

Laboratorium z Krystalografii

2 godz.

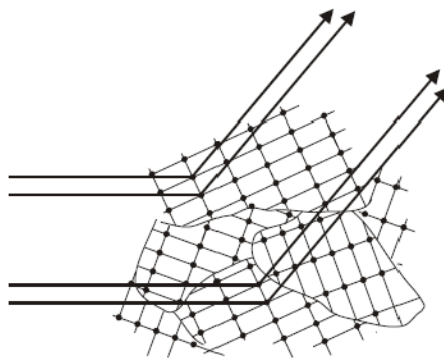
**Rejestracja dyfraktogramów polikrystalicznych związków.
Wskaźnikowanie dyfraktogramów i wyznaczenie typu komórki
Bravais'go.**

Cel ćwiczenia: Celem ćwiczenia jest zarejestrowanie i wskaźnikowanie dyfraktogramu polikrystalicznego KCl i NH₄Cl oraz określenie typu sieci Bravais'go.

Wstęp teoretyczny

Polikryształ – ciało stałe stanowiące zbiór mikrokryształów lub mikrokryształitów zorientowanych w różnych kierunkach. Jeśli mikrokryształy nie są zrosnięte z sobą, to polikryształ jest proszkiem.

Zasadę badania dyfraktometrycznego tego rodzaju materiałów wyjaśnia Rys.1.

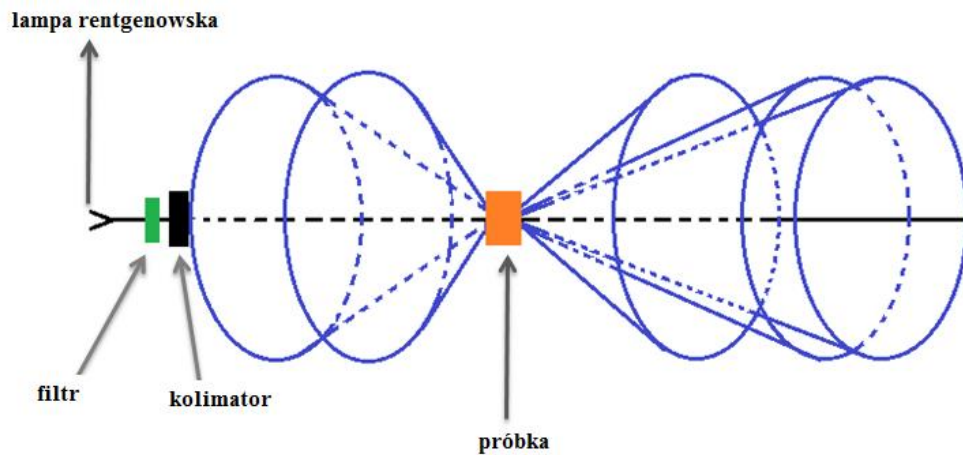


Rys. 1. Wzmocnienie interferencyjne promieni rozproszonych na ziarnach polikryształu.

Wśród dużej liczby przypadkowo zorientowanych kryształitów zawsze znajdą się takie, których orientacja pozwala na spełnienie równania Bragga dla określonych grup płaszczyzn sieciowych. Spełnienie tego warunku przy ustalonej długości fali λ oraz odległości międzypłaszczyznowej d_{hkl} oznacza, że kąt między kierunkiem wiązki padającej a odbitej musi mieć ściśle określoną wartość 2θ wyznaczoną z równania Bragga:

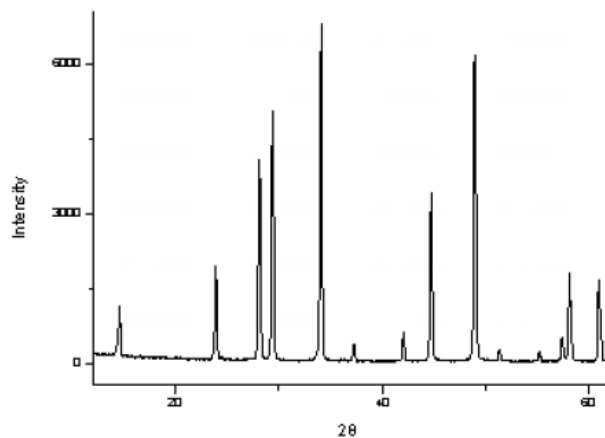
$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1)$$

Tym samym odbicia dyfrakcyjne pochodzące od różnych krystalitów (ale od tej samej rodziny płaszczyzn sieciowych) muszą zawsze leżeć na jednym stożku wyznaczonym przez promienie odbite pod kątem 2θ w stosunku do promienia padającego (Rys.2).



Rys.2. Odbicia dyfrakcyjne od próbki polikrystalicznej

Odbicia pochodzące od różnych rodzin płaszczyzn sieciowych mających inne odległości międzyplaszczynowe d_{hkl} , będą tworzyć osobne stożki o innych wartościach kąta 2θ . W czasie badania rejestruje się położenia kątowe oraz natężenia odbić dyfrakcyjnych od różnych grup płaszczyzn sieciowych. Zarejestrowany obraz dyfrakcyjny tzw. dyfraktogram przedstawiono na Rys. 3.



Rys.3. Dyfraktogram pokazujący położenia kątowe oraz natężenia odbić dyfrakcyjnych od różnych rodzin płaszczyzn sieciowych.

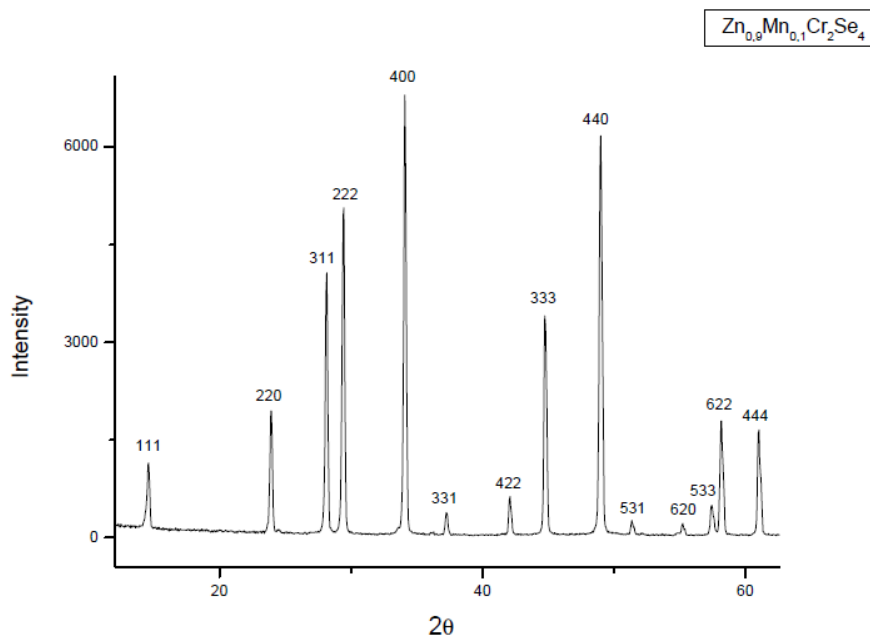
Po odczytaniu z dyfraktogramu wartości kątów θ oraz znając długość fali λ stosowanego promieniowania można wyznaczyć z równania Bragga odległości międzyplaszczynowe d_{hkl} w badanej substancji. Następnym zadaniem jest przyporządkowanie liniom dyfrakcyjnym określonych wskaźników hkl oraz określenie typu sieci translacyjnej komórki elementarnej.

Wskaźnikowanie dyfraktogramu substancji krystalizującej w układzie regularnym

Z połączenia równania kwadratowego (odległość międzyplaszczynowa w funkcji wskaźników Millera i parametrów komórki elementarnej) oraz równania Bragga (1) otrzymuje się tzw. zmodyfikowane równanie kwadratowe:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a_0^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (2)$$

Wskaźniki hkl są zawsze liczbami całkowitymi, stąd suma ich kwadratów $h^2 + k^2 + l^2$ musi być liczbą całkowitą. Znając wartości kątów θ , długość promieniowania rentgenowskiego λ oraz parametr sieciowy a_0 badanej substancji, należy wyliczyć wartości sumy $h^2 + k^2 + l^2$, a następnie korzystając z Tablicy 2, dołączonej na końcu instrukcji, przyporządkować wskaźniki hkl do odpowiednich linii dyfrakcyjnych, tak jak to przedstawiono na Rys.4.



Rys.4. Dyfraktogram związku polikrystalicznego $Zn_{0.9}Mn_{0.1}Cr_2Se_4$ z wyznaczonymi wskaźnikami hkl dla linii dyfrakcyjnych.

Każda płaszczyzna krystaliczna może dawać refleksy nie tylko pierwszego rzędu, lecz także i rzędów wyższych. Stąd wskaźniki refleksów mogą być wielokrotnościami wskaźników płaszczyzn, od których pochodzą. Aby odróżnić wskaźniki refleksów od wskaźników płaszczyzn, ich symbole są pisane bez nawiasów, a wartości liczbowe poszczególnych wskaźników mogą zawierać wspólny dzielnik n , będący rzędem refleksów np. 220, 400. Kąt odbłyску, a więc kierunki wiązek ugiętych dla $\lambda = \text{const}$ zależą jedynie od układu krystalograficznego czyli od kształtów komórki elementarnej i jej wymiarów.

Reguły wygaszeń

Poszczególne typy sieci translacyjnej Bravais'go powodują charakterystyczne wygaszenia. Wygaszenie refleksu nastąpi wtedy, gdy charakterystyczny dla niego czynnik struktury ma wartość zero.

Ogólny wzór na czynnik struktury ma postać:

$$F = \sum_{n=1}^N f_n \exp i\varphi_n \quad (3)$$

gdzie:

f_n – atomowy czynnik rozpraszania n-tego atomu w komórce elementarnej

φ_n – kąt fazowy promieniowania rozproszonego przez n-ty atom w stosunku do promieniowania atomu znajdującego się w początku układu

i – liczba urojona ($\sqrt{-1}$)

Dla ciał krystalicznych, które mają środek symetrii czynnik struktury ma wzór:

$$F = \sum_{n=1}^N f_n \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) \quad (4)$$

Czynnik struktury jest wtedy liczbą rzeczywistą.

Po wyśkaźnikowaniu refleksów, wykorzystując reguły wygaszeń, można określić typ sieci translacyjnej Bravais'go.

Tablica 1. Wskaźniki dopuszczalnych refleksów w różnych typach sieci translacyjnych

| Typ sieci translacyjnej | | Wskaźniki dopuszczalnych refleksów |
|---|---------|--|
| Prymitywna | P | Wszystkie |
| Romboedryczna | R | Wszystkie |
| Centrowana na podstawach | | |
| | A (100) | $k + l = 2n$ |
| | B(010) | $h + l = 2n$ |
| | C(001) | $h + k = 2n$ |
| Ściennie centrowana | F | h, k, l wszystkie parzyste lub wszystkie nieparzyste (zero–parzyste) |
| Przestrzennie centrowana | I | $h + k + l = 2n$ (suma wskaźników – parzysta) |
| Romboedryczna | R | $-h + k + l = 3n$ lub $h - k + l = 3n$ |
| (wskaźnikowanie w układzie heksagonalnym) | | |

Wygaszenia seryjne

Wygaszenia występujące na skutek istnienia w strukturze osi śrubowych dotyczą tylko różnych rzędów refleksów od tej samej rodziny płaszczyzn prostopadłych do osi śrubowych.

Wygaszenia pasowe

Płaszczyzny ślizgowe powodują powstanie wygaszeń, dotyczących refleksów pochodzących od płaszczyzn należących do jednego pasa, którego oś jest prostopadła do płaszczyzny ślizgowej.

Sprzęt i odczynniki: dyfraktometr PHYWE z lampą molibdenową oraz miedziową, polikrystaliczny KCl, polikrystaliczny KBr, polikrystaliczny NH₄Cl moździerz porcelanowy, kuweta, uniwersalny uchwyt do próbek, folia cyrkonowa lub niklowa



Wykonanie ćwiczenia:

Część I. Przygotowanie próbki.

- 1.1. W moździerzu rozetrzeć 2g polikrystalicznego KCl do miłkiej konsystencji, a następnie zmieszać z niewielką ilością wazeliny.
- 1.2. Nałożyć tak przygotowaną próbkę szpatułką do kuwety.
- 1.3. Umocować kuwetę w uniwersalnym uchwycie do próbek.

Część II. Przygotowanie dyfraktometru do pracy.

- 2.1. W komorze eksperymentalnej zamontować przesłonę z otworem kołowym o średnicy 2 mm.
- 2.2. Ustawić goniometr w pozycji 7.
- 2.3. Ustawić synchroniczne obracanie próbki i licznika w proporcji kątowej 2:1.
- 2.4. Ustawić maksymalne wartości natężenia prądu oraz napięcia anodowego lampy rentgenowskiej (1 mA i 35 kV).
- 2.5. Ustawić:

| lampa molibdenowa | lampa miedziowa |
|------------------------------|-------------------------------|
| – zakres kątowy od 3° do 45° | – zakres kątowy od 10° do 55° |
| – krok kątowy: 0.1° | – krok kątowy: 0.1° |
| – czas naświetlania: 30s | – czas naświetlania: 30s |

Część III. Rejestracja dyfraktogramu KCl.

- 3.1. Nacisnąć klawisz „continue” i rozpocząć pomiar.
- 3.2. Zarejestrować widmo (zmierzyć zależności i intensywności promieniowania X od kąta Bragga w zadanym przedziale kąta Θ).
- 3.3. Po zarejestrowaniu widma, nacisnąć „stop measurement”, a następnie zapisać w pamięci komputera.

Część IV. Obróbka danych.

5.1. Odczytać dla każdego dyfraktogramu wartości kątów θ zarejestrowanych linii dyfrakcyjnych.

5.2. Wykorzystując zmodyfikowane równanie kwadratowe (2) oraz znając parametr sieciowy KCl, wywskaźnikować otrzymane dyfraktogramy (czyli każdej z otrzymanych linii dyfrakcyjnych przypisać odpowiedni wskaźnik hkl)

5.3. Wyniki doświadczenia zapisać w tabelce

| L.p. | Numer refleksu | Natężenie | Kąt ugięcia 2Θ | Kąt padania Θ | $\sin\Theta$ | $\sin^2\Theta$ | $h^2+k^2+l^2$ | hkl |
|------|----------------|-----------|-----------------------|----------------------|--------------|----------------|---------------|-------|
| | | | | | | | | |

5.4. Korzystając z podanych tablic oraz reguł wygaszeń określić typ sieci Bravais'go.

5.5. Porównać otrzymane dyfraktogramy i zapisać wnioski.

Powtórzyć punkty I–IV dla związku KBr oraz NH₄Cl

Dane do obliczeń:

$a_0(\text{KCl}) = 6.2931\text{Å}$; $a_0(\text{KBr}) = 6.551\text{Å}$; $a_0(\text{NH}_4\text{Cl}) = 3.866\text{Å}$

$\lambda = 0.71\text{Å}$

$n = 1$

Tablica 2. Wskaźniki refleksów dyfrakcyjnych i sumy ich kwadratów dla układu regularnego.

| Układ regularny | | | |
|-------------------|----------|-----|-----|
| $h^2 + k^2 + l^2$ | hkl | | |
| | P | F | I |
| 1 | 100 | - | - |
| 2 | 110 | - | 110 |
| 3 | 111 | 111 | - |
| 4 | 200 | 200 | 200 |
| 5 | 210 | - | - |
| 6 | 211 | - | 211 |
| 7 | - | - | - |
| 8 | 220 | 220 | 220 |
| 9 | 300, 221 | - | - |
| 10 | 310 | - | 310 |
| 11 | 311 | 311 | - |
| 12 | 222 | 222 | 222 |
| 13 | 320 | - | - |
| 14 | 321 | - | 321 |
| 15 | - | - | - |
| 16 | 400 | 400 | 400 |
| 17 | 410, 322 | - | - |
| 18 | 411, 330 | - | - |
| 19 | 331 | 331 | - |
| 20 | 420 | 420 | 420 |
| 21 | 421 | - | - |
| 22 | 332 | - | 332 |
| 23 | - | - | - |

| | | | |
|----|---------------|----------|---------------|
| 24 | 422 | 422 | 422 |
| 25 | 500, 430 | - | - |
| 26 | 510, 431 | - | 510, 431 |
| 27 | 511, 333 | 511, 333 | - |
| 28 | - | - | - |
| 29 | 520, 432 | - | - |
| 30 | 521 | - | 521 |
| 31 | - | - | - |
| 32 | 440 | 440 | 440 |
| 33 | 522, 441 | - | 0 |
| 34 | 530, 433 | - | 530, 433 |
| 35 | 531 | 531 | - |
| 36 | 600, 442 | 600, 442 | - |
| 37 | 610 | - | - |
| 38 | 611, 532 | - | 611, 532 |
| 39 | - | - | - |
| 40 | 620 | 620 | 620 |
| 41 | 621, 540, 433 | - | - |
| 42 | 541 | - | 541 |
| 43 | 533 | 533 | - |
| 44 | 622 | 622 | 622 |
| 45 | 630, 542 | - | - |
| 46 | 631 | - | 631 |
| 47 | - | - | - |
| 48 | 444 | 444 | 444 |
| 49 | 700, 632 | - | - |
| 50 | 710, 550, 543 | - | 710, 550, 543 |
| 51 | 711, 551 | 711, 551 | - |
| 52 | 640 | 640 | 640 |
| 53 | 720, 641 | - | - |
| 54 | 721, 633, 552 | - | 721, 633, 552 |
| 55 | - | - | - |
| 56 | 642 | 642 | 642 |
| 57 | 722, 544 | - | - |
| 58 | 730 | - | 730 |
| 59 | 731, 553 | 731, 553 | - |
| 60 | - | - | - |
| 61 | 650, 643 | - | - |
| 62 | 732, 651 | - | 732, 651 |
| 63 | - | - | - |
| 64 | 800 | 800 | 800 |
| 65 | 810, 742, 652 | - | - |
| 66 | 811, 741, 554 | - | 811, 741, 554 |
| 67 | 733 | 733 | - |
| 68 | 820, 644 | 820, 644 | 820, 644 |
| 69 | 821, 742 | - | - |
| 70 | 653 | - | 653 |
| 71 | - | - | - |
| 72 | 822, 660 | 822, 660 | 822, 660 |
| 73 | 830, 661 | - | - |

| | | | |
|-----|--------------------|---------------|---------------|
| 74 | 831, 750, 743 | - | 831, 750, 743 |
| 75 | 751, 555 | 751, 555 | - |
| 76 | 662 | 662 | 662 |
| 77 | 832, 654 | - | - |
| 78 | 752 | - | 752 |
| 79 | - | - | - |
| 80 | 840 | 840 | 840 |
| 81 | 900, 841, 744, 663 | - | - |
| 82 | 910, 833 | - | 910, 833 |
| 83 | 911, 753 | 911, 753 | - |
| 84 | 842 | 842 | 842 |
| 85 | 920, 760 | - | - |
| 86 | 921, 761, 655 | - | 921, 761, 655 |
| 87 | - | - | - |
| 88 | 664 | 664 | 664 |
| 89 | 922, 850, 843 | - | - |
| 90 | 930, 851, 754 | - | 930, 851, 754 |
| 91 | 931 | 931 | - |
| 92 | - | - | - |
| 93 | 852 | - | - |
| 94 | 932, 763 | - | 932, 763 |
| 95 | - | - | - |
| 96 | 844 | 844 | 844 |
| 97 | 940, 665 | - | - |
| 98 | 941, 853, 770 | - | 941, 853, 770 |
| 99 | 933, 771, 755 | 933, 771, 755 | - |
| 100 | 10,0,0; 860 | 10,0,0; 860 | 10,0,0; 860 |

Część V. Zadania.

Zadanie 1.

Przedstawić warunki wygaszeń dla komórki Bravais’go typu P, I, F i C, a swoją odpowiedź uzasadnij obliczeniami w oparciu czynniki struktury dla struktur centrosymetrycznych.

Zadanie 2.

Uzupełnić tabelę dotyczącą reguł wygaszeń pasowych (Tabela 1) i seryjnych (Tabela 2)

Tabela 1

| Płaszczyzna poślizgu i jej orientacja | Składowa translacyjna | Typ refleksu | Refleks występuje, gdy |
|---------------------------------------|-----------------------|--------------|------------------------|
| $c_{(100)}$ | | | |
| $a_{(010)}$ | | | |
| $b_{(100)}$ | | | |
| $c_{(010)}$ | | | |
| $d_{(001)}$ | | | |
| $n_{(010)}$ | | | |
| $d_{(010)}$ | | | |

Tabela 2

| Oś śrubowa | Składowa translacyjna | Kierunek osi | Typ refleksu | Refleks występuje, gdy |
|------------|-----------------------|--------------|--------------|------------------------|
| 2_1 | | [001] | | |
| 3_2 | | [100] | | |
| 4_1 | | [010] | | |
| 6_3 | | [001] | | |
| 3_2 | | [100] | | |
| 4_2 | | [010] | | |
| 6_5 | | [001] | | |

Zadanie 3. Uzupełnij poniższą tabelę

| Grupa przestrzenna | Układ krystalograficzny | Grupa punktowa | Klasa Lauego | Typ refleksu | Refleks występuje gdy |
|--------------------|-------------------------|----------------|--------------|---|-----------------------|
| $P2_1/m$ | | | | hkl 0k0 | |
| $I2_12_12_1$ | | | | hkl h00 0k0 00l | |
| $P2_1/b2_1/c2_1/a$ | | | | hkl 0kl h0l hk0 h00 0k0 00l | |
| $I4_1$ | | | | hkl 00l | |
| $Pmc2_1$ | | | | hkl h0l 00l | |

Dodatkowo proszę rozwiązać *zadania o numerach 91, 102–108*, które znajdują się na stronie internetowej Olimpiady Krystalograficznej 2016.

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

Wskaźnikowanie dyfraktogramu substancji w przypadku nieznanymi parametrów komórki elementarnej

Gdy nie są znane parametry komórki elementarnej, należy dopasować rentgenogram do układu krystalograficznego zaczynając od układu regularnego. Zmodyfikowane równanie kwadratowe dla układu regularnego można przedstawić następująco:

$$\sin^2\theta_{hkl} = A(h^2 + k^2 + l^2), \quad \text{gdzie: } A = \frac{\lambda^2}{4a_0^2} \quad (1)$$

Dzieląc uzyskane eksperymentalne wartości $\sin^2\theta_{hkl}$ przez wartość $\sin^2\theta_{h_1k_1l_1}$, pierwszego refleksu na rentgenogramie, uzyskuje się zespół równań typu:

$$\frac{\sin^2\theta_{hkl}^{eksp}}{\sin^2\theta_{h_1k_1l_1}^{eksp}} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}$$

Gdy suma kwadratów wskaźników pierwszego refleksu $h_1^2 + k_1^2 + l_1^2$ jest równa:

- $h_1^2 + k_1^2 + l_1^2 = 1$ wówczas ilorazy sinusów są liczbami całkowitymi;
- $h_1^2 + k_1^2 + l_1^2 = 2$ wówczas ilorazy sinusów są liczbami całkowitymi lub wykazują po przecinku cyfrę 5;
- $h_1^2 + k_1^2 + l_1^2 = 3$ wówczas ilorazy sinusów są liczbami całkowitymi lub wykazują po przecinku cyfrę 33 lub 66;

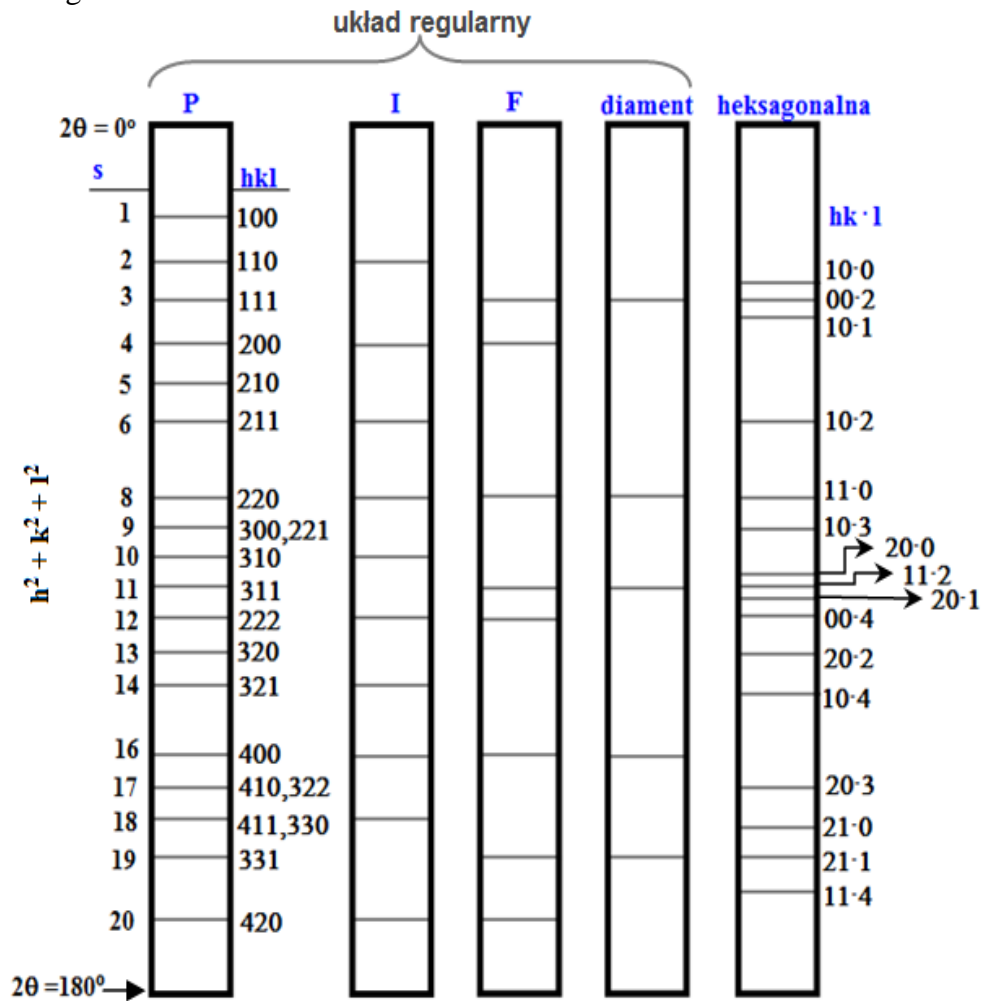
Po stwierdzeniu, jakie liczby występują w ilorazach, można określić wartość sumy kwadratów wskaźników pierwszego refleksu $h_1^2 + k_1^2 + l_1^2$, a stąd obliczyć z równania (1) wartość A.

Znając stałą wartość A, oblicza się sumę $(h^2 + k^2 + l^2)$ dla poszczególnych refleksów

$$h^2 + k^2 + l^2 = \sin^2\theta_{hkl}^{eksp} / A$$

Następnie zaś znajduje się poszczególne wskaźniki, korzystając z poniższej Tabeli 1 (lub Tabeli 2 zamieszczonej w instrukcji 11 <http://uranos.cto.us.edu.pl/~crystal/mag/mag11.pdf>)

Tabela 1. Wskaźniki refleksów dyfrakcyjnych i sumy ich kwadratów dla układu regularnego i heksagonalnego



Zadania dodatkowe

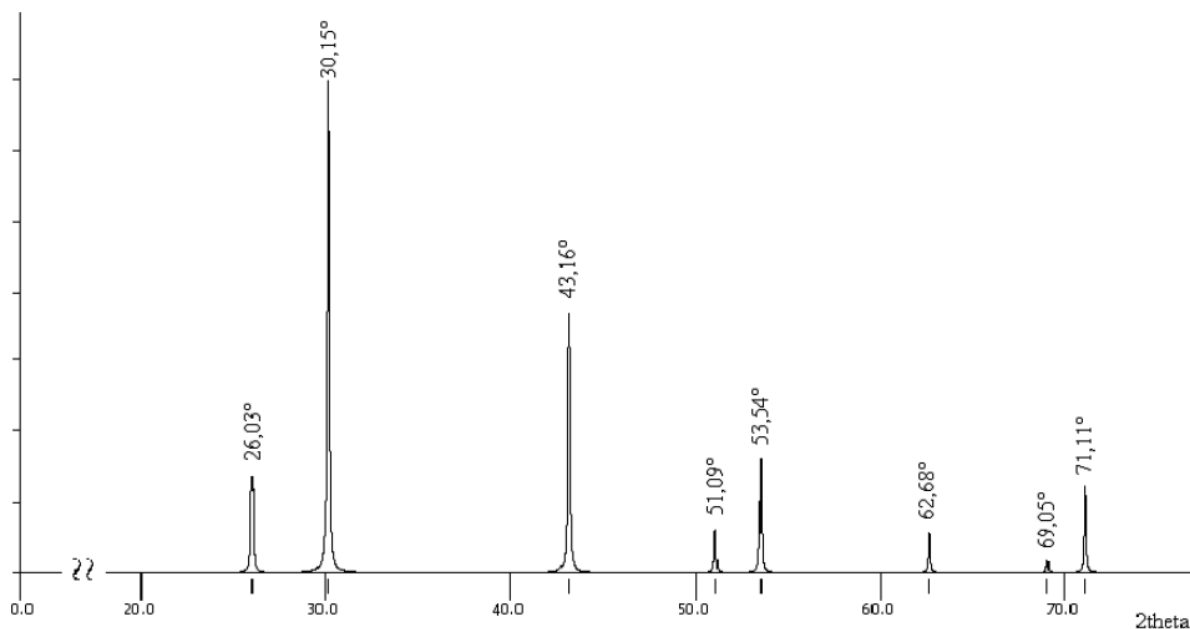
Zadanie 1

Wykonano rentgenogram substancji polikrystalicznej z zastosowaniem promieniowania CuK α . Wyznaczono kąty θ refleksów dyfrakcyjnych, ich natężenia oraz wartości d_{hkl} . Znaleźć wskaźniki hkl refleksów dyfrakcyjnych

| Numer refleksu | I/I_0 | θ [°] | d_{hkl} [Å] |
|----------------|---------|--------------|---------------|
| 1 | 100 | 19.24 | 2.338 |
| 2 | 47 | 22.37 | 2.024 |
| 3 | 22 | 32.57 | 1.431 |
| 4 | 24 | 39.10 | 1.221 |
| 5 | 7 | 41.20 | 1.169 |
| 6 | 2 | 49.57 | 1.012 |
| 7 | 8 | 56.00 | 0.9289 |
| 8 | 8 | 58.37 | 0.9055 |
| 9 | 8 | 69.00 | 0.8266 |

Zadanie 3

Na poniższym rysunku przedstawiono dyfraktogram proszkowy próbki (z użyciem promieniowania $\text{CuK}_{\alpha 1}$ o długości fali $\lambda=1.5406\text{\AA}$). Na podstawie analizy uzyskanego obrazu dyfrakcyjnego stwierdzono, że badana próbka składa się z jednej fazy krystalicznej, która jest izostrukuralna z NaCl .



Polecenia:

- Przypisz wskaźniki Millera poszczególnym refleksom widocznym na obrazie dyfrakcyjnym.
- Oblicz liczbę kationów i anionów związku, wchodzących w skład tej komórki
- Wyznacz parametry sieciowe oraz objętość komórki elementarnej związku.

Literatura:

- Z Bojarski, E. Łągiewka, Rentgenowska analiza strukturalna, wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, 1995
- Y. Waseda, E. Matubara, K. Shinoda, X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems, Springer, doi: 10.1007/978-3-642-16635-8