

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

А.ХААВ

РУКОВОДСТВО
К ПРАКТИКУМУ
ПО ФИЗИКЕ
РЕНТГЕНОВСКИХ
ЛУЧЕЙ

ТАРТУ 1965

194 554

1 X
А-10460 II
ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ФИЗИКИ

А. ХААВ

РУКОВОДСТВО
К ПРАКТИКУМУ
ПО ФИЗИКЕ
РЕНТГЕНОВСКИХ
ЛУЧЕЙ

ТАРТУ 1965

Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu

194554

П р е д и с л о в и е

Настоящее руководство состоит из трех частей. В первой части даны необходимые для выполнения практических работ сведения о рентгеновском излучении, рентгенотехнике и кристаллографии. Вторую часть составляют описания к четырем практическим работам. В третьей части приведены требования по технике безопасности, связанные с работой на высоковольтных установках, и некоторые необходимые таблицы.

Тем, кто не удовлетворится сведениями, содержащимися в данном руководстве, можно рекомендовать следующую литературу. О физике рентгеновских лучей можно прочесть в книге Блохина (1). Обзор отечественных рентгеновских аппаратов и трубок можно найти в книге Хараджи (2). Детально рентгеновские камеры самого различного назначения описаны в монографии Уманского (3). О том, что можно узнать о строении кристаллов при их исследовании рентгеновскими лучами, говорится в книге Гинье (4). О широко распространенном в практике методе порошка написана монография (5). Таблицы, графики и другие необходимые в рентгеноструктурном анализе данные приведены в справочнике Миркина (6).

Проблемам электронографии посвящены монографии (7, 8).

1 В в е д е н и е

1. Возникновение рентгеновского излучения

Рентгеновское излучение возникает при столкновении быстрых электронов с твердым телом. Электроны могут приобретать высокую скорость, двигаясь в сильном электрическом поле в вакууме. Необходимые для возникновения рентгеновского излучения условия реализуются в рентгеновской трубке, которая содержит источник электронов (катод) и анод (антикатод). В аппаратах для структурного анализа заземляют анод, а на катод подают высокое напряжение. В электрическом поле катод - анод электроны ускоряются вплоть до столкновения с анодом. При торможении электронов на аноде возникает коротковолновое электромагнитное излучение - рентгеновское излучение.

КПД рентгеновской трубки η определяется следующей эмпирической формулой:

$$\eta = 1,1 \cdot 10^{-9} Z U,$$

где Z - порядковый номер элемента, из которого изготовлен анод; а U - напряжение в вольтах, приложенное к трубке.

Из приведенного выражения следует, что целесообразно применять в качестве анода элементы с большим порядковым номером. Если анод, например, изготавливается из вольфрама

$Z = 74$ и напряжение $U = 50 \text{ kV}$, то $\eta = 0,4\%$. Следо-

вательно, на само рентгеновское излучение расходуется лишь малая часть энергии электронов. Оставшаяся энергия превращается в теплоту. Если охлаждение анода отсутствует, то последний может нагреться до плавления и трубка становится непригодной для дальнейшего использования. Даже при охлаждении анода с максимальной интенсивностью мощность электронного пучка, приходящегося на единицу поверхности анода, при котором анод еще не плавится, ограничена. Разрешаемая мощность на единицу поверхности тем больше, чем лучше теплопроводность вещества анода и чем выше его точка плавления. Вследствие этого для изготовления анодов используются либо тугоплавкие металлы, такие как вольфрам и молибден, либо хорошие проводники, как медь.

Это ограничение мощности источников рентгеновских лучей является серьезным камнем преткновения, который до настоящего времени удовлетворительным образом не устранен. Малая интенсивность источников создает постоянные затруднения в рентгеноструктурном анализе. Увеличение мощности современных трубок в 100 раз, естественно, позволило бы провести эксперименты, в настоящее время еще неосуществимые.

2. Непрерывный спектр

Применяя рентгеновскую трубку с вольфрамовым анодом и измеряя зависимость интенсивности излучения от длины волны при разных напряжениях, получим результаты, приведенные на рис. 1.

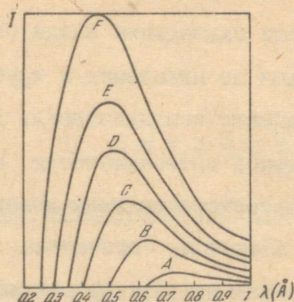


Рис. 1. Зависимость интенсивности рентгеновского излучения от длины волны при различных напряжениях. W - анод.

A - 20 kV; B - 25 kV; C - 30 kV;
D - 35 kV; E - 40 kV; F - 50 kV.

Из этих кривых ясно, что мы имеем дело с непрерывным рентгеновским спектром излучения, т.к. при изменении длины волны интенсивность изменяется постепенно, без скачков. В коротковолновой части спектр резко обрывается, причем минимальная длина волны обратно пропорциональна ускоряющему напряжению. Существование коротковолновой границы спектра легко объяснимо. Максимальная энергия, которую может приобрести электрон в рентгеновской трубке, равна eU (U - ускоряющее напряжение, e - заряд электрона). В том случае, когда вся энергия заторможенного электрона превращается в рентгеновский квант, мы и получим излучение с максимальной частотой (минимальной длины волны).

А именно:

$$h\nu_{max} = \frac{hc}{\lambda_{min}} = eU,$$

откуда

$$\lambda_{min} = \frac{12394}{U},$$

где λ_{min} выражено в ангстремах, а U измерено в вольтах.

Может случиться и так, что при столкновении электрона с анодом часть его энергии превратится в теплоту, вследствие чего энергия рентгеновского кванта будет меньше максимального значения (длина волны больше, чем λ_{min}). В зависимости от конкретных условий процесса торможения, в теплоту может превращаться любая часть энергии электрона, в силу чего получается набор различных длин волн (непрерывный спектр). Кривые, приведенные на рис. 1, до сих пор не удалось вывести теоретически вследствие сложности процесса торможения электронов на аноде.

В непрерывном спектре максимум интенсивности лежит приблизительно в области $\lambda \approx \frac{3}{2} \lambda_{min}$.

3. Характеристический спектр

Если ускоряющее напряжение достаточно велико, то на непрерывный спектр накладывается так называемый характеристический спектр, состоящий из линий вполне определенных длин волн. Характеристический спектр зависит только от материала

анода и не зависит от условий работы трубки. Сравнение характеристических спектров элементов показывает, что они очень просты, так как состоят из небольшого числа линий, и, кроме того, все спектры аналогичны. В характеристическом спектре можно выделить группы линий, которые называются K , L , M , и т.д. сериями. Частоту самой интенсивной линии K серии ν_K (т.н. α -линии) можно определить по закону Мозли:

$$\sqrt{\nu_K} = C(Z - \sigma),$$

где C и σ - константы ($\sigma \approx 1$), Z - порядковый номер элемента. Из формулы Мозли, а также из рис. 2 видно, что с увеличением Z линии K серии сдвигаются в область коротких волн.

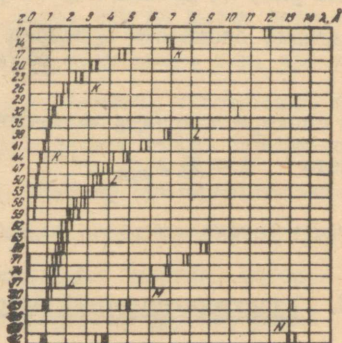


Рис. 2. Характеристические спектры элементов

С точки зрения структурного анализа наибольшее значение придают K серии, которая состоит из 2 интенсивных линий. Длинноволновая линия представляет собой дублет, компоненты

которого обозначаются $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$. Интенсивность $K_{\alpha 1}$ приблизительно в два раза выше интенсивности $K_{\alpha 2}$, но длина волны $K_{\alpha 1}$ меньше длины волны $K_{\alpha 2}$. Во многих случаях дублет не разделяется на две отдельные линии, и тогда говорят о линии K_{α} (или просто α -линии), длина волны которой вычисляется по следующей формуле:

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

Вторую интенсивную линию K серии обозначают K_{β} (коротко β -линия). Длина волны ее приблизительно на 10% меньше длины волны $K_{\alpha 1}$, интенсивность же составляет $1/7$ интенсивности последней. Длины волн линий K серии элементов, применяемых в структурном анализе в качестве анодов, приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Анод		Длина волны (Å)				U_K (kV)
Элемент	Z	K_{α}	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	K_{β}	
Cr	24	2,2909	2,28962	2,29352	2,08479	5,95
Fe	26	1,9373	1,93597	1,93991	1,75654	7,10
Co	27	1,7902	1,78890	1,79279	1,62073	7,70
Ni	28	1,6591	1,65783	1,66168	1,50008	8,30
Cu	29	1,5418	1,54050	1,54434	1,39217	9,00
Mo	42	0,7107	0,70926	0,71354	0,63225	20,00
W ¹	74	0,2106	0,20899	0,21381	0,18436	69,50

¹ Вследствие малой длины волны волны линии K-серии вольфрама в структурном анализе не применяются.

В последнем столбце таблицы 1 приведены минимальные значения напряжения U_K , необходимые для получения характеристических спектров элементов, указанных в первом столбце.

Возникновение характеристического спектра объясняется следующим образом. Электроны, входящие в состав атома, вращаются вокруг ядра, причем они сгруппированы в виде слоев. Ближайший слой к ядру называется К слоем, следующий - L слоем, за которым следует М слой и т.д.

Энергия электрона зависит от того, к какому слою он принадлежит. Энергия электрона увеличивается с увеличением расстояния между электроном и ядром. Следовательно, энергия электрона, принадлежащего к L слою, больше энергии электрона, находящегося в К слое, энергия электрона в М слое больше, чем в К или L слое, и т.д.

В результате столкновений электронов, движущихся с большой энергией, с анодом, часть атомов последнего ионизируется. На образовавшееся место в К слое перескакивает какой-либо другой электрон, например, из L слоя. Поскольку энергия электрона L слоя больше энергии электрона К слоя, то при переходе излучается свободная энергия в виде рентгеновского кванта. Более детальное рассмотрение этого вопроса показывает, что L слой состоит из трех подуровней, причем энергии электронов на них различаются мало, следовательно, и при переходе из этих подуровней электронов на К слой освобождаются рентгеновские кванты с почти одинаковой энергией (различие в длинах волн мало). Переходы же на К слой возможны лишь из двух подуровней - возникшие в результате этого спек-

тральные линии и есть $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ линии. K_{β} линия возникает при переходе электронов из одного подуровня М слоя на К слой. Возможен еще один переход на К слой, но это происходит редко (вероятность перехода мала), соответствующая линия — слаба и с точки зрения структурного анализа ее можно не учитывать. Линии L серии возникают вследствие переходов электронов из других уровней на свободное место в L уровне. В структурном анализе L линии, как правило, не применяются (исключение составляет L линии вольфрама).

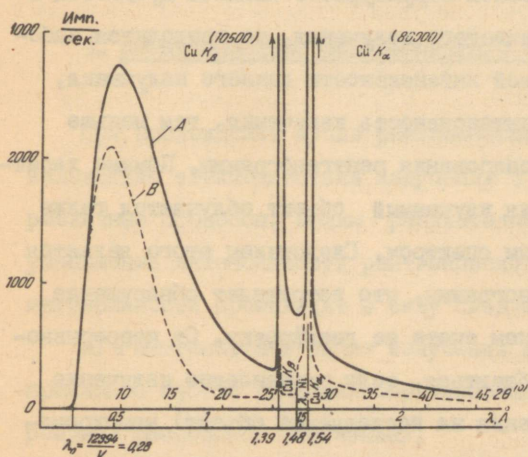


Рис. 3. Спектр излучения рентгеновской трубки с Cu -анодом (А) и тот же спектр после прохождения через Ni -фильтр (В). Интенсивность измерена в импульсах в секунду.

На основе всего вышесказанного понятно, почему необходима для возникновения характеристического спектра минимальная энергия электронов (минимальное напряжение, приложенное к трубке). Оно должно быть достаточным для удаления электрона из К уровня,

поскольку на освободившееся место перескакивает электрон с L слоя, в результате чего и возникает характеристическое излучение.

Если аноды рентгеновских трубок изготовлены из различных

веществ, то им соответствуют различные характеристические спектры. Следовательно, изменение рабочей длины волны осуществимо лишь при смене анода, что в случае запаяной рентгеновской трубки обуславливает смену трубки.

Спектр излучения рентгеновской трубки с медным анодом приведен на рис. 3.

Из рисунка следует, что интенсивность линий характеристического спектра гораздо больше интенсивности участка сплошного спектра одинаковой длины волны при одинаковой их ширине.

Если разрешение проблем структурного анализа нуждается в применении характеристического излучения, то приходится заботиться о возможно большей интенсивности данного излучения, поскольку, чем больше интенсивность излучения, тем меньше необходимое время экспонирования рентгенограммы. Помимо характеристического излучения изучаемый объект облучается также излучением с непрерывным спектром. Следствием этого является увеличение фона рентгенограммы, что затрудняет обнаружение слабых линий и в конечном счете ее дешифровку. От непрерывного спектра мы можем избавиться, если применяемое излучение предварительно (до падения на исследуемый объект) монохроматизировать с помощью отражения от соответственно установленного кристалла кварца (т.н. монохроматора). При отсутствии монохроматора полностью избавиться от непрерывного спектра не удастся. Но существует возможность выбрать для работы рентгеновской трубки такой режим, при котором соотношение интенсивностей характеристического и интенсивности непрерывного спектров максимально. Это возможно тогда, когда рабочее напряже-

ние трубки приблизительно в три раза превышает необходимое для возникновения характеристического спектра напряжение. Таким образом, для трубок с Cu -анодом наиболее подходящим режимом является напряжение в 25 - 30 кВ.

Если же для решения задачи требуется применение непрерывного спектра, то рекомендуется использовать трубки с W -анодом, с рабочим напряжением 60 - 70 кВ. При этом напряжении мы имеем дело почти только с непрерывным спектром (выступают только слабые линии L серии).

4. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом

При прохождении пучка рентгеновских лучей через вещество, вследствие взаимодействия излучения с веществом, происходят различные процессы, общим результатом которых является уменьшение интенсивности рентгеновского пучка. Уменьшение интенсивности происходит в силу следующих процессов.

а) Рентгеновский квант излучения изменяет в веществе направление своего движения без изменения своей энергии (когерентное рассеянное излучение).

б) Энергия рентгеновского кванта изменяется при рассеивании (эффект Комптона).

в) Рентгеновский квант поглощается атомом вещества, возникает фотоэлектрический эффект, результатом которого является возникновение, кроме свободного электрона, также рентгеновского излучения. Флуоресцентное излучение возникает тогда когда энергия поглощаемого кванта достаточна для удале-

ния электрона, например, из К слоя. На свободное место переходит электрон из L слоя, причем освобождаемая энергия излучается в виде рентгеновского кванта. (Процесс аналогичен образованию характеристического излучения при столкновении электрона с атомом.) Очевидно, что энергия первоначального кванта должна быть больше энергии кванта флуоресцентного излучения.

В дальнейших рассуждениях говорится лишь о суммарном уменьшении интенсивности, без указания, какую роль играет тот или иной процесс. Пусть имеется однородный, очень тонкий слой вещества, масса которого в расчете на 1 м^2 равна dm . Пусть на поверхность этого слоя падает пучок рентгеновских лучей с поперечным сечением в 1 м^2 , а в результате прохождения пучка через этот слой интенсивность его уменьшается на величину dI . Уменьшение интенсивности пропорционально первоначальной интенсивности I и пройденной массе dm . Итак:

$$dI = -\mu dm,$$

где μ — так называемый массабсорбционный коэффициент.

В случае слоя конечной толщины вышеприведенное выражение необходимо интегрировать. Мы получим:

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

где $\frac{I}{I_0}$ — отношение интенсивности прошедшего через слой с массой m пучка I , к интенсивности падающего на этот слой пучка I_0 .

Физический смысл абсорбционного коэффициента заключается в следующем. Если пройденная лучами масса слоя равна $\frac{1}{\mu}$ (в расчете на 1 м^2), то интенсивность пучка убывает в $\frac{1}{e} = 0,35$ раз.

В случае, когда толщина пройденного слоя равна $X \text{ м}$ и плотность ρ , то масса, приходящаяся на 1 м^2 , равна:

$$m = X \rho \quad \text{и}$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu \rho X} = \frac{I}{I_0} e^{-\alpha X}$$

Величина $\alpha = \mu \rho$ называется линейным коэффициентом абсорбции, и его величина зависит от плотности вещества. В противоположность этому, массабсорбционный коэффициент дается для вещества в виде постоянной и не зависит даже от его агрегатного состояния.

В случае химических соединений массабсорбционный коэффициент считается равным сумме абсорбционных коэффициентов составных элементов слоя. Если состав слоя известен в весовом процентном отношении, например, содержит $x_1\%$ элемента с абсорбционным коэффициентом μ_1 , $x_2\%$ элемента с абсорбционным коэффициентом μ_2 и т.д., то массабсорбционный коэффициент этого слоя вычисляется по следующей формуле:

$$\mu = \frac{x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2 + \dots}{100}$$

Массабсорбционный коэффициент элемента зависит от длины волны падающих лучей и порядкового номера элемента. Рассмотрим подробнее первую зависимость. Пусть нам дан определенный элемент — исследуем зависимость μ от длины волны. Для этой

зависимости характерны скачки μ при определенных длинах волн.

На рис. 4 приведена зависимость μ от длины волны для Pt.

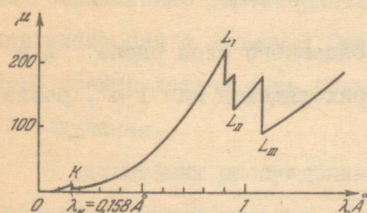


Рис. 4. Зависимость массабсорбционного коэффициента от длины волны для Pt.

Скачки абсорбционного коэффициента обозначены K,

L_I, L_{II} , и т.д. Соответ-

ствующие длины волн λ_K ,

λ_L и т.д. называются по-

рогами поглощения. Скач-

кообразное изменение μ

обусловлено самим механиз-

мом поглощения. Когда

рентгеновский квант поглощается атомом, то может возникнуть фотоэффект, т.е. атом ионизируется. Поскольку электроны расположены слоями, то для удаления каждого из них из какого-либо слоя нужен квант с вполне определенной энергией, которая должна быть, по крайней мере, равна энергии электрона в этом слое. Если, например, энергия кванта, поглощаемая атомом, равна энергии электрона на L слое, то возникает фотоэффект, результатом которого является удаление электрона из L слоя. Значение коэффициента поглощения резко возрастает при данной длине волны. L слой состоит из трех уровней с малым различием энергии электронов, следовательно, в зависимости от λ μ должны наблюдаться три скачка, что и видно на рис. 4. При дальнейшем уменьшении длины волны излучения (увеличении энергии кванта) возникает момент, когда и из K слоя начинают выбиваться электроны. Этому также соответствует скачкообразное увеличение μ . Между двумя скачками и

также, начиная с λ_K , μ убывает монотонно, (пропорционально λ^3) в сторону более коротких длин волн.

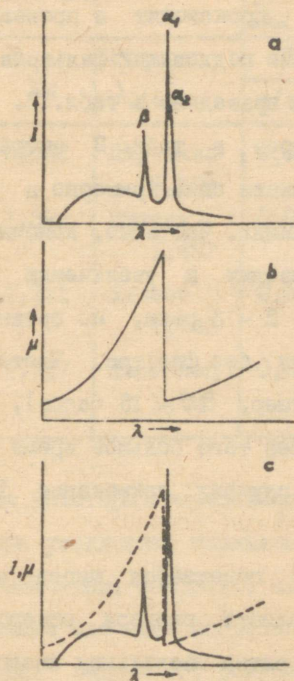


Рис. 5. Объяснение принципа действия фильтра. а - спектр излучения анода; б - спектр поглощения фильтра; с - положение этих спектров относительно друг друга.

Скачкообразное изменение коэффициента поглощения в зависимости от длины волны используется для устранения из спектра K_{β} линии. При отсутствии в падающем на препарат излучения K_{β} линии, на рентгенограмме уменьшается число дифрак-

ционных линий, что избавляет нас от утомительной работы по разделению линий α и β . Принцип работы такого фильтра выясняется из рис. 5. Для фильтра пригодно вещество, у которого скачок μ происходит в промежутке длин волн $\lambda_{K\beta}$ и $\lambda_{K\alpha}$. Перечисление подходящих фильтров в зависимости от применяемого анода приведено в табл. 2.

Толщина фильтров в табл. 2 выбрана так, чтобы интенсивность β линии была примерно в 600 раз меньше интенсивности α линий. Частично, конечно, поглощается и α излучение. Это приводит к увеличению времени экспозиции приблизительно в 2 - 3 раза, по сравнению с экспонированием рентгенограммы без фильтра. Часто время экспонирования велико (например, 10 - 15 часов), и применение фильтра увеличивает и без того большое время экспозиции. Следовательно в этих случаях применение фильтра нерационально.

Обычно фильтр помещается перед входным отверстием камеры. Из-за малости размера отверстия площадь фильтра невелика (порядка нескольких квадратных миллиметров). Фильтр можно просто изготовить при наличии металлического листика подходящей толщины, - при его отсутствии фильтр можно изготовить из порошка оксида соответствующего металла. Порошок следует смешать с клеем и нанести слоем подходящей толщины на бумагу. Толщина нанесенного слоя должна быть такой, чтобы количество металла в расчете на единицу площади удовлетворяло данным табл. 2.

Таблица 2.

Анод	Длина волны (Å)		Элемент λ_K (Å)	$\frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}} = \frac{1}{600}$		Коэффициент пропускания для K_{α} излучения
	$K_{\alpha 1}$ $K_{\alpha 2}$	K_{β}		Толщина		
				г/см ²	мм	
Молибден	0,714	0,632	Цирконий 0,688	0,069	0,108	0,31
	0,709					
Медь	1,544	1,392	Никель 1,487	0,019	0,021	0,40
	1,540					
Кобальт	1,793	1,621	Железо 1,743	0,014	0,018	0,44
	1,789					
Железо	1,940	1,737	Марганец 1,895	0,012	0,016	0,46
	1,936					

Замечено, что для некоторых определенных длин волн поглощение возрастает при увеличении порядкового номера Z . Легкие элементы (органические вещества, алюминий) поглощают слабо, тогда как тяжелые элементы поглощают сильно; хорошо известно, что для защиты от рентгеновских лучей используется свинец.

Однако увеличение поглощения по мере возрастания порядкового номера происходит не непрерывно, а скачками. Эти скачки вызываются теми же причинами, что и в случае определенного элемента.

Для области, заключенной между двумя скачками (ниже K -края, между краями K и L_I и т.д.), коэффициент поглощения также приблизительно пропорционален Z^3 . Этот закон все же менее строг, чем тот, который связывает μ и λ .

5. Рентгеновские трубки

По принципу получения электронов, необходимых для возникновения рентгеновского излучения, рентгеновские трубки подразделяются на два больших класса: ионные и электронные трубки.

Ионная трубка. Ионные трубки применяются сейчас в основном для демонстрационных целей. Разрез такой трубки приведен на рис. 6. Она состоит из алюминиевого катода 1, имеющего



Рис. 6. Разрез ионной трубки.

где создается давление $\sim 0,1 \frac{\text{Н}}{\text{М}^2}$.

Из находящихся в баллоне молекул газа часть всегда ионизирована. Причиной ионизации является радиоактивность и космическое излучение. При включении высокого напряжения между катодом и антикатодом возникает электрическое поле. Положительные ионы движутся к катоду, тогда как электроны направляются к антикатоду. Положительные ионы, сталкиваясь с катодом, выбивают из последнего электроны. Электроны вылетают из катода перпендикулярно поверхности, так как в этом случае работа выхода электронов из катода наименьшая. Электроны ускоряются полем и сталкиваются с антикатодом — образуется рентгеновское излучение, как было описано в пункте 1.

Электроны, движущиеся к антикатоде, выполняют, помимо этого, еще одну функцию. Первоначально в трубке мало как положительных ионов, так и электронов, но электроны, движущиеся к антикатоде, сталкиваются с нейтральными молекулами газа и ионируют их. Следовательно, растет число положительных ионов, направляющихся к катоду, а также увеличивается и число электронов, выбиваемых из катода, следовательно, растет анодный ток. Этому процессу сопутствует рекомбинация ионов с электронами, которые в результате столкновения с молекулами потеряли свою энергию. Это ведет к восстановлению нейтральных газовых молекул.

Для ограничения анодного тока последовательно с трубкой включено сопротивление в 20 - 30 к Ω . При увеличении анодного тока увеличивается падение напряжения на этом сопротивлении, вследствие чего напряжение на самой трубке уменьшается. С уменьшением напряжения уменьшается анодный ток, падение напряжения на сопротивлении уменьшается, а на трубке увеличивается, что приводит снова к увеличению анодного тока. Следовательно, рассматриваемое сопротивление стабилизирует анодный ток.

Регенератор служит для восстановления давления в трубке. В результате долговременной работы ионной трубки часть газовых молекул окклюдируется на стенках баллона, и давление в нем падает. Вследствие этого сопротивление трубки увеличивается до тех пор, пока разряд не прекращается и трубка становится непригодной к дальнейшему использованию. В качестве регенератора может быть использована тонкостенная труб-

ка из сплава платины и палладия (20% Pt и 80% Pd). Выход трубки закрыт, но другой конец трубки, находящийся в баллоне, открыт. Работа регенератора основывается на свойстве нагретого до красного каления палладия пропускать водород. Следовательно, если нагретый регенератор поместить в атмосферу водорода, атомы последнего будут диффундировать через стенку регенератора в рентгеновскую трубку, увеличивая давление до необходимого значения.

Наконец, вкратце остановимся на роли анода в ионной трубке. Как видно из рис. 6, анод и антикатод соединены, откуда следует, что во время работы к ним приложен одинаковый потенциал. Важность роли анода состоит в том, что он облегчает возникновение ионов в трубке. При включении высокого напряжения электронов в трубке мало. Для ионизации молекул газа необходимо, чтобы длина свободного пробега электрона была меньше межэлектродных расстояний. Поскольку расстояние между анодом и катодом больше расстояния между антикатодом и катодом, то электроны, движущиеся к аноду, ионизируют больше молекул, чем те, которые движутся к антикатоде. Таким образом, облегчается возникновение разряда и начало работы трубки. После начального момента разряд перемещается и происходит между анодом и катодом.

Совсем недавно при структурном анализе тоже применялись разборные ионные трубки, но сейчас они вытеснены электронными рентгеновскими трубками. Недостатком ионных трубок является то обстоятельство, что в них невозможно независимо друг от друга регулировать анодный ток через трубку и напряжение

на ней. При увеличении напряжения увеличивается и анодный ток. Второй недостаток заключается в том, что трубка в процессе работы нуждается в постоянном контроле, поскольку с течением времени давление в ней изменяется.

Электронная трубка. В структурном анализе широко применяются электронные трубки типа БВ с постоянным вакуумом. Давление газа в трубке от 10^{-4} до 10^{-5} $\frac{\text{Н}}{\text{М}^2}$. Разрез такой трубки приведен на рис. 7. Она представляет собой

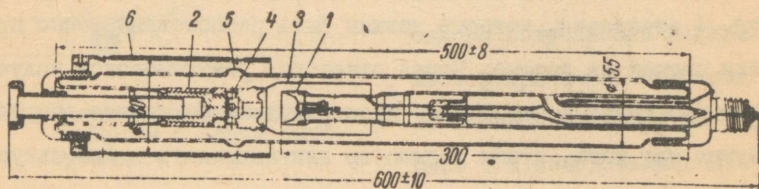


Рис. 7. Разрез электронной трубки типа БВ.

стеклянный баллон, в который запаяны подогревной катод (источник электронов) - 1 и анод 2. Анод окружен металлическим цилиндром 3, роль которого состоит в том, чтобы задерживать вторичные электроны, выбиваемые с анода, и частично неиспользованное рентгеновское излучение. В цилиндре расположены 4 отверстия, закрытые бериллиевыми дисками (толщина 0,20 - 0,25 мм) - 4. Рентгеновское излучение проникает через эти диски, в то время как свечение, вызванное накалом катода, поглощается и не попадает в рентгеновскую камеру, где оно вызвало бы нежелательное почернение пленки. Для предотвращения поглощения рентгеновских лучей в стенку стеклянного баллона впаяны 4 специальных окошка из стекла гета-

на - 5. Гетан изготавливается из веществ, мало поглощающих рентгеновское излучение. (Состав: BCO_3 - 5,3%, CO_3 - 17% и B(OH)_3 - 77,3%). Гетан не влагостоек и разрушается на воздухе. Для защиты окошек от влаги на них наносится тонкий слой цапонлака (целлулоид, растворенный в ацетоне). Восстановление слоя нужно проводить не реже одного раза в месяц.

Конец стеклянного баллона со стороны анода окружен металлическим защитным цилиндром 6, внутренняя сторона которого покрыта слоем свинца, толщиной 1 мм. В цилиндре имеются 4 отверстия, которые должны быть расположены точно против окошек из гетана. Через отверстия рентгеновское излучение проникает в окружающее пространство. Описанная защита нужна для того, чтобы полностью ликвидировать неиспользуемое излучение. Анод вместе с защитным цилиндром заземляется и охлаждается проточной водой.

Все изготавливаемые на заводе трубки снабжены паспортами, в которых обозначена допустимая при эксплуатации мощность. Для иллюстрации отметим, что при работе с трубкой с Cu анодом при напряжении 25 - 30 кВ максимально допустимый анодный ток составляет 20 мА, - обычно же работают при токе, равном 10 - 15 мА.

6. Рентгеновские аппараты

В рентгеноструктурном анализе применяются главным образом два типа аппаратов: бескенотронный (УРС-55) - с максимальным напряжением 55 кВ, и с одним кенотроном (УРС-70) - с максимальным напряжением 70 кВ. Предпочтительнее аппарат

с кенотроном, так как в этом аппарате рентгеновская трубка не работает в таком жестком режиме, как в первом, где она выполняет еще и функцию кенотрона. Поэтому продолжительность

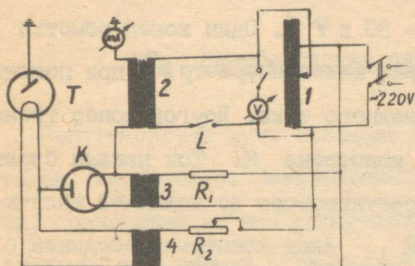


Рис. 8. Принципиальная схема аппарата с одним кено-троном.

из-за громоздкости они применяются редко. В дальнейшем мы разъясним лишь принцип действия аппарата с одним кенотроном. Схема такого аппарата приведена на рис. 8. (На рис. 9 приведена принципиальная электрическая схема аппарата с 4 кенотронами, разъяснение принципа действия предоставляем читателю.)

Первичная обмотка высоковольтного трансформатора питается от автотрансформатора 1, с его помощью можно изменять напряжение на

рентгеновской трубке. 2 - высоковольтный трансформатор.

Напряжение на первичной обмотке высоковольтного трансформато-

жизни этих трубок весьма различна. Основным недостатком этих двух типов аппаратов является то, что рентгеновское излучение возникает только в течение одного полупериода ускоряющего напряжения. Свободны от этого недостатка аппараты с 4 кенотронами, но

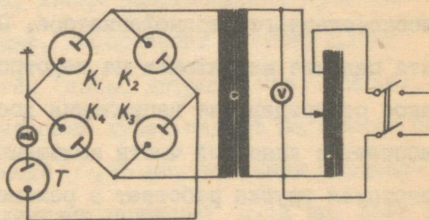


Рис. 9. Принципиальная схема аппарата с четырьмя кенотронами.

ра измеряется вольтметром V . Если известен коэффициент трансформации, можно рассчитать поданное на трубку напряжение. Величину высоковольтного напряжения можно также измерить специальным высоковольтным вольтметром (например, тип С-96, диапазон 7,5 - 15 - 30 кВ). Один конец обмотки трансформатора 2 заземлен через миллиамперметр mA при помощи которого измеряют величину анодного тока. Другой конец трансформатора соединен с катодом кенотрона К. Ток накала берется с трансформатора 3 и регулируется до желаемой величины с помощью сопротивления R_1 . Анод кенотрона соединен с катодом рентгеновской трубки Т, в то время как анод трубки заземлен. Необходимый ток накала трубки (от этого зависит величина анодного тока трубки) регулируется с помощью включенного в первичную обмотку трансформатора 4 реостата R_2 . Поскольку напряжение высоковольтной обмотки трансформатора распределено между кенотроном и трубкой (они включены последовательно), то сумма падений напряжений на кенотроне и трубке будет равна падению напряжения на вторичной обмотке высоковольтного трансформатора. При нормальной работе аппарата падение напряжения на кенотроне не должно превышать 1 кВ. Такое распределение напряжения достигается тем, что кенотрон работает в линейной части вольтамперной характеристики. Рентгеновская трубка работает в режиме насыщения, - это значит, что общий анодный ток лимитируется выходящим с катода рентгеновской трубки пучком электронов. В случае, когда ток накала кенотрона невелик (нормально 7 - 8 А), может случиться так, что кенотрон начнет работать в режиме насыщения. В ре-

зультате этого напряжение перераспределяется между кенотроном и трубкой так, что кенотрон становится рентгеновской трубкой, но анод кенотрона не охлаждается и поэтому может расплавиться, вследствие чего вся аппаратура выйдет из строя.

7. Рентгеновская пленка и ее обработка

Рентгеновские лучи обладают таким же фотохимическим действием, как и свет. Эмульсионный слой обычной фотопленки тонкий, поглощение в нем рентгеновских лучей невелико, следовательно, эти пленки в отношении рентгеновского излучения мало чувствительны. У рентгеновских пленок основание из целлюлозы с обеих сторон покрыто эмульсионным слоем. Это позволяет удвоить толщину эмульсионного слоя и тем самым повысить чувствительность пленки. Эмульсия рентгеновских пленок крупнозернистая, вследствие чего значительное увеличение снимков невозможно, поскольку "зерна" становятся видимыми.

У пленок с двухсторонней эмульсией имеется один существенный недостаток. В случае, когда рентгеновские лучи падают перпендикулярно к пленке, изображения в обоих слоях располагаются одно над другим (напр. дифракционные линии). Если же узкий пучок рентгеновских лучей падает на пленку под углом 60° , при толщине пленки 0,20 мм, то линия раздваивается и расстояние между линиями примерно 0,12 мм. Если же пучок рентгеновских лучей не столь узок, чтобы произошло расщепление линии, то поledenя просто расширяется, что при измерении создает трудности в определении средней точки линии. Об отмеченных недостатках надо помнить лишь при очень

точных измерений.

Рентгеновская пленка выпускается в пакетах различного формата. При использовании пленки для структурного анализа из листа необходимо вырезать полосу по соответствующему шаблону. При вырезывании полосы, установке ее в камеру и пр., нужно быть осторожным, чтобы на пленке не остались следы пальцев и не произошло механических повреждений.

Обработка экспонированной пленки производится по тем же правилам, что и обычной фотопленки. Состав реактивов, время обработки, температура проявителя напечатаны на каждом пакете. После фиксации пленку необходимо, по крайней мере, в течение получаса держать в проточной воде.

Обработку пленки можно производить при темнокрасном свете (соответствующее замечание должно быть на пакете), но для предотвращения возможных ошибок советуется все же все операции производить в темноте.

Наконец, необходимо помнить, что рентгеновская пленка огнеопасна!

8. Определение интенсивности рентгеновских лучей

Фотографический метод. Для определения интенсивности рентгеновских лучей фотографическим методом необходимо знать зависимость между количеством энергии падающих на пленку лучей и ее почернением. Количество падающей на пленку энергии пропорционально интенсивности излучения J и времени действия t (время экспозиции). Произведение этих величин

называется действием рентгеновских лучей и обозначается символом H . Следовательно: $H = Jt$. Почернение пленки S дано следующим выражением:

$$S = \log \frac{i_0}{i},$$

где i_0 - интенсивность света, прошедшего неэкспонированную часть пленки, а i - интенсивность света, прошедшего экспонированную часть. Почернение связано с интенсивностью излучения следующей зависимостью:

$$S = f(Jt^p),$$

где t - время экспозиции, p - постоянная (в случае рентгеновских лучей ≈ 1).

Исследования показали, что в области почернения $0,6 \leq S \leq 1,3$ приведенную зависимость можно представить в следующем виде:

$$S = c \lg(Jt),$$

где c - коэффициент пропорциональности.

В области $0 < S < 0,6$, S и H пропорциональны между собой. Время экспозиции для всех линий, находящихся на одной рентгенограмме, одно и то же, следовательно

$$S = \beta J \tag{1}$$

где β - коэффициент пропорциональности, зависящий от времени.

Применяя это соотношение, можно легко определить относительную интенсивность находящихся на пленке линий. Действи-

тельно, пусть нам, например, необходимо определить соотношение интенсивностей двух линий. Измерим с помощью микрофотометра соответствующие им почернения S_1 и S_2 . На основе соотношения (1):

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{S_1}{S_2} \quad \text{или} \quad J_1 = J_2 \frac{S_1}{S_2}$$

Этим мы установим, во сколько раз интенсивность одного пучка лучей J_1 превосходит другую J_2 .

Разрешение многих проблем в структурном анализе зависит от знания относительной интенсивности линий, поэтому значение выражения (1) исключительно велико.

Ионизационная камера. Рентгеновские лучи, проникая через газ, ионизируют атомы или молекулы. Это ионизирующее действие рентгеновских лучей используется для определения их интенсивности. Основной частью прибора, позволяющего определить интенсивность рентгеновских лучей, является ионизационная камера. Это — наполненная газом закрытая коробка, снабженная двумя электродами, присоединенными к источнику постоянного напряжения. Одним из электродов является тонкий стержень на оси камеры, другим — стенки камеры. Пучок рентгеновских лучей проникает в камеру через окошко, прикрытое тонким алюминиевым листом.

При воздействии рентгеновского излучения на находящийся в камере газ возникают положительные ионы и электроны, которые в электрическом поле притягиваются соответствующими электродами. Если напряженность поля велика, то ионы достигают электродов прежде, чем происходит их рекомбинация. Следова-

тельно, в камере протекает ток насыщения, сила которого пропорциональна поглощенной в газе за одну секунду энергии излучения, т.е. интенсивности рентгеновского излучения, умноженной на площадь окошка камеры.

Чувствительность ионизационной камеры тем выше, чем больше поглощенная часть энергии излучения. Следовательно, в качестве газа, наполняющего камеру, выгоднее применять тяжелые газы (аргон, криптон). Например, ионизационная камера, длина которой 20 см, заполненная аргоном до давления в $10^5 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2}$, почти полностью поглощает излучение $\text{Cu} - \text{K}_\alpha$. При структурных исследованиях измеряемые в камере токи достигают величины $10^{-10} - 10^{-14} \text{ А}$.

Помимо этих методов, для регистрации рентгеновского излучения применяются еще счетчики, фотоспротивления и сцинтилляционные счетчики. На более подробном описании этих методов мы останавливаться не будем.

9. Кристаллическая решетка

Уже давно исследователи обращали внимание на то обстоятельство, что часто кристаллы имеют правильную геометрическую форму. Как показали рентгенографические исследования, причина этого заключается в том, что составляющие кристаллы частицы (атомы, ионы, молекулы) расположены периодически.

Таким двумерным построением является расположение точек, показанное на рис. 10. С точки зрения геометрии, такое расположение точек можно получить следующим образом.

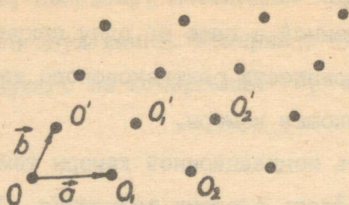


Рис. 10. Плоскостное расположение

Возьмем произвольный вектор $\vec{a}$ с началом в точке O и допустим, что его конец располагается в точке O_1 . Переместим вектор $\vec{a}$ по прямой так, что его начало совпадет с точкой O_1 , а конец вектора совпадет тогда с точкой O_2 . Эту операцию можно повторить любое число раз. В результате такого перемещения у нас образуется ряд точек O, O_1, O_2, O_3 и т.д., причем расстояние между соседними точками равно длине вектора $\vec{a}$. Это расстояние называется периодом, а $\vec{a}$ — вектором единичной трансляции. Если все полученные точки перемещать в произвольном направлении на расстояние вектора $\vec{b}$, получим новый ряд точек O', O'_1, O'_2 и т.д. Повторяя эту операцию несколько раз (ее можно повторить любое число раз), получаем расположение точек, показанное на рис. 10. Допустим теперь, что у нас есть еще третий вектор $\vec{c}$, который не лежит в одной плоскости с векторами $\vec{a}$ и $\vec{b}$. Перемещая все находящиеся на одной плоскости точки O, O'_1, O'_2 и т.д. на расстояние вектора $\vec{c}$, получаем новую плоскость, заполненную точками. Повторяя перемещение несколько раз, получим объемную фигуру, представленную на рис. 11. Говорят, что такая совокупность точек образует

кристаллическую решетку, построенную на векторах $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$. Точки O , O_1 , O'_1 и т.д. называются узлами кристаллической решетки. Подобно вектору $\vec{a}$, векторы $\vec{b}$ и $\vec{c}$ называются также единичными трансляциями.

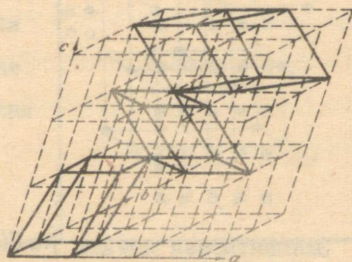


Рис. 11. Кристаллическая решетка. Выделение различных элементарных ячеек.

Понятно, что можно получить бесконечное количество разных кристаллических решеток. В случае, если узлы решетки можно отождествлять с атомами реального кристалла, то получается материальное тело, которое называется кристаллической структурой.

Векторы $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ определяют параллелепипед, который называется элементарной ячейкой. Все ячейки идентичны между собой; достаточно знать, какие атомы и в каких положениях находятся в одной ячейке (базис кристалла), чтобы представить себе весь идеальный кристалл целиком.

Так, у кубического кристалла каменной соли три вектора $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ равны и образуют триэдр с тремя прямыми углами. Абсолютная длина каждой оси 5,639 Å. Ячейка содержит 4 иона

Cl^- и 4 иона Na^+ , регулярно чередующихся, как это показано на рис. 12.

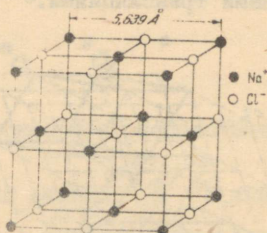


Рис. 12. Элементарная ячейка NaCl .

Выбор элементарных ячеек не однозначен. На рис. 11 приведены выделенные жирными линиями три отличные друг от друга элементарные ячейки. Обычно из всех возможных элементарных ячеек выбирают простейшую. Если возможно, выбирают, например, прямоугольную ячейку, поскольку она значительно проще, чем наклонная.

Для описания строения кристалла можно направление векторов $\vec{a}$, $\vec{b}$ и $\vec{c}$ принять за координатные оси. Угол между осями координат обозначим так:

$$\angle(\vec{a}, \vec{b}) = \gamma, \quad \angle(\vec{a}, \vec{c}) = \beta, \quad \angle(\vec{b}, \vec{c}) = \alpha.$$

В общем случае ни один из этих углов не является прямым. Оказывается, что для описания всех кристаллов достаточно семи координатных систем. Данные о координатных системах приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Система	Отношение a, b и c	Отношение α, β и γ
1. Кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$
2. Ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$
3. Гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \frac{\pi}{2}, \gamma = 120^\circ$
4. Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$
5. Ромбоэдрическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq \frac{\pi}{2}$
6. Моноклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = \frac{\pi}{2} \neq \beta$
7. Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

Проводя через три произвольные, но не находящиеся на одной прямой, узла кристаллической решетки плоскость, можно рассматривать ее как двумерную решетку. Для выбранной плоскости можно подобрать бесконечное число параллельных ей и отстоящих на равном расстоянии друг от друга плоскостей, на которых также располагаются узлы. Все эти плоскости образуют определенное семейство плоскостей с одинаковыми межплоскостными расстояниями. Поскольку первоначальный выбор узлов был произволен, то для каждой решетки можно получить бесконечно большое число таких семейств. В случае, когда каждому узлу соответствует атом, говорят об атомных плоскостях и соответственно о расстоянии между атомными плоскостями.

Рассмотрим элементарную ячейку, ребра которой соответственно служат и координатными осями. Пусть ячейку разрезает какое-то семейство плоскостей. Пусть одна из плоскостей проходит через начало координат 0, а какая-нибудь дру-

гая через конец вектора $\vec{a}$ (рис. 13). Между этими плоскостями помещается определенное число атомных плоскостей, отстоящих друг от друга на равных расстояниях. Эти плоскости разрезают вектор $\vec{a}$ на равные отрезки. Длина каждого отрезка $\frac{a}{h}$, где h — число атомных плоскостей, пересекающих вектор $\vec{a}$. Аналогично этому найдем, что две соседние плоскости отсекают на оси $\vec{b}$ и $\vec{c}$ отрезки длиной $\frac{b}{k}$ и $\frac{c}{l}$ соответственно. h , k и l — целые числа. Они называются индексами плоскости или индексами Миллера.

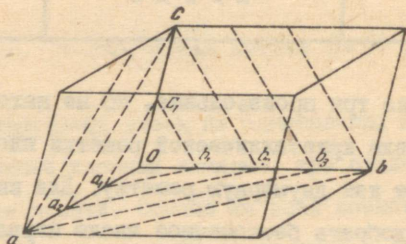


Рис. 13. Разрез ячейки атомными плоскостями

Для того, чтобы построить плоскость $(h \ k \ l)$ при известных индексах, нужно на координатные оси нанести, считая от начала координат, отрезки длиной $\frac{a}{h}$, $\frac{b}{k}$, $\frac{c}{l}$ и через полученные таким образом точки провести плоскость. Она и будет ближайшей к началу координат в системе плоскостей, общий индекс которой $(h \ k \ l)$. Для определения межплоскостного расстояния возьмем из начала координат нормаль к системе плоскостей $(h \ k \ l)$. Расстояние между началом координат и первой из плоскостей по нормали и есть искомое расстояние.

Из большого количества семейств плоскостей мы найдем и такие семейства, которые будут параллельны той или другой координатной оси. Тогда говорят, что плоскости пересекают координатную ось в бесконечности. Соответствующий индекс обозначается нулем. Например, плоскость (также семейство плоскостей) (100) параллельна как b , так и c осям.

Плоскость может разрезать оси и по их отрицательным значениям. Соответствующий индекс считают тогда отрицательным и обозначают символом $\bar{h}$. На рис. 14 показано построение плоскости $(\bar{2} \bar{3} 1)$.

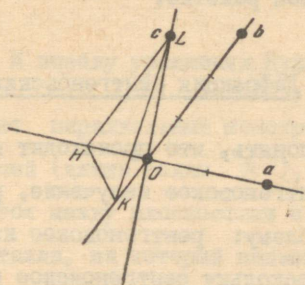


Рис. 14. Построение плоскости с индексами $(\bar{2} \bar{3} 1)$.

Поскольку число узлов решетки в определенном объеме постоянно, то чем далее раздвинуты плоскости решетки относительно друг друга, тем более плотна сетка из точек на каждой из них. Большим межплоскостным расстояниям соответствуют малые индексы. Отсюда следует, что плоскости с малыми индексами чаще "заполнены", чем плоскости с большими индексами. В кристаллографии особенно важны именно плоскости с малыми индексами, поскольку природные грани кристалла всегда им

параллельны. На рис. 15 представлены некоторые плоскости с малыми индексами кубической решетки.

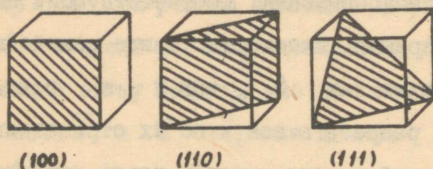


Рис. 15. Плоскости (100), (110) и (111) в кубической решетке.

10. Дифракция рентгеновских лучей

Для того, чтобы понять, что происходит в кристалле, когда на него падает рентгеновское излучение, рассмотрим сначала более простую проблему: рентгеновское излучение падает на отдельный атом. Поскольку рентгеновское излучение представляет собой электромагнитные волны, то под действием переменного электрического поля электроны в атоме начнут колебаться. Частота колебаний электронов равна частоте колебания электрического вектора падающего излучения. Колеблущаяся заряженная частица сама излучает электромагнитные волны, частота которых равна частоте колебания частицы. Следовательно, электроны в атоме поглощают и одновременно излучают рентгеновские лучи, вследствие чего говорят, что атомы рассеивают рентгеновское излучение (рассеянное излучение когерентно). Амплитуда (и интенсивность) волны рассеянного излучения очень

мала по сравнению с амплитудой первичного пучка.

Пусть у нас имеется кристалл, состоящий из атомов одного сорта. Рассмотрим одну систему атомных плоскостей (hkl). Пусть межплоскостное расстояние будет d (рис. 16). На

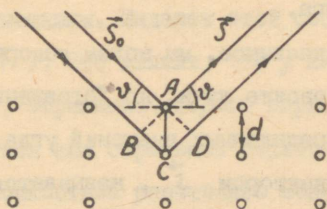


Рис. 16. К выводу уравнения Вульфа-Брэгга.

эту систему падает параллельный монохроматический пучок рентгеновских лучей (длина волны λ), который обозначен вектором $\vec{S}_0$. Угол между плоскостями и пучком обозначаем ψ . Каждый атом кристалла, на который падает рентгеновское излучение, становится источником вторичного рентгеновского излучения. Это излучение является когерентным и может интерферировать. Геометрический анализ показывает, что, независимо от расположения атомов на плоскости, рассеянное излучение будет в фазе, если пучок интерферированных лучей $\vec{S}$ подчиняется закону отражения, т.е. угол между вектором $\vec{S}$ и атомной плоскостью должен быть ψ . Весь этот процесс можно рассматривать, как отражение рентгеновских лучей атомной плоскостью. Однако в кристалле много таких параллельных друг другу плоскостей. Следовательно, в направлении $\vec{S}$ излучение может распространяться только тогда, когда излучение, рассеян-

ное всеми плоскостями, находится в фазе. Из рис. 16 видно, что в этом случае должно выполняться следующее условие:

$$2d \sin \nu = n\lambda$$

где n — целое число. Полученное выражение носит название закона Вульфа-Брэгга.

Учитывая вышесказанное, мы можем говорить, что кристалл "отражает" рентгеновские лучи, но "отражение" происходит только в случае определенных значений угла скольжения ν^1 . Луч, определенный вектором $\vec{s}$, называется дифрагированным лучом, поскольку весь приведенный процесс можно рассматривать и как дифракцию.

Закон Вульфа-Брэгга служит основным законом рентгено-структурного анализа. Из этого закона можно вывести некоторые следствия.

1. Пусть мы имеем дело с отражением первого порядка ($n = 1$). Максимальное значение $\sin \nu$ — 1, следовательно:

$$2d_{\min} = \lambda \quad \text{или} \quad d_{\min} = \frac{\lambda}{2},$$

где $d_{\min}$ означает минимальное межплоскостное расстояние, когда еще возможно отражение при длине волны λ . Если отношение $\frac{\lambda}{2d}$ очень мало, то соответствующие значения ν тоже малы, и регистрирование соответствующих отражений часто представляет непреодолимые трудности. Применяя излучение с длиной волны λ , можно регистрировать только конечное число отражений с атомных плоскостей.

¹ Точнее говоря: отражение может произойти при значении ν от $\nu - \Delta \nu$ до $\nu + \Delta \nu$, где $\Delta \nu$ мало, — порядка десятка угловых минут.

2. С одной и той же системы атомных плоскостей ($h k l$) можно получить несколько отражений различного порядка ($n = 1, 2, 3, \dots$). Часто целесообразно отражение n -го порядка рассматривать как отражение первого порядка с плоскостей, параллельных семейству ($h k l$), но с межплоскостным расстоянием в n раз меньшим. Индексы этой системы плоскостей будут (nh, nk, nl). Это значит, что у них имеется общий делитель. К примеру, отражение второго порядка с плоскостей (100) рассматривается как отражение первого порядка с плоскостей (200). Межплоскостное расстояние новой системы в два раза меньше предыдущего, следовательно $d' = \frac{d}{2}$. Ясно, что в действительности на новых плоскостях атомы не располагаются, их можно найти только на каждой n -ой плоскости. Вследствие такого приема простое уравнение Вульфа-Брэгга еще более упрощается:

$$\lambda = 2d' \sin \vartheta,$$

где $d' = \frac{d}{n}$

3. Найдём связь между межплоскостным расстоянием d и параметрами элементарной ячейки. Пусть имеется ортогональная элементарная ячейка ($\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$, но $a \neq b \neq c$). На рис. 17 а показано пересечением первой плоскости (ABC) системы ($h k l$) с осями элементарной ячейки. Возьмем плоскость, проходящую вдоль ребра c и перпендикулярную плоскостям ($h k l$). Она пересекает плоскость (ABC) по линии CS и плоскость ABO по линии OS . Плоскость ABO показана отдельно на рис. 17 б. Отрезок OS перпендикулярен

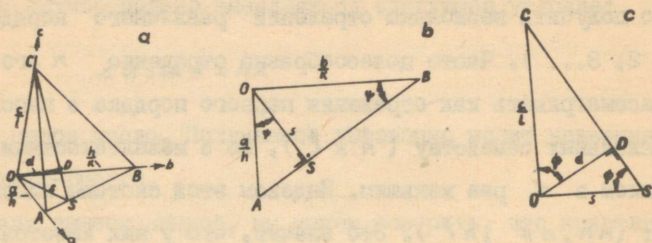


Рис. 17. К выводу уравнения (2).

AB, и треугольники AOB и ASO подобны; следовательно:

$$\frac{OA}{OS} = \frac{AB}{OB}.$$

Заменяя длины этих отрезков обозначениями, приведенными на чертеже, получим:

$$\frac{\frac{a}{h}}{s} = \frac{\sqrt{\frac{b^2}{\kappa^2} + \frac{a^2}{h^2}}}{\frac{b}{\kappa}}.$$

После упрощения:

$$\frac{1}{s} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{\kappa^2}{b^2}}.$$

На рис. 17 с представлена плоскость COS. Отрезок OD перпендикулярен SC, и треугольники SOC и SDO подобны. Очевидно, что

$$\frac{OS}{OD} = \frac{SC}{OC}.$$

Подставляя значения этих отрезков, получаем:

$$\frac{s}{d} = \frac{\sqrt{\frac{c^2}{l^2} + s^2}}{\frac{c}{l}}.$$

После упрощения:

$$\frac{1}{d} = \sqrt{\frac{1}{S^2} + \frac{l^2}{c^2}}.$$

Подставим значение $\frac{1}{S^2}$ и окончательно получим:

$$\frac{1}{d} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}.$$

Если мы имеем кристалл кубической сингонии, тогда $a = b = c$ и:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2).$$

Заменяя $\frac{1}{d}$ выражением из уравнения Вульфа-Брегга, получим:

$$a = \frac{\lambda}{2} \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{\sin \vartheta}. \quad (2)$$

Формула (2) позволяет определить постоянную решетки a , если экспериментально определен ϑ . Приведенные в формуле (2) $(h \ k \ l)$ могут содержать общий делитель.

4. Из вышесказанного вытекает, что величина d зависит от параметров элементарной ячейки, но не зависит от расположения атомов в ней. С другой стороны, величина d определяет и величину ϑ , то есть положение дифракционной линии. Итак, положение дифракционной линии на рентгенограмме зависит лишь от геометрического строения кристалла. В силу этого различные кристаллы, имеющие элементарные ячейки одного типа и размеров, дают на рентгенограмме одинаковое положение линий, например, SnI_4 и $\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Первый из них имеет простой химический состав, второй же достаточно сложен. В обоих случаях элементарная ячейка кубическая, с длиной

ртора $12,2 \text{ \AA}$.⁰ Относительная же интенсивность линий зависит лишь от того, каким образом расположены атомы в ячейке. Строение кристалла в целом определяется строением элементарной ячейки, а именно, ее параметрами и расположением в ней атомов. Следовательно, положения дифракционных линий на рентгенограмме и их относительная интенсивность являются характеристиками кристалла. Независимо от того, удалось ли нам определить структуру неизвестного вещества или нет, мы всегда можем его выделить из других веществ по раз снятой рентгенограмме.

11. Об определении длины волны рентгеновских

лучей

Уравнение Вульфа-Брэгга дает возможность по измеренным углам дифракции определить либо отношение двух длин волн, если используются одни и те же плоскости решетки одного и того же кристалла, либо при остающейся постоянной длине волны - отношение двух межплоскостных расстояний. Для абсолютного измерения длины волны или межплоскостного расстояния необходимо знать точно одну из этих величин.

Историческое развитие метода протекало следующим образом. Опыт Лауэ показал, что для получения дифракционной картины на кристалле можно применять рентгеновские лучи. Брэгги, отец и сын, пробовали после опыта Лауэ определить структуру NaCl , но у них отсутствовали данные как о применяемой длине волны (Rh -анод), так и о структуре NaCl . Для преодоления этой

трудности рассуждали следующим образом. Из химических исследований было известно, что NaCl состоит из Na^+ и Cl^- ионов. Естественно предположить, что они располагаются попеременно, ибо только в этом случае отсутствует сила электростатического отталкивания между соседними ионами. С другой стороны, было известно, что макроскопические кристаллы NaCl являются кубическими. На основании этих данных можно думать, что элементарная ячейка кристалла NaCl такова, какой она представлена на рис. 12. Как мы уже раньше отмечали (п. 9), эта ячейка содержит четыре атома натрия и четыре атома хлора. Если длину ребра элементарной ячейки обозначим a , то ее объем - a^3 . Приходящаяся на ячейку масса будет:

$$\frac{4(M_{\text{Na}} + M_{\text{Cl}})}{N},$$

где N - число Авогадро. M_{Na} и M_{Cl} - соответственно атомные веса натрия и хлора.

Плотность ρ NaCl определяется как:

$$\rho = \frac{4(M_{\text{Na}} + M_{\text{Cl}})}{N a^3}$$

Из рис. 12 видно, что межплоскостное расстояние d для плоскостей, параллельных граням куба, равно половине ребра ячейки. Следовательно,

$$d = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{4(M_{\text{Na}} + M_{\text{Cl}})}{\rho N}}. \quad (3)$$

Учитывая, что макроскопическая плотность ρ $18^\circ\text{C} = 2,1632$ г/см³, а $N = 6,064 \cdot 10^{23}$, находим, что

$$d = 2,814 \overset{\circ}{\text{Å}} .$$

На основании определенного таким образом d была вычислена из уравнения Вульфа-Брэгга длина волны применяемого излучения $K_{\alpha} - Rh$. В формулу (3) входят экспериментально определяемые величины g и N . Эти величины известны не с такой точностью, с какой могут быть выполнены относительные измерения для волн или постоянных решетки по формуле Вульфа-Брэгга. Поэтому с самого начала было решено относить все результаты к фиксированному параметру ячейки каменной соли, т.е. $d_{18^{\circ}\text{C}} = 2,81400 \overset{\circ}{\text{Å}}$. Все прежние (до 1946 г.) кристаллографические и спектрографические измерения произведены с помощью этого вторичного эталона.

В настоящее время абсолютные измерения длин волн делаются при помощи отражательных дифракционных решеток, т.е. независимо от параметров любого кристалла. При помощи определенных длин волн было вычислено межплоскостное расстояние $\overset{\circ}{\text{NaCl}}$, которое оказалось равным $2,8195 \overset{\circ}{\text{Å}}$. Следовательно, по формуле (3) можно теперь определить число Авогадро, так как плотность каменной соли известна. На основании этого получили $N = 6,0235 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$. Этот результат считается одним из наиболее точных определений числа Авогадро. Для распознавания кристаллографических величин (например, постоянных решеток), определенных на основе старых и новых длин волн, введены для их обозначения различные единицы. В качестве старой единицы применяется кХ (килоикс), в качестве новой - ангстрем ($1 \overset{\circ}{\text{Å}} = 10^{-10} \text{ м}$). Чтобы ранее определенные

значения длин волн кристаллических параметров выразить
истинных ангстремах, нужно их умножить на поправочный
коэффициент 1,00202, т.е. $1 \text{ кХ} = 1,00202 \text{ А}$.

П П РА К Т И Ч Е С К И Е Р А Б О Т Ы

1. ПОЛУЧЕНИЕ РЕНТГЕНОГРАММЫ МЕТОДОМ ПОРОШКА И ЕЕ ИНДИЦИРОВАНИЕ

З а д а н и е

Знакомство с основами рентгеноструктурного анализа, методикой получения рентгенограммы и соответствующей аппаратурой.

Получение рентгенограммы вещества, принадлежащего к кубической сингонии, и ее индигирование.

1. 1. Метод порошка

Простым и эффективным методом рентгеноструктурного анализа веществ является метод порошка. В случае этого метода, в качестве объекта применяется поликристаллический препарат, который состоит из большого числа малых, хаотически ориентированных кристаллов. Поскольку равновероятны все ориентации кристалликов, то у части их семейство атомных плоскостей с индексами $(h \text{ к } l)$ будет расположено по отношению к падающему пучку $\vec{S}_0$ так, что последний отразится от плоскостей этого семейства. Все отражающие плоскости $(h \text{ к } l)$ кристалликов составят конус, угол при вершине которого будет равен 2ϑ и ось которого совпадает с направлением пучка $\vec{S}_0$. Геометрическим местом отраженных лучей будет коаксиальный ко-

нус по отношению к прежнему с углом при вершине 4α (рис. 18).

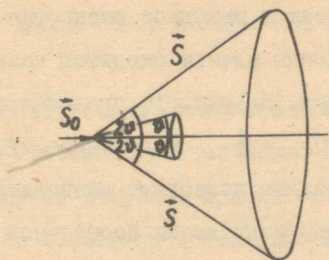


Рис. 18. Дифракционная картина в случае порошкообразного препарата.

Каждому семейству плоскостей будет соответствовать свой конус. Совокупность конусов представляет дифракционную картину, полученную методом порошка.

Для получения дифракционной картины применяется цилиндрическая камера. Пленка помещается вплотную к внутренней стенке камеры, а положение препарата P на время экспозиции совпадает с осью цилиндра (рис. 19). В большинстве случаев

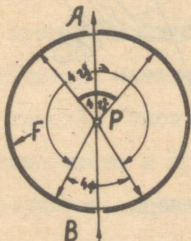


Рис. 19. Расположение пленки в камере.

пленка F помещается в камеру асимметрично, т.е. так, чтобы на пленке были обозначены для рентгеновских лучей как входное отверстие (В), так и выходное отверстие (А).¹ Практически это означает, что концы пленки сходятся примерно на середине боковой стенки камеры. На рис. 19 представлены положения дифракционных углов ψ_1 , ψ_2 , и дополняющий ψ_2 - угол φ . Экспериментальные данные позволяют вычислить ψ , знание которого необходимо при вычислении постоянной решетки.

Целью дальнейших строк и являются практические указания по определению величин ψ и a .

1. 2. Получение рентгенограммы и вычисления.

Камера

Для получения рентгенограммы методом порошка обычно применяется цилиндрическая камера. Общий вид камеры¹ приведен на рис. 20. Основными частями камеры являются: цилиндрический корпус - 1, крышка - 2, входная диафрагма - 3, выходная диафрагма - 4, дно -

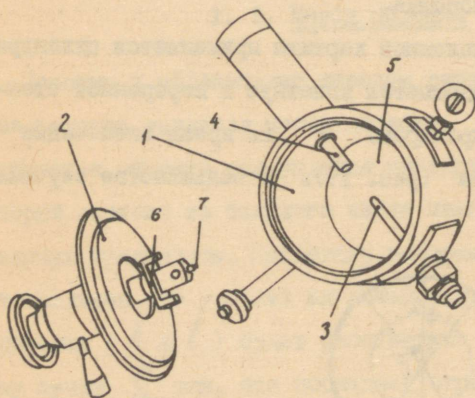


Рис. 20. Вид раскрытой камеры.

¹ Имеются камеры различной конструкции. Описываемая камера применяется в практикуме.

5, головка для центрирования - 6, держатель препарата - 7. Корпус камеры обычно изготавливается из латуни. Внутренняя поверхность корпуса должна быть полированной и строго цилиндрической.

Крышка должна быть легко снимаемой и закрепленной на корпусе, поскольку в противном случае можно сбить отцентрированный препарат. С другой стороны, крышка ни в коем случае не должна болтаться по отношению к оси камеры. На середине крышки закрепляется ось головки. Ось должна находиться точно на середине крышки. Отклонение от средней точки не должно быть больше 0,01 мм. Важно, чтобы ось головки точно входила в подшипник, находящийся на крышке. Поверхности подшипника и оси должны быть тщательно отполированы. Если полировка недостаточна или имеются другие упущения (к примеру, неоднородное распределение смазочного масла), то точная центровка препарата невозможна. При повороте препарата периодически наблюдаются значительные отклонения препарата от установленного положения. Разрез головки центрирования приведен на рис. 21. Пре-

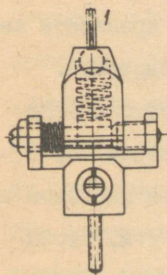


Рис. 21, Разрез головки центрирования.

парат закрепляется, например, пинцетом на держателе 1. Кистировка, то есть установка препарата параллельно оси камеры, производится изменением положения шарнира держателя. Головка центрирования позволяет в дополнение к предыдущему движению еще передвигать препарат в двух перпендикулярных друг другу направлениях, то есть центрировать препарат. Для контроля качества центрирования применяется микроскоп. Пре-

парат считается отцентрированным, если при повороте головки препарат остается "на месте", т.е. вращается только вокруг своей оси. В применяемых камерах это трудно достижимо, поэтому считаем центрирование удовлетворительным, если отклонение препарата от своего среднего положения не превышает половины радиуса препарата.

Во время экспозиции препарат при помощи электромотора приводится в медленное вращение.

Длина входной диафрагмы 5 - 6 см и диаметр 1 мм. Размеры диафрагмы достаточны, чтобы входящий пучок рентгеновских лучей становился параллельным.

Назначение выходной диафрагмы - улавливание первичного пучка и удаление его, чтобы на пленку не попало флуоресцентное излучение, увеличивающее фон вблизи входного отверстия. Флуоресцентное излучение возникает в том месте экрана, куда падает первичный пучок. Большая часть этого излучения поглощается стенками выходной диафрагмы.

Изготовление препарата

Существует несколько способов изготовления препарата из поликристаллического вещества. Рассмотрим их подробнее.

Допустим, что у нас имеется порошок исследуемого вещества. Возьмем стерженок длиной 1 см и диаметром 0,03 - 0,08 мм. из кварца или стекла. Укрепим стерженок пицеином на держателе препарата - при этом надо следить за тем, чтобы стерженок был расположен по возможности в середине держателя и параллельно оси. Затем необходимо произвести юстировку стер-

жня, для чего его поворачивают с помощью шарнира.

Препарат считается отъюстированным, если при вповороте головки препарат движется по цилиндрической поверхности, ось которой параллельна оси камеры. Если препарат не юстирован, то при повороте головки он двигается по поверхности конуса. Юстированный стерженек нужно покрыть слоем клея, который будет удерживать порошок исследуемого вещества. Для этого можно использовать клей БФ-2, ацетоновый клей и пр. Берем полоску тонкой бумаги и один конец ее загибаем в виде канавки. В канавку помещаем хорошо измельченный порошок. Если стерженек, покрытый клеем, поворачивать в порошке, то он равномерно покроется слоем порошка. Однородность покрытия проверяем под микроскопом, одновременно же производим окончательное центрирование препарата.

Для центрирования препарата закрепляем крышку камеры в специальное гнездо на микроскопе. С помощью бокового винта держателя продвинем центральную часть препарата в поле зрения микроскопа, а с помощью другого винта устанавливаем препарат так, чтобы его отклонения при повороте головки были равными по обе стороны горизонтальной линии окулярнымикрометра. Достигнув такого положения, передвигаем при помощи винтов на головке центрирования препарат так, чтобы он совместился с горизонтальной линией окулярнымикрометра. Если при повороте препарат все же описывает цилиндр, сделанную операцию придется повторить. Процесс центрирования закончен, если при повороте препарат остается "на месте".

Из целлулоида можно изготовить тонкостенные трубки (диаметр 0,3 - 0,5 мм). Такие трубки особенно пригодны для при-

готовления препаратов из гигроскопического вещества, поскольку они защищают его от влаги. Возьмем трубочку длиной приблизительно 1 см; один конец ее закроем ацетоновым клеем. После заполнения ее порошком закроем и второй конец. Наполненную трубочку закрепим на головке держателя с помощью пластилина или воска. Юстировка и центрирование производятся аналогично описанному.

Подходящий препарат легче всего получить из тонкой (диаметр 0,1 - 0,3 мм) металлической проволоки. Проволока состоит из большого числа маленьких кристалликов, которые расположены либо беспорядочно, либо определенным образом ориентированы относительно друг друга. Для получения препарата нужно кусочек прямой проволоки длиной 1 см укрепить на держателе, отъюстировать и отцентрировать.

Подготовка камеры к съемке

Мы используем камеры, отличающиеся по диаметру (64 мм и 57,3 мм). По шаблону следует вырезать полоску пленки, которую помещаем асимметрично в камеру. Если известно, что препарат светится под действием рентгеновских лучей, то пленка в камере покрывается черной бумагой. Закрепляется пленка в камере с помощью двух пружинящих колец, которые надежно прижимают ее к стенкам камеры. Для установки входной и выходной диафрагм в пленке соответствующими сверлами просверливаются отверстия. Для того, чтобы пленка не сдвинулась из-под пружин, ее надо придерживать в месте сверления (например, прижимая палец к пленке).

Осторожно! При сильном нажиме на сверло оно прорвет пленку и может порезать палец!

После сверления дырок помещаем крышку камеры на место и зажимаем ее винтами. При установке крышки нужно следить, чтобы случайно не сломать препарат о стенку камеры. Теперь устанавливаем на место входную и выходную диафрагмы вместе с флуоресцирующим экраном. Входную диафрагму не рекомендуется ставить очень глубоко, поскольку тогда могут "пропасть" некоторые из дифракционных линий, т.е. — дифрагированное излучение, падая на входную диафрагму, будет поглощаться, не достигая пленки. После этих приготовлений камера готова к снятию рентгенограммы.

Заряженную камеру помещаем против окошка рентгеновской трубки с помощью держателя.

Последняя установка камеры в положение, когда лучи проходят через нее (и падают на препарат), возможна только при работающей трубке. При установке камеры нужно быть осторожным, чтобы излучение не попадало на работающего. Для юстировки надо поворачивать камеру с держателем или только камеру так, чтобы светящееся пятнышко на флуоресцирующем экране приобрело максимальную интенсивность. Достигнутое положение камеры фиксируется с помощью винтов. Во время облучения препарат вращается с помощью электромотора со скоростью 1 — 3 об/мин.

Экспонированную пленку обрабатывают так, как указано в пункте 7.

Измерение рентгенограммы

На высохшую рентгенограмму следует нанести порядковый номер из журнала. Рентгенограмма сохраняется в бумажном конверте с номером рентгенограммы.

Перед измерением рентгенограммы пронумеруем все дифракционные линии, начиная от выходного отверстия по направлению к входному. Нумерация производится так, чтобы каждой линии между этими двумя отверстиями соответствовал свой номер.

Для проведения измерений на рентгенограмме применяется стеклянная линейка, наименьшее деление которой равно 0,5 мм. Такая линейка позволяет определять место расположения резких дифракционных линий с точностью до 0,1 - 0,2 мм. Это позволяет определить постоянную решетки с точностью примерно 0,001 Å.

Измеряемая рентгенограмма помещается на подсвечиваемую стеклянную подставку. Кладем на нее линейку и фиксируем при помощи пружин (рис. 22).

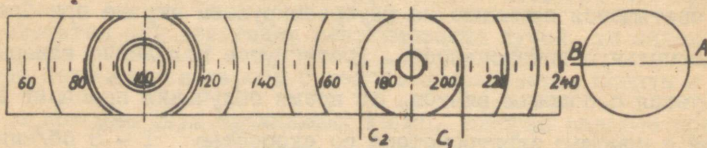


Рис. 22. Положение линейки при измерении рентгенограммы.

Определение средних точек линий должно производиться вдоль экватора пленки. Нужно определить положение средних

точек всех находящихся на рентгенограмме линий.

Желательно начинать измерения с линий, окружающих выходное отверстие, поскольку, пока мы доберемся до линий, окружающих входное отверстие, наш глаз уже приспособится к процессу измерения. Измерение же этих, т.н. "последних линий", должно производиться с максимальной точностью, поскольку данные измерений этих линий являются основой для определения постоянной решетки. Для увеличения достоверности измерений нужно проводить измерение последних линий (2 - 4) по крайней мере 3 раза. При вычислениях используются среднеарифметические величины.

Первым заданием является точное определение диаметра рентгенограммы. (В случае менее точных измерений, диаметр рентгенограммы можно считать равным диаметру применяемой камеры. В общем же случае это не так, так как в процессе обработки пленки ее диаметр изменяется.). Допустим, что двум линиям вокруг выходного отверстия (А) (одна пара) соответствуют значения C_1 и C_2 (рис.22), тогда полусумма их $C = \frac{C_1 + C_2}{2}$ определяет расположение центра выходного отверстия. Если вокруг этого отверстия имеется несколько пар линий, то получим для C несколько немного отличных друг от друга значений C' , C'' , C''' и т.д. Пропедевывая аналогичную операцию с линиями, окружающими входное отверстие (В), получим для средней точки входного отверстия значения D' , D'' , D''' . Вычисляем среднеарифметические значения для C и D , обозначая их соответственно $\bar{C}$ и $\bar{D}$. Разность $\bar{C}$ и $\bar{D}$ есть не что иное, как длина полуокружности рентгенограммы,

поэтому:

$$\pi R = \bar{C} - \bar{D} .$$

Рассмотрим нахождение угла дифракции ψ . Вычислим расстояние между парами линий, обозначив его L (к примеру, $L = C_1 - C_2$). Расстоянию L соответствует угол в 4ψ . Значение ψ в градусах выражается формулой:

$$\psi = \frac{180 L}{4\pi R} = \frac{45 L}{\pi R} .$$

Так мы сможем найти для всех первых линий соответствующие значения ψ , не превышающие 45° . Применение этой формулы для линий, находящихся вокруг входного отверстия, дает не само значение ψ , а угол, его дополняющий, — φ . Но $\psi = \frac{\pi}{2} - \varphi$ так, что ψ все же оказывается определенным.

Данные измерений и вычислений заносятся в таблицу.

Следующей задачей является отделение α и β линий (в случае, если не применялся фильтр). На рентгенограмме по интенсивности и расположению выбираем вероятные пары α и β линий. α и β линии должны располагаться парами, поскольку они обусловлены отражением несколько различающегося по длинам волн рентгеновского излучения от одного и того же семейства плоскостей. Поскольку различие в длинах волн мало, то α и β линии, во всяком случае при малых значениях ψ , должны лежать рядом. В случае больших значений ψ это уже не так. Если учесть, что интенсивность β линии приближенно в 7 раз меньше интенсивности α линии, то можно с уверенностью определить β линию. Для окончательного доказатель-

ства, что выбранная нами пара - α и β линии, вычисляем отношение $\frac{\sin \psi_{\alpha}}{\sin \psi_{\beta}}$. Если это отношение равно 1,11, то мы действительно имеем дело с α и β линиями, индексы которых ($h k l$).

Так как интенсивность β линий меньше интенсивности α линий, то часто среди последних линий они отсутствуют (но не всегда!).

Индицирование линий

Индицирование линий означает нахождение индексов тех плоскостей, откуда произошли эти рефлексы. Индексы плоскостей приписывают этим линиям и называют индексами линий. Индицирование может производиться как графически, так и аналитически. В рамках этой задачи остановимся только на последнем методе.

В зависимости от строения кубического кристалла можно выбрать элементарную ячейку тремя различными способами. Эти ячейки приведены на рис. 23. Первая из них - примитивная, вторая - объемноцентрированная, третья - гранецентрированная.

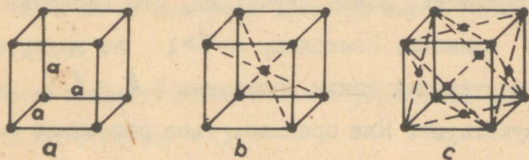


Рис. 23.

Элементарная ячейка кубического кристалла:
а) - примитивная, б) - объемноцентрированная,
с) - гранецентрированная.

Названия происходят от строения элементарной ячейки. В примитивной ячейке атомы расположены по вершинам куба, в объемноцентрированной, в дополнение к этому, имеется еще один атом на пересечении объемных диагоналей и в гранецентрированной — по атому посередине каждой грани. Число атомов в элементарной ячейке соответственно один, два и четыре. В зависимости от строения ячейки говорят о соответствующей кристаллической решетке: примитивной, объемноцентрированной и гранецентрированной.

Индицирование линий в случае кубического кристалла основывается на сравнении величин ряда $\sin^2 \vartheta$ с соответствующими членами ряда целых чисел. Из формулы (2) после возведения обеих частей в квадрат вытекает:

$$\alpha^2 = \frac{\lambda^2}{4} \frac{h^2 + k^2 + l^2}{\sin^2 \vartheta} \quad (4)$$

В случае примитивной кубической решетки, индексы $(h \ k \ l)$ могут принимать любые целые значения, которые не превышают границ, диктуемых условиями опыта. Когда $(h \ k \ l)$ станут достаточно большими, может случиться, что значение $\sin^2 \vartheta$ будет больше единицы. Поскольку $\sin \vartheta > 1$ не может быть, то линии, соответствующие таким значениям $(h \ k \ l)$, на рентгенограмме отсутствуют. Как правило, все возможные линии не присутствуют на рентгенограмме, наоборот, бывает, что рассеянные с соответствующих плоскостей волны, интерферируя друг с другом, гасятся. В случае объемноцентрированной решетки гасятся все линии, сумма индексов которых является нечетной. На

рентгенограмме гранецентрированной решетки отсутствуют те линии, у которых часть индексов является четной, а часть нечетной (напр. 210).

Если выписать все возможные комбинации для целых чисел (h, k, l) , то получим значения для сумм их квадратов: $Q = h^2 + k^2 + l^2$: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9.... Числа 7, 15, 23 и т.д. нельзя представить суммой квадратов трех чисел, и поэтому в ряде Q они отсутствуют. В случае примитивной решетки каждое из этих чисел, умноженное на $\frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \vartheta}$, должно давать постоянное значение, равное квадрату постоянной решетки. В случае примитивной решетки обозначим соответствующие двум первым α линиям углы дифракции ϑ_1 и ϑ_2 . Учитывая формулу (4), получим для отношения квадратов синусов:

$$\frac{\sin^2 \vartheta_1}{\sin^2 \vartheta_2} = \frac{1}{2}.$$

Теперь можно рассуждать методом от противного. Если отношение квадратов синусов двух первых α линий равно половине, то сумма квадратов индексов для первой линии равна 1 и для второй — 2 (или же является кратной им). Индексы линии будут (100) и (110).

Индексы следующих линий можно вычислить из равенства, вытекающего из формулы (4):

$$h_x^2 + k_x^2 + l_x^2 = \frac{\sin^2 \vartheta_x}{\sin^2 \vartheta_1} (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2),$$

где ϑ — угол дифракции, соответствующий первой α линии,

индексы которой (h, k, l) в то время, как φ_h - угол дифракции индицируемой линии и (h_x, k_x, l_x) ее индексы.

Учитывая вышеприведенные правила погашения, получим для объемноцентрированной и гранецентрированной решеток следующие ряды значений Q : 2, 4, 6, 8, 10... и 3, 4, 8, 11, 12... .

Образуя теперь отношение квадратов синусов двух первых α -линий для объемноцентрированной решетки, видим, что это отношение будет таким же, как и в случае примитивной решетки. Поэтому сначала эти 2 типа решеток не отличимы друг от друга. Сравнивая ряды значений Q для обеих решеток, видим, что в случае примитивной решетки седьмая линия должна на рентгенограмме отсутствовать, в то же время на рентгенограмме объемноцентрированной решетки она имеется, поскольку сумма квадратов индексов 14 разрешена! Это обстоятельство можно использовать для разделения примитивной и объемноцентрированной решеток. Если отношение квадратов синусов двух первых α линий равно $3/4$, то мы имеем дело с гранецентрированной решеткой, у которой индексы первой линии - (111), а второй - (200). Определение индексов других линий производится так, как описано в случае примитивной решетки.

Закончив индицирование, вычисляем с помощью логарифмической линейки из уравнения (4) величины постоянной решетки для всех линий. Окончательное вычисление постоянной решетки производим на основании измерений 2 - 3 последних линий с точностью до третьего знака. Для вычислений полезно применять четырехзначные логарифмы.

Применение последних линий для определения постоянной решетки значительно повышает точность результата. Действительно, из выражения (4) имеем, что

$$a = \frac{\lambda}{2} \frac{\sqrt{k^2 + \kappa^2 + l^2}}{\sin \vartheta}.$$

Дифференцируя это выражение по ϑ , получаем:

$$da = \frac{\lambda \sqrt{k^2 + \kappa^2 + l^2}}{2} \frac{(-\cos \vartheta)}{\sin^2 \vartheta} d\vartheta$$

или $|da| = a \operatorname{ctg} \vartheta d\vartheta.$

Следовательно, $|da| \sim \operatorname{ctg} \vartheta d\vartheta.$

Если $\vartheta \rightarrow \frac{\pi}{2}$ (что справедливо для последних линий), то da должно приближаться к нулю. Таким образом, результаты, полученные на основании последних линий, самые точные. Все результаты измерений и вычислений заносим в таблицу.

Поряд- ковый номер линий	Интен- сив- ность	C_1	C_2	$C_1 + C_2$	L	ϑ	$\sin \vartheta$	α или β	hkl	$a(\text{\AA})$

¹ Интенсивность линий оцениваем визуально по пятибалльной системе: очень сильная (5), сильная (4), средняя (3), слабая (2) и очень слабая (1).

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ ДЛИНЫ ВОЛНЫ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

З а д а н и е

Установить эффективную длину волны рентгеновского излучения путем определения коэффициента массового поглощения.

Об определении коэффициента линейного поглощения

Для определения коэффициента линейного поглощения необходимо измерить интенсивность рентгеновских лучей после того, когда они прошли слои толщиной d_1 , d_2 , d_3 . Интенсивность пучка после прохождения слоев выражается следующим образом (см. п. 4 стр. 13):

$$\begin{aligned} J_1 &= J_0 e^{-\alpha d_1} \\ J_2 &= J_0 e^{-\alpha d_2} \\ J_3 &= J_0 e^{-\alpha d_3} \end{aligned} \quad (5)$$

Разделим первое равенство на второе и второе на третье:

$$\begin{aligned} \frac{J_1}{J_2} &= e^{-\alpha(d_1 - d_2)} \\ \frac{J_2}{J_3} &= e^{-\alpha(d_2 - d_3)} \end{aligned} \quad (5 \text{ а})$$

В этих выражениях имеется одно неизвестное — α . Прологарифмируем уравнения (5) и (5 а) и решим их относительно α . Из первого получим:

$$\alpha = \frac{\log \frac{J_0}{J_1}}{0,4343 d_1} \quad (6)$$

и еще 4 аналогичных выражения (в последнем вместо $\log c$ подставлено его числовое значение 0,4343).

Фотометр

Отношение интенсивностей определяем двумя путями: по почернению пленки и с помощью рентгенометра. Первая возможность рассматривалась в пункте 8, а вторую рассмотрим в работе 3. Для определения почернения пленки применяется микрофотометр. Принцип работы микрофотометра состоит в том, что световой поток постоянной интенсивности пропускается через исследуемое место пленки, после чего он падает на фотоэлемент, сила фототока которого измеряется гальванометром. Известно, что сила фототока пропорциональна интенсивности i падающего светового потока, а отклонение гальванометра γ пропорционально силе тока, проходящего через него. Следовательно, интенсивность светового потока пропорциональна отклонению гальванометра, из чего следует

$$\frac{i_0}{i} = \frac{\gamma_0}{\gamma} \quad (7)$$

В настоящей работе для определения почернения применяется микрофотометр МТ-2. Описание фотометра и рабочее руководство можно получить у руководителя практикума.

Рентгеновский аппарат

Для получения рентгеновских лучей применяем аппарат УРПН-70-1. Принципиальная электрическая схема данного аппа-

рата приведена на рис. 24. На этом рисунке A означает анод рентгеновской трубки; K - катод; R - сопротивление в цепи катода, которое позво-

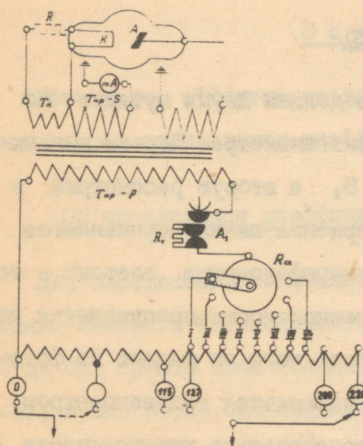


Рис. 24. Электрическая схема рентгеновского аппарата УРПН-70-1.

ляет при смене трубок выбирать подходящий режим накала; T_k - трансформатор накала; T_{kp} - высоковольтный трансформатор; с заземленной средней точкой, mA - миллиамперметр для измерения силы анодного тока; $T_{kp} - P$ - первичная обмотка высоковольтного трансформатора; A_t - реле времени; R_a - ступенчатый переключатель для регулирования силы анодного тока.

На схеме видно, что применяемая в аппарате рентгеновская трубка служит одновременно и кенотроном. В случае использования этой схемы рентгеновские лучи могут возникать только в течение одного полупериода тока в цепи. Кроме того, в этой схеме отсутствует возможность независимого регулирования анодного тока и напряжения трубки, так как обмотка трансформатора накала катода составляет часть высоковольтной обмотки трансформатора. Накал катода и высокое напряжение включаются одновременно и при увеличении напряжения увеличивается и анодный ток. Силу анодного тока можно регулировать ступенчатым регулятором ступенями по 2 - 3 мА. Регулирова-

ние осуществляется изменением напряжения первичной обмотки высоковольтного трансформатора при помощи шагового переключателя R_a .

В блоке трансформатора находятся высоковольтный трансформатор и рентгеновская трубка типа 2 БДМ-75, заключенные в общий, залитый трансформаторным маслом, бак. Масло служит изолирующей и теплопроводящей средой. Максимальное напряжение трансформатора ≈ 85 кВ.

На пульте управления находятся регулировочный автотрансформатор, шаговый переключатель, миллиамперметр и соединительные провода. Часть деталей заключена в металлическую коробку, на крышке которой располагаются миллиамперметр, ручка переключателя, контакты реле времени и контакты для подключения сети.

Реле времени обеспечивает возможность получения экспозиций длительностью 0,5 - 10 сек. с точностью $\pm 0,5$ сек. Для выбора подходящего времени экспозиции нужно поворачивать диск реле против часовой стрелки до тех пор, пока подходящее деление шкалы не станет против стрелки на стационарной части. Для пуска реле необходимо нажать на включатель. Чтобы избежать возможной перегрузки в момент включения, в цепь первичной обмотки включается дополнительное сопротивление (на схеме обозначено R_1). При полном нажиме на включатель это сопротивление закорачивается. Для предотвращения сгорания сопротивления R_1 на включатель нужно нажимать сильно до полного упора. По истечении срока экспозиции ток прерывается автоматически.

Если время экспозиции выбрано по ошибке слишком большим, можно его уменьшить, нажав на боковую кнопку реле. Теперь

контакты реле не замкнуты и рентгеновского излучения не возникает. Если нужна экспозиция длительностью больше 10 сек., то диск реле необходимо повернуть до тех пор, пока отметка "П" не совпадет со стрелкой. При нажиме на включатель механизм реле теперь не срабатывает, и для прерывания тока мы должны освободить включатель. Время экспозиции в этом случае измеряется секундомером.

При длительных экспозициях время работы аппарата и сила анодного тока не должны превышать соответственно 2,5 мин и 5 мА. Время между двумя последовательными включениями должно быть 10 мин.

Если применяется время экспозиции до 10 сек., то необходимое время перерыва должно быть 2,5 мин.

Ход работы

Возьмем кусок рентгеновской пленки, обернем ее в черную бумагу и уложим на основание рентгеновского аппарата. На пленку кладем комплект алюминиевых пластин. Один конец комплекта частично закрываем куском резины, содержащей свинец.

Подходящий для экспозиции анодный ток равняется 2 - 3 мА и время облучения 3 - 5 сек. Необходимую силу тока устанавливаем уже предварительно. Необходимые переключения проводятся при выключенном аппарате!

После проявления, закрепления, промывки и сушки пленки, определяем почернения с помощью микрофотометра. Каждая степень почернения замеряется 3 раза, из этих результатов берем среднее значение.

Пусть свет, который проходит через необлученную часть пленки (покрытой свинцовой резиной), вызывает отклонение стрелки гальванометра на γ_0 ; отклонение γ_3 соответствует толщине слоя d_3 и т.д., а незакрытой части пленки пусть соответствует отклонение γ'_0 . На основании вышеприведенных формул имеем:

$$S_0 = \log \frac{i_0}{i'_0} = \log \frac{\gamma_0}{\gamma'_0} = \mu J_0 ,$$

$$S_1 = \log \frac{\gamma_0}{\gamma_1} = \mu J_1 ,$$

.....

Разделив правые и левые части выражений одно на другое, получим:

$$\frac{J_0}{J_1} = \frac{S_0}{S_1} ,$$

$$\frac{J_0}{J_2} = \frac{S_0}{S_2} ,$$

.....

Подставляя эти отношения интенсивностей в уравнение (6), получим ряд выражений для вычислений.

Например:

$$\alpha_1 = \frac{\log \frac{S_2}{S_1}}{0,4343 d_1} ,$$

$$\alpha_2 = \frac{\log \frac{S_2}{S_2}}{0,4343 d_2} ,$$

.....

Толщину Al - пластин измеряем микрометром, проводя три

измерения каждой толщины. Разделив значения линейных коэффициентов поглощения на плотность алюминия ($\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$), получим массовые коэффициенты поглощения, величины которых немного отличаются друг от друга. Расхождения обусловлены тем обстоятельством, что в более толстых слоях длинноволновое излучение поглощается уже в верхних слоях, в силу чего эффективная длина волны понижается.

Интенсивность рентгеновских лучей, не поглощенных алюминием, можно определить и с помощью рентгенометра. Пластины помещаем перед входным отверстием ионизационной камеры. Пусть показание рентгенометра при отсутствии алюминиевой пластины a_0 , а при наличии пластины толщиной d_1 — a_1 . Поскольку измеряемое рентгенометром напряжение пропорционально силе ионизационного тока, а последний в свою очередь пропорционален интенсивности рентгеновских лучей, то

$$\alpha_0 = k J_0 ,$$

$$a_1 = k J_1 ,$$

где k — коэффициент пропорциональности. Итак:

$$\frac{J_0}{J_1} = \frac{a_0}{a_1} .$$

Полученные отношения интенсивностей можно подставить в формулу (6) и вычислить величину α .

При измерениях особое внимание приходится обращать на поддержание постоянной величины анодного тока. Все данные измерений и результаты вычислений следует оформить в виде таблицы.

3. ИЗМЕРЕНИЕ МОЩНОСТИ ДОЗЫ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОМЕТРА

З а д а н и е

Определить рентгенометром мощность дозы рентгеновского излучения.

Ход работы

Рентгенометр применяется для определения интенсивности рентгеновского излучения. Блоксхема рентгенометра приведена на рис. 25.

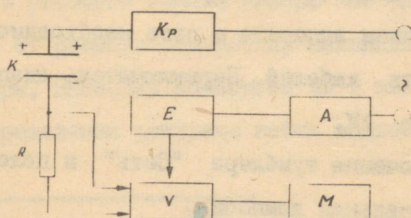


Рис. 25. Блоксхема рентгенометра.

На рисунке: K_p - выпрямитель высокого напряжения, K конденсатор, R - высокоомное сопротивление, E - электронный стабилизатор, A - выпрямитель, V - усилитель постоянного тока, M - измерительный прибор.

Основные положения работы прибора следующие. Рентгеновские лучи проходят между пластинами конденсатора K и ионизуют находящийся там воздух. Под воздействием электриче-

ского поля возникает ионизационный ток, величина которого будет пропорциональна интенсивности рентгеновского излучения. Ионизационный ток проходит по высокоомному сопротивлению R , напряжение на котором подается на усилитель V и измеряется измерительным прибором M . Высоковольтный выпрямитель K_p нужен для создания постоянного электрического поля между обкладками конденсатора. Выпрямитель A и электронный стабилизатор E обеспечивают устойчивую работу усилителя.

Аппаратура состоит из трёх частей: регистрирующего устройства, электрометрической лампы вместе с высокоомными сопротивлениями и ионизационной камеры. При эксплуатации рентгенометра нужно помнить о следующем.

1. Перед включением аппарата в сеть необходимо проверить исправность штеккеров кабелей. Переключатель диапазонов установить в положение $1V$.
2. После переключения тумблера "Сеть" в положение "Выл" должна зажечься сигнальная лампочка.
3. Стабилизация аппаратуры продолжается 10 - 15 мин.
4. После включения тумблера "Контроль-Прибор" в положение "Прибор" нужно добиться нулевого положения стрелки измерительного прибора при помощи регулятора "Установка нуля".
5. После установки нуля включаем тумблер "Контроль-Прибор" в положение "Контроль". Измерительный прибор должен показывать $80 (\pm 10\%)$ делений.
6. Если контроль устанавливает исправность прибора, переключаем тумблер в положение "Прибор" и производим измерения.

Чувствительность прибора $3 \cdot 10^{-3}$ в/дел.

Для определения мощности дозы излучения необходимо знать величину заряда, возникающего за 1 сек в одном см³.¹ Это возможно, если известна величина ионизационного тока и объем камеры (т.е. объем, в котором происходит ионизация). Для нахождения величины ионизационного тока нужно измеренное падение напряжения разделить на величину соответствующего сопротивления.

1	диапазону	соответствует	сопротивление	$10^{10} \Omega$,
II	"	"	"	$10^9 \Omega$,
III	"	"	"	$10^8 \Omega$,
IV	"	"	"	$10^7 \Omega$.

Величина рабочего объема камеры 30 см^3 или 3 см^3 , в зависимости от размера отверстия, находящегося на передней стенке камеры. Вычислив возникший за 1 сек в 1 см^3 заряд, можно по определению рентгена найти мощность дозы.

¹ Единицей дозы рентгеновского излучения является "рентген". Это такая доза рентгеновского излучения, при которой сопряженная корпускулярная эмиссия на $1,293 \cdot 10^{-6}$ килограммов воздуха производит в воздухе ионы, несущие заряд, равный $\frac{1}{10 \cdot c}$ кулона каждого знака, где c - численное значение скорости света в пустоте в метрах в секунду.

(Число $1,293 \cdot 10^{-6}$ представляет значение массы в килограммах 10^{-6} кубического метра атмосферного воздуха, при температуре 0°C и давлении 101325 ньютонов на квадратный метр).

Измерения производим при трех значениях анодного тока. Каждое измерение повторяем 3 раза. Результаты измерения и вычисления представляем в виде таблиц.

4. ЭЛЕКТРОНОГРАФ

З а д а н и е

Целью работы является ознакомление с электронографом, изготовлением препаратов, получением электронограмм и определением длины волны электронов. По снятым электронограммам следует провести фазовый анализ вещества препарата.

4. 1. Введение

Каждой частице, масса которой m и скорость движения v , соответствует по теории де Бройля определенная длина волны. Длина волны λ определена уравнением де Бройля

$$\lambda = \frac{h}{mv} ,$$

где h — постоянная Планка. Явление дифракции электронов полностью подтверждает концепцию де Бройля. Скорость движения электронов зависит от ускоряющего напряжения U следующим образом:

$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m}} ,$$

где e — заряд электрона. Подставляя это выражение скорости в уравнение де Бройля и учитывая значения постоянных, получим для определения длины волны следующую формулу

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2emU}} = \frac{12,225}{\sqrt{U}} \text{ (Å)} , \quad (8)$$

где напряжение U измерено в вольтах. Электронам с ускоряющим напряжением 100 - 150 в соответствует длина волны $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$. Это величина одного порядка с длиной волны характеристического рентгеновского излучения. Длина волны электронов, ускоренных напряжением 30 - 40 кВ, составляет примерно 0,06 $\text{\AA}$.

В кристалле может происходить дифракция как медленных (ускоряющее напряжение от десятков до нескольких сотен вольт), так и быстрых электронов. При использовании медленных электронов для получения дифракционной картины поверхность исследуемого кристалла должна быть совершенно свободной от абсорбированных молекул газа, поскольку медленные электроны не проникают в кристалл, а отражаются от его поверхности. Чистую поверхность возможно создать только в высоком вакууме (давление $10^{-7} - 10^{-8} \text{ н/м}^2$). Но получение такого вакуума связано с серьезными экспериментальными затруднениями. Быстрые же электроны способны проникать через значительную толщину вещества (до 500 $\text{\AA}$), поэтому в дальнейшем рассмотрим только вопросы, связанные с дифракцией быстрых электронов.

На электронограмме, полученной с поликристаллической пленки, дифракционные максимумы имеют вид концентрических колец. Каждому дифракционному кольцу соответствует определенное семейство атомных плоскостей с индексами $(h \text{ } k \text{ } l)$. Из рис. 26 видно, что

$$\operatorname{tg} 2\vartheta = \frac{r}{L}$$

где r - радиус дифракционного кольца, L - расстояние меж-

ду препаратом (PP) и фотопластинкой, ν - угол дифракции, $\vec{s}_0$ и $\vec{s}$ - Волновые векторы падающих и рассеянных электронных волн.

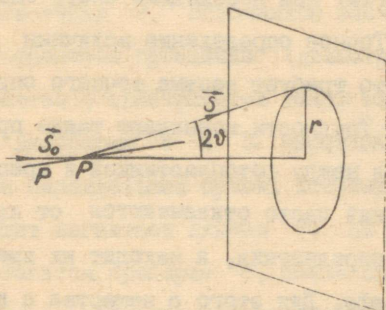


Рис. 26. К возникновению дифракции электронов.

Поскольку ν мало ($5 - 6^\circ$), то

$$\operatorname{tg} 2\nu \approx \sin 2\nu \approx 2 \sin \nu.$$

Итак,

$$2 \sin \nu = \frac{r}{L}.$$

Подставим в уравнение Вульфа-Брегга на место $2 \sin \nu$ равную ей величину $\frac{r}{L}$, получим

$$n \lambda = \frac{r d}{L}$$

и

$$d' = \frac{d}{n} = \frac{L \lambda}{r},$$

где под d понимаем действительное расстояние между атомными плоскостями.

Полученное выражение позволяет вычислить d с точностью 0,2 - 0,3%.

Для вычисления межплоскостного расстояния, помимо радиуса дифракционного угла, нам необходимо знать еще значения величин L и λ . Точное определение величины λ довольно сложно, поскольку это требует весьма точного определения ускоряющего напряжения. Трудности возникают также при точном определении расстояния между фотопластинкой и препаратом L . В силу этих осложнений часто отказываются от их раздельного экспериментального определения, а находят их вместе как постоянную электронографа. Для этого с вещества с известными межплоскостными расстояниями снимается электронограмма, измеряются диаметры дифракционных колец и вычисляется величина $2L\lambda$ ($L\lambda$ называется постоянной электронографа):

$$2L\lambda = (2r)d'.$$

Затем фотографируем дифракционную картину исследуемого вещества. При стабилизированном ускоряющем напряжении можно считать постоянную электронографа известной.

Обозначим межплоскостное расстояние неизвестного вещества через d_1 , тогда

$$d_1 = \frac{2L\lambda}{(2r_1)},$$

где $2r_1$ - диаметр дифракционного кольца. Полученное выражение и применяем для фазового анализа неизвестного вещества.

4. 2. Описание электронографа

Принципиальная схема электронографа приведена на рис. 27. Основными частями являются: катод 2, анодная диафрагма 4, диафрагмы 5 и 6, магнитная линза 7, флуоресцирующий экран или фотопластинка 9. Источником электронов является V-образная вольфрамовая проволока (диаметр 0,1 - 0,2 мм) 1. Электроны ускоряются в пространстве между катодом и заземленным анодом 4. Диафрагмы 5 и 6 вырезают из рассеянного пучка электронов параллельный пучок. Фокусировка пучка на экран 9 происходит магнитной линзой 7. На пути сфокусированного пучка ставится препарат 8, после прохождения через который и возникает дифракционная картина.

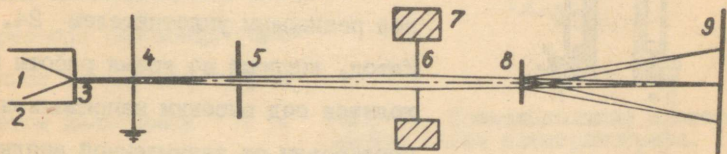


Рис. 27. Принципиальная схема электронографа.

В настоящей работе мы применяем электронограф, сконструированный Румшем. Наиболее ответственной частью электронографа является, несомненно, катод. Разрез катода представлен на рис. 28. Основной частью катода является корпус 1, в который впрессованы уплотненные резиной 2 электрода - держателя 7 и 8 для V-образной нити накала. К клеммам 6 и 11 подключается батарея для накала нити катода. Нить накала

окружена цилиндром 19, из которого через отверстие 21 выходят электроны. Цилиндр относительно нити имеет отрицательный потенциал (в несколько вольт), который вместе с

объемным зарядом вокруг нити действует как короткофокусная электростатическая линза, дающая у отверстия уменьшенное изображение вершины нити накала. Это изображение при помощи магнитной линзы проецируется на экран. Кистировка нити накала относительно отверстия производится эбонитовыми ручками 18 при включенном высоком напряжении. Катодная часть соединена с анодной резиновым уплотнителем 24. Катод, который во время работы находится под высоким напряжением, изолирован от заземленной анодной диафрагмы 22 стеклянным изолятором 23.

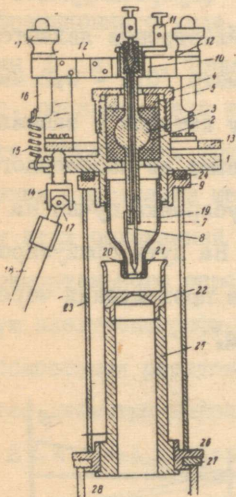


Рис. 28. Разрез катода электронографа.

Анодная часть присоединена к диафрагмам также через резиновый уплотнитель 27.

Дифракционную картину можно наблюдать на флуоресцирующем экране или, по желанию, зафиксировать на фотопластинке. Фотографирование производится на пластинку размерами $6 \times 9 \text{ см}^2$. Кассета вмещает 6 пластинок, которые можно одну за другой применять для фотографирования, не нарушая герметичности системы.

4. 3. Электрическая схема

Высокое напряжение. Принципиальная электрическая схема электронографа приведена на рис. 29. Наиболее важна высоковольтная часть. Для питания первичной обмотки высоковольтного трансформатора K_p применяется напряжение, стабилизированное феррорезонансным стабилизатором F . Регулирование осуществляется автотрансформатором A .

Один конец вторичной обмотки высоковольтного трансформатора заземлен. Переменное напряжение выпрямляется кенотроном K .

Выпрямленное напряжение

стабилизируется электронным стабилизатором $E. St.$. Снятым с электронного стабилизатора током заряжается высоковольтный конденсатор K_n большой емкости, параллельно которому подключается электронограф E воздушным выключателем Γ . Корпус электронографа заземлен.

Нагревание катода производится током аккумулятора P , для контроля силы тока применяется амперметр A . Силу тока можно регулировать реостатом R_3 . Когда L_7 включен,

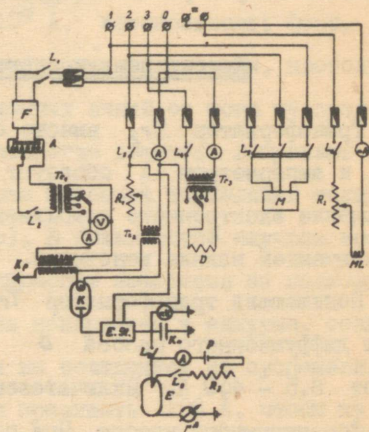


Рис. 29. Принципиальная электрическая схема электронографа.

катодная часть находится под высоким напряжением и прикосновение к ней опасно для жизни. Регулировать силу тока накала катода можно лишь при открытых выключателях L_7 и L_2^1 . Рабочее напряжение электронографа составляет 35 - 40 кВ. Стабильность ускоряющего напряжения примерно 0,1%.

Другие детали электрической схемы

Трансформатор Tr_2 вместе с реостатом R_1 , выключателем L_3 и амперметром А образуют цепь накала кенотрона К. Включение электронного стабилизатора происходит одновременно с включением накала кенотрона.

Понижающий трансформатор Tr_3 питает нагревательный элемент диффузионного насоса D - сила тока через него составляет 3,5 - 4,0 А. Выключателем L_5 вводится в действие мотор форвакуумного насоса. При помощи выключателя L_6 замыкается цепь питания фокусирующей магнитной линзы ML. Реостатом R_2 регулируется сила тока, что в свою очередь изменяет напряженность фокусирующего магнитного поля и таким образом влияет на качество фокусировки. Величина тока измеряется миллиамперметром m А. Для питания магнитной линзы применяется аккумулятор большой емкости.

4. 4. Вакуумная система

Вакуум в электронографе создается форвакуумным насосом ВН-461 и масляным диффузионным насосом МА-40. Эти насосы обеспечивают необходимый для работы электронографа "темный вакуум" ($\approx 10^{-2}$ н/м²).

4. 5. Изготовление препаратов

Выше мы упоминали, что при применении быстрых электронов для получения дифракционной картины наиболее подходящей толщиной препарата является $200 - 500 \overset{0}{\text{\AA}}$. В том случае, если толщина препарата примерно $10^3 \overset{0}{\text{\AA}}$, интенсивность фона, создаваемого некогерентно рассеянными электронами, настолько велика, что отделение дифракционных линий от фона не представляется возможным. Только немногие вещества допускают изготовление слоев отмеченной выше наиболее подходящей толщины без подложек (например, золото). В большинстве случаев исследуемое вещество тем или иным способом наносится на подложку. Например, это можно осуществить испарением в вакууме, осаждением из слабого раствора или же осаждением из суспензии.

Толщина подложки не должна превышать $100 \overset{0}{\text{\AA}}$, чтобы не появился посторонний фон, уменьшающий резкость дифракционных колец. Подложка должна быть аморфной, чтобы не возникли посторонние дифракционные кольца. Помимо этого, подложка должна быть легко изготавливаемой. Этим требованиям удовлетворяют подложки, изготовленные из целлулоида.

Изготовление пленок для подложек

Носителями пленок являются кусочки медной сетки диаметром ≈ 8 мм. Перед нанесением пленок сетки следует промыть дистиллированной водой, прополоскать в ацетоне и спирте, а затем высушить. Для изготовления пленок применяем следующую

установку (рис. 30). В воронку L помещено основание A , в котором имеются малые отверстия. На

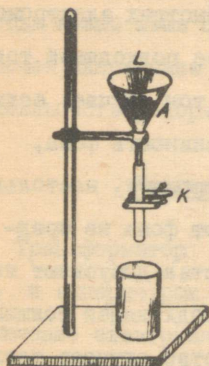


Рис. 30. Установка для изготовления пленок.

основание помещаем покрываемые пленкой сетки и заполняем воронку дистиллированной водой. Вносим на поверхность воды капельку раствора целлулоида (0,5% раствор нитроцеллулозы в амил-ацетате). Капелька под действием сил поверхностного натяжения расплывается и покрывает водную поверхность тонким равномерным слоем. Толщина слоя в случае большой поверхности зависит от величины капельки. Выбирая капельки соответствующего размера, легко получить слой толщиной $100 \text{ \AA}$. Амил-ацетат в течение нескольких минут испаряется, после чего можно выпустить воду, открывая зажим K . Образовавшаяся пленка покрывает сетки. Концом иглы отделяем сетки и помещаем препараты сушиться на фильтровальную бумагу. После просушки пленка готова к употреблению.

Нанесение исследуемого вещества на подложку вакуумным испарением

Исследуемое вещество испаряется на подложку в электронографе. Для этого в один из тиглей помещаем немного вещества. Восемь изготовленных подложек укладываются в соответствующие гнезда держателя препаратов. Держатель тиглей и держатель препаратов устанавливаем в соответствующие отверстия

электронографа. При помощи форвакуумного и диффузионного насосов создаем "темный" вакуум (пробник Тесла не создает в трубке свечения). Для испарения собираем следующую электрическую схему (рис. 31).

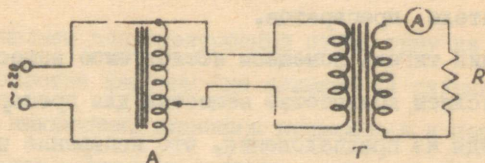


Рис. 31. Электрическая схема для испарения порошка.

На этой схеме А - автотрансформатор, Т - трансформатор тока и R - тигель.

После достижения необходимого вакуума включаем автотрансформатор в цепь и медленно повышаем напряжение. Силу тока через тигель увеличиваем до тех пор, пока тигель не начнет слабо светиться. На амперметре замечается соответствующая величина тока. Пару секунд испаряем вещество, затем выключаем ток и контролируем качество полученного слоя электронным пучком. Если дифракционные кольца отсутствуют или очень слабы, нужно повторить процедуру испарения, увеличив время испарения. Затем снова проверяем качество картины. Эта процедура продолжается до тех пор, пока мы не получим отчетливую дифракционную картину.

Метод выпаривания. Изготовим 1%-й раствор NaCl или глю-

зы. Пипеткой нанесем каплю раствора на пленку. После испарения воды препарат готов для установки в электронограф.

4. 6. Ход работы

1. Изготовим вышеописанным методом подложки и установим их на держателе препаратов.

2. В один тигель помещаем исследуемое вещество для испарения. Вычисляем количество вещества для препарата толщины 500 ⁰ Å, исходя из предположения, что испарение происходит из точечного источника. Расстояние между подложкой и тиглем 2 см.

3. После установки в электронограф держателей препаратов, тигля и проверки состояния вакуумных кранов включаем форвакуумный насос.

4. Для контроля вакуума применяем пробник Тесла. Когда цвет свечения в стеклянной трубке становится серовато-синим, включаем нагревательный элемент диффузионного насоса.

5. После достижения "темного" вакуума включаем накал кенотрона.

6. Включение высокого напряжения производится только тогда, когда оператор сидит. Перед включением напряжения нужно громко предупредить сотрудников "высокое напряжение!"

7. Сначала включение производим на низких напряжениях. С помощью автотрансформатора напряжение увеличивается до 100 - 120 V в первичной обмотке.

8. Когда вершина нити накала находится точно над отвер-

ствием в катоде, на экране появляется круглый, диаметром $\approx 3 - 4$ мм светящийся диск. При надобности регулируем расположение нити накала с помощью эбонитовых стержней.

9. Включаем магнитную линзу и реостатом R_2 регулируем величину тока так, чтобы точка на экране имела минимальные размеры.

10. Подставляем под электронный пучок одну из подложек и проверяем качество картины (не слишком ли сильный фон).

11. После выключения высокого напряжения и накала катода, изготавливаем путем испарения препарат так, как было сказано выше.

12. Дифракционную картину хорошего препарата фотографируем. Длительность экспозиции — несколько секунд. При фотографировании нужно следить за тем, чтобы при повороте экрана не сдвинулась с места фотопластинка и чтобы свет из помещения через окошки не попал в электронограф.

13. После фотографирования экран поворачивается в прежнее положение.

14. Закрываем кран высокого вакуума и кран между форвакуумным и диффузионным насосами. Выключаем форвакуумный насос. Впускаем в электронограф воздух.

Экспонированные пластинки проявляем.

15. На измерительном микроскопе Мир-12 измеряем диаметры дифракционных колец и вычисляем значение ускоряющего напряжения, зная, что $L = 395$ мм. Межплоскостные расстояния исследуемого вещества взять из таблиц.

ВВ! Высокое напряжение можно включать только воздушным

выключателем. Включать сидя и левой рукой. Категорически вос-
прещается включение электронографа на более длительное вре-
мя, чем требуется для наблюдений и фотографирования.

1. ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С РЕНТГЕНОВСКИМИ УСТАНОВКАМИ И ЭЛЕКТРОНОГРАФом

Рентгеновские установки и электронограф относятся к числу высоковольтных аппаратов, и на них распространяются все требования техники безопасности по эксплуатации высоковольтных установок. В рентгеновских установках и электронографе часть аппаратуры находится под напряжением в 25 - 100 к V и расположена в непосредственной близости к работающему. Самостоятельно на рентгеновских установках и электронографе разрешено работать персоналу кафедры и студентам, которые сдали экзамен по технике безопасности перед соответствующей комиссией. (Квалификационную комиссию создает заведующий кафедрой.) Контроль знаний производится регулярно один раз в год, а также в случае нарушения правил по технике безопасности.

Студентам, не имеющим права самостоятельной работы, разрешается пребывать в помещениях с вышеупомянутыми установками только совместно с преподавателем, не более, чем 3 - 4 студента на одного преподавателя. Работать на рентгеновской установке (электронографе) разрешено не менее чем двоим экспериментаторам; у одного из них должно иметься удостоверение о сдаче соответствующего экзамена. Последний отвечает за точное выполнение предписаний по технике безопасности. Одному человеку работать на рентгеновской установке (электро-

нографе) запрещается.

При работе рентгеновской установки опасно для жизни касаться: верхней стеклянной части рентгеновской трубки, цоколя рентгеновской трубки, цоколя соединяющего кабеля, всех деталей и высоковольтных установок, находящихся под защитой.

До включения рентгеновской установки необходимо:

1. Убедиться, что в помещении высоковольтного трансформатора нет сотрудников лаборатории.
2. Проконтролировать охлаждающую систему, желательно соответственно заблокировать эту систему так, чтобы при случайном прерывании подачи воды рентгеновская установка автоматически отключалась.
3. Проверить, находятся ли в начальном положении ручки реостата накала и коммутатора на пульте управления.

При проведении работ, связанных со структурным анализом, нужно помнить, что рентгеновские лучи разрушающе действуют на человеческий организм, поэтому при всех предварительных работах рентгеновская установка должна быть выключена. При установке рентгеновской камеры, человек оказывается в зоне действия рентгеновского излучения, поэтому он должен действовать так, чтобы прямое излучение не попало ни на одну часть его тела.

Применяйте специальную защитную одежду: перчатки из резины, содержащей свинец, и очки из свинцового стекла!

Запрещается одновременная установка нескольких камер при работающей трубке. Неработающие окошки трубки закрываются свинцовыми обкладками.

Сотрудникам лаборатории и студентам пребывание в помеще-

нии с работающими рентгеновскими трубками запрещено.

При работе с электронографом опасно для жизни касаться: всех частей катода, находящихся над изолятором или на изолированном основании, и высоковольтной установки.

При работе на электронографе необходимо:

1. Юстировку катода, равно как и включение тока накала катода, производить только с помощью изолирующих стержней.

2. При включении высокого напряжения работающий должен сидеть.

3. Высокое напряжение включать только на время просмотра (экспозиции).

4. Строго воспрещается включенный электронограф оставлять без присмотра.

2. ТАБЛИЦА МАССОВЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Длина волны Å	μ	Длина волны Å	μ
0,130	0,186	0,380	0,950
0,146	0,195	0,417	1,170
0,158	0,208	0,424	1,28
0,175	0,228	0,476	1,74
0,184	0,246	0,485	1,77
0,200	0,270	0,497	1,90
0,220	0,300	0,560	2,60
0,260	0,402	0,631	3,73

3. ТАБЛИЦА ЗНАЧЕНИЙ hkl И $h^2+k^2+l^2$.

$h^2+k^2+l^2$	hkl		
	Примитивная решетка P	Объемноцентриро- ванная решетка I	Гранецентриро- ванная решетка F
1	100		
2	110	110	
3	111		111 α
4	200	200	200 β
5	210		
6	211	211	
8	220	220	220 α
9	300, 221		300 β
10	310	310	
11	311		311 α
12	222	222	222 β
13	320		
14	321	321	
16	400	400	400 α β γ
17	410, 322		
18	411, 330	411, 330	
19	331		331 α
20	420	420	420 β
21	421		
22	332	332	
24	422	422	422 α β
25	500, 430		
26	510, 431	510, 431	
27	511, 333		511, 333 α
29	520, 432		
30	521	521	
32	440	440	440 α
33	522, 441		
34	530, 433	530, 433	
35	531		531 α
36	600, 442	600, 442	600, 442 α
37	610		
38	611, 532	611, 532	
40	620	620	620 α
41	621, 540, 443		
42	541	541	
43	533		533 α
44	622	622	622 β
45	630, 542		
46	631	631	

$h^2 + k^2 + l^2$	hkl		
	Примитивная решетка P	Объемноцентриро- ванная решетка I	Гранецентриро- ванная решетка F
48	444	444	444
49	700, 632		
50	710, 550, 543	710, 550, 543	
51	711, 551		711, 551
52	640	640	640
53	720, 641		
54	721, 633, 552	721, 633, 552	
56	642	642	642
57	722, 544		
58	730	730	
59	731, 553		731, 553
61	650, 643		
62	732, 651	732, 651	
64	800	800	800
65	810, 740, 562		
66	811, 741, 554	811, 741, 554	
67	733		
68	820, 644	820, 644	820, 644
69	821, 742		
70	653	653	
72	822, 660	822, 660	822, 660
73	830, 661		
74	831, 750, 743	831, 750, 743	
75	751, 555		751, 555
76	662	662	662
77	832, 654		
78	752	752	
80	840	840	840
81	900, 841, 744, 663		
82	910, 833	910, 833	
83	911, 753		911, 753
84	842	842	842
85	920, 760		
86	921, 761, 655	921, 761, 655	
88	664	664	664
89	922, 850, 843, 762		
90	930, 851, 754	930, 851, 754	
91	931		931
93	852		
94	932, 763	932, 763	

$h^2 + k^2 + l^2$	hkl		
	Примитивная решетка P	Объемноцентриро- ванная решетка I	Гранецентриро- ванная решетка F
96	844	844	844
97	940, 665		
98	941, 853, 770	941, 853, 770	
99	933, 771, 775		933, 771, 755
100	1000, 860		1000, 860

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Блохин, М.А., Физика рентгеновских лучей, ИТЛ, Москва, 1953.
2. Хараджа, Ф.Н., Общий курс рентгенотехники, Энергетич. изд., Москва - Ленинград, 1956.
3. Уманский, М.М., Аппаратура рентгеноструктурных исследований, Изд. физико-матем. лит., Москва, 1960.
4. Гинье, А., Рентгенография кристаллов, Изд. физико-матем. лит., Москва, 1960.
5. Азаров, Л. и Бургер, М., Метод порошка в рентгенографии, ИЛ, Москва, 1961.
6. Миркин, Л.И., Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, Изд. физико-матем. лит., Москва, 1961.
7. Пинскер, З.Г., Дифракция электронов, Изд. АН СССР, Москва— Ленинград, 1949.
8. Вайнштейн, Б.К., Структурная электронография, Изд. АН СССР, Москва, 1956.

О г л а в л е н и е

	Стр.
Предисловие	3
1 ВВЕДЕНИЕ	4
1. Возникновение рентгеновского излучения	4
2. Непрерывный спектр	5
3. Характеристический спектр	7
4. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом	13
5. Рентгеновские трубки	20
6. Рентгеновские аппараты	24
7. Рентгеновская пленка и ее обработка	27
8. Определение интенсивности рентгеновских лучей	28
9. Кристаллическая решетка	31
10. Дифракция рентгеновских лучей	38
11. Об определении длины волны рентгеновских лучей	44
II ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ	
1. Получение рентгенограммы методом порошка и ее индицирование	48
2. Определение эффективной длины волны рентгеновского излучения	64
3. Измерение мощности дозы рентгеновского излучения с помощью рентгенометра	71
4. Электронограф	75
III ПРИЛОЖЕНИЕ	
1. Требования техники безопасности при работе с рентгеновскими установками и электроногра- фом	89
2. Таблица массовых коэффициентов поглощения ...	91

	Стр.
3. Таблица значений $h\kappa l$ и $h^2 + \kappa^2 + l^2$	92
4. Литература	95

Тартуский государственный университет
ЭССР, г. Тарту, ул. Кликооли, 18

РУКОВОДСТВО К ПРАКТИКУМУ ПО
ФИЗИКЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

На русском языке

Редактор Л. Уйбо
Корректор А. Правдин

=====

Ротап rint ТГУ 1965. Печ. л. 6 (условных 5,5).
Учетн.-издат. л. 4,8. Тираж 300. Сдано в
печать 8/УІ 1965 г. МВ 06304. Заказ № 216.

Цена 15 коп.

Цена 15 коп.



TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00648934 0