетілген.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

*3-кесте*

Мусковит кристалының электрондық тығыздығын ρ(z) есептеудің проекциясы.



*3-кестенің жалғасы*



*3-кестенің жалғасы*



|  |
| --- |
|  |
| *36-сурет. Слюданың қос октаэдрлі (а) және үшоктаэдрлі (б) слюданың полиэдрикалық моделі.* |

Слюданың құрылымының негізгі екі немесе үш валентті металдар атомдарының аралық оқтаэдрлік торымен қосылатын қос кремний оттекті пакеттен тұрады. Осындай пакеттің электр заряды 1 – ге тең болып қабаттарының қалыңдығы 2 : 1 қатынасын қанағаттырса онда ол заряд қабатаралық оң катионмен жойылады. Есептеу нәтижесі 3 кестеде келтірілген ρ(Z) функциясының қисығы 38–суретте көрсетілген. 38 б– суретте құрылымның бөлігі(фрагмент) Z осі бойындағы ячейканың жартысы көрсетілген (30 және 37-суреттерді қараңыз). 37 суреттен маңызды екі салдар туындайды. Біріншіден, кейбір жеке участок -терде электрондық тығыздықтың сан мәні салыстырмалы сипат алып, кейбір участоктерде электрондық тығыздық теріс шамаға айналатын болғандықтан, оның физикалық мағынасы болмайды.

|  |  |
| --- | --- |
|  | |
| *37-сурет. а) Мусковиттің Z осіне электрондық тығыздықтың проекциясы;*  *б) Мусковит кристалының құрылымының бір бөлігі* |

Оның себебі I – дің яғни соған сайкес келетін F – тің еркін өлшем бірлігінде анықталуында. Рефлексті басқа өлшем бірлігінде анықтау ρ(Z) функциясының максимумдық күйіне әсер етпейді, ол тек қана ρ(Z) функциясының нольдік күйіне әсер етеді. Екіншіден, іс жүзінде электрондық тығыздықтың таралуы бойынша құрылымдық моделін салу арқылы мәселерді шешуге тура келеді. Бұл кристалдың құрылымы, белгілі атомдармен ρ(Z) функциясының максимумдарын теңестіруге қарағанда, өте күрделі. Мұнда слюда тәрізді тәбиғи, биорганикалық күрделі кристалдар үшін, (мысал ретінде мусковитті қарастырайық) ρ(Z) функциясын салудың әдістемесі көрсетілген.

Бақылау сұрақтары

1.Нұсқаны дайындауда қандай пунктер орындалуы керек.

2.Дифракциялық картинаны үздіксіз режимде белгілеп жазу үшін қандай шарттай орындалады.

3.Перфаратор дегеніміз не, қалай жұмыс істейді.

4.Дифракциялық картинаны алымдық сканерлеу режимін тіркеу үшін орындалатын шарттар.

5.Дифрактраграмманы диаграммалық таспаға не үшін жазады?

6.Дифрактрограмманың рефлекстік бұрышы.

7.Вульф-Брегг формуласы.

8.Дифракция бұрышын анықтаудағы кездейсоқ қателіктер.

9.Кубтық кристалдар.

10.Кубтық кристалдың рентгенограммасы

11.Пэльже-фактор.

12.Бравэ ячейкасы

13.I-ячейкасы

14.F- ячейкасы

15.C- ячейкасы

16.Бравэ ячейкаларын есептеу.

17.Бравэ рентгенограммасының штрих-диаграммасы.

18.Құрылымдық амплитуданың формуласы,жеке-жеке түсіндіріңіз.

19.Рентгенодифрактометрлік зерттеулер

20.Слюда құрылымы.

4 Рентгенографиялық фазалық сараптаманың кейбір мәселелері

* 1. *Сапалық рентгенфазалық сараптаманың*

*теориясының элементтері*

Рентгенографиялық фазалық сараптаманың негізгі мақсаты – ол қоспаның фазалық құрамын (сапалық сараптама) және сол фазалардың мөлшерін (сандық сараптама) анықтау.

Кристалдық фаза деп құрылымы белгілі, яғни өзіне тән рентгенометрлік тұрақтысы бар, біртекті заттарды айтады. Кезкелген табиғи зат болсын, жасанды зат болсын олар бір фазалы немесе көп фазалы болады. Егер зерттелінетін заттың q-фазалары бір-бірімен әсерлеспейтін қоспадан тұратын болса, онда оларды q-фазалы нұсқа дейді. Бірнеше фазаның рентгенограммасы дифракциялық картинаның суперпозициясы түрінде болады, сонымен қатар әр фаза бір-біріне тәуелсіз өзінің дифракциялық картинасын түзейді. Геологияда минерал және кристалдық фаза ұғымдарының мазмұны ұқсас. Минералдар қоспасы – көпфазалы нұсқа деп қарастырылады.

Әр фаза өзінің жеке параметрлерімен (а, в, с, α, β, γ) және координаталарымен (х, у, z) белгіленетін болғандықтан рентгенодифракциялық параметрлер кристалдық фазаның паспорты тәріздес болады. Жазытықаралық арақашықтықтары d(hk*l*), рефлекстер интенсивтілігінің І(hk*l*) (hk*l-*жазықтықтар индексі) мәндері ячейка параметрімен және атомдардың координатасымен байланыста болады. Осы байланыс жалпы түрде 14 және 25-те қарастырылған.





Мұндағы fj - шашыраудың атомдық көбейткіші f(hkl) – құрылымдық амплитуда; Q – эксперименттің шартымен және кристалдың қасиетіне байланысты анықталатын көбейткіш.

Фотографиялық әдісінің дәлдігіне қарағанда рентгендік дифрактометр рефлекстердің интенсивтілігін ондаған есе жақсы дәлдікпен анықтай алатын болғандықтан фазалық сараптамада дифрактометрлер қолданылады. Кезкелген нұсқаның ренгенграфиялық фазалық сараптамасы эксперимент жүзінде алынған дифракциялық картиналар d(hkl) және I(hkl) жиынын эталондар анықтамасындағы мәліметтермен салыстырады. Ол анықтамаларды (справочник) Халықаралық кристаллографтар Одағы ұсынған.

Рентгенфазалық сараптама үшін кітапханалардағы эталондар анықтамалары ұнтақтық әдісі ашылысы мен-ақ қажет болады. Бірақ алғашқы анықтама –кітап 1938 жылы жарық көреді. Эталондар анықтамасының кітапханасын осы уақытта картотеке түрінде ұнтақтық дифракциялық стандарттардың Біріккен халықаралық комитеті шығарады. Картотека құрамына анықтама кітабы қоса кіреді.

Қазіргі рентгенометрлік анықтауыштардағы эталон-карточкалардың саны өте көп болғандықтан (мысалы бейорганикалық заттар үшін 80000-нан көп), фазаларды анықтау ұзаққа созылады. Анықтауыш-кітапханаларда берілген эталон-карточкалары түрліше тәжірибелік дәлдікпен анықталғандықтан іс жүзінде қолдану қиынға соғады. Ал тиімді , тез анықтауға болатын эталон-карточкалар ирархиясын шығару бар болғаны өзінің даму сатысында ғана.

Ұнтақтық рентгенодифракциялық эталондардың анықтауыш – кітапханаларын шығару екі бағытта дамуда: а) әмбебап кітапханалар шығаруда, б) мамандандырылған кітапханалар ұйымдастыруда. Бұл кітапханалардың құрылысы бірдей. Олардың негізгі d-ның және *l*- дің мәндері немесе карточкалар немесе химиялық құрамы туралы кейбір мәліметтер кристаллографиялық ерекшеліктер және т.б. (4-кестені қараңыз) мәліметтер бар кестелер болуы мүмкін.

Кристалдық тордың параметрлері туралы мәліметтер және түрліше кристалдық фазалар үшін жоғары сапалы құрылымдық модельдер алып, оларды ЭВМ-ді қолданып сараптау арқылы ұнтақтық рентгенограмманың дамуы жаңа сатыға көтеріледі.

Тәжірибелік факторлардың әсері жоқ құрылымдық мадельді есептеу арқылы алынған рентген рефлекісінің көпшілігін бақылау немесе ескеру өте қиынға соғады.

Эмпириялық мәндерге қарағанда есептеу жолымен алынған ұнтақтық рентгендифракциялық эталонның көптеген жетістіктері бар. Егер кейбір шағылуда d-ның мәндері бірдей болса, онда жалпы интенсивтілігіне әр рефлекстің ұнтақтық рентгенограммадағы үлесін анықтауға болады. Сонымен қатар рентгендифрактограммадағы барлық сызықтарды да анықтауға болады. Егер изоморфты серияның соңғы мүшелерінің арасындағы құрылымдық өзгерістердің табиғаты белгілі болса, онда есептелінетін рентгенограмма бойынша аралық мүшелерді анықтауға болады.

Бірақ кристалдардың өсу шарттарына сәйкес олардың құрылымдары мен құрамы да бір-бірінен айрықша болады. Олардың осындай ерекшеліктері кристалдардың жоғары сапалы құрылымдық моделін анықтауды қиындатады. Сондықтан эмпирикалық эталондық ұнтақтық рентгенограмманың ең толық кітапханасы РДF (Powdez diffraction files) картотекасы болып табылады. Картотекадағы ақпараттың саны, әдетте, көпшілік сараптамалық зертханалардың қажеттілігін толық қамтамасыз етеді. Бірақ кейбір зертханалар үшін, әсіресе шағын аудандарда орналасқан зертханалар үшін, бұл карточканың қолға түсе қоюы оңай емес. Олардағы мәліметтердің сенімділік сапасы да әртүрлі болғандықтан соңғы шығарылымдарында ғана ол мәліметтерді толықтырып және сенімділігіне сәйкес орналастыра бастады. Сарапталынатын нұсқалардың фазаларын талдауда анықтауыштардағы 80000-нан астам карточкаларды қолданылатын болғандықтан көп уақытты қажет етеді де, өнімділі өте аз болады. Сондықтан нақты мәселені шешу үшін анықтама эталондарының жеке кітапханасынан оларды бөлініп алу қажет. Оған мысалы ретінде минералдарды талдау жүргізудің машиналық әдісін айтуға болады.

Рентгенфазалық сараптама жүргізу үшін аз ғана (бірнеше грамм) материал қажет. Ол материалдар сараптама жүргізу нәтижесінде өздерінің химиялық және фазалық құрамын өзгертпейді және жойылмайды, сол күйінде сақталады.Сонымен, бірфазалық (монофазалық) затты талдау үшін үлгілер (эталондар) кестесінен тәжірибе жүзінде алынған рентгенограммаға (d*i,y,* i=I, …, N; N-рефлекстер саны),сәйкес келетін (аналог) мәліметтерді алу керек. Бірақ осы мәселенің мынадай қиыншылықтары бар: біріншіден, d*i* және І*і* –дің мәндерін тәжірибе жүзінде анықтауда қате кетеді; екіншіден, үлгі ретінде басқа авторлар тәжірибе жүзінде анықтаған үлгілер алынады, олай болса ол қателер, көпшілік жағдайда, көрсетілмейді; үшіншіден – үлгі мен зерттелінетін заттардың құрамы әртүрлі болуы мүмкін, яғни d*i* , І*і* шын мәнінде эксперимент нәтижесімен сәйкес келмейді.

Зерттелінетін нұсқаға сәйкестікті үлгілер кітапханасынан мынадай әдіспен іздейді. Зерттелінетін заттың рентгенограммасынан аса интенсивті рефлекстерді (n=3; 5; 8; 10) таңдап алып, оларды арнайы кестеде жинақталған (анықтауыш кілті) үлгілердің аса интенсивті рефлекстерімен (n) салыстырады. Кілттің бірінші бағанасында бірқалыпты (монотонно) азаятын d*i* және І*і* келтірілген. Олай болса, анықтауышта көрсетілген әр зат кілт-кестеде n рет жазылған. Анықтауыш кілтінің n=5 болғандағы фрагментін 5-кестеде келтірілген.

Тәжірибеде d*i* үшін Δj интервалы беріледі, яғни кілттен алдымен фаза таңдалып алынады, ол мынаған тең



Э және Т индекстері d*i* мен І*і* –дің тәжірибелік (э) және кестелік (т) мәндеріне сәйкес келеді. Одан кейін анықтауыштан мынаған сәйкес келетін



фазаны таңдап алады және т.с.с мынаған дейін жүргізеді:



*4-кесте*

*МКС ұсынған анықтауыш карточкалары*



*5-кесте*

*Анықтауыш кілтінің фрагменті*

|  |
| --- |
|  |
|  |

Бұл әр таңдамада кездесетін анықтауыштар фазалары (немесе солардың көпшілігі) Δd/d –ның ең төменгі Вульф-Бергг формуласына сәйкес ( 16-ны қараңыз) дифрактометрлік эксперименттің қателігімен анықталады:



Мұндағы -радианмен өлшенген.

Егер Δ градуспен анықталса, онда



Интенсивтілікті анықтау қателері эксперименттің шартымен анықталады. Мысалы, рентгендік дифрактометрия әдісінде

ΔІ=AI, мұндағы A=const

Күрделі зерттеулер жүргізу үшін (dЭ, IЭ)i және (dT, IT)j жиынтығының барлығын салыстыру керек. Анықтауыш кестесіндегі рефлекстер фазасының саны эксперименттік рентгенограммадағы рефлекстер санынан айрықша болуы мүмкін. Үлгінің және зерттелінетін заттың рентгенограммалары рефлекстерінің интенсивтілігі бөлектенуі (жіктелуі) мүмкін, яғни кілт бойынша салыстырғанда, ұқсастықты (аналогты) дұрыс таңдап алғанның өзінде, k≤n рефлекстері ғана сәйкес келеді.

Фазалық мәселелерді шешу үшін ұнтақ нұсқа қолданылады. Ұнтақ рентгендік рефлекстің максималды жиынтығын алуға мүмкіндік жасайды. Егер бастапқы материал монокристалл болса, онда оны дисперсиялайды, немесе жалған ұнтақтық рентгенограмма алу үшін арнайы камералар қолданылады.

Кристалл заттардың рентгенографиялық фазалық сараптамасы (ұнтақтың) фазаларды талдайтын эксперименттік әдіс ретінде көптеген ерешеліктермен белгілі. Ол ерекшеліктері түрліше заттарды зерттеуде қолданылатын дискреттік спектрі мен салыстыру принципіне негізделген басқа методтарға да (месс-бауэрография, спектрлік сараптама, дериватография (дериватография– лат. derivatus – бұрып жіберу, ауытқу, графия – жазу, температура алдын-ала белгіленген бағдарламалармен өзгергенде жүретін химиялық және физика-химиялық процесстерді зерттейтін дифракциялық – термиялық әдіс) және т.б.) тән.

Қазіргі уақытта электрондық есептеуіш жүйені қолданып сапалық фазалық сараптама жүргізудің көптеген әдістері мен бағдарламалары бар. Олардың барлығы, өз ерекшеліктеріне сәйкес, мына схема бойынша орындалады:

а) электрондық есептеуіш машинаға стандарттық фазалардың М карточка – эталондар кітапханасы кіргізіледі; жалпы жағдайда зерттелінетін нұсқаның рентгенограммасы басқа карточка-эталондардың бәрімен салыстырады;

б) салыстырудың бастапқы сатысында зерттелінетін нұсқаның монофазалық гипотезасын жоғарыда қарастырылған әдіс бойынша салыстырады; карточка-эталондардың саны (m) зерттелінетін зат үшін көп болуы мүмкін.

в) келесі сатыларда Р-тәрізді нұсқа туралы (Р=2, 3, ..., 6 бірінен кейін бірі ) гипотеза алынады, яғни  салыстыру варианттары ( - М-нан Р-ға дейін біріккен сандар) сарапталады. Салыстырудың әрбір сатысында үлгінің химиялық құрамына физикалық қасиетіне және басқадай салыстырудың қосымша параметрлері болатын қасиеттеріне байланысты соңғы варианттардың сандары азаюы мүмкін.

Зерттелінетін нұсқаның фазалық құрамы туралы, көпшілік жағдайда, нақты жауап беру өте қиын. Барлық жобаланған варианттар зерттелінетін нұсқаның фазалық құрамы туралы нақты қортынды жасауға негіз болады. Осы көзқарас салыстыру варианттарын «қызмет» таңдап алу әдісіне тән субъективизмді болдырмайды. Өйткені мүмкін болған барлық варианттарды қызметкер қарастыра алмайды, ол тек тәжірибесі мен білімін қолданғанның өзінде, белгілі бір шамада ғана ектеледі.

Р-ның түрліше варианттарында белгілі бір схемамен таңдап алынған барлық варианттарды белгілі бір сандық мәнмен сипаттау үшін салыстырудың сандық көрсеткішін кіргізу керке.

Нұсқадағы (К) фазалар санын анықтау критериін мына формуламен есепетеуге болады:



мұндағы n – сызықтар саны (n=3.5, 8); Р-эталондар кітапханасынан алынған фазалар саны, r -np жиынтығыан алынған зерттелінетін нұсқаның рентгенограммасындағы рефлекстер саны. Мұнда 0≤K≤1 арасында болады.

Кристалл К-ны есептеуде ең интенсивті рефлекстер алынады., ал K≥Kmin болған варианттар үшін сараптама жалғастырлады. Kmin шекті (ең төменгі) мәні эксперименттің нақты шарты мен таңдама варианттарын салыстыру арқылы анықталады. Kmin≤0,4 болғанда дұрыс варианттарды ары қарай қарастырудан шығарып тастау ықтималдылығы өте аз екенін алдын ала жүргізілген зерттеулер дәлелдеді. Салыстырудың К-варианттарынан критерий бойынша таңдап алынғанан кейін нұсқаның рентгенограммасындағы әрбір рефлекске үлгі рентгенограммаларының Р- суперпозицияларындағы рефлекстерімен сәйкестікке келтіреді де, шамасын есептейді:

|  |
| --- |
|  |

Мұндағы Д =Д ( d ), мысалы , d=d-2 немесе d=d, интенсивтілікті қалыпқа келтіру (нормировка) мынаған сәйкес жүргізіледі:



Мұндағы q– қалыпқа келтіру коэффициенті, қосуды рефлекстердің бірдей санымен жүргізіледі.

Q және R мәндерді  интервалында өзгереді, бірақ Q<0 және R<0 болған варианттары шындыққа жараспайды деп, есепке алмайды. K, Q, R ді салыстыру таңдамасында ықтималдық бағалау ретінде қарастырып былай жазуға болады: K, Q, R ( мысалы 0,993; 0,826; 0,740). Зерттелінетін проблеманың ең үлкен ықтималдығына салыстырудың барлық варианттарының ішінен ең үлкен мәні бар KQ – ғана сәйкес келеді. R-факторы қосалқы болады. Оған эксперименттің қатесімен қатар басқа да көптеген ( мысалы, осы фазаның рентгенграммасындағы сызықтар саны-) құбылыстар әсер етеді. Мысалы

егер және Іэ =Іт, болса, онда R=1.

*4.2. Сандық рентгенофазалық сараптама теориясының элементтері*

Рентгендік фазалық сапалық сараптама кристалдық фазалардың мөлшерін анықтаудың негізі болып табылады. Ондай әдісті сандық фазалық сараптама дейді.

Ұнтақтық дифрактограммадан І(hkl) рефлектің интенсивтілігі, жалпы түрде былай анықталады:



Мұндағы І0 – алғашқы рентген шоғының интенсивтілігі; e, m-электронның заряды және массасы; - рентген сәулесінің толқын ұзындығы; d- детектордың кірісіндегі саңылаудың ені; с- жарық жылдамдығы; нұсқа мен детектордың ара- қашықтығы; Р- қайталану факторы; F-құрылымдық амплитуда; θ - Вульф-Брэгг бұрышы, Т – температуралық фактор; А – абсорбциялық фактор; V – нұсқаның сәулелендіретін көлемі; С – қоспадағы фазалар мөлшері; N-көлем бірлігіндегі атомдар саны.

Басқа эксперименттік әдістер үшін есептеу шарты өзгеріп отырады, бірақ І(hkl)-ді әрқашан былай жазуға болады:



Мұндағы Ку-көп факторларға тәуелді коэффициент; С*і*- нұсқадағы фазалардың қоспасы. Егер Ку=const десек, онда , өйткені с=1;  -таза *і*-фазасындағы j – рефлекстің интенсивтілігі.

Стандартты нұсқалардың рентгенометриялық кітапханаларының барлығы, басынан бастап, сапалық сараптама үшін құрылғанын және сол үшін қолданылатын ескерте кетейік. Оларда осы уақытқа дейін қоспадағы фазалар шамасын анықтауды жеңілдететін стандартты параметрлер жоқ. Олай болса ендігі жұмыс мына бағыттарда жүргізілуі керек:

1. сараптама зертханаларында үлгілер (образец немесе эталон) стандарттарын (карточка-эталон емес) жасау керек. Стандартты үлгілер зерттелінетін заттың ерекшеліктерін (силикаттар, сульфидтер, бораттар және т.б.) ескеруі қажет. Стандартты үлгілер рефлекстерінің интенсивтілігін анықтау эксперимент нәтижесімен және есептеу әдісімен орталықтандырылады;
2. үлгілер карточкасына сандық рентгенографиялық фазалық сараптамада қолдануға болатын қажетті мәліметтер болуы керек. Ондай мәліметтерді таңдап алу арнайы қосымша зерттеулерді қажет етеді. Олардың іс жүзіндегі маңызын мына мысал дәлелдейді:

үлгілер кестелерінде, басқа параметрлермен қатар, сипаттамалық рефлекстердің (олардың фазалары кілт бойынша жазылған) интенсивтілігінің абсолют (есептелген) мәндері келтіріледі. Олар j-ші интенсивтіліктің *i* және K фазаларының q – сызығына қатынасы мынадай болады:



Бұл қатынасдағы *Iij/Ikq = hik* шамасы тәжірибе жүзінде анықталады,

анықтауыш карточкасы кіргізілген болса, кестеден есептелініп алынады. Осыдан:

немесе ci + Tikck=0

Мұндағы Tik=h*ik/Hik*  Сонымен қатар (N- фазалар саны). Олай болса N теңдеулер системасын шешу керек.



Бастапқы критерий ретінде барлық рефлекстердің интегралдық интенсивтілігін

алып басқа әдістемені қолдануға болады.

Рефлекстің і – фазасындағы интенсивтіліктердің қосындысын



құрылымдық модель бойынша есептеп шығаруға болады. Көрсетілген (немесе оған ұқсас) параметрлерді кіргізу нұсқадағы фазалар мөлшерін анықтауды жеңілдетеді.

Қазіргі уақытта рентгендік фазалық сараптаманың теориялық негізінде мәліметтер қорын (база данных) құруға және сол қорлармен жұмыс әдістемесіне ерекше көңіл бөледі.

Жоғарыда қарастырылған мәселелерді тұжырымдай келіп рентгендік фазалық сараптаманың жұмыс принциптерінің негізін қарастыруға болады. Олар:

1. әр кристалдық фазаның өзіне ғана тән уақыттың дифракциялық спектрі (d, I жиынтығымен) болады; ол спектр кристалдық фазаның паспорты сияқты болады;
2. кристалдық фазалар қоспасының ұнтақтық дифракциялық спектр оған кіретін барлық фазалар қоспасының спектрлерінің қосындысы (суперпозициясы) болады;
3. дифракциялық фазалар спектрлерінің сызықттарының интенсивтілігі оның қоспадағы салыстырмалы мөлшеріне тәуелді болады;
4. қоспаның ұнтақтық дифракциялық спектрімен зерттелінетін нұсқадағы кристалдық фазалар мөлшеріне сапалық және сандық баға беруге болады.
5. қоспалардың құрамына талдау жасау (иденфикация) іс жүзінде мына үш мәселеге негізделген: а) экспериментіне – таза фазалардың ұнтақтық дифракциялық спектрін алу және оған есептеу жүргізу, эксперимент нәтижесін сандық нәтижеге дейін жеткізу; б) мәліметтер қорын құру – таза фазалардың ұнтақтық дифракциялық спектрін және олар туралы кейбір қосымша ақпараттарды жинақтау, олардың нақтылығын анықтап, ақпараттық құндылығына сәйкес топтастыру; с) РФА – мәелелерін шешуге қажетті ықтимал фазаларды ақпараттар базасынан іздестіру және таңдап алу (стратегия и тактика).

Осы үш мәселенің соңғы екеуін қарастырайық. Қазіргі уақыттағы кітапхана немесе мәліметтер дифракциялық спектр бойынша зерттелінетін үлгілердің фазалық құрамын талдауда мәліметтер қорын қолдану басты проблема болып табылады.

Мәліметтер қорын құру, уақыт бойынша бірнеше сатыларға бөлінеді:

1. «Үлгілік» (эталондық) ақпаратты жинақтау сатысы. Бұл сатыда таза кристалдардың және кейбір қоспалардың (тау жыныстары, рудалар және оларды технологиялық өңдеу өнімдері, керамика, цемент шикізаты, клинкерлік материалдар, металдар және қорытпалар, бояғыштар, органикалық заттар және т.б.) ұнтақтық дифракциялық спектрі жинақталады;

2) Мәліметтер қорын құру – жинақталған мәліметтерді бір жүйеге келтіру сатысы. Мұнда күрделі табиғи және өндірістік кристалды фазалар қоспаларына талдау жасауда мәліметтер қорын қолданып ықтимал фазаларды іздестіру-таңдау (салыстыру) әдісін және белгісіз жаңа затар мен таза (белгілі) заттарды анықтау;

3) Электрондық- есептеуіш машиналарында мәліметтер қорын құру, РФА-ны жүргізгенде ақпараттарды жинақтау және оны алу әдістері.

Сонымен тарихи тұрғыдан қарағанда поликристалды материалдардың РФА мәселесі өзінің маңыздылығын әлі күнге дейін сақтауда. Оның шешімі уақытқа байланысты қолмен және машинамен шешу болып екіге бөлінеді. РФА-ның машиналық әдісімен дифрактометр және электрондық есептеуіш жүйе соған сәйкес құрылған программалары болып бір кешен құрайды.

Қазіргі уақытта таза кристалдық фазалардың ұнтақтық дифракциялық мәліметтерінің мәліметтер қорының үш түрі бар: а) фильмотекалар, б) штирхті (бағаналы) диаграммалар, в) жазықтықаралық арақашықтығы мен интенсивтіліктер (d, I/I0) кестесі.

Фильмотекалар – таза кристалдық фазалардың ұнтақтық дифракциялық ренгенограммаларының жиынтығы (коллекциясы). Оған мысал ретінде минералдарды айтуға болады.

Жұмыс процесінде оларды жинақтап зерттелінетін нұсқаның фазалық күйін анықтауды тездетуге ықпал жасайды. Бұл анықтау нұсқаның және олардың мүмкін болатын фазаларының рентгенограммаларын тікелей құру арқылы жүргізіледі.

Осындай мәліметтер қорының негізгі кемшілгі – рентгенограмманы қатаң түрде бір жиіліктегі сипаттамалық рентген сәулесімен және камерадағы гониометрдің диаметрлері бірдей болғанда ғана тіркеуге болады. Олай болса, басқадай жағдайда алынған ұнтақтық дифракциялық спектрімен салыстыру нәтижесін қолдануға болмайды.

Мүмкін стандартты (сарапталынатын нұсқаның құрамына кіретін таза фазалардың) іздестіру, әдетте, фильмотеканың барлық бөлімдерінен іріктеліп алынады және оны олармен жұмыс ұзаққа созылумен қатар, орындаушының көру арқылы еске сақтау қабілетіне де байланысты.

Осы уақытқа дейін фильмотекаларды сараптау (аналитикалық) және зерттеу зертханаларында талдау (идентификациялық) жүргізу үшін қолданады. Бірақ зерттелінетін нұсқаның құрамына кіретін фазалар саны шектелген-көп емес,аз болуы керек. Зерттелінетін нұсқалардың фазалаық құрамына алдын-ала талдау сатысында фильмотека көп көмек көрсетеді.

Штрихты (бағаналы) диаграммалар - белгі бір масштабта жұқа мөлдір үлбіге (пленка) немесе қағаз жолағына жазылған сарапталынатын нұсқалардың және таза кристалдық фазалардың ұнтақтық дифракциялық спектрлерінің схемалық кескіні. Мысалы, абцисса осі бойынша бастапқы рентген сәулесінің шоғының центрінен спектр сызығының арасына дейінгі арақашықтық ( *l*, мм), немесе дифракция бұрышы (θ немесе 2θ), жазықтықаралық арақашықтығы, ал ордината осі бойынша спектр сызықтарының интенсивтілігінің салыстырмалы (I/I0) шамасы салынады.

Мәліметтер қорының бұл түрі, рентгенограмманы алу шартына байланыссыз, фазалардың ұнтақтық ддифракциялық спектрін бір масштабпен өлшеуге мүмкіндік береді. Осындай мәліметтер қорын көптеген зертеушілер фильмотекалармен қатар қолданған. Штрихталған диаграммада дифракция спектрінің екі параметрін (d, I) бірдей анықтау жеңіл болғандықтан изоқұрылымдық (изоструктуралық) және изоморфты қосылыстарымен жұмыс кезінде алынған дифракциялық спектрлерді бейнелеуде маңызды роль атқарады. Қазіргі уақытта штрихты диаграмма көрнекті және ықшам болғандықтан РФА нәтижесін көрсетуге қолданылады.

Мысал ретінде, қоспа рентгенограммасы және мәліметтер қорынан алынған, мүмкін болады-ау деген қосылыстардың штрих-диаграммалары 39-суретте келтірілген.

|  |  |
| --- | --- |
|  | (d, I/I0) кестесі (4-кестені қараңыз) – ұнтақтың дифракциялық спектрді сипаттайтын әмбебап кесте десе де болады. Жазықтықаралық арақашықтықтың Вульф-Брэгг формуласымен (2d sinθ=nλ) анықталса, салыстырмалы интенсивтілікті көрнекі немесе инструменталды әдіспен 100 (10) балдық шкала бойынша сандық түрде анықталады. Бірақ кейбір ғылыми-техникалық басылымдарда ұнтақтық дифракциялық спектрдің интенсивтілік сызығын анықтауда әріппен белгілеу де қолдануда.  Интенсивтіліктер сызығын бұлай белгілеу мәліметтердің сапасын төмендетіп, |
| *38-сурет.* Фазалар қоспасының рентгенограммасы, оның штрих-диаграммасы және мәліметтер қорынан алынған мүмкін болады-ау деген фазалардың штрих-диаграмасы |

автоматтандырылған мәліметтер қорын қолдануды қиындатады.

Осы әдістің ұтымдылығы – d-ның шамасы эксперимент шарттарына тәуелді емес. Сонымен қатар, дифракциялық спектрдің сандық түрде белгілеуі, оны электрондық есептеуіш машинасына кіргізуді жеңілдетіп рентгендік фазалық анализді автоматтандыруға мүмкіндік жасайды. Мәліметтер қорының кестесі (d, I/I0) анықтамалық (ақпараттың) құжат ретінде қолданылатын карточка-құжаттың негізін құрайды, ал осы типті мәліметтер қорын әуел бастан физиктер, химиктер, геологтар және металлургтар назар аудара бастады. Ұнтақтық дифракциялық спектрдің стандарттарының мәліметтер қоры екі бағытта дамуда: әмбебап және мамандандырылған ақпараттар қоры олардың құрлымы бірдей. Мәліметтер қорының аса дәл болуы, олардың көбеюі және электрондық есептеуіш машинасын қолданудың нәтижесінде тордың параметрлері туралы және түрліше кристалдық фазалардың сапалы құрылымдарының моделін алуға қол жеткізді. Осындай ұнтақтық стандарттардың эмприкалық стандарттардан мынадай артықшылығы бар: спектрдің барлық сызықтарын дәл анықтауға; жазықтықаралық арақашықтықтары бірдей болғанда әр рефлекстің жалпы интенсивтіліктер сызығына тигізетін ықпалын анықтауға; изоморфты сериялардың аралық мүшесін анықтауға болады. Әмбебап мәліметтер қоры ақпараттар ұнтақтық спектрлер стандарттары үшін көпшілік зертханаларда жеткілікті мөлшерде бар. Сондықтан спектрлер стандарттарының аз мөлшерін қолданған (мысалы минералдар Powdez Diffraction File-PDF, 1992) анықтауыштар мен шағын қор пайда болды. Сонымен қатар бірнеше мамандандырылған шағын қор (Powdez Diffraction File and Realated Prodacts, 1994-1995) халықаралық дифракциялық центрдің (ICDD)ұсынысымен шығарылады.

Мәліметтер қоры сол қордағы стандарттардың талабына сай болу үшін олар толық, жеңілдендірілген және мазмұнды сипатталған болуы керек. Ұнтақтық дифракциялық мәліметтреді дайындауда пайдаланылған стандартты карточка құжаттарды ұлттық немесе халықаралық мәліметтер қорына кіргізуге немесе ғылыми-техникалық баспаларда мақалалар жариялауда қолдануға болады.

Ақпараттық стандарттардың форматтарын қолдану (алыну шартына байланыссыз мәліметтердің мазмұнын сипаттау мәселелерін жетілдіруді және онымен қоса жүретін сапа критериін (сенімділік критериі) анықтауды қамтамасыз етеді. Бұған дәлел ретінде 71 формуланы алуға болады.

Ең алғашқы мәлімет қорының бірі минералды анықтайтын (идентификациялау) ренгенографикалық фазалық сараптама ұшін құрылды. Сондықтан бұл мәліметтер қорының ерекшеліктері нақты белгілі болғандықтан осыған ұқсас мәліметтер қорын басқа типті заттар үшін де құруға қолданылды.

Химиялық синтетикалық қосылыстарға қарағанда табиғи заттар-минералдар элементтік құрамының көпшілік жағдайда тұрақты болуымен және басқа қосындылардың өте аз мөлшерде болуымен айқындалады. Сондықтан әр диогностикалық белгі бір ғана шамамен емес, белгілі бір диапозонда, яғни статистикалиқ шама болады. Оның себебі минералдар табиғатта бақыланбайтын, өзгермелі физико-химиялық жағдайда өседі. Өзгермелі геологиялық құбылыстың әсерінен реакция минералдардың қатты күйінде жүреді. Сол себепті минералдарды, тек шартты түрде ғана, ақпараттық немесе анықтамалық стандарттар ретінде қолдануға болады.

Табиғи заттарда, өздерінің негізгі құрылысынан бөлек, түрліше қоспалар болатыны белгілі. Сондықтан минералдардың химиялық құрамын стехиометрлік қатынастарға жатқызуға болмайды. Минералдардың нақты реалды құрылымы, көпшілік жағдайда олардың орта құрылымдарынан (идеал құрылым) бөлек болады. Табиғаттағы процестерді басқару мүмкін болмағандықтан минералдарда түрліше ақау(дефект) болуы мүмкін. Осының барлығы бір нүсқа мен екінші нүсқаның ұнтақтық дифракциялық спектріне (d, I/I жиынтығы) әсер етеді. Осыған байланысты жазықтықаралық арақашықтықтарының, жеке интенсивтіліктер вариаяциясы, рефлекстер пішіндерінің және спектрдегі сызықтар санының өзгеруі байқалады.

Минералдардың нақты құрылымының орта құрылымынан, ерекшеліктері олардың пайда болу шарты мен орналасқан жағдайына байланысты болады. Басқа жағынан қарағанда, нақты құрылымында минералдың қандай жағдайда пайда болғаны туралы ақпарат болады. Бұл-олардың типомофтық (морфологиялық құрылымы) ерекшеліктері. Сондықтан минералдардың ұнтақтық спектірін тазалау немесе түзету аса қажетті геологиялық ақпараттарды жоғалтып алуга әкеліп соқтырады.Табиғи минералдар мен олардың синтетикалық жолмен алынған “туыстарының” айырмашылықтары қосымша қиындықтар туғызып, РФА ны жүргізу процесін қиындатады. Стандарттық фазалардық ақпараттың сызықтар көрсеткіштер кешенінің құрылымын қарастырайық. Көрсеткіштің түбегейлі пішінінде осындай сызықтардың бесеуі кешенге қалтырылған. Олар минералдардың ұнтақтық спектріндегі ең күшті сызықтар. Көрсеткіштің жолында олар интенсивтіліктері азаю (кему) ретінде орналасады. Интенсивтіліктің сызығы сәйкес келсе онда жолдың бірінші орнына ең үлкен мәні бар жазықтықаралық арақашықтықтар сызығы жазылады. Жазықтықаралық арақашықтықтарының әрбір кешенді мәндерінен кейін, олардың салыстырмалы интинсивтілігінен кейін көрсеткіш жолында минералды аты орыс, ағылшын тілінде және олардың "таза түріндегі” химиялық формуласы жазылады. Көрсеткіштің соңғы бағанасында кесте карточканың реттік саны (анықтаушының) жазылады. (5 кестені қараңыз)

Кешеннің әрбір жолы циклдық орынауыстыру жолымен жолдың бірінші орынына шығарылады. Сонымен, көрсеткіштер әр минерал үш-бес, немесе оданда көп рет жазылады.

Көрсеткіш кілтін бірінші бағанасында кешенге тән сызықтардың барлық мәндері кішірею (азаю) бағытында орналастырады, яғни іс жүзінде анықтауышпен қолмен жұмыс кезінде қолданылған кілт қайталанады. Минералдардың ренгенографикалық анықтауышында алфавиттік көрсеткіш болады. Онда альфавит бойынша минералдардың аттары, аса интенсивті сызықтардың жазықтықаралық арақашықтығының үш мәні және кестенің реттік саны келтіріледі. Сонымен, минералдың аты бойынша оның ең күшті сызықтарын үш немесе бес стандарттың интенсивтілік сызықтарымен салыстыру арқылы дұрыстығын тексеруге болады, немесе зерттеушінің алған ұнтақтық мәліметтерін кесте-карточканың реттік санын қолданып табылған спектр стандарттарының толық кестесімен салыстыруға болады. Егер минералдың аты белгілі болса,онда алфавиттік көрсеткіш бойынша анықталатын фазаның дұрыстығын айқындауға болады.

Жыл сайын ұнтақтың стандарттар санының (мөлшерін 2000-ға жуық) өсуі анықтауыштар көлемін де өсіреді. Олар фазаларды анықтауды, мүмкін болатын стандарттарды іздестіруді, сарапталатын нұсқалардың фазалық құрамын анықтауы қиындатады. Сонымен қатар РФА жүргізу үшін көп уақытты қажет етеді. Осындай қиындықтан шығудың жолы- жеке мәселені шешуге арналған шағын көлемді мамандандырылған мәліметтер қорын құру болып табылады. Мысалы, мәліметтердің шағын (подбаза) қоры: минералдар, сульфидтер, қалайы қосындысы бар минералдар және т.б.

Осындай мини-файлдар «қолмен жұмыс» әдістемесін қолдану мүмкіншілігін сақтайды, оған кететін уақытты азайтады. Қазіргі уақытта 80000-нан асатын таза фазалар карточкасымен жұмыс істеу үшін компьютерлік ақпараттық технологияны қолдану міндетті түрде қажет. Мұнда іздестіру әдістемесі жетілдіріледі. Ол үшін мына ережелерді ескеру керек:

1. барлық ұнтақтық стандартар спектрі кем дегенде бір рет жазықтықаралық арақашықтықтығының (d1, d2) жұбымен анықтауышқа кіргізіледі, мұндағы d1- ең күшті интенсивтіліктің, d2- оған ең жақын интенсивтіліктің сызығы;
2. стандарттардың ақпараттық сызықтарының кешені көрсеткіште екі рет келтірілген: (d1, d2), (d2, d1) егер І2 /І1, І3 /І1 яғни І1 >І2 >І3 ;
3. стандарттардың ақпараттың сызықтарының кешені көрсеткіште үш рет жазылған: (d1, d2), (d2, d1), (d3, d1), егер І2/І1 >0,75, І3/І1 >0,75, ал І4/І1 ≤ 0,75 янғи І1 >І2 >І3 >І4 ;
4. стандарттың ақпараттың сызықтары кешендік жазуы көрсеткішті төрт рет келтірілген: (d1, d2), (d2, d1), (d3, d1), (d4, d1), егер І4/І1 ≤ 0,75.

Интенсивтілікті осылай анықтау нәтижесінде ақпараттың кешенінің сызықтарының бір-біріне қатынасы бір фаза үшін бірнеше рет жазылады екен.

Стандарттардың ұнтақтық дифракциялық спектрін сан түрінде қолдану, бір жағынан, әмбебап ақпарат базасын құруға мүмкіндік жасаса, екінші жағынан – іздестірудің стратегиясын қорытуда спектрдің ақпарттық сызықтар кешенінен ықтимал стандарттарды таңдап алу және оларды салыстыруға мүмкіндік жасады.

Бұл ережелерді түрліше ақпарттық базадағы стандартар жазылымдары бір-бірінен айрықша болғанның өзінде де қолдануға болады. Осындай ерекшеліктерді халықаралық үлгідегі және ТМД-да (тәуелсіз мемлекеттер достастығы) қабылданған кестелерден табуға болады. Соңғы кестелер Россияда және Белоруссияда сақталған. Олар халықаралық кестелерге сәйкес келеді (6-кесте)

*6-кесте*

Ұнтақты дифракциялық спектрлердің сан мәндерінің

кестелер форматына мысал

1. Халықаралық



2. ТМД-дағы стандартты



Ақпараттың базаға кірген стандарттық фазалар (d, I/I0) кестесі және сарапталатын материалдар спектрі эксперимент нәтижесі екеніне назар аударыңыздар. Олай болса оларды анықтағанда, қандай да болмасын қателіктер жіберілуі сөзсіз және ол қателіктер сараптаушыға белгісіз. Осыны есте ұстаңыздар. Сонымен қатар стандарттар затының құрамы, әсіресе, стандарт ретінде минералдың фазаларды қолданғанда бөлек болуы мүмкін. Сондықтан d-ның мәні сарапталатын нұсқаның эксперименттік нәтижелеріне сәйкес келмеуі мүмкін. Анықтау жүргізгенде осыны әруақытта есте сақтау керек.

4.3 Рентгенограмма бойынша заттарды автоматты анықтау (идентификация) схемасы

Стандарттар спектрінде ақпарттық сызықтар кешенінің үлгілер спектрінде болуы іздестірудің стратегиясын – анықтаудың екі сатылы түрін таңдап алуды анықтады. Мүмкін болатын үлгілерді іздестірудің бірінші сатысы – интенсивтілігі аса күшті сарапталатын нұсқаның рефлекстерін ақпараттық сызықтардың көрсеткіштегі сызықтарымен салыстырады. Бұл карточканың реттік санын және үлгілер кестесін анықтау үшін қолданылады. Екінші сатыда үлгі мен сарапталатын нұсқаның толық спектрлері салыстырылады; мұнда үлгі мен сарапталатын нұсқаның спектрлік сызықтары бір-бірінен елеулі айырмашылықтары болуы мүмкін. Сонымен қатар үлгілер мен сарапталынатын нұсқалардың рентгенограммасында рефлекстер интенсивтілігінің бөлектенуі мүмкін, яғни көрсеткіші (кілт) бойынша салыстырғанда ықтимал үлгі дұрыс анықталғанның өзінде, рефлекстің кейбір бөліктері ғана сәйкес келеді. Бұл мәеленің шешілуін қиындата түседі. Мұнда сараптаушы қосымша ақпартты ескеруі керек. Оған нұсқаның элементтік құрамы және басқадай қасиеттері жатады. Рентгенографиялық фазалық сараптаманың стратегиясының сызбасы 40-суретте көрсетілген.

Ақпараттық базада карточкалар санының көп болуы анықтау процесін ұзаққа созады. Сонымен қатар анықтаудың нәтижесі және қортындылар сараптаушының дағдылануына және оның шеберлігіне байланысты болғандықтан, қортынды нақты болмауы мүмкін. Бірақ сарапталынатын заттардың ұнтақтық дифракциялық спектрлері бойынша қолмен анықтау әдістемесі болашақта қолданыла береді. Ол әсіресе көрнекі өлшенетін мәліметтер үшін қолайлы. Сондықтан РФА-ның дамуының табиғи сатысы болып анықтаудың автоматтандырылған жүйесін электрондық есептеуіш машинасының негізінде құру болып табылады.

Ұнтақтық дифракциялық стандартардың мәліметтер қоры өскен сайын РФА жұмысы өнімсіз болып, ал сарапталынатын нұсқаның ықтимал стандартын іздестіру ұзаққа созылатындығы соншалық, тіпті осы әдістің экономикалық тиімділігі (рентабельность) туралы мәселе қойылады, РФА-ны автоматтандыру мәселесі туындады.

|  |
| --- |
|  |
| *39-сурет. Ықтимал стандарттарды іздестіру-таңдаудың стратегиялық сызбасы*  ХХ-ғасырдың 60-жылдарынан бастап рентгенқұрылымдық сараптамада электрондық есепетуіш машинасы және компьютердің көмегімен рентгендік дифракциялық спектрді автоматты түрде анықтау әдісі мен программасы қолданыла бастады. Зерттеулер негізінен басты екі мәселені шешуге бағытталады:   1. машиналық мәліметтер қорын құру (қолдануға қолайлы машиналық формат   жасау);   1. сапалық РФА-ның әдістемелерін логикалық және математикалық жүйеге   келтіру (автоматты анықтаудың тиімді алгоритмін құру). |

Бір стандартты карточкадағы ақпараттың көлемі бір килобайтқа жетеді, олай болса, ІСDD-ның әмбебап мәліметтер қоры 100 мегабайттан артатын ақпарат болады. Оны сақтау үшін CD-ROM типті ақпаратты программасын сиғызатын шағын жинағыш (накопитель) керек. Мысалы CD-ROM-compact disk read only memory типті жинағыш 680 мегабайт ақпаратты сақтай алады. Машиналық картотеканы қолданып автоматты анықтау машиналық карточкадан (МНД немесе МНЛ) ақпаратты үздіксіз және бірнеше рет оқуына келіп тіреледі.

Жинағыш пен ЭЭМ-ның оперативті жадына сақтау қондырғысымен ақпарат алмасуы созылмалы процесс болғандықтан, ол ақырында автоматты анықтаудың тез орындалатын программасын анықтайды. Осы мәселе стандарттардың мәліметтерін жазатын машиналық форматты көп ықшамдауға әсерін тигізеді. Осыған орай, ықтималды стандарттарды таңдап алу және іздестіру жұмысын тездететін, нақтырақ айтқанда, тездету үшін автоматты анықтау жүйесі арнайы форматтағы және құрылымдағы ақпараттық базаны қолданады.

Мәліметтер қорын қарауды тездету мүмкіншілігі, стандарттың спектрімен зерттелінетін спектрдің сәйкес келуінің сандық мәнін алу – автоматтық анықтаудың басты моменті болып табылады. Осындай сипаттың нақтылығы анықтау жүргізгендегі қабылданған модельдің спектрі салыстырмалы спектрмен сәйкес келу критериін есептеудің күрделі болуына байланысты болады.

Сонымен, қолмен анықтау болсын, автоматты анықтау болсын олардың негізгі мақсаты-көптеген стандарттар ішінен сарапталатын материалдың спектріне жақын келетін спектрді анықтау. Қазіргі кездегі автоматты анықтау жүйелелерінің (САИ-система автоматичемкой идентификации) көпшілігі спектрлердің детерменистік моделі бойынша құрылған. Сарапталатын материалдың және стандарттың спектрлерінің статистикалық моделі ХХ-ғасырдың 70-жылдары ғана ұсынылды және сол жылдары рентгенофазалық сараптаманың «машиналық» жүйесі қолданыла бастады. Атап айтқанда, қоспалардың модельді стандартын құру үшін мына функцияны қолдану ұсынылады:



Мұндағы І0(d)- і-нөмерлі стандарттың спектрлік функциясы, I(d)mod – модельдің спектрлік функциясы, с′ -көбейткіш сарапталатын нұсқадағы і-стандартының пропорционалдық коэффициенті, М-мәліметтер қорындағы стандарттар саны. Сонымен анықтаудың мәселелері-шартты таралымы нөльден үлкен, яғни сі>0, мұндағы і=1,2,3..., n және n≤M стандарттарды іздеп табу. Бірақ М теңдеулер санынан (Р) көп болғандықтан осы жүйе үшін n-теңдеу (і=1,2,..., n) жалғыз емес. Біртекті еместікті жою үшін, алдын ала жүргізілген сараптамаға сүйеніп элементтер (фазалар) санын М-ді М< Р шамаға дейін азайту керек. Бұл жағдайда спектрлерді анықтауда ықтимал стандарттарды іздестіру-таңдап амалы екі сатыдан тұрады:

а) сарапталатын нұсқадағы ықтимал стандарттарды алдын ала қысқарту;

б) іріктелініп алынған стандарттарға көз жеткізу.

Бірінші сатыда түрліше критерилердің көмегімен мәліметтер қорынан М ықтимал стандарт таңдап алынады. Ол үшін критерилердің сандық мәні есептеліп, нәтижелері сол мәндердің азаю бағытында бір жолда жазылады да, ықтимал стандарттардың бірінші тізімі құралады. Ол аса үлкен болуы мүмкін (Мі≤50). Одан кейін шек (порог) қойылады, соны негізге ала отырып ықтимал стандарттардың жаңа тізіміне критеридің осы шектен міндетті түрде үлкен болатын мәндері ғана кіргізіледі. Критерилерді есептеу ықтималдық стандарттардың ақпараттың кешенінің үш-бес сызығы үшін жүргізіледі. Осы әдіс ықтимал стандарттарды іздестіру-таңдау барлық автоматтандырылған жүйеде қолданылады. Оның тиімді жағы спектралдық ақпараттың үлкен көлемін тез қарап шығуға болады, ал критерий мәнінің тиімді шегін дұрыс таңдап алу қиынға соғатын болғандықтан бұл оның басты кемшілігі болып табылады.

Екінші сатыда сарапталатын материалдың фазалық құрамын анықтайды, ол үшін тізімге кірген стандарттардың ғана спектрлері қолданылады. Осының үш варианты бар.

1. Критерилердің мәнін есептеу және сарапталатын спектрдің стандарттар спектрінің сызығымен сәйкес келуі кестесін жинақтау және оған талдау жасау. Бұл алынған мәліметтерді ЭЭМде өңдеу, іс жүзінде, барлық РФА автоматтандырылған жүйелерде қолданылады. Сарапталатын нұсқалардың, ықтимал стандарттардың шрих диаграммаларын дисплейге шығару осы сатының вариантарының бірі болады. Экранда шығатын спектрдің саны аз болғандықтан осындай көрнекті әдісті қолдану аясы шектеледі.

2. Стандарттардың таңдап алған спектрлерінің шартты таралымын бағалау және қажеттіліктің берілген деңгейінен (уравень значимости ) жоғары мәндерді таңдап алу.Бұл вариант сарапталатын нұсқаны құрайтын ықтимал фазалардың сандық мәнін анықтауға мұмкіндік жасайды. Сызықтардың өзара сәйкес келуіне арнап (Р) теңдеуден тұратын жұйе құрайды (74 формуласын қараңыз)



Мұндағы і=1,2,3, …, Р, М<Р.

Фазалық құрамын анықтау с′ бойынша теңдеуді минимизациялау



Мұндағы  және  мен шектелген нұсқаның К сызығына сәйкес келетін стандарттық і сызығының интинсивтілігі. Егер С қажеттіліктің берілген деңгейінен кіші болса, онда ондай стандарттар тізімнен шығарылады да сарапталатын нұсқаның соңғы құралы М2 фазасын құрайды, сонымен қатар М2М1 болады. Осы автоматтандырылған рентгенографиялық фазалық сараптаманың кемшілігі ретінде стандарттық мәліметтер қорында басқадай «жақын» спектрлер болуы мүмкін (мысалы, изоқұрылымдық қосылыстар, изоморфты қоспалар, политиптер және т.б.). Сондықтан осы теңдеулер жүйесі қате нәтижелер алуға соқтыруы мүмкін. Қорыта айтқанда, фазалық құрамды анықтау мәселелері қосымша әрекеттер жасауды талап етеді. Сонымен, сарапталатын минералдың фазалық құрамын анықтаудың соңғы сатысында осы вариантты сақтықпен қолдануға болады.

3. Фазалық құрамы өзгермелі ықтимал стандарттардың спектрлерінің түрліше құрамын және таралымын анықтау үшін олардың ішінен бір немесе бірнеше «теориялық» қоспаның ықтимал варианттарын қарастырады. Бұл әдісте бірінші сатыда таңдап алынған ықтималдық стандартынан құрылған мүмкін болатын қоспалардың спектрлері салыстырылады. Олардың саны:



мұндағы - і-бойынша Мі-ден құралған сандар.

Осы теориялық қоспалардың біреуі өзінің құрамы және мазмұны бойынша сарапталатын нұсқаға сәйкес келеді деп жорамалдайық. РФА-ның бұл вариантында, есептелген шартты таралымынан басқа түрліше модельдердің және сарапталатын спектрлердің сәйкестіктері зерттелінеді. Математикалық модельдер спектрлерінің шамадан тыс (оның статистикалық мәндерінің және ескерілмеген басқадай факторлардың ғана әсері жеткіліксіз) нақты емес, сарапталатын нұсқаның спектріне жуық спектр алудың ықтималдығы аса көп. Сондықтан сараптаманың соңғы нәтижесі ретінде мұмкін болатын бірнеше теориялық қоспалардың спектрін алған дұрыс болады.

Салыстырмалы спектрлердің жақын болуын бағалау оларға сәйкес келетін, соның ішінде жоғарыда қарастырылған критерилердің көмегімен жүргізу керек. Критерий нақты мәнінен қашық болса, онда қолданылған мәліметтер қорына қажетті стандарт туралы мәлімет болуы мүмкін. Мәселені шешудің критериін дұрыс таңдап алу үшін рентгендік фазалық сараптамада арнайы есептеу қолданылады.

Мынадай (di,k; Ii,k,T) жиынтығы бар мәліметтер қорының (і-рефлекстің фазасы, к-фазаның индексі) құрамы және қасиеттері зертелетін кристалға сәйкес келетін топ бөлініп алынады. Одан кейін рентгенограммадан бірінші рефлекстің кесте үлгімен (таблица эталон) сәйкес келетін фазалары есептелінеді.

Мұнда К=1 деп алынады.



Мұндағы dі,к,т және І і,к,т – жазықтықаралықтың арақашықтығы және бірінші үлгіге сәйкес алынған үлгілік фазаның і рефлексінің интенсивтілігі; δd/d, δ I/I - тәжірбие жүзінде d-ны және І – ді анықтаудың салыстырмалы қателіктері, І , К және K′ - экспереметтің нәтижесімен анықталады.

Барлық рефлекстің ішінде Δi- дің ең үлкен мәні бар рефлексті кестелік мәнімен салыстырады, осылай жалғаса береді. Сәйкес келудің интегралдық мәні Δs=ΣΔi,э формуласымен анықталады. Одан кейін келесі кестемен салыстырады (ақпараттық базадағы келесі жазумен) және т с .с. Үлгінің фазасын түбегейлі таңдап алу үшін Δх -тің мәнінің ең үлкен варианттарын алу керек. Егер кесте –үлгіде «артық» рефлекстер болса, онда Δ-ны есептеуде «артық» рефлекстреге сәйкес келетін 1/(δd/d, δ I/I) шаманы ескеру керек.

РФА автоматтық жүйеде мәселені шешу үшін интерактивті (диалогты) режим қолданылады.. Бұл режим ақпаратты кіргізуде, сараптаманың параметрлерін анықтауды және аралық нәтижеге сәйкес есептеу процесін басқаруды қаматамасыз етеді. Сараптаманың қорытынды нәтижесі дисплейдің экранына немесе принтерге беріледі.

Кристалдық қоспалардың фазалық құрамының басты сатысы ретінде Россия ғалымдарының ашқан ФАЗАН (фазавый анализ), АРФА (автоматический рентгеновскии фазовый анализ) және АРИС (автоматическое рентгеновское исследование состав) жүйелері басты бағыт болуда. АРИС-ті материалдар туралы мәліметтердің автоматтандырылдған ақпараттың жүйесі деп те қарастыруға болады.

Қазіргі уақытта қолданыстағы барлық программалық жүйелердің теориялық негіздері, кейбір ерекшеліктеріне қарамастан, бірдей. Олардың басты элементтері мыналар:

1) машиналық мәліметтер қоры;

2) мәліметтер қорын түзететін толтыратын және құрайтын программалық орта;

3) анықтау (иденфикация) программасы – ол қолданушының басты жұмыс құралы;

4) анықтау программасының дұрыстығын тексеретін тестілер жиынтығы бақылау есептері;

5) автоматты анықтау жүргізудің әдістемесі.

Поликристалдардың рентгендік фазалық сараптамасының автоматтандырылған жүйесін қарастыра келіп, олардың сарапталынатын материалдар мен моделдердің (ықтимал стандарттардың спектрлерінің жиыны) ұнтақтың спектрлеріне сәйкес келетін критерилердің құрылғанын айта кету қажет. Бірақ бұл әдістің мынадай үш кемшілігі бар:

1. Критерилердің сәйкес келуі әлсірегенде «шулық» стандартардың саны тез

артады;

2. Мәліметтер қорында қалыпты стандартар болмаса, онда автоматты анықтау

мүмкін болмайды;

3. ЭЭМ диалог процесінде орындаушының қолында нұсқалардың химиялық

құрамы туралы қосымша ақпаратты қолдану мүмкіншілігінің аздығы.

Осы кемшіліктерді жою үшін көптеген әдістер қолданылады, солардың ішіндегі басты бағыттар мыналар:

а) сарапталатын нұсқалардың элементтік құрамы туралы орындаушының қолындағы ақпараттың негізінде, стандарталған материалдардың спектрімен салыстырудың «ауырлық центрін» мәліметтер қорынан алдын ала алынған іріктеуге (выборка) қарай ауыстыру;

б) жалпытекті нұсқалардың ұнтақтық спектрлер тобын ақпараттық базада анықтау және оларды таза фазалар спектрі сияқты, сәйкестік таралымын (классификациясын) және айырмасын анықтау үшін қолдану;

с) алынған нәтижелерге байланысты түрліше стратегияларды айқындауға мүмкіншілік жасайтын материалдардың құрылымдық ерекшелітерін анықтау процесін аранайы тілмен жазу.

Рентгендік фазалық анализді әрі қолмен, әрі машинамен жүргізу, ақпараттық базаның түрлері, ұнтақтық дифракциялық мәліметтердің біртұтас стандартты форматтарын ақпараттық базада көрсету және беріктілік критериін (немесе сапа критериі) көрсетуге бағытталған. Сонымен қатар стандартар ретінде қолданылатын кристалдардың ұнтақтық спектрлерінің ерекшеліктерін анықтайды. Рентгендік фазалық анализді қолмен жүргізгенде қолданылатын мәліметтер қорындағы іздестіруші – анықтама және стандарттар саны өскендегі болатын өзгерістер сипатталған.

Қазіргі уақытта рентгенограммалар бойынша фазаларды анықтаудың ондаған жүйелері қолданылады. Стандарттық фазалар саны көп болғандықтан сараптаманың мәселелерін тікелей шешу мүмкін емес. Автоматты анықтау жүйелерінің жұмыстарының ұтымдылығы ақпаратты өңдеудің алгоритмі мен әдістерін қолдануға көп байланысты болады.

Автоматты анықтау жүйесіне шолу мынаны көрсетеді:

1. сараптаманың уақытын қысқарту мақсатында автоматты анықтау жүйелерінің көпшілігінде түрліше критериді қолданып анықтаудың көпсатылы стратегиясы іске қосылады;
2. ұжымдық қолданылатын үлкен ЭЭМ-нан тезәсерлі программамен жабдықталған анықтау әдісі үлкен жылдамдықпен жүргізетін дербес компьютерлерді қолданумен толығымен аусыты;
3. автоматты анықтау жүйесінің көпшілігі эмпирикалық (тәжірибе) жолымен анықталғандықтан негізінен қолмен анықтау әдісінің көшірмесі сияқты болады;
4. стандарттар мен сарапталатын нұсқалардың спектрлерінің арасын жақындату шарасы ретінде түрліше сәйкестік критерилер қолданылады., кейде ол критерилер жалпы мойындалмаған болуы да мүмкін.

Сонымен, тағы да айта кетейік, поликристалдық минералдың құрамын анықтау мәселесі, есептеу жолымен өңдеу арқылы жүргізу математикалық тұрғыдан қарағанда қолайлы деуге болмайды, ол мәселені реттеу әдісі арқылы және қосымша ақпаратты орнымен кіргізу арқылы шешуге болады.

Сапалық рентгендік фазалық сараптаманы автоматтандыру жүйесінің дамуы сарапталатын және модельді спектрлерді «салыстыру» (подгонка) әдісін қолданумен тығыз байланысты.

**Бақылау сұрақтары**

1.Кристалдық фаза дегеніміз не?

2.Ұнтақтық рентгенодифракциялық эталондардың анықтауыш – кітапханаларын шығару қандай екі бағытта дамуда?

3.Рентгенфазалық сараптама жүргізу үшін қолданылатын материалдар сараптама жүргізу нәтижесінде өздерінің қандай қасиеттерін өзгертпейді және жойылмайды?

4.Рентгендік дифрактометрия әдісіндеинтенсивтілікті анықтау қателері қандай формуламен анықталады?

5. Фазалар санын анықтау формуласындағы К мәні қандай интервал арасында болады?

6.Кристалдық фазалардың мөлшерін анықтайтын әдісті қалай атайды? 7. Интенсивтіліктің *i* және K фазаларының q – сызығына қатынасы қандай болады?

8.Мәліметтер қорын құру, уақыт бойынша неше сатыларға бөлінеді?

9. Таза кристалдық фазалардың ұнтақтық дифракциялық мәліметтер қорының бірі– фильмотекалар нелердің жиынтығынан түрады? 10.Мәліметтер қорының негізгі кемшілгі?

11.Ұнтақтық дифракциялық спектрдің стандарттарының мәліметтер қоры қандай бағыттарда дамуда?

12.Әр диогностикалық белгі бір ғана шамамен емес, белгілі бір диапозонда, яғни статистикалиқ шама болуының себебі?

13.Көрсеткіш кілтін бірінші бағанасында кешенге тән сызықтардың барлық мәндері қандай бағытында орналастырады?

14.Стандарттардың ұнтақтық дифракциялық спектрін сан түрінде қолдану қандай мүмкіндіктерге жол ашты?

15.Мүмкін болатын үлгілерді іздестірудің бірінші сатысы – интенсивтілігі аса күшті сарапталатын нұсқаның рефлекстерін ақпараттық сызықтардың көрсеткіштегі сызықтарымен салыстырады. Бұл не үшін қолданылады?

16.Бір стандартты карточкадағы ақпараттың көлемі бір килобайтқа жетеді, олай болса, ІСDD-ның әмбебап мәліметтер қоры қанша мегабайттан артатын ақпарат болады?

17.Қоспалардың модельді стандартын құру үшін қандай функцияны қолдану ұсынылады?

18.Автоматтандырылған рентгенографиялық фазалық сараптаманың кемшілігі ретінде стандарттық мәліметтер қорында басқадай «жақын» спектрлерге мысал келтір?

19.РФА автоматтық жүйеде мәселені шешу үшін қандай режим қолданылады?

(интерактивті (диалогты))

20.Қазіргі уақытта қолданыстағы барлық программалық жүйелердің теориялық негіздері, кейбір ерекшеліктеріне қарамастан, бірдей. Олардың басты элементтері қандай?

Әдебиеттер

1. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. М.: Высшая школа,2001.
2. Асланов Л.А. Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа", М: 2003.
3. Асланов Л.А."Экспериментальные методы рентгеноструктурного анализа", Изд-во МГУ 2001.
4. Вест А. Химия твёрдого тела. М.: Мир, 2008.
5. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков А.И. Рентгеноструктурный фазовый анализ. М.: Высшая школа, 2006.
6. Китайгородсткий А.И. Рентгеноструктурный анализ. М.: Высшая школа, 2005.
7. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. М.: МГУ, 2001.
8. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ, 2004.
9. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм, М.: Высшая школа, 1992.
10. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Высшая школа,2001.
11. Пинес Б.Я. Лекции по структурному анализу. М.: Высшая школа,2000.
12. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химческих соединений. М.: Высшая школа, 2002.
13. Симанов Ю.П. Практические работы по рентгенографии. М.: Высшая школа, 2000.
14. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высшая школо, 2004.
15. Шафрановский И.И., Алявдин В.Ф. Краткий курс кристаллографии. М.: Высшая школо, 2007.
16. Уманский Я.С. Рентгенография металлов. М.: Высшая школа,2002.
17. Use of the Powder Diffraction File, JCPDS - International Centre for Diffraction Data. Edited by R.Jenkins, R.Anderson and G.J.McCarthy, 1991.
18. Young, R. A. “The Rietveld Method”, ed. by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford, 2003.