

Рентгенодифракционные методы

В основе рентгенодифракционных методов лежит тот факт, что дифракционная картина, получаемая в результате рассеяния рентгеновского излучения, характеристична для определенного типа кристаллических структур или индивидуальных кристаллических веществ.

Среди методов рентгеновской дифракции следует в первую очередь упомянуть метод *рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллов*. Объектом исследования здесь является монокристалл, а результатом - картина пространственного расположения составляющих его атомов. Еще в начале 20 века выяснили, что по картине дифракции рентгеновских лучей на кристаллах можно изучать их свойства — тип симметрии ячейки, длину связей между атомами и пр. Если же в ячейках решетки кристаллов находятся органические соединения, то можно вычислить координаты атомов, и, следовательно, химическую и пространственную структуру этих молекул. С помощью РСА можно исследовать структуру не только простых соединений, но и весьма сложных таких, как стероиды, витамины, антибиотики. Именно так была получена в 1949 году структура пенициллина, а в 1953 году — структура двойной спирали ДНК.

Методами рентгеновской дифракции можно изучать и порошкообразные твердые вещества. Порошковая рентгенография дает информацию о природе отдельных кристаллических фаз, содержащихся в образце. Картина рентгеновской дифракции каждого кристаллического вещества уникальна и представляет собой как бы «отпечатки пальцев». В отличие от рассмотренных ранее методов, она позволяет определять не только элементный, но и вещественный состав образца.

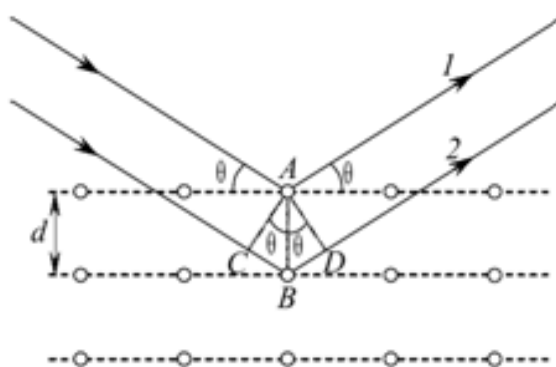
Методы УФ, ИК, ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии надежны в тех случаях, когда исследуемое соединение получено по известным реакциям с хорошо прогнозируемым механизмом, а спектральные данные не противоречат предполагаемой структуре. Но все эти методы являются

косвенными, хотя иногда они обеспечивают стопроцентную достоверность полученных результатов.

Единственным прямым методом установления молекулярной структуры соединения является метод рентгеноструктурного анализа (РСА).

1. Основы метода РСА. Метод рентгеноструктурного анализа основан на явлении дифракции, которое имеет место при прохождении рентгеновского излучения через кристалл исследуемого соединения. Каждый из атомов, находящихся в кристаллической ячейке, становится источником вторичных (рассеянных) электромагнитных волн и рассеивает их во всех направлениях с амплитудой, зависящей от угла рассеяния.

Таким образом, дифракция есть результат рассеяния и интерференции волн, возникающих из-за различного расстояния от атомов вещества до детектора (точки наблюдения дифракции). При этом необходимо, чтобы длина волны излучения была сравнима с расстояниями между атомами; этому условию соответствуют длины волн рентгеновского излучения. Структурная информация о расположении атомов в кристалле (и, таким образом, атомов в молекулах, составляющих кристалл) может быть получена из дифракционных пятен (рефлексов), возникающих при падении на кристалл рентгеновского излучения согласно формуле Вульфа-Брэгга.



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

Рентгеноструктурный анализ

По известной длине рентгеновского излучения определяется межплоскостное расстояние d , характеризующее структуру кристалла

Метод РСА незаменим, когда речь идет об идентификации неизвестного соединения или в тех случаях, когда реакция протекает по нетривиальному механизму.

2. Рентгенофазовый анализ основан на получении данных о химическом составе пробы на основании порошковой рентгеновской дифракции. Основной задачей рентгенофазового анализа (РФА) является идентификация различных фаз в их смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом.

Качественный фазовый анализ проводят сравнением экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными рентгенограммами, так как каждое вещество имеет свою «картину» расположения линий на рентгенограмме. Качественный фазовый анализ позволяет разделять и идентифицировать отдельные фазы гетерогенной системы.

Объектами исследования в фазовом анализе являются металлы, сплавы, химические соединения, минералы, руды. С помощью рентгенофазового анализа можно определить состав неметаллических включений в металлах (оксидов, сульфидов, нитридов, карбидов), распределение легирующих элементов в многофазных сплавах. Широкое применение рентгенофазового анализа объясняется хорошо разработанной теорией, простотой приготовления образцов, относительной экспрессностью получения качественных результатов, сохранением образцов без изменения после исследования, возможностью использования поликристаллического материала, возможностью массовых измерений, возможностью различения полиморфных модификаций, возможностью получения из экспериментальной дифрактограммы, наряду с данными о фазовом составе, данных о структурных характеристиках отдельных фаз и их количестве.

Количественный фазовый анализ является вторым этапом, когда качественный фазовый состав известен. Количественный рентгеновский фазовый анализ основан на зависимости интенсивности дифракционных отражений от содержания фазы в исследуемом многофазном поликристаллическом образце.

