

Laboratorium z Krystalografii

2 godz.

Charakterystyka i monochromatyzacja promieniowania
miedziowej lampy rentgenowskiej

Cel ćwiczenia

- 1) rejestracja i wyznaczenie linii charakterystycznych dla miedziowej lampy rentgenowskiej przy użyciu kryształu KBr i LiF jako analizatorów.
- 2) rejestracja widma miedziowej lampy rentgenowskiej przy zastosowaniu folii niklowej jako monochromatora oraz kryształów KBr i LiF jako analizatorów.

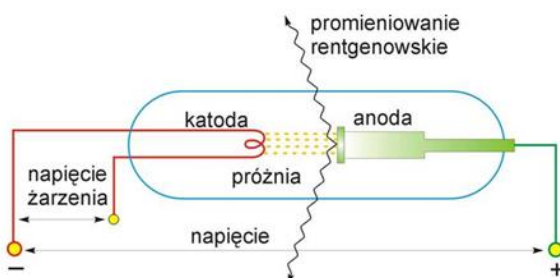
Wstęp teoretyczny

Promieniowanie rentgenowskie

Promieniowanie rentgenowskie jest promieniowaniem elektromagnetycznym, którego długość fali mieści się w zakresie 10^{-12} – 10^{-8} m. W widmie fal elektromagnetycznych promieniowanie X zajmuje miejsce między promieniowaniem UV i gamma γ . Promieniowanie rentgenowskie jest uzyskiwane za pomocą lampy rentgenowskiej lub synchrotronu.

Budowa i działanie lampy rentgenowskiej

Najważniejszymi elementami lampy rentgenowskiej są dwie elektrody – katoda i anoda, zatopione w szklanej bańce próżniowej. Schemat lampy rentgenowskiej prezentuje Rys. 1.



Rys. 1. Schemat budowy lampy rentgenowskiej

Do elektrod przyłożone jest napięcie rzędu kilkudziesięciu kilowoltów. Dodatkowo katoda wchodzi w skład drugiego obwodu, zwanego obwodem żarzenia. Prąd o dużym napięciu, generowany przez obwód żarzenia, rozgrzewa katodę do bardzo wysokiej temperatury.

Energia drgań termicznych atomów katody jest tak duża, że swobodne elektrony (z pasma przewodnictwa) opuszczają katodę, która staje się źródłem elektronów (zjawisko termoemisji). Wyemitowane elektrony są przyspieszane w polu elektrycznym, zyskując energię kinetyczną równą pracy pola elektrycznego.

$$E = \frac{mv^2}{2} = eU \quad (1)$$

$e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (ładunek elektronu)

U – napięcie między elektrodami

$M = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ g}$ (masa elektronu)

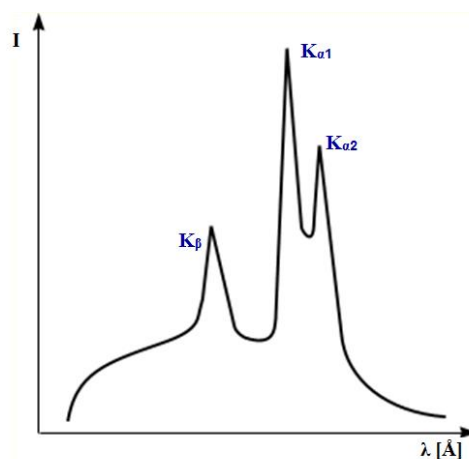
Elektrony z dużą prędkością uderzają w materiał anody, która staje się źródłem promieniowania rentgenowskiego. Promienie rentgenowskie wychodzą z lampy na zewnątrz przez okienka berylowe znajdujące się w obudowie lampy. Lampa wymaga chłodzenia, ponieważ znaczna część energii kinetycznej elektronów uderzających w anodę jest zamieniana w ciepło. Najistotniejszymi parametrami charakteryzującymi lampy rentgenowskie są:

- ❖ ognisko anody – część powierzchni anody, na którą pada strumień elektronów emitowanych z katody.
- ❖ ognisko efektywne – przekrój wiązki promieni opuszczających anodę w płaszczyźnie prostopadłej do jej biegu.
- ❖ moc lampy ($P = U \cdot I$; gdzie U – napięcie, I – natężenie)
- ❖ jasność lampy – ilość fotonów emitowanych z danej powierzchni anody.

Widmo promieniowania lampy rentgenowskiej

Widmo promieniowania to zależność natężenia promieniowania I od długości fali λ . Składa się z:

- ❖ widma ciągłego (białego, polichromatycznego) obejmującego fale o różnej długości;
- ❖ charakterystycznego (liniowego) – o ściśle określonych długościach fali, zależnych od materiału anody (Rys.2.)



Rys. 2. Rozkład natężenia promieniowania ciągłego i charakterystycznego.

Dla małych wartości przyłożonego napięcia między katodą a anodą obserwujemy tylko widmo ciągłe. Gdy różnica potencjałów jest większa od potencjału wzbudzenia pierwiastka z którego wykonano anodę na widmie pojawiają się linie widma charakterystycznego.

❖ Widmo ciągłe

Widmo ciągłe jest wynikiem gwałtownego hamowania elektronów w materiale anody. Elektrony mogą zderzać się z materiałem anody w różny sposób i w zależności od rodzaju zderzenia tracą różne ilości energii. Zazwyczaj rozpędzony elektron oddaje energię E w kilku zderzeniach, wysyłając w każdym zderzeniu foton promieniowania rentgenowskiego, w wyniku czego powstaje widmo ciągłe jako zbiór fal o różnej długości.

$$E = h\nu$$

h – stała Plancka, ν – częstość drgań

W przypadku pojedynczego zderzenia elektron traci całą swoją energię na wypromieniowanie jednego fotonu, emitując falę promieniowania rentgenowskiego o maksymalnej częstości, a więc o minimalnej długości λ_{\min} . Odpowiada to krótkofalowej granicy widma

$$E = \frac{hc}{\lambda_{\min}}$$

Granica krótkofalowa widma promieniowania rentgenowskiego zależy od napięcia przyspieszającego elektrony w lampie rentgenowskiej:

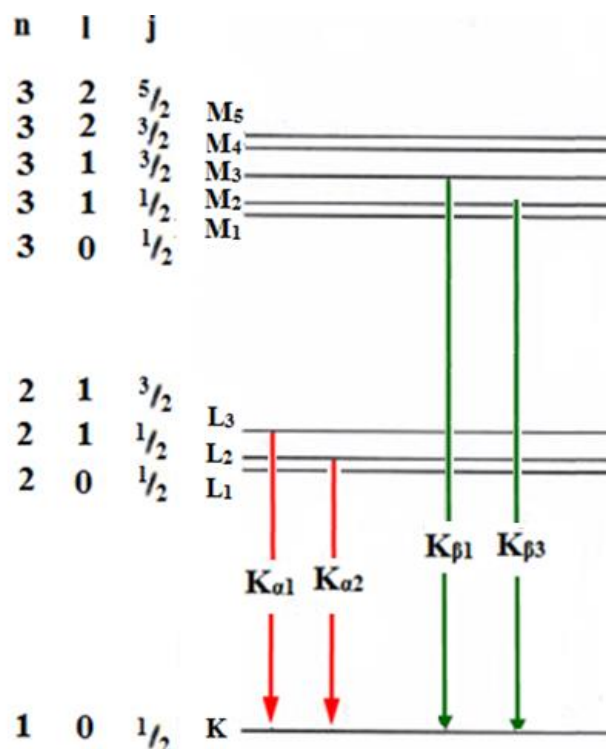
$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eU} = \frac{12,39}{U} [\text{\AA}]$$

❖ Widmo charakterystyczne

Proces powstawania widma charakterystycznego jest następujący. Wyemitowany przez katodę elektron, który posiada dostatecznie dużą energię, jest zdolny do jonizowania atomów materiału anody, to znaczy do wybicia elektronów z ich powłok, wprowadzając atomy w stan wzbudzenia. Wzbudzony atom dąży do powrotu do stanu podstawowego. Następuje to w rezultacie przeskoku elektronu z wyższego poziomu energetycznego, czemu towarzyszy emisja kwantu promieniowania charakterystycznego. Energia wypromieniowanego kwantu jest równa różnicy energii poziomów pomiędzy którymi nastąpiło przejście. W zależności od tego, z której powłoki został wybit elektron, w widmie charakterystycznym wyróżnia się serie K, L, M itd. W rentgenowskiej analizie strukturalnej wykorzystuje się zazwyczaj promieniowanie serii widmowej K, która odpowiada usunięciu elektronu z powłoki K i następującemu po nim przeskokowi elektronu z wyższych poziomów energetycznych. Najważniejsze linie tej serii zostały przedstawione w Tabeli 1 oraz na Rysunku 3

Tabela 1. Najważniejsze linie serii widmowej K

Nazwa przeskoku elektronu zgodnie z nomenklaturą		Przeskok elektronu pomiędzy:
Siegbahn	IUPAC	
$K_{\alpha 1}$	KL3	$L_3 \rightarrow K$
$K_{\alpha 2}$	KL2	$L_2 \rightarrow K$
$K_{\beta 1}$	KM3	$M_3 \rightarrow K$
$K_{\beta 3}$	KM2	$M_2 \rightarrow K$



Rys. 3. Schemat poziomów energetycznych atomu i powstawania promieniowania rentgenowskiego charakterystycznego dla najważniejszych linii serii widmowej K

Zgodnie z mechaniką kwantową niedozwolone są przejścia pomiędzy poziomami energetycznymi o takich samych pobocznych liczbach kwantowych l . Najbardziej intensywną linią w serii K jest linia $K_{\alpha 1}$. Jeżeli natężenie tej linii przyjąć jako 100%, to natężenie linii $K_{\alpha 2}$ wynosi 50%, a linii K_{β} zaledwie 20%. Linie $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ mają zbliżone długości fali, dlatego często traktuje się je łącznie i nazywa się je promieniowaniem K_{α} . Długość fali promieniowania K_{α} oblicza się jako średnią uwzględniającą stosunek natężenia $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$:

$$\lambda_{K_{\alpha}} = \frac{2\lambda_{K_{\alpha 1}} + \lambda_{K_{\alpha 2}}}{3}$$

Zgodnie z prawem H.G. Moseley'a długość promieniowania jest odwrotnie proporcjonalnie do kwadratu liczby atomowej Z

$$\frac{1}{\lambda} = R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

gdzie:

Z – liczba atomowa pierwiastka

R – stała Rydberga ($1.097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$)

σ – jest stałą ekranowania (dla linii K_{α} stała ekranowania jest równa jedności)

n_1 – główna liczba kwantowa powłoki, na którą następuje przeskok elektronu

n_2 – główna liczba kwantowa powłoki, z której następuje przeskok elektronu

Wzór Mosleya uwzględnia jedynie te składowe danej serii, które różnią się głównymi liczbami kwantowymi.

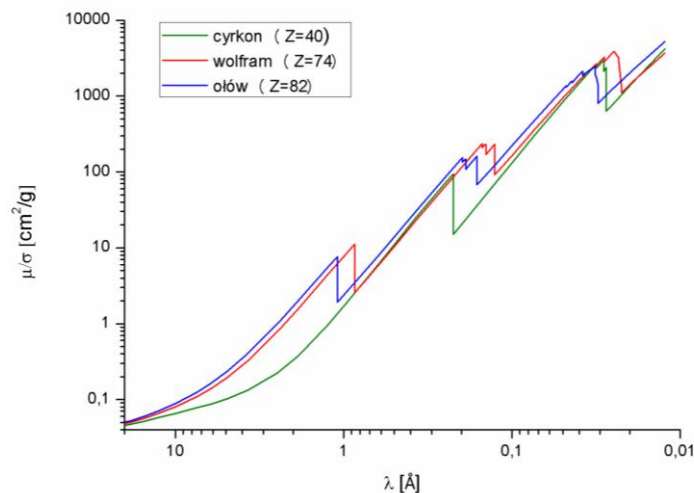
Monochromatyzacja promieniowania miedziowej lampy rentgenowskiej

Jak wspomniano powyżej lampa rentgenowska, będąca źródłem promieniowania rentgenowskiego, generuje promieniowanie polichromatyczne (widmo ciągłe, na które jest nałożone widmo charakterystyczne). Ponieważ w badaniach strukturalnych promieniowanie rentgenowskie powinno mieć ściśle określoną długość fali, stąd konieczna jest jego monochromatyzacja. Monochromatyzacja promieniowania rentgenowskiego polega na selekcji określonej długości fali i dokonuje się jej na dwa sposoby:

- ❖ przez użycie filtrów (monochromatyzacja przez absorpcję)
- ❖ przez zastosowanie kryształów – monochromatorów (monochromatyzacja przez odbicie kryształów)

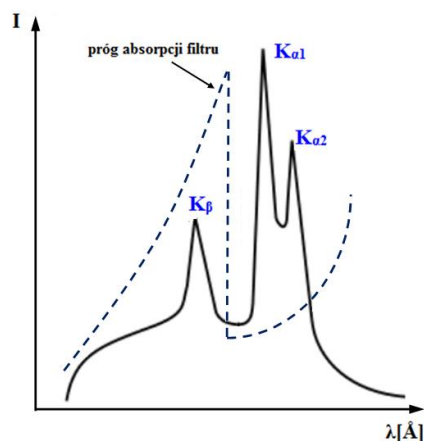
❖ Monochromatyzacja przez absorpcję

W metodzie tej stosuje się filtry, czyli cienkie folie metalowe lub sprasowane płytki tlenków metali, które umieszcza się na drodze promieniowania rentgenowskiego, pomiędzy źródłem promieniowania a badanym kryształem. Działanie filtrów opiera się na wykorzystaniu tzw. progów absorpcji promieniowania rentgenowskiego w materii. Odpowiadają one gwałtownemu zwiększeniu absorpcji związanemu ze zużyciem energii fotonu promieniowania na wybicie elektronu z poziomu energetycznego K, L, M atomu absorbenta, pokonanie pracy wyjścia oraz nadanie mu energii kinetycznej (Rys. 1)



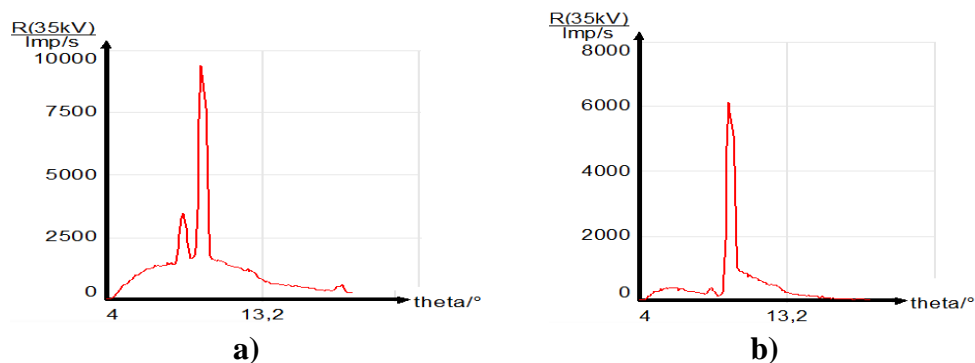
Rys. 1. Zależność masowego współczynnika osłabienia promieni X od długości fali padającego promieniowania rentgenowskiego.

Aby uzyskać promieniowanie serii K_α , filtr dobiera się tak, aby jego próg absorpcji leżał pomiędzy liniami K_β i K_α (Rys. 2).



Rys. 2. Zasada działania filtra stosowanego do monochromatyzacji promieniowania rentgenowskiego.

Wówczas ma miejsce silna absorpcja promieniowania K_{β} i w konsekwencji linia ta ulega znacznemu osłabieniu. Osłabieniu ulega także widmo ciągłe (Rys. 3).



Rys. 3. Wykres intensywności promieniowania rentgenowskiej lampy molibdenowej w funkcji kąta odbłyску (θ) dla kryształu LiF a) bez folii cyrkonowej oraz b) z folią cyrkonową. Widma zostały wykonane przy zastosowaniu dyfraktometru PHYWE.

Jak pokazano na Rys. 3, zastosowanie filtrów nie prowadzi do całkowitego usunięcia linii K_{β} i widma ciągłego. Poprzez dobór grubości filtra można jedynie uzyskać określony stosunek osłabienia promieniowania K_{β} do K_{α} . W Tabeli 1 zostały podane najczęściej stosowane filtry, zastosowanie których prowadzi do obniżenia stosunku natężeń $K_{\beta} : K_{\alpha}$ z wartości 1:5 (obserwowanego w przypadku bez filtra) do 1: 600.

Tabela 1. Długości fal głównych linii serii K dla wybranych pierwiastków oraz filtry absorpcyjne.

Anoda	Z	Długość fali [Å]			Material filtru	Z	Grubość filtru z folii [nm]
		$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	K_{β}			
Cr	24	2.29351	2.22896	2.08480	V	23	0.016
Fe	26	1.93991	1.93597	1.75653	Mn	25	0.016
Co	27	1.79278	1.78892	1.62075	Fe	26	0.018
Cu	29	1.54433	1.54051	1.39217	Ni	28	0.021
Mo	42	0.71354	0.70926	0.63225	Zr	40	0.108

Do rozdzielenia $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ wchodzących w skład serii K_{α} można zastosować drugi filtr, którego próg absorpcji powinien leżeć pomiędzy $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$. Jednakże ze względu na duże straty w natężeniu promieniowania w tym procesie, z reguły stosuje się jednokrotną monochromatyzację.

❖ Monochromatyzacja przez odbicie kryształów

W metodzie tej wykorzystuje się zjawisko dyfrakcji na sieci krystalicznej. Gdy promieniowanie rentgenowskie pada pod określonym kątem θ w stosunku do pewnej rodziny płaszczyzn sieciowych, to w wiązce odbitej pod tym samym kątem θ , wskutek wzmocnienia interferencyjnego pozostaną fale o długościach λ spełniających równanie Bragga. Jako kryształy-monochromatory do monochromatyzacji promieniowania rentgenowskiego stosuje się najczęściej german, fluorek litu, grafit.

Prawo Bragga

W 1905 r. W. L. Bragg i G. Wulff podali interpretację zjawiska ugięcia promieni rentgenowskich przez kryształ. Rysunek 5 prezentuje odbicie monochromatycznej wiązki równoległych promieni rentgenowskich od serii płaszczyzn sieciowych (hkl).

Jeśli na serię równoległych płaszczyzn sieciowych (hkl), oznaczonych na Rys. 4 jako 1, 2, 3 i 4, oddalonych od siebie na odległość międzypłaszczyznową d_{hkl} pada wiązka promieni rentgenowskich o długości fali λ pod kątem θ (kąt odbłyску) to promienie wnikają w głąb kryształu, a od każdej płaszczyzny sieciowej (hkl) następuje odbicie. Wzmocnienie promieni odbitych od równoległych płaszczyzn sieciowych nastąpi wtedy, gdy różnica ich dróg będzie równa całkowitej wielokrotności długości fali ($n\lambda$), gdyż wówczas fale te będą zgodne w fazie. W przypadku promieni odbitych od dwóch równoległych do siebie płaszczyzn 1 i 2 warunek wzmocnienia zostanie spełniony gdy:

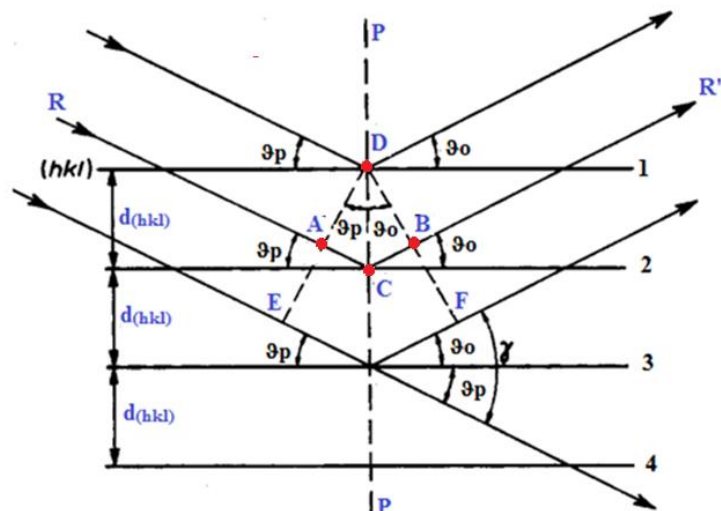
$$\Delta S = AC + CB = n\lambda$$

$$AC = d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad \text{oraz} \quad CB = d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

Wobec czego

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad \text{wzór Bragga}$$

gdzie d_{hkl} – odległość międzypłaszczyznowa,
 θ – kąt dyfrakcji
 n – rząd dyfrakcji (liczba całkowita),
 λ – długość fali



Rys. 4. Odbicie monochromatycznych promieni rentgenowskich od równoległych płaszczyzn krystalicznych (hkl)

Znając odległość międzypłaszczyznową d_{hkl} i eksperymentalnie wyznaczając kąt θ , możemy wyznaczyć energię linii charakterystycznych promieniowania X korzystając z równania:

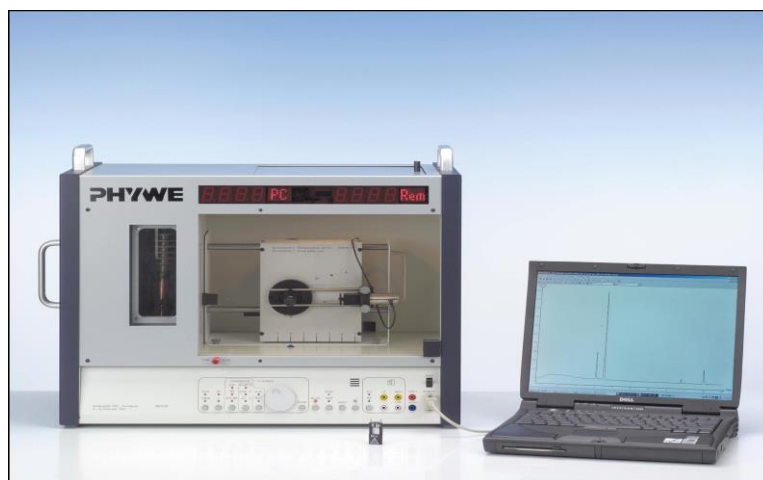
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

lub korzystając z równania:

$$E = \frac{nhc}{2d_{hkl} \sin \theta}$$

Wykonanie ćwiczenia:

Sprzęt i odczytniki: dyfraktometr PHYWE, komputer PC wraz z oprogramowaniem PHYWE Measure, kryształ KBr lub LiF



Rys. 5. Dyfraktometr rentgenowski PHYWE.

Część I. Przygotowanie dyfraktometru do pracy.

- 1.1. Zamocować przesłonę na wyjściu promieniowania X o grubości 1 mm.
- 1.2. Ustawić goniometr w pozycji 4.
- 1.3. Zamocować kryształ KBr lub LiF w komorze eksperymentalnej.
- 1.4. Komputerowo ustawić parametry pracy dyfraktometru.
- 1.5. W zależności od wybranego kryształy wprowadzić następujące dane do programu „Measure”:

KBr	LiF
napięcie anodowe – 35 kV	napięcie anodowe – 35 kV
prąd anodowy – 1mA	prąd anodowy – 1mA
czas zliczania – 2s	czas zliczania – 2s
krok początkowy – 0.1°	krok początkowy – 0.1°
kąt początkowy – 3°	kąt początkowy – 4°
kąt końcowy – 30°	kąt końcowy – 65°

- 1.1. Zamocować przesłonę zawierającą folię niklową na wyjściu promieniowania X.
- 1.2. Ustawić goniometr w pozycji 4.
- 1.3. Zamocować kryształ KBr lub LiF w komorze eksperymentalnej.
- 1.4. Komputerowo ustawić parametry pracy dyfraktometru. Wprowadzić dane do programu „Measure” zgodnie z powyższą tabelą.

Część II. Rejestracja widma.

- 2.1. Nacisnąć klawisz „continue” i rozpocząć pomiar.
- 2.2. Zarejestrować widmo (zmierzyć zależności i intensywności promieniowania X od kąta Bragga w zadanym przedziale kąta θ).
- 2.3. Po zarejestrowaniu widma, nacisnąć „stop measurement”, a następnie zapisać w pamięci komputera.

Część III. Obróbka danych pomiarowych.

- 3.1. Porównać widma KBr zarejestrowane z użyciem folii niklowej oraz bez folii
- 3.2. Sformułować i zapisać wnioski.
- 3.3. Korzystając z równania Bragga obliczyć maksymalny rząd refleksów możliwych do zarejestrowania.
- 3.4. Odczytać z wykresu $I(\theta)$ położenia (maxima) linii charakterystycznych miedziowej lampy rentgenowskiej dla wszystkich rzędów dyfrakcji.
- 3.5. Korzystając z równania wyznaczyć wartości eksperymentalne energii dla linii K_{α} i K_{β} .
- 3.6. Korzystając ze schematu poziomów energetycznych dla miedzi oraz z poniższego wzoru, obliczyć teoretyczne wartości energii dla linii K_{α} i K_{β} .

$$E_{K\alpha^*} = \frac{1}{2}(E_{L2} + E_{L3}) - E_K$$

$$E_{K\beta} = E_{M2,3} - E_K$$

$E_{K\alpha^*}$ – średnia wartość energii linii $K_{\alpha1}$ i $K_{\alpha2}$.

3.7. Wyniki przedstawić w postaci tabeli:

n	Θ	linia	E_{exp}	E_{cal}

3.8. Na podstawie danych eksperymentalnych uzupełnić poniższą tabelę.

	n = 1				n = 2			
	$\Theta(K_{\alpha})[^{\circ}]$	$\lambda(K_{\alpha})[\text{pm}]$	$\Theta(K_{\beta})[^{\circ}]$	$\lambda(K_{\beta})[\text{pm}]$	$\Theta(K_{\alpha})[^{\circ}]$	$\lambda(K_{\alpha})[\text{pm}]$	$\Theta(K_{\beta})[^{\circ}]$	$\lambda(K_{\beta})[\text{pm}]$
Mo (Z=42)								

Zachować wyniki doświadczenia.

Część IV. Zadania

1. Obliczyć granicę krótkofalowej części widma ciągłego przy napięciach pracy lampy rentgenowskiej $V_1 = 10\text{kV}$, $V_2 = 20\text{kV}$, $V_3 = 40\text{kV}$. Jak zmienia się długość fali na granicy krótkofalowej w zależności od napięcia lampy?
2. Obliczyć długość fali promieniowania K_{α} i K_{β} molibdenu, miedzi oraz chromu; przedstawić graficzną postać prawa Moseleya.
3. Monokryształy germanu mogą być stosowane jako monochromatory promieniowania rentgenowskiego. Pod jakim kątem należy ustawić płaszczyznę monochromatora względem wiązki wychodzącej z lampy o anodzie wykonanej z miedzi, aby otrzymać promieniowanie K_{α} . German krystalizuje w układzie regularnym, stała sieciowa wynosi $a_0 = 5.66\text{Å}$, a kryształ został zorientowany równoległe do płaszczyzn (111).
4. Wyznaczyć odległość między płaszczyznami (111), wiedząc, że promieniowanie rentgenowskie o długości fali $\lambda = 1.79\text{Å}$ daje refleks drugiego rzędu pod kątem $\theta = 65^{\circ}$.
5. Ile maksymalnie rzędów refleksów dadzą płaszczyzny (001) o odległości $d_{001} = 4.25\text{Å}$. Długość fali promieniowania rentgenowskiego $\lambda = 1.54\text{Å}$.
6. Znaleźć długość promieniowania rentgenowskiego, jeżeli pod kątem odbłyску $31^{\circ}32'$ uzyskuje się refleks czwartego rzędu od płaszczyzn (001). Odległość między płaszczyznami w kryształcie NaCl wynosi 5.628Å .

Zadania do samodzielnego rozwiązania:

1. Obliczyć prędkość i energię elektronów uderzających w anodę lampy rentgenowskiej pracującej przy napięciu $V_1 = 10\text{kV}$ i $V_2 = 40\text{kV}$.
2. Jaka jest moc lampy rentgenowskiej przy zasilaniu jej całkowicie wyprostowanym napięciem $V = 40\text{kV}$ i prądzie $I = 25\text{mA}$. Jeżeli jest to moc maksymalna, to jakie jest dopuszczalne natężenie prądu przy napięciu $V_1 = 50\text{kV}$, a jakie przy $V_2 = 60\text{kV}$.

3. Monokryształ krzemu, wycięty równolegle do płaszczyzn (111) o $d_{111}=5.53\text{\AA}$, jest stosowany jako monochromator promieniowania rentgenowskiego. Pod jakim kątem należy ustawić płaszczyznę monochromatora względem wiązki wychodzącej z lampy o anodzie wykonanej z a) molibdenu, b) chromu, c) miedzi, aby otrzymać promieniowanie K_{α} .

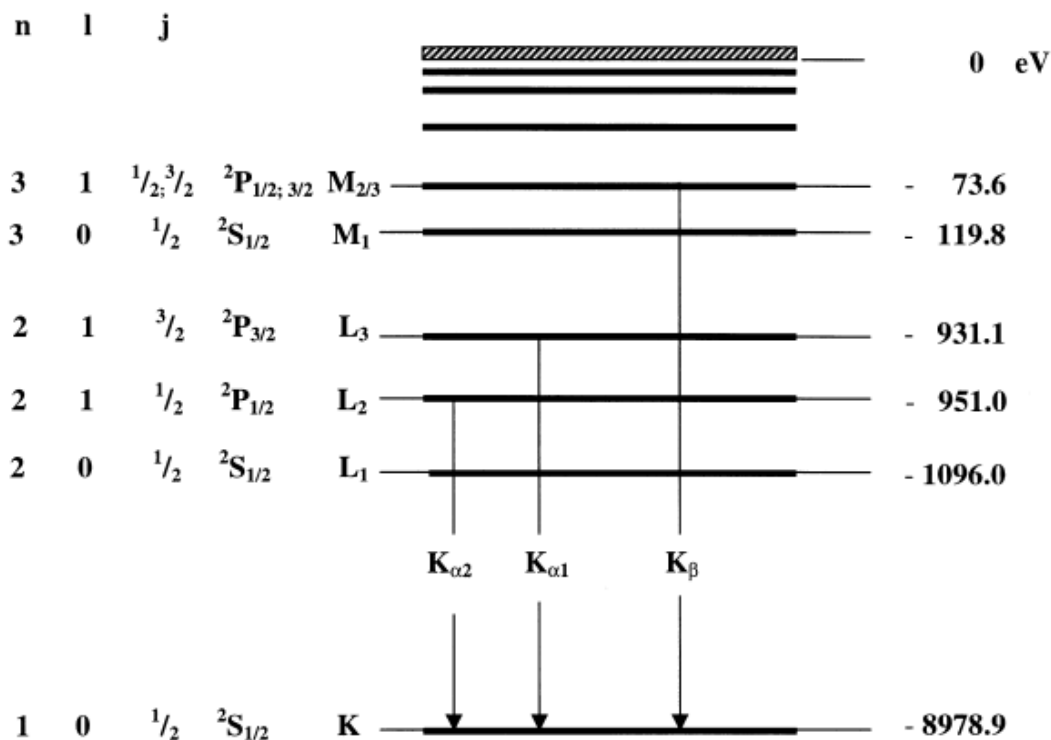
4. Promieniowanie rentgenowskie $\lambda_1 = 2.29 \text{\AA}$ i $\lambda_2 = 0.71 \text{\AA}$ pada na polikrystaliczne srebro, którego jedna z płaszczyzn ma $d_{hkl} = 2.36 \text{\AA}$. Obliczyć kąty θ , pod którymi powstaną refleksy pierwszego rzędu pochodzące od tych płaszczyzn. Jaki stąd wniosek?

5. Jakie najmniejsze odległości międzypłaszczyznowe można zarejestrować, stosując promieniowanie rentgenowskie $\lambda_1 = 1.932 \text{\AA}$ i $\lambda_2 = 0.55 \text{\AA}$. Jaki stąd wniosek?

6. Na polikrystaliczny preparat, złożony z krystalitów mających jedną z płaszczyzn $d_{hkl} = 2.02 \text{\AA}$, pada wiązka promieni rentgenowskich składająca się z fal $\lambda_1 = 2.293 \text{\AA}$ i $\lambda_2 = 0.713 \text{\AA}$. Jaką maksymalną liczbę refleksów uzyska się od tych płaszczyzn?

Stale fizyczne

Masa elektronu	$m_e = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{kg}$
Ładunek elementarny	$e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{C}$
Stała Plancka	$h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{Js} = 4.1357 \cdot 10^{-15} \text{eVs}$
Stała dielektryczna	$\epsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-12} \text{N}^{-1} \text{m}^{-2} \text{C}^2$
Prędkość światła	$c = 2.9979 \cdot 10^8 \text{m/s}$
Odległość międzypłaszczyznowa dla KBr (100)	$d_{100} = 3.290 \cdot 10^{-10} \text{m} = 3.290 \text{\AA}$
Odległość międzypłaszczyznowa dla LiF (100)	$d_{100} = 2.014 \cdot 10^{-10} \text{m} = 2.014 \text{\AA}$



Rys.6. Poziomy energetyczne w miedzi (Cu, Z = 29).