

Rontgenografické difrakčné určenie mriežkového parametru známej kubickej látky

Pracovná úloha:

Pre zadanú kubickú látku:

1. Nájdite štandardný práškový difraktogram v databáze PDF-2 na CD-ROM.
2. Určite vhodný uhlový obor meraní.
3. Pripravte vzorku pre meranie a spravte meranie na komerčnom práškovom difraktometri.
4. V priebehu merania spracujte dáta dodané z merania na rovnakej (obdobnej) vzorke urobené väčšou predchádzajúcou skupinou – nájdite polohy difrakčných maxim.
5. Z Braggovej rovnice vypočítajte medzirovinné vzdialenosti a mriežkové parametre pre jednotlivé difraktujúce roviny.
6. Spravte korekciu na inštrumentálne efekty a určite mriežkový parameter zadanej kubickej sústavy s maximálnou presnosťou.
7. Diskutujte odchýlky medzi určeným parametrom konkrétnej vzorky a tabuľkovým parametrom.

Teória:

Pre pozorovanie difrakcie rontgénovského žiarenia s určitou vlnovou dĺžkou λ (mäkké RTG žiarenie) je potrebné splnenie Braggovej podmienky:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad (1)$$

, kde θ_{hkl} je uhol dopadu žiarenia na rovinu hkl . (hkl sú indexy rovín) a d_{hkl} je medzirovinná vzdialenosť.

Túto podmienku môžeme splniť rôznymi spôsobmi a to buď vhodným natočením kryštálu, alebo pomocou práškového vzorku s náhodnou orientáciou jednotlivých zŕn (prášková difrakcia), kde niektoré zo zŕn sú orientované tak, že splňujú (1). Difrakčný obrazec sa v súčasnej dobe získava používaním moderných, komerčne vyrábaných prístrojov, obsahujúcich detektor, ktorý sníma intenzitu žiarenia pre rôzne uhly (volia sa pomocou špecifického programu, rovnako ako aj iné parametre merania). Meraná vzorka je ožarovaná mäkkým RTG žiarením z lampy, ktorá sa pohybuje súčasne s detektorom, zvierajúc medzi sebou uhol 2θ .

Meranie:

Používala som usporiadanie popísané v teoretickej časti (RTG lampa + detektor). Vzorku som pred samotným meraním mierne rozdrtila, aby neobsahovala veľké zrná. Na podkladové sklíčko som naniesla jemnú vrstvu liehu, aby na sklíčku prášok dobre držal (lieh sa za krátku dobu odparil) a rovnomerne rozvrstvila. Takto pripravená vzorka bola pripravená na meranie. Detektor bol nastavený na krok $0,1^\circ$ (s časovým intervalom 4 sekundy), pričom premeriaval približne 100° rádius. Pri meraní sa štandardne používa dubletu RTG lampy $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, ktoré sa pre malé uhly nedajú od seba rozlíšiť. (Odseparovali sme K_{β} monochromátorom).

Pre spracovanie nameraných výsledkov som použila dve metódy na nájdanie difrakčných maxim a ich pološírky: metóda preloženia krivky skupinami maxim a derivačná metóda.

Program mi identifikoval namerané difrakčné maximá a k nim určil medzirovinné vzdialenosti. Pomocou medzirovinných vzdialeností za použitia vzorca:

$$Q_i = \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} = \frac{1/d_{hi,ki,li}^2}{1/d_{h1,k1,l1}^2} \quad (2)$$

Kde $d_{h1,k1,l1}$ je 1.medzirovinná vzdialenosť, $d_{hi,ki,li}$ sú medzirovinné vzdialenosti i – tého maxima. Postupnosť Q_i musí byť rastúca, čím dokážem určiť o aká typ mriežky sa jedná. Podľa druhu kubickej mriežky môžem oindexovať jednotlivé roviny tak, aby splňovali pomer v rovnici (3). Po identifikácii rovín môžem vypočítať mriežkovú konštantu a podľa vzorca:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \Rightarrow a = \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} d_{hkl} \quad (3)$$

Pri tomto usporiadaní experimentu je mriežková konštantu presnejšia pre maximá vyšších uhlov θ . Teda najpresnejšiu hodnotu získam, ak ju extrapolujem pre $\theta \rightarrow 90^\circ$. To sa robí pomocou lineárnej regresie v tvare:

$$a_{hkl} = a_e + s \cos \theta \cot g \theta \quad (4)$$

Kde a_e je extrapolovaná hodnota a_{hkl} .

Výsledky uvádzajú tabuľka č. 1 (metóda derivácií) a tabuľka č.2 (fitovanie Pearsonom):

Tabuľka č.1

2 theta[°]	d [10 ⁻¹⁰ m]	FWHM [1/d]	Q(i)	h	k	l	a
38,2	2,3559	0,009627	1	1	1	1	4,080538
44,3	2,0447	0,009436	1,327561	0	0	2	4,0894
64,6	1,4427	0,008612	2,666623	0	2	2	4,080572
77,4	1,233	0,007951	3,650796	1	1	3	4,089398
81,5	1,181	0,007718	3,979366	2	2	2	4,091104
110,6	0,9377	0,0058	6,312274	1	3	3	4,08734
115	0,914	0,005474	6,643873	0	2	4	4,087532
135,3	0,8335	0,003874	7,989185	2	2	4	4,083299

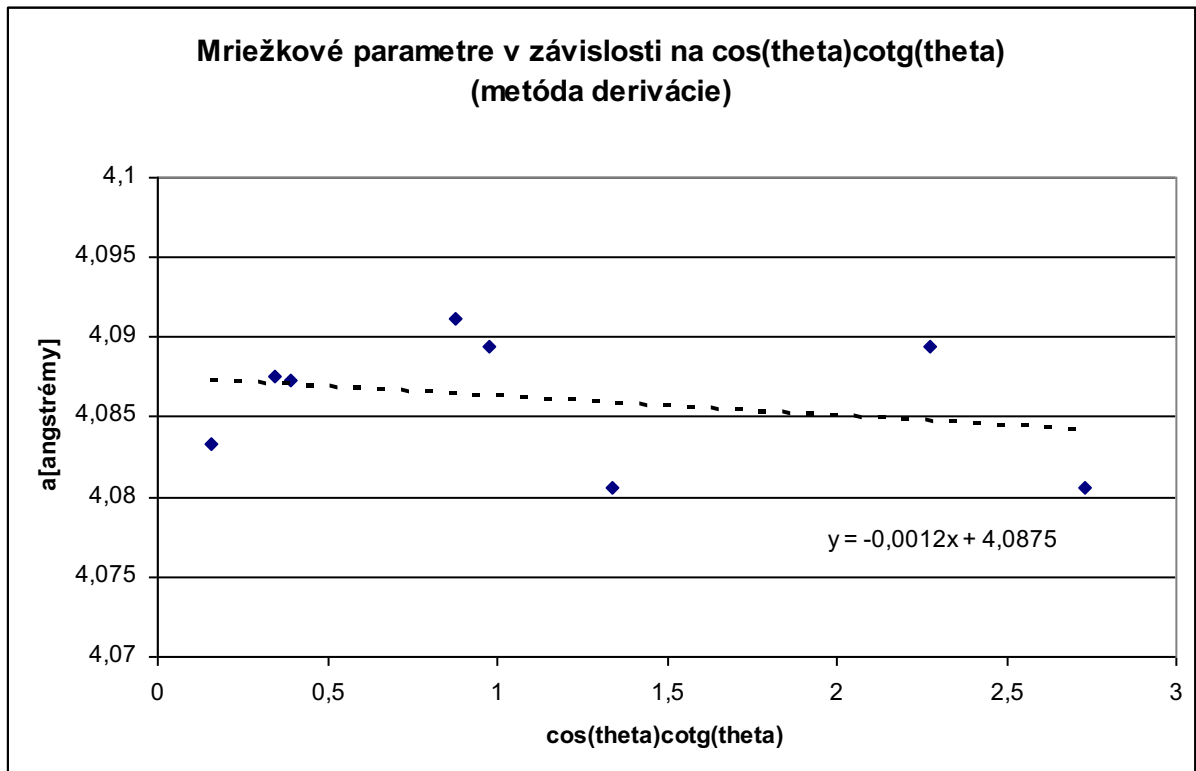
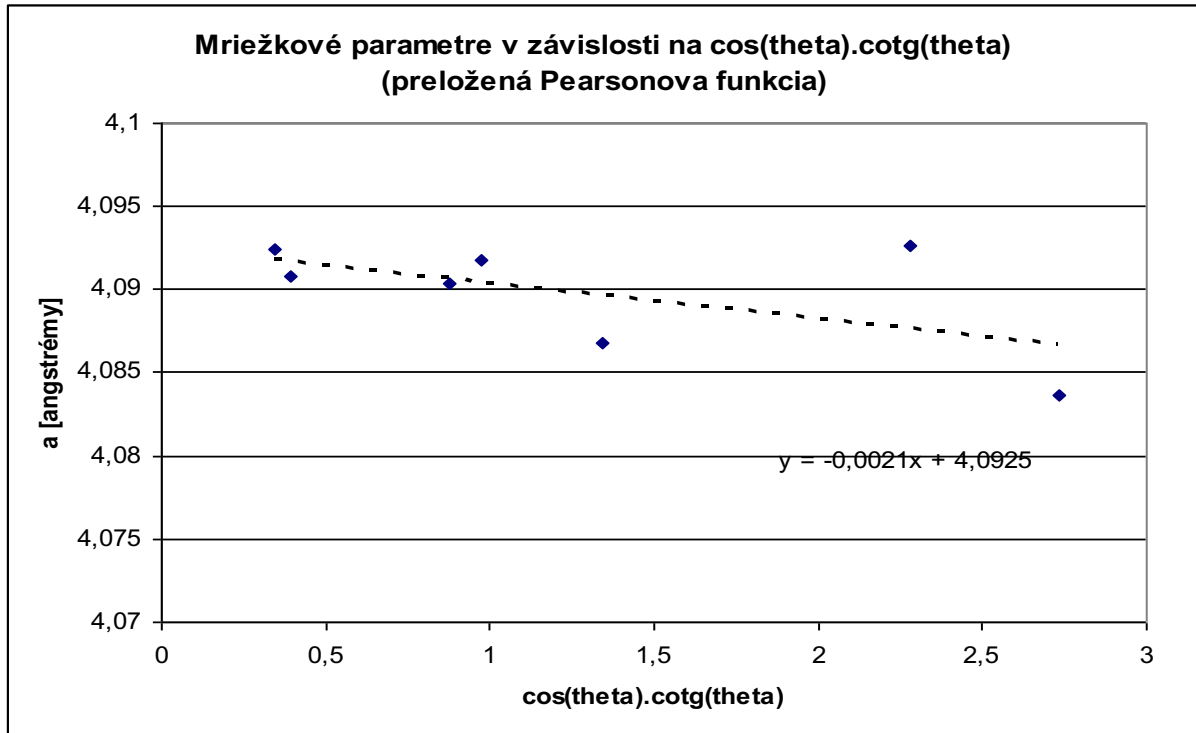
Tabuľka č.2

2 theta[°]	d [10 ⁻¹⁰ m]	FWHM [1/d]	Q(i)	h	k	l	a
38,17	2,3577	0,004289	1,00016	1	1	1	4,083656
44,263	2,0463	0,006904	1,327724	0	0	2	4,0926
64,489	1,4449	0,006483	2,662998	0	2	2	4,086794
77,342	1,2337	0,006596	3,652811	1	1	3	4,09172
81,517	1,1808	0,004835	3,987436	2	2	2	4,090411
110,455	0,9385	0,009588	6,312158	1	3	3	4,090827
114,785	0,9151	0,009013	6,639101	0	2	4	4,092452
134,793	0,835	0,015807	7,973949	2	2	4	4,090648

Pozn: Hodnoty tučne vyznačené sú tie, ktoré som musela určiť, ostatné mi počítač vyhodnotil sám.

Z koeficientov Q_i som podľa ich postupnosti určila, že ide o látku s plošne centrovanou kubickou mriežkou. Tým bola vymedzená aj podmienka pre indexy hkl , že musia byť buďto všetky (pre jednu rovinu) párne (sudé), alebo nepárne (lichá) (nula sa počíta ako párne číslo).

Grafické spracovanie je znázornené v grafoch č.1 a č.2:



Mriežkové konštanty:

Metóda derivácií: $a = (4,087514 \pm 0,002493)10^{-10}\text{m}$

Pearsonava fce: $a = (4,092007 \pm 0,001612)10^{-10}\text{m}$

Potom už stačí na základe difrakčných (prvých troch najvýranejších) maxim identifikovať prášok pomocou databáze PDF-2. Určujúca bola aj podmienka, že ide o plošne centrovanú mriežku, čím bol výber užší. Pre moje podmienky mi databáza ponúkla najlepšiu zhodu s hodnotami aké má striebro (Ag). Isté odchýlky od tabuľkových hodnôt však boli evidentné. To je spôsobené tým, že vo vzorke bolo zastúpené aj malé množstvo kadmia (Cd). Podľa grafu č.3 som usúdila že relatívne zastúpenie kadmia sú približne 3%.

Diskusia:

Pri určovaní mriežkovej konštanty bola jedna hodnota intenzity nepoužiteľná, preto som ju z experimentu vylúčila. V nameraných hodnotách zaniklo maximum príslušné $Q_i = 5,33$. Podarilo sa mi ho nájsť vďaka postupnosti maxim príslušiacich pre plošne centrovanú mriežku.

Metóda prekladaním Pearsonovej funkcie skupinami maxim je pre náš experiment presnejšia, lebo vykazuje menšiu chybu, než metóda derivácií.

Nameranú hodnotu a je treba chápať ako strednú hodnotu vzdialeností jednotlivých atómov (Ag, Cd) (pri normálnej teplote – pri vyšovaní teploty vzrastá aj rozmazanie polohy atómov, teda sa výrazne mení aj a , rovnako ako aj pri kryštalických poruchách).

Záver:

Podarilo sa mi určiť difrakčné indexy h, k, l a mriežkovú konštantu, ktorej spriemerovaná hodnota je:

$$a = (4,0897605 \pm 0,0016182)10^{-10}\text{m}.$$

Zoznámila som sa podrobne s postupom pri určovaní nielen tohto parametru, ale aj celého merania a určovania zloženia vzorky.

Literatúra:

[1] študijný text k úlohe na internete.

POZNÁMKA:

Namerané hodnoty intenzít difrakcie pre jednotlivé uhly sú graficky spracované v grafe č.1. V grafe č.2 sú maximá preložené Pearsonou funkciou.