

Laboratorium z Krystalochemii

2 godz.

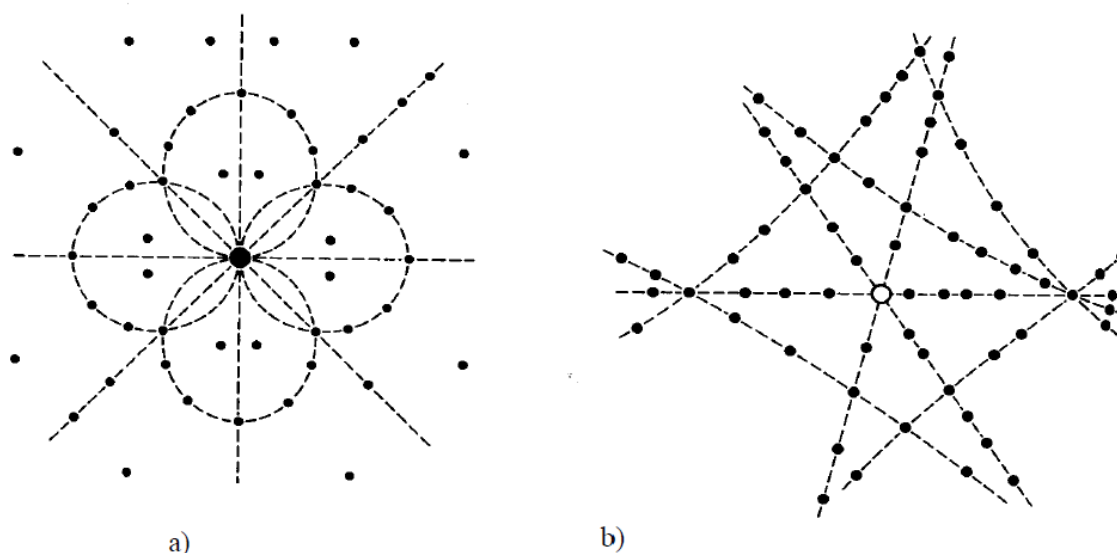
Metody badań monokryształów – metoda Lauego

Cel ćwiczenia: Rejestracja widma dyfrakcyjnego metodą Lauego. Interpretacja uzyskanych widm.

Wstęp teoretyczny:

W metodzie Lauego na nieruchomy kryształ pada polichromatyczna wiązka promieniowania rentgenowskiego. Obraz dyfrakcyjny rejestruje się na płaskiej błonie fotograficznej ustawionej prostopadle do kierunku promieni pierwotnych. Płaską błonę fotograficzną można ustawić w dwóch położeniach:

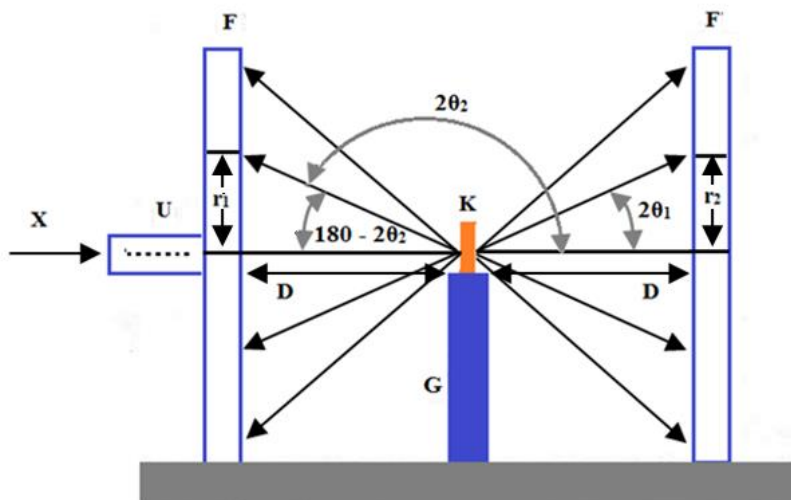
- za kryształem – metoda promieni przechodzących w której otrzymane rentgenogramy nazywa się lauegramami
- między kryształem a błoną fotograficzną – metoda promieni zwrotnych, w której otrzymane rentgenogramy nazywa się epigramami



Rys.1. a) lauegram; b) epigram

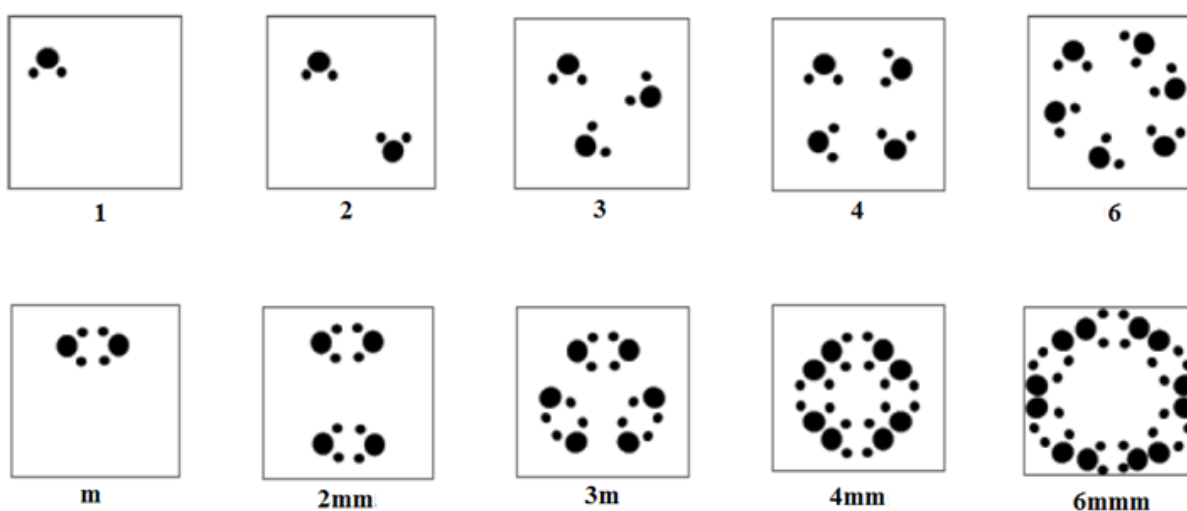
Z lauegramu łatwo można obliczyć kąt ugięcia. W metodzie promieni przechodzących kąt θ dla każdego refleksu jest kreślony wzorem $\text{tg } 2\theta = r/D$, a w metodzie promieni

zwrotnych $\text{tg}(180^\circ - 2\theta) = r/D$ gdzie D – odległość błony fotograficznej od próbki r – odległość refleksu od środka rentgenogramu.



Rys. 2. Metoda Lauego

Istnieje tylko 10 różnych typów symetrii laugramów, które nazywają się obrazami Lauego. Obrazy Lauego oznacza się symbolami międzynarodowymi: 1, 2, 3, 4, 6, m, 2mm, 3m, 4mm, 6mm. Obraz 1 jest obrazem asymetrycznym i powstaje, gdy w kryształach nie występuje żaden element symetrii równoległy do wiązki padającej. Gdy promienie rentgenowskie biegną w kryształach równoległe do osi 2, 3, 4 i 6-krotnej, wówczas otrzymuje się obrazy typu 2, 3, 4 i 6. Gdy promienie rentgenowskie biegną równoległe do płaszczyzny symetrii, wówczas otrzymuje się obraz typu m. Gdy padające promienie rentgenowskie są równoległe do osi n -krotnej, wzdłuż której przecina się n płaszczyzn symetrii, wówczas otrzymuje się obrazy typu 2mm, 3m, 4mm i 6mm.



Rys. 3 Typy obrazów Lauego

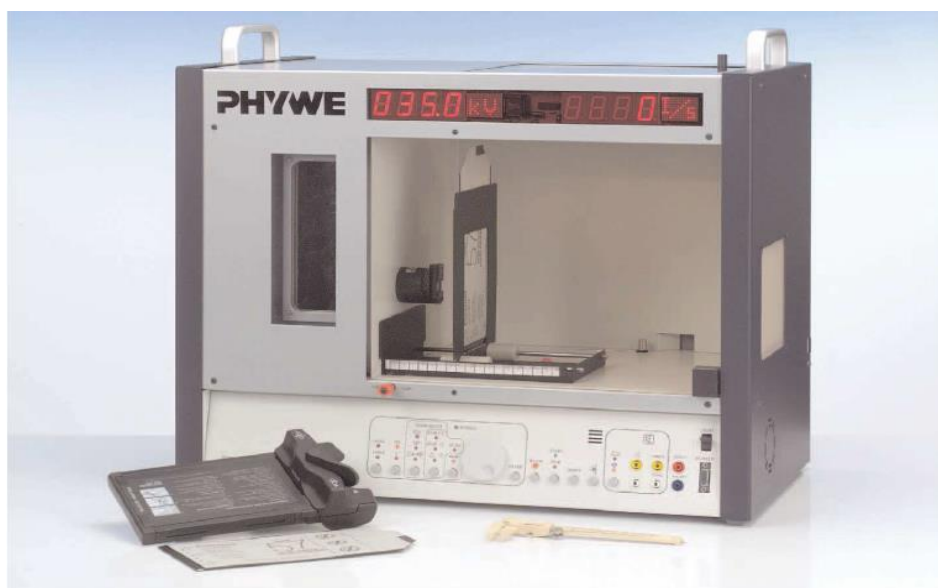
W oparciu o symetrię obrazów Lauego przyporządkowuje się badany kryształ do jednej z 11 klas dyfrakcyjnych, zwanych klasami Lauego (Tabela 1)

Układ krystalograficzny	Grupy punktowe tworzące klasę dyfrakcyjną	Symbol klasy dyfrakcyjnej	Możliwe obrazy Lauego
trójskośny	1, $\bar{1}$	$\bar{1}$	1
jednoskośny	2/m, 2, m	2/m	2, m, 1
rombowy	mmm, 222, mm2	mmm	2mm, m, 1
tetragonalny	4/m, 4, $\bar{4}$	4/m	4, m, 1
tetragonalny	4/mmm, 422, 4mm, $\bar{4}2m$	4/mmm	4mm, 2mm, m, 1
trygonalny	3, $\bar{3}$	$\bar{3}$	3, 1
trygonalny	3m, 32, $\bar{3}m$	$\bar{3}m$	3m, 2, m, 1
heksagonalny	6/m, 6, $\bar{6}$	6/m	6, m, 1
heksagonalny	6/mmm, 622, 6mm, $\bar{6}m2$	6/mmm	6mm, 2mm, m, 1
regularny	m $\bar{3}$, 23	m $\bar{3}$	3, 2mm, m, 1
regularny	m $\bar{3}m$, 432, $\bar{4}3m$	m $\bar{3}m$	4mm, 3m, 2mm, m, 1

Tabela 1. Podział 32 klas krystalograficznych na 11 klas Lauego oraz obrazy Lauego możliwe do otrzymania w danej klasie dyfrakcyjnej

Sprzęt i odczynniki: dyfraktometr PHYWE, komputer PC wraz z oprogramowaniem PHYWE Measure, kryształ LiF, uchwyt na kryształ, uchwyt na błonę fotograficzną, błona fotograficzna.

Programy: JAVA Laue - JCrystal (<http://jcrystal.com/steffenweber/>)



Wykonanie ćwiczenia:

Część I. Rejestracja widma kryształu LiF przy wykorzystaniu metody Lauego.

- 1.1 Na wyjściu promieniowania X zamocować przesłonę o średnicy 1mm wraz z kryształem LiF.
- 1.2 Uchwyt na błonę fotograficzną ustawić w odległości 1,5 cm od kryształu.
- 1.3 W celu uzyskania prawidłowego widma należy upewnić się czy powierzchnia kryształu i błona fotograficzna są do siebie równoległe, a zarazem prostopadłe do belki głównej.
- 1.4. Wprowadzić następujące parametry pracy dyfraktometru:
 - a) Klawiszem **HV-I** wybrać funkcję **HV** i nastawić pokrętkiem wartość 35kV, zatwierdzić klawiszem **ENTER**.

b) Klawiszem **HV-I** wybrać funkcję **I** i nastawić pokrętkiem wartość 1mA, zatwierdzić klawiszem **ENTER**.

c) Przyciskiem **GATE-TIMER** wybrać funkcję **TIMER** i pokrętkiem ustawić żądany czas na 30min., zatwierdzić klawiszem **ENTER**.

d) Klawiszem **HV-ON** włączyć lampę rentgenowską.

1.5 Po zakończeniu rejestracji widma należy wywołać film. (wywoływacz znajduje się nad błoną fotograficzną)

1.6 Po minucie usunąć wywoływacz i włożyć błonę fotograficzną pod strumień zimnej wody i polewać przez ok. 5 minut.

1.7 Obliczyć kąty ugięcia dla uzyskanych refleksów.

Część II. Interpretacja obrazów Lauego dla wybranych związków.

2.1 Korzystając z programu *JAVA Laue* oraz znając parametry komórek poniższych związków określ typy obserwowanych (w różnych kierunkach) obrazów Lauego i na tej podstawie podaj grupę dyfrakcyjną i układ krystalograficzny

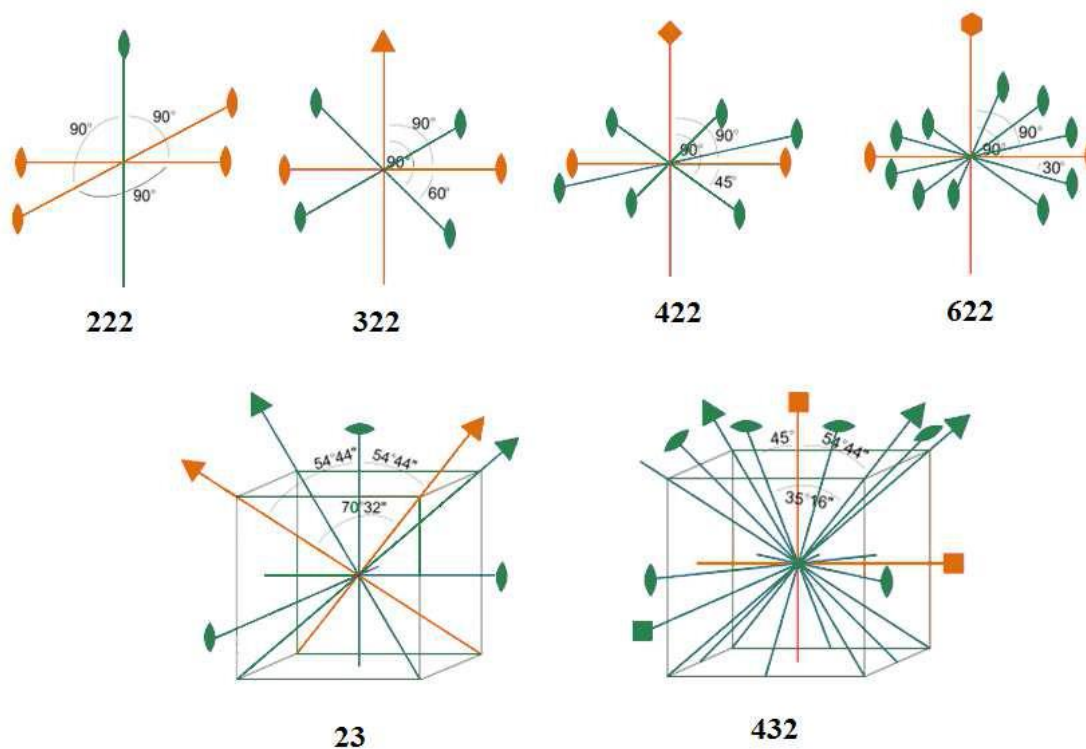
Nazwa związku	Parametry komórki		Kierunek	Typy obrazów Lauego	Grupa dyfrakcyjna Lauego	Układ krystalograficzny
	Długości krawędzi [Å]	Kąty [°]				
P ₄ S ₁₀	a: 9,180 b: 9,190 c: 9,070	α: 101,2 β: 110,5 γ: 92,40	[100] [010] [001] [110] [111]			
Al ₂ O ₃	a: 11,795 b: 2,910 c: 5,621	α: 90 β: 103,79 γ: 90	[010] [100] [001] [110]			
Cd(N ₃) ₂	a: 7,820 b: 6,460 c: 16,04	α: 90 β: 90 γ: 90	[100] [010] [001] [110] [111]			
HgI ₂	a: 4,357 b: 4,357 c: 12,36	α: 90 β: 90 γ: 90	[100] [010] [001] [110] [210] [111]			
CuS	a: 3,802 b: 3,802 c: 16,430	α: 90 β: 90 γ: 120	[001] [100] [010] [110] [210] [111]			
CsCl	a: 7,020 b: 7,020 c: 7,020	α: 90 β: 90 γ: 90	[001] [100] [010] [111] [110] [210] [321]			

2.2 Zapisz obrazy Lauego dla związku HgI₂ i dołącz do sprawozdania.

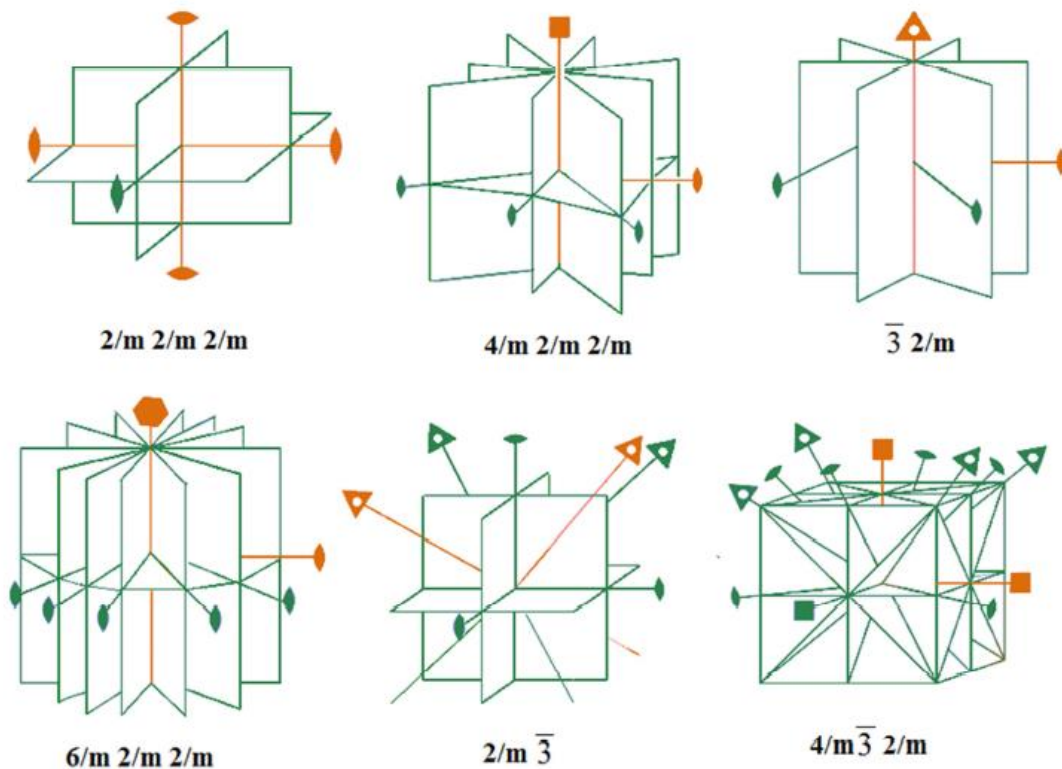
2.3 Korzystając z programu *JAVA Laue* określ, które z poniższych par związków należą do tych samych klas dyfrakcyjnych.

L.p.	Związek nr 1			Związek nr 2		
1	PdF ₂	a: 4,956 b: 4,956 c: 3,389	α : 90 β : 90 γ : 90	NH ₄ Cl	a: 3,868 b: 3,868 c: 3,868	α : 90 β : 90 γ : 90
2	NaCl	a: 5,620 b: 5,620 c: 5,620	α : 90 β : 90 γ : 90	PbS	a: 5,930 b: 5,930 c: 5,930	α : 90 β : 90 γ : 90
3	ZnS	a: 3,811 b: 3,811 c: 6,234	α : 90 β : 90 γ : 120	NaBF ₄	a: 6,837 b: 6,262 c: 6,792	α : 90 β : 90 γ : 90
4	CaO	a: 4,799 b: 4,799 c: 4,799	α : 90 β : 90 γ : 90	K ₂ SO ₄	a: 5,947 b: 5,947 c: 8,375	α : 90 β : 90 γ : 120
5	Zn(OH) ₂	a: 5,160 b: 8,530 c: 4,920	α : 90 β : 90 γ : 90	BaSiO ₃	a: 5,1125 b: 5,1125 c: 12,387	α : 90 β : 90 γ : 120
6	PdO	a: 3,030 b: 3,030 c: 5,333	α : 90 β : 90 γ : 90	MgO	a: 4,217 b: 4,217 c: 4,217	α : 90 β : 90 γ : 90

2.4 Zapisz obrazy Lauego dla par tych związków, które można rozróżnić metodą Lauego i dołącz do sprawozdania.



Rys. 4 Grupy obrotowe



Rys. 5 Grupy centrosymetryczne

Część III. Zadania dodatkowe

1. Na podstawie serii lauegramów stwierdzono, że kryształ należy do grupy dyfrakcyjnej Lauego $4/m$. Do jakiej grupy punktowej może należeć ten kryształ?
2. Do jakiej grupy dyfrakcyjnej Lauego należy kryształ o symbolu grupy punktowej 2 ? Podać symbole innych grup punktowych mających tę samą grupę dyfrakcyjną Lauego.
3. Do jakich klas dyfrakcyjnych Lauego należą substancje, krystalizujące w podanych poniżej grupach przestrzennych:
 - a) $P2_1$,
 - b) $Pban$,
 - c) $P32_1$,
 - d) $P6cc$.
4. Kamera Lauego do badań w promieniach przechodzących ma kasetę w kształcie walca, do której założono błonę fotograficzną o średnicy $2R = 150\text{mm}$. Główna goniometryczna umożliwia ustawienie monokryształu w odległości $D = 30\text{mm}$ od błony. Polichromatyczna wiązka promieniowania padającego na monokryształ składa się z fal o długości od $\lambda_1 = 0,8\text{\AA}$ do $\lambda_2 = 2\text{\AA}$. Jakie są odległości d_{hkl} między płaszczyznami dającymi refleksy rejestrowane na błonie?

5. W kamerze Lauego do badań w promieniach przechodzących błona fotograficzna ma średnicę $2R = 100$ mm. Monokryształ jest ustawiony w odległości $D = 30$ mm od błony. Obliczyć minimalną wartość napięcia pracy lampy rentgenowskiej, przy którym można rejestrować refleksy od płaszczyzn o wartości $d_{hkl} 1,8 \text{ \AA}$.

6. Monokryształ z układu regularnego o $a_0 = 3,61 \text{ \AA}$ jest umieszczony w kamerze do badań w promieniach przechodzących w odległości $D = 30$ mm od błony fotograficznej. Jaka fala daje refleks od płaszczyzny (111), leżący w odległości $r = 30$ mm od środka błony? Jakie refleksy i od jakich długości fal również mogą padać na to samo miejsce na błonie?

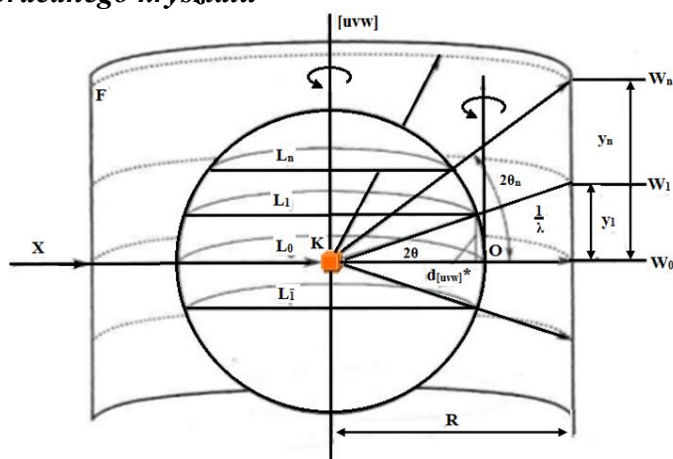
7. Uzupełnij poniższa tabelę

Układ krystalograficzny				Symbol klasy dyfrakcyjnej Lauego
Trójskośny		$\bar{1}$		
Jednoskośny		2		2/m
Rombowy				2/m2/m2/m
Tetragonalny			4	
				$\bar{4} 2m$
Trygonalny		3		
		32		
Heksagonalny			6	
			6mm	
Regularny	m^3			
				m^3m

Dodatkowo proszę rozwiązać zadania o numerach 81, 83, 85, 87, 88, 89, które znajdują się na stronie internetowej Olimpiady Krystalograficznej 2016.

<http://www.komkryst.pan.pl/index.php/en/olimpiada-2016>

Część IV. Metoda obracanego kryształu



Rys.6. Zależności geometryczne między węzłami sieci odwrotnej i refleksami na rentgenogramie w metodzie obracanego kryształu; **K**–monokryształ, **F**–błona fotograficzna, **R**–promień kamery, L_0, L_1, L_n –płaszczyzny sieci odwrotnej, W_0, W_1, W_n –warstwy na rentgenogramie

1. Monokryształ z układu regularnego o $a_0 = 3,16\text{\AA}$ jest umieszczony w kamerze obracanego monokryształu o średnicy $2R = 57,3\text{mm}$, tak, że obraca się wokół osi krystalograficznej X. Obliczyć liczbę warstw, jak jest rejestrowana na błonie o wysokości $h = 100\text{mm}$, przy promieniowaniu $\lambda = 1,54\text{\AA}$.

2. W kamerze o średnicy $2R = 57,3\text{mm}$ jest umieszczony monokryształ obracający się wokół osi krystalograficznej Z. Na monokryształ pada promieniowanie $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54\text{\AA}$. Otrzymano warstwice równikową 0 i cztery warstwice wyższych rzędów. Odstępy między symetrycznymi warstwicami wynoszą odpowiednio: $2y_1 = 10,2\text{mm}$, $2y_2 = 21,6\text{mm}$, $2y_3 = 35,4\text{mm}$, $2y_4 = 56,6\text{mm}$. Obliczyć okres translacji $t[001]$, który odpowiada wartości c_0 .

3. Metodą obracanego kryształu wykonano rentgenogram w kamerze o średnicy $57,3\text{mm}$ stosując promieniowanie rentgenowskie o długości fali $1,524\text{\AA}$. Na skali milimetrowej podłożonej pod rentgenogram określono położenie poszczególnych warstw:

$h = 3$	5,40mm
$h = 2$	22,44mm
$h = 1$	31,83mm
$h = 0$	39,40mm
$h = -1$	46,96mm
$h = -2$	56,35mm
$h = -3$	73,20mm

Obliczyć wartość a_0 kryształu, wykorzystując każdą z warstw. Wynik uśrednić.