

METODE DE DIFRACTIE

1. Studiul structurii solidului cu ajutorul razelor X

Investigarea structurii corpului solid cu ajutorul metodelor microscopice de studiu a oferit date calitative și cantitative relative la forma exterioară și la dispunerea atomilor în rețea, fiind utilizate instrumente cu o putere de rezoluție chiar de ordinul dimensiunilor atomilor. Cu toate acestea, cele mai perfecționate metode microscopice nu au primit încă o răspândire atât de mare ca metodele difractometrice, care se utilizează în prezent cu precădere pentru studii cantitative în cele mai diverse laboratoare. Tocmai latura cantitativă a acestor metode este partea esențială și completează în mod fericit metodele structurale utilizate până aici.

1.1. Teoria elementară a difracției razelor X

La folosirea razelor X în practică este foarte important să se cunoască compoziția lor spectrală și cauzele sub influența cărora acestea se schimbă. Pentru caracterizarea radiației röntgen este necesar să se cunoască lungimea de undă și intensitatea acesteia.

Pentru studiul spectrelor razelor X, prismele de sticlă sau rețelele de difracție sunt inaplicabile din cauza indecelui de refracție egal cu unitatea pentru razele X. De aceea se folosesc rețele de difracție naturale, monocristale, în care atomii sunt dispuși periodic, iar planele atomice au capacitatea de a reflecta razele X.

Dacă pe cristal cade un fascicol incident îngust de raze X, cu o lungime de undă determinată λ , sub unghiul θ față de planele atomice, dispuse paralel cu suprafața cristalului, distanța dintre plane fiind d , atunci este valabilă rețeaua Wulf și Bragg.

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

unde n este un număr întreg.

În cazul unui fascicol monocromatic va apărea reflexia numai în cazul când unghiul de incidență satisface ecuația lui Bragg. În cazul unui fascicol policromatic se vor reflecta numai acele raze, la un unghi de incidență dat a căror lungime de undă satisface ecuația lui Bragg. Prin urmare, cu ajutorul acestei relații se poate determina lungimea de undă dacă se dispune de un cristal cu distanța interplanară d_{hkl} cunoscută.

Primele determinări pentru distanța interplanară au fost efectuate de Bragg (tatăl și fiul) pentru NaCl, pe baza unor proprietăți fizico-chimice și a unor date ale analizelor röntgenografice. S-a presupus pentru rețeaua cristalină a acestui compus structura cubică cu fețe centrate, rezultând $d=2.814\cdot 10^{-10}\text{m}$.

Ținând cont că lungimea razelor X se poate măsura mai exact, s-a luat ca unitate convențională $d=2.814\cdot 10^{-10}\text{m}$, cu ajutorul căreia s-au comparat toate lungimile de undă ale razelor X. Mai mult, această mărime a corectat toate lungimile de undă determinate anterior, care se deosebeau de cea reală cu 0.22%.

În 1947 s-a hotărât să se păstreze toate datele anterioare relativ la lungimea de undă și la dimensiunile celulei elementare a cristalelor, înlocuind angstromul Å cu o nouă unitate convențională de măsură kiloixul (kX), sau angstromul cristalografic, păstrând, pentru angstrom definiția metrică $1\text{\AA}=10^{-8}\text{cm}$. În acest caz, $1\text{kX}=1.00202\text{\AA}$. Astăzi se specifică în ce unități se măsoară lungimea de undă a razelor X.

Experimental spectrele razelor X poate fi determinat cu ajutorul unui aparat reprezentat schematic în Fig.IV.5. Aici este reprezentat cel mai simplu spectrograf cu cristal rotitor. Razele, ieșind din tubul röntgen 1 și tracând prin diafragmele înguste 2, 3, cad pe cristalul 4 sub formă de fascicol îngust paralel. În timpul lucrului cu spectrograful, cristalul oscilează încet în jurul axei cu câteva grade. Razele reflectate cad pe pelicula fotografică 5 în punctul 7 și produc imaginea sa. Razele care trec prin cristal fără reflecție cad perpendicular în punctul 6 și dau o pată centrală.

Cunoscând raza camerei R și distanța l de la pata centrală la o linie spectrală, se poate determina unghiul corespunzător:

$$2\theta = \frac{l}{R}.$$

Înlocuind valoarea găsită θ în formula Bragg pentru o distanță interplanară d cunoscută a rețelei cristaline, se poate determina lungimea de undă λ a razelor X folosite.

1.2. Spectrul continuu al razelor X

Radiația X care apare în tuburile röntgen constă dintr-o serie de unde diferite ca lungime, iar caracterul spectrului pentru un anod dat depinde de tensiunea aplicată tubului. Astfel apare radiația de frânare sau spectrul continuu, care înegrește uniform filmul fotografic până la o anumită limită a tensiunii anodice, peste care apare spectrul caracteristic de linii, grupat în serii spectrale.

Dacă se separă un fascicol de raze corespunzătoare unui interval îngust de lungime de undă $\Delta\lambda$ și se măsoară intensitatea ΔI corespunzătoare intervalului $\Delta\lambda$, atunci raportul

$$\frac{\Delta I}{\Delta\lambda} = I_\lambda,$$

se numește *densitate spectrală*. Construind un grafic $I_\lambda(\lambda)_{U=const}$, se obține o familie de curbe pentru diverse tensiuni aplicate tubului röntgen care corespund spectrului continuu de raze X (Fig.IV.6.). De aici se pot trage o serie de concluzii relative la spectrul continuu:

- spectrul continuu are o limită inferioară foarte pronunțată în domeniul lungimilor de undă scurte λ_{min} ;
- cu creșterea tensiunii din tub spectrul se deplasează în regiunea lungimilor de undă scurte;
- cu creșterea tensiunii, crește atât densitatea spectrală cât și densitatea integrală (radiația totală a tubului), exprimată prin aria delimitată de curbă și de axa absciselor.

1.3. Spectrul caracteristic al razelor X

În unele condiții de excitație a razelor X, caracterul spectrului se poate modifica radical. Prin revenirea atomului din starea excitată cu energia W_m în starea W_n normală, apare spectrul de linii. În Fig.IV.7. sunt reprezentate trei curbe ale spectrului obținut în tubul röntgen cu anod de rodium la diferite tensiuni. De aici se poate observa că la tensiuni mai mici de 23.2 KV se obține numai un spectru continuu. La tensiuni mai mari (31.8 KV), pe fondul spectrului continuu apar câteva maxime foarte pronunțate. O ridicare în continuare a tensiunii, care provoacă o creștere a spectrului continuu și o deplasare a sa spre lungimi de undă mai mici, nu modifică poziția maximelor, dar le mărește intensitatea.

Undele care corespund ca lungime, maximelor intense depind de materialul anodului și constituie *spectrul caracteristic* al razelor röntgen.

Tranziția atomului între stările $W_m \rightarrow W_n$ este însoțită de emisia unui foton, având energia

$$h\nu = -(W_m - W_n).$$

În felul acesta, electronii emiși de către un filament incandescent în tubul röntgen sunt accelerați de diferența de potențial dintre anod și catod până la energii de ordinul sutelor de mii de eV. La această energie, pătrunzând în masa anodului, electronul poate fi frânat de câmpul electric din rețeaua cristalină, dând radiația de frânare, sau poate ciocni un electron al atomilor anodului, îndepărtându-l de pe orbită și determinând ionizarea. La revenirea în starea normală se emite un foton X, corespunzător radiației caracteristice.

1.4. Difrakția razelor X

Analiza röntgenografică se bazează pe obținerea figurilor de interferență în urma difracției razelor X și pe interpretarea după ele a structurii. Problema analizei structurale constă în determinarea structurii atomice a cristalului, adică găsirea formei și dimensiunilor celulei elementare a coordonatelor atomilor și de asemenea a structurii cristalelor (dimensiunea și orientarea) pe baza datelor experimentale din difracția razelor X pe cristale.

Difrakția razelor X pe rețeaua cristalină. Pentru înțelegerea fenomenului de difracție într-o rețea cristalină va fi examinată mai întâi difracția într-un șir reticular și într-un plan reticular.

În scopul simplificării fenomenului se fac o serie de aproximări:

- cristalul are o structură ideală și oscilația termică lipsește,
- razele incidente pe cristal sunt perfect paralele și nu sunt absorbite de cristal,
- nu are loc o interacțiune a undelor difractate cu undele incidente, iar interacțiunea undelor secundare cu atomii care se găsesc în drum se neglijează.

Difrakția razelor X pe un șir reticular. Se consideră un șir reticular cu constanta a_1 care interacționează cu un fascicol paralel de raze X incident sub unghiul α_0 . Întâlnind în cale atomii atomii șirului reticular, razele X se vor difracta sub unghiul α (Fig.IV.8.). Maximul de interferență se formează pe direcția în care diferența de drum a razelor difractate de atomi diferiți este un număr întreg (h) de lungimi de undă:

$$A_1C_1 - A_2B_2 = a_1(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda.$$

Această condiție se verifică pentru toate generatoarele conurilor având ca axă șirul reticular, iar jumătatea unghiurilor la vârf egală cu α (Fig.IV.9.).

Dacă s-ar putea realiza practic un șir reticular, figura de difracție ar fi o serie de conuri coaxiale de diverse ordine în funcție de valoarea lui h ($0, \pm 1, \pm 2, \dots$). Pe un plan paralel cu șirul reticular, figurile de interferență ar fi niște hiperbole echilatere (Fig.IV.10.a.), iar pe un plan perpendicular pe șirul reticular cercuri concentrice (Fig.IV.10.b.).

Dacă fascicolul incident ar consta din radiația albă, cu cât lungimea de undă ar fi mai mare, cu atât unghiul de difracție ar fi mai mare. Astfel se vede că șirul reticular, analog prisme de sticlă pentru lumină, constituie un dispozitiv spectral pentru razele X.

Difrakția razelor X pe un plan reticular. Prin dispunerea într-un plan a mai multor șiruri reticulare se obține un plan reticular și, dacă a_2 este distanța dintre ele, se obține o ecuație analoagă cu cea pentru șirul reticular în direcția y :

$$a_2(\cos\beta - \cos\beta_0) = k\lambda,$$

unde β și β_0 sunt unghiurile de difracție și de incidență corespunzătoare în această direcție, iar k un număr întreg.

Figurile de interferență se vor obține la intersecția celor două sisteme de conuri (Fig.IV.11.). În figură se dă maximul de interferență obținut prin intersecția a două conuri. Pe o peliculă dispusă paralel cu planul reticular, fiecare con dă hiperbola corespunzătoare. Intersecțiile hiperbolelor vor da maximele de interferență care se reduc la puncte (Fig.IV.12.).

Totuși aplicarea teoriei dezvoltate pentru rețeaua atomică liniară și plană nu poate fi făcută experimental, deoarece în natură nu există astfel de rețele și nici realizarea artificială a acestora.

Difrakția razelor X pe o rețea tridimensională. Pentru o rețea tridimensională, punctele sunt dispuse regulat după trei direcții x, y, z la distanțele a_1, a_2, a_3 . În acest caz, razele difractate se întâlnesc prin respectarea simultană a trei condiții:

$$\begin{aligned}a_1(\cos\alpha - \cos\alpha_0) &= h\lambda, \\ a_2(\cos\beta - \cos\beta_0) &= k\lambda, \\ a_3(\cos\gamma - \cos\gamma_0) &= l\lambda,\end{aligned}$$

care dau maximele de interferență. Aceste ecuații se numesc *ecuațiile Laue*. În acest caz se vor obține trei sisteme de conuri așezate coaxial în raport cu axele x, y, z (Fig.IV.13.) de aceea pe placa fotografică, dispusă perpendicular pe axa z , în afara sistemelor de hiperbole trebuie să se mai obțină un sistem de cercuri concentrice a căror intersecție simultană formează figura de interferență (un punct) (Fig.IV.14.).

La incidența fascicolului monocromatic pe un cristal, nu întodeauna se observă un maxim de interferență, fiindcă în ecuațiile lui Laue unghiurile α, β, γ , și λ sunt constante, iar α, β, γ variabile, dar legate printr-o relație de interdependență. Pentru cristalele a căror axe sunt reciproc perpendiculare se verifică relația

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1.$$

Astfel există patru ecuații cu trei necunoscute care nu sunt oricând compatibile.

Pentru a obține întodeauna figuri de interferență, trebuie ca încă una din mărimile care intră în ecuațiile lui Laue să fie făcută variabilă (α, β, γ , sau λ), ceea ce se poate face prin oscilația cristalului sau prin rotirea lui (*metoda Laue*).

O constatare importantă rezultă din faptul că, dacă șirul reticular este scurt, atunci razele se pot întări și sub unghiuri care nu satisfac exact relația Laue, fiindcă amplitudinile oscilațiilor rezultante nu vor fi infinit mici, ceea ce duce la estomparea maximelor de interferență. Acest fapt permite determinarea dimensiunilor cristalelor sau a blocurilor din lărgimea maximelor de interferență, care depinde de numărul centrilor de difuzie. Dacă dimensiunea cristalului este mai mică de 10^{-5} cm, deja se observă estomparea maximelor de difracție.

Teoria interferenței razelor X a fost elaborată pentru prima dată de către Laue. Acest fapt a permis să se stabilească prin calcul locul petelor de interferență pe röntgenogramă. O pătrundere mai adâncă a teoriei lui Laue arată că există o legătură mai simplă între poziția petelor pe röntgenogramă și structura rețelei spațiale. Aceasta se traduce prin relații lui Bragg,

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

care permite a se considera cristalul nu ca un sistem de atomi, ci ca un sistem de plane atomice pe care se realizează reflexia razelor X.

Exprimând în relația Bragg distanța inter planară d prin constantele rețelei și indicii sistemului de plane dat (hkl), obținem relația transcrisă pentru diferite sisteme cristalografice:

- cubic

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2),$$

- tetragonal

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2 + k^2}{a_1^2} + \frac{l^2}{a_3^2} \right),$$

- hexagonal

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{4}{3} \frac{h^2 + kh + k^2}{a_1^2} + \frac{l^2}{a_3^2} \right) \text{ etc.}$$

1.5. Interferența în substanțe policristaline

În practică cel mai frecvent intervin substanțele policristaline și prin urmare, este necesar să se sublinieze deosebirile care apar la interacțiunea cu razele X.

La incidența unui fascicol monocromatic de raze X pe o granulă policristalină, se ia în considerare unul dintre sistemele de plane paralele ale rețelei cristaline (hkl) care formează cu fascicolul incident unghiul θ , în acord cu relația Bragg.

Ca rezultat se obține raza reflectată ON, care face unghiul 2θ cu fascicolul incident (Fig.IV.15.). Fixând pe peliculă raza reflectată, se obține un punct. Printr-o rotație continuă a planului reflectat în jurul fascicolului incident (unghiul θ rămânând constant), se va roti și raza reflectată, formându-se un con, iar pe peliculă apare un cerc.

Într-un policristal, rotația se realizează de la sine. Întrădevăr, considerând că în calea fascicolului incident cu secțiunea de 1 mm^2 este dispus un strat policristalin cu grosimea 0.03 mm , rezultă că la reflexie participă un volum de 0.03 mm^3 . La dimensiuni liniare ale cristalului de 10^{-3} mm , volumul său va fi de 10^{-9} mm^3 . Prin urmare în volumul reflectat sunt conținute mai mult de 1 000 000 de cristalite. Toate au aceeași structură atomică, dar sunt diferit orientate una față de alta. Prin asemenea cristalite se găsește oricând unul cu planul (hkl) care satisface relația Bragg și se reflectă în punctul N_1 ; în afară de acesta, există fără îndoială un altul la care planul (hkl) este orientat sub același unghi θ și se reflectă în N_2 etc., prin urmare are loc un fenomen asemănător cu rotirea planului de reflexie în jurul fascicolului incident.

Astfel, la interacțiunea fascicolului de raze X monocromatice cu policristalul, se obține figura de difracție sub forma sistemului de conuri, iar fiecare con corespunde unui sistem determinat de plane paralele atomice, cu indicii (hkl). Conurile sunt continue, distincte dacă dimensiunile cristalului sunt între 10^{-5} și 10^{-3} cm și sunt punctuale dacă dimensiunile sunt mai mari de 10^{-3} cm . În röntgenografie dimensiunile cristalului se determină din numărul punctelor pe linie.

La studiul probelor policristaline se utilizează un fascicol monocromatic.

Röntgenogramele unor probe policristaline sunt date în Fig.IV.16.

Röntgenograma se obține în felul următor: pe proba policristalină, se trimite prin colimator un fascicol îngust monocromatic de raze X. Proba are de obicei forma unui cilindru cu diametrul aproximativ de 1 mm . Filmul se așează în lungul peretelui interior al casetei cilindrice, iar proba este în centrul casetei; fascicolul trece prin probă normal pe axa cilindrului casetei. Figurile de interferență sunt conuri coaxiale cu centrul în probă. Intersecția conurilor cu pelicula are loc sub forma unor linii curbe, denumite linii de interferență (Fig.IV.17.). Fiecare linie de interferență reprezintă rezultatul reflexiei de la un sistem determinat de plane atomice paralele, situate unul față de altul la distanța d . Această metodă se numește metoda *metoda pulberilor*, fiind un tablou analog de interferență se obține și de la probele constând din pulbere fină.

Numărul liniilor de interferență pe röntgenogramă se determină în primul rând prin lungimea de undă a radiației incidente, prin forma și prin dimensiunile celulei elementare. Se poate calcula numărul liniilor pe röntgenogramă pentru o rețea cubică simplă cu constanta $a=2.86 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ și $\lambda_{\text{cobalt}}=1.789 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Înlocuind în relația Bragg aceste valori, se obține:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2a} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}.$$

Deoarece $\sin \theta \leq 1$, atunci

$$\frac{2 \cdot 2.86 \cdot 10^{-8}}{1.789 \cdot 10^{-8}} \cong 3.3.$$

Prin urmare $h^2 + k^2 + l^2$ nu depășește valoarea 11; deci pot participa la reflexie următoarele plane:

(hkl)	(100)	(110)	(111)	(200)	(210)	(211)	(220)	(300)	(310)
$h^2 + k^2 + l^2$	1	2	3	4	5	6	8	9	10

Luând o altă lungime de undă, se obțin mai multe sau mai puține linii.

La cristalele cu rețea cubică, toate planele având aceeași valoare pentru suma pătratelor indicilor dau aceeași valoare pentru θ , prin urmare toate șase planele (100) (010) (001) ($\bar{1}00$) ($0\bar{1}0$) ($00\bar{1}$), dau un singur maxim de interferență.

Dacă se trece de la cristale cu rețea cubică la cristale la cristale cu rețea tetragonală, numărul liniilor de interferență pentru plane de tipul (hhl) (doi indici) va fi de două ori mai mare, iar pentru planele (hkl) de tri ori mai mare.

Prin trecerea de la rețeaua cubică la cea tetragonală, fiecare linie de interferență se despică în două sau trei linii, iar prin trecerea la una mai complicată, sistemul rombic, numărul lor pentru planele de tipul (hkl) crește până la șase. Astfel, numărul liniilor de interferență pe röntgenogramă și poziția lor pe ea se determină în primul rând din forma și dimensiunile celulei elementare.

1.6. Analiza röntgenografică a structurii corpurilor

Prin studiul interacțiunii razelor X cu substanța cristalină s-a stabilit că maximele de interferență pot fi obținute în trei cazuri:

- prin iradierea unui monocristal fix cu raze policromatice,
- prin iradierea unui cristal rotitor sau oscilant cu raze monocromatice,
- prin iradierea substanței policristaline (sau pulbere cu un fascicul monocromatic).

În acest sens corespund trei metode principale de studiu röntgenostructurale:

- a) metoda cristalului fix (metoda Laue),
- b) metoda cristalului rotitor,
- c) metoda pulberilor cristaline.

Determinarea structurii substanțelor prezintă un studiu al cărui drum depinde de mai mulți factori. Etapele principale de determinare a structurii constau în:

- determinarea simetriei rețelei și alegerea axelor de coordonate,
- determinarea perioadelor de identitate de-a lungul axelor de coordonate,
- determinarea "volumului" și "conținutului" celulei elementare,
- determinarea grupelor de translație și spațiale.

Metoda cristalului fix (metoda Laue). Cu ajutorul cristalului fix pot fi obținute informații care se referă în special la proprietățile geometrice ale structurii. Astfel, cu ajutorul acestei metode pot fi determinate simetria cristalelor, constantele unghiulare ale cristalului și axele de zonă în cristal. Metoda prezintă un interes în special în studiul monocristalelor de formă neregulată. Cu aceeași metodă se poate identifica deformările structurii cristaline.

În această metodă, un fascicul policromatic bine colimat, având direcția de propagare perfect definită, cade pe un monocristal, înregistrarea maximelor de difracție făcându-se pe un film fotografic așezat normal axei fasciculului de raze X (Fig.IV.18.).

În această metodă de analiză röntgeno-structurală se folosește radiația de frânare. Intensitatea componentei corespunzătoare lungimii de undă λ la spectrului radiației este dată de relația

$$I_{\lambda} = \text{const} \frac{c^2 Z}{\lambda_0 \lambda^3} (\lambda - \lambda_0),$$

unde Z este numărul atomic al anodului masiv al tubului de raze X, c viteza luminii și λ_0 lungimea de undă minimă în spectrul produs. Practic, din spectrul continuu al radiației incidente se folosește un interval relativ îngust. Fie λ lungimea de undă a componentei spectrale a fasciculului incident care suferă reflexia Bragg pe familia de plane (hkl). Dacă se notează V volumul celulei elementare a cristalului, iar δV volumul de cristal iradiat, atunci intensitatea integrală a unui maxim de difracție obținut prin metoda Laue are expresia

$$I_{hkl} = \frac{|A|^2}{V^2} \frac{\lambda^4}{2 \sin^2 \theta} \cdot \delta V.$$

Din fasciculul policromatic se pot alege numai lungimile de undă care satisfac ecuațiile Laue. Fiecare pată obținută pe placa fotografică corespunde unei lungimi de undă determinate, reflectată de planele (hkl).

Petele obținute pe röntgenogramă sunt dispuse după elipse care trec prin pata centrală. Pata fiecărei dintre elipse se obține în urma reflexiei de pe planele unei anumite zone, adică planele paralele cu o anumită direcție.

Metoda cristalului rotitor. Această metodă permite rezolvarea unor probleme importante din analiza structurală, cum sunt: determinarea perioadelor de identitate pe diferite direcții cristaline și în speță a perioadelor de identitate pe cele trei axe cristalografice ale cristalului; stabilirea grupei spațiale de apartenență a structurii cristaline investigate.

Numărul mare de reflexii care pot fi înregistrate pe această cale oferă posibilitatea să se obțină printr-un astfel de studiu complexul întreg de informații relative la cunoașterea structurii cristaline.

Se poate calcula și în acest caz intensitatea maximelor de difracție. Astfel, dacă se ia un sistem de referință (Oxyz) în care axa x coincide cu axa de rotație, iar planul xOy cuprinde direcția fascicolului incident, notând ϕ unghiul format de fascicolul reflectat de planele (hkl) cu planul xOy, atunci intensitatea integrală va fi dată de relația

$$I_{hkl} = \frac{|A|^2}{V^2} (\sin 2\theta)^{-1} \frac{\lambda^3}{\sqrt{1 - \frac{\sin^2 \phi}{\sin^2 2\theta}}} \cdot \delta V$$

unde V , δV , λ și θ au semnificația cunoscută.

La metoda cristalului rotitor se disting în general două variante experimentale prin modul în care se realizează distribuția geometrică a maximelor de difracție înregistrate și delimitează distribuția geometrică a maximelor de difracție înregistrate și delimitează domeniul lor de utilizare. În ambele cazuri, cristalul studiat execută o mișcare de rotație sau de oscilație în jurul unei axe normale pe fasciculul incident, iar filmul care înregistrează imaginea în prima variantă rămâne în repaus. În a doua variantă, filmul fotografic execută o mișcare de translație de-a lungul unei direcții paralele cu axa de rotație a cristalului sau o mișcare de rotație în jurul unei axe paralele cu aceasta.

Imaginile obținute pe pelicula fotografică în cadrul acestei metode se numesc röntgenograme de rotație.

Razele reflectate de pe cristalul rotitor ajung fie pe o peliculă plană, așezată perpendicular pe direcția fascicolului inițial, fie pe o peliculă de formă cilindrică, a cărei axă coincide cu axa de rotație. În primul caz, petele se dispun după linii (hiperbole), în cazul al doilea ele vor fi drepte. Obținerea acestor pete se poate explica prin aceea că se dispune cristalul în așa fel încât una dintre axele principale este paralelă cu axa de rotație, care este perpendiculară pe fasciculul incident. Prin rotația monocristalului, fasciculul incident își schimbă unghiul față de oricare dreaptă atomică. O rază oarecare care dă reflexia pe particulă trebuie să se găsească pe generatoarea conului, care este coaxial cu axa de rotație. Conurile a căror axă coincid cu axa de rotație satisfac ecuația

$$c \cdot \cos \gamma = l\lambda,$$

unde c este distanța dintre atomi pe axa de rotație, iar l un număr întreg. În dependență de valoarea lui l ($l=0, \pm 1, \pm 2, \dots$) se pot obține oricâte conuri. Intersecția acestora cu cilindrul camerei de difracție vor da circumferințe care dau după desfășurarea cilindrului o familie de linii drepte paralele (Fig. IV.19.). Linia din mijloc se numește ecuatorială sau nulă, față de care celelalte se numără în ordine pozitivă și negativă. Fiecare punct de interferență pe aceste linii corespunde la o reflexie de pe un plan determinat (hkl) și dacă monocristalul se rotește în jurul axei a_3 , atunci toate petele pe linia nulă vor avea $l=0$, pe prima $l=1$ etc.

Se poate vedea (Fig. IV.20) că prin rotația monocristalului în jurul axei, unghiul dintre fasciculele razelor reflectate și normala la planul dat se schimbă continuu. Când acest unghi trece prin valoarea $90^\circ - \theta$, imediat apare fasciculul de difracție.

În general, fiecare plan dă pe pelicula fotografică patru pete, deoarece el, normal trece prin patru poziții diferite, fiecare dintre acestea formând cu fasciculul inițial unghiul $90^\circ - \theta$. În Fig. IV.20. este prezentat planul de reflexie, a cărui normală este îndreptată în sus spre dreapta. El dă pata 1.

Dar reflexia se produce și prin poziția simetrică a normalei în stânga fasciculului, care dă pata 2; la fel se obțin petele 3 și 4. Dacă planul este perpendicular pe axa de rotație, atunci nu are loc reflexia, iar dacă planul este paralel cu axa de rotație, petele 1, 3 și 2, 4 se contopesc două câte două, fapt care duce la apariția numai a două pete.

Metoda pulberilor cristaline. În principiu această metodă se bazează pe obținerea imaginilor de difracție prin trecerea unui fascicul de raze X printr-o probă policristalină.

Metoda pulberilor poate da informații cu privire la simetria structurii cristaline. Astfel se pot determina mărimile parametrilor care definesc celula elementară. Distribuția liniilor de difracție în imaginea obținută permite identificarea sistemului cristalin căruia îi aparține proba studiată. Pe de altă parte, această metodă permite determinarea tensiunilor interne în probă și reprezintă un procedeu pentru determinarea și identificarea numărului de defecte prezente în structura cristalină. Din studierea imaginilor de difracție se pot identifica substanțele prezente în probă, fiecare substanță având o structură cristalină, deci o imagine de difracție distinctă.

În cazul metodei pulberilor cristaline, intensitatea integrală a unui maxim de difracție este dată de expresia

$$I_{hkl} = \frac{|A|^2}{V^2} \frac{\lambda^3}{4 \sin \theta}.$$

Razele reflectate de mulțimea planelor din cristal care satisfac condiția Bragg sunt distribuite pe un con a cărui semideschidere este 2θ și a cărui axă coincide cu direcția de propagare a fasciculului incident. Intensitatea integrală care rezultă din relația de mai sus, exprimă cantitatea de radiație înregistrată de un detector plan virtual, perpendicular pe direcția inițială. Dat fiind că măsurarea intensității maximelor de difracție se efectuează curent pe segmente ale circumferinței (intersecția conului cu detectorul virtual), este utilă exprimarea intensității integrale pe unitatea de lungime a acestei circumferințe:

$$I'_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{2\pi R \sin 2\theta} = \frac{1}{2\pi R} \cdot \frac{|A|^2}{V^2} \cdot \frac{\lambda^3}{8 \sin^2 \theta \cos \theta}.$$

Particularitățile metodicii pulberilor constau în următoarele: fasciculul de raze monocromatic cade asupra unui eșantion de formă de obicei cilindrică și cu un diametru de 0.2-0.8 mm. Tabloul de difracție obținut constă dintr-o serie de linii circulare, fiecare linie fiind rezultatul reflexiei de pe o serie determinată de plane atomice paralele, așezate relativ unul față de altul la distanța d_{hkl} .

Și această metodă are mai multe variante, deosebindu-se una de alta numai prin modalitatea de fixare a imaginii de interferență. Toate aceste variante au însă o serie de elemente principale comune: un sistem de diafragme, suportul obiectului și suportul peliculei.

Metoda grafică de stabilire a indicilor, măsurarea distanței interplanare. Pentru determinarea distanțelor interplanare, mai întâi se măsoară distanțele dintre perechi de linii (arce) simetrice, cu ajutorul cărora se găsește valoarea unghiurilor Bragg. Din relația Bragg se poate determina d_{hkl} pentru familiile de plane care provoacă apariția liniilor.

Distanța dintre linii se determină comod cu negatoscopul (Fig. IV.21.). Acest aparat permite observarea peliculei fotografice în transparență și măsurarea cu ajutorul unei rigle cu vernier a distanțelor liniare dintre diferitele linii. Citirea se face cu o precizie de 0.1 mm, deplasând reticulul vernierului până la mijlocul fiecărei linii pentru fiecare pereche corespunzătoare acestei linii.

2. Difrakția de neutroni

Descoperirea și aplicarea difracției de neutroni au constituit un fapt cu totul nou, care, acoperind cercul problemelor röntgenografiei și electronografiei, a permis în plus studiul structurilor magnetice, datorită momentului magnetic propriu neutronului și neutralității lui din punct de vedere electric. În felul acesta modelul teoretic al substanțelor fero și antifero magnetice a primit o strălucită confirmare experimentală. În urma studiilor neutronografice, lumea reală a structurilor magnetice a depășit cu mult așteptările și fantezia teoretică prin multitudinea și diversitatea ei.

Difrakția neutronilor a devenit aplicabilă la studiul structurii corpului solid numai în urma apariției reactorilor nucleari, deși în 1936, cu ajutorul unei surse de neutroni de radium-beriliu, care dădea un fascicul neomonocromatic și de intensitate redusă, s-a demonstrat că neutronii pot prezenta fenomenul de difracție. Construirea reactorilor nucleari a permis obținerea unor fascicule de neutroni, foarte asemănătoare cu cea a difracției razelor X. Primul difractometru, sau “spectrometru cu neutroni” a fost construit în 1945 în SUA.

Dacă pentru studiul dispoziției atomilor în corpul solid se folosesc neutroni sau alte particule cu proprietăți ondulatorii, viteza lor trebuie să fie astfel încât lungimea de undă corespunzătoare să fie de ordinul distanței dintre atomi.

În cazul neutronilor, lungimea de undă este $\lambda = h/p$. Pentru neutronii care suferă până la ieșirea din reactor numeroase ciocniri cu atomii la temperatura T , viteza lor medie pătratică corespunzătoare temperaturii T , se definește din relația

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} kT,$$

unde k este constanta lui Boltzmann, astfel că

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{3mkT}.$$

De aici rezultă că lungimile de undă corespunzătoare temperaturii de 0 și 100°C sunt 1,55 și 1,33Å. Acesta constituie un caz fericit, deoarece asemenea lungimi de undă sunt cele mai comode studiului solidului, întrucât neutronii corespunzători acestor temperaturi sunt cel mai ușor de obținut în reactori. Acești neutroni sunt frânați în reactor prin numeroase ciocniri cu atomii mediului de frânare (grafit sau apă grea) și tind spre un echilibru termic la temperatura reactorului.

Distribuția vitezelor neutronilor în reactor este de tip maxwellian corespunzând unei temperaturi de 100°C. Practicând în peretele reactorului un colimator, se poate extrage din reactor un fascicul astfel de neutroni. Se demonstrează că dacă $v_\lambda d\lambda$ este numărul de neutroni emiși într-o secundă în diapazonul de lungimi de undă λ și $\lambda + d\lambda$, atunci

$$v_\lambda = \frac{2N_1}{\lambda} \left(\frac{E}{kT} \right)^2 e^{-\frac{E}{kT}},$$

unde N_1 este numărul total al neutronilor care sunt emiși într-o secundă, iar E energia neutronilor cu lungimea de undă λ .

Spre deosebire de împrăștierea razelor X, obiectul principal de împrăștiere îl constituie nucleul I nu electronul, excepție făcând substanțele magnetice (elementele de tranziție) la care împrăștierea pe electroni joacă un rol însemnat.

2.1. Difrakția pe cristale

Problema care se pune este determinarea dependenței intensității fascicului de neutroni, reflectat de amplitudinea împrăștierii coerente b a nucleelor atomice și de dispunerea acestor nuclee în rețeaua cristalină. Factorul de structură F_{hkl}^2 al celulei elementare a rețelei cristaline a fost determinat din expresia

$$F_{hkl}^2 = \left| \sum_r b_r \exp \left\{ 2\pi i \left(\frac{hx}{a_1} + \frac{ky}{a_2} + \frac{lz}{a_3} \right) \right\} \right|^2 e^{-2W}$$

unde F_{hkl}^2 este amplitudinea fascicolului împrăștiat pentru reflexia hkl la o amplitudine unitară a fascicolului incident. Factorul exponențial e^{-2W} ține cont de influența oscilațiilor termice. Aplicând legile reflexiei și luându-se unghiul de reflexie egal cu unghiul Bragg pentru reflexia (hkl), rezultă că amplitudinea fascicolului reflectat în punctul B este egală cu jumătatea amplitudinii condiționate de împrăștierea pe substanță în interiorul primei zone Fresnel corespunzătoare punctului A și B:

$$q_{hkl} = N_c d \frac{\lambda}{\sin \theta} F_{hkl} = 2N_c d^2 F_{hkl}$$

unde N_c este numărul celulelor elementare pe unitatea de volum și d distanța interplanară. Se observă că q_{hkl} nu depinde de lungimea de undă și are ordinul de mărime 10^{-5} . Amplitudinea undelor reflectate nu depășește 10^{-4} din amplitudinea undelor incidente la o reflexie pe un singur plan. În acest fel, dacă fascicolul inițial cade pe un cristal cu o grosime care să cuprindă 500 astfel de plane (de exemplu 1000 Å), atunci amplitudinea fascicolului reflectat va fi de 5 Å, astfel încât cristallul poate fi socotit supus unei iradierii omogene dacă nu există o absorbție vădită a neutronilor în urma contopirii cu nucleele. Se poate spune în acest caz că “extincția primară” este neglijabilă. Reflexia totală în metoda cristalului rotitor este $Q \delta V$ unde δV este volumul cristalului, iar Q este dat de expresia

$$Q = \frac{\lambda^3 N_c^2}{\sin 2\theta} F^2.$$

Reflexia totală descrisă astfel este valabilă numai într-un interval îngust unghiular (sub 1”).

În concluzie, trebuie precizat că pentru radiația X, absorbția reală, adică slăbirea fascicolului inițial condiționată nu de împrăștiere, ci de alte cauze, este destul de mare și constituie un factor determinant. Pentru neutroni, această absorbție este neglijabilă și slăbirea fascicolului la trecerea prin cristal se explică aproape exclusiv pe baza împrăstierii.

Datele obținute prin măsurarea amplitudinii de împrăștiere permit ca de pe neutronogramă să se tragă concluzii asupra poziției atomilor în celula elementară. Semnul și mărimea amplitudinii de împrăștiere sunt determinate cu trei metode principale: măsurarea indicelui de refracție, măsurarea secțiunii eficace în experiențele prin transmisie și măsurarea intensității maximelor coerente Bragg a neutronogramelor.

De obicei semnul amplitudinii de împrăștiere se determină printr-o metodă, iar valoarea ei prin altă metodă.

Bibliografie:

1. E.H. Wichmann, “Fizică cuantică”, Cursul de fizică Berkley, vol IV, Ed. Didactică și Pedagogică, 1983; PP-204-210
2. Kittel, “Fizica solidului”, Ed. Tehnică