

## Laboratorium z Krystalochemii

2 godz.

### Metoda Debye'a – Scherera – Hulla. Identyfikacja związków chemicznych.

**Cel ćwiczenia:** Identyfikacja związków chemicznych/pierwiastków na podstawie zarejestrowanych debajogramów z wykorzystaniem danych zawartych w „Powder Diffraction Data” ICDD.

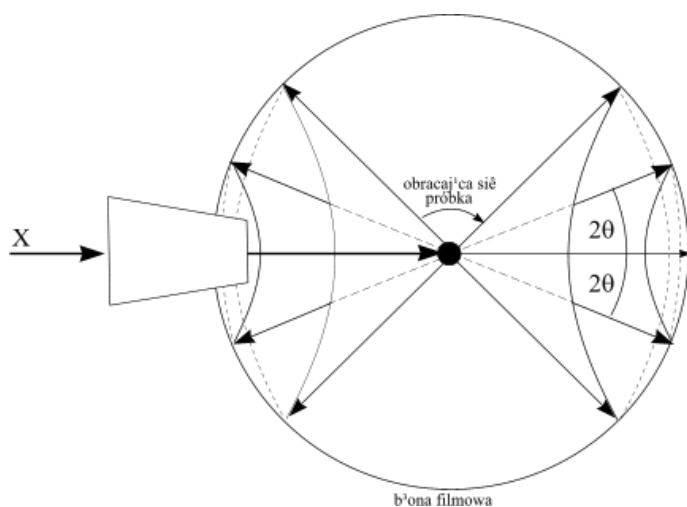
#### Wstęp teoretyczny

#### Metoda Debye'a-Scherera-Hulla.

Metoda DSH jest metodą służącą do badania substancji polikrystalicznych, skąd jej początkowa nazwa jako metody proszkowej. Główną cechą tej metody jest stosowane monochromatyczne promieniowanie rentgenowskie oraz polikrystaliczna próbka, a w trakcie doświadczenia mierzona jest intensywność po dyfrakcji; a z położenia linii można wyznaczyć kąt braggowski.

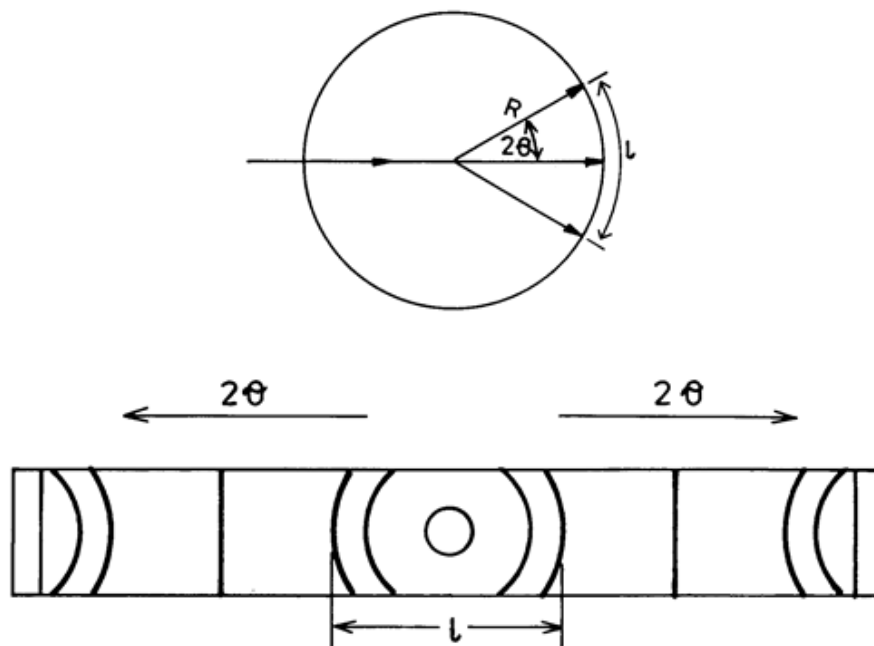
#### Zasada metody

Użycie ściśle monochromatycznego promieniowania (o jednej, konkretnej długości fali  $\lambda$ ) padającego na preparat zawierający wszystkie możliwe orientacje, powoduje, że każda rodzina płaszczyzn równoległych do siebie o określonej odległości międzypłaszczyznowej  $d_{hkl}$  ma swą reprezentację ziaren, w których te płaszczyzny znajdują się w położeniu spełniającym warunek Bragga.(rys 1)



Rys. 1. Powstawanie stożka dyfrakcyjnego od płaszczyzn o jednakowej odległości międzypłaszczyznowej.

Metoda Debye'a - Scherrera - Halla nazwę swą zawdzięcza, niezależnym wobec siebie, trzem badaczom, którzy opracowali dla niej układ pomiarowy. W omawianej metodzie próbka proszkowa (specjalnie spreparowana jako pręcik lub polikrystaliczny drut) jest umiejscowiona w osi walca, na którego poboczniczy znajduje się błona fotograficzna. Na rysunku – jest ona prostopadła do płaszczyzny rysunku. Wiązka monochromatycznego promieniowania o długości fali  $\lambda$  pada prostopadłe do osi pręta. Stożki dyfrakcyjne przecinają błonę fotograficzną, która po naświetleniu i wywołaniu jest paskiem z prążkami, których położenie jest związane z wartością kąta Bragga każdego z nich.



Rys. 2. Geometria dyfrakcji oraz debajogram w metodzie DSH.

Rozkład przestrzenny płaszczyzn o wskaźnikach  $\{hkl\}$  – czyli o odległości między płaszczyznowej  $d_{hkl}$  jest zupełnie przypadkowa i z jednakowym prawdopodobieństwem obsadza biegunami typu  $\{hkl\}$  całą sferę otaczającą miejsce padania wiązki na linię NS, która jest osią naszej próbki.

Warunek Bragga spełniają te wszystkie płaszczyzny, które w stosunku do kierunku wiązki pierwotnej zajmują położenie pod kątem  $\theta$  (rys 1). Jako efekt dyfrakcyjny od płaszczyzn o jednakowej odległości międzypłaszczyznowej powstaje stożek o całkowitym kącie rozwarcia  $4\theta$ . Kąt pomiędzy przedłużeniem wiązki pierwotnej, a wiązką po dyfrakcji wynosi  $2\theta$  - i jest on połówkowym kątem rozwarcia stożka, na którym muszą się układać efekty dyfrakcyjne od płaszczyzn danego, rozpatrywanego typu  $\{hkl\}$  - o danej – stałej dla tego typu - wartości  $d$ .

Dla zwiększenia liczności płaszczyzn, które mają szansę znaleźć się w pozycji dyfrakcyjnej w trakcie ekspozycji próbka jest obracana wokół swej osi.

## Wykonanie ćwiczenia:

**Część I.** Zmierzenie odległości pomiędzy symetrycznymi prążkami na debajogramie przy użyciu negatometru.

1. Umieścić debajogram na negatometrze.
2. Włączyć oświetlenie.
3. Określić pary symetrycznych linii.
4. Zmierzyć odległość pomiędzy symetrycznymi prążkami przy użyciu suwniarki.
5. Określić względne natężenie linii dyfrakcyjnych stosując skalę: 100, 80, 60, 40 i 20[%].

**Część II.** Wykonanie obliczeń.

1. Wyniki przedstawić na karcie identyfikacyjnej. Obliczyć kąt  $\theta$  korzystając ze wzoru:

$$\frac{2l}{2\pi R} = \frac{4\theta}{360^\circ}$$

gdzie:  $2l$  – odległość między symetrycznymi prążkami  
 $2R$  - średnica kamery (114.6mm albo 57.3mm)

2. Przy obliczeniach należy uwzględnić następujące poprawki:
  - a) poprawka na zmierzoną wartość odległości między prążkami:
$$l_{\text{rzeczyw.}} = l_{\text{zmiarz.}} - 2r$$
(gdzie  $r$  – promień próbki;  $2r = 0.6\text{mm}$ )
  - b) poprawka na dokładność suwniarki.
3. Korzystając z równania Bragga obliczyć odległość międzypłaszczyznową dla poszczególnych refleksów.
4. Obliczone odległości międzypłaszczyznowe wraz z określonymi względnymi natężeniami dla tych refleksów umieścić w „Karcie identyfikacyjnej debajogramu”.

**Część III.** Identyfikacja badanej substancji z wykorzystaniem danych zawartych w bazach „Powder Diffraction Data” JCPDS.

1. Wyszukać cztery najbardziej intensywne linie dyfrakcyjne.
2. Odczytać dla nich określone odległości międzypłaszczyznowe i natężenia względne.
3. Wyszukać w katalogu Powder Diffraction Data” JCPDS substancję chemiczną, która odpowiada określonym parametrom.
4. Sprawdzić odpowiedź u prowadzącego zajęcia.
5. Oddać prowadzącemu zajęcia kartę identyfikacji debajogramu.

### *Literatura.*

1. Z. Bojarski, E. Łągiewka, „Rentgenowska analiza strukturalna”, PMN, Warszawa 1988.
2. M. Van Meerssche, M. Feneau – Dupont, „Krystalografia i chemia strukturalna”, PWN, Warszawa 1984.
3. F. Stalony – Dobrzański, wykłady z przedmiotu „Instrumentalne metody badawcze”, AGH, Kraków.
4. Powder Diffraction Data from the Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania 1981.