



ПРОТОКОЛ №..... /
(дата)

Лабораторно упражнение № 4

**ИНДЕКСИРАНЕ И РАФИНИРАНЕ НА ПРАХОВИ РЕНТГЕНОВИ
ДИФРАКТОГРАМИ НА НЕОРГАНИЧНИ КРИСТАЛНИ ВЕЩЕСТВА**

Студент:..... Фак. №.....

Специалност:.....

Курс:..... Група:.....

Ръководител на упражнението:.....

Мнение на ръководителя на упражнението:

Заверка:

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТ

Същност на рентгеноструктурния анализ:

Уравнение на Браг:

За кубичната сингония, връзката между Милеровите индекси и междуплоскостното разстояние е:

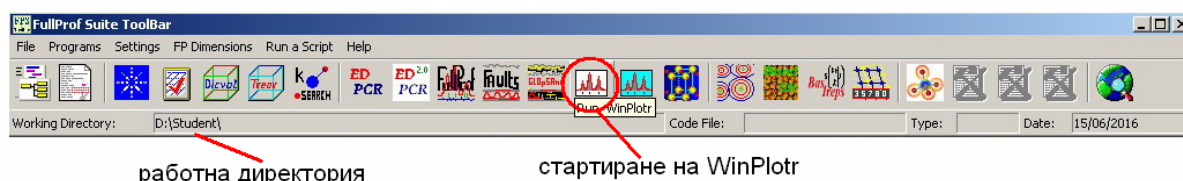
Същност на метода на *Дебай – Шерер*:



ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ

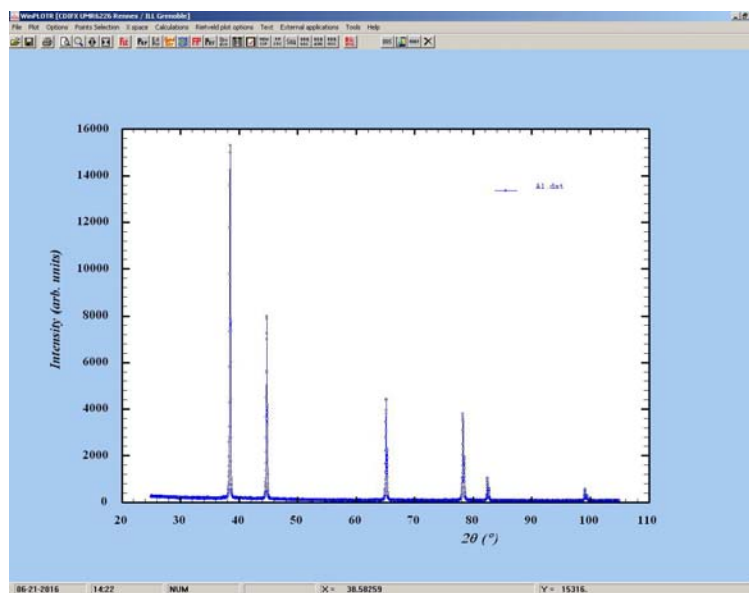
НАЧИН НА РАБОТА

От интернет-страницата на катедрата се натоварва файлът *al.dat* и се записва в предварително създадена работна директория (например *Student*). Файлът съдържа данни за интензитета и 2θ на алуминия. Зарежда се програмата **FullProf** и в нея чрез командите *File / Select Working Directory...* се избира работната директория (*Student*). Отваря се интегрираната програма **WinPlotr** като се натиска бутонът, показан на фиг. 1.



Фиг. 1. Работен екран на програмата **FullProf**

От менюто на **WinPlotr** се изпълняват командите *File / Open Pattern/ X,Y data+INSTRM=10* и се зарежда файлът *al.dat*. След изпълнение на тези стъпки се отваря работният екран на **WinPlotr** с дифрактограмата на алуминия – фиг. 2.



Фиг. 2. Работен екран на **WinPlotr** с дифрактограмата на алуминия

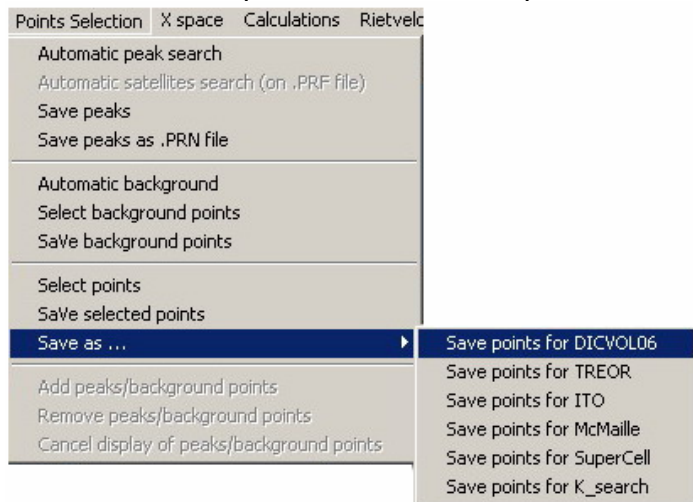
С придвижване на мишката до върха на всеки пик в долния край на екрана се изписват стойностите на 2θ ($X=$) и интензитета ($Y=$).

Индексирание. За индексирание на пиковете и извеждане на параметрите на елементарната клетка от менюто *Point Selection* на програмата **WinPlotr** се избира *Automatic peak search*. В новоотворения прозорец се маркира *Search Cu Ka1/Ka2 doublets* (изисква търсени на дублетни линии, получени при облъчване с медна рентгенова тръба) и се натиска ОК. При тази операция програмата намира шест пика, които се появяват като

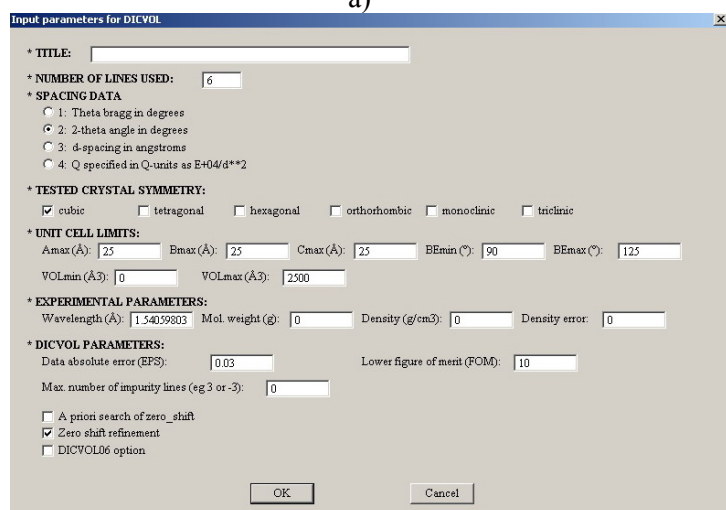


списък в нов прозорец. Всеки сегмент на дифрактограмата може да се разгледа като чрез натискане на левия бутон на мишката и влачене до очертаване на прозорец със сегмента от дифрактограмата. **WinPlotr** позволява редактиране на списъка с пикове, които са маркирани със зелен цвят*.

Индексирането продължава с алгоритъма **DICVOL06**, като за целта от менюто **Point Selection** се избира **Save as... / Save points for DICVOL06** (фиг. 3а). Отваря се



а)



б)

Фиг. 3. Индексиране с **DICVOL06**

При успешно приключване на горните операции в работната директория се създават няколко важни файла, един от които е файлът с разширение **.psr**. Той може да бъде

нов прозорец (фиг. 3б), в който се задават форматът на дифрактограмата (*spacing data*) и сингонията на елементарната клетка (*tested crystal symmetry*). За алуминия се избира кубична симетрия (пространствената група на елементарната клетка на алуминиевия кристал е **Fm-3m** – стенноцентрирана кубична).

След натискане на ОК програмата изчислява дали е възможна зададената сингония и при положителен отговор предлага параметри на елементарната клетка. Появява се нов прозорец с намереното решение и друг, в който трябва да се въведе видът на дифрактометъра, с който е заснета рентгенограмата (тук *conventional powder diffractometer*).

* Ако се налага да се добавят или изтриват пикове това става като от менюто **Point Selection** се избира **Add peaks / background points** или **Remove peaks / background points**. При задаване на подходящата команда се избира с мишката върха на пика или зелената линия от сегмента. При това се добавя нова линия или се изтрива стара. След еднократно избиране на една от двете команди в празното поле на работния сегмент се натиска левия бутон на мишката, за да се изпълни командата и да се възстанови екранът с цялата дифрактограма. Списъкът с пикове се обновява съгласно промяната. Добре е да се избират не повече от 15 пика и то най-интензивните.



отварян и разглеждан с обикновен текстов редактор. Неговата последна част изглежда по следния начин:

```

пространствена  параметри
група           на пиковете
|
P m 3 m
|
! Scale         Shape1  Bov      Str1    Str2    Str3    Strain-Model
.10000E-03     0.25    0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0
0.00000       0.00    0.00    0.00    0.00    0.00
|
! U             V             W             X             Y             GauSiz  LorSiz  Size-Model
0.0080 -0.0080  0.0090  0.0000  0.0000  0.00000  0.00000  0
0.00    0.00    0.00    0.00    0.00    0.00    0.00    0.00
|
! a             b             c             alpha        beta         gamma
4.049500     4.049500  4.049500  90.000000  90.000000  90.000000
0.00         0.00         0.00         0.00         0.00         0.00
    
```

параметри на елементарната клетка

Друг файл е този с разширение *.ind*, в който се съдържа информация за **DICVOL06** изчислението и намерените решения, например:

```

          C U B I C   S Y S T E M
DIRECT PARAMETERS :   A=  4.04948   VOLUME=   66.40
STANDARD DEVIATIONS :           .00003
REFINED ZERO-POINT SHIFT :-0.0197 deg. 2-theta

  H   K   L   DOBS    DCAL    DOBS-DCAL  2TH.OBS  2TH.CAL  DIF.2TH.
  ---
  1   1   1   2.33678  2.33682  -0.00004   38.494   38.493   0.001
  2   0   0   2.02385  2.02389  -0.00004   44.743   44.742   0.001
  2   2   0   1.43133  1.43132   0.00001   65.118   65.119  -0.001
  3   1   1   1.22073  1.22071   0.00003   78.250   78.252  -0.002
  2   2   2   1.16876  1.16875   0.00001   82.459   82.459  -0.001
  4   0   0   1.01221  1.01222  -0.00001   99.107   99.105   0.002
    
```

Милерови индекси
наблюдавани и изчислени стойности на *d*
наблюдавани и изчислени стойности на 2θ

За рафиниране на дифрактограмата с метода на Ле Байл се постъпва по следния начин: от менюто на **WinPlotr** се натиска бутон **FP**. Избират се последователно *.pcr* и *.dat* файловете. Появява се нов прозорец, в който започва рафиниране на рентгенограмата. Налице са няколко показателя, които се следят при рафинацията на кристалната структура. Това са следните фактори, дадени в по-тъмен шрифт:

```

=> R-factors:   19.2    24.0    Chi2: 10.5
...
=> Rp:   39.5    Rwp:   37.2    Rexp:   11.49
...
=> Phase:   1
=> Bragg R-factor:   3.786
=> Rf-factor   :   2.326
    
```

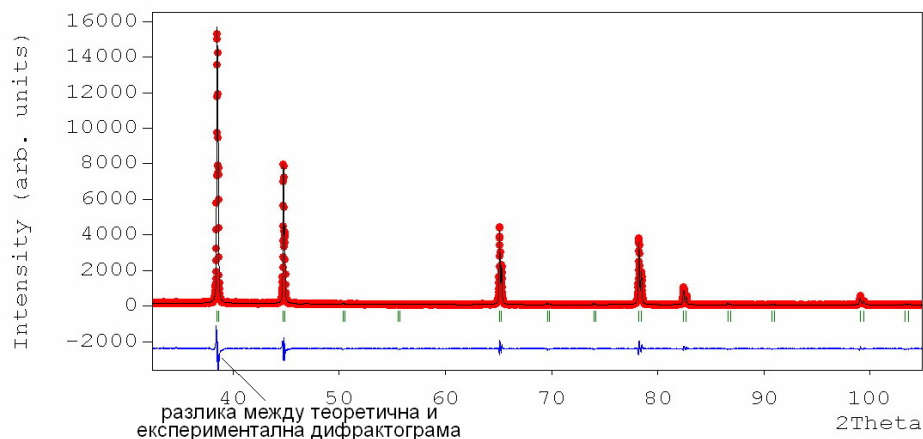
Най-общо, те отразяват разликата между експерименталните и теоретичните интензитети на пиковите. При рафинацията на кристалната структура R- факторите трябва да бъдат възможно най-ниски, а стойността на χ^2 – да се доближава до единица.

Рафинирането на кристалната структура се извършва на стъпки като в *.pcr* файла (отвора се с текстов редактор) се заменя пространствената група на алуминия с **F m -3 m**. След това последователно се заменят кодовете на параметрите, които се рафинират, т.е. потъмнените числа **0.000** (виж по-горе) с 1.000. Замяната на даден код на параметър го “освобожава” и при рафинирането той се променя. Рафинирането се извършва на стъпки като се “освобождат” последователно параметрите *Shape1*, *W*, *U*, *V*, *a*. Стартирането на рафинирането се извършва като всеки път се избира командата *Run* от менюто на текущия прозорец. След всяка стъпка освен R-факторите и χ^2 визуално се инспектира рафинираната дифрактограма и експерименталната, които се появяват в долната част на



текущия прозорец (фиг. 4). Ако са налице драстични разлики между теоретичната и експерименталната крива, процедурата по рафиниране се започва отначало.

Cycle: 10 Chi2: 4.17 Al.dat



Фиг. 4. Рафинирана рентгенограма на алуминия

По аналогичен начин се индексират и рафинират кристалните структури на желязно-никелов шпинел NiFe_2O_4 – треворит (*nife2o4.dat* – монохроматично рентгеново лъчение с $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, пространствена група **F d -3 m** - кубична), алуминиев оксид Al_2O_3 – корунд (*al2o3.dat* - монохроматично рентгеново лъчение с $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$, пространствена група **P 6/m m m** – хексагонална)

РЕЗУЛТАТИ

Алуминий:

Образец	Пикове					Параметри на ел. клетка						Пространствена група
	$2\theta, \circ$	$d, \text{ \AA}$	h	k	l	a, \AA	b, \AA	c, \AA	α, \circ	β, \circ	γ, \circ	

Треворит:

Образец	Пикове					Параметри на ел. клетка						Пространствена група
	$2\theta, \circ$	$d, \text{ \AA}$	h	k	l	a, \AA	b, \AA	c, \AA	α, \circ	β, \circ	γ, \circ	

Корунд:

Образец	Пикове					Параметри на ел. клетка						Пространствена група
	$2\theta, \circ$	$d, \text{ \AA}$	h	k	l	a, \AA	b, \AA	c, \AA	α, \circ	β, \circ	γ, \circ	