

Wydział Fizyki,

Astronomii

i Informatyki

Stosowanej

II Pracownia Fizyczna

XXIII Studencka Sesja Plakatowa

31.05-04.06.2021

DYFRAKCJA PROMIENI X NA KRYSZTALE NaCI

d sin θ

Rysunek 1: Ilustracja Prawa Braggów.⁽¹

WPROWADZENIE

Uporządkowanie struktur krystalicznych fascynowało naukowców od wieków. Początkowo ich badanie mogło odbywać się jedynie poprzez pomiary wykonywane na kryształach makroskopowych będących w istocie złożonymi strukturami. Dokładne poznanie wewnętrznej budowy pozostawało długo poza zasięgiem, a przełom nastąpił wraz z udanym przeprowadzeniem dyfrakcji promieni X na krysztale wykonanym przez Paula Knippinga i Waltera Friedricha w 1912 roku i podaniem przez Maxa von Laue jego teoretycznego wytłumaczenia - za te osiągnięcia odebrał on Nagrodę Nobla w dziedzinie Fizyki w 1914 roku. Jednak podejście Lauego nie było jedyne, gdyż swoją teorię rozwinęli William H. Bragg i William L. Bragg - laureaci Nagrody Nobla w 1915 roku. Przy założeniu, że kryształ składa się równoległych, równoodległych do siebie płaszczyzn otrzymali oni warunek na zajście dyfrakcji - współcześnie zapisywany jest w postaci prawa Braggów:

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

gdzie λ to długość fali padającej, θ - kąt odbłysku, n - rząd ugięcia (liczba całkowita), a d_{hkl} jest odległością międzypłaszczyznową.

Równanie to odgrywa kluczową rolę w poniższym doświadczeniu dotyczącym badania struktury pospolitego związku

Rysunek 2: Rysunek 3: William Henry Bragg⁽²⁾ William Lawrence Bragg⁽³⁾

chemicznego NaCl, będącego głównym składnikiem soli kuchennej.

METODA EKSPERYMENTALNA



Zaobserwowanie dyfrakcji przy wykorzystaniu promieniowania monochromatycznego oraz monokryształu jest mało prawdopodobne, ponieważ małe jest prawdopodobieństwo ustawienia płaszczyzn krystalicznych pod kątami spełniającymi prawo Bragga. Obejście wspomnianego problemu gwarantuje metoda Debye'a-Scherrera-Hulla (DSH) wykorzystująca badanie próbek złożonych z tysięcy krystalitów wielkości 10 µm - 0.1 µm, których płaszczyzny znajdują się w przypadkowej orientacji względem padającego promieniowania - stworzenie podobnej próbki to, praktycznie rzecz biorąc, sproszkowanie interesującej substancji. Dobrze określona długość fali promieniowania padającego dla widma charakterystycznego materiału anody lampy rentgenowskiej pozwala między innymi precyzyjnie wyznaczyć parametry komórki krystalicznej, w tym stałe sieci krystalicznej, za pomocą analizy uzyskanego dyfraktogramu.

plakat nr

autor: Szymon Gamrat

opiekun: dr hab **Stanisław Baran**

OPIS UKŁADU POMIAROWEGO





Eksperyment wykonano przy pomocy dyfraktometru proszkowego Empyrean (PANalytical) z lampą rentgenowską posiadającą anodę miedzianą, pracującego w geometrii Bragga-Brentano.

Konfiguracja elementów składowych dla wiązki padającej przedstawiała się następująco:

- 1. szczeliny Sollera 0.04 rad, 2. szczelina 1/4°. 3. maska 10 mm, 4. szczelina 1/2°.
- Dla wiązki rozproszonej natomiast:
 - 1. szczeliny Sollera 0.04 rad,
 - 2. filtr niklowy,
 - 3. detektor PIXcel3D w trybie 1D Scanning.

Lampa rentgenowska pracowała pod napięciem 40 kV i z natężeniem prądu 40 mA. Kąt startowy wynosił 10.0°, końcowy 153.33°, a krok pomiarowy to odpowiednio około 0.013°. Każdy pomiar trwał 1 godzinę 49 minut i 53 sekundy.

WYZNACZANIE POŁOŻEŃ REFLEKSÓW



Surowym wynikiem pomiaru dyfraktometru jest dyfraktogram określający zarejestrowaną intensywność w zależności od połowy kąta rozwarcia stożka dyfrakcyjnego 20. W przypadku próbki NaCl odpowiadający jej dyfraktogram jest widoczny na Rysunku 7. - oś pionowa przedstawiona jest w skali logarytmicznej w celu łatwiejszego zaobserwowania słabych refleksów. Tak uzyskane dane należało poddać analizie, by przypisać dany refleks do odpowiedniego kąta O. Wykonano to za pomocą dopasowania funkcji pseudo-Voigt, a przykładowy wynik dopasowania przedstawiony jest na Rysunku 8. Uwagę zwracają dające się wyróżnić dwa maksima, których źródłem jest struktura widma charakterystycznego anody miedzianej użytej w lampie rentgenowskiej. W istocie, pierwszy od lewej odpowiada linii $K\alpha 1$ ($\lambda_1 = 1.54051 \text{Å}$), a drugi linii $K\alpha_2$ ($\lambda_2 = 1.54433 \text{\AA}$), ale z powodu większej intensywności, do dalszej obróbki numerycznej wybrane zostały maksima związane z linią *Κα*₁.



WSKAŹNIKOWANIE PŁASZCZYZN

Po uzyskaniu położeń refleksów podjęto próbę przypisania odpowiednich wskaźników Millera do każdego z kątów odbłysku. Wykonano to sposobem graficznym - korzystając ze wzoru Braggów dla każdego refleksu obliczono odpowiadającą mu odległość międzypłaszczyznową, a następnie umieszczono w postaci poziomych linii referencyjnych na wykresie. Zakładając, że sieć krystaliczna NaCl jest siecią re-[Å] gularną powierzchniowo centrowaną (fcc) okazuje się, że d_{hkl} wiąże się ze stałą sieci a i wskaźnikami (*hkl*) za pomoca wzoru:



WYZNACZENIE STAŁEJ SIECI

Stałą sieci krystalicznej wstępnie oszacować można już przy pomocy metody graficznej, lecz dokładne jej obliczenie należy do metody ekstrapolacyjnej. Poprzez analizę niepewności systematycznych występujących w eksperymencie, co w szczegółach przedstawia [2], otrzymuje się wzór wiążący doświadczalnie wyznaczoną stałą sieci a, z jej wartością nie obarczoną błę-✓ ^{5,6405} dami systematycznymi **a**₀:



0,50

0,25

0,75

 $\cos^2\theta/\sin\theta$

Rysunek 10: Zastosowanie metody ekstrapolacyjnej

1,00

1,25

1,50

 $d_{hkl}=a(h^2+k^2+l^2)^{-1/2}$.

Uwzględniając jedynie refleksy sieci fcc nie ulegajace wygaszeniom systematycznym wykreślono teoretyczną zależność dla stowarzyszonych z nimi płaszczyzn sklasyfikowanych w [1]. Ostatecznie, znaleziono ich punkty przecięcia ze wspomnianymi liniami **d_{hkl}, tak aby układały** się na jednej linii co wprost ustaliło wskaźniki płaszczyzny dla każdego z refleksów.

PODSUMOWANIE

Korzystając z metody graficznej udało się wywskaźnikować wszystkie siedemnaście zaobserwowanych refleksów korzystając z reguł wygaszeń dla sieci fcc, co jednocześnie potwierdziło hipotezę, że NaCl posiada sieć regularna powierzchniowo centrowana. Ponadto, przypisanie odpowiednich płaszczyzn pozwoliło na wyliczenie stałej krystalicznej a_0 z dokładnością porównywalną do wcześniejszych eksperymentów. W istocie można uznać, że znaleziona stała sieci jest zgodna w granicach niepewności pomiarowej z wynikami:

$a_0 = (5.640 \pm 0.001) \text{ Å}$ [3],

a₀=(5.642±0.002) Å [4].

Warto ponadto zauważyć, że uzyskany wynik jest dokładniejszy od przytoczonych powyżej.

$a=Ka_0[cos^2\theta/sin\theta]+a_0$

Prawdziwa stała sieci znaleziona może zostać poprzez dopasowanie powyższej funkcji do danych eksperymentalnych ($\theta > 30^{\circ}$). Prawdziwa stała sieci dla NaCl wynikająca z eksperymentu jest równa:

a₀=(5.6412±0.0006) Å.

Wynika ona z ekstrapolacji dopasowanej funkcji do kata θ = 90°. Niepewność a_0 uwzględnia zarówno niepewności statystyczne z dopasowania, jak i systematyczne stowarzyszone z **a**.

BIBLIOGRAFIA

[1] Z. Bojarski, E. Łagiewka. Materiały do ćwiczeń z rentgenowskiej analizy strukturalnej. Zeszyt 3. Uniwersytet Śląski, Katowice, 1982. [2] Z. Bojarski, E. Łagiewka. Materiały do ćwiczeń z rentgenowskiej analizy strukturalnej. Zeszyt 5. Uniwersytet Śląski, Katowice, 1982. [3] W. T. Barrett, W. E. Wallace. Studies of NaCl - KCl Solid Solutions. I. Heats of Formation, Lattice Spacings, Densities, Schottky Defects and Mutual Solubilities. Journal of the American Chemical Society, 76, 366-369, 1954. [4] V. S. Urusov, V. V. Blinov. Defect characteristics in solid solutions of NaCl - AgCl. Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, 12, 278-282, 1970.

G 5,6400

5,6395

5,6390

5,6385

0,00

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego Źródła rysunków: 1) https://www.researchgate.net/profile/Sulochanadevi-Baskaran/publication/47418334/figure/fig10/AS:307394417577987@1450299948223/Braggs-law-A-two-dimensional-crystal-lattice-and-a-set-o imaginary-planes-is.png ⁽²⁾ https://www.nobelprize.org/images/wh-bragg-12901-portrait-medium.jpg

³⁾ https://content.api.news/v3/images/bin/668eb346d688937e5741c22579d0bb43

https://lh3.googleusercontent.com/proxy/4WR9eCdg4LbMXB62ouUnljfX4c1YXEdmq2o3WNwB6YjnYUMLcv5cGiJvmGRQHyPwB5ozN7Sfq4PU A9S6jIYqlwLQM ⁵⁾ http://www.2pf.if.uj.edu.pl/documents/74544890/f7bdaef9-b52e-4695-a6b4-9cba3e7233e8 ⁶⁾ Dzięki uprzejmości p. Mileny Czubak