ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

П. В. Краузин

Дифракционный структурный анализ.

Метод порошков для кристаллов кубической сингонии



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

П.В. Краузин

Дифракционный структурный анализ.

Метод порошков для кристаллов кубической сингонии

Методические рекомендации



Пермь 2025

Составитель: кандидат физико-математических наук П. В. Краузин

Дифракционный структурный анализ. Метод порошков для кристаллов кубической сингонии [Электронный ресурс] : методические рекомендации / составитель П. В. Краузин ; Пермский государственный национальный исследовательский университет. — Электронные данные. — Пермь, 2025. — 5,32 Мб ; 23 с. — Режим доступа: http://www.psu.ru/files/docs/scie nce/books/uchebnie-posobiya/Krauzin-Difrakcionnyj-strukturnyj-a naliz-Metod-poroshkov-dlya-kristallov-kubicheskoj-singonii.pdf. — Заглавие с экрана.

Рассмотрен один из основных методов изучения атомно-молекулярной структуры вещества, основанный на применении рентгеноструктурного анализа: метод порошков для кристаллов кубической сингонии. Приведено описание теоретических основ метода порошков и экспериментальной техники. Даны методические указания к проведению лабораторной работы. Приведены контрольные вопросы для самопроверки, а также для дальнейшего самостоятельного изучения свойств рентгеновского излучения и его действия на вещество.

Предназначено для студентов направления подготовки бакалавров «Нанотехнологии и микросистемная техника» Физико-математического института.

> Издается в авторской редакции Компьютерная верстка: П. В. Краузин

> Объем данных 5,32 Мб Подписано к использованию 06.05.2025

Размещено в открытом доступе на сайте www.psu.ru в разделе НАУКА / Электронные публикации и в электронной мультимедийной библиотеке ELiS

Управление издательской деятельности Пермского государственного национального исследовательского университета 614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15

> © ПГНИУ, 2025 © Краузин П. В., составление, 2025

Оглавление

1.	Введение		
	1.1.	Получение рентгеновских лучей	4
	1.2.	Рентгеновская установка	5
	1.3.	Фотографическое действие рентгеновских лучей	6
2.	Схема метода порошков		
	2.1.	Формула Вульфа-Брэгга	7
	2.2.	Рентгеновская камера	8
	2.3.	Основы метода	9
	2.4.	Приготовление образцов	9
3.	3. Расчет рентгенограмм поликристаллов		10
	3.1.	Определение углов отражения	10
	3.2.	Вычисление межплоскостных расстояний	12
	3.3.	Индицирование дебаеграмм методом проб	14
	3.4.	Определение размеров элементарной ячейки	15
	3.5.	Графическое индицирование дебаеграмм	17
4.	. Порядок выполнения работы		18
5.	Кон	трольные вопросы	19
6.	Воп	росы для самостоятельного изучения	20
Сп	Список литературы		

1. Введение

1.1. Получение рентгеновских лучей

Рентгеновская трубка является источником рентгеновских лучей, возникающих в ней в результате взаимодействия быстро летящих электронов с атомами анода, установленного на пути электронов. Основным типом трубок, применяемых на сегодняшний день в структурном анализе, являются запаянные электронные трубки (рис. 1), представляющие собой стеклянный баллон, в который введены два электрода: катод — в виде накаливаемой проволочной вольфрамовой спирали 1 и анод — в виде массивной медной трубки 2.

В баллоне создается высокий вакуум (10^{-7} – 10^{-5} мм рт. ст.), обеспечивающий свободное движение электронов от катода к аноду, тепловую и химическую изоляцию катода, а также предотвращающий возникновение газового разряда между электродами.

Когда вольфрамовая спираль, разогретая током накала до 2100–2200 °C, вследствие термоэлектронной эмиссии испускает электроны, то они, находясь в поле приложенного к полюсам трубки высокого напряжения (20–70 кВ), устремляются с большой скоростью к аноду. Ударяясь о площадку в торце анода (зеркало анода 3), электроны резко тормозятся. Примерно 1 % их кинетической энергии при этом превращается в энергию электромагнитных колебаний — рентгеновских лучей; остальная энергия трансформируется в тепло, выделяющееся на аноде. Перегрев анода может вызвать нарушение вакуума, интенсивное распыление и даже расплавление зеркала и самого анода. Во избежание этого анод охлаждают проточной водой.

Относительно мягкие лучи, испускаемые обычно трубками для структурного анализа (с длиной волны 1 Å и больше), очень сильно поглощаются стеклом. Поэтому для выпуска рентгеновских лучей в баллоны этих трубок впаиваются специальные окна 4, изготовленные из сплава гетан, содержащего легкие элементы (₃Li, ₄Be, ₅B), либо из металлического бериллия.



Рис. 1. Схема запаянной электронной рентгеновской трубки [1]

1.2. Рентгеновская установка

Для нормальной работы электронной рентгеновской трубки требуется, вопервых, обеспечить непрерывное нагревание нити накала катода до достаточно высокой температуры, во-вторых, приложить между катодом и анодом высокое напряжение. Электрическая схема рентгеновского аппарата разбивается, таким образом, на две основные цепи: цепь высокого напряжения и цепь накала.

Одним из основных элементов электрической схемы рентгеновской установки является высоковольтный масляный трансформатор, преобразующий ток городской сети в ток высокого напряжения.

Переменное напряжение, снимаемое с вторичной обмотки трансформатора, необходимо выпрямить, прежде чем приложить к электродам трубки. В связи с этим в цепи высокого напряжения последовательно с рентгеновской трубкой обычно ставится кенотрон или группа кенотронов. Кенотрон напоминает по устройству электронную рентгеновскую трубку. Катодом кенотрона является раскаленная вольфрамовая нить, анодом — вольфрамовая или молибденовая пластинка.

Все приборы первичных цепей обычно сосредоточиваются в пульте управления. Рентгеновская установка состоит, таким образом, из двух узлов (рис. 2): пульта управления и оперативного стола, в котором монтируются трансформатор с кенотроном, трансформаторы накала и рентгеновская трубка. Для защиты персонала лаборатории от вредного действия рентгеновских лучей пульт управления часто выносится в отдельное помещение.



Рис. 2. Рентгеновская установка для структурного анализа [2]

Катоды трубки и кенотрона питаются переменным током напряжения 10– 20 В. В цепях накала ставятся понижающие трансформаторы, преобразующие ток городской сети в ток указанного напряжения. Изменение тока накала осуществляется при помощи реостатов, помещенных в первичных цепях трансформаторов накала. Сила тока в электронной трубке не зависит от напряжения; она определяется накалом нити катода. Регулировка силы тока, проходящего через трубку, осуществляется изменением силы тока в цепи накала.

1.3. Фотографическое действие рентгеновских лучей

Результатом фотохимического процесса, происходящего в фотопленке под действием видимых и рентгеновских лучей, является разложение бромистого серебра, причем металлическое серебро выделяется в виде мельчайших частичек. Однако для получения заметного почернения пленки требуется исключительно сильное и длительное освещение. При практически же осуществляемых экспозициях никаких следов почернения пленки заметить нельзя. Первичное фотохимическое действие лучей лишь подготовляет те места пленки, на которые падали лучи, к более или менее интенсивному выделению металлического серебра (образование «скрытого» изображения). Действуя далее на пластинку соответствующими реактивами, можно вызвать восстановление металлического серебра в тем большей степени, чем сильнее было освещено соответствующее место пленки. В этом и заключается процесс проявления.

После проявления остаток неразложенного бромистого серебра (из неосвещенных участков пленки) удаляют обработкой специальным раствором, тем самым предохраняя фотопленку от дальнейших изменений на свету (фиксирование).

При фотометрировании через пленку, прошедшую фотообработку, пропускают узкий пучок световых лучей интенсивностью $I_0^{\text{св}}$. Интенсивность этого пучка после прохождения через пленку уменьшается до $I^{\text{св}}$. Почернение пленки принято характеризовать величиной [2,3]

$$S = \lg \frac{I^{\rm cb}}{I_0^{\rm cb}}.$$

Для данной фотопленки при указанном способе проявления и при данной длине волны почернение является функцией экспозиции E, т.е. произведения интенсивности падающих на пленку лучей I на продолжительность их действия t. Характерная кривая S(E) изображена на рис. 3. Кривая не проходит через ноль, ибо проявление вызывает незначительное почернение даже совершенно неэкспонировавшейся пленки. Это — вуаль, обусловленная самим проявлением. Типично отсутствие зависимости почернения от экспозиции для очень малых экспозиций. Это так называемая область инерции. По достижении некоторой экспозиции почернение начинает возрастать. Это — порог почернения. Начиная с некоторого момента почернение становится пропорциональным экспозиции, а при больших экспозициях — пропорциональным логарифму экспозиции. При дальнейшем увеличении экспозиции кривая проходит через максимум, так что почернение начинает уменьшаться. Это явление называется соляризацией, которое наблюдается обычно в месте попадания на пленку первичного пучка.

Интервал экспозиций, отвечающий прямолинейному участку, называется широтой эмульсии и является характерным для данного сорта пленки. Другой важной характеристикой данной пленки является ее контрастность γ , т. е. наклон прямолинейного участка кривой. Чем больше широта эмульсии, тем меньше контрастность и наоборот. Сильно контрастную пленку можно легко переэкспонировать, а мало контрастная требует большой экспозиции.



Рис. 3. Характеристическая кривая фотографической эмульсии

2. Схема метода порошков

2.1. Формула Вульфа-Брэгга

Профессор Московского университета Ю. В. Вульф и, независимо от него, английские физики В. Л. и В. Г. Брэгги предложили явление дифракции рентгеновских лучей при их прохождении через кристалл трактовать формально как «отражение» рентгеновских лучей от внутренних атомных плоскостей кристалла. Но если в случае отражения оптических лучей от зеркала при непрерывно меняющемся угле между зеркалом и световым лучом возникающий отраженный луч незначительно меняет свою интенсивность, то для рентгеновских лучей резко выраженные максимумы интенсивности появляются лишь при определенных углах, удовлетворяющих выведенному Вульфом и Брэггами уравнению

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda,\tag{1}$$

где d_{hkl} — межплоскостное расстояние для данного семейства плоскостей (hkl) (в дальнейшем будем опускать); угол θ называют брэгговским углом отражения (угол скольжения к атомной плоскости); n — порядок отражения, показывающий, какому целому числу длин волн λ равна разность хода вторичных волн, рассеянных (отраженных) атомами, принадлежащих соседним атомным плоскостям.

2.2. Рентгеновская камера

Рентгеновской камерой называется устройство, позволяющее регистрировать на фотопленке дифракционные рентгеновские максимумы. Различают камеры специального назначения для решения частных задач и камеры общего назначения для решения многих задач структурного анализа поликристаллов во всем интервале брэгговских углов — фазового анализа, прецизионного определения периодов решетки, изучения напряжений. Типичный пример камер общего назначения — рентгеновская камера Дебая (РКД).

Рассмотрим на примере РКД (рис. 4) важнейшие узлы камер общего и специального назначения [4].



Рис. 4. Общий вид рентгеновской камеры типа РКД

Коллиматор 1 представляет собой одну или несколько сопряженных диафрагм, вырезающих из потока лучей расходящийся (одна диафрагма) или параллельный (две диафрагмы) пучок. Коллиматоры общего назначения обычно имеют круглые или щелевые диафрагмы. При конструировании коллиматора с диафрагмами необходимо избегать образования вторичного излучения от краев диафрагмы на ближайшем к образцу конце коллиматора. Возникающие благодаря этому дифракционные линии (так называемый «эффект диафрагмы») затрудняют расчет рентгенограммы.

Цилиндрический образец закрепляется на столике 2 и центрируется винтом 3. «Ловушка» 4 — цилиндрик, вставленный в широкое отверстие диаметром 1 см, которое просверлено на пути первичных рентгеновских лучей во избежание рассеяния излучения стенкой камеры, противоположной коллиматору. Ловушка, заканчивающаяся флюоресцирующим экраном, служит для контроля правильности установки образца.

Корпус камеры 5 не должен пропускать постороннее излучение (рентгеновское или видимое), поскольку он является одновременно и кассетой для пленки. Фотопленку распологают на внутренней поверхности корпуса, прижимая распорными кольцами, закрепленными на внутренней стороне крышки камеры $\boldsymbol{6}$.

Обязательным во всех конструкциях является наличие трех опорных установочных винтов 7, с помощью которых камеру подстраивают к трубке, регулируя винты так, чтобы рентгеновский луч, проходящий через коллиматор, падал на образец и проходил через ловушку.

2.3. Основы метода

Метод порошков является основным методом исследования технических материалов и широко применяется на практике. Иногда этот метод называют по имени ученых, его предложивших, методом Дебая – Шеррера – Хэлла.

При исследовании применяются образцы из поликристаллического вещества или порошка, состоящего из большого числа мелких (< 10^{-2} мм) кристаллитов (зерен), имеющих произвольную ориентацию в пространстве. При освещении таких образцов характеристическим рентгеновским излучением возникает отчетливый интерференционный эффект в виде системы коаксиальных конусов [2] с углом раствора 4θ , осью которых является первичный луч.

Для регистрации интерференционной картины в данной работе используется цилиндрическая фотопленка с асимметричным (по Страуманису) способом закладывания в РКД.

2.4. Приготовление образцов

Для исследования поликристаллов по методу порошков берутся образцы в виде цилиндриков диаметром до 1 мм, длиной порядка 1 см или в виде плоских шлифов. Цилиндрические образцы изготавливаются либо из проволоки, либо из порошка. Проволока чаще всего имеет деформированный наружный слой, который для получения четких и резких линий необходимо удалить травлением или отжечь образец. Для приготовления порошкового образца исследуемый материал по возможности измельчают в порошок, из которого изготавливают столбик каким-либо из способов:

- 1) с помощью коллодия порошок приклеивают на тонкую стеклянную нить;
- 2) набивают порошок в коллодиевый мешочек;
- 3) порошок смешивают с жидким коллодием и скручивают столбик из получившейся при этом тестообразной массы.

Для приготовления плоских образцов либо вырезается пластинка из металла, либо на плоскую аморфную подложку подпрессовывается и приклеивается порошок с помощью жидкого коллодия.

3. Расчет рентгенограмм поликристаллов

3.1. Определение углов отражения

Работа с рентгенограммой начинается с нумерации, которая ведется для всех линий внутренней половины рентгенограммы (между отверстиями) в порядке возрастания брэгговских углов θ от малых углов к большим, т. е. от выходного отверстия к входному. Слабые, плохо различимые линии можно аккуратно пометить ручкой, однако все пометки и номера следует ставить вне линии промера, которая должна проходить вдоль дебаеграммы строго по ее «экватору» (рис. 5).



Рис. 5. Асимметричная закладка пленки

Для определения положения входного и выходного отверстий пользуются двумя признаками:

- 1) с ростом угла θ увеличивается ширина линии;
- 2) с ростом угла θ увеличивается междублетное расстояние $\theta_{\alpha_2} \theta_{\alpha_1}$.

Первый признак связан с поглощением образцом рентгеновских лучей, а второй следует из уравнения Вульфа – Брэгга. Действительно, для определенного семейства атомных плоскостей будет справедливо равенство

$$\frac{\sin \theta_{\alpha_2}}{\lambda_{\alpha_2}} = \frac{\sin \theta_{\alpha_1}}{\lambda_{\alpha_1}}.$$
(2)

Примем следующие обозначения: $\lambda \equiv \lambda_{\alpha_1}, \Delta \lambda \equiv \lambda_{\alpha_2} - \lambda_{\alpha_1}, \theta \equiv \theta_{\alpha_1}, \Delta \theta \equiv \theta_{\alpha_2} - \theta_{\alpha_1}$. Учитывая, что отношение $\Delta \lambda / \lambda$ для линий К-серии практически всех элементов составляет величину порядка 10^{-3} , разложим в ряд выражение (2) до первого неисчезающего слагаемого. В результате получим

$$\Delta \theta = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \operatorname{tg} \theta, \tag{3}$$

что и доказывает рост междублетного расстояния по мере роста брэгговского угла.

На компараторе непосредственно измеряется расстояние L_i (i - номер линии) от некоторой произвольной точки отсчета до линии. Расстояние от точки выхода до середины видимой ширины линии находим по формуле

$$l_{\text{изм}i} = L_i - L_{\text{вых}},$$

где $L_{\rm вых}$ — координата точки выхода рентгеновских лучей. Она находится по результатам измерений симметричных относительно выхода лучей $N_{\rm вых}$ линий:

$$L_{\rm Bbix} = \sum_{i} \frac{L_i + L_{i'}}{2N_{\rm Bbix}}.$$
(4)

При дальнейших расчетах необходимо использовать не радиус камеры, а эффективный радиус пленки $R_{\rm sph}$, который находится из условия равенства расстояния между точкой выхода и точкой входа рентгеновских лучей длине полуокружности радиуса $R_{\rm sph}$:

$$R_{\mathrm{s}\mathrm{b}} = \frac{L_{\mathrm{BX}} - L_{\mathrm{BbIX}}}{\pi}.$$
(5)

Координата входа рентгеновских лучей находится аналогично (4) по результатам измерений симметричных $N_{\rm BX}$ линий относительно входа лучей:

$$L_{\rm BX} = \sum_{i} \frac{L_i + L_{i'}}{2N_{\rm BX}}.$$
 (6)

Для нахождения $L_{\rm BMX}$ и $L_{\rm BX}$ рекомендуется использовать наиболее четкие линии, причем $N_{\rm BMX}, N_{\rm BX} \ge 3$.

Определив $l_{\text{изм}i}$ и $R_{\text{эф}}$ для каждой линии, находим брэгговский угол

$$\theta_{{}_{\mathrm{H}\mathrm{3M}i}} = \frac{l_{{}_{\mathrm{H}\mathrm{3M}i}}}{2R_{\mathrm{s}\mathrm{\phi}}}.\tag{7}$$

Кроме ошибки, связанной с неопределенностью радиуса пленки, необходимо учитывать еще одну практически неустранимую ошибку, обусловленную поглощением образцом рентгеновских лучей. Положение дифракционных линий на дебаеграмме, их ширина зависят от прозрачности образца (линейного коэффициента поглощения τ), его радиуса r и брэгговского угла θ .

Если образец абсолютно поглощающий ($\tau r \gg 1$), то, как видно из рис. 6, середины линий смещаются из своего истинного положения $l_{\rm ист}$ в сторону бо́льших l, поэтому значения углов отражения $\theta_{\rm изм}$ получаются завышенными, что приводит к неточным конечным результатам. Разница между $l_{\rm изм}$ и $l_{\rm ист}$ составляет величину поправки на поглощение Δ . Истинное положение линии находим по формуле

$$l_{\text{ист}} = l_{\text{изм}} - \Delta, \tag{8}$$

где $\Delta = r \cos^2 \theta_{\text{изм}}$ — следует из геометрического построения [3]. С увеличением угла отражения ширина линии, как уже говорилось, увеличивается, а поправка Δ уменьшается.

После вычисления поправки на поглощения вычисляем истинное значение брэгговского угла

$$\theta_{\mu \text{cT}i} = \frac{l_{\mu \text{CT}i}}{2R_{\text{P}\Phi}}.$$
(9)



Рис. 6. К выводу поправки на поглощение

3.2. Вычисление межплоскостных расстояний

Каждое кристаллическое вещество обладает своей кристаллической решеткой, в которой семейства плоскостей имеют свой, характерный только

для заданной решетки, набор значений межплоскостных расстояний *d*. Задача определения *d* может быть решена для любого поликристаллического вещества независимо от типа его кристаллической решетки. Из формулы Вульфа–Брэгга следует, что

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}.\tag{10}$$

Длина волны характеристического излучения λ — величина известная. Для определения d необходимо знание порядка отражения n и брэгговского угла θ . На первоначальном этапе порядок отражения определить невозможно, поэтому находят не d, а отношение d/n, которое можно рассматривать как межплоскостное расстояние d_{HKL} для фиктивных плоскостей с индексами (HKL), где H, K, L — индексы интерференции, включающие в себя индексы отражающей плоскости и порядок отражения: H = nh, K = nk, L = nl. Тогда

$$d_{HKL} = \frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

и задача сводится к нахождению углов θ для всех линий дебаеграммы.

Однако недостаточно иметь только лишь значения брэгговских углов. Необходимо знать, какой длиной волны К-серии — α_1 , α_2 или β — образована та или иная линия. Так как длины волн α_1 и α_2 отличаются друг от друга незначительно, то на малых углах отражения θ на дебаеграмме вместо двух линий наблюдаем одну (см. формулу (3)), соответствующую некоторой средней длине волны

$$\lambda_{\alpha_{\rm cp}} = \frac{2\lambda_{\alpha_1} + \lambda_{\alpha_2}}{3}$$

Такое усреднение учитывает отношение интенсивностей этих линий: $I_{\alpha_1} = 2I_{\alpha_2}$. На больших углах θ , как правило, наблюдается дублет — двойная линия, образованная λ_{α_1} и λ_{α_2} .

Длины волн α -линий и β -линий заметно отличаются по величине, поэтому на дебаеграмме присутствуют отражения от плоскостей обеих этих волн. Различить их можно по трем признакам:

- 1) β -линия слабее α -линии в 5 раз, т.е. $I_{\alpha} = 5I_{\beta}$;
- в силу того, что λ_β < λ_α, для определенного семейства атомных плоскостей θ_β < θ_α, т. е. β-линия лежит ближе к точке выхода рентгеновских лучей, чем α-линия;
- 3) справедливо выражение, аналогичное (2) —

$$\frac{\sin \theta_{\alpha}}{\sin \theta_{\beta}} = \frac{\lambda_{\alpha}}{\lambda_{\beta}}$$

Все эти три пункта должны выполняться одновременно.

Кроме того, следует обратить внимание на то, что β -линия без α -линии присутствовать не может кроме отражений под углами $\theta > \arcsin(\lambda_{\beta}/\lambda_{\alpha})$; одиночные же α -линии могут быть, если они имеют небольшую интенсивность (β -линия в этом случае просто не видна).

После разделения линий на β и α производят расчет межплоскостных расстояний по формулам

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda_{\beta}}{2\sin\theta_{\beta}} \times \frac{d}{n} = \frac{\lambda_{\alpha}}{2\sin\theta_{\alpha}}.$$
(11)

Если расчеты произведены верно, то результаты, полученные для линий, обусловленных K_{β} и K_{α} излучением, попарно совпадают.

3.3. Индицирование дебаеграмм методом проб

Для решения некоторых задач рентгеноструктурного анализа, например для фазового анализа, достаточно знания межплоскостных расстояний. Эти расчеты, как мы видели, не требуют знания сингонии и индексов отражающих плоскостей. Однако если требуется найти параметры решетки, то эти знания необходимы.

Запишем квадратичную форму для кубических кристаллов

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

и, подставив в нее значение межплоскостного расстояния d из формулы Вульфа–Брэгга (1), получим

$$\sin^2 \theta = \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2 \left(H^2 + K^2 + L^2\right),\tag{12}$$

из которой видно, что каждому значению θ (а следовательно и d_{HKL}) соответствуют определенные значения индексов интерференции. Обратное же утверждение справедливо лишь для примитивных решеток (ПК). В этом случае мы будем наблюдать дифракционные линии, которым будет соответствовать сумма квадратов индексов $H^2 + K^2 + L^2 = 1, 2, 3, 4, \ldots$, кроме тех, которые невозможно разложить на сумму целых квадратов. Такими числами являются 7, 15, 23, 28, 31 и т. д.

В случае сложных решеток некоторые отражения гасятся, и линии с соответствующими индексами на дебаеграмме отсутствуют. Для каждого типа решетки Бравэ существуют свои закономерности погасания. В случае объемноцентрированной кубической решетки (ОЦК) гасятся линии, для которых сумма индексов интерференции — есть нечетное число. В случае гранецентрированной (ГЦК) решетки гасятся линии, для которых H, K, L — есть числа разной четности. Для веществ, решетки которых усложняются дополнительными атомами внутри ячейки или составлены атомами разных сортов, наблюдаются дополнительные погасания.

Определение ряда суммы квадратов индексов, а следовательно, и самих индексов интерференции производится методом «проб». Из формулы (12) следует, что отношение квадратов синусов углов отражения для разных линий дебаеграммы должно быть равно отношению соответствующих сумм квадратов индексов и, следовательно, отношению целых чисел:

$$Q_{i,j} = \frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_j} = \frac{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2}{H_j^2 + K_j^2 + L_j^2}.$$
(13)

Выбор *j* произволен и можно принять j = 1. Однако в этом случае будет накапливаться погрешность в определении Q, что затруднит определение индексов. Поэтому вычисляют отношение квадрата синуса угла данной линии к квадрату синуса угла предыдущей линии, т.е. вычисляют $Q_i \equiv Q_{i,i-1}$.

Следует помнить, что индицирование (начиная с нахождения отношений квадратов синусов углов отражения) надо проводить отдельно для *α*-линий и отдельно для *β*-линий.

Поскольку Q_i всегда будет представлять собой дробное число, то сумму квадратов индексов интерференции *i*-той линии округляют до целого числа. Поиск индексов начинается с первой линии, поочередно предполагая, что искомая структура имеет ПК, ОЦК или ГЦК решетку Бравэ, соответственно $H_1^2 + K_1^2 + L_1^2 = 1, 2$ или 3. Исходя из полученного ряда значений $H_i^2 + K_i^2 + L_i^2$ делают заключение о законе погасания рентгеновских линий и определяют тип решетки Бравэ.

3.4. Определение размеров элементарной ячейки

После индицирования дебаеграммы исследуемого вещества с кубической решеткой период последней определяется по формуле

$$a = \frac{d}{n}\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}.$$
(14)

Абсолютная погрешность определения параметра решетки Δa вычисляется следующим образом:

$$\Delta a = \sqrt{\left(\frac{\partial a}{\partial \theta} \Delta \theta\right)^2 + \left(\frac{\partial a}{\partial \lambda} \Delta \lambda\right)^2}.$$

Длины волн характеристического излучения известны с погрешностью, не превышающей 0.002 %, поэтому вторым слагаемым в выражении можно пре-

небречь. Подставив в выражение (14) формулу Вульфа-Брэгга (1), получим

$$\begin{split} \Delta a &= a \operatorname{ctg} \theta \Delta \theta, \\ \Delta \theta &\approx \frac{\Delta L}{2R_{\mathrm{sp}}} \left(1 + \frac{4\theta}{\pi} \right), \end{split}$$

где $\Delta L = 0.05$ мм — погрешность определения положения линии на компараторе [5]. Из формулы следует, что $\lim_{\theta \to \pi/2} \Delta a = 0$. Таким образом, значения параметра решетки, полученные по разным линиям, усреднять нельзя. Для определения окончательного значения *a* следует построить график $a(\theta)$ (рис. 7) и экстраполировать его до угла $\theta = 90^{\circ}$.

После нахождения окончательного значения параметра решетки полезно проверить правильность определения типа решетки Бравэ, вычислив число атомов (молекул) N, приходящихся на элементарную ячейку, исходя из того, что плотность вещества

$$\rho = \frac{\mu/N_{\rm A}}{v/N},$$

где μ — молярная масса исследуемого вещества, $v = a^3$ — объем элементарной ячейки кубического кристалла, $N_{\rm A}$ — постоянная Авогадро. Отсюда

$$N = \frac{\rho N_{\rm A} a^3}{\mu}.\tag{15}$$



Рис. 7. Определение размеров элементарной ячейки серебра (47Ag)

3.5. Графическое индицирование дебаеграмм

Выражение (12) можно интерпретировать графически: построить зависимость $\lambda/a(\sin \theta)$ для различных наборов индексов интерференции *HKL*. Пусть был получен определенный набор брэгговских углов. Значения синусов этих углов наносятся на полоску бумаги в масштабе горизонтальной оси. Далее эту полоску бумаги, сохраняя ее параллельность оси абсцисс, перемещают по графику на разных высотах, добиваясь, чтобы пометки совпали с кривыми графика. Для некоторых кривых на полоске пометки может не оказаться — это означает, что соответствующие индексы интерференции удовлетворяют закону погасания для данной атомной структуры. Исходя из значения ординаты, для которой удалось достичь совпадения, и, зная длину волны характеристического излучения, можно найти период идентичности исследуемого вещества. На рис. 8 приведен пример графического индицирования для серебра.

Достоинством графического способа индицирования является быстрое определение закона погасания рентгеновских линий. К тому же индексы интерференции определяются для всех линий сразу. К недостаткам стоит отнести сложность индицирования линий с большими индексами интерференции (в этой области прямые сгущаются), а также достаточно грубое определение параметра решетки.



Рис. 8. Графическое индицирование дебаеграмм

4. Порядок выполнения работы

- 1. У преподавателя необходимо получить РКД и готовый поликристаллический цилиндрический образец вещества кубической сингонии. Записать выбранное вещество анода рентгеновской трубки и время экспозиции (называются преподавателем), при необходимости подготовить записку о съемке.
- 2. На измерительном микроскопе определить диаметр образца d.
- 3. С помощью предметного столика и лупы отъюстировать образец в РКД добиться совпадения осей камеры и образца.
- 4. Получить дебаеграмму данного вещества. ВНИМАНИЕ! Необходимо твердо усвоить следующие основные правила техники безопасности:
 - а. Камера должна быть придвинута вплотную к окну рентгеновской трубки. Неизбежный при этом небольшой зазор между ними следует оградить со всех сторон свинцовой пластинкой для защиты от рассеянного излучения первичного пучка.
 - б. При настройке камеры обязательно пользоваться защитным просвинцованным стеклом, которое устанавливается непосредственно за камерой. Установка камеры на столик и ее грубая настройка по высоте и углу наклона производятся при выключенном высоком напряжении.
 - в. Ставить и убирать кассету можно только при закрытом окне рентгеновской трубки.
 - г. Категорически запрещается одновременная настройка любых камер на соседних столиках.
- 5. Подготовить дебаеграмму к расчету: подписать входное и выходное отверстия; около отверстий штрихами отметить середину засвеченной части пленки; пронумеровать линии.
- 6. Произвести измерения положения линий дебаеграммы на компараторе. Вычислить $L_{\text{вых}}$ (4), $L_{\text{вх}}$ (6), $R_{\text{эф}}$ (5), $l_{\text{изм}}$, $\theta_{\text{изм}}$ (7), Δ , $l_{\text{ист}}$ (8), $\theta_{\text{ист}}$ (9), $\sin \theta_{\text{ист}}$. Занести данные в таблицу.
- 7. Разделить
 α и β -линии. Вычислить межплоскостные расстояния
 d/n (11). Занести данные в таблицу.
- 8. В вспомогательной таблице методом проб определить тип решетки Бравэ и сумму квадратов индексов интерференции $H^2 + K^2 + L^2$ для каждой

линии. В основную таблицу занести индексы интерференции *HKL*. Результат индицирования проверить графическим способом.

- По каждой линии рассчитать период идентичности a (14) кубической решетки исследуемого вещества, а также абсолютную ошибку Δa. Занести данные в таблицу. Построить график a(θ) и экстраполировать его до угла θ = 90°.
- 10. Проверить правильность определения типа решетки Бравэ: вычислить число атомов N (15), приходящихся на элементарную ячейку, используя экстраполированное значение параметра решетки a.
- 11. Сделать вывод, содержащий результаты выполненной работы, а также привести обоснования их достоверности.

5. Контрольные вопросы

- 1. Природа и принцип получения рентгеновских лучей.
- 2. Спектры рентгеновских лучей. Зависимость интенсивности спектров от параметров рентгеновской трубки.
- 3. Взаимодействие рентгеновских лучей с веществом.
- 4. Схема метода порошков. Выбор излучения. Способы приготовления образцов.
- 5. Вид дебаеграммы на плоской и цилиндрической пленках. Как определяется в этих случаях брэгговский угол?
- 6. Какие плоскости дают отражения на одну дебаевскую линию?
- 7. РКД, устройство и назначение ее отдельных частей. Определение эффективного радиуса пленки.
- 8. Поправка на поглощение образца. Когда и почему эта поправка мала?
- 9. Как зависит ширина линии от брэгговского угла и коэффициента поглощения?
- 10. Как повлияет на вид дебаеграммы изменение:
 - расстояния «образец-пленка» (или диаметр камеры)?
 - анода трубки?
- 11. Как определить линии, получающиеся в результате отражения
 β -излучения?

- 12. Как отличить ПК, ОЦК и ГЦК решетки по дебаеграмме?
- 13. От чего зависит количество линий на дебаеграмме? Как теоретически рассчитать индексы последней линии?
- 14. Как определить размер элементарной ячейки по дебаеграмме и число атомов в ней?
- 15. Необходимо ли знание сингонии при расчете параметра решетки по дебаеграмме?
- 16. Как зависит точность определения межплоскостных расстояний от угла?
- 17. Как теоретически рассчитать дебаеграмму данного вещества? Что должно быть для этого известно?
- 18. Уметь выбрать вещество фильтра, чтобы избавиться от β -линий на рентгенограмме. Как еще можно устранить β -излучение?
- 19. Почему на рентгенограмме Ni, снятого на Си-излучении (или Fe, снятого на Со-излучении), β-линии почти не заметны?

6. Вопросы для самостоятельного изучения

Ниже предлагается ряд вопросов, для ответа на которые потребуются более глубокое погружение в обсуждаемый материал, а также самостоятельная работа с рекомендуемой литературой.

- 1. Сравнить коэффициенты поглощения рентгеновских лучей для костей и тканей человеческого тела. Вещество кости в основном составляет фосфорнокислый кальций Ca₃(PO₄)₂. Поглощение ткани обусловлено главным образом входящей в нее водой H₂O.
- 2. Как известно, у редких земель внутренняя оболочка *f* заполняется после заполнения наружных оболочек. Таким образом, внутри электронной атмосферы атома имеются незаполненные места — дырки. Может ли происходить спонтанное рентгеновское излучение, возникающее при заполнении таких дырок?
- 3. Томсоновское рассеяние наблюдается при выполнении условия:

$$\hbar\omega \ll mc^2.$$

Для электронов $mc^2 = 511$ кэВ. Можно ли считать рассеяние рентгеновского излучения, применяемого в нашей лаборатории, томсоновским?

- 4. Сравнить классический радиус электрона $r = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{mc^2}$ и комптоновскую длину волны электрона $\lambda_{\rm K} = \frac{h}{mc}$.
- 5. Почему величину $\Delta \lambda = \lambda_{\beta} \lambda_{\rm kp}$ называют химическим сдвигом?
- 6. Интенсивность рассеянного излучения как в классическом, так и в квантовом случаях можно представить в виде

$$I = \frac{I_0}{R^2} \frac{\omega}{\omega_0} \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}$$

где I_0 — интенсивность падающего излучения, R — расстояние до точки наблюдения, ω и ω_0 — частоты рассеянного и падающего излучения соответственно, $\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}$ — дифференциальное сечение рассеяния. Обозначим за α — угол рассеяния, тогда имеем:

• для томсоновского рассеяния:

$$\begin{aligned} \omega &= \omega_0, \\ \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} &= r^2 \frac{1 + \cos^2 \alpha}{2}; \end{aligned}$$

• для комптоновского рассеяния:

$$\omega = \frac{\omega_0}{1 + \beta(1 - \cos \alpha)},$$
$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{r^2}{2} \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0} + \frac{\omega_0}{\omega} - \sin^2 \alpha\right).$$

Последнее выражение называется формулой Клейна – Нишины. Здесь $\beta \equiv \frac{\hbar\omega_0}{2}$.

$$p = mc^2$$
.

Из представленных соотношений следует, что $I/I_0 \sim (r/R)^2$. Однако $r \sim 10^{-4}$ Å, $R \sim 10$ см и $I/I_0 \sim 10^{-26}$. Тогда каким образом мы регистрируем столь «слабое» рассеяние?

- 7. Как получить поляризованное рентгеновское излучение?
- 8. При каких θ сильнее проявляется аномальное рассеяние?
- 9. Почему рассматриваем действие только электрического поля на электроны, а не магнитного?
- 10. Какая область дифракции регистрируется в рентгеновских экспериментах на кристаллической решетке?

- 11. При определении поправки к измеренному расстоянию от выхода рентгеновских лучей до линии Δ пользуются формулой Δ = r cos² θ. Однако эта формула выводится не для дуги окружности дебаеграммы, а для смещения между истинным направлением рассеянного луча и серединой линии. Насколько справедлива в таком случае формула для определения поправки Δ?
- Начиная с какого брэгговского угла возможно отражение только лишь К_β-линии? Начиная с какого угла становятся разрешимы К_α-дублеты?
- 13. На рис. 9 представлены экспериментальные кривые спектрального распределения энергии рентгеновского излучения для различных веществ анода: хром ₂₄Cr, молибден ₄₂Mo, вольфрам ₇₄W. Напряжение между катодом и анодом U = 35 кВ, что превышает напряжение возбуждения К-серии хрома (U_{возб} = 5.98 кВ) и молибдена (U_{возб} = 20.0 кВ), но оно ниже такового напряжения для вольфрама (U_{возб} = 69.3 кВ). Почему в таком случае на графике мы видим характеристический спектр лишь для молибдена?



Рис. 9. Интенсивность рентгеновского излучения для различных анодов

14. Для гексагонально-плотнейшей упаковки атомов гасятся линии (HKL), для которых 2H + K кратно 3, а L — нечетное число. Однако квадратичная форма симметрична относительно H и K, почему же закон погасания формулируется в таком виде?

Список литературы

- 1. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. 2-е изд., испр. и доп. изд. М.: Металлургия, 1970. С. 366.
- 2. Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1951. С. 430.
- 3. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ. Л.: Гос. изд-во тех.теорет. лит-ры, 1950. С. 589.
- 4. Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н., Расторгуев Л. Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. С. 632.
- 5. Коростелев П. П. Лабораторные приборы технического анализа. М.: Металлургия, 1987. С. 288.