



Krystalografia

Dyfrakcja na monokryształach.
Analiza dyfraktogramów



Wyznaczanie struktury

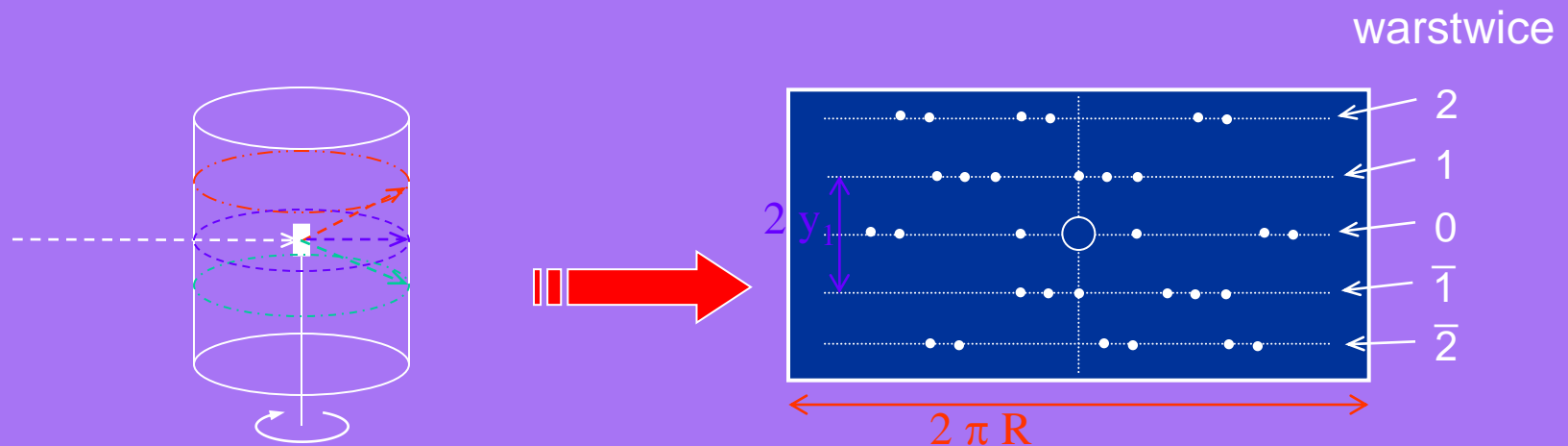
- Pomiar obrazów dyfrakcyjnych
- Stworzenie modelu niezdeformowanej sieci odwrotnej refleksów
- Wybór komórki elementarnej sieci rzeczywistej: określenie układu krystalograficznego oraz typu sieci Bravais
- Przypisanie indeksów poszczególnym refleksom (wskaźnikowanie)
- Znalezienie grupy przestrzennej oraz współrzędnych atomów zawartych w części niezależnej komórki elementarnej na podstawie analizy intensywności

Metody krystalografii dyfrakcyjnej

- Rejestracja obrazu dyfrakcyjnego – sieć odwrotna zdeformowana:
 - rentgenogram oscylacyjny
 - zdjęcie Weissenberga - zastosowanie przesłon i sprzężenie obrotu kryształu z przesuwem błony umożliwia rejestrację poszczególnych warstwic
- sieć odwrotna niezdeformowana:
 - metoda de Jonga-Boumana
 - metoda precesyjna

Metoda obracanego kryształu

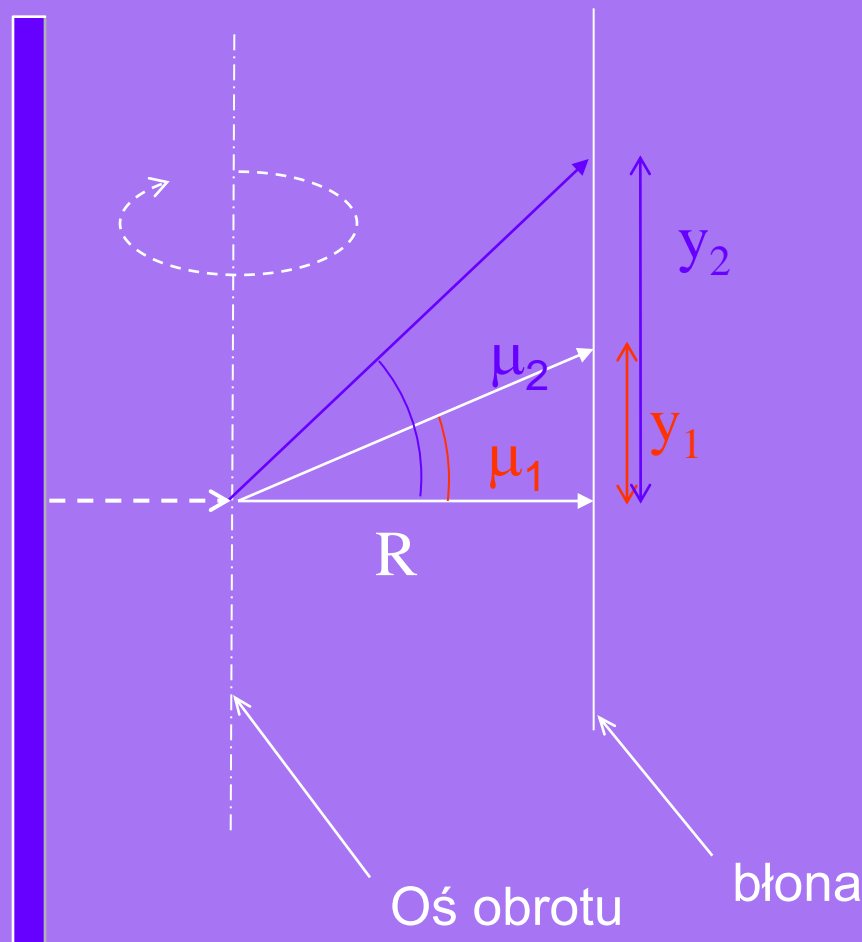
- Kasetka cylindryczna z błoną rentgenowską
- Kryształ jest obracany lub oscyluje w zakresie kątów $\pm 2 \div \pm 20^\circ$ wokół osi Z
- Kryształ jest zorientowany osią krystalograficzną w kierunku Z



Interpretacja rentgenogramu

- Powstawanie warstwic jest analogią do powstawania stożków przy dyfrakcji od prostej sieciowej
- warstwica zerowa zawiera refleksy $hk0$, warstwica pierwsza $hk1$ itd.
- obracanie kryształu umożliwia ustawienie płaszczyzn w położenie dyfrakcyjne
- odległość warstwic wyznacza okres identyczności w kierunku osi obrotu Z

Wyznaczanie parametru sieci T_c



Warunek Lauego:

$$d \cos \alpha_0 - d \cos \alpha_1 = n \lambda$$

$$\alpha_0 = 90, \alpha_1 = 90 - \mu_1$$

$$d \cos(90 - \mu) = n \lambda$$

$$d \sin \mu = n \lambda$$

$$\operatorname{tg} \mu_n = \frac{y_n}{R}$$

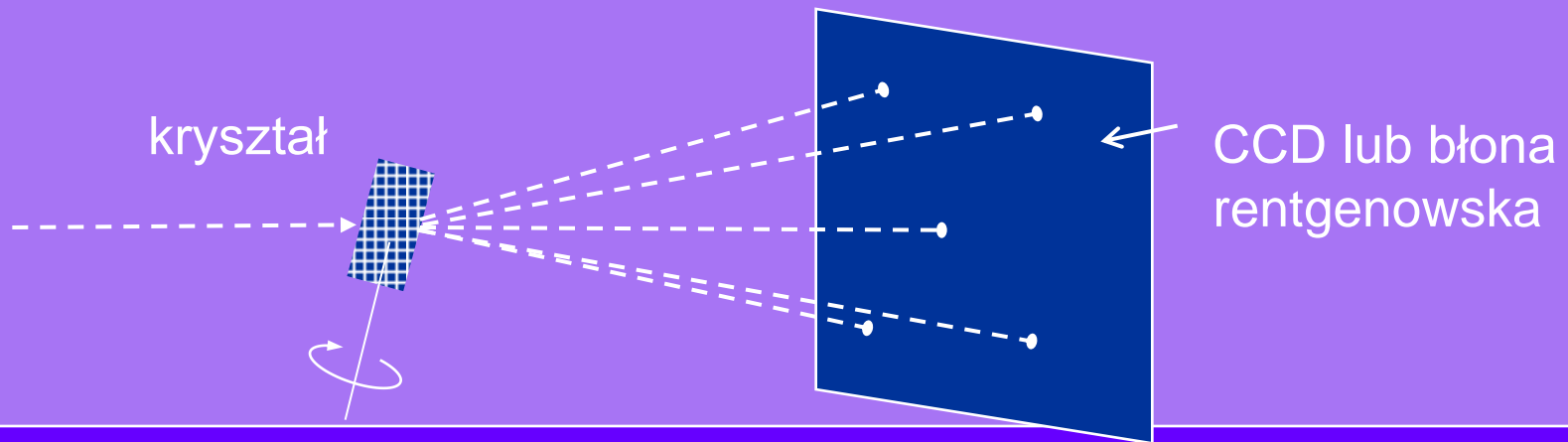
$$T_c = \frac{n \lambda}{\sin \mu_n}$$

Cechy metody obracanego krysztalu

- W zasadzie można by wyznaczyć wszystkie stałe sieciowe a , b , c odpowiednio mocując kryształ w trzech położeniach
- Informacja o dwuwymiarowej warstwyce sieci odwrotnej jest jednowymiarowa

Metoda obracanego kryształu, wersja CCD

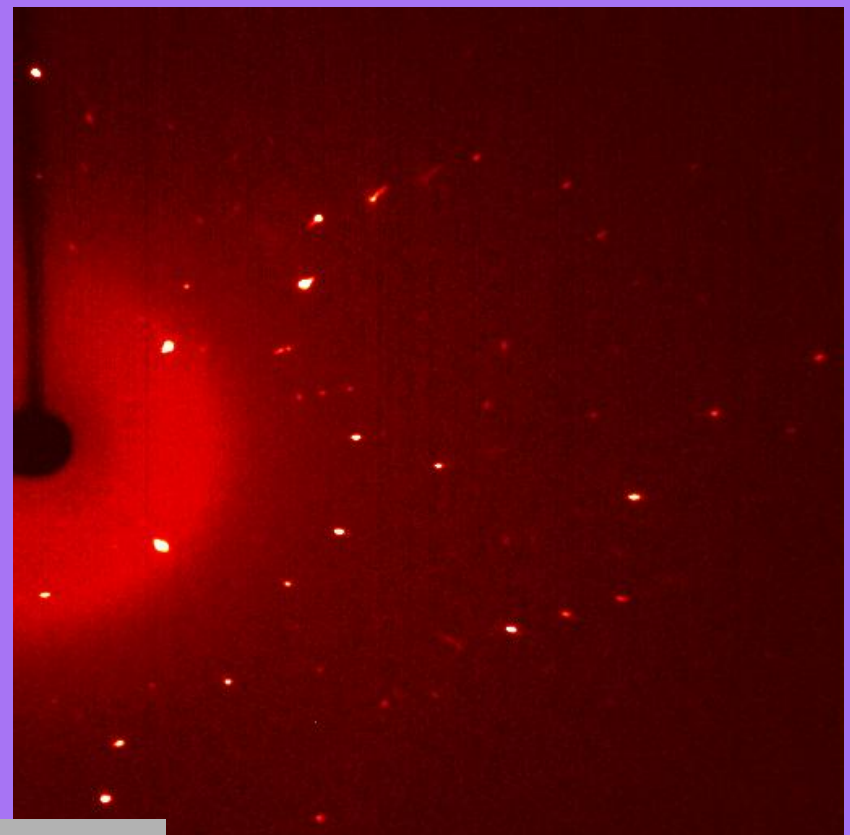
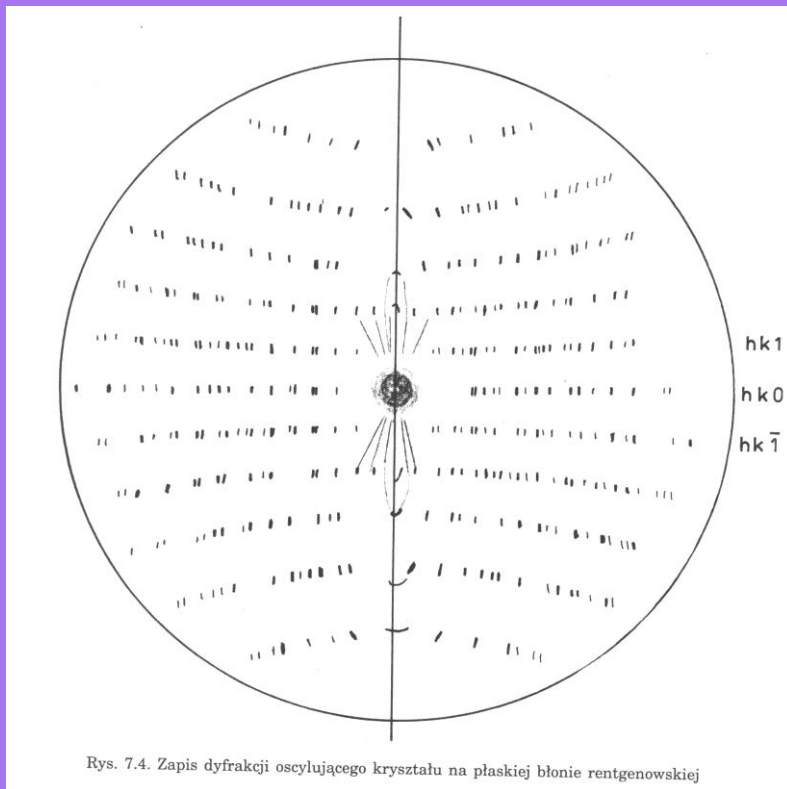
- Wiązka promieni X pada na monokryształ, ulega dyfrakcji i jest rejestrowana na płaskiej, nieruchomej matrycy CCD lub błonie fotograficznej. Kryształ jest obracany w zakresie kątów $\pm 0.5 \div \pm 2^\circ$
- Kryształ jest zorientowany osią krystalograficzną w przypadkowym kierunku, obraz jest przetwarzany komputerowo na sieć niezdeformowaną



Cechy rejestrowanego obrazu

- W wyniku nachylenia osi kryształu w stosunku do osi obrotu obraz warstwicy (jako przecięcie stożka i płaszczyzny) układa się w kształcie koła, elipsy, paraboli lub hiperboli

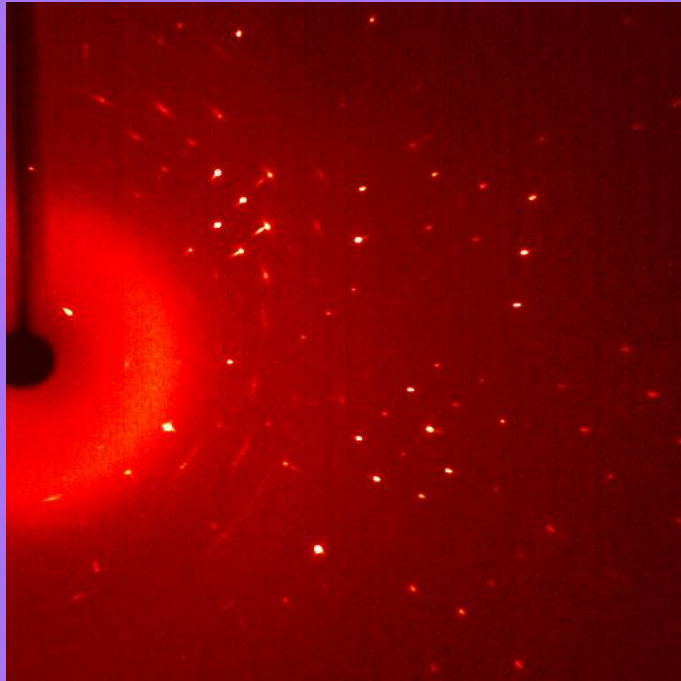
Przykładowe zdjęcia



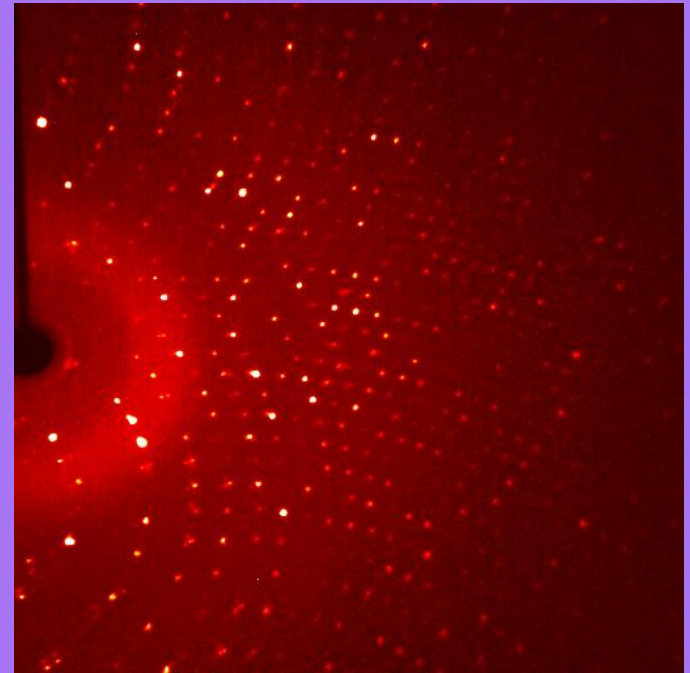
Obraz na błonie fotograficznej,
kryształ zorientowany osią Z pionowo

Obraz na matrycy CCD

Dyfrakcja a wielkość sieci



komórka elementarna (P21/c):
13.195 11.467 15.728
90 101.0 90



komórka elementarna (Pbcu):
24.614 24.097 52.180
90 90 90

Rejestracja obrazu dyfrakcyjnego

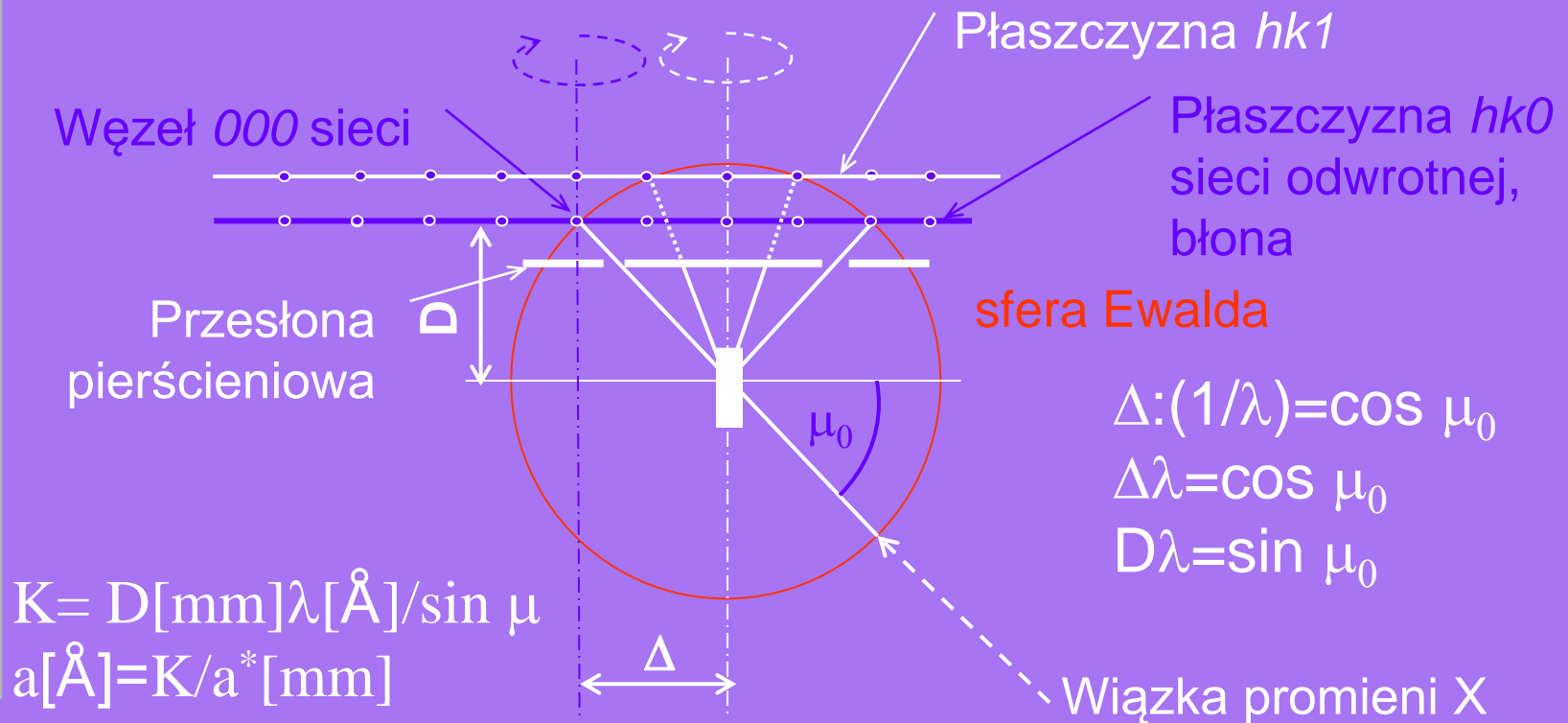
- Mamy 2 możliwości:
 - rejestrujemy obraz zdeformowany i program komputerowy dokonuje wyboru komórki elementarnej i indeksuje refleksy.
 - rejestrujemy od razu obraz niezdeformowanej sieci odwrotnej, co ułatwia „ręczny” wybór komórki elementarnej, ocenę symetrii i przypisanie grupy przestrzennej. Wymaga to orientowania kryształu i jest czasochłonne.

Metoda de Jonga-Boumana

- Rejestrujemy **niezdeformowaną** sieć odwrotną
- Przesłona pierścieniowa „wycina” refleksy tylko jednej warstwy
- Błona, której oś obrotu jest oddalona od osi kryształu, porusza się synchronicznie z obrotem kryształu

Metoda de Jonga-Boumana

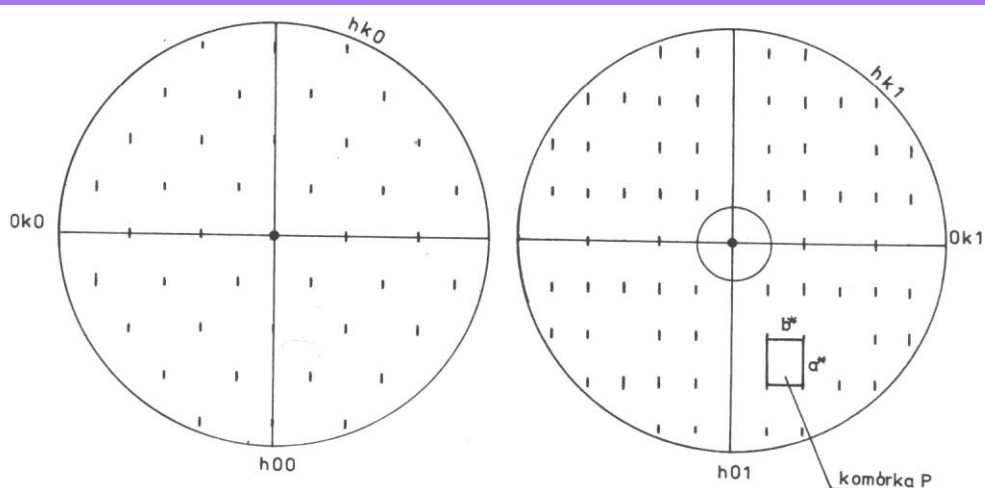
- Aby zarejestrować warstwice zerową wiązka musi być nachylona do osi obrotu kryształu!



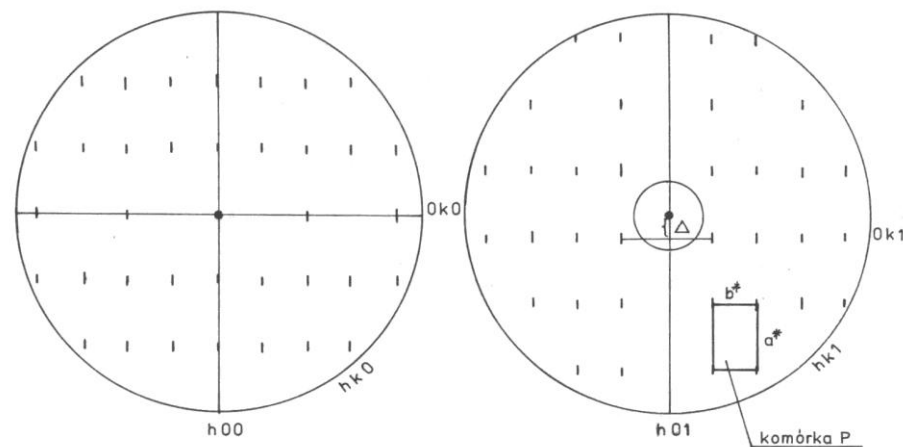
Zasada pomiaru

- Obrót kryształu jest zgodny z obrotem błony rejestrującej, oś obrotu błony jest przesunięta od osi obrotu kryształu
- Przesłona pierścieniowa wycina jedynie stożek odpowiadający jednej warstwie
- Obrót kryształu powoduje naprowadzanie kolejnych węzłów warstwy sieci odwrotnej na pierścień będący przekrojem sfery Ewalda przez błonę fotograficzną

Przykłady rentgenogramów uzyskanych metodą de Jonga- Boumana



Rys. 8.2. Rentgenogramy de Jonga-Boumana, warstwica $hk0$ i $hk1$



Rentgenogramy wykonane metodą de Jonga-Boumana, warstwice $hk0$ i $hk1$

Interpretacja dyfraktogramów sieci niezdeformowanej

- Na podstawie zdjęć warstwic możemy:
 - wyznaczyć grupę Lauego kryształu
 - określić wartości parametrów komórki elementarnej
 - na podstawie schematu wygaszeń systematycznych określić typ komórki Bravais'go
- Jeżeli znamy gęstość możemy określić liczbę cząsteczek w komórce elementarnej Z

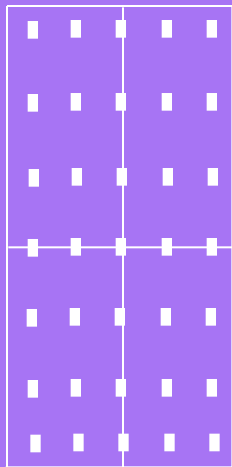
Wyznaczanie parametrów komórki elementarnej

- Położenie refleksów dyfrakcyjnych zależy od wielkości i geometrii komórki elementarnej ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)
- Zawartość komórki elementarnej wpływa jedynie na intensywność poszczególnych refleksów

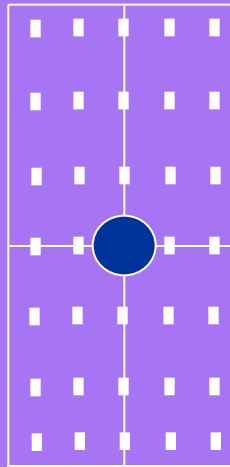
Wyznaczanie typu komórki Bravais'go

- Wygaszenia systematyczne spowodowane centrowaniem sieci
 - **P** brak wygaszeń systematycznych
 - **C** refleksy występują dla: $h+k = 2n$
 - **I** refleksy występują dla: $h+k+l = 2n$
 - **F** refleksy występują dla: h, k, l wszystkie parzyste lub wszystkie nieparzyste, czyli jednocześnie: $h+k = 2n$, $k+l = 2n$ i $h+l = 2n$

Wygląd rentgenogramów sieci centrowanych typu *P* i *C*

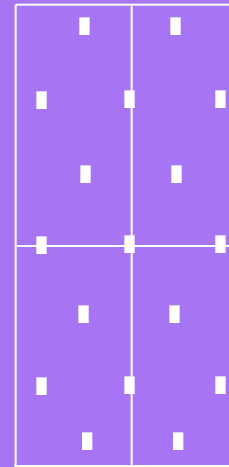


$hk0$

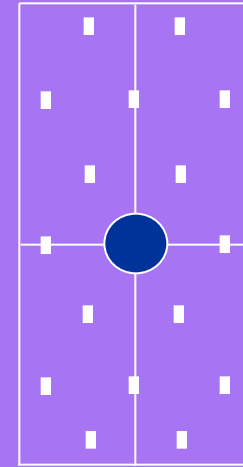


$hk1$

Pmmm



$hk0$

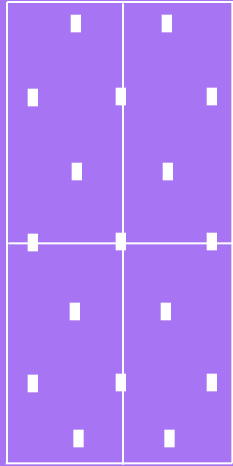


$hk1$

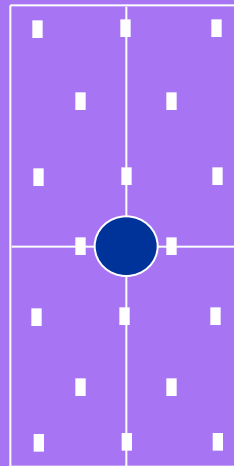
Cmmm

$h+k=2n$

Wygląd rentgenogramów sieci centrowanych typu *I* i *F*



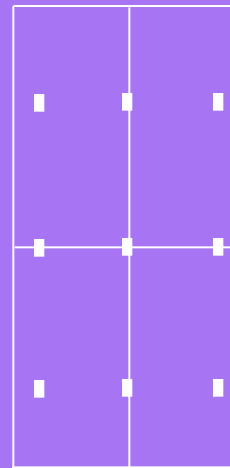
hk0



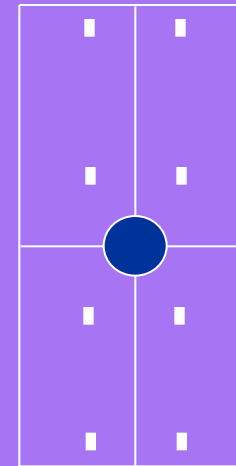
hk1

*I*mmm

$$h+k+l=2n$$



hk0



hk1

*F*mmm

$$h+k=2n \text{ i } h+l=2n \text{ i } k+l=2n$$

Symetria sieci odwrotnej. Klasy Lauego

- Prawo Friedla: $I_{hkl} = I_{-h -k -l}$
- Symetria rentgenogramów: symetria grup punktowych podwyższona o środek symetrii
- 11 klas Lauego (Friedla):
 - $\bar{1}$, $2/m$, mmm , $4/m$, $4/mmm$, $\bar{3}$, $\bar{3}m$,
 $6/m$, $6/mmm$, $m\bar{3}$, $m\bar{3}m$

Podsumowanie

- Do badań ilościowych w rentgenowskiej analizie strukturalnej używa się promieniowania monochromatycznego
- Warunki dyfrakcji określają równania Lauego bądź równanie Bragga
- Pojęcia sieci odwrotnej i sfery Ewalda ułatwiają interpretację obrazu dyfrakcyjnego
- Zastosowanie metody Lauego umożliwia podjęcie badań jakościowych oraz ocenę symetrii kryształu przez przypisanie mu jednej z 11 klas Lauego