

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ХИМИИ



Лекции по основам
рентгеновской дифракции

Аппаратурное оформление эксперимента

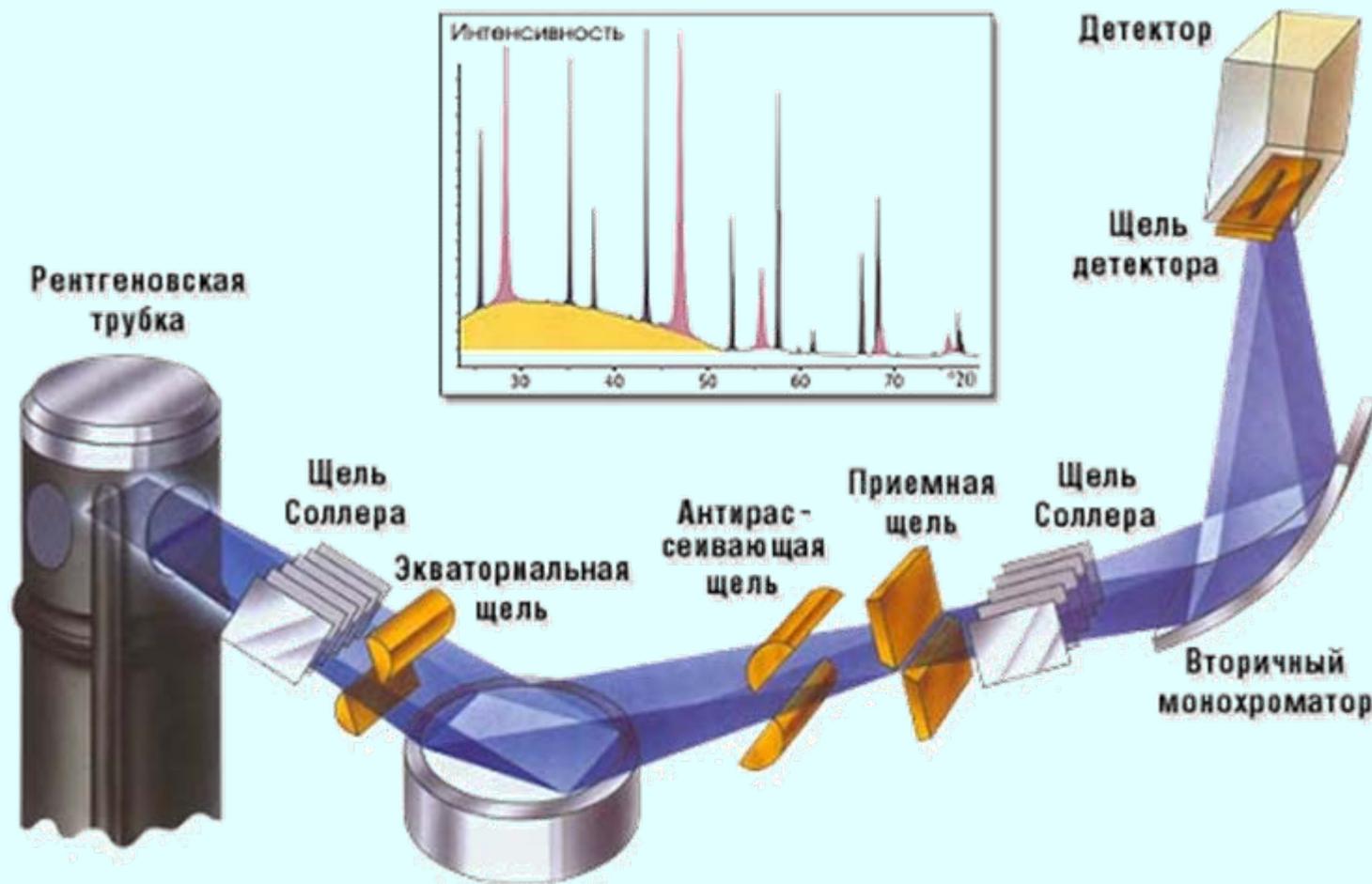
к.х.н., доц. Д. А. Королев

Основные части рентгеновского дифрактометра

Рентгеновская трубка (источник излучения)

Гониометр (блок установки образца)

Детектор



Рентгеновская трубка

Широкое распространение получили электронные трубки с постоянным вакуумом, которые очень удобны и просты в эксплуатации. Такая трубка представляет собой стеклянный баллон с высоким вакуумом ($10^{-7} - 10^{-8}$ торр). В трубку вделаны два электрода: массивный анод с укрепленным на нем анодным чехлом для задержки вторичных электронов и задержки неиспользуемого рентгеновского излучения и катод в виде вольфрамовой нити с фокусирующим колпачком. Для выпуска рабочего пучка излучения в чехле сделаны два или четыре боковых окна, закрытые тонкими дисками из бериллия или графита. При напряжении в несколько десятков киловольт (для медного анода 30 – 35 кВ, для молибденового 40 – 50 кВ) трубка всегда работает в режиме насыщения.



Бериллиевое
окно



Селективно-поглощающие фильтры

Что имеем: рассеяние на кристалле лучей, отвечающих K_β и $K_{\alpha 1,2}$ - линиям.

Осложнения этого процесса: число линий на дифрактограмме, особенно для низкосимметричных кристаллов очень велико, происходит их наложение и перекрывание – отсюда часто невозможно определить точное положение максимума каждой линии, т.е. величины 2θ – теряем часть полезной информации.

Попробуем убрать β -линию из характеристического рентгеновского спектра?

Селективно-поглощающие фильтры

Ослабление рентгеновских лучей при прохождении через вещество подчиняется экспоненциальному закону, по форме тождественному с законом Бугера – Ламберта – Бера:

$$I = I_0 e^{-\mu x},$$

где x – толщина слоя вещества, через которую проходит луч и которая отвечает ослабленной интенсивности излучения I по отношению к интенсивности первичного излучения I_0 ; коэффициент μ характеризует способность вещества ослаблять прошедшее через его толщину рентгеновское излучение.

Коэффициент ослабления излучения веществом μ (см^{-1}) может быть представлен в виде суммы двух величин $\mu = \sigma + \tau$

Функция σ учитывает когерентное рассеяние, функция τ отвечает процессам флуоресцентного поглощения. Величина σ , характеризующая рассеяние, обычно очень мала по сравнению с τ , поэтому в большинстве случаев можно считать $\mu = \tau$.

Коэффициент ослабления пропорционален плотности вещества:

$$\mu = \mu_m \rho,$$

где μ_m называется *массовым коэффициентом ослабления* ($\text{см}^2/\text{г}$).

Селективно-поглощающие фильтры



Скачкообразный ход кривой массового коэффициента поглощения τ_m используется для значительного ослабления интенсивности K_β -излучения в первичном рентгеновском излучении при малом ослаблении K_α -излучения. Для этой цели следует пропускать первичное излучение через тонкий слой вещества, для которого значение края K -полосы поглощения лежит между длинами волн K_α и K_β характеристического спектра используемого анода.

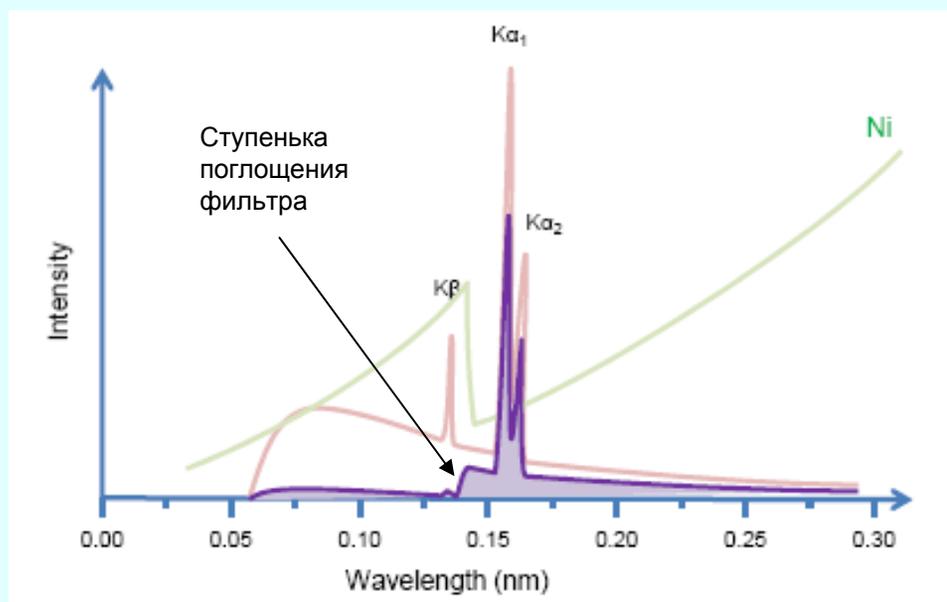
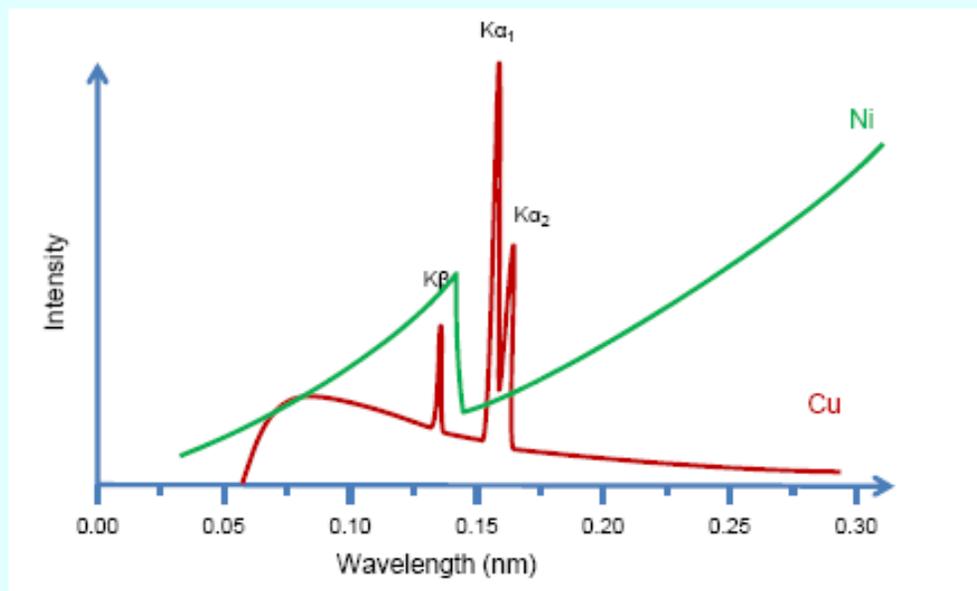
Материал селективно поглощающего фильтра **должен содержать химический элемент, порядковый номер которого для обычно используемых анодов на единицу меньше порядкового номера материала анода.**

Селективно-поглощающие фильтры

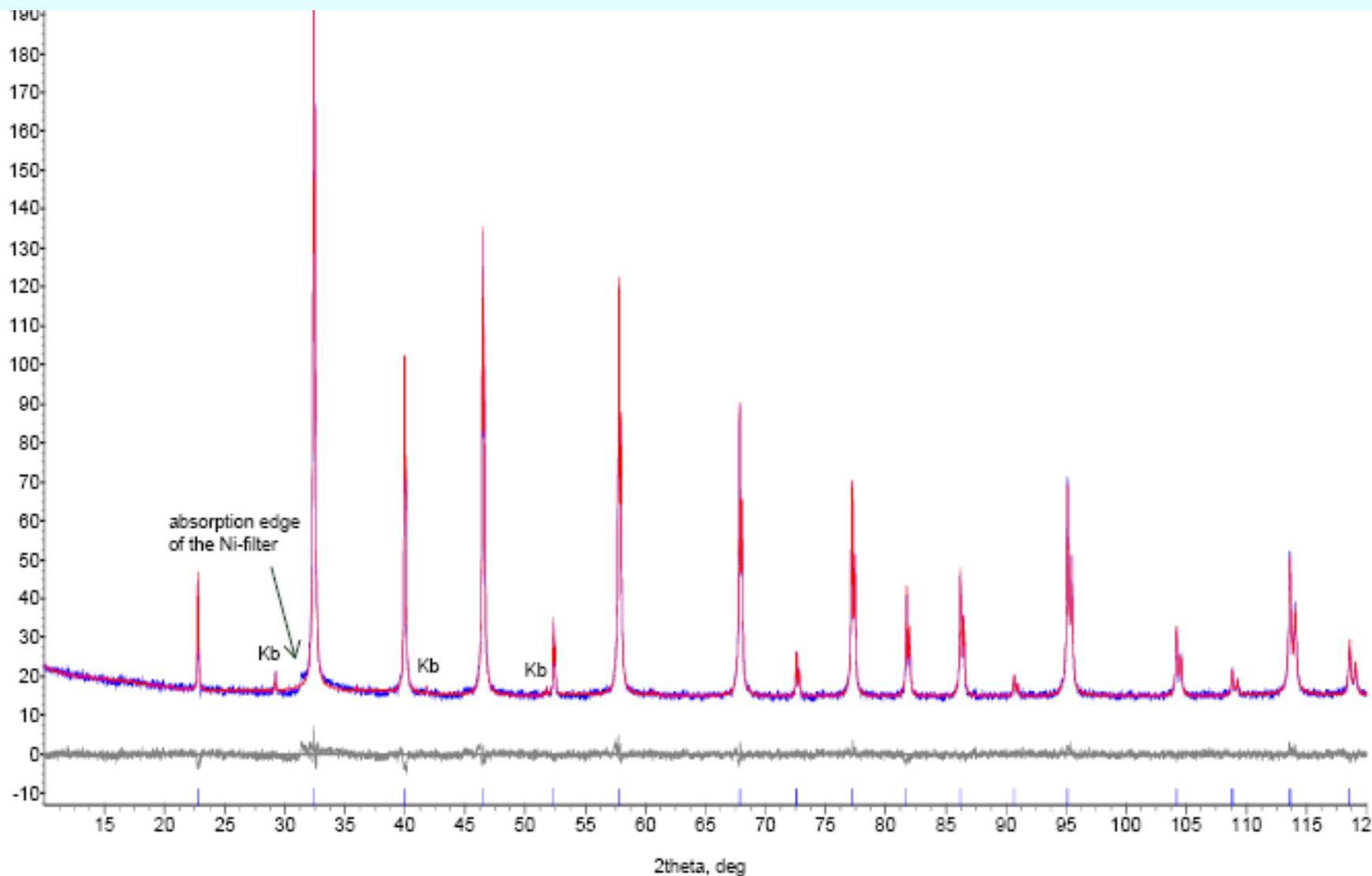
Анод		Длины волн К-серии, Å			Фильтр		
материал	Z	$K_{\alpha 2}$	$K_{\alpha 1}$	K_{β}	материал	Z	край полосы поглощения, Å
Cr	24	2.2936	2.2897	2.0848	V	23	2.263
Fe	26	1.9399	1.9360	1.7566	Cr	24	1.890
Co	27	1.7928	1.7889	1.6206	Fe	26	1.740
Ni	28	1.6617	1.6579	1.5001	Co	27	1.602
Cu	29	1.5443	1.5405	1.3922	Ni	28	1.484
Mo	42	0.7135	0.7093	0.6323	Zr	40	0.686
					Nb	41	0.651

Фильтры содержат примерно 0.01 – 0.02 г вещества на 1 см² поверхности (Zr- и Nb-фильтры порядка 0.07 г/см³). Толщина фильтров, в случае употребления металлической фольги, должна быть порядка 0.01 – 0.02 мм (для Zr и Nb порядка 0.1 мм).

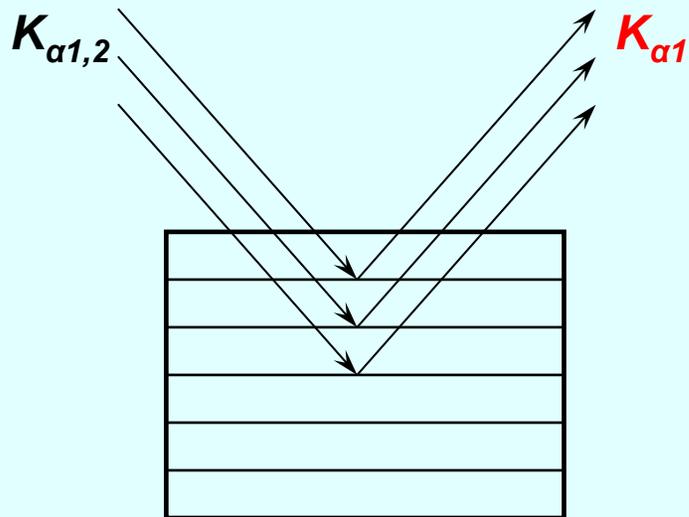
Селективно-поглощающие фильтры



Селективно-поглощающие фильтры



Кристаллы-монохроматоры



Ge (111)

Иногда необходимо убрать $K_{\alpha 2}$ -линию.

Как это сделать?

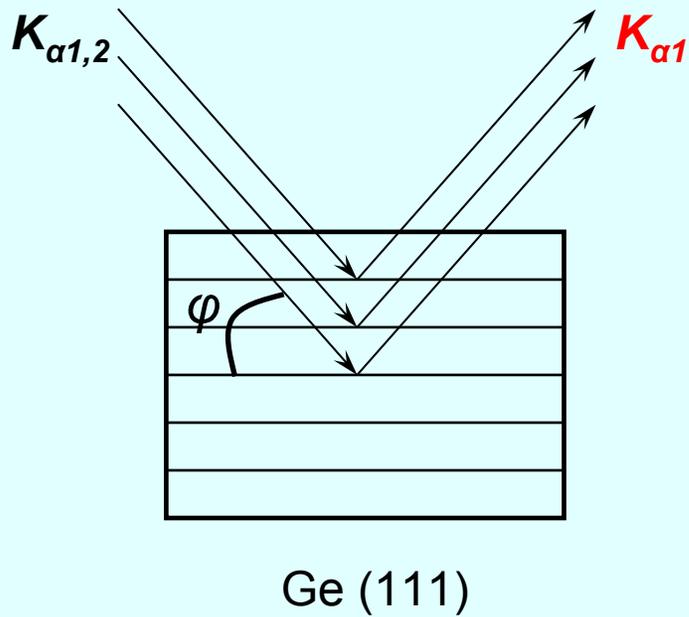
Фильтр не годится, интенсивность $K_{\alpha 2}$ -линии велика.

Кристалл-монохроматор - это кристалл, вырезанный специальным образом так, чтобы в отражении участвовало только конкретное семейство плоскостей (hkl).

Примеры – LiF(200), Si(220), Ge(111).

Вычислим характеристический угол кристалла-монохроматора (угол, под которым нужно сориентировать кристалл относительно первичного пучка рентгеновских лучей для того, чтобы дифракция происходила только для $K_{\alpha 1}$ -линии).

Кристаллы-монохроматоры



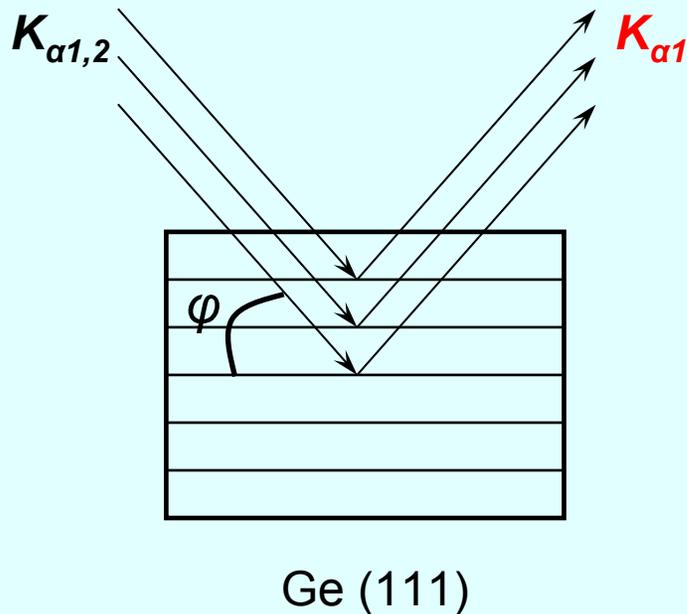
Выходные данные:

$$a(\text{Ge}) = 5.660 \text{ \AA};$$

$$\lambda(\text{CuK}_{\alpha 1}) = 1.5405 \text{ \AA}.$$

Определите угол φ .

Кристаллы-монохроматоры



Выходные данные: $a(\text{Ge}) = 5.660 \text{ \AA}$;
 $\lambda(\text{CuK}_{\alpha 1}) = 1.5405 \text{ \AA}$.
Определите угол φ .

1) По квадратичной форме рассчитаем межплоскостное расстояние для (111) кристалла германия:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad d = 3.268 \text{ \AA}$$

2) По закону Вульфа – Брэгга определяем угол, для которого будут максимумы при заданной длине волны и межплоскостном расстоянии:

$$2d \sin \varphi = n\lambda(K\alpha 1)$$

$$\sin \varphi = 0.2357$$

$$\varphi = 13.63^\circ$$

Геометрия съемки по Брэггу – Брентано

При съемке образца в геометрии Брэгга-Брентано образец располагают так, чтобы его поверхность находилась на оси гониометра O . Расстояние от фокуса рентгеновской трубки до оси гониометра $FO = R_g$ равно расстоянию $OS = R_g$ от оси гониометра до приемной щели SS . Равенство расстояний $FO = OS = R_g$ должно соблюдаться при любых углах 2θ , для чего используются специальные методики юстировки (настройки) гониометра.

