

# **Nateżenie refleksu dyfrakcyjnego**

## **Wskaźnikowanie dyfraktogramów**

### **1. Nateżenie refleksu dyfrakcyjnego**

**- od czego i jak zależy**

### **1. Wskaźnikowanie dyfraktogramów**

**-metoda różnic**

### **3. Wygaszenia systematyczne**

# Natężenie refleksu dyfrakcyjnego

$$J_{hkl} = C \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot LP \cdot p \cdot A$$

$|F_{hkl}|^2$  – czynnik struktury,

$N$  - liczba komórek elementarnych w  $1 \text{ cm}^3$

$LP$  – czynnik Lorentza i polaryzacji (czynnik kątowy);

$p$  – czynnik krotności płaszczyzn;

$A$  – absorbcja;

$$C = J_0 \cdot \lambda^3 N^2 \cdot \left( \frac{\mu_0 e^2}{4\pi m r} \right)^2$$

$J_0$  – natężenie promieniowania padającego;

$\lambda$  - długość fali;

$\mu_0$  – przenikalność magnetyczna próżni;

$e$  – ładunek elektronu;

$m$  – masa elektronu;

$r$  - odległość elektronu od punktu pomiarowego,

$N$  - liczba komórek elementarnych w  $1 \text{ cm}^3$ .

# Amplituda struktury $F_{hkl}$

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \exp(i\psi_n)$$

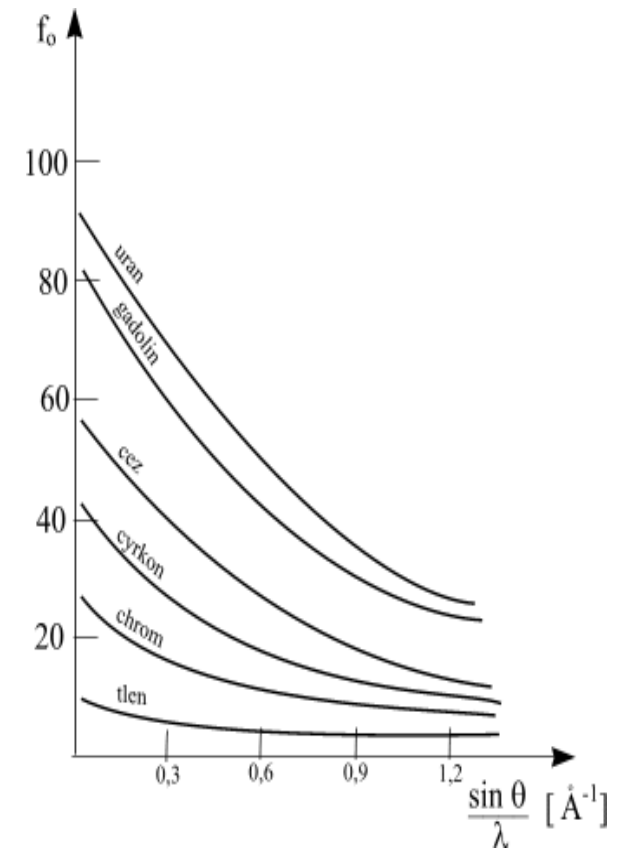
$f_n$  – atomowy czynnik rozpraszania n-tego atomu w komórce elementarnej;

$\psi_n$  – kąt fazowy promieniowania rozproszonego na n-tym atomie w odniesieniu do promieniowania ugiętego na atomie położonym w początku układu;

$$\psi_n = 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \exp [2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)]$$

Amplituda struktury  $F_{hkl}$  informuje nas o możliwości zarejestrowania refleksów dla danego typu sieci, przy związanych z tą siecią pozycjach atomów.



# Czynnik struktury $|F_{hkl}|^2$

$$|F_{hkl}|^2 = [\sum f_n \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)]^2 + [\sum f_n \sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)]^2$$

Czynnik struktury  $|F_{hkl}|^2$  to zawsze dodatnia liczba rzeczywista

Amplituda struktury  $F_{hkl}$  dla struktur posiadających środek symetrii:

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

Natężenie fali jest proporcjonalne do kwadratu jej amplitudy, stąd możemy wyznaczyć czynnik struktury  $|F_{hkl}|^2$ , będący podniesioną do kwadratu amplitudą struktury, określający relację między natężeniem wiązki rozproszonej na komórce elementarnej, w stosunku do natężenia wiązki rozproszonej na pojedynczym elektronie.

# **Amplituda struktury a wygaszenia systematyczne**

# Amplituda struktury - wygaszenia systematyczne

**Komórka prymitywna - węzły : 0,0,0**

**Komórka prymitywna (jeden rodzaj atomów):**

$$F_{hkl} = f_n \cos 2\pi (h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)$$

$$F_{hkl} = f_n$$

**brak charakterystycznych wygaszeń**

**Komórka prymitywna cd.**

**węzły:**

**0,0,0; - jeden rodzaj atomów**

**$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  - drugi rodzaj atomów**

**Komórka prymitywna (dwa rodzaje atomów):**

$$\mathbf{F}_{hkl} = \mathbf{f}_{n1} \cos 2\pi (h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0) + \mathbf{f}_{n2} \cos 2\pi (h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot \frac{1}{2})$$

$$\mathbf{F}_{hkl} = \mathbf{f}_{n1} + \mathbf{f}_{n2} \quad \text{dla} \quad h + k + l = 2n$$

$$\mathbf{F}_{hkl} = \mathbf{f}_{n1} - \mathbf{f}_{n2} \quad \text{dla} \quad h + k + l = 2n + 1$$

# Amplituda struktury w sieci typu I

Komórka przestrzennie centrowana I

węzły  $0,0,0$ ;  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  ;

$$F_{hkl} = f_n \cos 2\pi (h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0) + f_n \cos 2\pi (h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot \frac{1}{2})$$

$$F_{hkl} = 2 f_n \quad \text{dla} \quad h + k + l = 2n$$

$$F_{hkl} = 0 \quad \text{dla} \quad h + k + l = 2n + 1$$



# Amplituda struktury w komórce płasko centrowanej F:

Komórka płasko centrowana F – współrzędne węzłów:

$0,0,0$ ;  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ ;  $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ ;  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

$$F_{hkl} = f_n \cos 2\pi (h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0) + f_n \cos 2\pi (h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot 0) \\ + f_n \cos 2\pi (h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot 0 + l \cdot \frac{1}{2}) + f_n \cos 2\pi (h \cdot 0 + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot \frac{1}{2})$$

$$F_{hkl} = 4 f_n \quad \text{dla } h, k, l \text{ parzystych lub nieparzystych}$$

$$F_{hkl} = 0 \quad \text{dla } h, k, l \text{ mieszanych (np. 223, 230 itp.)}$$

# Wygaszenia systematyczne

Wygaszenia systematyczne dzielimy na:

**ogólne (integralne):** występują w sieciach o komórkach centrowanych, dotyczą refleksów pochodzących od wszystkich płaszczyzn sieciowych ( $hkl$ ),

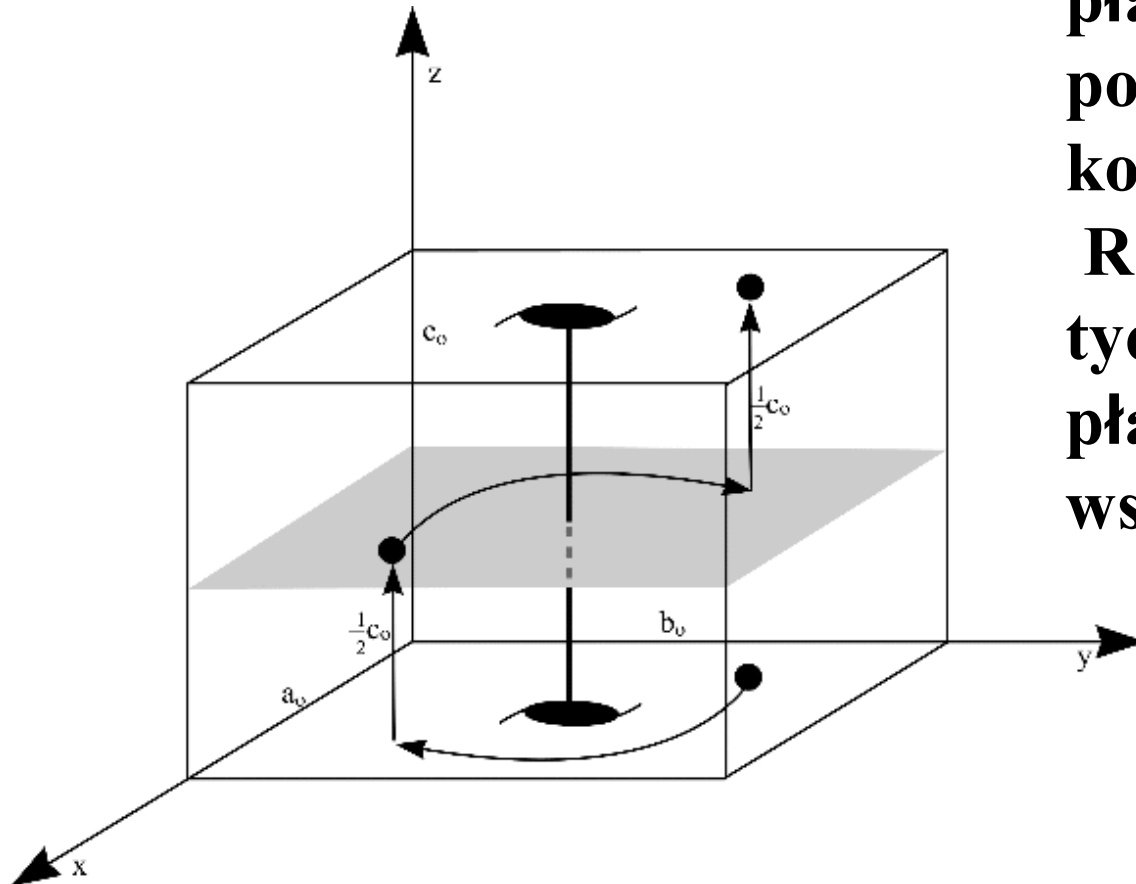
**seryjne:** związane są z obecnością w sieci osi śrubowych, dotyczą refleksów pochodzących od płaszczyzn sieciowych prostopadłych do osi śrubowej czyli refleksów typu ( $h00$ ), ( $0k0$ ), ( $00l$ ) lub ( $hh0$ ),

**pasowe:** dotyczą refleksów powstających w wyniku odbicia wiązki rentgenowskiej od płaszczyzn sieciowych należących do jednego pasa płaszczyzn, oś pasa jest prostopadła do danej płaszczyzny poślizgu, dotyczą tym samym refleksów typu ( $hk0$ ), ( $0kl$ ), ( $h0l$ ), ( $hhl$ )

# Przykłady wygaszeń

Dla  $2_1[001]$  w komórce elementarnej dodatkowa płaszczyzna sieciowa w połowie wysokości komórki  $c_0/2$ .

Refleksy otrzymane od tych dodatkowych płaszczyzn mają wskaźniki  $00l$  dla  $l = 2n$ .



# Wygaszenia integralne (systematyczne)

Typ sieci Bravais	Układ krystalograficzny	Typ refleksu <sup>*)</sup>	Refleks występuje, gdy
P	wszystkie układy	$hkl$	$h k l$ – dowolne
A	jednoskośny, rombowy	$hkl$	$k + l = 2n$
B	rombowy	$hkl$	$h + l = 2n$
C	jednoskośny, rombowy	$hkl$	$h + k = 2n$
I	rombowy, tetragonalny, regularny	$hkl$	$h + k + l = 2n$
F	rombowy, regularny	$hkl$	$h + k = 2n, h + l = 2n, k + l = 2n$
R	heksagonalny	$hkl$	$-h + k + l = 3n$

<sup>\*)</sup> Podane ogólne warunki wygaszeń dotyczą także refleksów o wskaźnikach szczególnych, jak np.  $h00$ ,  $00l$ ,  $hk0$ ,  $0kl$ ,  $hhl$  itp.

# Wskaźnikowanie dyfraktogramów

## na przykładzie dyfraktogramów substancji regularnych

### Metoda różnic

$$4 \sin^2\theta = \lambda^2 \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

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

$$\lambda^2/4a^2 = A, \quad h^2 + k^2 + l^2 = N \quad \sin^2\theta_i = AN_i$$

$$\sin^2\theta_{i+1} - \sin^2\theta_i = A(N_{i+1} - N_i)$$

$$\Delta_{\min} = \sin^2\theta_{i+1} - \sin^2\theta_i$$

$$N_i = \frac{\sin^2\theta_i}{A}$$

$N_i$	hkl
1	100
2	110
3	111
4	200
5	210
6	211
7	-
8	220
9	300, 221
10	310

# Wskaźnikowanie dyfraktogramów

## Metoda różnic – wykorzystanie $d_{hkl}$

$$\frac{1}{d_{i+1}^2} - \frac{1}{d_i^2} = B (N_{i+1} - N_i)$$

$$\Delta_{\min} = B$$

$$B = \frac{1}{a^2}, \quad N = h^2 + k^2 + l^2$$

## Metoda ilorazów

$$\frac{\sin^2\theta_i}{\sin^2\theta_1} = \frac{AN_i}{AN_1} = \frac{N_i}{N_1}$$

# Zadanie

- 1. Na dyfraktogramie kryształu regularnego otrzymano refleksy pod kątem odbłyску, wynoszącym  $20,3^\circ$ ;  $29,2^\circ$ ;  $36,7^\circ$ ;  $43,6^\circ$ . Wywskaźnikuj ten dyfraktogram metodą różnic, wiedząc, że długość stosowanego promieniowania wynosiła  $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5418 \text{ \AA}$ .**