

Rentgenograficzne badania struktury kryształów

Bezpośrednim celem zadania jest zbadanie struktury prostego kryształu (najczęściej o układzie regularnym), tj. wyznaczenie stałej (stałych) sieciowej i określenie charakteru centrowania. Podstawową metodą badawczą jest metoda proszkowa Debye’a–Scherrera z wykorzystaniem kliszy fotograficznej jako detektora refleksów promieniowania rozproszonego. Celami dodatkowymi jest nabycie umiejętności posługiwania się aparaturą, a także ugruntowanie wiedzy teoretycznej dotyczącej różnych aspektów promieniowania rentgenowskiego - generacja, rodzaje i własności widm rentgenowskich, związek widma charakterystycznego z budową atomu, oddziaływanie z materia i skutki oddziaływań, zastosowania, ochrona radiologiczna.

1 Wykonanie zadania

Przed przystąpieniem do naświetlania kliszy należy zapoznać się z aparaturą i sposobem przygotowania próbki, oraz przetrenować zakładanie próbki i kliszy do kamery, a także montaż kamery na kanale naświetlania. **UWAGA! Aparaturę można włączyć tylko w obecności opiekuna zadania lub innej upoważnionej osoby. W czasie naświetlania nie należy przebywać w pomieszczeniu w którym znajduje się aparat rentgenowski.**

W metodzie Debye’a–Scherrera próbkę w postaci drobno zmielonego proszku krystalicznego naniesionego na szklany pręcik, umieszcza się na osi cylindrycznej kamery służącej do naświetlania. Skolimowana wiązka promieniowania rentgenowskiego padającego na pręcik rozpraszana jest na ziarenkach kryształu. Promieniowanie rozproszone pada na kliszę fotograficzną wyścielającą wewnętrzną powierzchnię cylindra kamery i jest tam rejestrowane w postaci zaczerpień układających się w charakterystyczne, wygięte linie. W metodzie Debye’a–Scherrera próbka naświetlana jest promieniowaniem monochromatycznym. Uzyskuje się je poprzez wydzielenie pojedynczej linii promieniowania charakterystycznego z całego widma lampy. Stosuje się w tym celu odpowiednie filtry. Student powinien posiadać wiedzę dotyczącą zasady doboru filtru do stosowanej lampy. Powinna ona wynikać ze znajomości i rozumienia widm absorpcyjnych w obszarze rentgenowskim dla różnych pierwiastków.

Analiza rentgenogramu (tj. naświetlonej kliszy) rozpoczyna się od przyporządkowania refleksom (zaczerpieniom) zarejestrowanym na kliszy odpowiednich kątów

$$\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, \dots, \quad (1)$$

zwanych kątami odbłyску. Podstawą tej analizy jest wzór Bragga

$$n\lambda = 2d \sin \Theta, \quad (2)$$

gdzie n jest liczbą naturalną (rzęd ugięcia), λ — długością fali użytego promieniowania rentgenowskiego, a d — odległością pomiędzy sąsiednimi płaszczyznami odbijającymi w kryształach.

Poszczególne okruchy rozdrobnionego kryształu zorientowane są zupełnie przypadkowo w stosunku do kierunku wiązki naświetlającej, w wyniku czego warunek (2) może być spełniony dla wielu różnych rodzin płaszczyzn odbijających. W obrębie każdej rodziny wszystkie płaszczyzny są wzajemnie równoległe, a odstęp pomiędzy sąsiednimi płaszczyznami jest w ogólności inny dla każdej rodziny. Zgodnie ze wzorem (2), przy ustalonych wartościach n i λ różnym wartościom d odpowiadają różne kąty Θ .

W krystalografii rodziny płaszczyzn przyjęto charakteryzować poprzez trójkę liczb całkowitych $h, k, l = 0, 1, 2, \dots$, zwanych wskaźnikami Millera [5, 8, 10]. Odległość pomiędzy dwiema sąsiednimi płaszczyznami w danej rodzinie jest funkcją wskaźników hkl i parametrów komórki elementarnej, to jest długości a, b, c jej boków i wartości kątów między nimi. Odpowiednie wzory najłatwiej jest znaleźć posługując się wektorami sieci odwrotnej. Wyniki obliczeń dla kilku najprostszych sieci przedstawione są poniżej:

Układ	Stałe sieciowe	Kąty	Odległość międzypłaszczyznowa
regularny	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
tetragonalny	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
heksagonalny	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$

Łatwo sprawdzić, że jeśli długość fali mieści się w przedziale

$$d < \lambda < 2d, \quad (4)$$

to równanie (2) może być spełnione jedynie przy $n = 1$. Spostrzeżenie to jest pomocne przy opracowywaniu debajogramu czyli przyporządkowaniu doświadczalnym kątom $\Theta_i, i = 1, 2, 3 \dots$ odpowiednich odstępów międzypłaszczyznowych d_{hkl} , określonych wzorami typu (3). Przyporządkowanie takie nie jest jednak sprawą trywialną i wymaga zastosowania pewnych procedur. Weźmy jako przykład przypadek najprostszy, czyli kryształy układu regularnego. Załóżmy dodatkowo, że spełniony jest warunek (4), czyli we wzorze (2) można położyć $n = 1$. Wstawiając do wzoru (2) d_{hkl} obliczone z odpowiedniego wzoru (3) i robiąc proste przekształcenie możemy otrzymane równanie zapisać w następującej postaci:

$$h^2 + k^2 + l^2 = \frac{4a^2}{\lambda^2} \sin^2 \Theta. \quad (5)$$

Ponieważ stała sieci a , jest nieznana więc każdemu pojedynczemu kątowi Θ_i możemy przyporządkować wiele różnych wartości sumy stojącej po lewej stronie, a więc wiele różnych wskaźników hkl . Problem można jednak rozwiązać jednoznacznie jeśli zwróci się uwagę, że po pierwsze iloraz

$$K = \frac{4a^2}{\lambda^2} \quad (6)$$

jest w naszych równaniach wielkością jednakową dla każdego kąta Θ_i , a po drugie — lewa strona równania jest sumą kwadratów liczb całkowitych, a więc zawsze jest jakąś liczbą całkowitą. Poprzez zastosowanie odpowiednich procedur, opisanych m.in. w [8] i [10], można z równania (5) wyznaczyć zarówno stałą K (a tym samym stałą sieciową a , gdyż λ jest znane w doświadczeniu), jak również wartości wskaźników hkl , odpowiadające różnym refleksom. Wskaźniki te zawierają informację o rodzinach płaszczyzn od których pochodzi określony refleks i o odległościach międzypłaszczyznowych. Pozwalają one ponadto określić rodzaj centrowania komórki elementarnej. Rodzaj centrowania powiązany jest ze wskaźnikami hkl poprzez amplitudy fal rozproszonych przez atomy (lub jony) kryształu. Amplituda fali rozpraszanej na danym atomie zależna jest od liczby elektronów w tym atomie. W przypadku kryształu NaCl będzie więc różna przy rozpraszaniu na jonach Na^+ i jonach Cl^- . Podobnie jest dla innych kryształów o niejednorodnym składzie. Przesunięcia fazowe pomiędzy falami rozproszonymi na atomach (jonach) komórki są natomiast zależne

od ich lokalizacji w komórce (naroża, ściany boczne, centrum komórki). Zarówno amplitudy jak i fazy fal rozproszonych składają się na tak zwane strukturalne czynniki rozpraszania. Mają one istotny wpływ na wynik interferencji rozpraszanych fal, a w rezultacie na natężenie obserwowanych refleksów. Analiza ilościowa pozwala powiązać te natężenia z charakterem wskaźników Millera h, k, l (parzyste, nieparzyste, mieszane itp.) i rodzajem centrowania komórek kryształu. Zagadnienia te są opisane m.in. w pozycji [10] literatury. Poza czynnikiem struktury, natężenia linii zależne są ponadto od: 2) czynnika polaryzacyjnego, 3) czynnika krotności płaszczyzn sieciowych, 4) czynnika absorpcyjnego, 5) czynnika Lorentza i 6) czynnika temperatury [10].

2 Opracowanie wyników

Opracowanie wyników powinno zawierać krótki opis wykonanych czynności i informacje dotyczące rodzaju użytej lampy, rodzaju filtra, napięcia i natężenia prądu w lampie, długości fali wyselekcjonowanego promieniowania, czasu naświetlania i ewentualnie inne uwagi dotyczące przebiegu eksperymentu. Wartości kątów Θ_i , błędów $\Delta\Theta_i$, wizualne oszacowanie natężeń (np. b. siln., siln., śr., sł. b.sł.), wartości h, k, l przyporządkowane liniom i odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} , należy umieścić w tabeli (względnie tabelach). Osobno należy podać wyznaczoną w eksperymencie wartość stałej (stałych) sieciowej wraz z oszacowaniem błędu, a także rodzaj centrowania wynikający z analizy uzyskanych h, k, l . Zalecane jest także zilustrowanie wyników wykresem w którym na osi x odłożone będą wartości $\sin^2 \Theta_i$, a na osi y odłożone wartości sum $h^2 + k^2 + l^2$ odpowiadających poszczególnym refleksom. Zgodnie ze wzorem (5) wykres taki powinien reprezentować prostą o nachyleniu równym K i może być użyty do wyznaczenia stałej a . Możliwe są także inne sposoby graficznej prezentacji wyników.

3 Zagadnienia teoretyczne

1. Mechanizm powstawania promieniowania rentgenowskiego ciągłego (promieniowanie hamowania).
2. Promieniowanie charakterystyczne i jego związek ze stanami energetycznymi atomu.
3. Oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego z materią:
 - pochłanianie, odbicie, rozpraszanie i załamanie,
 - dyfrakcja promieni X na strukturach uporządkowanych, wzór Bragga.
4. Budowa i własności kryształów (symetria punktowa i translacyjna):
 - pojęcie sieci prostej i sieci odwrotnej, wskaźniki Müllera
 - podstawowe rodzaje struktur krystalicznych.
5. Metody badania kryształów przy użyciu promieniowania rentgenowskiego:
 - metoda Debye'a-Sherrera,
 - metoda Lauego,
 - metoda Bragga (obracanego kryształu).
6. Aparatura rentgenowska:
 - metody wytwarzania promieniowania rentgenowskiego (rodzaje lamp),
 - filtry promieniowania rentgenowskiego,
 - detekcja promieniowania.

Literatura

- [1] L. V. Azaroff, red., *Spektroskopia promieniowania rentgenowskiego*, PWN, Warszawa 1980.
- [2] J. Chojnacki, *Elementy krystalografii chemicznej i fizycznej*, PWN, Warszawa 1971.
- [3] B. D. Cullity, *Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich*, PWN, Warszawa 1964.
- [4] J. Jelenkowski, K. Wesołowski, *Ćwiczenia z rentgenowskiej analizy strukturalnej*, PWN, Warszawa 1971.
- [5] F. Kaczmarek, red., *II pracownia fizyczna*, PWN, Warszawa - Poznań 1976.
- [6] A. Kelly, G. W. Groves, *Krystalografia i defekty kryształów*, PWN, Warszawa 1980.
- [7] C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, PWN, Warszawa 1976, 1999.
- [8] M. Pstrokoński, J. Foks, J. Filipowicz, *Rentgenografia i elektronografia*, skrypt Wydawnictwa Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 1984.
- [9] Z. Trzaska-Durski, H. Trzaska-Durska, *Podstawy krystalografii strukturalnej i rentgenowskiej*, PWN, 1994.
- [10] *Pracownia fizyczna dla zaawansowanych*, Uniwersytet Łódzki, wyd. 2, 1986 r., str. 186–216.
- [11] A. Bielski, J. Ciuryło, *Podstawy metod opracowania pomiarów*, wyd. 2, Toruń 2001 r.