

ЗАДАЧА №1 Определение структуры по рентгенограмме порошка.

§1. Получение рентгенограмм по методу Дебая-Шерера.

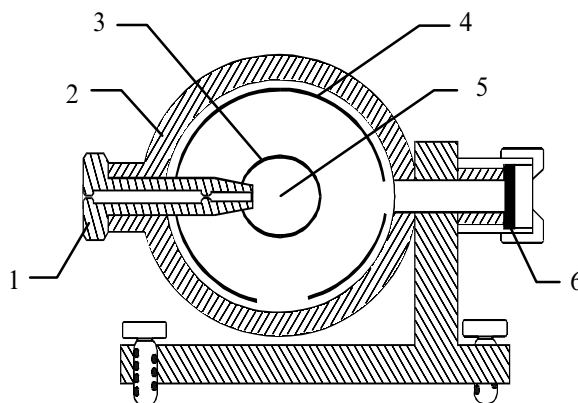


рис.1

На рис.1 схематически изображена конструкция рентгеновской камеры, применяемой для получения рентгенограмм порошков по методу Дебая-Шерера (так называемых дебайграмм или порошкограмм).

Существенными частями камеры являются: коллиматор (1), выделяющий узкий пучок лучей, столик (3), служащий для крепления и юстировки образца (4), цилиндрический корпус камеры (2), служащий для закрепления рентгеновской пленки (5) на внутренней поверхности цилиндра, ловушка для выходящего из камеры пучка, снабженная флюоресцирующим экраном (6).

Образцы, исследуемые в камере, имеют вид столбика, диаметром не более одного миллиметра и длиной около одного сантиметра. Если исследуется металл, то удобно брать кусочки проволоки, изготовленной из этого металла. Образцы при помощи пластилина закрепляются на столике таким образом, чтобы их ось приблизительно совпадала с осью камеры. Столик представляет собою пластинку, изготовленную из мягкого железа, которая притягивается к постоянному магниту и может в небольших пределах перемещаться по поверхности этого магнита. Возможность перемещения столика нужно использовать для того, чтобы более точно совместить образец с осью цилиндрической камеры.

Так как магнит, притягивающий столик, может вращаться вокруг оси камеры, то это позволяет проверять точность установки образца. Правильно установленный образец должен казаться неподвижным при вращении его вокруг оси камеры. От точности установки образца зависит точность определения дифракционных углов φ

Лабораторная работа №26

После установки образца в камере укрепляется рентгеновская пленка, изогнутая по цилиндрической поверхности, на оси которой расположен образец. Камера с образцом и пленкой устанавливается у окна рентгеновской трубки таким образом, чтобы через коллиматор проходил рентгеновский пучок и падал на образец, омывая его с обеих сторон. При этом на флюоресцирующем экране должно быть видно светящееся пятно и тень от образца, непрозрачного для рентгеновских лучей.

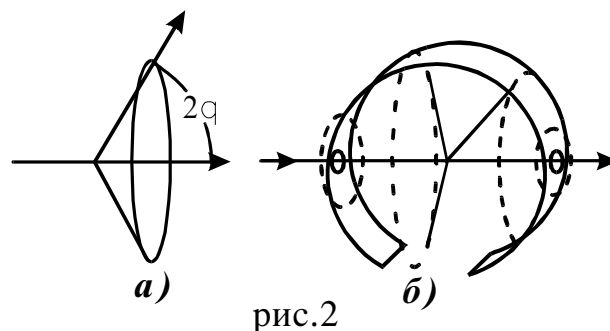
При прохождении монохроматического пучка рентгеновских лучей через поликристаллический образец целый ряд кристалликов окажется одной из своих узловых плоскостей под таким углом к первичному пучку, который удовлетворяет условию Вульфа-Брегга. Такие кристаллики будут частично отражать рентгеновские лучи.

Чтобы проще разобраться в той картине, которую образует совокупность лучей, отраженных от всех кристалликов, мысленно выделим вначале в каждом кристалле только одну плоскость с индексами (h, k, l) . Эти плоскости ориентированны в пространстве совершенно беспорядочно. Отражать рентгеновские лучи будут только те из них, для которых угол скольжения между первичным пучком и плоскостью (h, k, l) удовлетворяет условию Вульфа-Брегга. В тоже время угол поворота таких плоскостей вокруг оси, совпадающей с первичным пучком совершенно произволен.

Так как направление луча, отраженного от каждой плоскости составляет угол 2φ с направлением первичного луча, то вся совокупность лучей, отраженных плоскостями (h, k, l) , лежит на поверхности конуса с углом полураствора 2φ (см. рис.2а):

Приведенное выше рассуждение можно применить и к любой другой плоскости с индексами (h', k', l') , с той лишь разницей, что угол полураствора конуса 2φ будет иным. Следовательно, вся совокупность лучей уложится на поверхностях системы коаксиальных конусов. Число таких конусов и их углы полураствора будут зависеть от параметров решетки кристалла и длины волн рентгеновского излучения.

В результате пересечения конусов с цилиндрической фотопленкой на фотопленке возникают рефлексy, имеющие вид дужек (см. рис.2б).



§2. Определение по дебайграммам дифракционных углов φ .

По дебайграмме, внешний вид которой изображен на рис.3, можно определить набор дифракционных углов φ удовлетворяющих уравнению Вульфа-Брегга в условиях данной конкретной съемки. Фотопленка, на которой снимается дебайграмма, имеет два круглых отверстия. Рентгеновский первичный пучок входит внутрь камеры через одно отверстие, “омывает” с двух сторон образец и выходит наружу через другое отверстие. Некоторая доля рентгеновского излучения отражается при этом от кристалликов образца и распространяется по образующим системы конусов.

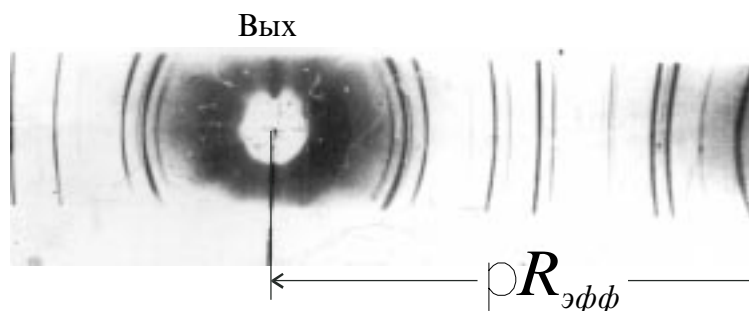


рис.3

Каждый конус отраженных рентгеновских лучей образует на пленке две линии в виде дужек, расположенные симметрично относительно входного или выходного отверстия.

Если бы пленка не имела отверстия для выхода первичного пучка, то пучок бы проходил сквозь пленку и оставил бы в точке выхода темное пятно. Измерив расстояние от этого пятна до линии (обозначим расстояние буквой S) можно было бы найти угол φ из очевидного соотношения:

$$\theta = \frac{S}{2R} \quad (1)$$

Однако, пятно, определяющее точку входа первичного пучка, на пленке отсутствует, т.к. на этом месте в пленке пробито отверстие. Поэтому расстояние S приходится определять косвенным методом. Для этой цели удобно пользоваться компаратором.

Компаратор имеет две шкалы: линейную, по которой можно отсчитывать десятые и оценивать на глаз сотые доли миллиметра, и круглую, по которой можно отсчитывать микроны. Для измерения S достаточно линейной шкалы. Использование круглой шкалы не повысит реальной точности измерений, т.к. линии на пленке довольно широки и края их размыты. Ширина линий доходит до 1 мм и ошибка в определении их середины, которое приходится выполнять на глаз, составляет, по крайней мере, несколько сотых миллиметра. Отсчет по круглой шкале является поэтому случайным и, следовательно, совершенно

излишним. Более того, этот отсчет вреден, т.к. он увеличивает время измерений, время обработки данных и создает ложное представление, что измерение выполнено с точностью до микрона. Наиболее целесообразно, поэтому, отсчет положения каждой линии выполнять несколько раз (три-четыре), каждый раз заново устанавливая перекрестие компаратора на середину линии и снимая отсчет

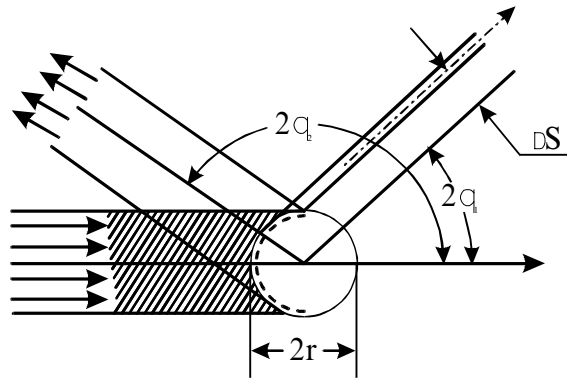


рис.4

по линейной шкале. Найденные таким образом отсчеты усредняются.

После того, как получены отсчеты для всех линий пленки, выбирают пару линий, симметрично расположенных относительно выходного отверстия. Очевидно, что отсчет точки выхода равен среднему арифметическому для отсчетов линий этой пары. Точно таким же образом определяется отсчет точки входа.

Для вычисления углов φ кроме значений S необходимо знать эффективный радиус цилиндрической пленки. Этот радиус несколько отличается от радиуса камеры, так как пленка имеет конечную толщину, и так как размеры пленки несколько изменяются в процессе проявления и фиксирования.

Эффективный радиус пленки можно определить из следующих соображений. Расстояние между точками входа и выхода пучка равно полуокружности цилиндрической пленки с радиусом, равным эффективному $rR_{эф}$. С другой стороны это расстояние равно разности отсчетов для точек входа и выхода, которые мы определили ранее. Обозначим эту разность символом S_{max} . Можно

написать:

$$rR_{эф} = S_{max}$$

Из этого равенства можно найти $R_{эф}$, а по формуле (1) и углы φ

Следует отметить, что найденные таким образом значения φ содержат систематическую ошибку, т.к. середина дифракционной линии всегда смещена в сторону больших углов φ вследствие поглощения рентгеновских лучей в образце. Это смещение особенно заметно при излучении сильно поглощающих объектов и связано с тем обстоятельством, что в создании дифракционной линии участвует лишь поверхность образца.

Действительно, на рис.4 видно, что ширина линии определяется тем участком поверхности образца, который ограничен касательными лучами первичного и

вторичного направлений. Расчет показывает, что середина линии смещена в сторону больших углов на величину:

$$\Delta S = \frac{r}{2}(1 + \cos 2\theta) \quad (2)$$

где r - радиус, который необходимо измерить.

Поэтому, измеренное на дебайеграмме расстояние S_i следует уменьшить на величину ΔS . Обозначая исправленное значение расстояния через S'_i , имеем:

$$S'_i = S_i - \frac{r}{2}(1 + \cos 2\theta) \quad (3)$$

Кроме того, следует особо подчеркнуть, что S_i измеряется именно между точкой выхода первичного пучка и линией. Поэтому необходимо проверить перед началом измерений действительно ли отверстие, около которого выбрана начальная пара линий, является выходным.

Входное и выходное отверстия на пленке можно отличить по ряду признаков:

1) Линии около выходного отверстия получаются значительно более узкими, чем около входного. Как видно из рис.4, при малых углах отклонения в образовании отраженного пучка принимает участие только узкий участок поверхности образца, а при больших отклонениях ширина отраженного пучка становится близкой к диаметру образца.

2) Вблизи входного отверстия линии K_α становятся двойными, т.е. дублет K_{α_1} , K_{α_2} разрешается. Это объясняется тем, что при больших углах φ угловая дисперсия $\frac{d\theta}{d\lambda}$ велика.

Продифференцировав уравнение Вульфа-Брегга, получим: $\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d} \cdot \frac{1}{\cos\theta}$

подставляя $\frac{n}{2d} = \sin\theta \cdot \frac{1}{\lambda}$ получим:

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{1}{\lambda} \cdot \operatorname{tg}\theta \quad (4)$$

Отсюда видно, что дисперсия неограниченно возрастает при стремлении φ к 90° .

3) Углы отклонения для более жестких K_β лучей меньше, чем для K_α лучей, т.е. линии K_β (менее интенсивные) расположены ближе к выходному отверстию, чем линии K_α , соответствующие тем же индексам интерференции. Следует помнить, однако, что при больших углах φ K_β линии располагаются далеко от соответствующих K_α линий, и их однозначное определение затрудняется, но

вблизи выходного отверстия порядок K_β и K_α линий не оставляет сомнений.

4) Равным образом и тормозное излучение создает на рентгенограмме сплошной фон, неодинаковый по интенсивности для различных углов. В области малых углов у выхода фон создается рассеянием тормозного излучения малой долей поверхности образца, тогда как в области больших углов излучение рассеивается почти всю поверхность образца, подверженной действию первичного пучка. Поэтому, при малых углах сплошной фон имеет малую, а при больших углах - большую интенсивность.

§3. Расшифровка дебайеграмм. Определение индексов Миллера и индексов интерференции.

Под расшифровкой дебайеграммы понимают определенное происхождение каждой линии, т.е. определение индексов отражающей плоскости, порядка отражения, а также длины волны излучения, которым образованна данная линия.

Каждое из излучений K_β , K_{α_1} и K_{α_2} образует на пленке свою систему линий. Линии, образованные дуплетом K_{α_1} , K_{α_2} располагаются так близко друг к другу, что сливаются в одну линию. Раздельно они видны только при больших углах φ . В силу этого обстоятельства можно на первом этапе расшифровки говорить просто о K_α - линиях, не подразделяя их на K_{α_1} и K_{α_2} . Напротив, линии, образованные K_β излучением, отстоят от соответствующих K_α - линий на значительные расстояния, увеличивающиеся с увеличением угла φ . В расположении K_β - и K_α - линий на пленке отсутствует какая-либо легко наблюдаемая закономерность за исключением области малых углов φ так что они кажутся хаотически перемешанными. Первым этапом расшифровки является поэтому разделение всех наблюдаемых линий на K_β - и K_α - линий.

Для этой цели можно использовать тот факт, что K_β - линии слабее K_α -линий вследствие малой интенсивности K_β излучения. Однако этот признак не является достаточным, так как среди K_α - линий также могут быть слабые, хотя это и объясняется другими причинами. Поэтому слабые линии нужно подвергнуть проверке, в то время как сильные линии, безусловно, являются K_α - линиями.

Для проверки слабых линий можно воспользоваться тем обстоятельством, что при отражении от одной и той же плоскости пропорционален длине волны излучения, как это следует из уравнения Вульфа-Брегга. Поэтому можно написать:

$$\frac{\sin\theta_\alpha}{\sin\theta_\beta} = \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta} = 1,11$$

Следовательно: $1,11 \sin\theta_\beta = \sin\theta_\alpha$ (5)

Т.е., если $\sin \varphi$ слабой линии, умноженный на 1,11 совпадает с $\sin \varphi$ другой, более сильной линии, то эти линии образованы отражением от одной системы плоскостей, причем слабая линия есть K_β - линия, а сильная - K_α - линия.

Вторым этапом расшифровки является определение индексов интерференции. Возведем обе части уравнения Вульфа-Брегга в квадрат, поставим вместо d его выражение и перепишем полученное равенство в виде:

$$\sin^2 \theta_i = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^{*2} + k^{*2} + l^{*2}) \quad (6)$$

Так как индексы интерференции суть целые числа, то и сумма их квадратов есть, конечно, целое число.

$$h_i^{*2} + k_i^{*2} + l_i^{*2} = N_i$$

Из равенства следует:
$$\sin^2 \theta_i = N_i \frac{\lambda^2}{4a^2} = N_i \tau$$

Таким образом, $\sin^2 \varphi$ для каждой линии может быть представлен в виде произведения двух сомножителей. Один из них N_i - целочисленный и зависит только от индексов интерференции данной линии. Второй сомножитель τ - дробный и зависит от длины волны излучения, которым образована линия, а также от параметра кубической решетки a .

Если составить ряд из $\sin^2 \varphi_i$ для K_α - линий, то члены этого ряда будут отличаться только целочисленными множителями N_i , а дробный множитель τ будет для них общим, поэтому члены этого ряда будут относиться друг к другу, как целые числа

$$\sin^2 \theta_1 : \sin^2 \theta_2 : \sin^2 \theta_3 \dots = N_1 : N_2 : N_3 \dots \quad (7)$$

Однако, для однозначного определения чисел N_i приведенного выше ряда отношений еще недостаточно. Необходимо знать хотя бы одно число N_i , например, N_1 .

Чтобы устранить это затруднение, нужно особо рассмотреть вопрос, какие значения могут принимать N_i . Если бы элементарная ячейка кристалла была бы примитивной, то были бы возможны отражения во всех порядках от всех плоскостей (h, k, l) . В этом случае первая линия была бы образована отражением первого порядка от плоскости $(1, 0, 0)$ и значение N_1 для этой линии было бы равно 1. Однако, примитивная элементарная ячейка в кристаллах кубической симметрии на практике не встречается, хотя принципиально возможна. В случае же объемноцентрированной или гранецентрированной решеток некоторые отражения оказываются запрещенными. Лучше всего это показать на примере.

Пусть имеет место отражение от примитивной решетки, индексы интерференции которого $(0, 0, 1)$ — см. рис.5а

Это есть отражение первого порядка от плоскости $(0, 0, 1)$, поэтому разность

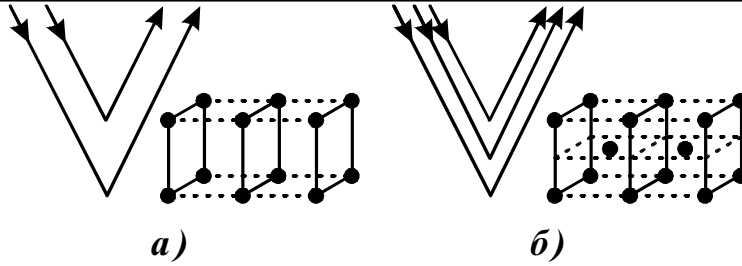


рис.5

хода между волнами, отраженными от соседних плоскостей, равна $\lambda/2$. Если преобразовать примитивную решетку в объемноцентрированную, введением дополнительного узла в центр каждой ячейки, то эти узлы образуют дополнительные плоскости, расположенные посередине между основными плоскостями — см. рис.5б. Поэтому, волна, рассеянная каждой дополнительной плоскостью будет иметь разность хода $\lambda/2$ по отношению к волне, рассеянной соседней основной плоскостью. В результате эти волны погасят друг друга. Отражение $(0, 0, 1)$ для объемноцентрированной решетки будет запрещено. В то же время сохранится отражение с индексами $(0, 0, 2)$, т.е. отражение второго порядка, так как разность хода для волн, отраженных от основной и дополнительной плоскостей, будет равна в этом случае λ .

Сохранится также отражение $(1, 1, 0)$, так как в этом случае новые узлы разместятся на основных плоскостях и не создадут дополнительных плоскостей

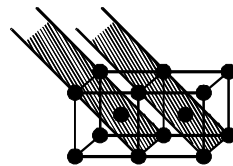


рис.6

(см. рис.6).

Более полный математический анализ показывает, что при отражении рентгеновских лучей от объемноцентрированной решетки, разрешенными являются только те отражения, для которых сумма индексов равна четному числу.

Сходным образом для гранецентрированной решетки разрешенными являются отражения с индексами одинаковой четности. Все три индекса могут быть или одновременно четными или одновременно нечетными. Отражения индексов смешанной четности запрещены. (Ноль считается четным числом).

Можно написать всевозможные комбинации из трех индексов в порядке возрастания суммы их квадратов и затем вычеркнуть запрещенные для данной решетки. Оставшиеся комбинации будут индексами интерференции линий дебайграммы, расположенными в том же порядке, что и сами линии.

Таким способом легко установить, что для объемноцентрированной решетки первые две линии будут иметь индексы $(0, 1, 1)$ и $(0, 0, 2)$. Значения N для них 8

равны соответственно 2 и 4.

Поэтому:
$$\frac{\sin^2 \theta_1}{\sin^2 \theta_2} = \frac{N_1}{N_2} = \frac{2}{4}$$

Для гранецентрированной решетки первые линии будут иметь индексы $(1, 1, 1)$ и $(0, 0, 2)$, а N примет значения 3 и 4. Отсюда:

$$\frac{\sin^2 \theta_1}{\sin^2 \theta_2} = \frac{N_1}{N_2} = \frac{3}{4}$$

Таким образом, определяя отношения квадратов синусов для первых двух линий, можно узнать тип решетки кристалла и установить значения N_1 и N_2 , по которым можно найти и все остальные N_i .

После определения N_i путем подбора определяются индексы интерференции (h_i^*, k_i^*, l_i^*) . Сумма их квадратов должна равняться N_i . Несмотря на кажущуюся неопределенность, эта задача в большинстве случаев решается однозначно.

Определив (h_i^*, k_i^*, l_i^*) , следует проверить их соответствие данному типу решетки. Должны присутствовать все сочетания индексов, разрешаемые правилами погасания и должны отсутствовать все запрещенные.

§4. Определение параметра кристаллической решетки.

По каждой из линий, имеющих на пленке, можно определить параметр кубической решетки a , если известны индексы интерференции для этой линии.

$$a = \frac{\lambda}{2} \sqrt{h^{*2} + k^{*2} + l^{*2}} \cdot \frac{1}{\sin \theta} \quad (8)$$

Однако точность определения a по различным линиям будет резко различной. Произведя логарифмическое дифференцирование уравнения Вульфа-Брегга, можно получить:

$$\left| \frac{\Delta a}{a} \right| = \operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta \quad (9)$$

Из этого равенства следует, что относительная ошибка в определении a уменьшается с увеличением угла φ . Именно поэтому определение a следует производить по самым последним линиям дебайегранмы, несмотря на то, что эти линии значительно шире и более размыты, чем линии при малых углах φ .

В самом деле, дуплет K_{α_1} , K_{α_2} разрешен при больших углах φ вполне отчетливо и расстояние между линиями превышает ошибку измерения, хотя разность длин волн этого дуплета составляет всего лишь 0,003 или 0,2%. Так как положение линии на пленке столь же чувствительно к изменениям a , как и к изменениям φ , то a может быть найдено с ошибкой, меньшей 0,2%.

Отсюда следует, что при вычислении значения a нельзя пользоваться

логарифмической линейкой, так как при этом будет потеряна обеспечиваемая экспериментом точность. Следует пользоваться, по крайней мере, четырехзначными таблицами логарифмов.

§5. Определения набора межплоскостных расстояний и оценка интенсивности линий.

Определив тип трансляционной решетки и величину параметра a , можно по табличным данным установить металл, из которого сделан образец. Однако, иногда к полученному значению a близки сразу два табличных значения, причем типы решеток также совпадают. Однозначное определение металла в этом случае затруднительно. Дополнительную информацию, облегчающую определение, можно получить, если оценить интенсивность линий на дебайеграмме.

Применяются два способа оценки интенсивности. По первому способу линии визуально делятся на пять разрядов:

о.с. - очень сильные,

с. - сильные,

ср. - средние,

сл. - слабые,

о. сл. - очень слабые.

По второму способу интенсивности линий оценивают по 100-балльной шкале, сравнивая их с самой сильной линией, интенсивность которой принимают за 100. Второй способ удобнее использовать в тех случаях, когда для оценки интенсивности применяются специальные приборы (денситометры или микрофотометры).

После обработки дебайеграммы составляют таблицу, в которой, кроме интенсивности, оцененной одним из выше указанных способов, приводятся значения $\frac{d}{n}$ для каждой линии.

Из уравнения Вульфа-Брегга следует:
$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

Величина $\frac{d}{n}$ может быть найдена непосредственно из экспериментальных данных, и для ее определения не нужно знать тип решетки или какие-либо ее параметры.

Полученную таким образом таблицу сравнивают с аналогичными таблицами, приведенными в справочниках. Совпадение набора $\frac{d}{n}$ и относительных интенсивностей позволяет установить кристаллическое вещество, для которого была получена дебайеграмма.

Ниже в качестве примера приведены наборы $\frac{d}{n}$ и относительные интенсивности

Молибден	
d/n	I
2,22	100
1,57	56
1,281	37
1,114	17
0,995	23
0,908	7
0,841	23
0,787	3
0,742	14
0,704	11

Тантал	
d/n	I
2,33	о.с.
1,65	ср.
1,346	с.
1,165	о.сл.
1,042	о.сл.
0,88	о.сл.

линий для M_0 и T_a .

Если приходится сравнивать интенсивности линий, оцененные первым, визуальным способом, с интенсивностями, приведенными в справочнике и оцененные по 100-балльной шкале, то можно пользоваться следующим соотношением:

100 - 51	о.с.
50 - 26	с.
25 - 13	ср.
12 - 6	сл.
≤ 5	о.сл.

Таким образом, при переходе от одного визуального разряда к другому интенсивность изменяется в среднем в два раза.

Наборы межплоскостных расстояний и интенсивности линий приведены в следующих изданиях:

1. А. И. Миркин “Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов”.

2. А. И. Китайгородский “Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел”.

§6. Содержание работы и требования, предъявляемые к отчету.***Настоящая работа состоит:***

- 1) в определении типа решетки некоторого элемента, кристаллизующегося в кубической системе,
- 2) в определении индексов интерференции для всех линий дебайеграммы,
- 3) в определении параметра решетки (длина ребра элементарной ячейки),
- 4) в определении элемента, из которого состоит исследуемый образец (с помощью справочника).

Работу следует выполнять в таком порядке:

1. Ознакомившись с устройством камеры, необходимо установить и отцентрировать исследуемый образец.
2. Зарядить камеру фотопленкой и установить ее на столе рентгеновской установки (под наблюдением лаборанта).
3. Произвести экспозицию, время которой узнать у преподавателя.
4. Обработать экспонированную фотопленку, высушить ее и измерить на компараторе положение линий.
5. Произвести расшифровку пленки, определение параметра решетки и определение элемента, из которого состоит образец.

Требования, предъявляемые к отчету:

К отчету должна быть приложена пленка, подписанная фамилией студента, выполнившего работу. Все линии пленки, расположенные между двумя отверстиями, должны быть пронумерованы в порядке возрастания угла φ . Промежуточные расчетные данные, относящиеся к линиям должны быть представлены в виде таблицы по приведенной ниже форме, причем номер линии на пленке должен совпадать с ее номером в таблице.

N линии	S неиспр.	θ°	ΔS	S испр.	θ испр.	$\sin \theta$