



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
НАУЧНЫЙ ПАРК

Образовательный ресурсный центр по направлению физика

В.П. Кондратьев, А.Э. Иванов

**ИССЛЕДОВАНИЕ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
ЩЕЛОЧНЫХ ГАЛОИДОВ МЕТОДОМ
ДЕБАЯ-ШЕРЕРА**

**Учебно-методическое пособие
(описание лабораторной работы)**

Рекомендовано к печати Учебно-методической комиссией физического факультета СПбГУ (выписка из протокола № 14 от 01.11.2016 г.)

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов СПбГУ младших курсов естественно-научных направлений обучения. Оно может быть полезно также учащимся и преподавателям средних и средне-специальных учебных заведений.

Лабораторная работа выполняется на оборудовании Образовательного ресурсного центра по направлению физика Научного парка СПбГУ (<http://researchpark.spbu.ru>).

СОДЕРЖАНИЕ:

1. Дифракция рентгеновских лучей на поликристаллах.....	2
2. Дифрактометрия кристаллов с кубической симметрией.....	6
3. Дифрактометрия кристаллов щелочных галоидов.....	11
4. Оценка ионных радиусов в кристаллах щелочных галоидов.....	15
4. 1. Кубическая решетка с гранецентрированной ячейкой типа NaCl.....	16
4. 2. Кубическая решетка с «объемноцентрированной» ячейкой типа CsCl.....	18
5. Содержание работы.....	20
5. 1. Получение дифрактограмм.....	20
5.2. Обработка и анализ дифрактограмм.....	22
5.3. План отчета.....	23

1. Дифракция рентгеновских лучей на поликристаллах.

В 1912 году немецкий физик Макс фон Лауэ, руководствуясь аппаратом теории дифракции света на трехмерной структуре, предложил использовать кристаллы в качестве естественных дифракционных решеток для рентгеновских лучей. В том же году его идея получила экспериментальное подтверждение в опытах В. Фридриха и П. Книппинга. В 1913 г. отец и сын Брэгги, а также российский учёный Г. В. Вульф, основываясь на теории симметрии кристаллов Шёнфлиса–Фёдорова, предложили альтернативный подход к дифракции рентгеновских лучей на кристалле, рассматривая его как множество семейств параллельных кристаллических плоскостей (hkl) и вывели уравнение дифракции:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (1)$$

где λ — длина волны излучения, d_{hkl} — расстояние между отражающими кристаллическими плоскостями (hkl), θ — угол между падающим лучом и отражающей плоскостью, n — порядок дифракционного отражения.

Фактически опыты Лауэ заложили фундамент для развития двух мощных направлений исследования в физике твердого тела: *спектроскопии рентгеновского излучения* и *рентгеноструктурного анализа*. Важно отметить, что если спектроскопия рентгеновского излучения использует в качестве диспергирующего элемента кристаллы с известной кристаллической структурой для измерения длин волн рентгеновских лучей, то целью рентгеноструктурного анализа является изучение структуры объектов (в том числе структуры белков, комплексных соединений, органических молекул и минералов) при использовании рентгеновского излучения известной длины волны.

Метод Дебая–Шерера применяется в рентгеноструктурном анализе для исследования кристаллической структуры металлов или других кристаллических материалов в *порошкообразном состоянии*. Исследуемый образец (поликристалл или порошок) состоит из большого числа так

называемых кристаллитов — мельчайших монокристаллов размером около 5–50 мкм. В этом методе на образец направляется пучок монохроматических рентгеновских лучей с известной длиной волны λ . Очевидно, что среди множества кристаллитов, произвольным образом ориентированных относительно оси падающего рентгеновского пучка, найдутся такие, в которых ориентация семейства параллельных кристаллических плоскостей (hkl) с характерным для данного семейства межплоскостным расстоянием d_{hkl} будет удовлетворять условию Вульфа–Брэггов (1).

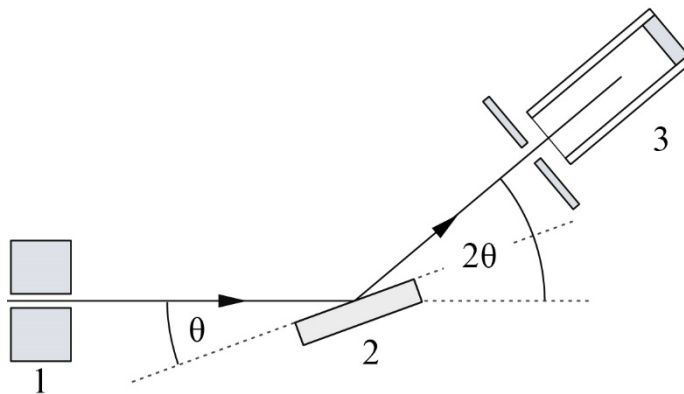


Рис. 1. Дифракция рентгеновских лучей на кристаллитах по схеме Дебая–Шерера: 1 — коллиматор, 2 — отражающая плоскость кристаллита, 3 — детектор.

Для того чтобы понять формирование дифракционной картины от поликристаллического образца в целом, мысленно выделим в каждом кристаллите только одну плоскость с индексами (hkl). Понятно, что эти плоскости распределены в образце произвольным образом с равной вероятностью любых ориентаций, а, следовательно, разных углов поворота относительно оси, совпадающей с первичным пучком. Отражать рентгеновские лучи будут только те из них, для которых угол скольжения первичного пучка θ удовлетворяет условию Вульфа-Брэггов (1). Так как направление луча, отраженного от каждой выделенной плоскости, составляет угол 2θ с направлением первичного пучка (см. рис. 1), то вся совокупность лучей, отраженных плоскостями (hkl), лежит на поверхности конуса, ось которого направлена вдоль оси падающего рентгеновского пучка, а угол полураствора

составляет 2θ и определяется межплоскостным расстоянием d . Поскольку расстояния $d = d_{hkl}$ образуют дискретный набор, то за образцом возникает дискретное семейство коаксиальных конусов с общей вершиной.

Дифрагированные на поликристаллическом образце рентгеновские лучи можно зарегистрировать либо с помощью фотопленки, которая размещается на внутренней поверхности цилиндрической камеры Дебая–Шерера (классическая дебайеграмма), либо используя специальный прибор — рентгеновский порошковый дифрактометр, типичная блок-схема которого показана на рисунке 2.

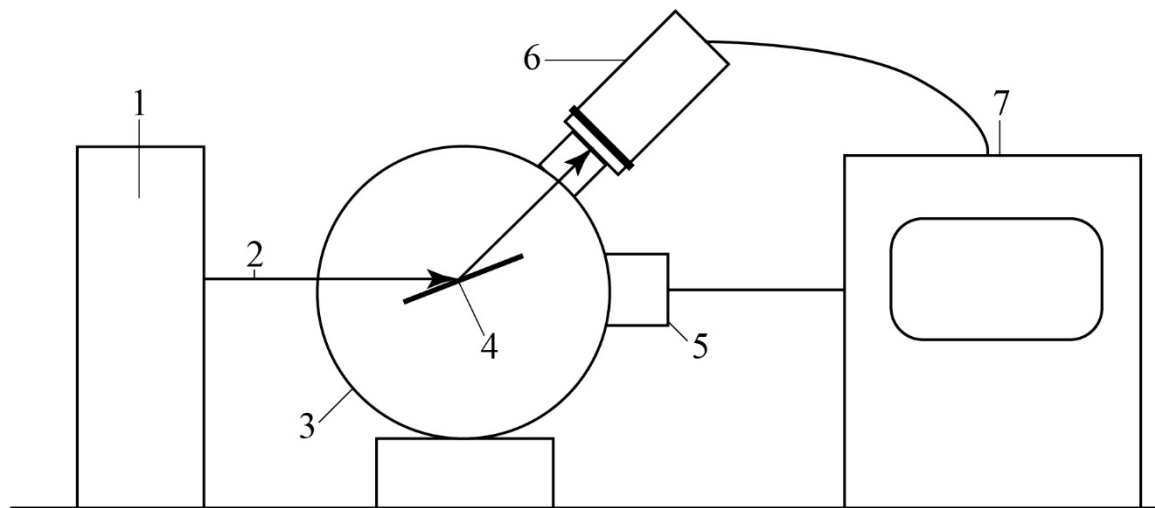


Рис. 2. Блок-схема порошкового рентгеновского дифрактометра. 1 — рентгеновская трубка, 2 — рентгеновские лучи, 3 — гониометр, 4 — держатель образца, 5 — шаговый двигатель, 6 — рентгеновский детектор, 7 — блок управления и процессор

Порошковый дифрактометр записывает дифракционный спектр (дифрактограмму) в виде функции интенсивности дифрагированных лучей от угла дифракции θ . Отраженные кристаллитами рентгеновские лучи регистрируются детектором, который монтируется на гониометре, вращающемся в пределах угла 2θ при помощи шагового двигателя. Порошковый образец помещается в углубление на плоском держателе, либо наносится на предметное стекло в виде небольшого пятна из смеси, приготовленной путем добавления к порошку капли ацетона или другого

быстро испаряющегося растворителя, что обеспечивает распределение смеси тонким слоем по стеклу. Чем тоньше порошковый образец, тем более однородным будет распределение интенсивности отраженных от кристаллитов лучей. По мере того как детектор перемещается в пределах 2θ , дифракционная картина обрабатывается специальной программой, которая выводит дифракционный спектр на экран компьютера, а после завершения измерений записывает его в файл для последующего анализа. Современное программное обеспечение позволяет с хорошей точностью определять центры пиков и фиксировать углы 2θ , межплоскостные расстояния d и интенсивности пиков, что приводит к неоспоримому преимуществу порошковых дифрактометров перед традиционными порошковыми камерами.

2. Дифрактометрия кристаллов с кубической симметрией.

Для кристаллической решетки с низкой симметрией межплоскостное расстояние d является сложной функцией девяти параметров: трех трансляций (a,b,c) , трех индексов Миллера (h,k,l) и трех углов между координатными осями (α,β,γ) . Эта функция существенно упрощается при повышении симметрии кристалла. В случае кубической симметрии, когда координатная система ортогональна ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) и все три трансляции одинаковы ($a = b = c$), формула для d имеет простой вид:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (2)$$

Подставляя (2) в (1), получим

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} [(nh)^2 + (nk)^2 + (nl)^2], \quad (3)$$

Квадратичная форма (3) имеет важное практическое значение. Она позволяет определить параметр кубической кристаллической решетки по измеренным угловым положениям пиков на дифрактограмме, для чего необходимо провести их индцирование.

Индцированием называется определение индексов интерференции $(h^*k^*l^*)$ для каждого пика дифрактограммы. Индексы интерференции связаны с индексами Миллера (hkl) семейства плоскостей, отражением от которых получился данный пик, следующим простым соотношением:

$$h^* = nh; k^* = nk; l^* = nl. \quad (4)$$

Установив по дифрактограмме индексы интерференции $(h^*k^*l^*)$ данного пика, можно определить, отражением от какого семейства параллельных плоскостей (hkl) и за счет какого порядка дифракции он получился. При этом следует иметь в виду, что индексы плоскости (hkl) - это минимальные целые числа, не имеющие общего делителя. Так, например, дифракционный максимум с индексами (100) получается в результате отражения рентгеновских

лучей первого порядка от плоскостей (100), максимум (200) – отражением второго порядка, а максимум (400) – четвертого порядка от тех же плоскостей (100).

Введя в (3) замену в соответствии с соотношением (4), получим формулу для индцирования кристаллов с кубической симметрией:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} [(h^*)^2 + (k^*)^2 + (l^*)^2], \quad (5)$$

Из соотношения (5) следует, что каждому значению $\sin \theta$ (а, следовательно, и d_{hkl}) соответствует определенное значение индексов интерференции ($h^*k^*l^*$). Обратное утверждение о том, что любым индексам ($h^*k^*l^*$) соответствует определенное значение $\sin \theta$, справедливо только для простых решеток. Действительно, для кубической решетки с примитивной элементарной ячейкой (ПК), в узлах которой находятся одинаковые атомы, дифракция рентгеновских лучей возможна на любой системе кристаллических плоскостей и в любом порядке. Это означает, что дифракционные максимумы будут наблюдаться при углах дифракции θ , удовлетворяющих квадратичной форме (5) с любыми значениями целых чисел n , h , k и l . При этом интенсивности дифракционных пиков убывают с возрастанием порядка дифракции и с увеличением индексов Миллера. Однако для более сложных кубических решеток с гранецентрированной (ГЦК) и объемноцентрированной (ОЦК) элементарной ячейкой (см. рис.3) будет происходить погасание рентгеновских лучей, отраженных от определенной системы кристаллических плоскостей, и пики на дифрактограмме с соответствующими индексами ($h^*k^*l^*$) будут отсутствовать. Поэтому при индцировании дифрактограммы нужно учитывать *правила погасания*.

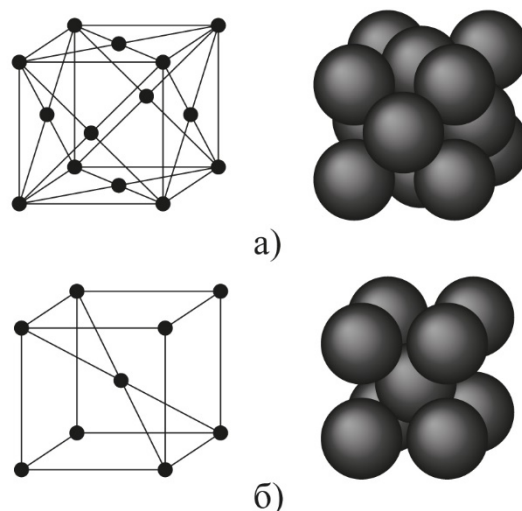


Рис. 3. Типы элементарных ячеек кристаллических решеток с кубической симметрией и схемы упаковки в них атомов: а) гранецентрированная кубическая (ГЦК); б) объемноцентрированная кубическая (ОЦК).

Правила погасания зависят от расположения атомов в элементарной ячейке. В объемноцентрированной решетке гасятся пики, для которых сумма индексов интерференции $h^* + k^* + l^*$ есть число нечетное. На дифрактограмме будут присутствовать только такие отражения, для которых $h^* + k^* + l^*$ является четным числом. В гранецентрированной решетке гасятся пики, для которых индексы h^*, k^*, l^* - числа разной четности. Этому типу решетки соответствуют отражения с индексами одинаковой четности (или все h^*, k^*, l^* - четные, или все h^*, k^*, l^* - нечетные числа). Индексы интерференции для первых десяти дифракционных максимумов различных типов кубических решеток приведены в таблице 1.

Заметим, что значения $h^{*2} + k^{*2} + l^{*2}$ не являются натуральным рядом целых чисел. Они включают в себя только такие числа, которые можно разложить на сумму трех целых квадратов. Поэтому в ряду $h^{*2} + k^{*2} + l^{*2}$ отсутствуют числа 7, 15 и т.д.

Таблица 1.

Индексы интерференции для дифракционных максимумов на
дифрактограмме различных кубических решеток.

Номер пика в порядке возрастания угла θ	Тип решетки					
	ПК		ОЦК		ГЦК	
	$h^2+k^2+l^2$	$h^*k^*l^*$	$h^2+k^2+l^2$	$h^*k^*l^*$	$h^2+k^2+l^2$	$h^*k^*l^*$
1	1	100	2	110	3	111
2	2	110	4	200	4	200
3	3	111	6	211	8	220
4	4	200	8	220	11	311
5	5	210	10	310	12	222
6	6	211	12	222	16	400
7	8	220	14	321	19	331
8	9	300	16	400	20	420
		221				
9	10	310	18	411	24	422
				330		
10	11	311	20	420	27	333
						511

Задачу индцирования для кубических решеток нетрудно решить с учетом того, что отношения квадратов синусов углов дифракции для разных пиков дифрактограммы должны быть равны отношению суммы квадратов индексов интерференции. Если для всех выделенных пиков (см. таблицу 1) в порядке возрастания углов θ составить отношения

$$\frac{\sin_k^2 \theta}{\sin_1^2 \theta} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)_k}{(h^2 + k^2 + l^2)_1} = Q_k, \quad (6)$$

то значения Q_k будут иметь разные значения в зависимости от типа решетки. В выражении (6) знаменатель относится к первому пику дифрактограммы. В таблице 2 даны значения ряда чисел Q_k для разных типов кубических решеток.

Таблица 2.

Ряды Q_k для кубических решеток.

Тип решетки	$Q_1: Q_2: Q_3: Q_4: Q_5: Q_6: Q_7: Q_8: Q_9: Q_{10}$
Примитивная	1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 8 : 9 : 10 : 11
Объемноцентрированная	1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 7 : 8 : 9 : 10
Гранецентрированная	1: 1,33 : 2,66 : 3,67 : 4 : 5,33 : 6,33 : 6,67 : 8 : 9

Отметим, что на практике при регистрации дифрактограммы очень слабые пики могут быть не видны на фоне шумов. Поэтому при индицировании дифрактограммы нужно для всех наблюдаемых пиков построить ряд чисел Q_k и сопоставить его с теоретическим (см. таблицу 2). При этом одновременно с индицированием устанавливается тип элементарной ячейки кубической решетки.

3. Дифрактометрия кристаллов щелочных галоидов.

В узлах кристаллической решетки щелочных галоидов в отличие от металлов находятся разные ионы. Это приводит к тому, что соотношение интенсивностей дифракционных пиков будет зависеть от атомного номера щелочного металла и галогена, и, как следствие, правила погасания будут меняться. Покажем это на примере кристалла NaCl, кубическая решетка которого является гранецентрированной. Рассмотрим рассеяние рентгеновских лучей с фиксированной длиной волны λ на примитивной ячейке, состоящей из четырех атомов Na с координатами

$$\mathbf{r}_1 = (0,0,0); \mathbf{r}_2 = (a/2, a/2, 0); \mathbf{r}_3 = (a/2, 0, a/2); \mathbf{r}_4 = (0, a/2, a/2), \quad ()$$

и четырех атомов Cl с координатами

$$\mathbf{r}_5 = (a/2, 0, 0); \mathbf{r}_6 = (0, a/2, 0); \mathbf{r}_7 = (0, 0, a/2); \mathbf{r}_8 = (a/2, a/2, a/2), \quad ()$$

как показано на рис.4.

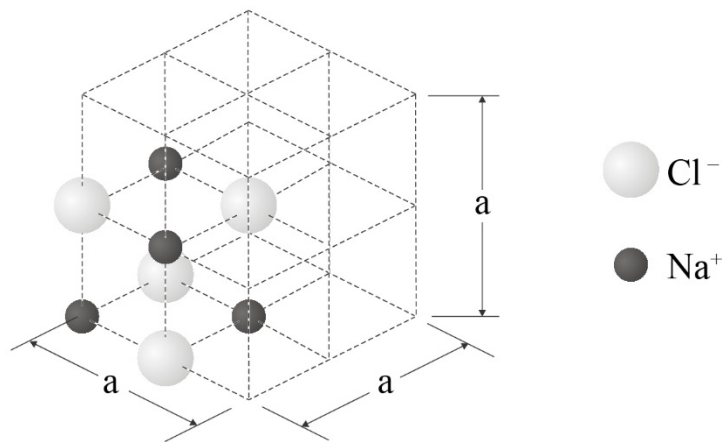


Рис. 4. Примитивная элементарная ячейка кристалла NaCl.

Структурная амплитуда волны F , рассеянной на примитивной ячейке, складывается из амплитуд парциальных волн, рассеянных на атомах металла M и галогена H :

$$F = F_M + F_H \quad (7)$$

Амплитуда каждой парциальной волны i определяется ее разностью хода

$$\Delta_i = (\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2) \mathbf{r}_i, \quad (8)$$

где s_1 - единичный вектор в направлении падающей волны, s_2 - единичный вектор в направлении отраженной волны. Тогда

$$F_M = f_M \left(\cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}\Delta_1\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}\Delta_2\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}\Delta_3\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}\Delta_4\right) \right),$$

$$F_H = f_H \left(\cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}\Delta_5\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}\Delta_6\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}\Delta_7\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}\Delta_8\right) \right),$$

где f_M, f_H — амплитуды рассеяния на атоме металла и галогена.

Все парциальные волны, отраженные от восьми атомов примитивной ячейки, будут усиливаться, если выполнено условие Вульфа-Брэггов (1). Это условие эквивалентно условию интерференции Лауэ, которое для кубической решетки можно записать в следующем виде:

$$\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2 = \lambda \times \mathbf{N}, \quad (9)$$

где компоненты вектора \mathbf{N} выражаются через индексы интерференции ($h^*k^*l^*$) и параметр решетки a :

$$\mathbf{N} = \frac{1}{a} \times (h^*, k^*, l^*).$$

Подставляя (8) и (9) в (7), получим

$$F_M = f_M \left(1 + \cos((h^* + k^*)\pi) + \cos((h^* + l^*)\pi) + \cos((k^* + l^*)\pi) \right), \quad (10)$$

$$F_H = f_H \left(\cos(h^*\pi) + \cos(k^*\pi) + \cos(l^*\pi) + \cos((h^* + k^* + l^*)\pi) \right).$$

Из (10) следует, что

$$F = 4(f_M + f_H), \quad \text{если } h^*, k^*, l^* \text{ — четные числа;}$$

$$F = 4(f_M - f_H), \quad \text{если } h^*, k^*, l^* \text{ — нечетные числа;}$$

$$F = 0, \quad \text{если } h^*, k^*, l^* \text{ — числа разной четности.} \quad (11)$$

Как видно, условия погасания (11) для кристаллической решетки NaCl совпадают с условиями погасания для кубической гранцентрированной решетки (см. таблицу 1). Однако дифракционные максимумы, отвечающие нечетным индексам ($h^*k^*l^*$), будут сильно подавлены по причине схожести электронной конфигурации атомов Na и Cl в кристалле, так как в этом случае амплитуды рассеяния на них будут близки по величине ($f_M \approx f_N$). На рисунке 5 приведена дифрактограмма поликристаллического образца NaCl, подтверждающая этот вывод. Еще в большей степени этот эффект будет проявляться для образца KCl.

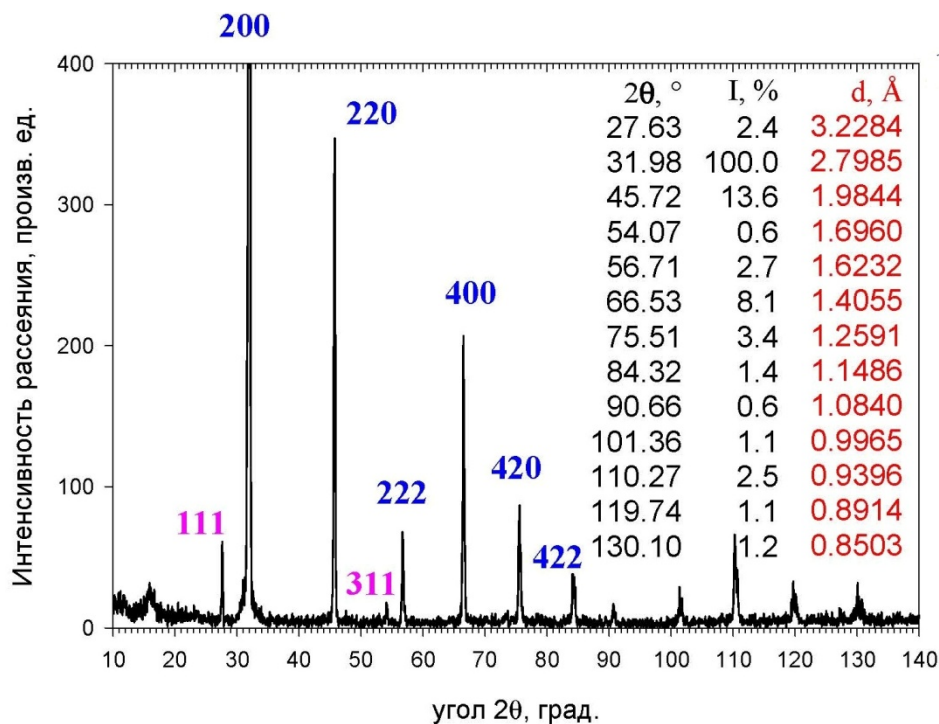


Рис.5. Порошковая дифрактограмма NaCl, полученная при облучении образца монохроматизированным рентгеновским пучком с длиной волны $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ (Cu- K_α).

Аналогичный анализ дифракционной картины для щелочных галоидов типа CsCl с примитивной кубической решеткой показывает, что при малых различиях рассеивающей способности атомов металла и галогена ($f_M \approx f_N$) будут погашены отражения от плоскостей, для которых сумма индексов интерференции $h^* + k^* + l^*$ есть нечетное число. В этом случае порядок

наблюдаемых максимумов на дифрактограмме будет таким же, как и при дифракции на объемноцентрированной кубической решетке (см. табл.1).

После того, как индентирование дифрактограммы проведено, параметр решетки a определяется по методу наименьших квадратов линейной аппроксимацией $y_i=Bx_i$ измеренной зависимости

$$\sin \theta_i = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{(h_i^*)^2 + (k_i^*)^2 + (l_i^*)^2} ,$$

где

$$y_i = \sin \theta_i , x_i = \sqrt{(h_i^*)^2 + (k_i^*)^2 + (l_i^*)^2} , B = \frac{\lambda}{2a} .$$

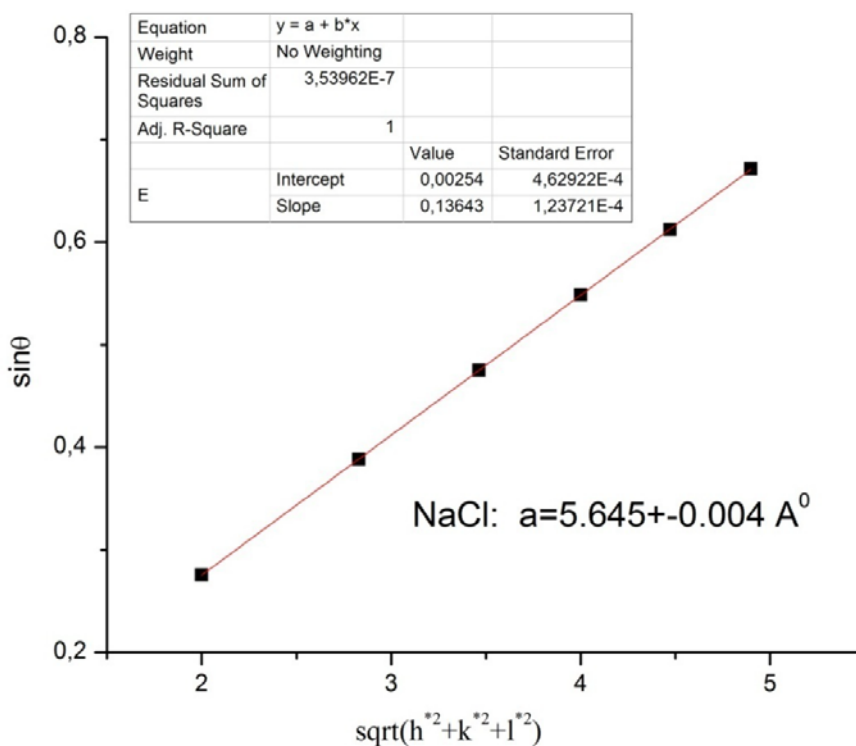


Рис. 6. Определение параметра решетки NaCl .

Рис. 6 демонстрирует результат обработки порошковой дифрактограммы NaCl, показанной на рисунке 5. Как видно, полученный параметр решетки $a = 5.645 \pm 0.004 \text{ \AA}$ с хорошей точностью совпадает с приводимым в справочниках значением $a_{\text{ср}} = 5.628 \text{ \AA}$.

4. Оценка ионных радиусов в кристаллах щелочных галоидов.

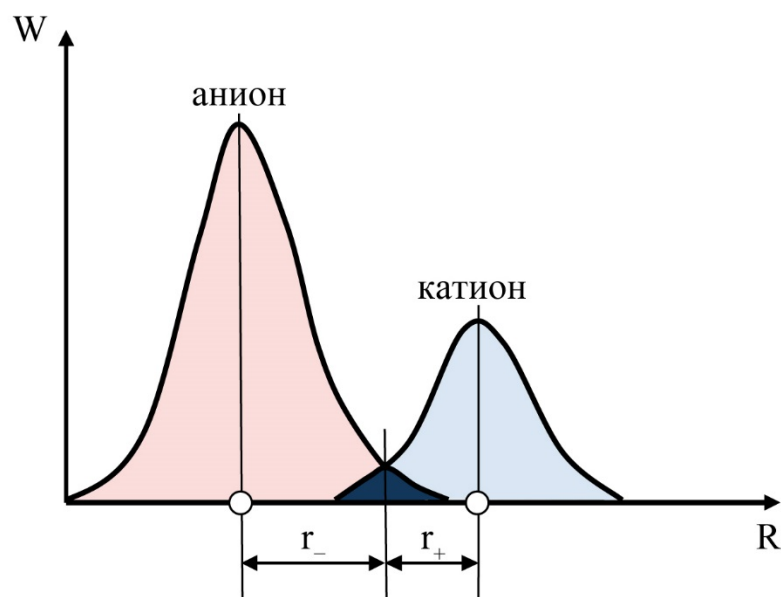
Химическая связь атомов в кристаллах щелочных галоидов образуется главным образом за счет электростатического взаимодействия между катионами щелочных металлов и анионами галогенов. Такой тип химической связи называется ионной связью. В простой электростатической модели ионной связи используется понятие *ионных радиусов*, которые характеризуют размер шарообразных ионов, применяемый для вычисления межъядерных расстояний в ионных кристаллах. Понятие ионного радиуса основано на предположении о том, что размер данного иона не зависит от типа кристалла, в который он входит. Тогда сумма радиусов соседних катиона и аниона в такой модели должна равняться соответствующему межъядерному расстоянию:

$$r_0 = r_+ + r_-,$$

При этом остается не совсем ясным, где следует провести границу между катионом и анионом, поскольку всегда имеется некоторое перекрывание электронных облаков. Так как в ионных кристаллах распределение электронной плотности $W(R)$ вдоль линии связи ионов характеризуется наличием минимума, то логично считать этот минимум областью контакта между отдельными ионами и определять их радиусы как расстояния от ядра до указанного минимума (см. рис.7).

Структура идеального ионного кристалла, обусловленная максимальным притяжением между разноименными ионами и минимальным отталкиванием одноименных ионов, во многом определяется величиной ионных радиусов катионов и анионов. В зависимости от соотношения радиусов образующих кристалл ионов, могут реализоваться решетки как с объемноцентрированной, так и с гранецентрированной элементарной ячейкой. Ясно, что эти решетки отличаются плотностью упаковки ионов, которая может быть рассчитана, если

известны ионные радиусы. Оценим компактность ионных кристаллов с ГЦК и ОЦК ячейками, принимая за меру плотности упаковки ионов величину



$1/V$, где V — объем куба, в котором размещается одна катион-анионная пара.

Рис.7. Распределение электронной плотности между катионом и анионом в ионном кристалле.

4. 1. Кубическая решетка с гранецентрированной ячейкой типа NaCl.

Элементарная ячейка ГЦК решетки ионного кристалла показана на рис.8. Как видно, каждый ион входит в состав 8 кубиков с ребром d . В вершинах каждого такого кубика находятся 4 катиона и 4 аниона. Следовательно, на объем d^3 приходится $4/8 = 1/2$ катиона и $1/2$ аниона. Таким образом, пара катион-анион занимает объем $V = 2d^3$. Вычислим теперь величину d . Пусть R обозначает радиус большого иона, а r — радиус меньшего иона. Рассмотрим, например, взаимное расположение пяти выделенных на рисунке 8 ионов с центрами на горизонтальной узловой плоскости решетки.

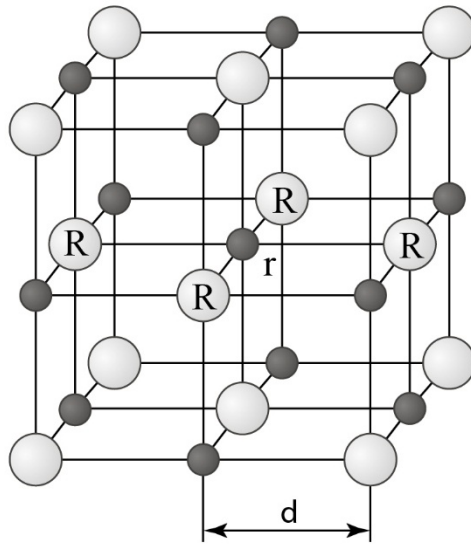


Рис. 8. Элементарная ячейка гранецентрированной решетки ионного кристалла

Возможны два случая:

а) Четыре шара R соприкасаются друг с другом, при этом шарик r настолько мал, что не касается ни одного из больших шаров. Это означает, что

$$r < R(\sqrt{2} - 1), \quad (12)$$

При выполнении условия (12) $d = \sqrt{2}R$. Тогда

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{4\sqrt{2}R^3}, \quad (13)$$

б) Если условие (12) не выполнено, то есть

$$r \geq R(\sqrt{2} - 1), \quad (14)$$

то четыре шара R уже не могут касаться друг друга, но каждый из них касается центрального шара r . В этом случае $d = R + r$ и

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{2(R+r)^3}, \quad (15)$$

4. 2. Кубическая решетка с «объемноцентрированной» ячейкой типа CsCl.

Элементарная ячейка ОЦК решетки ионного кристалла показана на рис.9. Как не трудно заметить, в кубике с ребром d помещается одна катион-анионная пара. Следовательно, $1/V = 1/d^3$. В данном случае также возможны два варианта:

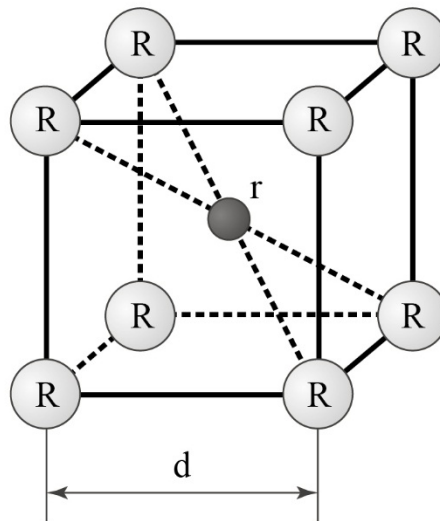


Рис.9. Элементарная ячейка ионного кристалла с решеткой типа CsCl.

а) Восемь больших шаров в вершинах куба соприкасаются друг с другом, оставляя, однако, в центре куба полость, достаточную для размещения там шарика малого радиуса. Главная диагональ плотного кубика из 8 шаров радиуса R равна главной диагонали куба с ребром $2R$, то есть $2\sqrt{3}R$. Сформулированное выше условие означает, что:

$$r \leq R(\sqrt{3} - 1), \quad (16)$$

При выполнении (16) $d = 2R$. Тогда

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{8R^3}, \quad (17)$$

б) Радиус r центрального шара слишком велик и условие (16) нарушается:

$$r > R(\sqrt{3} - 1), \quad (18)$$

В этом случае восемь шаров радиуса R в вершинах куба больше не могут соприкасаться друг с другом, но зато все они касаются центрального шара.

Это значит, что длина главной диагонали куба на рис.9 равна $2(R+r)$.

Следовательно, $d = 2(R+r)/\sqrt{3}$ и

$$\frac{1}{V} = \frac{3\sqrt{3}}{8(R+r)^3}, \quad (19)$$

Уравнений (13), (15), (17) и (19) достаточно для вычисления плотности упаковки ионов $1/V$ по известным значениям R и r для любого типа решетки ионного кристалла. С другой стороны, значение $1/V$ можно вычислить, зная плотность ρ и молекулярную массу данного вещества:

$$\frac{1}{V} = \frac{\rho}{(A_M + A_H)m}, \quad (20)$$

где A_M и A_H — атомная масса щелочного металла и галогена соответственно; $m = 1,66 \cdot 10^{-24}$ г — 1/16 часть массы атома кислорода. Сравнивая плотность упаковки ионов, оцененную по формуле (20), со значениями, рассчитанными по ионным радиусам для ГЦК и ОЦК решеток, можно сделать выбор в пользу того или иного типа кристаллической решетки данного щелочного галоида. Необходимые для такого анализа плотности щелочных галоидов приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Плотность щелочных галоидов.

ρ , г/см ³	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
F ⁻	2,635	2,790	2,500	3,577	3,590
Cl ⁻	2,070	2,165	1,990	2,760	3,970
Br ⁻	3,460	3,210	2,750	2,780	4,440
I ⁻	4,060	3,665	3,115	3,550	4,510

5. Содержание работы.

Целью лабораторной работы является проведение структурного анализа шести порошкообразных образцов щелочных галоидов: CsCl, CsBr, CsI, KCl, KBr и KI на основе измеренных в процессе работы дифрактограмм.

5. 1. Получение дифрактограмм.

Работа выполняется на базе рентгеновского минидифрактометра МД–10, который представляет собой безгониометрический дифрактометр с оригинальной рентгенооптической схемой и позиционно-чувствительным детектором (см. рис.10).

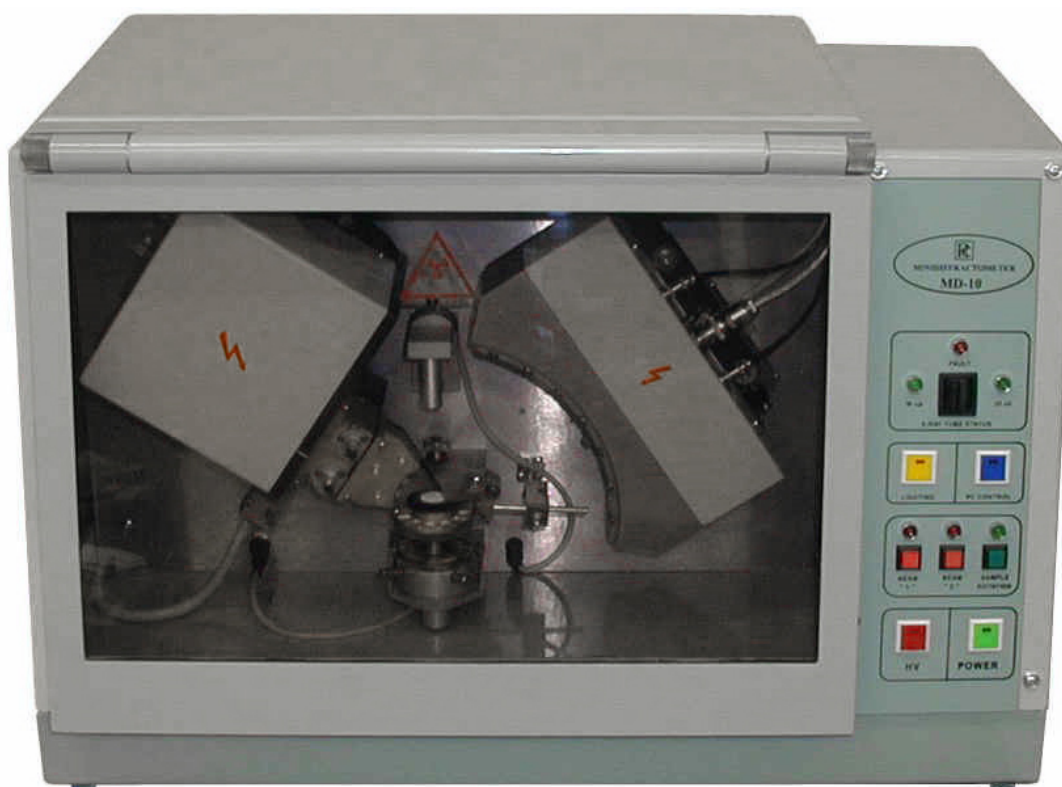


Рис. 10. Внешний вид рентгеновского минидифрактометра МД–10.

Регистрация дифракционного спектра образцов осуществляется по схеме Дебая–Шеррера (см. рис.1) при фиксированных положениях источника излучения и детектора. Источником излучения является миниатюрная рентгеновская трубка с медным анодом мощностью 10 Вт. Рабочее напряжение на трубке составляет 25 кВ. Излучение трубки монохроматизировано при

помощи кристалла LiF: $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ (Cu-K $_{\alpha}$). Дифракционный спектр регистрируется детектором в диапазоне углов 2θ от 16 до 70 градусов. Рекомендованное время записи одного дифракционного спектра составляет 1000 с. Руководство по практической работе на дифрактометре находится на рабочем столе.

Программное обеспечение минидифрактометра позволяет:

- задавать параметры съемки спектра;
- регистрировать и наблюдать спектр в режиме реального времени;
- оценивать результаты съемки спектра по интенсивности и координате любой значащей точки с помощью специального перемещаемого маркера;
- изменять масштаб набранного спектра по двум координатам для его детального рассмотрения;
- записывать спектр и параметры его съемки;
- обрабатывать спектр в автоматическом режиме с фиксированными параметрами поиска дифракционных пиков и вычитания фона;
- разделять наложенные дифракционные пики в автоматическом или ручном режиме;
- автоматически определять и вычитать фон с возможностью его визуализации в виде линии фона;
- сглаживать спектр с возможностью последовательной итерации;
- добавлять в ручном режиме «пропущенные» при обработке пики в дифракционный спектр, удалять «ложные» пики;
- изменять масштаб для удобства наблюдения результатов обработки спектра;
- отображать и записывать результаты расчета значений углов дифракции 2θ , межплоскостных расстояний d , интегральной интенсивности и интенсивности пиков в максимуме, относительных

интенсивностей (фактической $I_{отн}$ и скорректированной на геометрию съемки $I_{кор}$), ширины пиков.

5.2. Обработка и анализ дифрактограмм.

Основными задачами, решаемыми при обработке полученных дифрактограмм, являются:

1. определение типа и параметра кубической решетки щелочных галоидов;
2. оценка радиусов входящих в состав кристаллической решетки ионов.

Для того чтобы определить структуру решетки, необходимо для каждого из шести измеренных образцов

- распечатать дифракционный спектр и таблицу, содержащую значение угла дифракции 2θ и интенсивности I для каждого выделенного дифракционного максимума;
- провести индцирование дифракционных максимумов, руководствуясь критериями, приведенными в разделе 2 и 3, и установить тип решетки;
- построить график зависимости $\sin\theta = f\left(\sqrt{h^{*2} + k^{*2} + l^{*2}}\right)$, используя полученные при индцировании индексы интерференции;
- аппроксимировать построенный график линейной функцией и по тангенсу угла ее наклона определить методом наименьших квадратов параметр решетки в соответствии с указаниями в разделе 3 (см. рис.6).

Для того чтобы оценить ионные радиусы, зная тип и параметр кристаллических решеток шести щелочных галоидов, нужно

- составить систему уравнений, связывающих ионные радиусы катионов Cs^+ и K^+ и анионов Cl^- , Br^- и I^- , используя приведенные в разделе 4 формулы; *Указание:* исходить из предположения, что для ГЦК решетки выполнено условие (14), а для ПК решетки с объемноцентрированной элементарной ячейкой - условие (18);

- решить систему методом Гаусса; *Указание:* для того, чтобы полученная система уравнений стала определенной, нужно использовать как минимум для одного иона независимые, обычно вычисленные значения ионных радиусов (в популярной системе ионных радиусов Полинга используются следующие значения: $R_{K^+} = 1,33 \text{ \AA}$ и $R_{Cl^-} = 1,81 \text{ \AA}$);
- оценить на основе определенных ионных радиусов плотность упаковки ионов в кристаллах щелочных галоидов, используя формулы (12)–(19), и сравнить полученные значения с рассчитанными по формуле (20) исходя из табличных значений плотности ρ .

5.3. План отчета.

Отчет по лабораторной работе должен содержать:

1. Дифракционные спектры шести порошкообразных образцов щелочных галоидов: CsCl, CsBr, CsI, KCl, KBr и KI.
2. Таблицы, содержащие значение углов дифракции 2θ и определенные в процессе индирования спектров индексы интерференции $h^*k^*l^*$ и сумму их квадратов $h^{*2} + k^{*2} + l^{*2}$ для каждого выделенного дифракционного максимума.
3. Сравнительный анализ дифракционных спектров щелочных галоидов с одинаковым типом решетки и объяснение их особенностей, руководствуясь соответствующими условиями погасания.
4. Измеренные значения параметров решетки для каждого образца и сравнение их со значениями, приводимыми в справочниках.
5. Рассчитанные значения ионных радиусов и сравнение их со значениями, приводимыми в справочниках.
6. Таблицу значений плотности упаковки ионов $1/V$ в кристаллических решетках измеренных образцов, рассчитанных двумя способами: исходя

из полученных значений ионных радиусов и исходя из табличных значений плотности ρ .