

**WYZNACZANIE GRUPY DYFRAKCYJNEJ KRYSZTAŁU
Z WYKORZYSTANIEM KAMERY CCD**

Instrukcja do ćwiczeń

K. Ślepokura
Zakład Krystalografii
Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

Wrocław, 2018

Wprowadzenie

Proces analizy rentgenowskiej monokryształów można podzielić na dwa etapy:

- a) wyznaczenie parametrów komórki elementarnej, klasy Lauego, typu sieci przestrzennej i układu krystalograficznego;
- b) wyznaczenie położenia atomów lub jonów w komórce elementarnej poprzez pomiar i analizę natężeń promieni ugiętych (refleksów).

Trzeba zaznaczyć, że początkowy etap badań ma także na celu ocenę jakości kryształu, jego „zdolności dyfrakcyjnej”, a także odporności na naświetlanie promieniowaniem rentgenowskim. Rzetelne wykonanie tego etapu umożliwia optymalne zaplanowanie dalszego eksperymentu poprzez dobór odpowiednich warunków pomiaru natężeń promieni ugiętych.

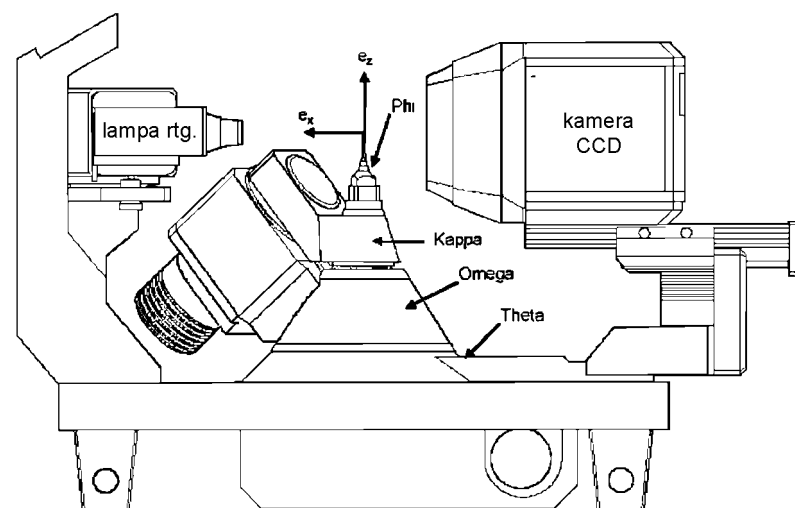
Na początku XX wieku rentgenowski obraz dyfrakcyjny rejestrowano głównie metodami fotograficznymi (w których refleksy powstawały jako zaczernienia na kliszy o różnej intensywności, np. na goniometrze Weissenberga, w kamerze precesyjnej, lub innych rodzajach kamer). Później popularność zyskały metody licznikowe (w których intensywność promieni ugiętych jest mierzona punktowym licznikiem scyntylacyjnym lub licznikiem dwuwymiarowym, np. kamerą CCD). Metody licznikowe znalazły zastosowanie w dyfraktometrycznych pomiarach kryształów, opisanych w części 1. „Instrukcji do ćwiczeń z krystalografii” (Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego; ćwiczenie 2, str. 31–43). Budowa i zasada działania kamery CCD, a także metodyka pomiarów położenia i intensywności refleksów z jej wykorzystaniem została opisana w „Instrukcji do ćwiczeń z krystalografii, cz. 3” (Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego; ćwiczenie 14, str. 89–100).

Uwaga: Przed przystąpieniem do ćwiczeń student powinien zapoznać się ze wspomnianymi instrukcjami do ćw. 2 i 14.

Budowa czterokołowego dyfraktometru monokrystalicznego.

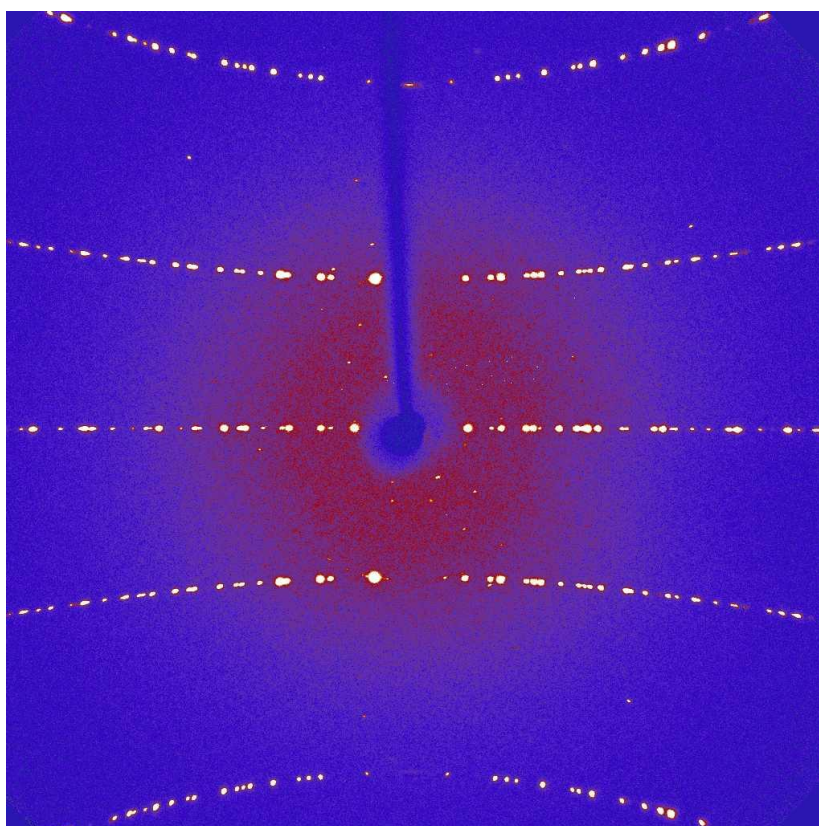
Każdy taki dyfraktometr zbudowany jest z lampy rentgenowskiej, monochromatora (lub filtrów), goniostatu, detektora, generatora wysokiego napięcia i komputera sterującego pracą dyfraktometru. Dodatkowe wyposażenie stanowi często przystawka niskotemperaturowa i kamera video służąca do ustawiania kryształu. Do pomiarów wykorzystuje się najczęściej promieniowanie $\text{CuK}\alpha$ i $\text{MoK}\alpha$. Lampy rentgenowskie są chłodzone wodą w obiegu zamkniętym.

Goniostat jest najważniejszą częścią dyfraktometru. Umożliwia on precyzyjne sprowadzenie kryształu w każdą pozycję spełniającą warunki dyfrakcji, tj. w pozycję dyfrakcyjną. Goniostat składa się z czterech ruchomych kół poruszanych przez silniki sterowane przez komputer. Najistotniejsze różnice między dyfraktometrami wynikają z różnic konstrukcyjnych goniostatów. Dyfraktometry o geometrii eulerowskiej mają cztery koła o nazwach: 2θ , ω , φ i χ i zastały one omówione w ćwiczeniu 2 („Instrukcje do ćwiczeń z krystalografii, cz. 1” str. 32–33). Dyfraktometry o geometrii κ mają koła o nazwach: 2θ , ω , φ i κ . Schemat dyfraktometru czterokołowego o geometrii κ z kamerą CCD pokazano na poniższym schemacie.



Schemat 1. Dyfraktometr czterokołowy o geometrii *kappa* z podpisanymi czterema kołami.

Należy podkreślić, że wykonując pomiary na kamerze CCD otrzymujemy zdeformowaną sieć odwrotną. Deformacja ta jest w dalszych etapach obróbki danych likwidowana przez odpowiednie procedury komputerowe. Deformacja sieci odwrotnej uzyskiwanego na kamerze CCD obrazu jest widoczna na zamieszczonym poniżej zdjęciu kołysanego kryształu (Rys. 1).



Rysunek 1. Zdjęcie kołysanego kryształu wykonane na kamerze CCD.

Cele ćwiczenia

- Zapoznanie z budową i zasadą działania monokrystalicznego dyfraktometru czterokołowego wyposażonego w kamerę CCD.
- Analiza morfologii kryształu, wyznaczenie jego grupy punktowej.
- Wyznaczenie parametrów komórki elementarnej nowego kryształu i określenie holodrii.
- Wykonanie korekcji natężeń refleksów (redukcji danych).
- Wyznaczenie klasy Lauego i układu krystalograficznego.
- Analiza wygaszeń systematycznych i wyznaczenie grupy dyfrakcyjnej (zaproponowanie grup przestrzennych) kryształu.
- Określenie ilości cząsteczek formalnych związku chemicznego w komórce elementarnej, Z; wyznaczenie gęstości kryształu metodą flotacyjną.

1. Wyznaczenie parametrów komórki elementarnej nowego kryształu, określenie symetrii sieci przestrzennej (CrysAlis i Reduk).

Kontrolę pomiaru i proces obróbki danych eksperymentalnych umożliwia pakiet programów będących na wyposażeniu dyfraktometru: **CrysAlisPro** (lub dawniej **CrysAlisCCD** – sterowanie procedurami pomiarowymi; **CrysAlisRED** – redukcja danych dyfrakcyjnych, tj. korekcja natężeń refleksów). Szczegółowa instrukcja do oprogramowania z opisem wszystkich komend i możliwości pakietu znajduje się w Zakładzie Krystalografii. Programy **CrysAlis** działają w środowisku *Windows*, natomiast **Reduk** (wykorzystywany w dalszej części ćwiczeń) w środowisku DOS (lub może być wywołany z wiersza poleceń).

Student otrzymuje płytę DVD z zapisanym pomiarem intensywności promieni ugiętych dla wybranego kryształu. W większości wypadków znajdzie tam dwa pliki: **ph.par** i **nazwa.par** (lub **nazwaph.par** i **nazwadc.par**). Pierwszy z nich zawiera informacje o parametrach krótkiego pomiaru mającego na celu ocenę jakości kryształu i wstępne wyznaczenie parametrów komórki elementarnej. Drugi pomiar stanowi właściwy zbiór danych eksperymentalnych służących do wyznaczenia struktury krystalicznej.

Po skopiowaniu pomiaru, tj. kartoteki **nazwa** na dysk komputera należy przystąpić do wyznaczenia parametrów komórki elementarnej. Do tego celu wykorzystujemy sekwencję komend:

- **ph s ↵** (peak hunting start)

Procedura ta umożliwia analizowanie wskazanych obrazów. W tym celu student wskazuje odpowiednią lokalizację: **ph.run** lub **nazwa.run**. Spośród refleksów znajdujących się na

obrazach (ramkach) wybierane są te, które posłużą do zbudowania fragmentu sieci odwrotnej i znalezienia komórki elementarnej w sieci odwrotnej, a następnie w sieci rzeczywistej. Można manipulować procesem wyboru refleksów poddanych analizie, poprzez np. wybór procedury (*Automatic*, *Traditional*, *Smart*) czy sprecyzowanie intensywności refleksów, które mają być brane pod uwagę oraz odejmowanie tła (dostępne w procedurze *Traditional*). Wybrane refleksy spełniające zadane przez studenta warunki będą zaznaczone na poszczególnych ramkach (obrazach) krzyżykami.

- **pt e ↵** (peak table edit)

Komenda ta umożliwia obejrzenie refleksów (nie mających jeszcze wskaźników) zebranych w tabeli.

- **um ttt ↵**

- **um f ↵**

um f umożliwia automatyczne wywskaźnikowanie refleksów w przestrzeni odwrotnej, a tym samym znalezienie macierzy orientacji kryształu względem goniostatu i wyznaczenie parametrów sieci rzeczywistej. Parametry te są najczęściej określone wraz z ich odchyleniami standardowymi. Podana jest też liczba określająca procentowy udział refleksów zebranych w tabeli w znalezionej komórce elementarnej, tzn. procent refleksów pasujących do wyznaczonej komórki. W każdej chwili możemy zmienić zbiór refleksów, które mają być użyte do analizy, która w uproszczeniu może być przedstawiona następująco:

W pierwszej kolejności program analizuje tabele pików w poszukiwaniu trzech najkrótszych, liniowo niezależnych wektorów. Wektory te powstają przez wybór trzech niskokątowych refleksów i punktu stanowiącego początek układu. Budowana jest w ten sposób komórka podstawowa w przestrzeni odwrotnej, która w razie potrzeby ulega transformacji do komórki zredukowanej. W tak zdefiniowanej sieci program usiłuje wywskaźnikować wszystkie obserwowane refleksy. Jeśli procedura nie kończy się powodzeniem, program poszukuje innych trzech wektorów i ponawia proces wskaźnikowania aż do skutku, tj. do momentu przypisania każdemu, a raczej większości refleksów z przestrzeni odwrotnej (o współrzędnych x , y i z) wskaźników h , k , l . Wszystkie refleksy z indeksami niecałkowitymi są uważane za niewłaściwe. Podsumowując, program w oparciu o równanie Braggów, $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$, wyznacza parametry komórki sieciowej bazując na uzyskanych wskaźnikach hkl , znając długość użytej fali, λ , oraz położenia refleksów, tj. kąty θ , przy jakich one występują.

Należy tu podkreślić, że opisana procedura nie zawsze kończy się powodzeniem. W szczególnie trudnych przypadkach (np. gdy mamy do czynienia w kryształem zbliźniaczonym, z dużymi stałymi sieciowymi lub z danymi uzyskanymi od kryształu słabo rozpraszającego w wyniku utraty rozpuszczalnika lub nieporządku), procedura **um f** nie daje zadowalających (lub żadnych) rezultatów. Wtedy szczególnie polecane jest stosowanie komendy **um ttt**, która umożliwia automatyczne wskaźnikowanie refleksów i wyznaczenie macierzy orientacji w przestrzeni rzeczywistej.

- **um i** ↵

Znalezioną komórkę elementarną należy udokładnić, tj. „ulepszyć”, tak aby uzyskać większą zgodność między danymi eksperymentalnymi a wyznaczonymi parametrami sieci przestrzennej. Procedurę tę należy powtórzyć kilkakrotnie.

- **wd t nazwa** ↵

Komenda ta umożliwia zapisanie znalezionej komórki w postaci tabeli w pliku *nazwa.tab*. W każdej chwili możemy ją wczytać komendą **rd t nazwa** ↵

- **pt ewald** ↵

Umożliwia obejrzenie sieci odwrotnej (otwiera okno *Ewald Explorer*) zbudowanej na refleksach zapisanych w pliku *nazwa.tab*. Sferę Ewalda można obracać, dowolnie ustawiać wzdłuż wybranych kierunków sieci rzeczywistej lub odwrotnej, a także zaznaczać na niej wybrane refleksy i nadawać im odpowiedni status, np. refleksów pasujących do sieci (*indexed/used*) lub nie pasujących (*wrong*). Służą do tego zakładki i panel boczny w oknie *Ewald Explorer*. Dodatkowo można na tym etapie analizować ewentualne zbliźniczenie kryształu. Dokładne przeanalizowanie rozkładu refleksów, szczególnie wzdłuż wybranych kierunków sieci odwrotnej, umożliwia wnioskowanie o centrowaniu sieci.

- **um c** ↵

Z tej komendy korzystamy np. w celu przeanalizowania możliwego centrowania sieci. Zawsze w razie wątpliwości co do wybranego typu sieci przestrzennej należy skorzystać z programu **Reduk**, który pozwala zredukować wybraną komórkę i podaje macierz przejścia z jednej komórki do drugiej. Macierz taką możemy następnie wpisać w programie **CrysAlis** i wybrać tym samym inną komórkę elementarną. Służą do tego komenda **um c macierz** ↵ (w przestrzeni rzeczywistej) lub **um c rec macierz** ↵ (w przestrzeni odwrotnej) [np. **um c 1 0 0 0 1 0 0 0 1** (dla macierzy jednostkowej)]. Komendą **um c macierz** ↵ można też zmienić kolejność osi w wybranej komórce, pamiętając jednak o zachowaniu prawoskrętności układu osi.

Uwaga: Zawsze typ centrowania sieci należy potwierdzić analizując wygaszenia systematyczne na obrazie dyfrakcyjnym (patrz rozdział 3.2.).

2. Redukcja danych – korekcja natężeń refleksów (CrysAlis)

Dysponując udokładnioną macierzą orientacji, specjalne procedury lokalizują, wskazują i mierzą zintegrowane intensywności refleksów odtwarzając ich trójwymiarowy kształt. Odtworzenie to jest dokładne w dwóch wymiarach i nieco mniej w trzecim (patrz: „Instrukcje do ćwiczeń z krystalografii, cz. 3”, str. 100).

Proces redukcji danych umożliwia procedura:

- **dc proffit** ↵

Po wpisaniu komendy **dc proffit** ↵ pojawi się szereg okien dialogowych, w których Student w kolejnych krokach będzie proszony o podanie potrzebnych informacji, np.:

1. Czy proces redukcji danych ma uwzględniać wygaszenia związane z centrowaniem sieci (step 1).
2. Czy jakiś fragment eksperymentu ma być pominięty (step 2).
3. Czy chcemy stosować jakieś dodatkowe/specjalne procedury (step 3)
(Uwaga: Należy wcisnąć *Clear data from previous run*. Później *TAK*).
4. W jaki sposób chcemy uwzględniać tło na poszczególnych ramach (step 4).
5. W jakiej klasie Lauego chcemy redukować dane i jak mają być traktowane pary Friedla (step 5).
6. Dodatkowe opcje, np. zmiana nazwy plików wynikowych (step 6)
(Uwaga: Opcja *Space group determination* powinna być wyłączona).

Podczas redukcji danych (integracji i korekcji natężeń refleksów), na ekranie komputera będą automatycznie pojawiać się kolejne obrazy dyfrakcji. Krzyżykami oraz kółkami będą zaznaczane położenia refleksów obliczone teoretycznie w oparciu o udokładnione parametry. Środek krzyżyków i kółek powinien trafiać na refleks.

Korekcja natężeń może potrwać kilka, kilkanaście minut, w zależności od liczby refleksów i mocy komputera. W jej wyniku otrzymujemy plik *nazwa.hkl*, zawierający wskaźniki refleksów, ich F^2 oraz odchylenia standardowe dla F^2 . Utworzone zostaną ponadto pliki *nazwa.sum* i *nazwa.cif_od* zawierające informacje o ustawach dyfraktometru, szczegóły redukcji danych oraz parametry wyznaczonej komórki elementarnej. Dane zawarte w plikach *nazwa.hkl* i *nazwa.cif_od* umożliwiają wykonanie dalszych obliczeń krystalograficznych. Warto zachować również plik *nazwa.p4p*.

3. Analiza wygaszeń systematycznych i wyznaczenie grupy dyfrakcyjnej (propozycja grupy przestrzennej) kryształu (WinGX).

UWAGA: Opisana poniżej procedura nie nadaje się dla kryształów trójskośnych!

Kolejne etapy procesu analizy rentgenowskiej powinny doprowadzić do wyznaczenia grupy przestrzennej kryształu. W większości przypadków możliwe jest jednak jedynie określenie grupy dyfrakcyjnej. W pierwszej kolejności należy określić układ krystalograficzny. Można w tym celu wyznaczyć klasę Lauego poprzez analizę symetrii obrazu dyfrakcyjnego. (Może się bowiem zdarzyć, że kryształ, który np. początkowo uznano za należący do układu jednoskośnego, w rzeczywistości jest trójskośny z dwoma kątami zbliżonymi do kątów prostych). Następnie, analizując wygaszenia systematyczne, możemy wnioskować o grupie dyfrakcyjnej i zaproponować grupę przestrzenną kryształu (niekiedy w oparciu o wiedzę chemiczną na temat badanego związku).

Uruchomić program WinGX (L. J. Farrugia, *J. Appl. Cyst.* **2012**, 45, 849–854) z ikony na pulpicie, a następnie:

1. Wczytać plik *nazwa.hkl* (FILE / CHANGE PROJECT / SELECT NEW PROJECT).
 2. W oknie dialogowym wywołanym z menu DATA / HKL PLOT wpisać parametry komórki sieciowej.
 3. Wciśnięcie klawisza F4 pozwala pokazać pary Friedla. Inne opcje z menu OPTIONS umożliwiają zmianę osi projekcji (klawisz F1) i wybór odpowiedniej warstwy refleksów (klawisze F1 i F2).
-

3.1. Wyznaczanie klasy Lauego i układu krystalograficznego.

Wyznaczenie klasy Lauego, tj. symetrii obrazu dyfrakcyjnego badanego kryształu, pozwala na jednoznaczne zaklasyfikowanie kryształu do jednego z siedmiu układów krystalograficznych. W tabeli 1 zamieszczono podstawowe informacje na temat klasyfikacji kryształów w rodziny i układy krystalograficzne, przyporządkowane im grupy punktowe, klasy Lauego i holoedrie. Jak wynika z tabeli, obraz dyfrakcyjny może wykazywać symetrię jednej z 11 klas Lauego, przy czym należy zwrócić uwagę, że w czterech układach krystalograficznych występują po dwie klasy Lauego. Proces wyznaczania klasy Lauego prześledzimy w dalszej części na przykładach kryształów z układów: jednoskośnego i tetragonalnego.

Tabela 1. Rodziny, układy krystalograficzne, konwencjonalne układy współrzędnych i sieci Bravais w trzech wymiarach (na podstawie *Międzynarodowych Tablic Krystalograficznych, vol. A*; Tabela 2.1.2.1).

Crystal family	Symbol*	Crystal system	Crystallographic point groups†	No. of space groups	Conventional coordinate system		Bravais lattices*
					Restrictions on cell parameters	Parameters to be determined	
Triclinic (anorthic)	<i>a</i>	Triclinic	1, $\bar{1}$	2	None	<i>a, b, c,</i> α, β, γ	<i>aP</i>
Monoclinic	<i>m</i>	Monoclinic	2, <i>m</i> , $\frac{2}{m}$	13	<i>b</i> -unique setting $\alpha = \gamma = 90^\circ$	<i>a, b, c</i> $\beta \neq 90^\circ$	<i>mP</i> <i>mS</i> (<i>mC, mA, mI</i>)
					<i>c</i> -unique setting $\alpha = \beta = 90^\circ$	<i>a, b, c,</i> $\gamma \neq 90^\circ$	<i>mP</i> <i>mS</i> (<i>mA, mB, mI</i>)
Orthorhombic	<i>o</i>	Orthorhombic	222, <i>mm</i> 2, $\frac{mmm}{2}$	59	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	<i>a, b, c</i>	<i>oP</i> <i>oS</i> (<i>oC, oA, oB</i>) <i>oI</i> <i>oF</i>
Tetragonal	<i>t</i>	Tetragonal	4, $\bar{4}$, $\frac{4}{m}$ 422, <i>4mm</i> , $\frac{42m}{2}$, $\frac{4}{mmm}$	68	<i>a</i> = <i>b</i> $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	<i>a, c</i>	<i>tP</i> <i>tI</i>
Hexagonal	<i>h</i>	Trigonal	3, $\bar{3}$ 32, <i>3m</i> , $\frac{3m}{2}$	18	<i>a</i> = <i>b</i> $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	<i>a, c</i>	<i>hP</i>
				7	<i>a</i> = <i>b</i> = <i>c</i> $\alpha = \beta = \gamma$ (rhombohedral axes, primitive cell) <i>a</i> = <i>b</i> $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ (hexagonal axes, triple obverse cell)	<i>a, \alpha</i>	<i>hR</i>
		Hexagonal	$\frac{6}{2}$, $\frac{6}{m}$ 622, <i>6mm</i> , $\frac{62m}{2}$, $\frac{6}{mmm}$	27	<i>a</i> = <i>b</i> $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	<i>a, c</i>	<i>hP</i>
Cubic	<i>c</i>	Cubic	23, $\frac{m\bar{3}}{2}$ 432, <i>43m</i> , $\frac{m\bar{3}m}{2}$	36	<i>a</i> = <i>b</i> = <i>c</i> $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	<i>a</i>	<i>cP</i> <i>cI</i> <i>cF</i>

* The symbols for crystal families (column 2) and Bravais lattices (column 8) were adopted by the International Union of Crystallography in 1985; cf. de Wolff *et al.* (1985).

† Symbols surrounded by dashed or full lines indicate Laue groups; full lines indicate Laue groups which are also lattice point symmetries (holohedries).

‡ These angles are conventionally taken to be non-acute, i.e. $\geq 90^\circ$.

3.2. Analiza wygaszeń systematycznych i wyznaczenie grupy dyfrakcyjnej (proponując grup przestrzennych) kryształu.

Wygaszenia systematyczne to niewystępowanie pewnych refleksów związane z jednym z trzech efektów:

- centrowaniem sieci** [powodującym wygaszenia ogólne we wszystkich płaszczyznach sieciowych, tj. wśród refleksów typu *hkl*]. Należy pamiętać, że symbol centrowania sieci, jak i warunki wygaszeń z nim związanych, mogą ulec zmianie po zmianie wektorów bazowych sieci (np. w układzie jednoskośnym: *C* → *A* → *I*).
- występowaniem płaszczyzn poślizgu** [powodujących wygaszenia pasowe w niektórych klasach refleksów, np.: *OkI*, *hOI*, *hkO*, *hhI*].
- występowaniem osi śrubowych** [powodujących wygaszenia osiowe w klasach refleksów: *h00*, *Ok0*, *00I*, *hh0*].

Proces prowadzący do dedukcji możliwej grupy przestrzennej kryształu na podstawie analizy wygaszeń systematycznych w jego obrazie dyfrakcyjnym został szczegółowo opisany w *Międzynarodowych Tablicach Krystalograficznych, vol. A* [Th. Hahn (ed.), 5th ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002] w rozdziale 3. (str. 43–54 w wyd. z 2002 r.). Dla każdego z siedmiu układów krystalograficznych sporządzono tabele zawierające warunki występowania refleksów, symbole dyfrakcyjne i odpowiadające im możliwe grupy przestrzenne. Dokładne przeanalizowanie warunków występowania refleksów w poszczególnych klasach umożliwia wnioskowanie o typie centrowania sieci przestrzennej oraz pozwala zaproponować grupę dyfrakcyjną. Jako przykład poniżej zamieszczono takie tabele dla układu jednoskośnego z wyróżnioną osią **b** i **c** oraz dla układu tetragonalnego.

Tabela 2. Warunki występowania refleksów, symbole dyfrakcyjne i możliwe grupy przestrzenne w układzie jednoskośnym z wyróżnioną osią **b** i **c** (na podstawie *Międzynarodowych Tablic Krystalograficznych, vol. A*; Tabela 3.1.4.1).

MONOCLINIC, Laue class $2/m$

Unique axis <i>b</i>			Extinction symbol	Laue class 1 2/ <i>m</i> 1		
Reflection conditions				Point group		
<i>hkl</i> <i>Ok l h k 0</i>	<i>h0l</i> <i>h00 00l</i>	<i>0k0</i>		2	<i>m</i>	2/ <i>m</i>
		<i>k</i>	<i>P</i> 1– <i>P</i> 12 ₁ 1 <i>P</i> 1 <i>a</i> 1 <i>P</i> 1 2 ₁ / <i>a</i> 1 <i>P</i> 1 <i>c</i> 1 <i>P</i> 1 2 ₁ / <i>c</i> 1 <i>P</i> 1 <i>n</i> 1 <i>P</i> 1 2 ₁ / <i>n</i> 1	<i>P</i> 12 ₁ (3) <i>P</i> 12 ₁ 1 (4)	<i>P</i> 1 <i>m</i> 1 (6) <i>P</i> 1 <i>a</i> 1 (7) <i>P</i> 1 <i>c</i> 1 (7) <i>P</i> 1 <i>n</i> 1 (7)	<i>P</i> 1 2/ <i>m</i> 1 (10) <i>P</i> 1 2 ₁ / <i>m</i> 1 (11) <i>P</i> 1 2/ <i>a</i> 1 (13) <i>P</i> 1 2 ₁ / <i>a</i> 1 (14) <i>P</i> 1 2/ <i>c</i> 1 (13) <i>P</i> 1 2 ₁ / <i>c</i> 1 (14) <i>P</i> 1 2/ <i>n</i> 1 (13) <i>P</i> 1 2 ₁ / <i>n</i> 1 (14)
<i>h</i> + <i>k</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>C</i> 1–1	<i>C</i> 12 ₁ (5)	<i>C</i> 1 <i>m</i> 1 (8)	<i>C</i> 1 2/ <i>m</i> 1 (12)
<i>h</i> + <i>k</i>	<i>h</i> , <i>l</i>	<i>k</i>	<i>C</i> 1 <i>c</i> 1		<i>C</i> 1 <i>c</i> 1 (9)	<i>C</i> 1 2/ <i>c</i> 1 (15)
<i>k</i> + <i>l</i>	<i>l</i>	<i>k</i>	<i>A</i> 1–1	<i>A</i> 12 ₁ (5)	<i>A</i> 1 <i>m</i> 1 (8)	<i>A</i> 1 2/ <i>m</i> 1 (12)
<i>k</i> + <i>l</i>	<i>h</i> , <i>l</i>	<i>k</i>	<i>A</i> 1 <i>n</i> 1		<i>A</i> 1 <i>n</i> 1 (9)	<i>A</i> 1 2/ <i>n</i> 1 (15)
<i>h</i> + <i>k</i> + <i>l</i>	<i>h</i> + <i>l</i>	<i>k</i>	<i>I</i> 1–1	<i>I</i> 12 ₁ (5)	<i>I</i> 1 <i>m</i> 1 (8)	<i>I</i> 1 2/ <i>m</i> 1 (12)
<i>h</i> + <i>k</i> + <i>l</i>	<i>h</i> , <i>l</i>	<i>k</i>	<i>I</i> 1 <i>a</i> 1		<i>I</i> 1 <i>a</i> 1 (9)	<i>I</i> 1 2/ <i>a</i> 1 (15)
Unique axis <i>c</i>			Extinction symbol	Laue class 1 1 2/ <i>m</i>		
Reflection conditions				Point group		
<i>hkl</i> <i>Ok l h 0 l</i>	<i>h k 0</i> <i>h00 0k0</i>	<i>00l</i>		2	<i>m</i>	2/ <i>m</i>
		<i>l</i>	<i>P</i> 11– <i>P</i> 112 ₁ <i>P</i> 11 <i>a</i> <i>P</i> 11 2 ₁ / <i>a</i> <i>P</i> 11 <i>b</i> <i>P</i> 11 2 ₁ / <i>b</i> <i>P</i> 11 <i>n</i> <i>P</i> 11 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 112 (3) <i>P</i> 112 ₁ (4)	<i>P</i> 11 <i>m</i> (6) <i>P</i> 11 <i>a</i> (7) <i>P</i> 11 <i>b</i> (7) <i>P</i> 11 <i>n</i> (7)	<i>P</i> 11 2/ <i>m</i> (10) <i>P</i> 11 2 ₁ / <i>m</i> (11) <i>P</i> 11 2/ <i>a</i> (13) <i>P</i> 11 2 ₁ / <i>a</i> (14) <i>P</i> 11 2/ <i>b</i> (13) <i>P</i> 11 2 ₁ / <i>b</i> (14) <i>P</i> 11 2/ <i>n</i> (13) <i>P</i> 11 2 ₁ / <i>n</i> (14)
<i>h</i> + <i>l</i>	<i>h</i>	<i>l</i>	<i>B</i> 11– <i>B</i> 11 <i>n</i>	<i>B</i> 112 (5)	<i>B</i> 11 <i>m</i> (8) <i>B</i> 11 <i>n</i> (9)	<i>B</i> 11 2/ <i>m</i> (12) <i>B</i> 11 2/ <i>n</i> (15)
<i>h</i> + <i>l</i>	<i>h</i> , <i>k</i>	<i>l</i>	<i>A</i> 11–	<i>A</i> 112 (5)	<i>A</i> 11 <i>m</i> (8)	<i>A</i> 11 2/ <i>m</i> (12)
<i>k</i> + <i>l</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>A</i> 11 <i>a</i>		<i>A</i> 11 <i>a</i> (9)	<i>A</i> 11 2/ <i>a</i> (15)
<i>k</i> + <i>l</i>	<i>h</i> , <i>k</i>	<i>l</i>	<i>I</i> 11–	<i>I</i> 112 (5)	<i>I</i> 11 <i>m</i> (8)	<i>I</i> 11 2/ <i>m</i> (12)
<i>h</i> + <i>k</i> + <i>l</i>	<i>h</i> + <i>k</i>	<i>l</i>	<i>I</i> 11 <i>b</i>		<i>I</i> 11 <i>b</i> (9)	<i>I</i> 11 2/ <i>b</i> (15)
<i>h</i> + <i>k</i> + <i>l</i>	<i>h</i> , <i>k</i>	<i>l</i>				

Tabela 3. Warunki występowania refleksów, symbole dyfrakcyjne i możliwe grupy przestrzenne w układzie tetragonalnym (na podstawie *Międzynarodowych Tablic Krystalograficznych, vol. A*; Tabela 3.1.4.1

TETRAGONAL, Laue classes $4/m$ and $4/mmm$

							Laue class							
Reflection conditions							4/m		4/mmm (4/m 2/m 2/m)					
							Point group							
hkl	hk0	0kl	hhl	00l	Ok0	hh0	Extinction symbol	4	$\bar{4}$	4/m	422	4mm	$\bar{4}2m$ $\bar{4}m2$	4/mmm
							$P - - -$	P4 (75)	$P\bar{4}$ (81)	4/m (83)	P422 (89)	P4mm (99)	P $\bar{4}2m$ (111) P $\bar{4}m2$ (115) P $\bar{4}2_1m$ (113)	4/mmm (123)
					k		$P-2_1-$				P42 ₁ 2 (90)			
				l			P4 ₂ - -	P4 ₂ (77)		P4 ₂ /m (84)	P4 ₂ 22 (93)			
				l	k		P4 ₂ 2 ₁ -				P4 ₂ 2 ₁ 2 (94)			
				l = 4n			P4 ₁ - -	$\left\{P_{4_1}(76)\right\}^\dagger$ $\left\{P_{4_3}(78)\right\}^\dagger$			$\left\{P_{4_1}22(91)\right\}^\dagger$ $\left\{P_{4_3}22(95)\right\}^\dagger$			
				l = 4n	k		P4 ₁ 2 ₁ -				$\left\{P_{4_1}2_12(92)\right\}^\dagger$ $\left\{P_{4_3}2_12(96)\right\}^\dagger$			
			l	l			P - - c					P4 ₂ mc (105)	P $\bar{4}2c$ (112)	P4 ₂ /mmc (131)
			l	l	k		P-2 ₁ c						P $\bar{4}2_1c$ (114)	
		k			k		P - b -					P4bm (100)	P $\bar{4}b2$ (117)	P4/mbm (127)
		k	l	l	k		P - bc					P4 ₂ bc (106)		P4 ₂ /mbc (135)
		l		l			P - c -					P4 ₂ cm (101)	P $\bar{4}c2$ (116)	P4 ₂ /mcm (132)
		l	l	l			P - cc					P4cc (103)		P4/mcc (124)
		k + l		l	k		P - n -					P4 ₂ nm (102)	P $\bar{4}n2$ (118)	P4 ₂ /nmm (136)
		k + l	l	l	k		P - nc					P4nc (104)		P4/mnc (128)
h + k					k		Pn - -			P4/n (85)				P4/nmm (129)
h + k				l	k		P4 ₂ /n- -			P4 ₂ /n (86)				
h + k			l	l	k		Pn - c							P4 ₂ /nmc (137)
	h + k	k			k		Pnb -							P4/nbm (125)
	h + k	k	l	l	k		Pnbc							P4 ₂ /nbc (133)
	h + k	l		l	k		Pnc -							P4 ₂ /ncm (138)
	h + k	l	l	l	k		Pncc							P4/ncc (130)
	h + k	k + l		l	k		Pnn -							P4 ₂ /nmm (134)
	h + k	k + l	l	l	k		Pnnc							P4/nnc (126)
h + k + l	h + k	k + l	l	l	k		I - - -	I4 (79)	I $\bar{4}$ (82)	I4/m (87)	I422 (97)	I4mm (107)	I $\bar{4}2m$ (121) I $\bar{4}m2$ (119)	I4/mmm (139)
							I4 ₁ - -	I4 ₁ (80)			I4 ₁ 22 (98)			
h + k + l	h + k	k + l	$\frac{1}{2}$	l = 4n	k	h	I - - d					I4 ₁ md (109)	I $\bar{4}2d$ (122)	
h + k + l	h + k	k, l	l	l	k		I - c -					I4cm (108)	I $\bar{4}c2$ (120)	I4/mcm (140)
h + k + l	h + k	k, l	$\frac{1}{2}$	l = 4n	k	h	I - cd					I4 ₁ cd (110)		
h + k + l	h, k	k + l	l	l = 4n	k		I4 ₁ /a- -			I4 ₁ /a (88)				
h + k + l	h, k	k + l	$\frac{1}{2}$	l = 4n	k	h	Ia - d							I4 ₁ /amd (141)
h + k + l	h, k	k, l	$\frac{1}{2}$	l = 4n	k	h	Iacd							I4 ₁ /acd (142)

$\dagger$ Pair of enantiomorphic space groups, cf. Section 3.1.5.

$\ddagger$ Condition: $2h + l = 4n$; l .

Poniżej na dwóch przykładach (kryształów z układów: jednoskośnego i tetragonalnego) przeanalizowano proces wyznaczania klasy Lauego oraz analizy wygaszeń systematycznych.

Przykład 1: kryształ o symbolu Si_8Ca

Wyznaczone parametry komórki sieciowej:

$$a = 24.540, b = 8.360, c = 9.736 \text{ \AA}, \alpha \cong \gamma \cong 90^\circ, \beta = 111.54^\circ$$

sugerują, że kryształ należy do układu jednoskośnego. Analiza sfery Ewalda pozwala też przypuszczać, że mamy do czynienia z siecią centrowaną typu C . Jednak jednoznaczne przypisanie kryształu do jednego z siedmiu układów krystalograficznych jest możliwe dopiero po zakwalifikowaniu symetrii jego obrazu dyfrakcyjnego do jednej z jedenastu klas Lauego. W tym celu można przeanalizować symetrię obrazu na warstwicach zerowych i pierwszych wzdłuż trzech kierunków krystalograficznych, tj. na warstwicach: $0kl$ i $1kl$, $h0l$ i $h1l$ oraz $hk0$ i $hk1$. Należy przy tym pamiętać, że w kierunkach, w których osie sieci rzeczywistej i odwrotnej nie pokrywają się, symetria obrazu na warstwiczy pierwszej i zerowej nie musi być taka sama.

Obraz dyfrakcyjny wykazuje symetrię mm na warstwiczy $0kl$ i $hk0$ oraz obecność tylko jednej płaszczyzny symetrii prostopadłej do osi b , tj. $m \perp [010]$ na warstwiczy $1kl$ i $hk1$. Wzdłuż kierunku b , tj. na warstwicach $h0l$ i $h1l$ widoczna jest natomiast symetria osi dwukrotnej, $2 \parallel [010]$. Obserwacje te wskazują na klasę Lauego $2/m$, co pozwala przypisać kryształ do układu **jednoskośnego** (z wyróżnioną osią b).

Analizę wygaszeń systematycznych rozpoczynamy od poszukiwania wygaszeń ogólnych, tj. wśród refleksów o wskaźnikach hkl . Na warstwicach $hk0$ i $hk1$ widzimy, że obserwowane refleksy spełniają warunek, że $h+k=2n$, co wskazuje na komórkę centrowaną typu C , co pozwala na zawężenie poszukiwań do przeanalizowania dwóch przypadków (patrz Tabela 2).

W dalszej kolejności analizujemy wygaszenia, które mogłyby świadczyć o istnieniu osi śrubowych i płaszczyzn poślizgu. W klasie refleksów $h0l$, $h00$ i $00l$ wskaźniki h i l są parzyste ($h, l = 2n$), a w klasie refleksów $0k0$ widać zależność $k = 2n$. Obserwacje te pozwalają stwierdzić, że kryształ należy do grupy przestrzennej **Cc lub $C2/c$** .

Layer 1kl, + k down, + l to right

Cell 24.540 8.360 9.736
90.00 111.54 90.00

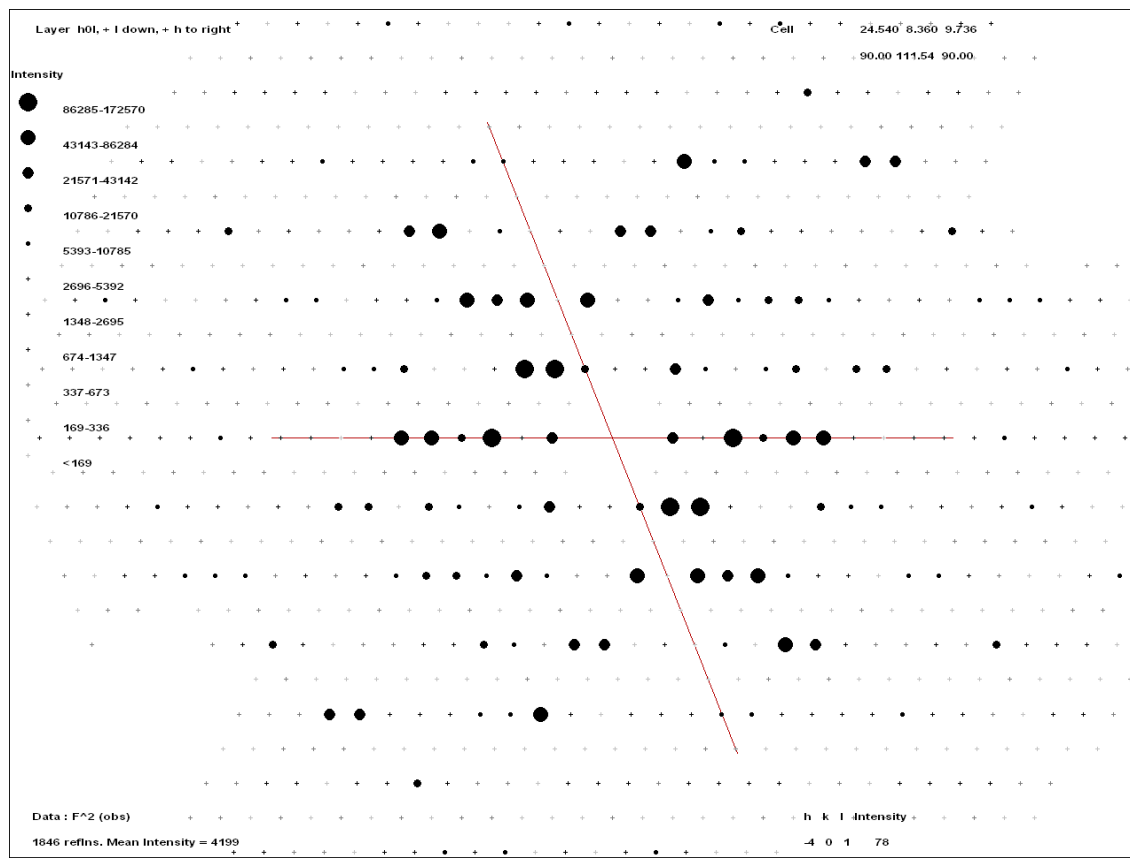
Intensity

86285-172570
43143-86284
21571-43142
10786-21570
5393-10785
2696-5392
1348-2695
674-1347
337-673
169-336
<169

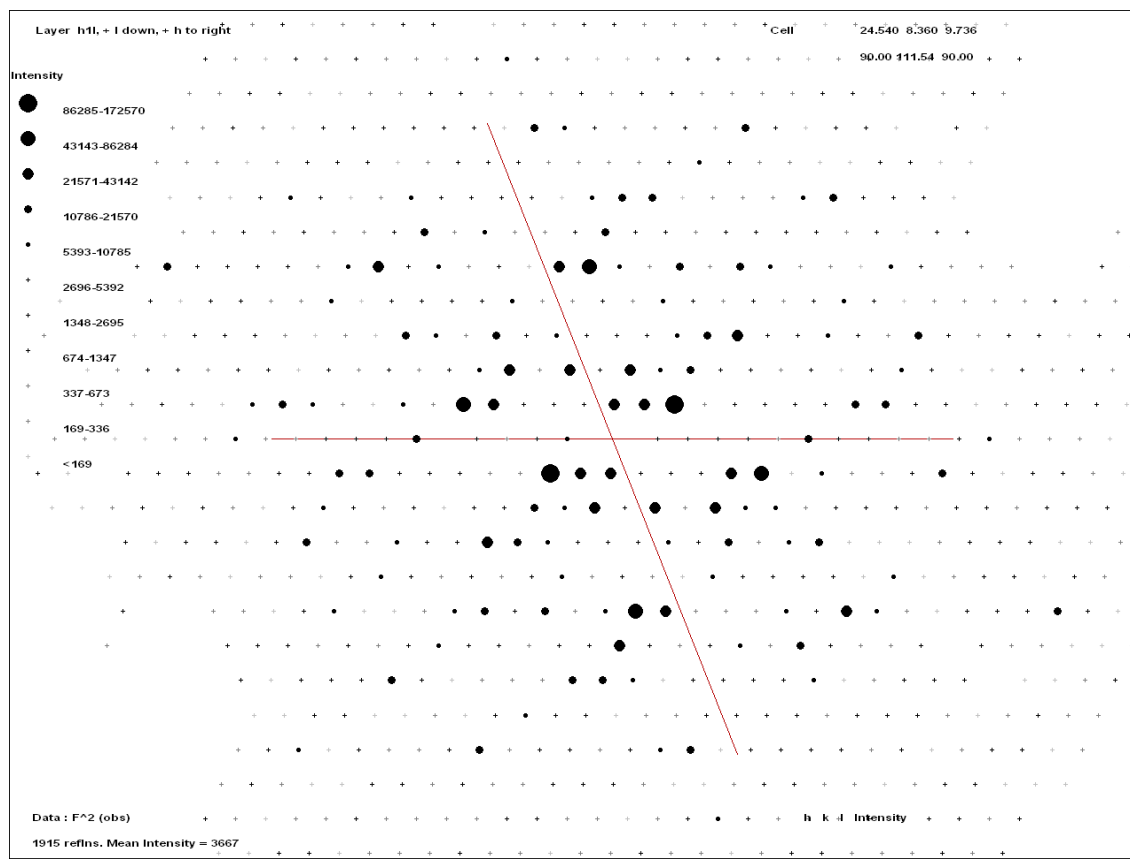
h k l Intensity

Data : F² (obs)
624 reflns. Mean Intensity = 2909

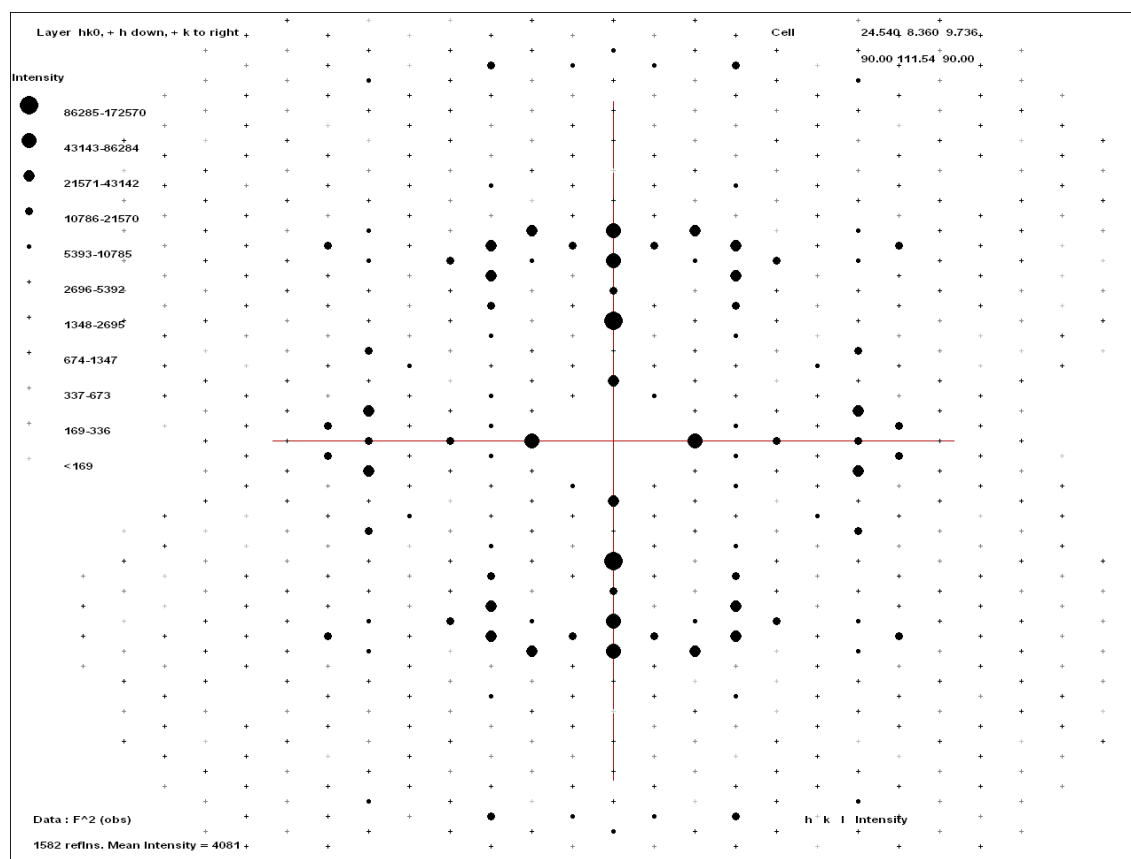
12



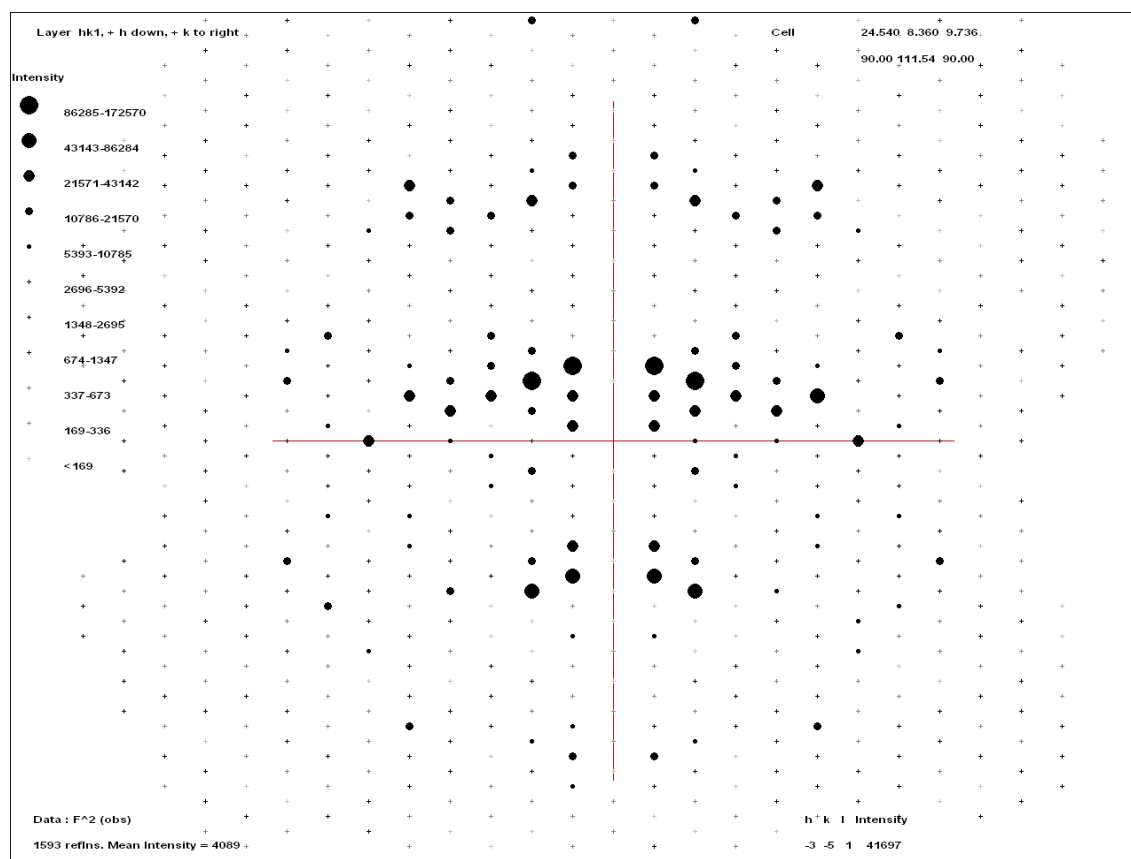
Przykład 1. $h0l$: widoczna symetria 2 || [010]



Przykład 1. $h1l$: widoczna symetria 2 || [010]



Przykład 1. $hk0$: widoczna symetria mm



Przykład 1. $hk1$: widoczna symetria $m \perp [010]$

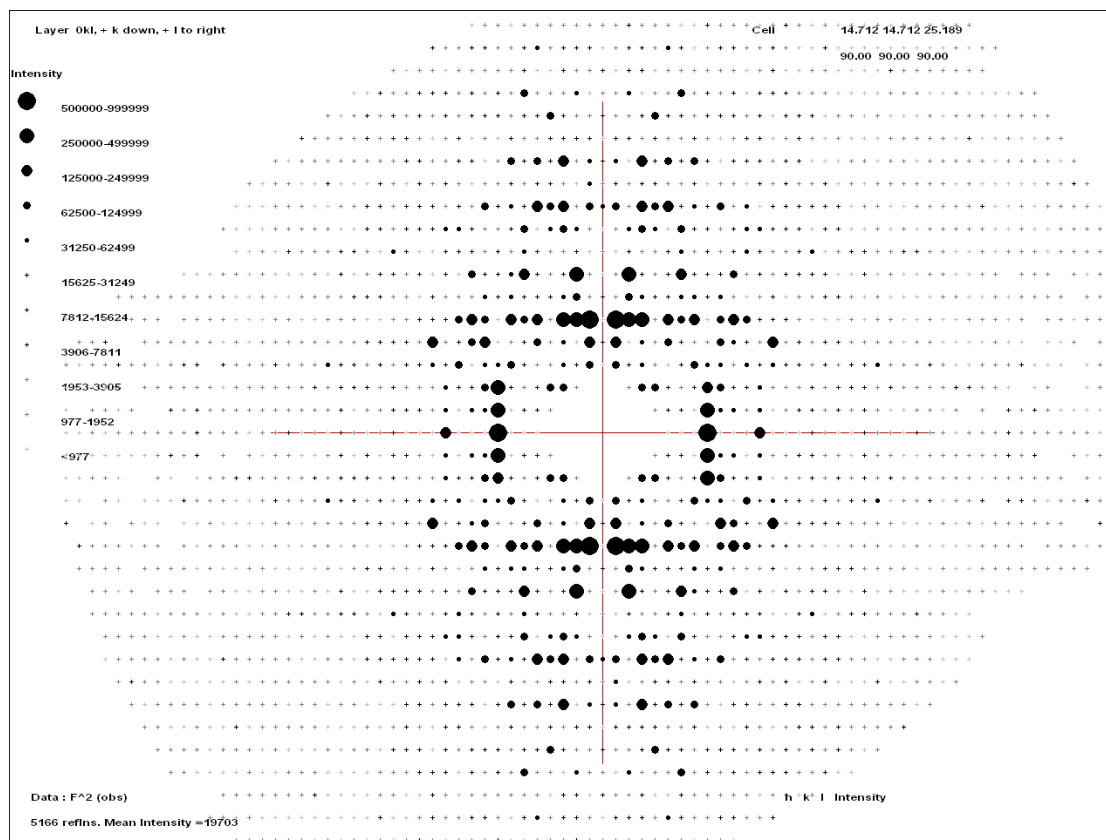
Przykład 2: kryształ o symbolu SbBr

Wyznaczone parametry komórki sieciowej:

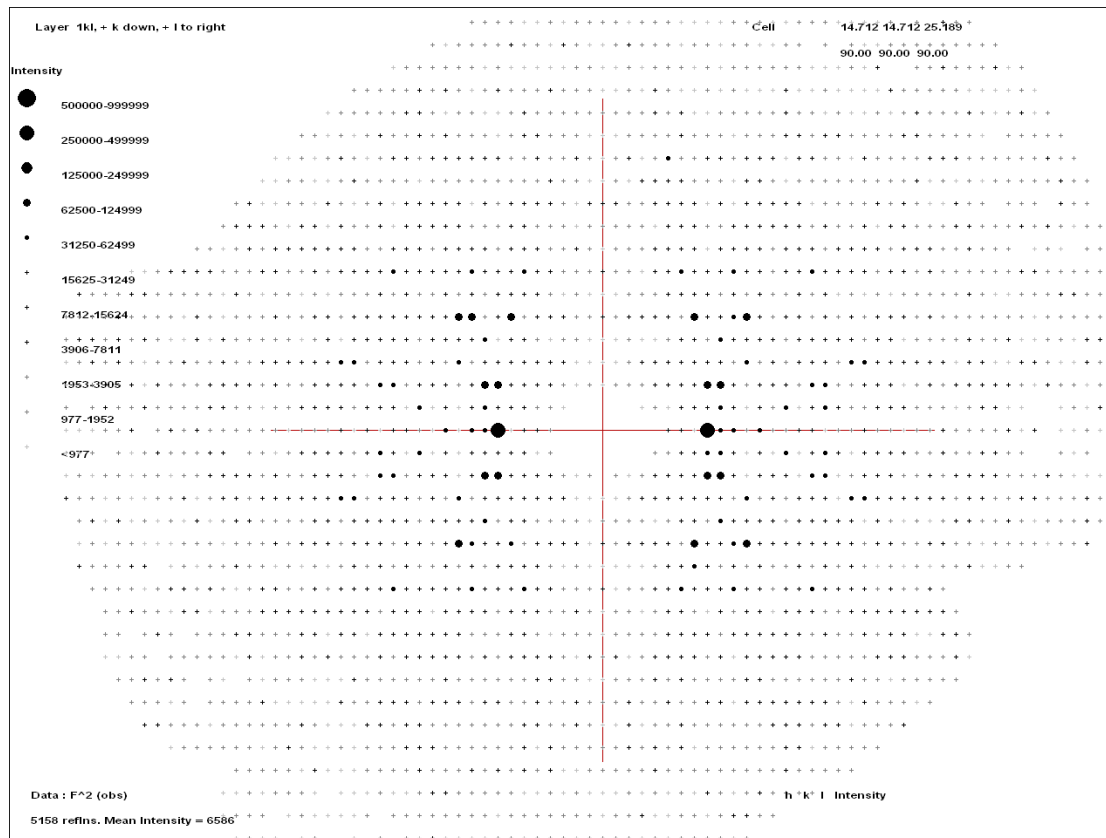
$$a \cong b \cong 14.712, c = 25.189 \text{ \AA}, \alpha \cong \beta \cong \gamma \cong 90^\circ$$

sugerują, że kryształ należy do układu tetragonalnego. Potwierdzimy to po zakwalifikowaniu symetrii obrazu dyfrakcyjnego do jednej z dwu klas Lauego w tym układzie. Analiza symetrii obrazu dyfrakcyjnego wzdłuż trzech kierunków krystalograficznych wskazuje na symetrię mm na warstwicach $0kl$ i $1kl$ oraz $h0l$ i $h1l$. Wzdłuż kierunku c , tj. na warstwicach $hk0$ i $hk1$, widać dodatkowo symetrię osi czterokrotnej, $4 || [001]$, tj. symetrię $4mm$. Obserwacje te wskazują na klasę Lauego **4/mmm**, co pozwala przypisać kryształ do układu **tetragonalnego**.

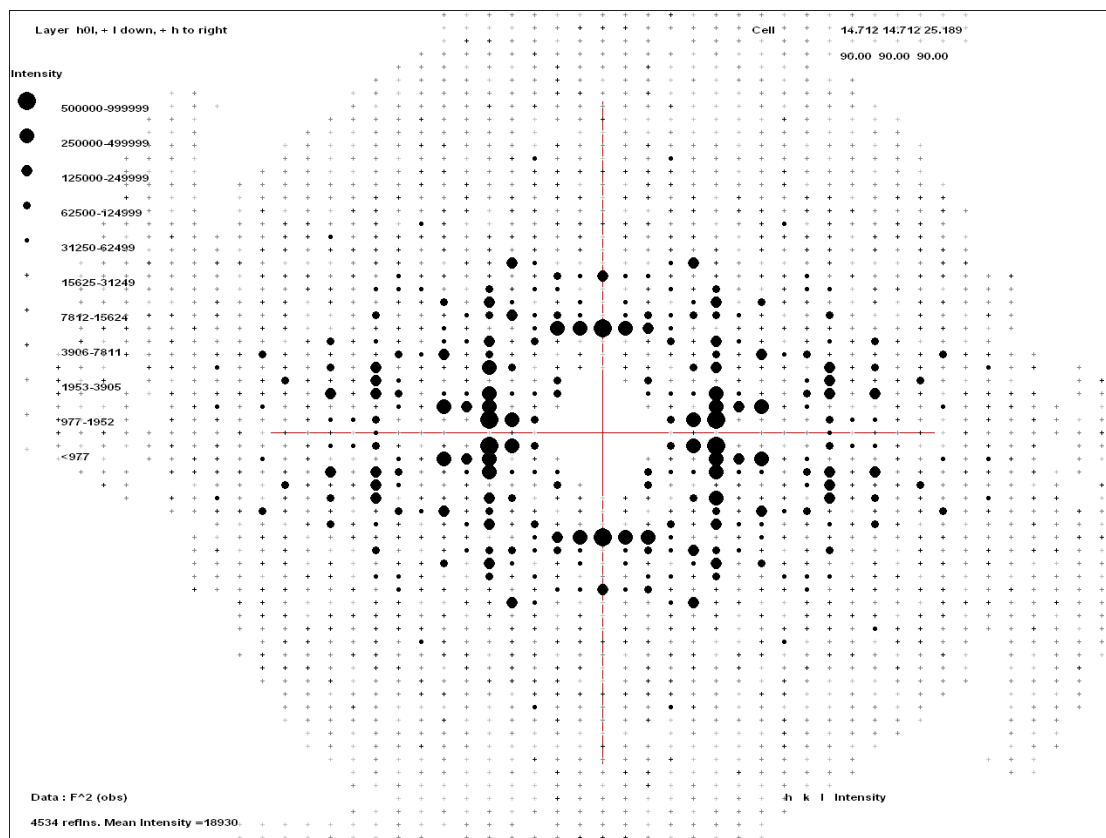
Występowanie refleksów o dowolnych wskaźnikach hkl sugeruje komórkę prymitywną P . W klasach refleksów $hk0$, $0kl$ i hhl nie obserwujemy żadnych systematycznych wygaszeń, co pozwala znacznie zawęzić poszukiwania (patrz Tabela 3). W klasie refleksów $00l$ (widocznych np. na warstwicach $h0l$ i $0kl$) występują tylko te, których wskaźniki spełniają warunek: $l = 4n$. Obserwujemy np. bardzo intensywne refleksy (008) i $(00,12)$, a nie obserwujemy refleksów (009) , $(00,10)$ i $(00,11)$. W klasie refleksów $0k0$ widzimy tylko te, które spełniają warunek: $k = 2n$. Obserwacje te pozwalają przypisać kryształ do jednej z dwóch enencjomorficznych grup przestrzennych **$P4_12_12$ lub $P4_32_12$** .



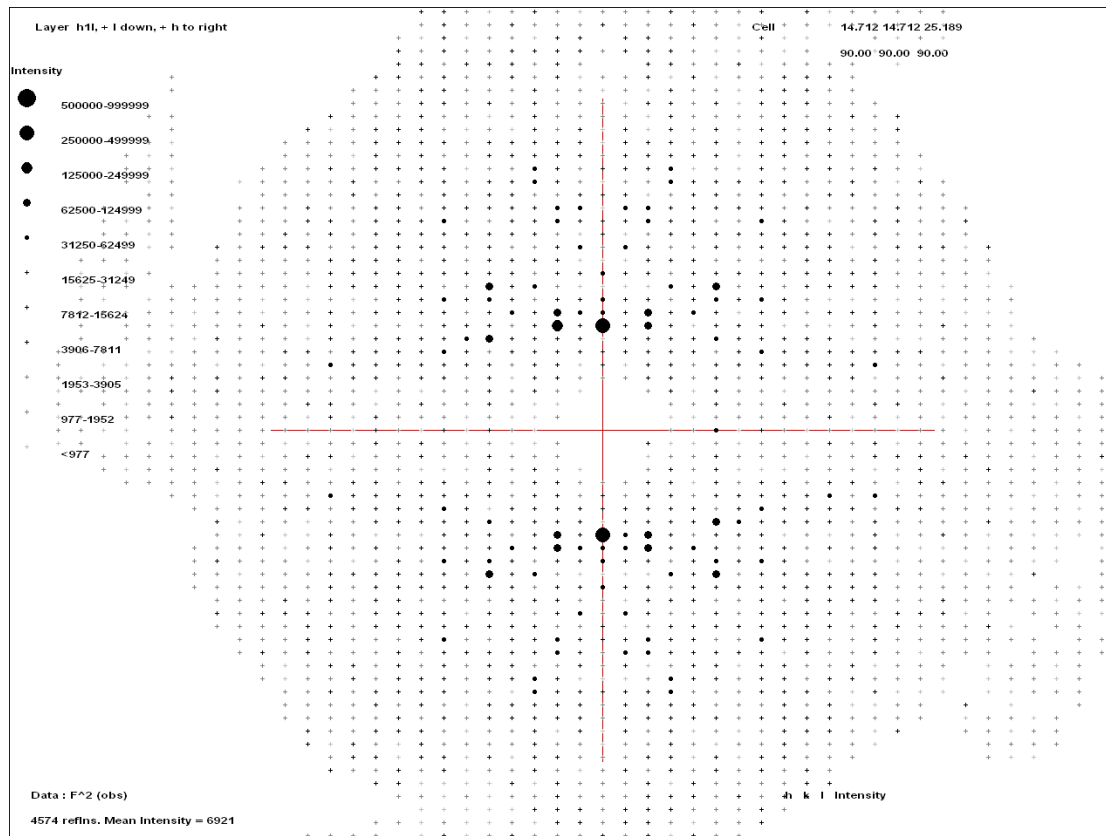
Przykład 2. 0kl: widoczna symetria *mm*



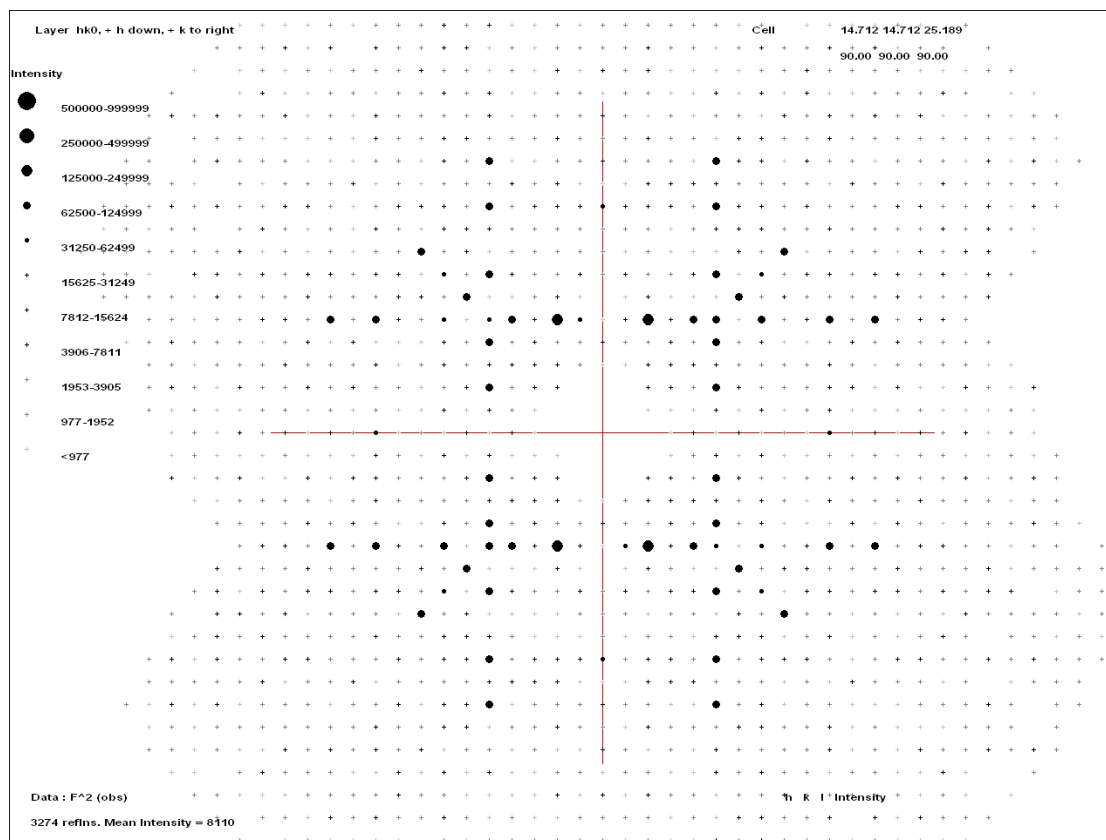
Przykład 2. 1kl: widoczna symetria *mm*



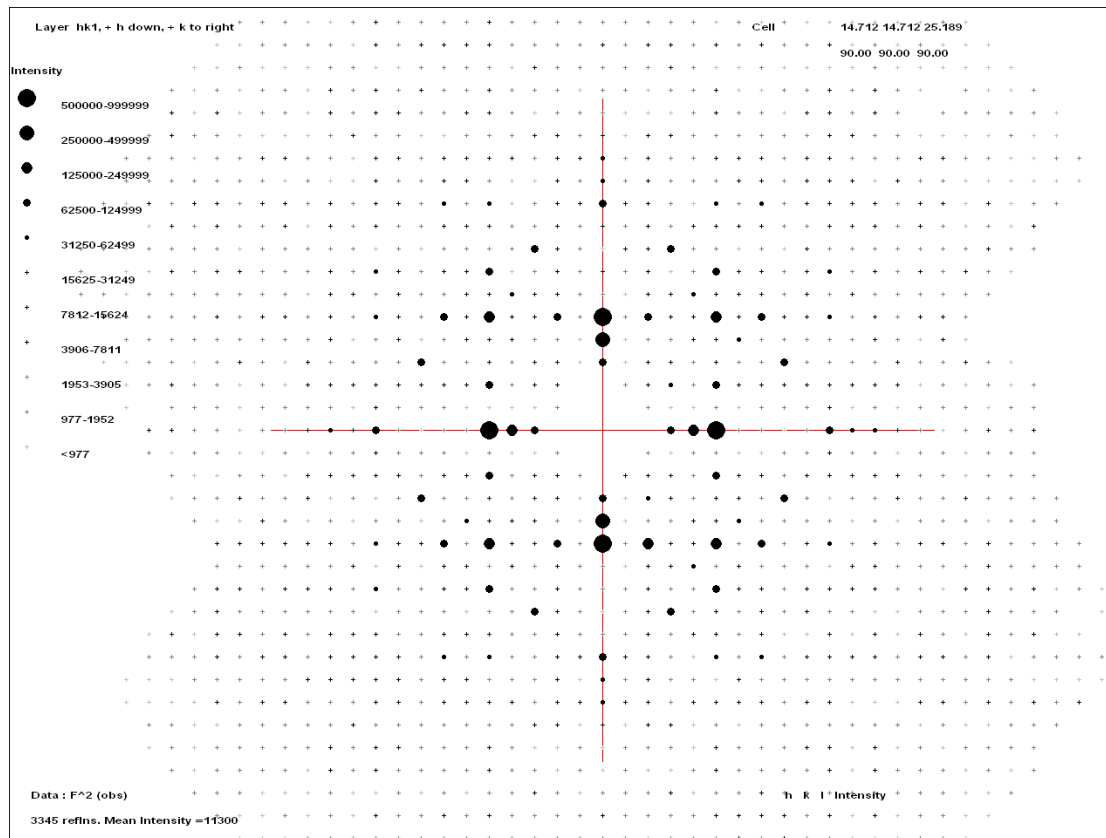
Przykład 2. $h0l$: widoczna symetria mm



Przykład 2. $h1l$: widoczna symetria mm



Przykład 2. $hk0$: widoczna symetria $4mm$



Przykład 2. $hk1$: widoczna symetria $4mm$