




Krystalografia

Wyznaczanie grupy przestrzennej na
podstawie wygaszeń
systematycznych



Analiza informacji zawartej w rentgenogramach

- wyznaczenie stałych sieciowych
- analiza symetrii - wyznaczenie grupy punktowej symetrii (klasy Lauego)
- analiza wygaszeń sieciowych - wyznaczenie typu komórki Bravais'go
- analiza wygaszeń pasowych i osiowych - próba określenia grupy przestrzennej

Uzasadnienie teoretyczne wygaszeń

- Intensywność refleksu: $I_{hkl} = F_{hkl}^2 T A PL p_{(hkl)}$
 - czynniki: T – temperaturowy, A – absorpcyjny, PL – polaryzacja Lorentza, p – krotność płaszczyzny
- Czynniki struktury F_{hkl} dany jest wzorem:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

- gdzie:
 - $i = \sqrt{-1}$,
 - x_j, y_j, z_j współrzędne j -tego atomu
 - f_j czynnik atomowy (zależy od rodzaju atomu i kąta θ , stabelaryzowany)

Wygaszenia sieciowe

- W sieci C każdemu atomowi o współrzędnych (x,y,z) towarzyszy $(x+1/2, y+1/2, z)$, mamy więc dla tych atomów sumę

$$f e^{2\pi i(hx+ky+lz)} + f e^{2\pi i(hx+0.5h+ky+0.5k+lz)} = \\ f e^{2\pi i(hx+ky+lz)} + f e^{2\pi i(hx+ky+lz)} e^{2\pi i 0.5(h+k)}$$

gdy $h+k = 2N$ (N - całkowite)

$$\text{to czynnik } e^{2\pi i 0.5(h+k)} = e^{2\pi i N} = 1$$

gdy $h+k = 2N + 1$

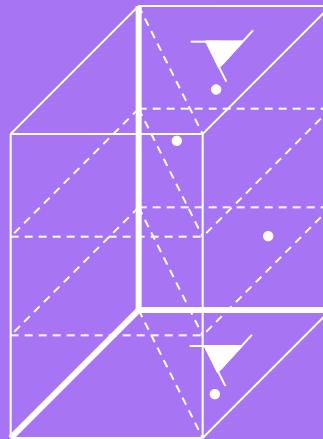
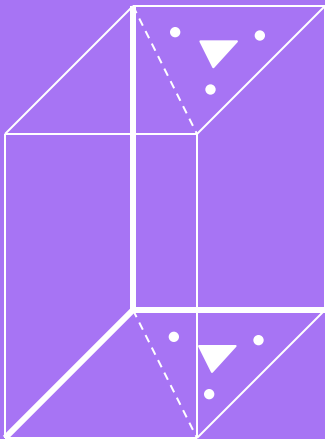
$$\text{to czynnik } e^{2\pi i 0.5(h+k)} = e^{2\pi i(N+0,5)} = e^{2\pi i N} \cdot e^{\pi i} = -1$$

$$\text{bo } e^{\pi i} = \cos(\pi) + i\sin(\pi) = -1$$

- Ponieważ jest tak dla każdego atomu - zawsze dla nieparzystej sumy $h+k$ uzyskamy zerowy czynnik struktury, czyli zerową intensywność refleksu. Każdy z atomów wnosi zerowy udział, więc ich suma=0.
- Podobnie można uzasadnić wygaszenia w innych centrowanych sieciach Bravais A, B, I, F, R oraz inne rodzaje wygaszeń systematycznych

Wygaszenia seryjne

- osie śrubowe powodują „rozszczerpienie” płaszczyzn prostopadłych do nich na kilka równoważnych płaszczyzn (na tyle, ile wynosi ich krotność)



Osie 2_1 równoległe do:

x: $h00$, $h=2n$

y: $0k0$, $k=2n$

z: $00l$, $l=2n$,

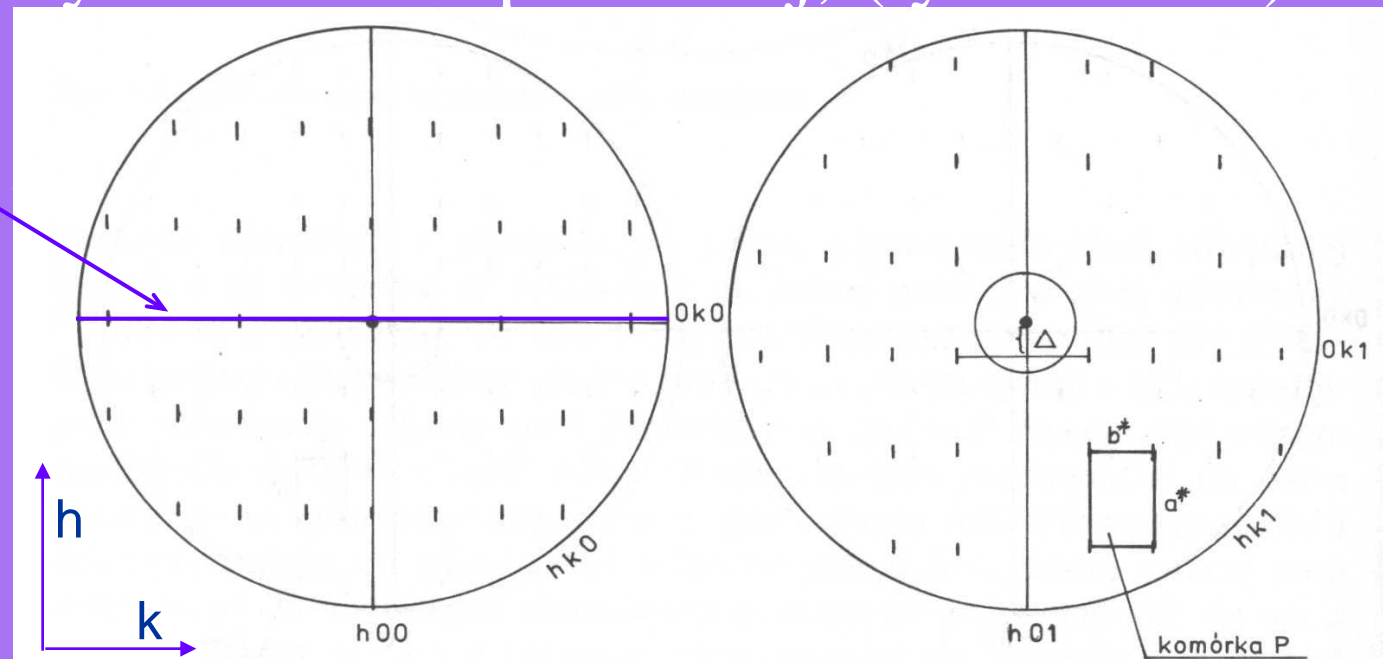
Osie 3_1 , 3_2

z: $00l$, $l=3n$, itd.

Przykład wygaszenia seryjnego

- Grupa $P2_1/c$, warstwica $hk0$ zawiera refleksy $0k0$ na osi poziomej, (tylko $k=2n$)

oś $0k0$

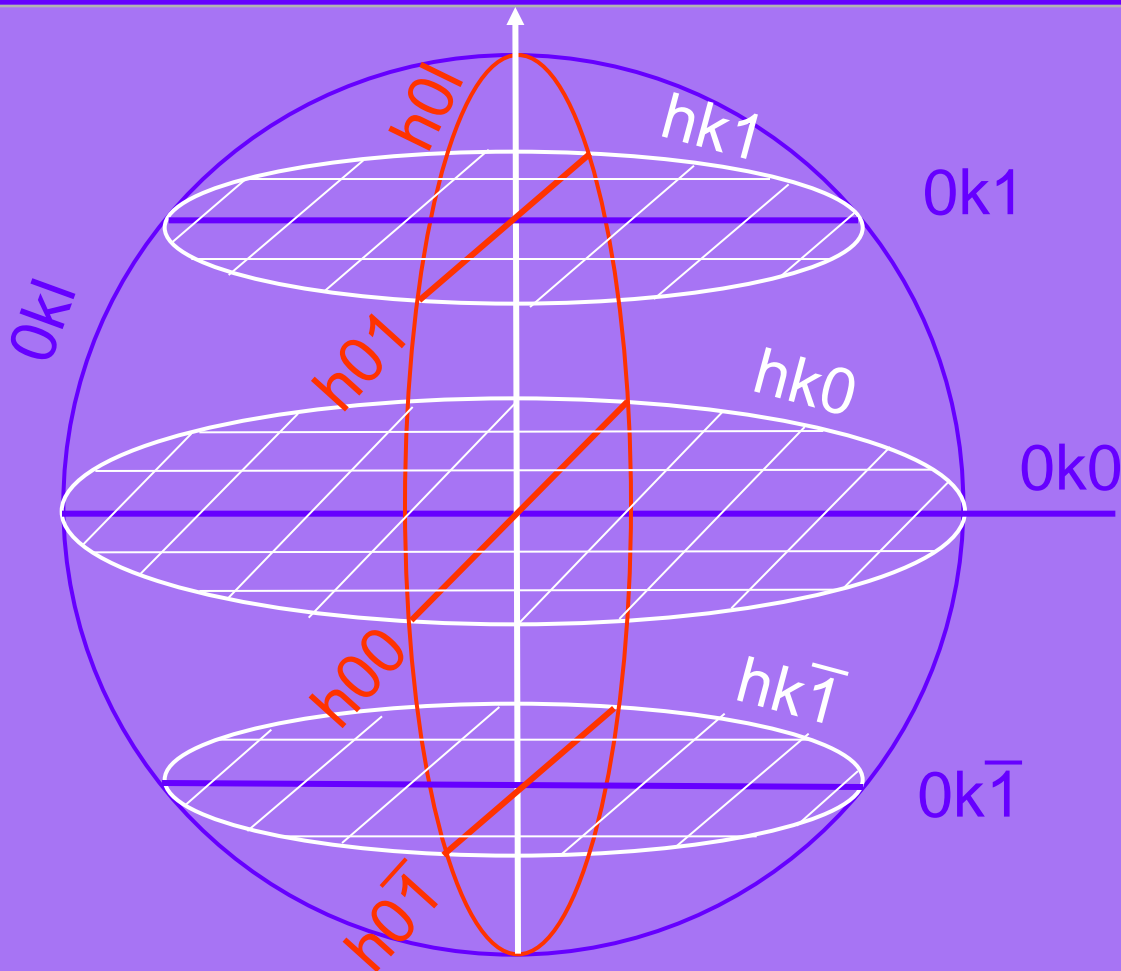


Rentgenogramy wykonane metodą de Jonga-Boumana, warstwice $hk0$ i $hk1$

Wygaszenia pasowe

- Powodują je płaszczyzny poślizgu
- Indeksy płaszczyzn prostopadłych do osi:
 - x : $0kl$
 - y : $h0l$
 - z : $hk0$
- Przykład: płaszczyzna c w grupie $P2_1/c$ powoduje zagęszczenie punktów w kierunku osi c : refleksy $h0l$ występują tylko dla $l=2n$

Analiza warstwicy prostopadłych

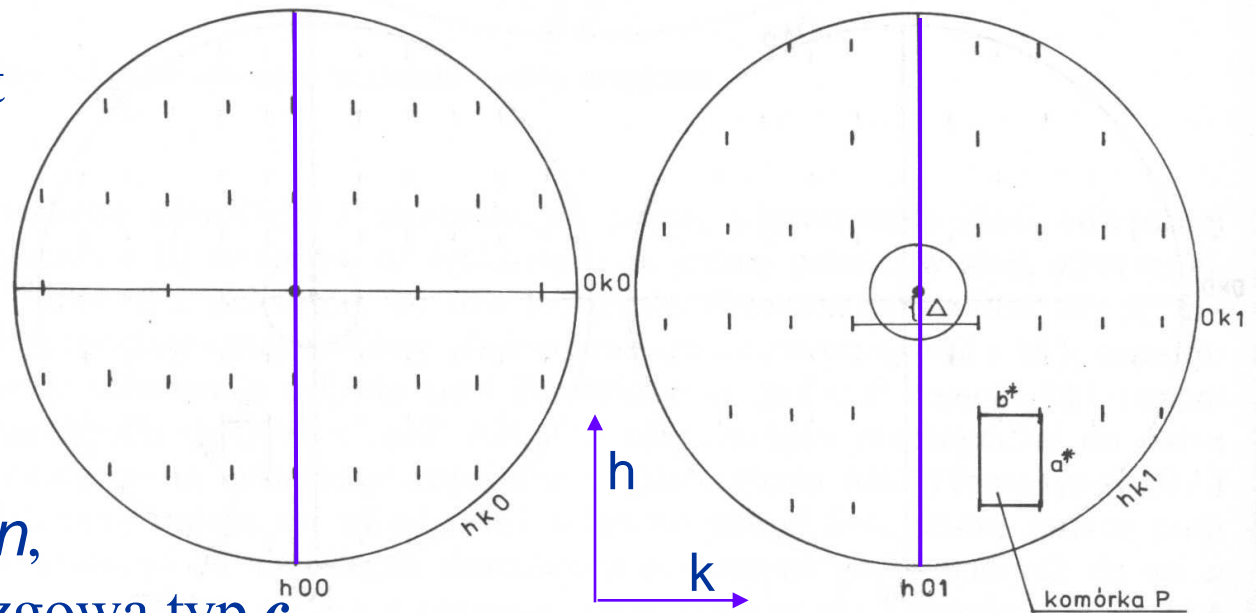


Na warstwicach
hk0 i **hk1** mamy
po dwie linie z
warstwicy **0kl** i **h0l**

Przykład wygaszenia pasowego

- Grupa $P2_1/c$, analizujemy osie pionowe z warstw $hk0$ i $hk1$.

Wygaszona jest cała prosta $h01$, spośród refleksów $h0l$ mamy tylko te, dla których $l=2n$, płaszczyzna ślizgowa typ c



Reintgenogramy wykonane metodą de Jonga-Boumana, warstwy $hk0$ i $hk1$

Ograniczenia

- na podstawie wygaszeń systematycznych możemy zidentyfikować tylko elementy symetrii zawierające translację - osie śrubowe i płaszczyzny ślizgowe
- grupy różniące się nietranslacyjnymi elementami symetrii dają ten sam schemat wygaszeń, np. $P2_1/m$ i $P2_1$; Cc i $C2/c$; $Pcmm$ i $Pcm2_1$; $P6/m$, $P6$ i $P\bar{6}$
- grupy różniące się elementami nietranslacyjnymi można odróżnić na podstawie dyfrakcji tylko wówczas, gdy należą do różnych klas Lauego

Wygaszenia dla układu rombowego

- typ komórki Bravais
 - P : brak wygaszeń
 - A : $k + l = 2n$
 - B : $h + l = 2n$
 - C : $h + k = 2n$
 - I : $h + k + l = 2n$
 - F : hkl wszystkie parzyste lub wszystkie nieparzyste
- obecne na wszystkich warstwicach!

Wygaszenia pasowe w układzie rombowym

■ prostopadłe do x : $0kl$

- b : $k=2n$;
- c : $l=2n$;
- n : $k+l=2n$;
- d : $k+l=4n$;

■ prostopadłe do y : $h0l$

- a : $h=2n$;
- c : $l=2n$;

- n : $h+l=2n$;

- d : $h+l=4n$;

■ prostopadłe do z : $hk0$

- a : $h=2n$;

- b : $k=2n$;

- n : $h+k=2n$;

- d : $h+k=4n$;

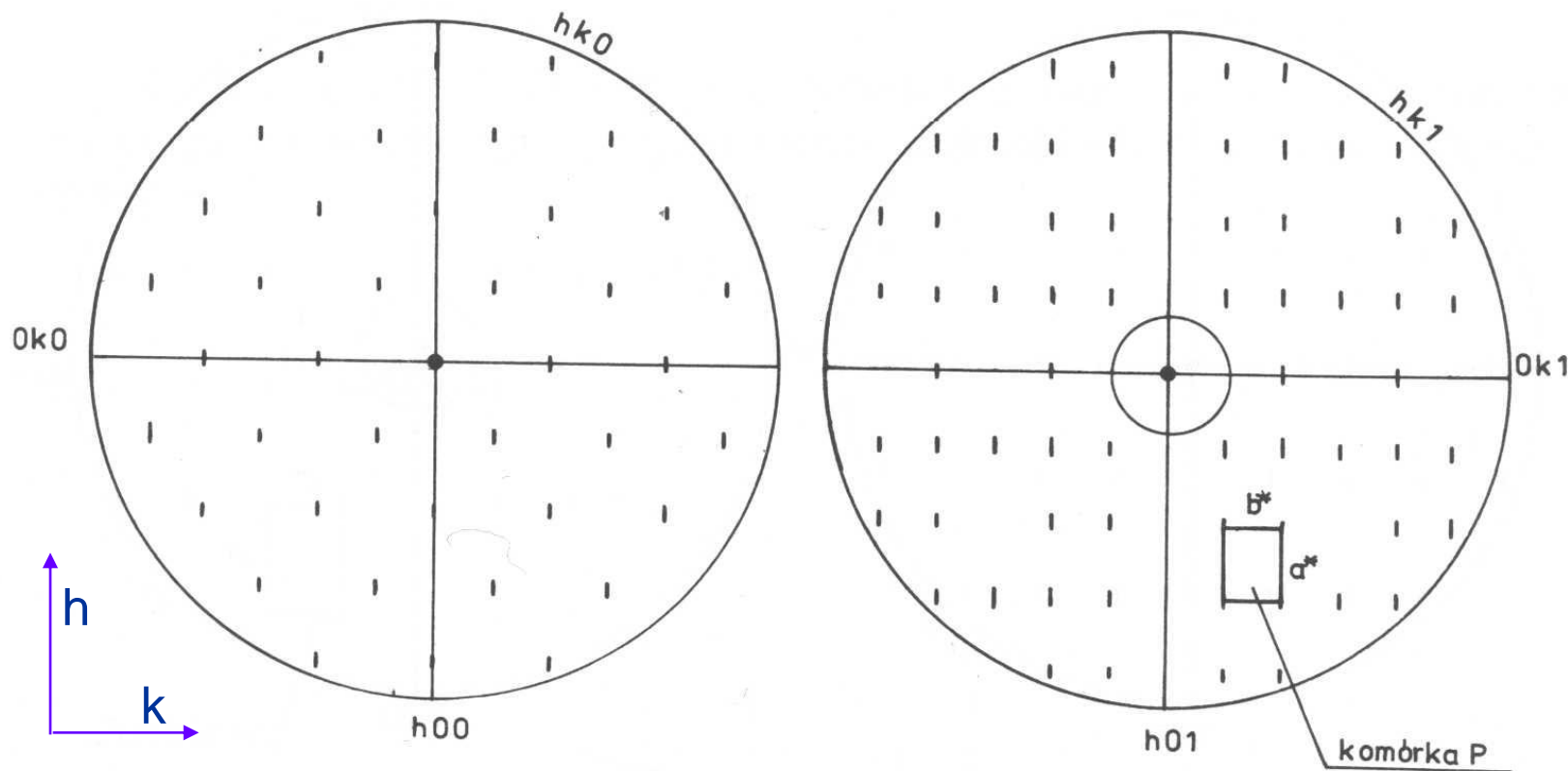
Wygaszenia seryjne w układzie rombowym

- Osie śrubowe równoległe do osi
 - x : $h00$, $h=2n$
 - y : $0k0$, $k=2n$
 - z : $00l$, $l=2n$

Uwagi

- centrowanie komórki wymusza wygaszenia w całej sieci odwrotnej
- płaszczyzna poślizgu powoduje wygaszenia w obrębie jednej warstwy
- oś śrubowa powoduje wygaszenia w obrębie jednej prostej sieciowej
- brak refleksów na warstwie lub osi może być wynikiem wygaszeń „wyższego rzędu”!

Przykład pełnej analizy warstwicy $hk0$ i $hk1$



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

Analiza rentgenogramów

- Klasa Lauego i typ komórki:
 - $hk0$: symetria mm , $hk1$: mm , środek nie przesunięty: grupa Lauego mmm , $a \neq b$ układ rombowy
- Wygaszenia
 - brak wygaszeń na $hk1$: komórka P
 - płaszczyzny poślizgu:
 - $\perp x$, $0kl$ (2 poziome osie) tylko $k=2n$, płaszczyzna b
 - $\perp y$, $h0l$ (2 pionowe osie) tylko $l=2n$, płaszczyzna c
 - $\perp z$, $hk0$ tylko $h+k=2n$, płaszczyzna n

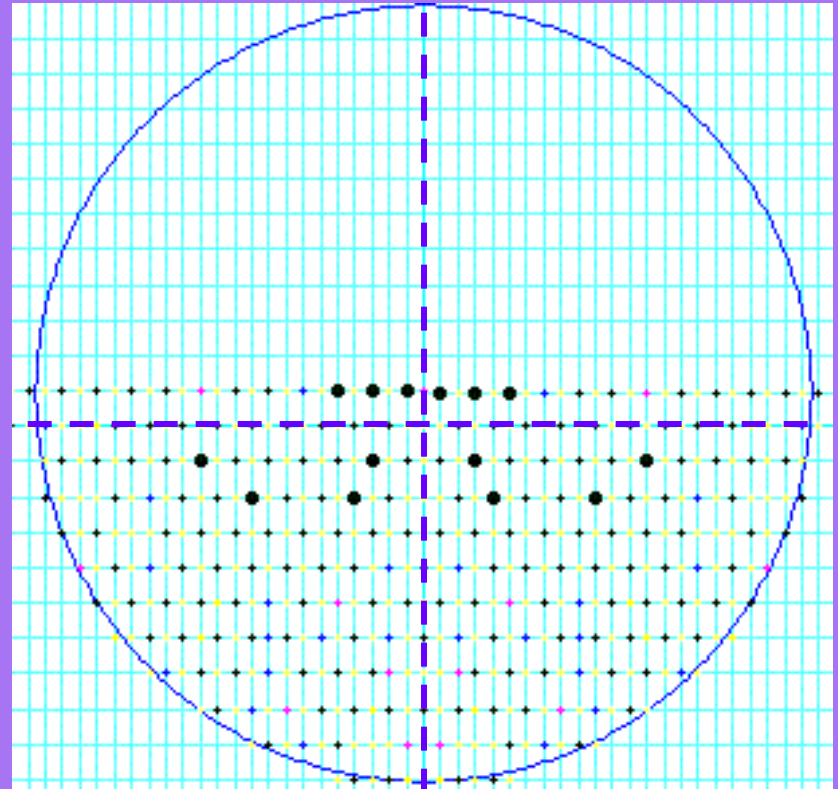
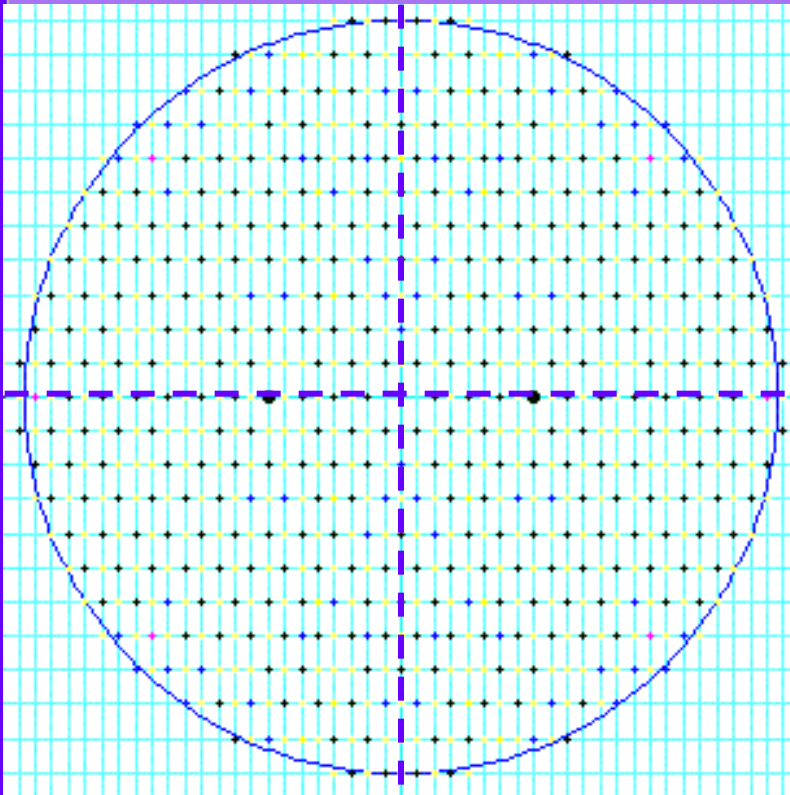
Wynik analizy

- Wygaszeń refleksów osiowych nie możemy interpretować, gdyż wynikają z obecności płaszczyzn poślizgu
- Wyznaczyliśmy grupę przestrzenną *Pbcn*
- Pełen symbol grupy:

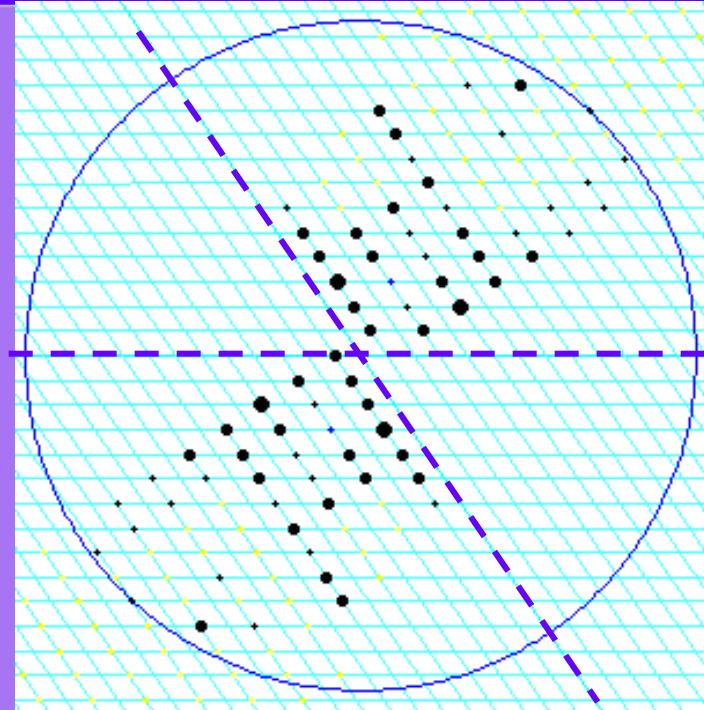
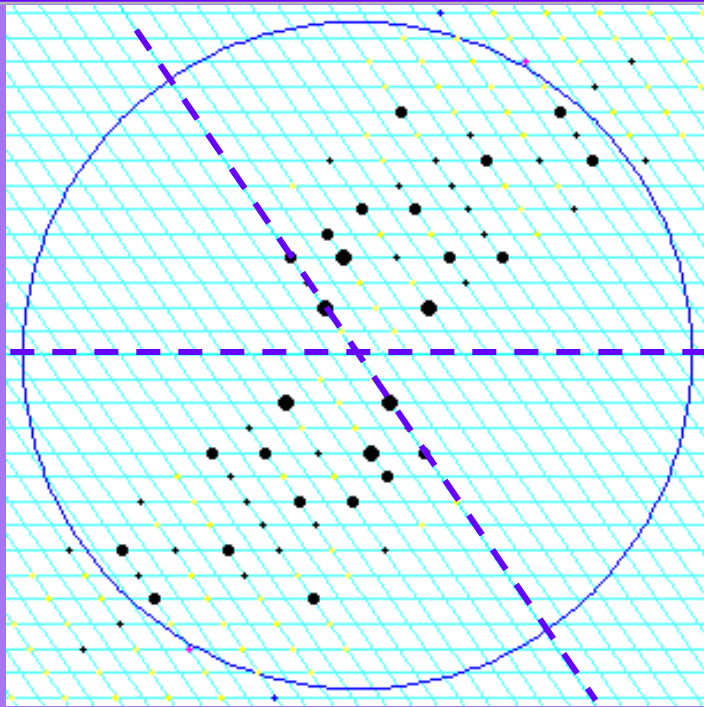
$$P 2_1/b 2/c 2_1/n$$

Zadanie

- Przeanalizuj podane warstwy $hk0$ i $hk1$



Warstwy $h0l$ i $h1l$ i odpowiedź



Były to symulacje zdjęć z pomiaru struktury tri-*tert*-butoksylanotiolanu 5-aminopropanoamoniowego. Grupa przestrzenna $C2$, Laue $C2/m$

Podsumowanie

- Na podstawie zdjęć warstwicy sieci odwrotnej możemy wyznaczyć stałe sieciowe, klasę Lauego oraz zaproponować grupę przestrzenną związku (z dokładnością co do elementu nietranslacyjnego)
- Wyznaczenie struktury wnętrza komórki elementarnej wymaga pomiaru intensywności poszczególnych refleksów