**Лабораторная работа №3**

**Определение параметров элементарной ячейки кристаллов кубической сингонии по дифрактограмме.**

**Цель работы:** Индицирование дифрактограмм поликристаллического вещества кубической сингонии и определение постоянной решетки.

**Приборы и принадлежности:** дифрактометр ДРОН-7, поликристаллическое вещество кубической сингонии.

**Теоретическая часть**.

**1.Качественный рентгенофазовый анализ.**

 Каждое кристаллическое вещество характеризуется своей решеткой, определенным химическим составом и определенным распределением атомов по элементарной ячейке решетки. Геометрия решетки определяет собой межплоскостных расстояний, а индивидуальность атомов и их распределение по ячейке, определяет интенсивность дифрагированных лучей от данной серии плоскостей dhkl. Этот набор является неповторимым для каждого отдельного химического соединения, т.е. своего рода его паспортом, по которому можно установить, с каким именно из известных уже ранее соединений имеет дело исследователь. Смесь нескольких индивидуальных химических соединений (фаз) дает дифракционную картину, представляющую собой наложение дифракционных эффектов, характеризующих отдельные фазою. Анализируя полученную дифракционную картину, можно выявить все компоненты смеси, т.е. определить фазовый состав вещества.

**1.Дифрактометрический метод в рентгенофазовом анализе.**

 Геометрия съемки поликристаллических образцов на экваториальном дифрактограмме типа ДРОН-7 представлена на рисунке1:



Принципиальная схема работы ДРОН-7

Рентгеновские лучи, выходящие из неподвижного источника, падают на плоский поликристаллический образе, который вращается со скоростью в два раза меньшей скорости движения счетчика, регистрирующего рассеянное излучение. Дифракция рентгеновских лучей происходит в направлениях, удовлетворяющих закону Вульфа-Брэггов:

**nλ=2 dhklsinθhkl**

**dhkl-** межплоскостное расстояние для серий плоскостей, **λ-**длина волны рентгеновского излучения серии Кα (если пучек не монохроматический, будет наблюдаться дифракция от Кβ- серий), n- порядок отражения, **θhkl**-угол между первичным лучом и отражающей плоскостью **(dhkl**).

Угол между первичным и дифрагированным лучем равен **2θ.** Вследствие поликристалличности образца в множестве произвольно ориентированных монокристалликов всегда находятся плоскости, которые располагаются под углом **θ,** определенным уравнением Вульфа-Брэггов т.е. находится в отражающем положении. Следовательно, в момент прохождения угла **2θ,** будет зарегистрирован дифракционный максимум от этой плоскости. Поскольку при повороте счетчика на 2**θ**образец поворачивается на угол **θ**, то в данной геометрии отражающая плоскость совпадает с плоскостью образца, хотя это не принципиально, и образец мог бы оставаться и неподвижным (однако, в этом случае возникали бы неудобства: множитель поглощения зависел бы от угла отражения и ряд других трудностей).

 Дифракционная картина регистрируется на так называемой дифрактограмме, на которой представлен ход кривой интенсивности рассеянных образцом рентгеновских лучей в зависимости от угла рассеяния.

 Расчет дифрактограмм проводят таким образом:

1. Выписывают значения углов, под которыми наблюдаются дифракционные максимумы.
2. Оценивают относительные интенсивности пиков (измерение проводится по высоте пика, принимая самый интенсивный за 100%).
3. Определяют значения **d/n,** пользуясь формулой Вульфа-Брэггов или специальными таблицами.
4. Индицирование рентгенограмм и определение решетки и размеров элементарной ячейки.

 Под индицированием рентгенограммы понимают операцию определения индексов интерференции (HKL), каждой линий рентгенограммы.

 Индексы рентгенограмм интерференции (HKL) равны произведению индексов семейства плоскости (hkl), благодаря отражению от которой получилось данное отражение на рентгенограмме, на порядок отражения n:

H=nh; K=nk; L=nl;

 Так числа образующие индексы (hkl), не могут иметь общего делителя, то зная индексы HKL данного отражения можно определить индексы отражающей плоскости и порядок отражения. Например, отражение (420) есть отражение второго порядка от плоскоти (210).

Определение индексов интерференции производится «методом проб» разными способами для разных сингонии.

 Исходной формулой для определения HKL во всех случаях является формула Вульфа-Брэггов:

**nλ=2 dhklsinθhkl**

Поскольку межплоскостное расстояние и параметр решетки связаны друг с другом следующим образом:

**dhkl=**$\frac{а}{\sqrt{h^{2}+k^{2}+l^{2}}}$

то

**а=**$\frac{nλ}{2sinθ}\sqrt{h^{2}+k^{2}+l^{2}}$

или вводя индексы интерференции:

 **а2=** $\left(\frac{λ}{2sinθ}\right)^{2}(H^{2}+K^{2}+L^{2})$= **dhkl2****(**$H^{2}+K^{2}+L^{2}$**) (\*)**

Так как HKL – целые числа, то и $H^{2}+K^{2}+L^{2}$ должно быть целыми. Таким образом, для определения параметра решетки **а**, нужно вычислить межплоскостное расстояние **dhkl** и найти соответствующие ему индексы HKL.

 Преобразуем выражение (\*):

Sin2θ=$\left(\frac{λ}{2a}\right)^{2}(H^{2}+K^{2}+L^{2})$

**Sin2θi/Sin2θ1=(Hi2+Ki2+Li2)/(H12+K12+L12) =Qi**

Поскольку каждый тип кубической решетки обладает характерными погасаниями дифракционных отражений (HKL), вызванных особенностями расположения атомов в решетке, то можно для каждого типа решетки составить его характерный ряд **Qi :**

|  |  |
| --- | --- |
| **Тип решетки** | **Qi** |
| примитивная | 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; ... |
| Объёмно-центрированная (ОЦК) | 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; ... |
| Гранецентрированная (ГЦК) | 1; 1,33; 2,66; 3,67; 4; 5,33; 6,33; ... |
| алмазный тип  | 1; 2,66; 3,67; 5,33; 6,33; 8 |

Q1 всегда будет ровна единице, это соответствует плоскости (100). При этом структурная амплитуда ОЦК и ГЦК решетки показывает, что от плоскости (100) рентгеновский луч всегда будет поглощаться. Первая плоскость отражения ОЦК решетки (110), а ГЦК (111), поэтому Qi ОЦК и ГЦК решетки надо умножить на 2 и 3 соответственно. Qi примитивной и ОЦК решетки идентичны, но так как кристаллы с примитивной кубической решеткой в природе практически не встречаются, то Qi 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; ... надо относить к ОЦК решетке.

Задача индицирования сводится к тому, чтобы найти значения **Sin2θ** для всех линий рентгенограммы и ряд отношений:

**Sin2θi/Sin2θ1=Qi**

и сопоставить полученный ряд с вышеприведенной таблицей. Значения индексов (HiKiLi) данного отражения находятся по сумме **(Hi2+Ki2+Li2),** которая определяется из произведения

**Hi2+Ki2+Li2 = Qi(H12+K12+L12)**

В принципе для определения **а** в кубической решетке достаточно воспользоваться одним отражением. Рекомендуется, однако вычислять среднее значение для отражений **Qi>50-700**

Ошибка определения **а** в первом приближении может быть подсчитана для разных линий по формуле:

 ᴧ**а=**ᴧ**θаctgθ**

где ᴧθ – ошибка в определении угла (поскольку рентгеновские методы являются очень точными ᴧθ для дифрактометра Дрон-7 ровно 0,6 рад).

2.**Практическая часть.**

1. Отснять дифрактограмму поликристаллического вещества кубической сингонии на ДРОН-7.
2. Выписать значения углов отражения данного образца (с точностью до десятых долей градуса).
3. Заполнить таблицу и провести вычисления ($λ$**CuKα= 1.5418 Å**)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № | θ | sinθ | sin2θ | $$\frac{sin\_{θ\_{i}}^{2}}{sin\_{θ\_{1}}^{2}}$$ | Hi2+Ki2+Li2 | HKL | a  | ᴧа |
| Приб | Точн |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

1. Вычислить плотность исследуемого вещества:

𝞺=$\frac{А 1,66\*10^{-27}}{V}$ N

А- атомный вес вещества

N- число атомов, приходящийся на ячейку

1,66\*10-24г.- масса одной атомной единицы

$V$= а3обьемы элементарной ячейки