

ĆWICZENIE 6

Budowa dyfraktometru proszkowego i bazy proszkowe. Identyfikacja substancji na podstawie dyfraktogramów proszkowych

I. Wprowadzenie

Minęło już prawie sto dwadzieścia lat, odkąd Wilhelm Konrad Röntgen odkrył promieniowanie X. Niewidzialne promienie, zdolne do przenikania przez ludzkie ciało i pozostawiające jedynie swój ślad na kliszy fotograficznej bardzo szybko znalazły praktyczne zastosowanie. Obecnie prawie każda przychodnia lekarska wyposażona jest w aparat rentgenowski, codziennie wykonując przy jego pomocy dziesiątki prześwietleń, co w większości wypadków umożliwia lekarzom prawidłowe postawienie diagnoz. Promienie Röntgena znalazły także liczne zastosowania w badaniu struktury ciał stałych, głównie kryształów.

Promieniowanie rentgenowskie to fale elektromagnetyczne o długości 10^{-12} – 10^{-8} m. W widmie fal elektromagnetycznych zajmują miejsce pomiędzy promieniowaniem UV i gamma. Obecnie promieniowanie X możemy wytwarzać za pomocą lampy rentgenowskiej lub synchrotronu.

Krystalografia rentgenowska

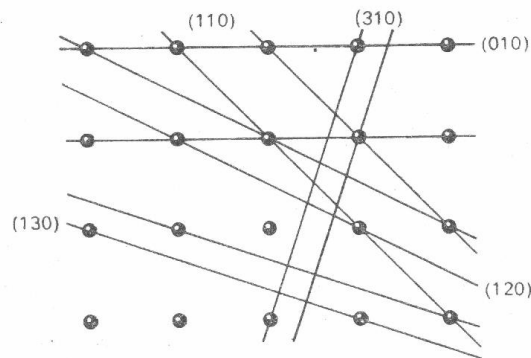
Promienie Röntgena odgrywają kluczową rolę w badaniach krystalograficznych. Przenikliwość promieni X i ich długość fali porównywalna z odległościami międzyatomowymi w ciele stałym sprawiają, że dzięki falowej naturze promieniowania możemy się bardzo wiele dowiedzieć o wewnętrznej budowie ciał krystalicznych.

Wszystkie ciała stałe możemy podzielić na krystaliczne i amorficzne. W ciałach amorficznych rozmieszczenie atomów jest przypadkowe. W monokryształach i materiałach polikrystalicznych natomiast atomy tworzą uporządkowaną strukturę, tzw. sieć krystaliczną.

Podstawy fizyczne dyfraktometrii rentgenowskiej

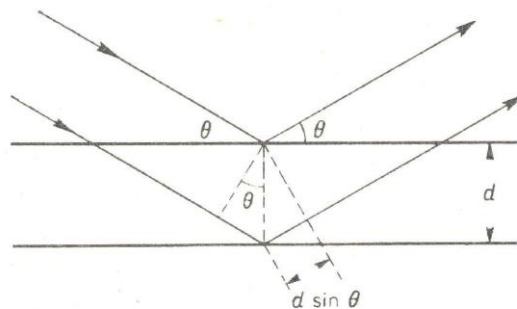
U podstaw metod dyfraktometrycznych leży fakt, że większość spotykanych w przyrodzie substancji ma strukturę krystaliczną, czyli składa się z atomów ułożonych w regularny i ściśle uporządkowany sposób określony przez strukturę sieci krystalicznej. Wielkość pojedynczych kryształów, czyli obszarów materiału, w których zachowane jest określone uporządkowanie atomów, może być przy tym bardzo różna; mogą to być zarówno pojedyncze monokryształy o rozmiarach rzędu centymetrów jak też ziarna materiałów polikrystalicznych o rozmiarach rzędu mikrometrów. Typowe materiały techniczne (metale, ceramika) są polikryształami składającymi się z wielkiej liczby kryształitów ułożonych w sposób przypadkowy w objętości materiału. Techniki stosowane w dyfraktometrii rentgenowskiej są w pewnym stopniu zależne od tego czy badany obiekt ma formę

pojedynczego monokryształu czy też próbki polikrystalicznej, jednak podstawowa idea dyfrakcji jest taka sama. Na rysunku 1 przedstawiono schemat ułożenia atomów w sieci krystalicznej.



Rys. 1. Przykładowy schemat ułożenia atomów w sieci krystalicznej z oznaczeniem różnych grup (rodzin) wzajemnie równoległych płaszczyzn sieciowych.

Przez atomy sieci poprowadzić można wiele różnych, wzajemnie równoległych grup płaszczyzn sieciowych. Niektóre grupy płaszczyzn są gęsto upakowane atomami jak np. grupa (010) inne zaś, jak np. (310) zawierają znacznie mniej atomów. Można sobie wyobrazić, że każda płaszczyzna atomów stanowi dla padających promieni rentgenowskich rodzaj półprzepuszczalnego zwierciadła, które częściowo odbija te promienie zgodnie z prawami optyki geometrycznej (kątem odbicia = kątomu padania). Schemat takiego odbicia pokazano na rysunku 2.



Rys. 2. Schemat odbicia promieni rentgenowskich od dwóch równoległych płaszczyzn atomowych.

Odbicie promieni rentgenowskich (czyli fal elektromagnetycznych o długościach fali porównywalnych z odległościami międzyatomowymi) od pojedynczej płaszczyzny atomów jest o wiele za słabe, aby mogło zostać zaobserwowane doświadczalnie. Jednak w przypadku gdy odbicia od 2, 3 i kilkuset następnymi równoległymi płaszczyznami sieciowymi nałożą się na siebie „w zgodnej fazie” sumaryczna fala odbita będzie na tyle silna, że spowoduje wyraźnie mierzalny efekt nazywany odbiciem interferencyjnym lub odbiciem Braggów. Warunki jakie muszą być spełnione aby efekt ten wystąpił zostały po raz pierwszy podane przez Braggów w 1913 roku i noszą nazwę równania Braggów:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

gdzie:

d – odległość między sąsiednimi płaszczyznami atomowymi

θ - kąt dyfrakcji (patrz rys. 2)

λ - długość fali promieniowania rentgenowskiego

n – liczba naturalna

Dyfrakcja na płaszczyznach sieciowych występuje tylko wtedy, gdy spełniony jest warunek Braggów. Dlatego nie mamy tu widma tylko dyfraktogram, na którym w miejscach dyfrakcji próbki zarejestrowane są refleksy.

Należy jednak pamiętać o tym, że promieniowanie rentgenowskie nie odbija się w sensie dosłownym. Fotony rozpraszają się na atomach sprężystości we wszystkich kierunkach, lecz przy zadanej długości fali i kącie padania promieniowania wzmocnienie interferencyjne nastąpi tylko dla pewnych ściśle określonych kątów odbicia.

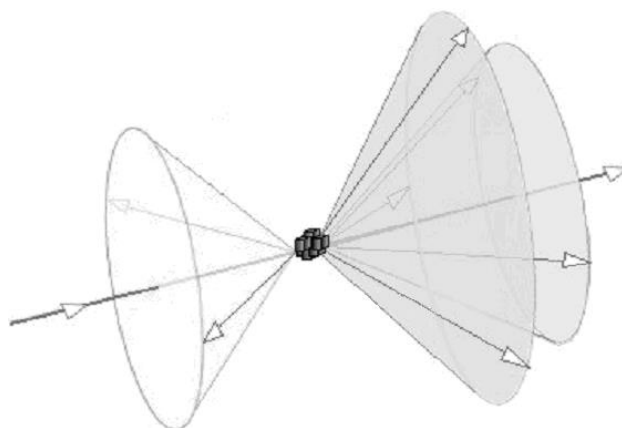
Równanie (1) wyraża w prosty sposób warunek odbicia interferencyjnego, mówiący że różnice dróg promieni odbitych od płaszczyzn atomowych należących do tej samej rodziny muszą być dokładnie równe wielokrotności długości fali (patrz rys. 2). Jednym z ważnych wniosków wynikających z tego równania jest ogólny warunek na długość fali promieniowania rentgenowskiego, jaka może być stosowana w badaniach dyfraktometrycznych. Ponieważ $\sin\theta$ jest zawsze ≤ 1 zaś $n \geq 1$, aby uzyskać jakiegokolwiek odbicie dyfrakcyjne od kryształu, długość fali musi spełniać warunek:

$$\lambda \leq 2d_{\max} \quad (2)$$

gdzie d_{\max} oznacza największą odległość między sąsiadującymi płaszczyznami sieciowymi badanego kryształu. Ponieważ wymiary komórek elementarnych kryształów są rzędu angstromów ($1\text{\AA} = 10^{-10}$ m), tego samego rzędu muszą być również stosowane długości fal rentgenowskich. Zależność między długością fali promieniowania rentgenowskiego a jego energią wyrażoną w keV określa przybliżony wzór:

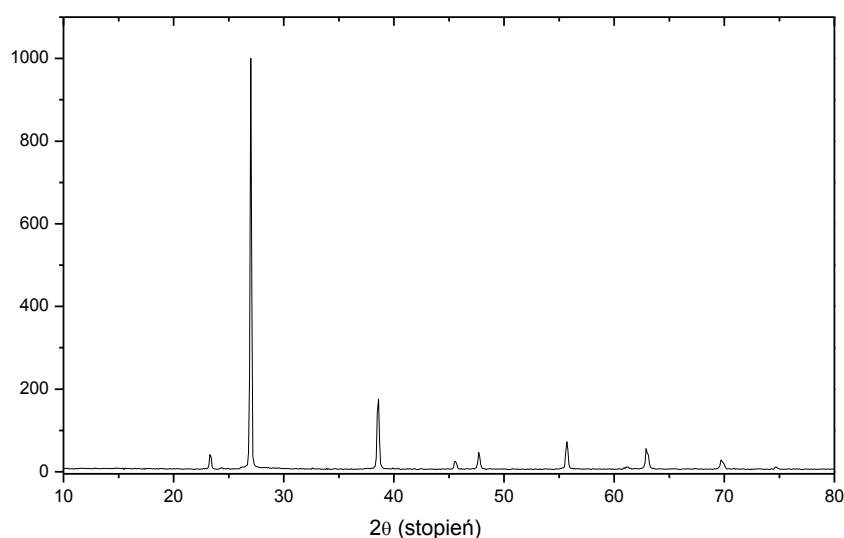
$$E[\text{keV}] = \frac{12.4}{\lambda[\text{\AA}]} \quad (3)$$

W dyfraktometrii proszkowej mamy do czynienia z badaniami materiałów polikrystalicznych składających się z wielkiej liczby drobnych, przypadkowo zorientowanych kryształów. Odnosi się to zarówno do sproszkowanych substancji, jak też do typowych materiałów polikrystalicznych, jak stal czy ceramika. Zasadę badania dyfraktometrycznego tego rodzaju materiałów wyjaśnia rysunek 3.



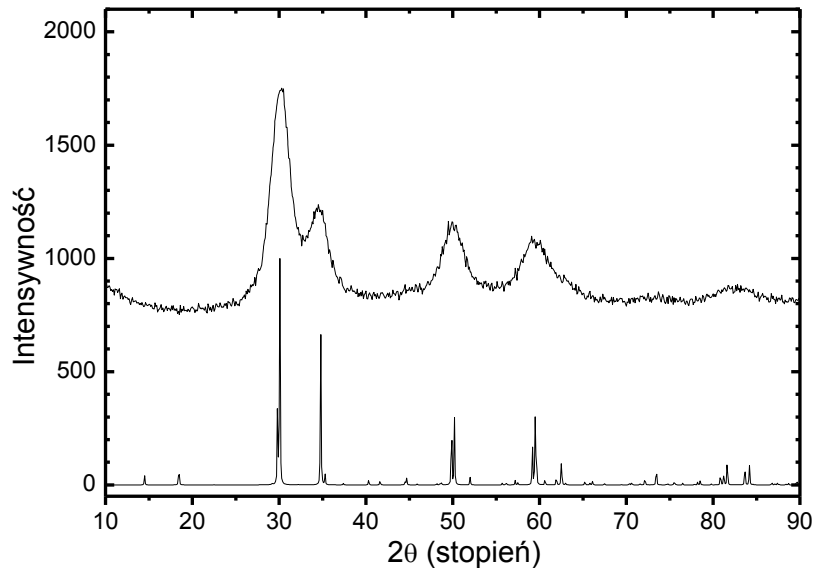
Rys. 3. Odbicia dyfrakcyjne od próbki polikrystalicznej (proszkowej) składającej się z dużej liczby drobnych, przypadkowo zorientowanych krystalitów.

Wśród dużej liczby przypadkowo zorientowanych krystalitów zawsze znajdują się takie, których orientacja pozwala na spełnienie warunku (1) dla określonych grup płaszczyzn sieciowych. Spełnienie tego warunku przy ustalonej długości fali λ oraz odległości międzypłaszczyznowej d oznacza, że kąt między kierunkiem wiązki padającej a odbitej musi mieć ściśle określoną wartość 2θ wyznaczoną z równania (1). Tym samym odbicia dyfrakcyjne pochodzące z 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 (patrz rys 3). Oczywiście odbicia pochodzące od różnych rodzin płaszczyzn sieciowych, mających inne odległości międzypłaszczyznowe d , będą tworzyć osobne stożki o innych wartościach kąta 2θ (patrz rys. 3). W czasie badania rejestruje się położenia kątowe oraz natężenia odbić dyfrakcyjnych od różnych grup płaszczyzn sieciowych. Przykład dyfraktogramu sproszkowanego KBr pokazano na rys. 4.



Rys. 4. Dyfraktogram sproszkowanego KBr pokazujący położenia kątowe oraz natężenia odbić dyfrakcyjnych (linii dyfrakcyjnych) pochodzących od różnych rodzin płaszczyzn sieciowych.

Na postać dyfraktogramu wpływ ma wielkość krystalitów tworzących badany materiał. Im mniejsza jest wielkość krystalitów tym refleksy są szersze i bardziej rozmyte. Należy w tym miejscu pamiętać, że wielkość krystalitów nie zawsze jest równa wielkości ziaren. Ziarna mogą i najczęściej są zbudowane z domen krystalicznych i dlatego wielkość krystalitów bywa mniejsza niż wielkość ziaren. Rysunek 5 przedstawia dyfraktogramy proszku o krystalitach rzędu kilku nanometrów wraz z proszkiem tworzonym przez krystality o wielkości mikrometrów.



Rys. 5. Zestawienie dyfraktogramu proszków: nanorozmiarowego (góra) i mikrorozmiarowego (dół).

Natężenie wiązki promieni rentgenowskich odbitych od płaszczyzny (hkl)

$$I_{hkl} = k_I H N^2 L_p A \lambda^3 |F_{hkl}|^2 k_T \quad (4)$$

I_{hkl} - natężenie wiązki odbitej;

k_I - czynnik skalujący, konwertujący wartości obliczonych intensywności wiązek promieni rentgenowskich do wyznaczonych eksperymentalnie (zmierzonych) natężeń wiązek rentgenowskich; stała ta jest zależna od geometrii goniometru oraz parametrów dyfraktometru i pomiaru;

H - czynnik krotności płaszczyzn sieciowych - sumowanie się natężeń wiązek ugiętych na płaszczyznach o tej samej odległości międzypłaszczyznowej d_{hkl} ; czyli ilość płaszczyzn biorących udział w tworzeniu danego refleksu; np. w układzie regularnym 6 płaszczyzn: (100), (010), (001), (-100), (0-10), (00-1)

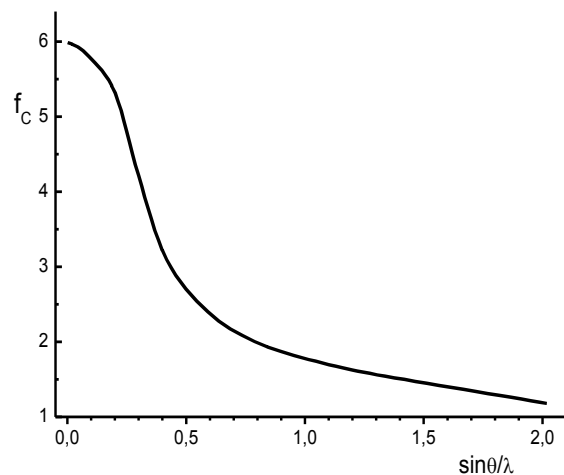
- N - liczba komórek elementarnych w jednostce objętości
 L_p - czynnik Lorentza - polaryzacyjny – uwzględnia czynnik polaryzacji i Lorentza; Czynnik polaryzacji koryguje częściową polaryzację wiązki pierwotnej (częściowa polaryzacja następuje podczas dyfrakcji) i zależy od kąta dyfrakcji; Czynnik Lorentza wyraża zależność między parametrami sieci odwrotnej a parametrami pomiaru. Zależy od geometrii goniometru;

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \quad (5)$$

- A - czynnik absorpcyjny – uwzględnia osłabienie wiązki promieniowania wskutek absorpcji
 λ - długość fali
 F_{hkl} - czynnik struktury
 k_T - czynnik uwzględniający termiczne drgania sieci krystalicznej

Czynnik struktury F

Czynnik struktury F wyraża wpływ rozmieszczenia atomów w komórce elementarnej kryształu oraz zdolności rozpraszania przez nie promieniowania wyrażanej przez **atomowy czynnik rozpraszania f** . Inaczej, czynnik rozpraszania atomowego f jest miarą amplitudy fali rozproszonej przez poszczególne atomy, a czynnik struktury F – sumą fal rozproszonych na wszystkich atomach komórki elementarnej. Rysunek 6 przedstawia zależność czynnika atomowego f dla węgla od wartości $\sin\theta/\lambda$.



Rys. 6. Zależność czynnika atomowego f od wartości $\sin\theta/\lambda$ dla węgla.

Ogólny wzór na czynnik struktury wyrażony jest wzorem:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i \sum_j f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (6)$$

- f_j - czynnik atomowy j -tego atomu w komórce
 x, y, z - współrzędne atomu w komórce sieciowej
 $h k l$ - wskaźniki Millera

Dla komórek centrosymetrycznych (ze środkiem symetrii):

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (7)$$

Weźmy dla przykładu dwie sieci Bravais'go: I i F . Dla komórki elementarnej przestrzennie centrowanej typu I o współrzędnych atomów (oznaczymy je jako A): x, y, z oraz $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$, czynnik struktury będzie miał postać:

$$F_{hkl} = f_A \cos 2\pi(hx + hy + lz) + f_A \cos 2\pi(h(x+\frac{1}{2}) + h(y+\frac{1}{2}) + l(z+\frac{1}{2}))$$

Jeżeli atomy A w komórce elementarnej I znajdują się w położeniach szczególnych: $0, 0, 0$ oraz $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, to wyrażenie na czynnik struktury ma postać:

$$F_{hkl} = f_A \cos 2\pi(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0) + f_A \cos 2\pi\left(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot \frac{1}{2}\right) \quad (8)$$

$$F_{hkl} = f_A [\cos 2\pi \cdot 0 + \cos \pi(h+k+l)] = f_A [1 + \cos \pi(h+k+l)] \quad (9)$$

Więc jeśli $h+k+l$ jest parzyste $\rightarrow F_{hkl} = 2f_A$
 jeśli $h+k+l$ jest nieparzyste $\rightarrow F_{hkl} = f_A[1-1] = 0$

Dla komórki elementarnej typu F istnieją cztery atomy A tego samego rodzaju o współrzędnych: $x, y, z; x+1/2, y+1/2, z; x+1/2, y, z+1/2; x, y+1/2, z+1/2$; wtedy podstawiając położenia do wzoru (7) otrzymujemy:

$$F_{hkl} = f_A \cos 2\pi(hx + hy + lz) + f_A \cos 2\pi(h(x+\frac{1}{2}) + h(y+\frac{1}{2}) + lz) + f_A \cos 2\pi(h(x+\frac{1}{2}) + hy + l(z+\frac{1}{2})) + f_A \cos 2\pi(hx + h(y+\frac{1}{2}) + l(z+\frac{1}{2}))$$

Dla komórki elementarnej typu F posiadającej cztery atomy A znajdujące się w położeniach szczególnych: $0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, czynnik struktury wyrażamy jako:

$$F_{hkl} = f_A [\cos 2\pi(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0) + \cos 2\pi\left(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot 0\right) + \cos 2\pi\left(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot 0 + l \cdot \frac{1}{2}\right) + \cos 2\pi\left(h \cdot 0 + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot \frac{1}{2}\right)] = f_A [1 + \cos \pi(h+k) + \cos \pi(h+l) + \cos \pi(k+l)]$$

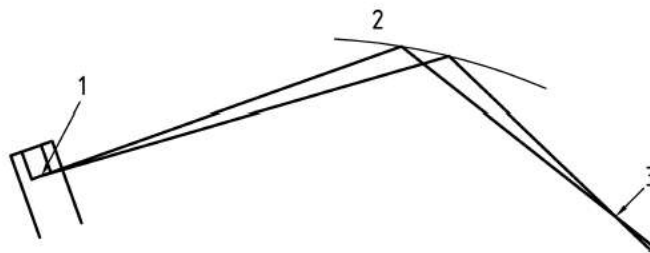
Czyli zgodnie z prostymi zasadami matematycznymi:

$$\text{Jeśli } h+k, h+l, k+l \text{ jest parzyste} \rightarrow F_{hkl} = f_A [1+1+1+1] = 4f_A$$

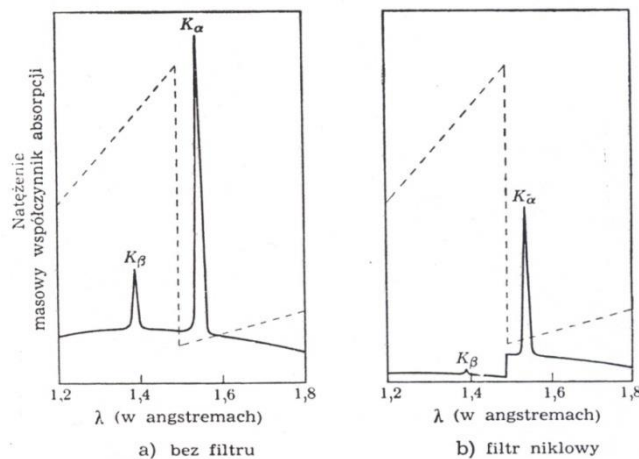
$$\text{Jeśli } h+k, h+l, k+l \text{ jest nieparzyste} \rightarrow F_{hkl} = f_A [1-1-1+1] = 0$$

II. Budowa dyfraktometru proszkowego

Badania dyfraktometryczne wykonywane są przy użyciu urządzeń zwanych dyfraktometrami. Każdy taki dyfraktometr zbudowany jest z lampy rentgenowskiej, monochromatora lub filtrów, stolika do mocowania próbek, detektora, generatora wysokiego napięcia i komputera sterującego pracą dyfraktometru. Podstawowy schemat kształtowania wiązki przedstawia rysunek 7. Ponieważ promieniowanie użyte do pomiaru musi być monochromatyczne, stąd konieczność zastosowania monochromatorów lub filtrów wycinających/absorbujących niepożądany fragment widma i pozostawienie jednej, ściśle określonej długości fali. Jest to najczęściej linia K_{α} promieniowania charakterystycznego stosowanej anody. Przykład działania filtrów przedstawia rysunek 8.

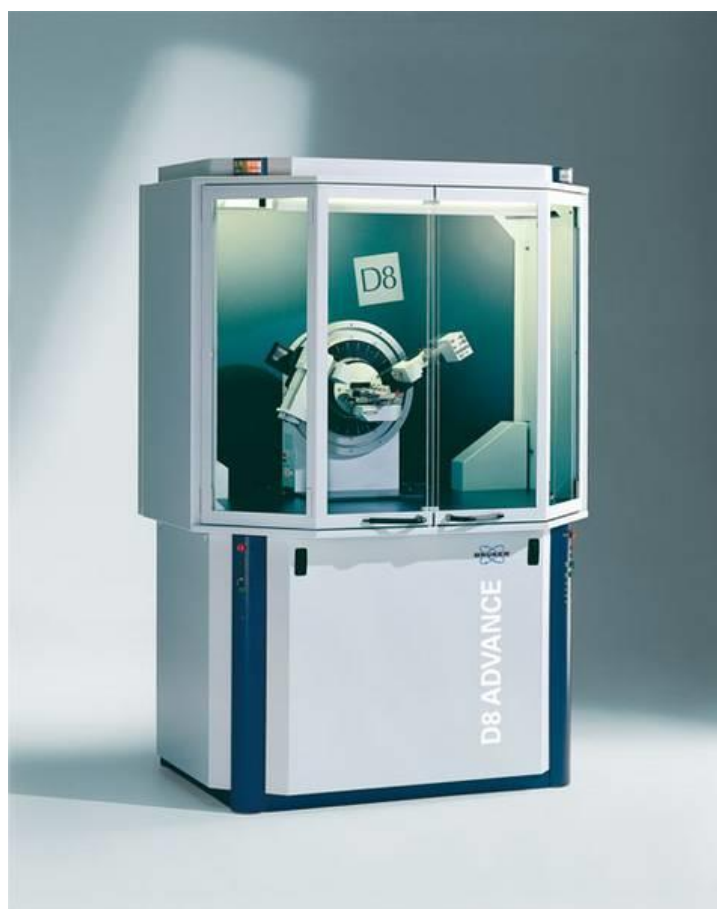


Rys. 7. Źródło promieniowania rentgenowskiego z monochromatorem; 1 – ognisko lampy rentgenowskiej, 2 – kryształ monochromatora, 3 – punkt wejścia wiązki promieni do licznika.



Rys. 8. Porównanie widma anody miedziowej a) przed i b) po przejściu przez filtr nikłowy. Linia przerywana – masowy współczynnik absorpcji niklu.

Nasz wydział posiada dyfraktometr firmy Bruker – D8 Advance (rysunek 9a) zaopatrzony w szybki detektor Super Speed Vantec-1 (rysunek 9b).



Rys. 9. Dyfraktometr proszkowy D8 Advance (a), detektor Vantec-1 (b).

III. Dyfraktometria proszkowa w praktyce

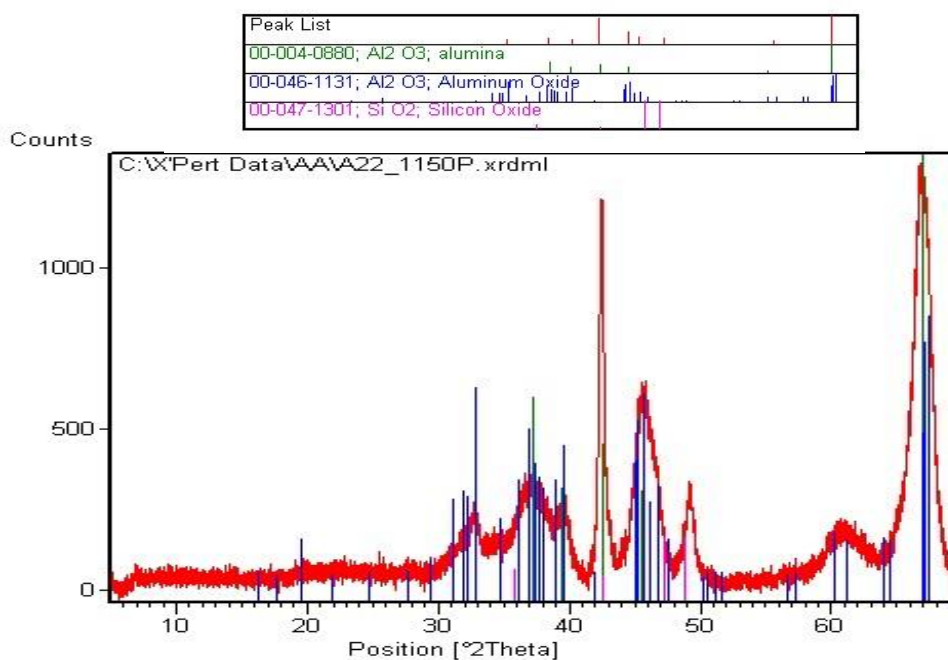
Dyfraktometria rentgenowska jest techniką badawczą znaną i szeroko stosowaną w dziedzinie fizyki ciała stałego, krystalografii oraz badań materiałowych. Przez wiele lat była to jednak technika stosowana głównie do badań naukowych związanych z określaniem struktury sieci krystalicznych różnych substancji, wyznaczaniem ich komórek elementarnych oraz stałych sieciowych. Do typowych zastosowań obecnie należy:

- Jakościowa i ilościowa krystalograficzna analiza fazowa
- Wskaźnikowanie oraz określenie parametrów sieci krystalicznej
- Określenie struktury krystalicznej
- Wielkość kryształitu
- Mikronapężenia
- Stopień krystalizacji
- Cienkie warstwy – preferowana orientacja
- Badania tekstury

Aby uzyskać wyniki najwyższej jakości należy przed wykonaniem badania dyfrakcyjnego postawić pytania, na które poszukuje się odpowiedzi. Jest to konieczne ze względu na zoptymalizowanie pomiaru. Inny typ pomiaru jest wymagany dla potrzeb identyfikacji faz, analizy ilościowej i określenia wielkości krystalitów, udokładnienia struktury czy określenia tekstury materiału. Ponadto czas pomiaru zależy od zdolności dyfrakcyjnych próbki, jej ilości, a także kształtu (np. w przypadku minerałów).

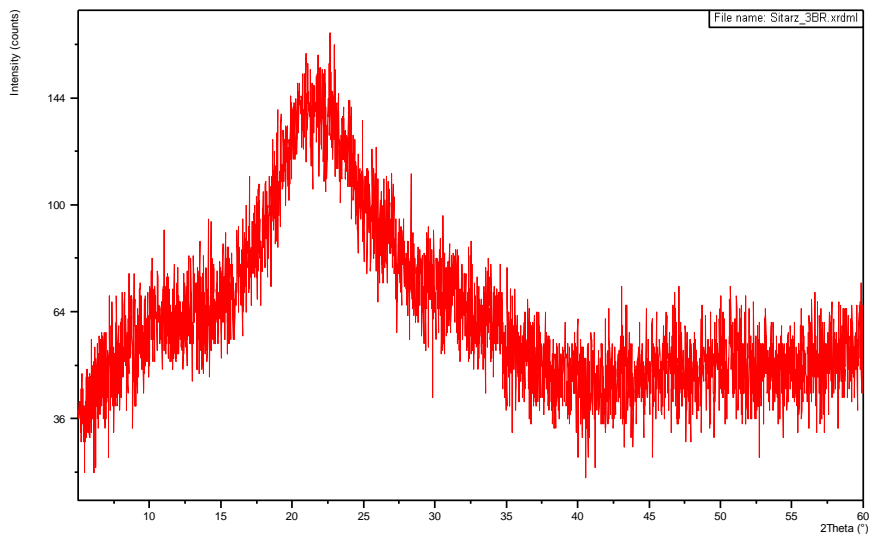
Identyfikacja faz polega na wykonaniu dyfraktogramu proszkowego o takiej jakości by refleksy o bardzo słabej intensywności były łatwo rozróżnialne. Im więcej jest zarejestrowanych refleksów o dobrej rozdzielczości tym identyfikacja badanej substancji jest łatwiejsza i dokładniejsza. Identyfikację fazową wykonuje się w oparciu o położenie refleksu i jego intensywność. Analiza danych polega na porównaniu obrazów dyfraktometrycznych badanej próbki z obrazami jednofazowych materiałów wzorcowych uzyskanymi drogą obliczeń teoretycznych lub badań doświadczalnych. Porównanie takie może dotyczyć pełnych zapisów dyfraktometrycznych lub też jedynie tzw. zredukowanych zbiorów danych w postaci listy odległości międzypłaszczyznowych d charakterystycznych dla danego materiału polikrystalicznego i odpowiadających im natężeń linii dyfrakcyjnych I_{max} . Zestawy tego rodzaju, zwane listami (d, I_{max}) stanowią rodzaj krystalograficznego „odcisku palca” poszczególnych materiałów i są gromadzone w międzynarodowych bazach danych stale uzupełnianych i aktualizowanych.

Przykładowe dyfraktogramy przedstawiają rysunki 10 i 11.



Rys. 10. Dyfraktogram proszkowy fazy krystalicznej o składzie wymienionym powyżej.

Dyfraktogramy wykonane z bardzo małym krokiem pomiarowym na dokładnie skalibrowanym dyfraktometrze nadają się do określenia parametrów sieci. Wielkość kroku i dokładność pomiarowa sprzętu wyznaczają dokładność parametrów sieci. Podczas planowania pomiarów należy pamiętać, że zmniejszenie kroku pomiaru wymaga wydłużenia czasu rejestracji, a więc wydłużenia czasu pomiarowego.



Rys. 11. Dyfraktogram substancji amorficznej.

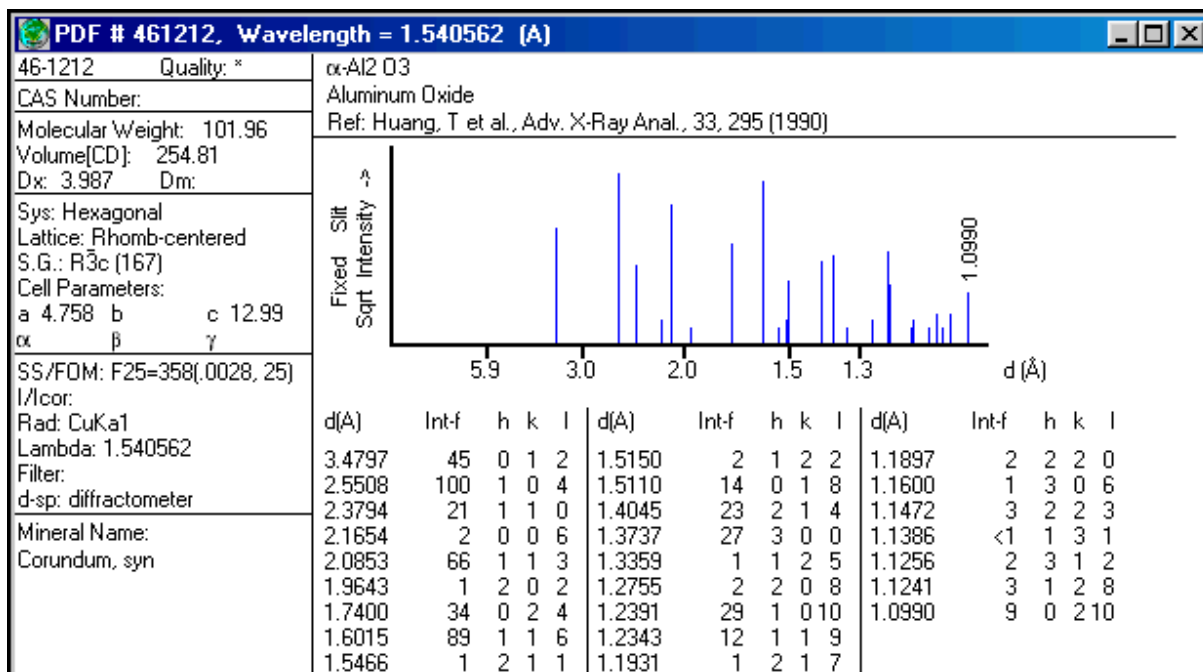
Analiza ilościowa polega na określeniu wzajemnego stosunku wagowego faz w mieszaninie na podstawie krzywej wzorcowej lub dodatku standardu wewnętrznego. Dokładność wyniku zależy od jakości zarejestrowanego dyfraktogramu, dokładności przygotowania wzorców, zastosowanej metody obliczeń (intensywność refleksu lub powierzchnia refleksu).

Krystalograficzne bazy proszkowe

Istotnym czynnikiem wpływającym na zwiększenie wykorzystania technik dyfraktometrycznych w laboratoriach jest postęp w dziedzinie budowy dyfraktometrów rentgenowskich (budowa urządzeń przenośnych) oraz stworzenie specjalistycznych baz danych oraz programów komputerowych ułatwiających stosunkowo skomplikowaną analizę danych dyfraktometrycznych. Przykładową kartę z bazy przedstawia rysunek 12. Bazy pozwalają nie tylko zidentyfikować związek, lecz również mieszaninę czy minerał.

Najpopularniejsze bazy danych:

- JCPDS – ICDD (Join Committee for Powder Diffraction Standards – International Centre For Diffraction Data)
- ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)
- CSD (Cambridge Structural Database)
- ASTM (American Society for Testing Materials)



Rys. 12. Karta krystalograficzna z bazy ICDD dla α -Al₂O₃.

Do obróbki i analizy zarejestrowanych danych na dyfraktometrze D8 Advance służy dedykowane oprogramowanie DIFFRAC Plus wraz z programami stowarzyszonymi:



- EVA - program do wizualizacji danych, wstępnej obróbki, identyfikacji, dyfraktogramów 3D, itp.
- File Exchange - oprogramowanie do konwersji danych. Dane pomiarowe są zachowane w formacie pliku *.raw i ten format odczytują programy firmy Bruker. Ponadto oprogramowanie DIFFRAC+ może być przydatne do wykonania analizy z danych zmierzonych na innym dyfraktometrze. Oprogramowanie do konwersji danych z formatu dyfraktometru D8 *.raw do danych liczbowych w różnych formatach i odwrotnie jest przydatne przy transferze danych.
- PDF Maint - Program firmy Bruker do przeszukiwania bazy danych ICDD.
- TOPAS 3 - program w oparciu o różne metody dopasowania profilu refleksu; umożliwia wykonanie analiz ilościowych, jakościowych, rozwiązywania struktur itp.

IV. Przebieg ćwiczenia

Identyfikacja substancji

1. Wykonanie pomiaru metodą proszkową (utarcie substancji, naniesienie na kuetę, umocowanie na stoliku, zarejestrowanie dyfraktogramu próbki) – program XRD Commander
2. Identyfikacja proszku na podstawie zmierzonego dyfraktogramu z wykorzystaniem programu EVA i bazy ICDD PDF-2 Release 2008

Wskaźnikowanie substancji i policzenie czynnika rozbieżności struktury R

1. Identyfikacja związku na podstawie otrzymanego od prowadzącego dyfraktogramu z użyciem tablic
 - wyznaczenie położenia kątowych linii dyfrakcyjnych 2θ ; przeliczenie wartości kątów na wielkość d/n korzystając z wzoru Braggów przyjmując znaną wartość długości fali λ ($\text{CuK}\alpha_1$) = 1.54051 Å;
 - określenie intensywności zarejestrowanych linii (pomiar wysokości – intensywność najsilniejszej obserwowanej linii przyjmując jako 100%);
 - na podstawie stabelaryzowanych wyliczonych wartości d/n oraz I znajdujemy odpowiednią grupę wartości d w skorowidzu liczbowym; każda substancja scharakteryzowana jest przez podanie wartości d/n dla kilku najsilniejszych linii dyfrakcyjnych, a mianowicie: d_1 - linia najsilniejsza, d_2 – druga co do natężenia, d_3 - trzecia co do natężenia; przeglądamy drugą kolumnę wartości d w celu znalezienia najlepiej pasującej wartości d_2 ;
 - jeżeli znajdziemy dobrą zgodność dla kilku najsilniejszych linii wymienionych w skorowidzu, wyszukujemy właściwą kartę w kartotece i porównujemy wartości d/n i I wszystkich obserwowanych linii z wartościami podanymi w karcie; jeśli otrzymamy pełną zgodność, wówczas identyfikacja jest zakończona;
 - należy potwierdzić identyfikację w bazie krystalograficznej.
2. Przeprowadzić wskaźnikowanie linii dyfrakcyjnych i obliczyć stałą sieciową komórki a dla preparatu krystalizującego w układzie regularnym.

Kolejność przeprowadzonych obliczeń (tabela 3):

- $\sin\theta$
- $\Delta\sin^2\theta$ – z uśrednionych najmniejszych wartości wyliczyć $\Delta\sin^2\theta_{\min}$

$$\Delta\sin^2\theta_{\min} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \Rightarrow a = \sqrt{\frac{\lambda^2}{4\Delta\sin^2\theta_{\min}}} \quad - \text{ stała}$$

sieciowa a (porównać z wartością tablicową)

- N \rightarrow N = $\sin^2\theta/k$, $k = \lambda^2/4a^2$

- na podstawie $N (= h^2+k^2+l^2)$ rozkład na sumę kwadratów wskaźników -
wywskaźnikowanie linii dyfrakcyjnych (tabela 1.)
- przyporządkowanie poszczególnym refleksom odpowiednich wartości
czynnika krotności płaszczyzn H (tabela 2.)

- L_p

- $F_{\text{exp}} \rightarrow$

$$F_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{I}{L_p \cdot H}}$$

- z wykreślonego

wykresu zależności teoretycznego czynnika atomowego f od $\sin\theta/\lambda$
odczytać wartości eksperymentalne czynników f

- znając położenia atomów w komórce (x,y,z) oraz wskaźniki (hkl)
wyliczyć F_{obl}

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

- po zsumowaniu F_{obl} oraz zsumowaniu F_{exp} wyliczyć współczynnik skali

- przeskalować F_{exp} tzn. pomnożyć F_{exp} przez K - otrzymujemy F_{exp}
w skali F_{obl} czyli F_{exp}'

$$K = \frac{\sum |F_{\text{obl}}|}{\sum |F_{\text{exp}}|}$$

- wyliczyć wskaźnik rozbieżności struktury

$$R = \frac{\sum ||F_{\text{exp}}'| - |F_{\text{obl}}||}{\sum |F_{\text{exp}}'|}$$

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

$h^2+k^2+l^2$	hkl			$h^2+k^2+l^2$	hkl		
	P	F	I		P	F	I
1	100	-	-	31	-	-	-
2	110	-	110	32	440	440	440
3	111	111	-	33	522;441	-	-
4	200	200	200	34	530;433	-	530; 433
5	210	-	-	35	531	531	-
6	211	-	211	36	600;442	600;442	-
7	-	-	-	37	610	-	-
8	220	220	220	38	611;532	-	611; 532
9	300;221	-	-	39	-	-	-
10	310	-	310	40	620	620	620
11	311	311	-	41	621;540;433	-	-
12	222	222	222	42	541	-	541
13	320	-	-	43	533	533	-
14	321	-	321	44	622	622	622
15	-	-	-	45	630;542	-	-
16	400	400	400	46	631	-	631
17	410;322	-	-	47	-	-	-
18	411;330	-	-	48	444	444	444
19	331	331	-	49	700;632	-	-
20	420	420	420	50	710;550;543	-	710;550;543
21	421	-	-	51	711;551	711;551	-
22	332	-	332	52	640	640	640
23	-	-	-	53	720;641	-	-
24	422	422	422	54	721;633;552	-	721;633;552
25	500;430	-	-	55	-	-	-
26	510;431	-	510;431	56	642	642	642
27	511;333	511;333	-	57	722;544	-	-
28	-	-	-	58	730	-	730
29	520;432	-	-	59	731;553	731;553	-
30	521	-	521	60	-	-	-

Tabela 2. Czynniki krotności płaszczyzn H w metodach polikrystalicznych

Układ	Klasa krystalograficzna	Wskaźniki płaszczyzn					
Regularny	$m\bar{3}m, 432, \bar{4}3m$	hkl	hhl	$hk0$	110	111	100
		48	24	24	12	8	6
	$m\bar{3}, 23$	2·24	24	2·12	12	8	6
		Wszystkie trzy wskaźniki do przestawienia					

V. Opracowanie wyników i sprawozdanie

Sprawozdanie powinno zawierać:

- ✓ zestawienie otrzymanych wyników w postaci tabeli (włącznie z danymi literaturowymi oraz stałą sieciową a literaturową i eksperymentalną); (Tabela 3)
- ✓ tok obliczeń wykonanych do wywskaźnikowania dyfraktogramu i wyliczenia wskaźnika rozbieżności struktury R

Tabela 3.

2θ	I	$\sin\theta$	$\sin^2\theta$	$\Delta\sin^2\theta$	N	hkl	H	L_p	F_{exp}	f_j	F_{obl}	F_{exp}'	$ F_{exp}' - F_{obl} $

Przykładowe obliczenia:

Substancja zidentyfikowana: NaCl (typ F) Na (000), ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0), ($\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$), (0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)
 Cl ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$), (0 0 $\frac{1}{2}$), (0 $\frac{1}{2}$ 0), ($\frac{1}{2}$ 0 0)

Np. dla $N = 4$ $hkl = 200$ $H = 6$

Np. dla $N = 19$ $hkl = 331$ $H = 24$

F_{obl}

$$F_{hkl} = f_{Na} [1 + \cos \pi(h+k) + \cos \pi(h+l) + \cos \pi(k+l)] +$$

$$+ f_{Cl} \left[\cos 2\pi \left(h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot \frac{1}{2} \right) + \cos 2\pi \left(\frac{1}{2} l \right) + \cos 2\pi \left(\frac{1}{2} k \right) + \cos 2\pi \left(\frac{1}{2} h \right) \right]$$

$$F_{hkl} = [f_{Na} + f_{Cl} \cos \pi(h+k+l)] \cdot [1 + \cos \pi(h+k) + \cos \pi(h+l) + \cos \pi(k+l)]$$

- Ponieważ np. dla hkl wynoszących (200) $h+k$ oraz $k+l$ oraz $h+l$ są liczbami parzystymi:

$$F_{hkl} = [f_{Na} + f_{Cl} \cos \pi(h+k+l)] \cdot 4$$

I dalej, ponieważ $h+k+l$ jest parzyste, to $F_{hkl} = 4f_{Na} + 4f_{Cl}$

- Ponieważ dla refleksu (331) analogicznie $h+k$ oraz $k+l$ oraz $h+l$ są liczbami parzystymi:

$$F_{hkl} = [f_{Na} + f_{Cl} \cos \pi(h+k+l)] \cdot 4$$

Jednak $h+k+l$ jest nieparzyste, to:

$$F_{hkl} = |4f_{Na} - 4f_{Cl}|$$

Uwagi odnośnie bezpieczeństwa pracy z dyfraktometrem D8 Advance

Dla zabezpieczenia osób przebywających w Pracowni przed promieniowaniem X komora pomiarowa dyfraktometru osłonięta jest płytami ze szkła ołowiowego. Dzięki tej osłonie natężenie wiązki wychodzącej na zewnątrz jest porównywalne z poziomem naturalnego tła. Dyfraktometr posiada zabezpieczenia uniemożliwiające otwarcie komory podczas pomiaru oraz uruchomienie pomiaru przy otwartych/niezablokowanych drzwiach od komory.

W trakcie pracy z dyfraktometrem należy przestrzegać następujących reguł:

1. Włączanie i wyłączanie dyfraktometru jest możliwe tylko po otrzymaniu zezwolenia i pod kontrolą prowadzącego ćwiczenia.
2. W trakcie pomiarów zabrania się dokonywania zmian połączeń elektrycznych lub parametrów poszczególnych układów elektronicznych dyfraktometru.
3. Nie manipulować włącznikami i przyciskami na przednim panelu dyfraktometru za wyjątkiem przycisku **OPEN DOOR**, który umożliwia otwarcie komory dyfraktometru.

Zagadnienia do kolokwium

- ✓ podstawy krystalografii strukturalnej,
- ✓ podstawowe typy struktur krystalicznych, układy krystalograficzne,
- ✓ promieniowanie rentgenowskie, jego otrzymywanie i podstawy dyfrakcji,
- ✓ widmo ciągłe i charakterystyczne,
- ✓ filtry rentgenowskie, promieniowanie monochromatyczne, jego właściwości;
- ✓ prawo Braggów,
- ✓ intensywność refleksów,
- ✓ schemat budowy dyfraktometru proszkowego,
- ✓ wpływ struktury krystalicznej na postać dyfraktogramu.

Literatura

1. Z. Ciunik, T. Głowiak, M. Ilcyszyn, A. Kowalski, M. Kubiak, T. Lis, Z. Olejnik, W. Sawka-Dobrowolska, Instrukcje do ćwiczeń z krystalografii, Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 1995.
2. Z. Bojarski, E. Łągiewka, Rentgenowska analiza strukturalna, PWN, Warszawa, 1988.
3. Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec, Krystalografia, Wydanie III, PWN, Warszawa, 2008.
4. B.D. Cullity, Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich, PWN, Warszawa, 1964.
5. C. Kittel, Wstęp do fizyki ciała stałego, PWN, Warszawa, 1999.
6. Z. Kosturkiewicz, Metody krystalografii, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, 2004.
7. P. Luger, Rentgenografia strukturalna monokryształów, PWN, Warszawa, 1989.
8. T. Penkala, Zarys Krystalografii, Wydanie III, PWN, Warszawa, 1983.
9. M. Van Meerssche, J. Feneau-Dupont, Krystalografia i chemia strukturalna, PWN, Warszawa, 1984.