

Дифракционные измерения для определения интенсивности отражений Дебая-Шеррера на кубическом порошковом образце (Геометрия Брегга-Бертранно)



Физика

Современная физика

Природа рентгеновского излучение и его применение



Уровень сложности

твёрдый



Размер группы

2



Время подготовки

45+ Минут



Время выполнения

45+ Минут

PHYWE
excellence in science

Общая информация

Описание

PHYWE
excellence in science

Экспериментальная установка

Большинство применений рентгеновских лучей основано на их способности проходить сквозь вещество. Поскольку эта способность зависит от плотности вещества, становится возможным получение изображений внутренних частей объектов и даже людей. Это находит широкое применение в таких областях, как медицина или безопасность.

Дополнительная информация (1/2)

PHYWE
excellence in science

Предварительные

знания



Предварительные знания, необходимые для этого эксперимента, приведены в разделе "Теория".

Принцип



Образец поликристаллического гранецентрированного кубического кристаллизующегося порошка облучается излучением рентгеновской трубки с медным анодом. Счетчик Гейгера-Мюллера автоматически поворачивается для обнаружения излучения, которое конструктивно отражается от различных плоскостей кристаллической решетки кристаллитов. Диаграмма Брэгга регистрируется автоматически. Интенсивности отдельных рефлексных линий определяются и сравниваются с теоретически ожидаемыми. Кроме того, оценка позволяет присвоить рефлексы Брэгга отдельным плоскостям решетки, а также определить их интервал и соответствующий тип решетки Браве.

Дополнительная информация (2/2)

PHYWE
excellence in science



Обучение

цель



Задачи

Цель этого эксперимента - исследовать диаграммы Дебая-Шеррера для геометрии Брэгга-Брентано.

1. Запишите интенсивность рентгеновского излучения C_{θ} , рассеянного образцом порошка цинка, в зависимости от угла рассеяния.
2. Вычислите расстояния между плоскостями решетки из угловых положений отдельных линий Брэгга.
3. Присвойте рефлексы Брэгга соответствующим плоскостям решетки. Вычислите постоянную решетки вещества и тип решетки Браве.
4. Определите интенсивность отдельных рефлексных линий и сравните их с теоретически ожидаемой интенсивностью.
5. Определите количество атомов в элементарной ячейке.

Теория (1/6)

Когда рентгеновские лучи с длиной волны λ падают на плоскости кристаллической решетки с расстоянием d под углом скольжения θ , тогда отраженные лучи будут подвергаться конструктивной интерференции только при выполнении условия Брэгга, т.е.:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1)$$

Интенсивность I_{hkl} брэгговских рефлексов в порошковом методе Дебая-Шеррера в основном определяется следующими 4 факторами:

1. Коэффициент поляризации P :

Свободный электрон, который возбуждается падающей неполяризованной электромагнитной волной, испускает независимое от направления рассеянное излучение той же частоты, что и первичное излучение. Интенсивность I рассеянного излучения описывается формулой Томсона, где 2θ - угол между первичным и рассеянным излучением: $I \propto P = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}$ (2)

Теория (2/6)

2. Фактор Лоренца L :

Согласно условиям Брэгга (уравнение (1)), острые рефлексные линии должны возникать только под углом скольжения θ . В действительности рефлексные линии имеют колоколообразную кривую с максимумом и определенной шириной на половине максимальной интенсивности. Тем не менее, строго говоря, интенсивность линии определяется не максимумом, а площадью под кривой. Этот факт и еще два фактора, которые учитывают статистическое распределение кристаллов в образце порошка и геометрию метода Дебая-Шеррера, определяются фактором Лоренца L : $L = \frac{1}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)}$ (3)

При объединении вышеуказанных факторов получается так называемый коэффициент поляризации Лоренца LP :

$$LP = \frac{1 + \cos^2(\theta)}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)} \quad (4)$$

Поскольку в конечном итоге сравниваются только относительные значения интенсивности, коэффициент $1/8$ обычно не используется в уравнении (4).

Теория (3/6)

3. Структурный фактор F :

Условие Брэгга подразумевает, что все волны, рассеянные атомом, находятся в фазе и поэтому усиливают друг друга, в то время как частичные волны, рассеянные в направлениях, не удовлетворяющих условиям Брэгга, имеют противоположную фазу и поэтому гасят друг друга. Однако более реалистичный взгляд на это должен учитывать фактические фазовые соотношения всех парциальных волн, рассеянных атомом в определенном направлении. Если в элементарной ячейке имеется N атомов, то общая амплитуда рентгеновских лучей, рассеянных ячейкой, описывается структурным фактором F , который рассчитывается путем суммирования атомных коэффициентов рассеяния f отдельных N атомов с учетом их фаз. В общем случае, для F справедливо следующее:

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n \cdot e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (5)$$

где h, k, l = индексы Миллера отражающих плоскостей решетки и u_n, v_n, w_n - координаты атомов в долях от конкретных длин ребер элементарной ячейки. Поскольку F в общем случае является комплексным числом, общая интенсивность рассеяния описывается выражением $|F_{hkl}|^2$.

Теория (4/6)

Коэффициент атомного рассеяния описывает рассеивающую способность отдельного атома и определяется как амплитуда рассеяния атома, деленная на амплитуду рассеяния свободного электрона. Коэффициент атомного рассеяния зависит от длины волны и угла и представлен в таблицах в единицах $(\sin(\theta)/\lambda)$ для каждого атома. На рис. 1 показано изменение значения f в зависимости от $(\sin(\theta)/\lambda)$ для Cu ($Z = 29$).

В прямом направлении ($\theta = 0^\circ$), $f = Z$ верно, в этом случае все Z -электроны атома рассеиваются синфазно. Элементарная ячейка гранецентрированной кубической решетки меди имеет 4 атома при $000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ и $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Поскольку решетка меди состоит только из атомов одного сорта, для структурного фактора в соответствии с уравнением (5) применяются следующие условия: $|F|^2 = 16f^2$ с hkl только четными или только нечетными; $|F|^2 = 0$ со смешанным hkl (6)

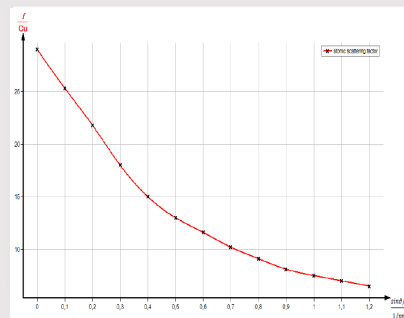


Рис. 1: Коэффициент атомного рассеяния f в зависимости от $\sin(\theta)/\lambda$

Теория (5/6)

4. Коэффициент кратности M :

При исследовании порошковых образцов, чем больше эквивалентных плоскостей решетки (плоскостей решетки с одинаковым расстоянием d), принадлежащих к триплету индексов (hkl) , тем больше число случаев, в которых выполняются условия Брэгга. Для кубических кристаллов, например, $M_{100} = 6$, потому что доступно 6 граней куба, а именно $h00$, $0k0$, $00l$ и соответствующие плоскости с отрицательными индексами. В таблице 1 приведены коэффициенты кратности M для других граней кубических кристаллов с низким индексом.

| hhl | h0l/0kl/hk0 | hh0 | hhh | h00/0k0/00l |
|-----|-------------|-----|-----|-------------|
| 24 | 24 | 12 | 8 | 6 |

Таблица 1: Коэффициент кратности M для плоскостей решетки кубических кристаллов.

Если принять во внимание вышеперечисленные факторы при определении интенсивности I линий Дебая-Шеррера, то справедливо следующее: $I \propto |F|^2 \cdot LP \cdot M = |F|^2 \cdot M \cdot \frac{1 + \cos^2(\theta)}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)}$ (7)

Теория (6/6)

Определение интенсивности I соотв. к уравнению (7) является неполным, но достаточным для оценки, так как для полного определения интенсивности необходимо принять поглощение и эффект тепловых колебаний атомов, возникающих в результате температуры образца (фактор Дебая-Валлера).

Для кубической кристаллической системы расстояние d между отдельными плоскостями решетки с индексами (hkl) получается из квадратичной формы:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{1}{a}(\mathbf{h}^2 + \mathbf{k}^2 + \mathbf{l}^2) \quad (a = \text{постоянная решетки}) \quad (8)$$

Из этого уравнения и уравнения (1) при $n = 1$ получается квадратичное уравнение Брэгга:

$$\sin^2(\theta) = \frac{\lambda^2}{4a^2}(\mathbf{h}^2 + \mathbf{k}^2 + \mathbf{l}^2) \quad (9)$$

Оборудование

| Позиция | Материал | Пункт No. | Количество |
|---------|---|-----------|------------|
| 1 | XR 4.0 X-ray Базовая рентгеновская установка, 35 кВ | 09057-99 | 1 |
| 2 | XR 4.0 X-ray Гониометр для рентгеновской установки, 35 кВ | 09057-10 | 1 |
| 3 | XR4 Съёмная рентгеновская трубка Plug-in Cu tube | 09057-51 | 1 |
| 4 | XR 4.0 Рентгеноструктурный анализ, расширение | 09145-88 | 1 |
| 5 | Медь, порошок, 100 г | 30119-10 | 1 |
| 6 | Вазелин, белый, 100 г | 30238-10 | 1 |

PHYWE
 excellence in science

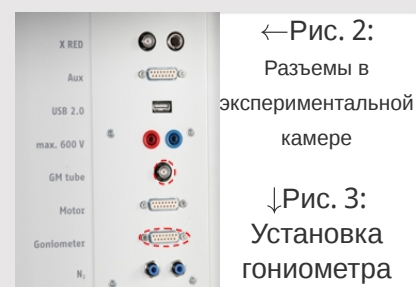

Подготовка и выполнение работы

Подготовка

PHYWE
 excellence in science

Подключите гониометр и счетчик Гейгера-Мюллера к соответствующим гнездам в экспериментальной камере (см. красная маркировка на рис. 2). Блок гониометра с кристаллом должен располагаться в крайнем положении с правой стороны. Закрепите трубку счетчика Гейгера-Мюллера с держателем на заднем упоре направляющих. Не забудьте установить перед счетчиком диафрагму (см. рис. 3). Вставьте диафрагменную трубку диаметром 2 мм в выходное отверстие блока подключения трубки.

Для калибровки: Убедитесь, что в параметры гониометра введен правильный кристалл. Затем выберите "Меню", "Гониометр", "Автокалибровка". Теперь прибор определит оптимальные положения кристалла и гониометра относительно друг друга, а затем и положения пиков.



Выполнение работы (1/5)

- Подключите рентгеновскую установку через USB-кабель к USB-порту компьютера (нужный порт рентгеновской установки отмечен на рисунке 4).
- Запустите программу measure. На экране появится виртуальная рентгеновская установка.
- Вы можете управлять рентгеновской установкой, нажимая на различные функции на виртуальной рентгеновской установке и под ней. Кроме того, Вы можете изменить параметры на самой рентгеновской установке. Программа автоматически примет настройки.



Рис. 4: Подключение компьютера

Выполнение работы (2/5)

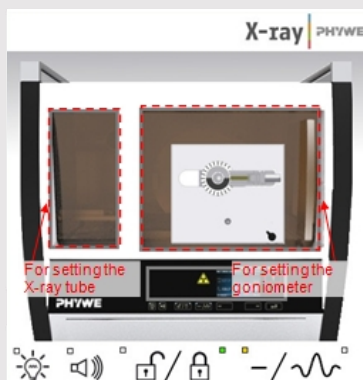
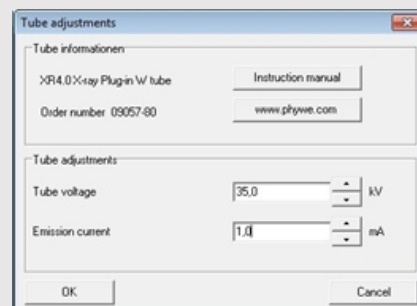


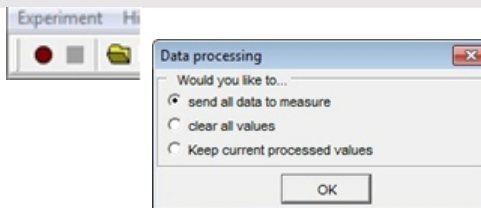
Рис. 5: Часть интерфейса программного обеспечения

- Нажмите на экспериментальную камеру (см. красную маркировку на рисунке 5), чтобы изменить параметры эксперимента.
- Если Вы нажмете на рентгеновскую трубку (см. красную маркировку на рис. 5), можно изменить напряжение и ток рентгеновской трубки. Выберите параметры, как показано на рис. 6.



Выполнение работы (3/5)

- Начните измерение, нажав на красный круг:
- После измерения появится следующее окно:



- Выберите первый пункт и подтвердите выбор нажатием кнопки ОК. Теперь измеренные значения будут переданы непосредственно в программу `measure`.
- В конце данного руководства Вы найдете краткое введение в оценку полученных спектров.

Выполнение работы (4/5)

Обзор настроек гониометра и рентгеновской установки:

- Режим сопряжения 1:2
- Ширина углового шага $0,1^\circ$
- Диапазон сканирования: $10^\circ - 45^\circ$
- Анодное напряжение $U_A = 35 \text{ кВ}$ $U_A=35\text{кВ}$; анодный ток $I_A = 1 \text{ мА}$
- Скорость сканирования, если необходимо зарегистрировать только очень интенсивные рефлексные линии, то сканирование может быть относительно быстрым - $10 \text{ с}/^\circ$. Для идентификации более слабых линий требуется скорость сканирования не менее $30 \text{ с}/^\circ$ для лучшего соотношения сигнал/шум.

Выполнение работы (5/5)

PHYWE
excellence in science

Подготовка образцов:

Образец должен быть настолько мелкопорошковым, чтобы при растирании его между пальцами не ощущалось зерен. Относительно высокую концентрацию образца можно получить, смешав порошок с небольшим количеством вазелина. Для этого перенесите небольшое количество образца на лист бумаги и с помощью шпателя разомните его до состояния твердой пасты. Чтобы достичь как можно более высокой концентрации материала, используйте очень мало вазелина (на кончике шпателя). Залейте относительно твердую пасту в образец для порошковых проб и разровняйте до поверхности. Используйте универсальный держатель для кристаллов, чтобы удерживать образец.

PHYWE
excellence in science

Оценка

Задание 1

На рис. 7 показан спектр Дебая-Шеррера меди (Cu, Z = 29).

Поскольку для монохроматизации рентгеновских лучей не используется фильтр, при оценке отдельных линий необходимо учитывать тот факт, что очень интенсивные линии, возникающие в результате K_α -излучения сопровождаются вторичными линиями, возникающими в результате более слабого K_β излучения. Эти пары линий можно идентифицировать с помощью уравнения (1). Именно оно приблизительно справедливо при $\lambda(K_\alpha) = 154.18$ нм и

$$\lambda(K_\beta) = 139.22 \text{ нм}$$

$$\frac{\lambda(K_\alpha)}{\lambda(K_\beta)} = \frac{\sin(\theta_\alpha)}{\sin(\theta_\beta)} \approx 1.1 \quad (10)$$

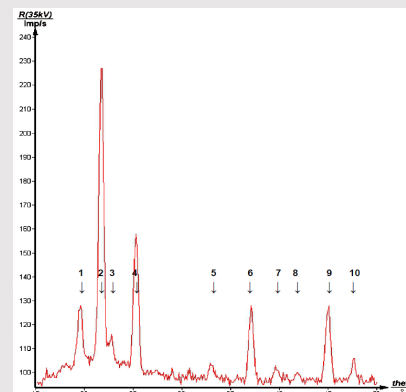


Рис. 7: Картина спектра Дебая-Шеррера образца медного порошка.

Задание 1 (часть 2)

Эти значения соответствуют частным от значений $\sin \varphi$ (рис. 7) пар линий 2-1, 4-3, 6-5, 9-7 и 10-8, показывая, что линии 1, 3, 5, 7 и 8 происходят из CuK_β - излучения.

Правильность этого вывода может быть продемонстрирована контрольным измерением с помощью диафрагменной трубки из никелевой фольги для уменьшения интенсивности K_β -излучения. Рефлексы на рис. 7, которые ранее были отнесены к K_β -линиям больше не видны. Поскольку интенсивность K_β -излучения также несколько ослабляется Ni фольгой, обнаружение рефлексов слабой интенсивности при больших углах скольжения при ее использовании затрудняется.

Задание 2 и 3

Углы скольжения θ , найденные в эксперименте и принадлежащие отдельным рефлексным линиям, занесены в столбец *D* таблицы 2. Поскольку уже предполагалось, что медь образует гранецентрированную решетку, то для этого типа решетки в столбце *B* были учтены только допустимые триплеты hkl . В столбце *G* перечислены расстояния между плоскостями решетки d , рассчитанные с помощью уравнения (1), а в столбце *H* - значения постоянной решетки a , рассчитанные по уравнению (9).

Среднее значение постоянной решетки a равно: $a = (361.04 \pm 0.52)$ пм; $\Delta(a)/a = \pm 0.15\%$

(Табличное значение: $a = 361,52$ пм).

Задание 2 и 3 (часть 2)

| <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>D</i> | <i>E</i> | <i>F</i> | <i>G</i> | <i>H</i> |
|--------------|----------|---------------|--------------------|-----------------|-------------------|---------------|---------------|
| Line | hkl | $h^2+k^2+l^2$ | $\vartheta/^\circ$ | $\sin\vartheta$ | $\sin^2\vartheta$ | d/pm | a/pm |
| 1(β) | 1 1 1 | 3 | 19,54 | 0,334464 | 0,111867 | 208,12 | 360,48 |
| 2 | 1 1 1 | 3 | 21,73 | 0,370233 | 0,137073 | 208,22 | 360,65 |
| 3(β) | 2 0 0 | 4 | 22,75 | 0,386711 | 0,149545 | 180,00 | 360,00 |
| 4 | 2 0 0 | 4 | 25,29 | 0,427000 | 0,182500 | 180,45 | 360,91 |
| 5(β) | 2 2 0 | 8 | 33,00 | 0,544639 | 0,296632 | 127,81 | 361,50 |
| 6 | 2 2 0 | 8 | 37,11 | 0,603347 | 0,364203 | 127,77 | 361,39 |
| 7(β) | 3 1 1 | 11 | 39,69 | 0,638633 | 0,407853 | 109,00 | 361,61 |
| 8(β) | 2 2 2 | 12 | 41,85 | 0,667183 | 0,445133 | 105,33 | 361,42 |
| 9 | 3 1 1 | 11 | 45,08 | 0,708093 | 0,501396 | 108,87 | 361,08 |
| 10 | 2 2 2 | 12 | 47,65 | 0,739043 | 0,546185 | 104,31 | 361,34 |

Таблица 2: Оценка K_α и K_β -линий Дебая-Шеррера Cu .

Задание 4

Отдельные факторы, необходимые для определения интенсивности, были рассчитаны и перечислены в таблице 3. При оценке учитывались только K_{α} -линии.

В столбце C показаны углы скольжения, определенные из рис. 7. Столбец D содержит значения, рассчитанные для $(\sin(\theta)/\lambda)$ на основе длины волны $\text{Cu}K_{\alpha}$ $\lambda = 154.18$ пм. Индивидуальные коэффициенты рассеяния атома $f_{0\text{Cu}}$ были определены из рис. 2 с помощью этих значений (столбец E). Значения для F^2 в столбце F были получены с помощью уравнения (6). Столбцы G и H содержат значения коэффициента кратности M и коэффициента поляризации Лоренца LP . Наконец, в столбцах I и J приведены вычисленные значения интенсивности соответствующих рефлексных линий (интенсивность линий здесь была произвольно установлена на уровне 100).

Для определения интенсивности рефлексных линий по результатам эксперимента решающее значение имеет площадь под рефлексной кривой, а не высота пика. Поэтому рекомендуется следующая процедура оценки:

Задание 4 (часть 2)

| A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L |
|------|-------|--------------------|--|-----------------|-------|-----|---|-------------------------------|--------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Line | hkl | $\vartheta/^\circ$ | $\frac{\sin \vartheta / \lambda}{1/\text{pm}}$ | f_{Cu} | F^2 | M | $\frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta}$ | Intensity Calc. arbitr. units | Relative Intensity Calc. | Intensity Imp/s Experiment | Relative Intensity Experiment |
| 2 | 1 1 1 | 21,73 | $0,240 \cdot 10^{-2}$ | 20,4 | 6658 | 8 | 12,0 | $6,39 \cdot 10^5$ | 100 | 230 | 100 |
| 4 | 2 0 0 | 25,29 | 0,277 | 19,0 | 5776 | 6 | 8,5 | $2,95 \cdot 10^5$ | 46 | 155 | 67 |
| 6 | 2 2 0 | 37,11 | 0,391 | 15,6 | 3894 | 12 | 4,5 | $2,10 \cdot 10^5$ | 33 | 125 | 55 |
| 9 | 3 1 1 | 45,08 | 0,459 | 14,2 | 3226 | 24 | 3,7 | $2,86 \cdot 10^5$ | 45 | 155 | 67 |
| 10 | 2 2 2 | 47,65 | 0,479 | 13,8 | 3047 | 8 | 2,7 | $0,66 \cdot 10^5$ | 10 | 70 | 30 |

Таблица 3: Определение интенсивности линий рефлексов.

Задание 4 (часть 3)

Вырежьте область вокруг рефлексной линии, используя функцию масштабирования для увеличения. Отметьте область линии над нижними точками рефлексной линии и далее маркером (символ крестика на панели функций), чтобы определить ограниченную область, которая должна быть определена. Активируйте интегральную функцию для области, содержащейся в рефлексной линии. Затем это отображается в имп / с. Интенсивности отдельных рефлексных линий, экспериментально определенные таким образом, приведены в столбце *K*. Для лучшего сравнения с теоретическими значениями интенсивности, интенсивности линий, стандартизованные для рефлекса 111, приведены в столбце *L*. Хотя сравнение относительных значений интенсивности отдельных рефлексных линий в столбцах *J* и *L* не показывают точного согласия, поскольку поглощение и факторы Дебая-Валлера не учитывались, достаточно ясно, что и теория, и эксперимент показывают, что линия 111 является наиболее интенсивной линией. Кроме того, существует следующее согласие между теоретическими и практическими результатами:

1. Рефлексы 200 и 311 одинаково сильны и имеют наибольшую интенсивность после рефлекса 111.
2. Рефлекс 220 имеет среднюю интенсивность, в то время как рефлекс 222 имеет самую низкую интенсивность.

Задание 5

Разделив общую массу M элементарной ячейки на ее объем V , получим плотность ρ , так что:

$$\rho = \frac{M}{V} = n \cdot m \cdot \frac{1}{a^3} \quad \text{с} \quad m = \frac{m_A}{N} \quad \rightarrow \quad n = \frac{\rho \cdot N \cdot a^3}{m_A} \quad (11)$$

где n = число атомов или молекул в элементарной ячейке; m = атомная/молекулярная масса; m_A = атомный/молекулярный вес; $N = 6.022 \cdot 10^{23}$ = число Авогадро. Ниже приведены известные значения для Си, $\rho = 8.92 \text{ г/см}^3$ и $m_A = 63.546 \text{ г}$. Используя эти значения и постоянную решетки $a = 361,04 \text{ пм}$ в уравнении (11), получается $n = 3.98 \approx 4$, т.е. в элементарной ячейке действительно 4 атома.