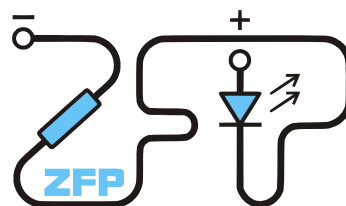


Kabinet výuky obecné fyziky, UK MFF

Fyzikální praktikum IV



Atomovka



Úloha č. A19

Název úlohy: Rentgenografické difrakční určení mřížového parametru známé kubické látky

Jméno: Josef Iosephus Kučera

Datum měření: 23. 11. 2021

Připomínky opravujícíchho:

- Vzorec pro výpočet σ_d jest sice odvozen správně a ctlostně, jak se na studenta MFF sluší, leč do vzorce samotného špatné hodnoty dosazeny jsou. Chyby jsou tak ve svém výsledku vypočteny chybně. Jest vidět i na grafech 1, 2 a 3, že errorbary mnohem větší jsou než činí rozptyl hodnot kol výsledné extrapolované přímky. To přinejmenším podezřelé je a hodno zmínky v diskuzi.
- Kdyby byly správně chyby dopočítany, viděti by bylo možno, že v daném případě jsou nejistoty mezirovinných vzdáleností vlivem nejistoty odečtení menší než je použitá/známa přesnost vlnové délky. Tedy právě nejistota u vlnové délky do vzorce by zahrnuta měla být.
- Použité knižstvo a zdroje sic uváděny jsou, však nutno jest býti v tomto urputný a úplný. I tabulková hodnota má svého pachatele, který z uvedené přílohy zřejmý je, a proto i on měl by býti uveden coby primární zdroj.
- $\cot g = \cot \alpha = \cot$ není \coth !!!!
- viz další komentáře přímo v textu

	Možný počet bodů	Udělený počet bodů
Theoretická část	0–2	duo
Výsledky a provedení měření	0–9	octo (8)
Diskuse výsledků	0–4	quattuor
Závěr	0–1	unus
Použité knižstvo	0–1	unus
Celkem	max. 17	16

Posuzoval: Lukáš Horák

dne: 9. 12. 2021

Pracovní úkol

Pro zadanou kubickou látku:

1. Nalezněte standardní rtg práškový difraktogram v databázi PDF-2 na CD-ROM.
2. Určete vhodný úhlový obor měření.
3. Připravte vzorek pro měření a proveďte měření na komerčním práškovém difraktometru.
4. V průběhu měření zpracujte data dodaná z měření na stejném (obdobném) vzorku provedená většinou předcházející skupinou - nalezněte polohy difrakčních maxim 2θ .
5. Z Braggovy rovnice vypočtete mezirovinné vzdálenosti a mřížové parametry pro jednotlivé difraktující roviny.
6. Proveďte korekci na instrumentální efekty a určete mřížový parametr zadané kubické látky s maximální přesností.
7. Diskutujte odchylky mezi určeným parametrem konkrétního vzorku a tabelovaným mřížovým parametrem.

Theorie

Co je úhel difrakce? Rozlišujeme Braggův úhel θ a difrakční úhel 2θ . Obojí má jasnou interpretaci, která by měla zaznít.

Braggova rovnice a mřížkový parametr

Úhelným kamenem našeho měření byla Braggova rovnice, která dává do vztahu vlnovou délku dopadajícího záření λ s mezirovinnou vzdáleností d_{hkl} a úhlem difrakce paprsků θ_{hkl} [1]:

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

Ze znalosti úhlu dopadajícího záření, označeného jako 2θ a ze znalosti použité vlnové délky záření λ jsme schopni dopočítat mezirovinné vzdálenosti d_{hkl} .

Jsmo chytří, takže víme, že pro mezirovinné vzdálenosti d_{hkl} platí vztah [1]:

$$Q_i = \frac{1}{d_{h_i, k_i, l_i}^2} : \frac{1}{d_{h_1, k_1, l_1}^2} = \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \quad (2)$$

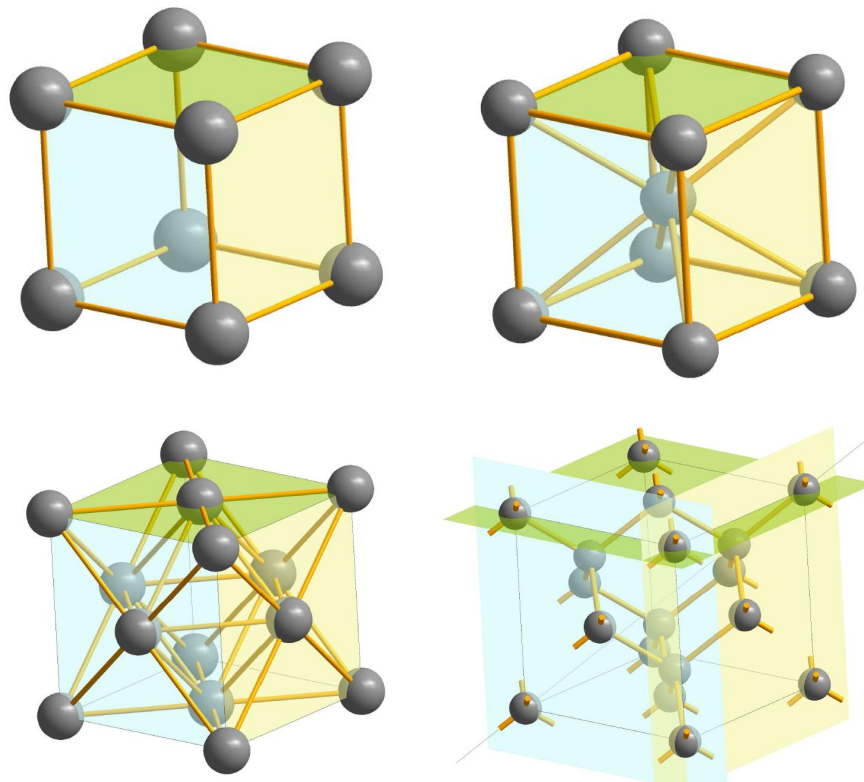
kde h, k, l jsou tzv. Millerovy indexy.

A budeme ještě chytřejší, až budeme znát rozdíl mezi Millerovými a difrakčními indexy. Millerovy indexy jsou z definice nesoudělné a při jejich použití bychom měli hovořit o vyšších difrakčních řádech. Nebo pracujeme s difrakčními indexy. Ty už jsou soudělné a zahrnují v sobě řád difrakce.

Tento parametr Q_i se nám dále hodí pro určování typu symetrie zkoumaného vzorku:

a	primitivní	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11
b	prostorově centrovaná	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
c	plošně centrovaná	1.0	1.33	2.66	3.67	4.0	5.33	6.33	6.67	8.0	9.0
d	typ diamantu	1.0	2.66	3.67	5.33	6.33	8.0	9.0	10.67	11.67	13.33

Tab.1: Určování symetrie vzorku na základě znalosti Q_i , přejato z [1]



Obr.1: Typy struktur: primitivní, prostorově resp. plošně centrovaná, diamant přejato z [1]

Po určení typu mřížky, můžeme dále určit samotné Millerovy indexy z tzv. vyhasínacích pravidel:

Vyhasínací podmínky dané symetrií struktury		
	typ mříže	vyskytující se difrakční maxima
a	primitivní (P)	h, k, l libovolná
b	prostorově centrovaná (I)	$h+k+l = 2n$
c	plošně centrovaná (F)	h, k, l všechna sudá nebo všechna lichá
d	typ diamantu (F)	h, k, l všechna sudá taková, že $h+k+l=4n$, nebo všechna lichá

Tab.2: Vyhasínací pravidla, přejato z [1]

Podmínky na hkl jsou sice fajn, ale na určení difrakčních indexů nám to nestačí. Musíme určit indexy hkl pro první linii, aby součet kvadrátů byl minimální při dodržení zmíněných podmínek. A následně tyto h1, k1, l1 dosadit do rovnice 2.

Po dopočítání Millerových indexů můžeme dopočítat mřížkový parametr vzorku a z následující rovnice:

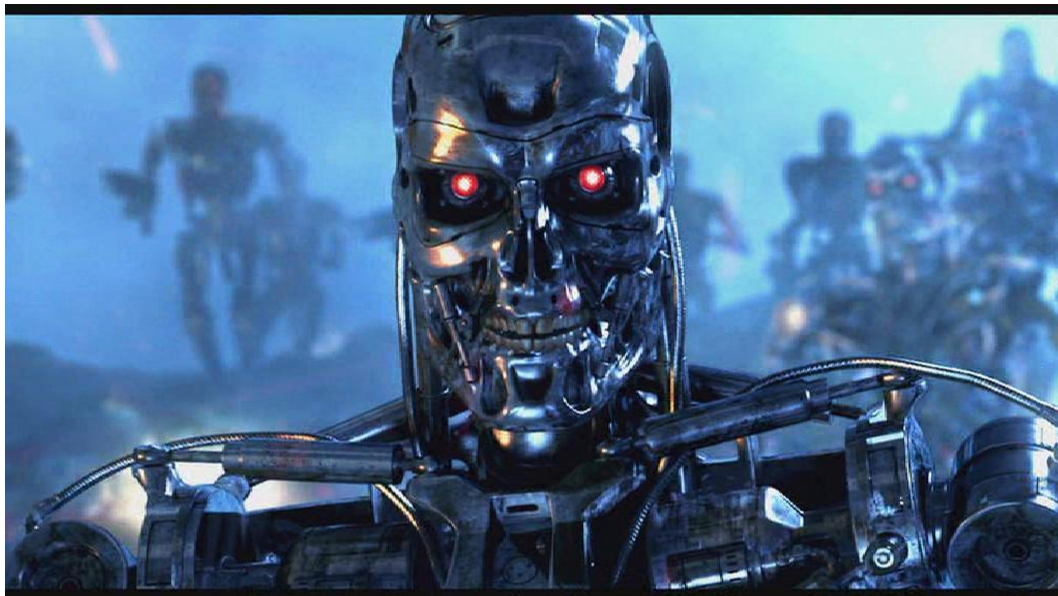
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3)$$

tento mřížkový parametr a už nám přímo prozradí, se kterým vzorkem máme co do činění!!!

Mřížový parametr je stále dosti málo na usvědčení pachatele.

Eliminace chyb

Zahrajeme si nyní na Terminátora (viz Obr.2) a pokusíme se eliminovat chyby:



Obr.2: Terminátor chyb přejato z [2]

V rámci našeho měření může vzniknout systematická chyba, kterou způsobil pan Horák, když vychýlil vzorek z osy měřicího přístroje. Ale nemějme mu to za zlé. My sami bychom dopadli ještě mnohem hůře, protože nemáme grif.

Abychom tuto chybu eliminovali, využijeme naší oblíbené lineární regrese v grafu, kde si vyneseme a_{hkl} vůči $\cos \theta \coth \theta$:

$$a_{hkl} = a_e + H \cos \theta \coth \theta \quad (4)$$

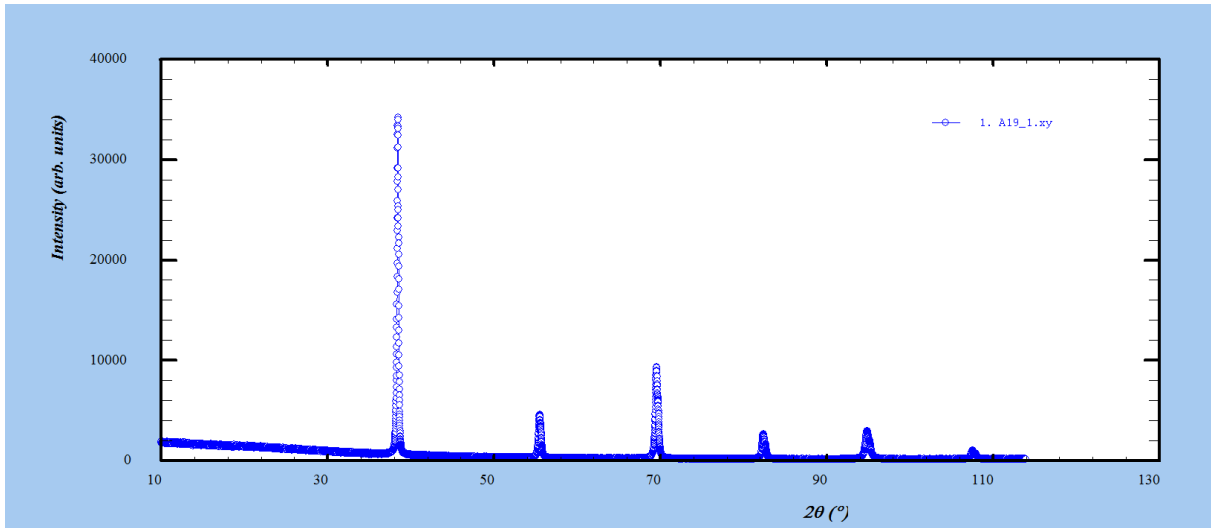
kde a_{hkl} je námi vypočtený mřížový parametr, a_e extrapolovaný mřížový parametr a H je konstanta zahrnující chybové faktory.

Výsledky měření

Z vzorků, které nám byly poskytnuty, jsme zvolili práškový záznam Tantalů. Ten jsme následně podrtili jako sedláky u Chlumce. **To není správně, výsledný prášek byl o dost jemnější.**

Vzorek byl ozařován rtg. zářením o 2 vlnových délkách: $\lambda_1 = 1,50406\text{\AA}$ a $\lambda_2 = 1,5444\text{\AA}$, s tím, že dle standardní úmluvy jsme dále ve vzorečkách počítali s vlnovou délkou $\lambda \equiv \lambda_1$.

V detektoru jsme naměřili surová data a pak jsme je analysovali pomocí programku Winplotr. V něm jsme označili polohu hrbíků:



Obr.3: Lokalisace hrbíků v programu Winplotr

Důležitá data, včetně dopočítané délky d z Braggovy rovnice (1) uvádíme v Tabulce 3:

sig1_d (A) sig2_d (A)
 0.000013 0.0002
 0.000011 0.0001
 0.000005 0.0001
 0.000007 0.0001
 0.000006 0.0001
 0.000008 0.0001
 0.000050 0.0001
 0.000015 0.0001
 0.000049 0.0001

2θ (°)	2θ (rad)	±σ2θ(rad)	d [Å]	±σd [Å]	FWHM
38,45	0,6711	0,0002	2,339	0,002	0,11
55,50	0,9687	0,0004	1,654	0,001	0,22
69,55	1,2138	0,0003	1,351	0,001	0,23
82,39	1,4379	0,0006	1,170	0,001	0,27
94,84	1,6553	0,0007	1,046	0,001	0,40
107,54	1,8769	0,0014	0,955	0,001	0,36
2θ (°)	2θ (rad)	±σ2θ(rad)	d [Å]	±σd [Å]	FWHM
107,53	1,8767	0,0081	0,955	0,006	0,44
121,25	2,1163	0,0035	0,884	0,002	0,53
137,40	2,3981	0,0173	0,827	0,006	0,75

Takto získané sigma_d odpovídá dosazení do rovnice 5 s tím, že sigma_2theta jsou sice brány z tabulky 3 (jednotky však nejsou správně), ale navíc není uvažováno že sigma_theta = 0,5*sigma_2theta. Do vzorce 5 je tedy špatně dosazeno.

Tab.3: Data exportovaná z Winploteru

Chybu rovinné vzdálenosti $\pm\sigma d$ v Tabulce 3 jsme spočetli dle vzorce:

$$\sigma_d = \sqrt{\left(\frac{-\lambda \cos(\psi/2)}{2 \sin^2(\psi/2)}\right)^2 \cdot \sigma_\psi^2} = \frac{|-\lambda \cos(\psi/2)|}{2 \sin^2(\psi/2)} \cdot \sigma_\psi \quad (5)$$

kde za ψ jsme dosadili naše 2θ v radiánech.

sig1_d ... odpovídá správnému dosazení do vzorce 5. Je vidět, že je mnohem menší, než s jakou přesností uvažujeme vlnovou délku. Je tedy správné nejistotu vlnové délky započítat.

sig2_d ... odpovídá chybě se započtením nejistoty vlnové délky sig_lambda = 0,0001 A

Progránek pak za nás proložil každým z hrbíků konvergenční křivku a tak jsme získali data poleh hrbíků vzhledem k úhlu 2θ a jako bonus i data o chybě (šedě) $\sigma_{2\theta}$ která za nás dopočítal Wi... btr. Toho jsme využili při výpočtu chyby.

Data FWHM (šedě: full width half maximum) nám zase dávají hrubou představu o neostrosti daného hrbíku.

Z těchto dat jsme pak dokázali dopočítat za využití rovnic (2) a (3) data další, kterážto uvádíme v Tabulce 4:

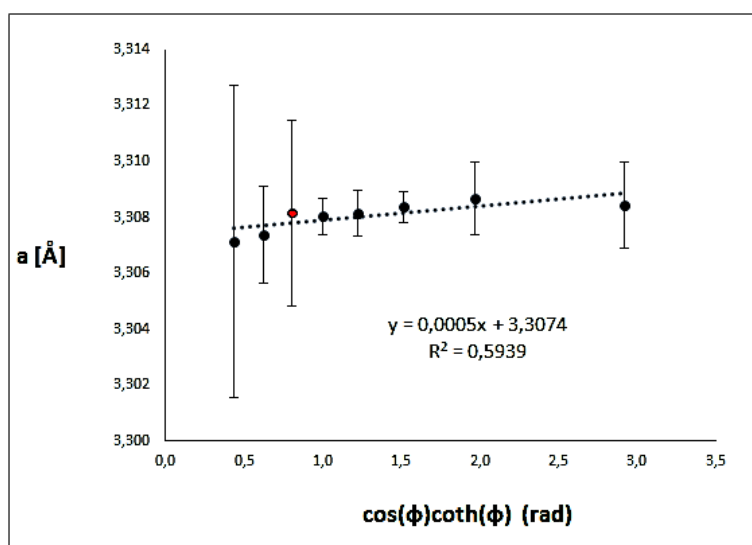
Q_i	h	k	l	n^2	$\cos(\phi)\cotg(\phi)$ (rad)	a [Å]	$\pm\sigma$ [Å]
1	1	1	0	2	2,919	3,308	0,002
2	2	0	0	4	1,968	3,309	0,001
3	2	1	1	6	1,516	3,308	0,001
4	2	2	0	8	1,221	3,308	0,001
5	3	1	0	10	0,996	3,308	0,001
6	2	2	2	12	0,805	3,308	0,001
Q_i	h	k	l	n^2	$\cos(\phi)\cotg(\phi)$ (rad)	a [Å]	$\pm\sigma$ [Å]
6	2	2	2	12	0,805	3,308	0,006
7	3	2	1	14	0,625	3,307	0,002
8	4	0	0	16	0,436	3,307	0,006

Tab.4: Dopočítaná data

Chybu a jsme dopočítali z chyby d ze zákona o přenosu chyb. Zjistili jsme tedy, že naše látka jest prostorově centrována (z Tabulky 1).

Bylo by dobré uvést na tomto místě, proč jsme Tabulku 3 a 4 rozdělili na 2 části. Inu, jest tomu tak proto, že jsme prováděli 2 měření s různě nastavenými aparaturami. Rudě jsme pak označili stejný krajní hrbík, který jsme naměřili v obou měřeních.

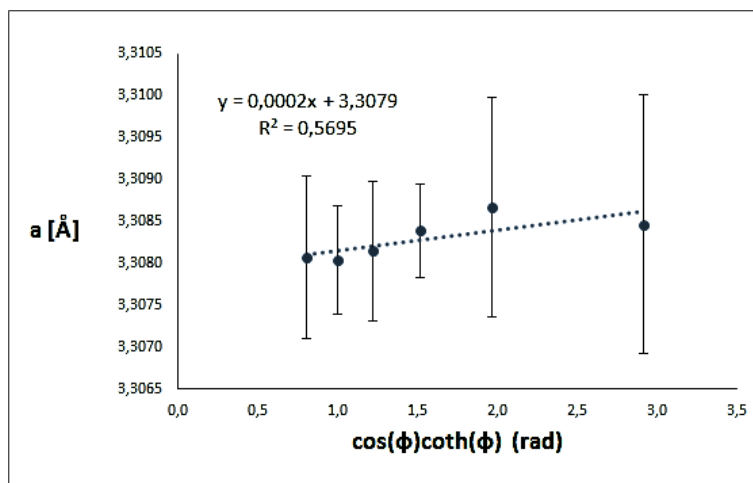
Poslední 2 resp. 3 sloupce z Tabulky 4 jsme pak vynesli do grafu:



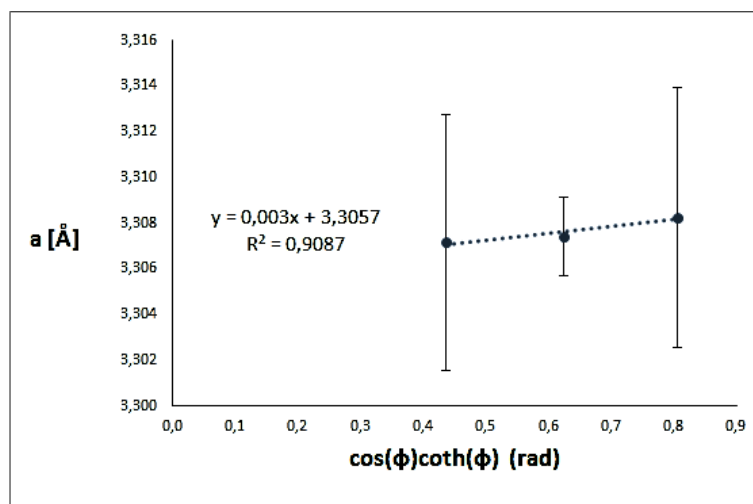
Graf.1: Lineární regrese a_{hkl} vůči $\cos\theta\cotg\theta$ (všechna data)

V tomto grafu jsme vynesli všechny naměřené hodnoty, včetně aritmeticky zprůměrované (červené) dvojhodnoty. A nechali jsme Excel dopočítat lineární regresi.

To samé jsme spáchali ještě pro naše 2 separátní měření.



Graf.2: Lineární regrese a_{hkl} vůči $\cos \theta \coth \theta$ (1. měření)



Graf.3: Lineární regrese a_{hkl} vůči $\cos \theta \coth \theta$ (2. měření)

Pro Graf 2 dostáváme maticovou funkcí LINEST v Excelu směrnici: $(3,3079 \pm 0,002)\text{Å}$.

Pro Graf 3 dostáváme maticovou funkcí LINEST v Excelu směrnici: $(3,3057 \pm 0,006)\text{Å}$.



Z přílohy 1 se můžeme dozvědět, že mřížkový faktor pro Tantal činí $3,3058\text{Å}$, tedy z tohoto hlediska lépe dopadlo druhé měření, kde jsme neprováděli centrovací korekci v programu Winplotr. Tedy ačkoliv mají naměřená data z Grafu 3 vyšší nejistotu, vycházejí nám s nimi lepší fyzikální hodnoty.

Diskuze

V rámci měření se mohlo nahromadit veliké kvantum nepřesností.

Na začátek, v ideálním případě by měly hrbíky vypadat jako δ funkce, jenže to bychom museli nechat dopadat na vzorek rovinnou vlnu z ∞ vzdálenosti. Bohužel, nekonečné měřicí komory jsou příliš drahé. Tedy dochází k rozpliznutí hrbíku (a navýšení hodnoty FWHM z 0 na nenulu).

Zároveň by náš prášek musel být složen z nekonečně velkých krystalků, ale ty se nám nevejdu v laboratoři do skříně. FWHM píku má svoji jasnou fyzikální interpretaci a rozhodně nám nepřekáží v přesném určení polohy píku..

Též jsme neozářovali vzorek jednotným zářením λ (neměli jsme rtg. laser), nicméně ani tato skutečnost nehrála v rámci chyby až tak velikou roli. Napínáme zde čtenáře, aby s námi vydržel až do konce protokolu. ... nehrála vůbec žádnou roli.

Z hlediska fyzikálního, veškeré tabulované hodnoty počítají s nezdeformovanými mřížkami, ale jak dobře víme, nic není dokonalé. Deformace mřížky jsou častější, než bychom si přáli. Nejčastěji kvůli špatné výchově od rodičů na výrobní lince (alias za jakých podmínek byl vzorek připraven). V těchto deformacích se světlo může štěpiti a chovati se nekulturně, hrubě a sprostě.

Nicméně největší chyba patrně vznikla naší jalovou snahou o centralisaci dat faktorem $0,083\text{\AA}$ kdy jsme sice vylepšili hodnoty chyby softwarové $\sigma_{2\theta}$, ale zhoršili jsme patrně chybu v lineární regresi, vyžadovalo by to další zkoumání.

Za finální úvahu tleskám. Ano, skutečně jsme mohli a pravděpodobně vnesli nějakou systematickou chybu využitím korekce na instrumentální asymetrii píku. Parametr $0,083$ je nezvykle velký, to přiznávám. Nejspíše jsme tedy do něj schovali i něco co tam nepatří (špatně/nehomogenně připravený vzorek, nedostatečně zkalibrovaný úhel dopadu a jiné).

Závěr

Vzorek Tantalů jsme ozářili v rentgenové mašince pod zářením $\lambda_1 = 1,50406\text{\AA}$ a $\lambda_2 = 1,5444\text{\AA}$.

Zjistili jsme, že Tantal má prostorově centrovanou mřížku.

Jeho mřížkový parametr nám pro 2 měření vyšel jako

$$(3,3079 \pm 0,002)\text{\AA}$$

$$(3,3057 \pm 0,006)\text{\AA}$$

Reference

- [1] (A19) Rentgenografické difrakční určení mřížového parametru známé kubické látky. [Základní fyzikální praktikum]. [online][cit. 27.11.2021]. Dostupné z: <https://www.xray.cz/kfes/vyuka/lp/A19.pdf>
- [2] [online][cit. 27.11.2021]. Dostupné z: <https://www.traileraddict.com/article/wp-content/uploads/2017/07/terminator-2-machine-skynet-1991-action.jpg>

Přílohy

★

4-788

		d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Ta		2.338	100	110			
Tantalum		1.653	21	200			
		1.350	38	211			
		1.1687	13	220			
		1.0453	19	310			
Rad. CuK α_1 λ 1.5405 Filter Ni d-sp		0.9543	7	222			
Cut off Int. Diffractometer I/I_{cor.}		0.8835	29	321			
Ref. Swanson, Tatge, <i>Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 1 29 (1953)</i>		0.8265	4	400			
Sys. Cubic S.G. Im3m (229)							
a 3.3058 b c A C							
α β γ Z 2 mp							
Ref. Ibid.							
D_x 16.634 D_m SS/FOM F _g =108.9(.0092.8)							
<p>Color Gray Pattern at 26 C. Sample procured from Johnson, Matthey and Company, Limited, London, England. The material contained dissolved gases which caused broadening of diffraction peaks, and TaH, which contributed extra lines. After annealing at 1500 C in vacuum for 30 minutes in a tantalum boat, the sample gave very sharp lines including only traces of the hydride. Spectroscopic analysis shows faint traces of Nb, Al, Si, Fe, Mn. Color from Merck Index. Merck Index, 8th Ed., p. 1012. PSC: c12.</p>							

Příloha 1: Tabulka vlastností Tantalu