

RENTGENOWSKA ANALIZA STRUKTURALNA

Instrukcja zawiera:

1. Cel ćwiczenia
2. Wprowadzenie teoretyczne; definicje i wzory
3. Sposób przygotowania sprawozdania
4. Lista pytań do kolokwium pisemnego
5. Literatura

1. Cel ćwiczenia

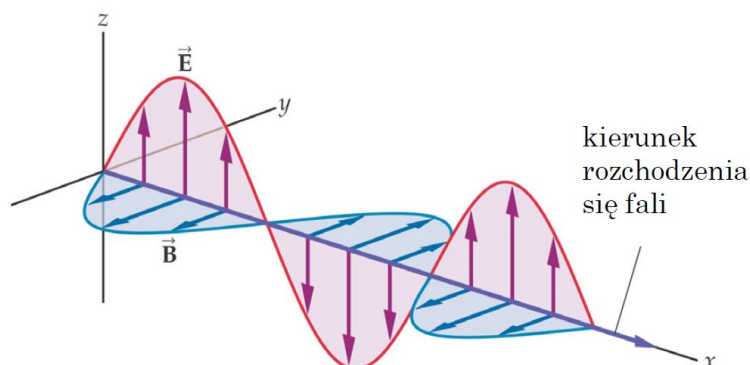
Celem ćwiczenia jest zapoznanie studentów z metodami badania struktury krystalicznej ciał stałych, bazującymi na zjawisku dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (rentgenografii), ze szczególnym uwzględnieniem rentgenowskiej analizy strukturalnej, oraz zapoznanie z używaną w nich aparaturą pomiarową. W ramach ćwiczenia studenci wykonują syntezę błękitu pruskiego i dokonują analizy dyfraktogramu otrzymanego dla tego związku.

2. Wprowadzenie teoretyczne; definicje i wzory

Przedstawione poniżej wybrane definicje stanowią wprowadzenie i są podstawą do zrozumienia metody badania struktury ciał stałych w oparciu o dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego.

- *Promieniowanie elektromagnetyczne* – możemy traktować zarówno jako falę elektromagnetyczną, którą definiujemy jako rozchodzenie się w przestrzeni zmiennych pól elektrycznych i magnetycznych (składowa elektryczna i magnetyczna są wzajemnie prostopadłe do siebie i są prostopadłe do kierunku rozchodzenia się fali), bądź też jako strumień skwantowanych porcji energii zwanych fotonami. Dwoistość natury promieniowania elektromagnetycznego określa się jako dualizm korpuskularno-falowy. W próżni fale elektromagnetyczne rozchodzą się ze stałą prędkością $c = 299\,792\,458$ m/s (tzw. prędkość światła). W ośrodkach materialnych prędkość ta jest zawsze mniejsza. Falę elektromagnetyczną jest falą poprzeczną. Charakteryzują ją m.in.:
 - częstotliwość ν rozumiana jako liczba pełnych zmian pola magnetycznego i elektrycznego w ciągu jednej sekundy, wyrażona w hercach (Hz),
 - okres T zdefiniowany jako odwrotność częstotliwości: $T = 1/\nu$,
 - długość fali λ , czyli odległość między sąsiednimi punktami, w których pole elektryczne i magnetyczne mają taką samą fazę.

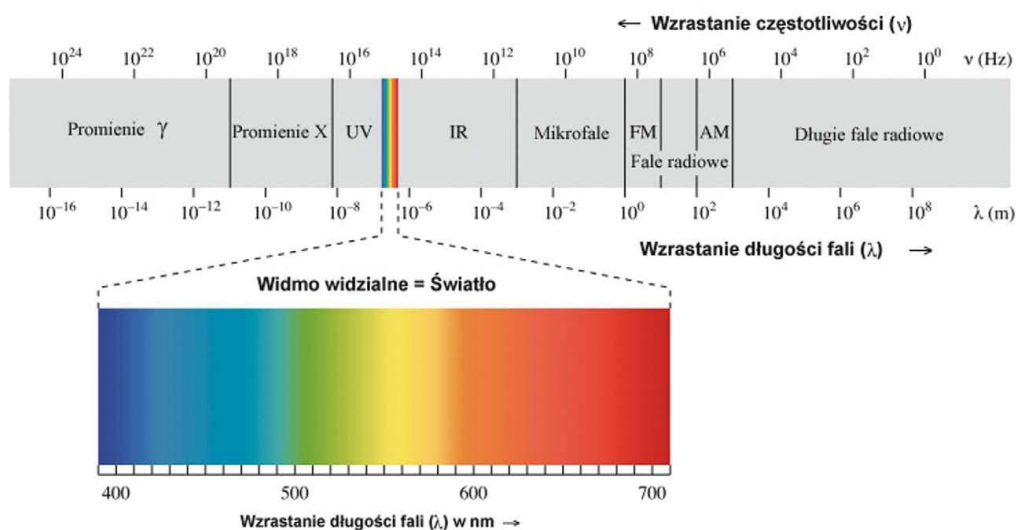
Na rysunku poniżej przedstawiono wyobrażenie fali elektromagnetycznej: \vec{E} - wektor natężenia pola elektrycznego, \vec{B} - wektor indukcji magnetycznej).



Pojedynczy foton (kwant) promieniowania elektromagnetycznego niesie energię $E = h\nu = hc/\lambda$ oraz posiada pęd $p = h\nu/c = h/\lambda$. Stała h (Plancka) to jedna z podstawowych stałych fizycznych o wartości liczbowej równej $6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s.

Promieniowanie elektromagnetyczne jak każda fala, ulegając zjawisku interferencji i dyfrakcji oraz spełnia prawo odbicia i załamania.

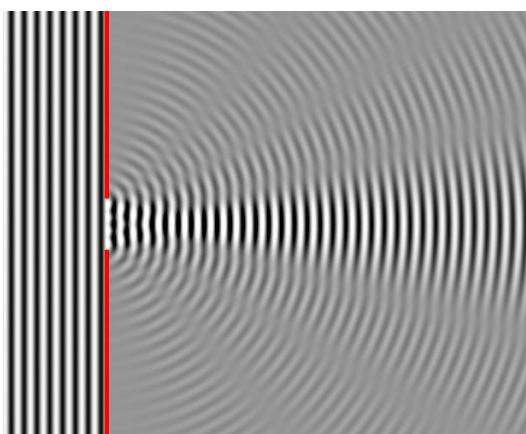
- *Widmo promieniowania elektromagnetycznego* – w zależności od długości fali elektromagnetycznej, a więc i jej energii, wyróżnia się pewne zakresy, których zestawienie przedstawiono na rysunku poniżej. Zakres światła widzialnego przyjmuje się dla fal o długości od ok. od 780 nm (czerwone) do ok. 380 nm (fioletowe).



- *Promieniowanie rentgenowskie (X)* – fale elektromagnetyczne o długości w zakresie od 10 pm do 10 nm. Promieniowanie rentgenowskie uzyskuje się w praktyce w tzw. lampie rentgenowskiej

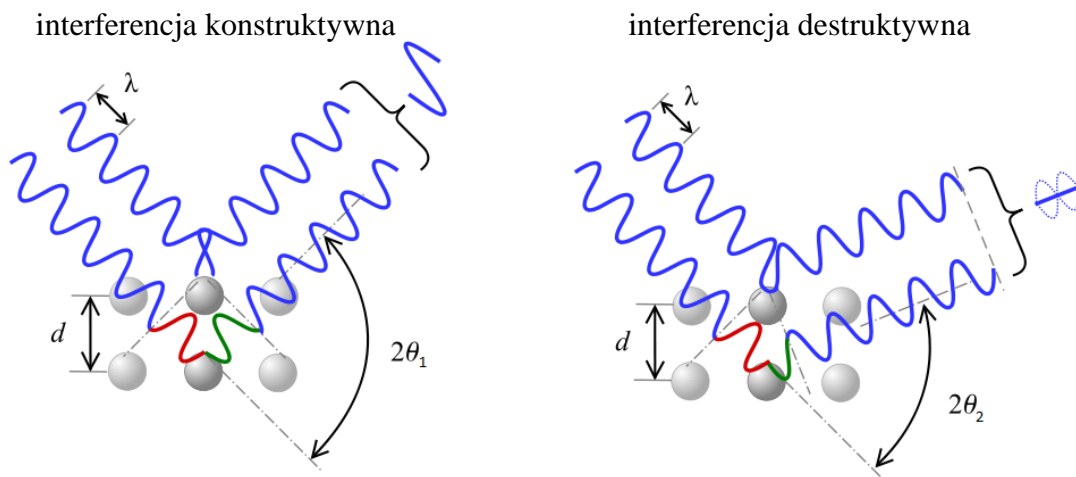
poprzez wyhamowywanie rozpędzonych elektronów, które tracą swoją energię emitując fotony o długościach fali z zakresu promieniowania X. Promieniowanie rentgenowskie wykorzystywane jest m.in. w badaniach strukturalnych ciał stałych (tzw. rentgenowska analiza strukturalna), a także jest szeroko stosowane w diagnostyce medycznej (tkanka łączna je przepuszcza, a kości pochłaniają).

- *Dyfrakcja (ugięcie fali)* – zjawisko fizyczne polegające na zmianie kierunku rozchodzenia się fali na krawędziach przeszkód oraz w ich pobliżu. Jest w szczególności obserwowane dla przeszkód o rozmiarach porównywalnych z długością fali. Przykładowo, jeśli fala przechodzi przez szczelinę (rys. poniżej), to zgodnie z zasadą Huygensa każdy punkt fali staje się nowym źródłem fali kulistej. Za przeszkodą fale nakładają się na siebie i w przypadku, gdy nakładające się fale mają skorelowane fazy, amplitudy i częstotliwości, może nastąpić zjawisko interferencji, czyli powstawania obszarów wzmocnienia i osłabienia rozchodzących się fal. Zjawisko dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na płaszczyznach sieciowych kryształu wykorzystuje się w rentgenowskiej analizie strukturalnej.



- *Prawo Bragga wraz z uproszczonym wyprowadzeniem*

W przypadku oświetlenia kryształu promieniowaniem rentgenowskim, którego długość fali jest porównywalna z odległościami międzyatomowymi w kryształach, możliwe jest zajście dyfrakcji Bragga, a więc wystąpienie interferencji konstruktywnej (wzmocnienia) rozproszonych przez płaszczyzny sieciowe kryształu fal. Przy określonych odległościach międzypłaszczyznowych oraz dla danej długości fali prawo Bragga określa kąt, pod jakim musi padać fala, aby nastąpiła interferencja konstruktywna (rys. poniżej). Oznacza to, że promienie rentgenowskie padające na kryształ dają maksima promieniowania ugiętego tylko pod pewnymi kątami padania. Mierząc intensywność promieniowania ugiętego w funkcji kąta padania otrzymuje się **dyfraktogram rentgenowski**.

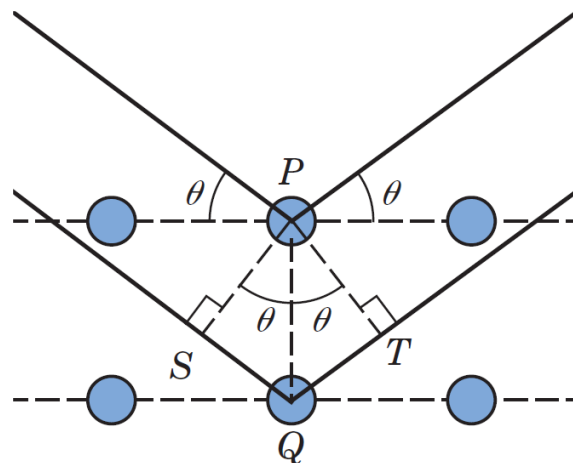


Wyprowadzenie warunku wystąpienia wzmocnienia można dokonać analizując rysunek poniżej. W przypadku rozpraszania przez dwa atomy P i Q równoległych promieni rentgenowskich, wzmocnienie może nastąpić jedynie jeśli różnica dróg pokonanych przez oba promienie równa się całkowitej wielokrotności długości fali n :

$$\overline{SQ} + \overline{QT} = n\lambda$$

ponieważ: $\overline{SQ} = \overline{QT} = \overline{PQ} \sin\theta$ oraz odległość punktów P i Q równa jest odległości międzypłaszczyznowej d_{hkl} , otrzymujemy tzw. prawo Bragga:

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



Identyfikacja płaszczyzn o wskaźnikach Millera hkl , odległych o d_{hkl} wymaga znajomości układu krystalograficznego dla danego kryształu. W przypadku struktur regularnych zachowana jest zależność:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

gdzie: a - parametr komórki elementarnej kryształu.

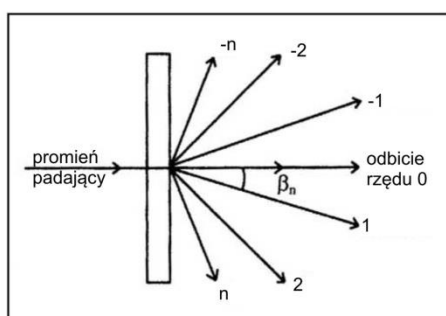
- *Siatka dyfrakcyjna* – układ równych, równoległych i jednakowo rozmieszczonych szczelin, który oświetlany promieniowaniem elektromagnetycznym prowadzi do zachodzenia zjawiska dyfrakcji i interferencji. Stała siatki dyfrakcyjnej (d) wyraża rozstaw szczelin siatki, czyli odległość między środkami kolejnych szczelin). Wyróżnia się siatki odbiciowe i siatki transmisyjne (rys. poniżej). W przypadku, gdy siatkę transmisyjną oświetlamy pod kątem prostym, warunek dyfrakcji przyjmuje postać:

$$n\lambda = d\sin\beta_n$$

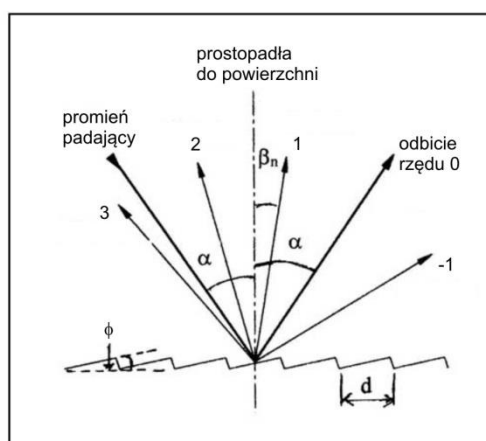
W przypadku siatki odbiciowej ogólny warunek podany jest zależnością:

$$n\lambda = d(\sin\alpha \pm \sin\beta_n)$$

siatka dyfrakcyjna transmisyjna



siatka dyfrakcyjna odbiciowa



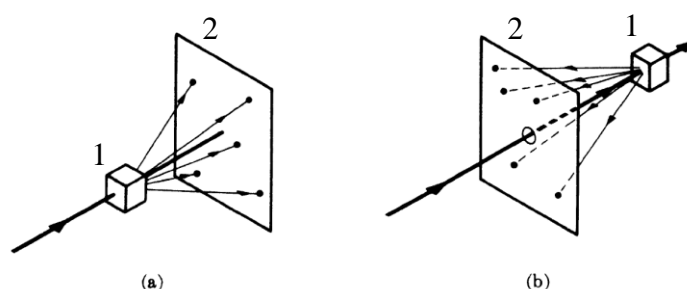
Dyfrakcyjne metody eksperymentalne

Wśród metod eksperymentalnych wykorzystujących dyfrakcję do badania struktury ciał stałych wyróżniamy metody bazujące na dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, dyfrakcji neutronów lub dyfrakcji elektronów. We wszystkich tych metodach próbka „oświetlana” jest przez źródło promieniowania, a detektor rejestruje promieniowanie rozproszone. Próbką do badań może być zarówno monokryształ jak i spiek lub proszek polikrystaliczny.

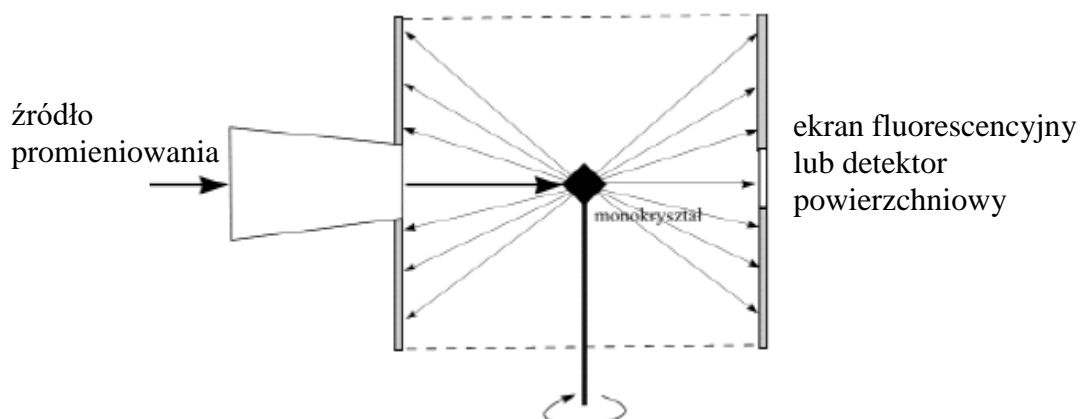
W przypadku badania próbki przy użyciu promieniowania rentgenowskiego (dyfraktometria rentgenowska) wyróżnia się metody: polichromatyczne (promieniowanie X jest z pewnego zakresu energii, czyli długości fali, np. stosowane metodzie Lauego) i monochromatyczne (promieniowanie o jednej długości fali, np. w metodzie obracanego monokryształu). W innej klasyfikacji wyróżnia się rodzaj badanego materiału, i tak dla monokryształów stosuje się metodę Lauego, metodę obracanego monokryształu oraz metodą wykorzystującą dyfraktometr czterokołowy, a dla proszku lub spieku

polikrystalicznego stosuje się metodę Debey'a-Scherrera-Hulla (DSH) lub metodę z wykorzystaniem dyfraktometru dwukołowego.

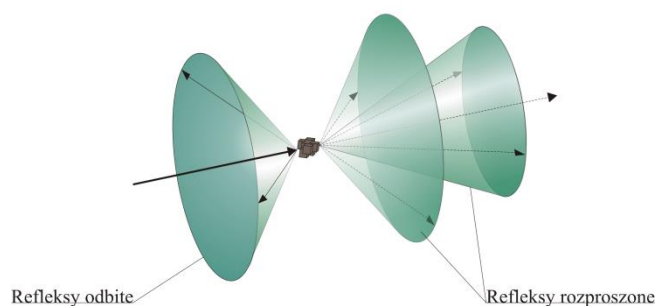
W metodzie Lauego wiązka równoległych, polichromatycznych (tzn. o różnych długościach fal) promieni rentgenowskich pada na nieruchomy monokryształ. Pojawienie się refleksu zależy od zmieniającej się długości promieniowania. Ideę metody Lauego obrazuje rysunek poniżej: a) technika promieni przechodzących, b) technika promieni zwrotnych: 1 – badany monokryształ, 2 – klisza fotograficzna bądź detektor powierzchniowy, na którym rejestrowany jest tzw. laueogram, czyli charakterystyczne ułożenie punktów, odpowiadających zjawisku konstruktywnej interferencji. Danemu punktowi odpowiada dana rodzina płaszczyzn sieciowych.



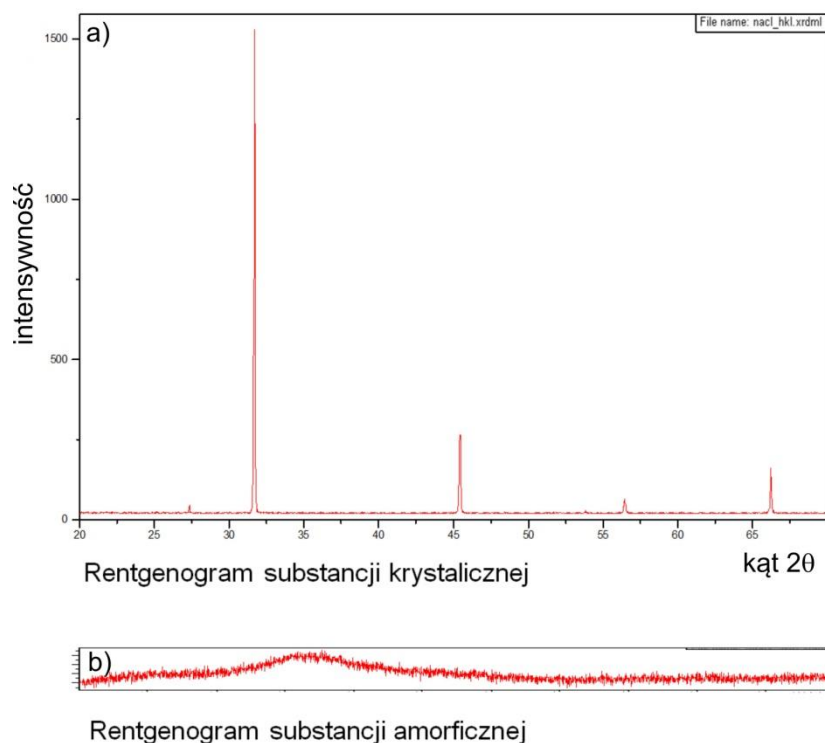
W metodzie obracanego monokryształu (rys. poniżej) wiązka równoległych, monochromatycznych promieni rentgenowskich pada na monokryształ. Kryształ ustawiony na główce goniometrycznej obracany jest wraz z nią, aby coraz to inne płaszczyzny sieciowe kryształu o różnych odległościach międzypłaszczyznowych d_{hkl} mogły znaleźć w pozycji odbijającej w stosunku do wiązki padającej promieni. Wiązki promieni rentgenowskich, odbitych od płaszczyzn sieciowych, dają na błonie fotograficznej lub odpowiednim detektorze powierzchniowym cylindrycznie otaczającym monokryształ refleksy układające się wzdłuż równoległych linii zwanych warstwicami. Otrzymany rentgenogram nazywa się dyfraktogramem warstwicowym.



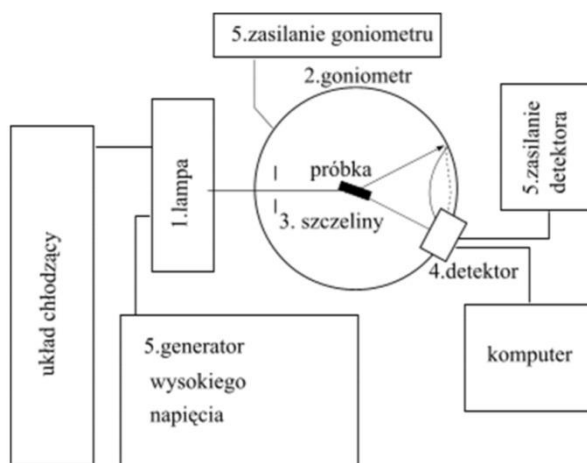
Metoda Debye'a-Scherrera-Hulla (metoda proszkowa) jest podstawową metodą badania substancji polikrystalicznych. Stosujemy w niej promieniowanie monochromatyczne. Obiektem badań jest proszek lub spiek polikrystaliczny o uziarnieniu rzędu 100nm do 10 μ m. Ponieważ ziarna (krystality) w próbce ułożone są przypadkowo względem padającej wiązki, zawsze znajdują się w niej takie, których orientacja spełnia warunek Bragga. Odbicia dyfrakcyjne pochodzące od jednej grupy krystalitów znajdują się na poboczniczy stożka wyznaczonej przez promienie odbite pod kątem 2θ w odniesieniu do wiązki padającej. Odbicia od innych rodzin równoległych płaszczyzn o innych odległościach międzypłaszczyznowych będą zorientowane na innych stożkach o innych wartościach kąta 2θ (rys. poniżej).



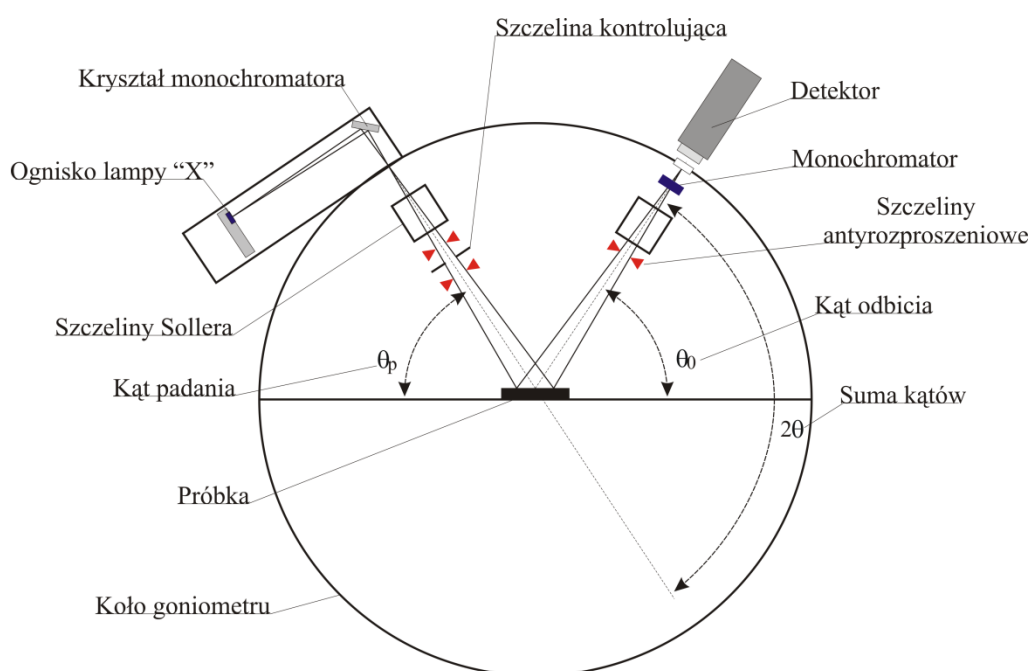
W trakcie pomiarów rejestrowane są położenia kątowe wraz z natężeniami odbić dyfrakcyjnych od różnych płaszczyzn sieciowych. Całość takiej charakterystyki obrazowana jest na tzw. rentgenogramach (dyfraktogramach). Wygląd przykładowego dyfraktogramu dla substancji krystalicznej (a), oraz dla porównania, dla substancji amorficznej (b) przedstawiono na rysunku poniżej.



Schemat ideowy budowy nowoczesnego dyfraktometru rentgenowskiego przedstawia rysunek poniżej.



Na poniższym rysunku przedstawiono ogólny schemat do pomiarów w tzw. geometrii Bragg-Brentano θ - θ . Wygenerowana w lampie rentgenowskiej wiązka promieniowania X o określonej długości fali kierowana jest na powierzchnię przekierowującą ją zwierciadła (kryształu monochromatora), na drogę właściwego przebiegu (w kierunku próbki). Dzięki zastosowanym szczelinom kontrolnym i antyrozproszeniowym, wiązka padająca trafia na powierzchnię zamocowanej w urządzeniu próbki. Odbita od powierzchni badanego materiału wiązka promieniowania biegnie w kierunku ustawionego względem niej detektora zliczającego kwanty promieniowania. Aby ogniskowanie fali elektromagnetycznej zachodziło w polu urządzenia odbiorczego stosuje się również szczeliny kolimujące i antyrozproszeniowe. Uzyskanie pełnego

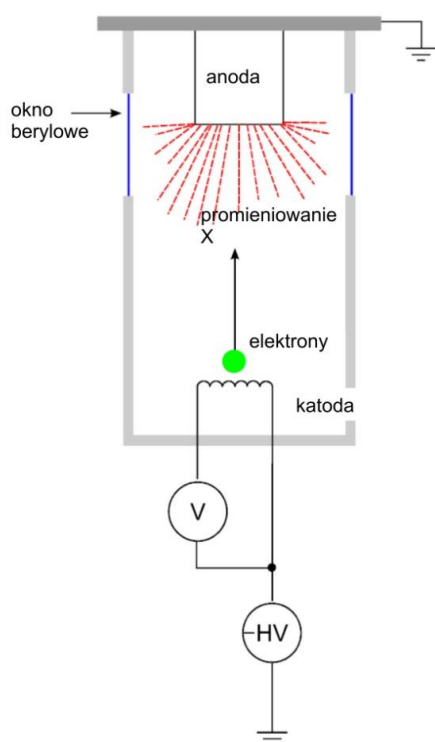


obrazu dyfrakcyjnego jest możliwe poprzez zmiany kąta ustawienia próbki względem wiązki pierwotnej.

Techniki dyfrakcji rentgenowskiej pozwalają na uzyskanie następujących informacji o badanej próbce:

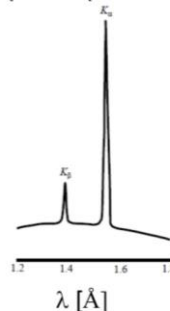
- czy próbka jest krystaliczna czy amorficzna,
- skład fazowy wielofazowych substancji krystalicznych,
- parametry komórki elementarnej fazy krystalicznej,
- wielkość ziaren w próbce polikrystalicznej (w pewnym zakresie),
- istnienie naprężeń wewnętrznych,
- istnienie tekstury w próbce,
- grubość i skład cienkich warstw,
- rozszerzalność termiczna i przemiany fazowe w materiałach (badania w różnych temperaturach).

Lampa rentgenowska jako źródło promieniowania X



Na rysunku poniżej przedstawiono schemat typowej lampy rentgenowskiej. Wysokie napięcie przyłożone do katody przyspiesza elektrony, które bombardując anodę promieniowanie hamowania, będące strumieniem kwantów promieniowania X o ciągłym widmie energetycznym oraz promieniowanie charakterystyczne, o określonej długości fali, związane z przejściami elektronowymi w atomach anody. Promieniowanie charakterystyczne, po jego dalszej monochromatyzacji przy użyciu filtrów i monochromatorów, wykorzystywane jest w monochromatycznych technikach rentgenowskich. Typowo, wykorzystuje się promieniowanie charakterystyczne anody miedzianej (CuK_α) o długości ok. 1.54 \AA (0.154 nm).

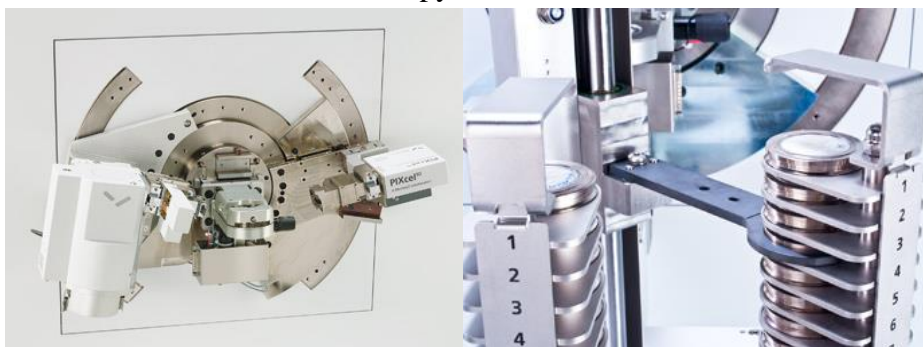
widmo promieniowania lampy rentgenowskiej z anodą miedzianą



Dyfraktogram



<http://www.cmca.uwa.edu.au/facilities/xrd/empyrean>



<http://www.bits-chips.nl/artikel/roentgenbron-en-detector-draaien-met-nanoprecisie-rond-sample.html>

Synteza błękitu pruskiego przy użyciu metody strąceniowej

Do syntezy użyte zostaną odczynniki: heksacyjanożelazian sodu $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ i uwodniony chlorek żelaza $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o naważkach podanych przez prowadzącego. Obydwa odczynniki należy rozpuścić w wodzie destylowanej w osobnych zlewkach. Następnie roztwór heksacyjanożelazianu sodu należy wkraplać do roztworu chlorku żelaza z prędkością 1ml/min. Następnie roztwór należy odwirować przez 10 min w wirówce (5000 obr./min), po czym zlać roztwór z nad osadu, a resztę pozostawić w suszarce do wysuszenia.

3. Sposób przygotowania sprawozdania

1. Na podstawie zmierzonego dyfraktogramu dla błękitu pruskiego wyznaczyć parametr sieciowy tego związku, wiedząc, że wykazuje on strukturę regularną.

4. Lista pytań do kolokwium pisemnego (wszystkie zagadnienia opisane w instrukcji, dodatkowe informacje w literaturze ([2-5], patrz pkt. 5)

1. Czym jest promieniowanie elektromagnetyczne?
2. Widmo promieniowania elektromagnetycznego.
3. Promieniowanie rentgenowskie: zakres długości fal, właściwości, zastosowanie.
4. Na czym polega zjawisko dyfrakcji?
5. Podać wzór Bragga wraz z wyprowadzeniem.
6. Narysować schematycznie warunek zachodzenia dyfrakcji Bragga
7. Co to jest siatka dyfrakcyjna? Podać warunki dyfrakcji.
8. Opisać wybrane dwie metody dyfrakcyjne badania struktury ciał stałych
9. Jakie informacje można uzyskać o próbce badając ją techniką dyfrakcyjną promieniowania rentgenowskiego?
10. Opisać zasadę działania i budowę lampy rentgenowskiej.
11. Na czym polega metoda Rietvelda?

5. Literatura

1. <http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/>
2. N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Fizyka ciała stałego, PWN 1986
3. C. Kittel, Wstęp do fizyki ciała stałego, PWN 1999
4. A. Oleś, Metody doświadczalne fizyki ciała stałego, WNT 1998
5. Z. Trzaska-Durski, H. Trzaska-Durska, Podstawy krystalografii strukturalnej i rentgenowskiej, PWN, 1994