

## Εργαστηριακή Άσκηση

### Πειράματα περίθλασης από κρυσταλλική ζάχαρη

Ημερομηνία εκτέλεσης άσκησης .....

Όνοματεπώνυμο .....

### Περίληψη

Σκοπός της άσκησης είναι η εξοικείωση με την χρήση περιθλασιμέτρου και η ανάλυση εικόνων περίθλασης κρυστάλλου. Από την ανάλυση αυτή γίνεται εξαγωγή πληροφοριών για την μοναδιαία κυψελίδα και την συμμετρία του κρυστάλλου.

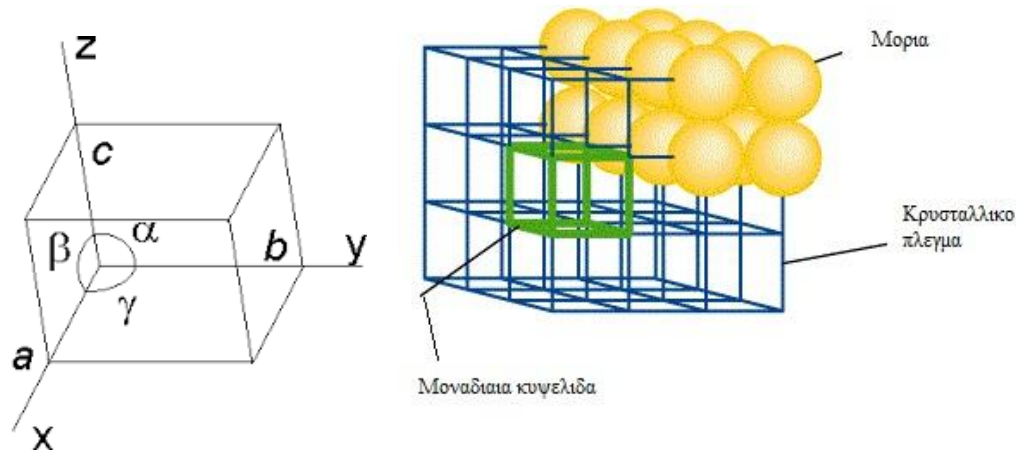
Στο πρώτο μέρος της άσκησης (Α) θα γίνει βασική επίδειξη της χρήσης του περιθλασιμέτρου ακτίνων-Χ του εργαστηρίου Φυσικής. Στο δεύτερο μέρος (Β) θα σας δοθούν εικόνες περίθλασης που θα αναλύσετε με την βοήθεια υπολογιστή.

### Εισαγωγή

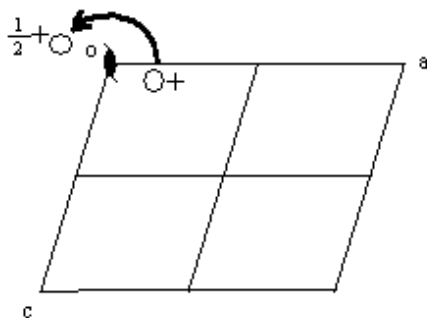
**Κρύσταλλος** είναι ένα στερεό υλικό όπου υπάρχει κανονική, επαναλαμβανόμενη διευθέτηση ατόμων ή μορίων σε τρεις διαστάσεις.

Περιγράφεται με ένα **πλέγμα** δηλαδή μια κανονική, περιοδική διευθέτηση σημείων στο χώρο. Αποτελείται από όμοιες κυψελίδες που έχουν τον ίδιο προσανατολισμό και επαναλαμβάνονται στις τρεις διαστάσεις, ώστε να δημιουργούν ένα κανονικό τρισδιάστατο πλέγμα. Η μονάδα όγκου του πλέγματος με πλευρές  $a$ ,  $b$ ,  $c$  ονομάζεται μοναδιαία κυψελίδα, μπορεί να επιλεγεί με διάφορους τρόπους και περιορίζεται να έχει σχήματα (κρυσταλλικά συστήματα) τα οποία επαναλαμβανόμενα με μετατόπιση να μην αφήνουν κενά. Στην απλούστερη περίπτωση η στοιχειώδης κυψελίδα περιέχει ένα μόνο μόριο, **συνήθως όμως**

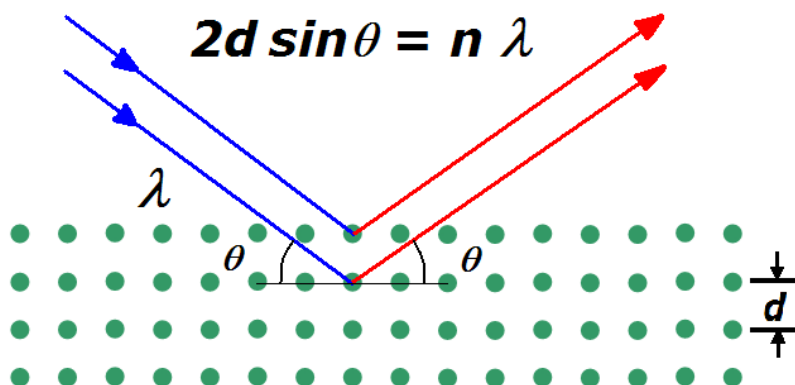
αποτελείται από δύο ή περισσότερα μόρια συνδεδεμένα με κάποιο είδος συμμετρικής διευθέτησης, έτσι ώστε να συμπληρώνουν τον χώρο πιο ικανοποιητικά παρά αν ήταν το καθένα μόνο του.



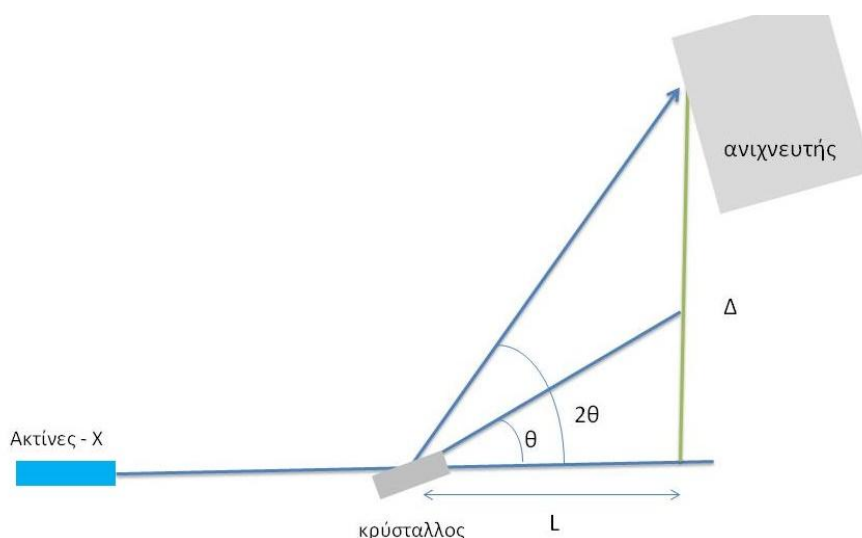
Η συμμετρία που συνδέει τα μόρια αυτά μεταξύ τους περιγράφεται από **στοιχεία συμμετρίας**. Τέτοια στοιχεία είναι π.χ οι άξονες ελίκωσης. Ένας άξονας ελίκωσης τύπου  $X_y$  υποδηλώνει ότι το μόριο 1 ταυτίζεται με το μόριο 2 αν περιστραφεί γύρω από τον άξονα κατά  $2\pi/X$  και μετατοπιστεί παράλληλα με τον άξονα κατά  $y/X$  του μήκους της ακμής της κυψελίδας. Στο σχήμα βλέπουμε έναν άξονα ελίκωσης τύπου  $2_1$  που ταυτίζεται με τον άξονα  $b$  της μοναδιαίας κυψελίδας, άρα είναι κάθετος στο επίπεδο του σχήματος. Ένα μόριο σχετίζεται με ένα άλλο μέσω μιας περιστροφής  $2\pi/2 = 180^\circ$  και μετάθεσης κατά  $\frac{1}{2} b$  κατά μήκος του άξονα  $b$ .



Η **κρυσταλλογραφία ακτίνων-X** είναι η μέθοδος που χρησιμοποιεί το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-X από κρύσταλλο για να προσδιορίσει την δομή των μορίων που τον αποτελούν: Όταν ακτίνες-X μήκους κύματος  $\lambda$  πέφτουν σε ένα κρύσταλλο τότε παρατηρούνται ανακλάσεις περίθλασης που σχηματίζουν γωνία  $\theta$  με τα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος σύμφωνα με τον νομό του Bragg:



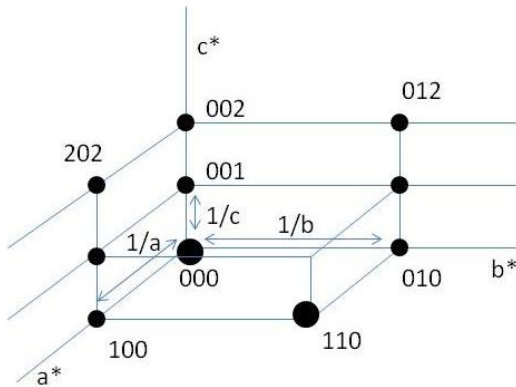
όπου  $d$  είναι οι αποστάσεις των επιπέδων του πλέγματος.  
Μια τυπική διάταξη του πειράματος φαίνεται στο παρακάτω σχήμα  
(Εικόνα 4) :



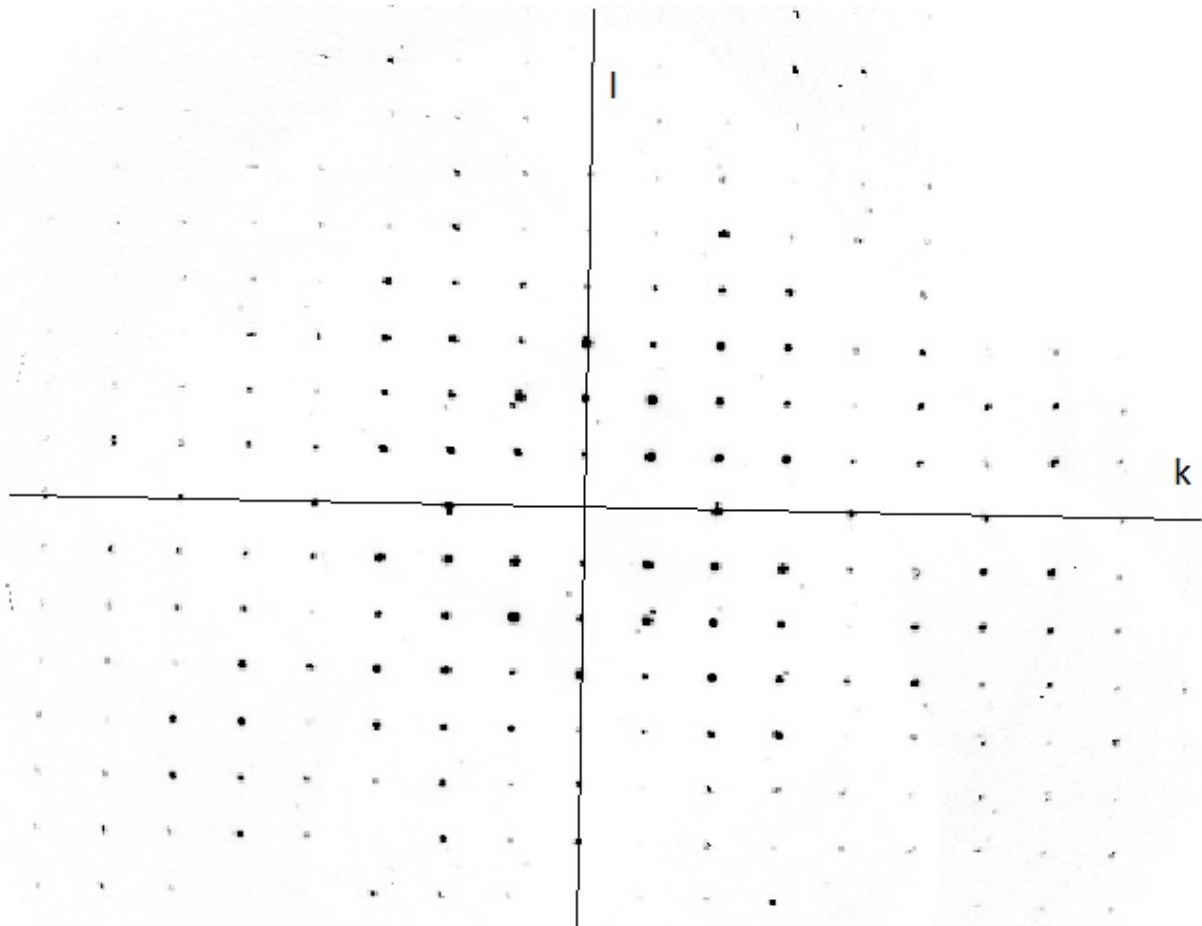
Ο ανιχνευτής (detector) καταγράφει τις ανακλάσεις και μας δίνει φωτογραφίες από τις οποίες μπορούμε να προσδιορίσουμε την θέση και ένταση  $I$  των ανακλάσεων. Αναλύοντας αυτές τις πληροφορίες μπορούμε να προσδιορίσουμε τη δομή των μορίων στον κρύσταλλο. Όσο μεγαλύτερη είναι η γωνία  $2\theta$  όπου παρατηρούνται ανακλάσεις τόσο καλύτερη είναι η διακριτική ικανότητα του πειράματος.

Οι ανακλάσεις βρίσκονται πάνω σε ένα φανταστικό κρυσταλλικό πλέγμα που αποτελεί το **αντίστροφο πλέγμα** (reciprocal lattice) που περιγράφεται με ένα σύστημα αξόνων με μοναδιαία διανύσματα  $a^*, b^*, c^*$ . Στις περιπτώσεις που έχουμε κρυσταλλικό σύστημα όπου όλες τις γωνίες  $\alpha, \beta, \gamma$  είναι ορθές, τότε και οι άξονες  $a^*, b^*, c^*$  αποτελούν ορθογώνιο σύστημα αξόνων (βλ. σχήμα παρακάτω). Κάθε ανάκλαση χαρακτηρίζεται από τις συντεταγμένες της  $h, k, l$  σε αυτό το σύστημα

αξόνων (όπου  $h, k, l$  είναι ακέραιοι αριθμοί). Για παράδειγμα η ανάκλαση 012 περιγράφεται από το διάνυσμα  $(ha^*, kb^*, lc^*)$  όπου  $h=0, k=1, l=2$ .



Μπορούμε να απεικονίσουμε τις κύριες ζώνες του αντιστρόφου πλέγματος (επίπεδα που περιέχουν 2 από τους 3 άξονες του αντιστρόφου πλέγματος) χρησιμοποιώντας τις εικόνες μετάπτωσης (precession images). Μια τέτοια εικόνα μετάπτωσης κρυστάλλου λυσοζύμης φαίνεται παρακάτω (Εικόνα 6) και αντιστοιχεί στην ζώνη  $0kl$  του αντιστρόφου πλέγματος.



Η εικόνα αυτή περιέχει πληροφορίες για τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας τις οποίες θα προσδιορίσουμε σε αυτή την άσκηση. Αυτό οφείλεται στο ότι οι αποστάσεις ανάμεσα στις κηλίδες κατά μήκος των αξόνων του πλέγματος (που είναι ίσες με  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$  αντίστοιχα) συσχετίζονται με τις ακμές  $a, b, c$  της μοναδιαίας κυψελίδας. Χρειάζεται να γνωρίζουμε ότι στη συγκεκριμένη περίπτωση, η απόσταση ανιχνευτή-κρυστάλλου είναι  $L = 50 \text{ mm}$  και το μήκος κύματος είναι  $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$ ).

Οι εντάσεις των ανακλάσεων περιέχουν πληροφορίες για στοιχεία συμμετρίας στην μοναδιαία κυψελίδα. Αποδεικνύεται ότι η ύπαρξη συστηματικών αποσβέσεων (μηδενικών εντάσεων) για ανακλάσεις που βρίσκονται πάνω στους άξονες υποδεικνύει την ύπαρξη αξόνων ελίκωσης παράλληλων προς τους αντίστοιχους άξονες.

### **Ζητούμενα και Μέθοδος της άσκησης:**

#### **A: Επίδειξη περιθλασιμέτρου:**

Περιγράψτε τα βασικά μέρη και την λειτουργία του περιθλασιμέτρου D8 Quest της Bruker. Κάνετε ένα σχήμα. Συσχετίστε με τον νόμο του Bragg. Πως μεταβάλλεται η γωνία  $2\theta$  στο όργανο; Πως καταγράφονται και επεξεργάζονται τα δεδομένα; Τι πληροφορίες μας δίνουν οι θέσεις των ανακλάσεων και τι οι εντάσεις τους; Πως από μια εικόνα περίθλασης μπορούμε να βρούμε το όριο διακριτικής ικανότητας για το συγκεκριμένο πείραμα; Τι ρόλο παίζει το σύστημα ψύξης; **Κατά την επίδειξη του περιθλασιμέτρου ρωτήστε απορίες σχετικές με τα ζητούμενα και κρατήστε σημειώσεις.**

## B: Ανάλυση εικόνων περίθλασης:

1) Βρείτε τις ανακλάσεις 0 3 4 και 0 -4 2 (σε ποια εικόνα περίθλασης;) και σημειώστε τις με βέλη πάνω στην εικόνα. Ποια από αυτές είναι ισχυρότερη από άποψη έντασης;

Οι εικόνες μετάπτωσης βρίσκονται στο φάκελο "Sucrose" στην επιφάνεια εργασίας του υπολογιστή σας. Ανοίξτε διαδοχικά τα αρχεία 0k1, h01 και hk0 με το πρόγραμμα Microsoft Photo Editor (ή το πρόγραμμα Paint). Βρείτε τις ανακλάσεις που σας ζητούνται και συγκρίνετε τις εντάσεις τους:

2) Ποια είναι τα πιθανά κρυσταλλικά συστήματα και οι διαστάσεις  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  της μοναδιαίας κυψελίδας?

Παρατηρήστε την διάταξη των κηλίδων και τις αποστάσεις μεταξύ των. Σε τι είδους πλέγμα βρίσκονται; Ποιες είναι οι γωνίες των αξόνων  $h$ ,  $k$  και  $l$ ; Από την γωνίες των αξόνων συμπεραίνουμε ότι οι γωνίες της μοναδιαίας κυψελίδας στον πραγματικό χώρο είναι

$\alpha =$                        $\beta =$                        $\gamma =$

Μετρήστε τις κατακόρυφες και οριζόντιες αποστάσεις των κηλίδων μεταξύ τους.

Στο ImageJ, Analyze --> Set Scale, ορίστε:

Σημ.: Μην ξεχάσετε να επιλέξετε το Global

Μεγεθύνετε με το zoom και μετρήστε την απόσταση  $\Delta_k$  και  $\Delta_l$  μεταξύ διαδοχικών κηλίδων του αντιστρόφου πλέγματος.

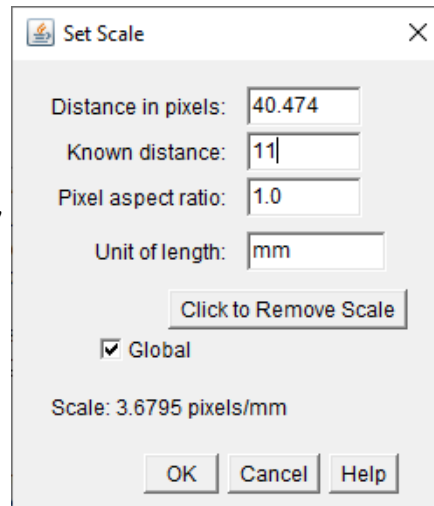
Για μεγαλύτερη ακρίβεια στην μέτρηση, μετρήστε το μήκος μιας σειράς κηλίδων και διαιρέστε το με το πλήθος τους μείον 1.

Για παράδειγμα  $\Delta_k = (x_1 - x_5) / 4$ .

Σημειώστε τις αποστάσεις σε mm:

$$\Delta_k = x_1 - x_2 = \dots\dots\dots (\text{mm})$$

$$\Delta_l = y_1 - y_2 = \dots\dots\dots (\text{mm})$$



Θα πρέπει να επαναλάβετε την διαδικασία για κάθε μια από τις 3 εικόνες ώστε να βρείτε και τις αποστάσεις των κηλίδων κατά μήκος του  $h$  άξονα αλλά και να επιβεβαιώσετε τις τιμές που βρήκατε και στα 3 επίπεδα:

$$\Delta_h = \dots\dots\dots (\text{mm})$$

**Στην εργασία σας** μπορείτε από τις μετρήσεις αυτές να υπολογίσετε τις αντίστοιχες διαστάσεις a, b, c της μοναδιαίας κυψελίδας. Σύμφωνα με τον νομό του Bragg ,

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

άρα  $d_{hkl} = \lambda / 2\sin\theta$  όπου  $2\theta = \tan^{-1}(\Delta/L)$  (βλ. Εικόνα 4).

Εάν οι αντίστοιχες διαστάσεις a, b της μοναδιαίας κυψελίδας (σε Angstrom) είναι

$$a = d_h = \dots\dots A \qquad b = d_k = \dots\dots A \qquad c = d_l = \dots\dots A$$

**Επίσης στην εργασία σας**, με βάση τα a, b, c, α, β, γ που βρήκατε και τον πίνακα των κρυσταλλικών συστημάτων που σας δίνεται (βλ. Εικόνα 7), μπορείτε να βρείτε το κρυσταλλικό σύστημα που ανήκει ο συγκεκριμένος κρύσταλλος;

**3) Αναζητείστε πιθανά στοιχεία συμμετρίας (π.χ άξονες ελίκωσης) του κρυστάλλου. Τι είδους συμμετρία παρατηρείτε στην εικόνα περίθλασης αναφορικά με τις εντάσεις των κηλίδων;**

**Για να βρείτε στοιχεία συμμετρίας, ψάξτε για συστηματικές αποσβέσεις** κατά μήκος των h, k και l αξόνων, οι οποίες υποδηλώνουν την ύπαρξη άξονα ελίκωσης (π.χ αν μόνο οι ζυγές ανακλάσεις ( $2n$ ,  $n=0,1,2,\dots$ ) είναι μη μηδενικές από άποψη έντασης I, τότε υπάρχει άξονας ελίκωσης  $2_1$  παράλληλος με τον αντίστοιχο άξονα της μοναδιαίας κυψελίδας, αν μόνο οι ανακλάσεις με συντεταγμένη  $4n$ ,  $n=0,1,2,\dots$  είναι μη μηδενικές, τότε υπάρχει άξονας ελίκωσης  $4_2$  ). Συμπληρώστε τον πίνακα με τις εντάσεις ανακλάσεων I που παρατηρείτε ( $0$  ή  $\neq 0$ ). **Αν οι ανακλάσεις για κάποιο άξονα δεν έχουν καταγραφεί αφήστε κενό.**

h	$I_{h00}$	k	$I_{0k0}$	l	$I_{00l}$
1		1		1	
2	$\neq 0$	2		2	
3		3		3	
4		4		4	
5		5		5	
6		6		6	
7		7		7	
8		8		8	
9		9		9	

**Στην εργασία σας**, αναφέρετε τα στοιχεία συμμετρίας που βρήκατε και τον προσανατολισμό τους;

**Επίσης στην εργασία σας**, σχολιάστε τις συμμετρίες που παρατηρείτε στην εικόνα περίθλασης (ποιες είναι οι σχέσεις των δεικτών hkl για τις ανακλάσεις που είναι συμμετρικές);

Γράψτε εργασία που θα περιλαμβάνει εισαγωγή (σκοπός της άσκησης κλπ), μέθοδο, ανάλυση, αποτελέσματα και απάντηση των παραπάνω ερωτήσεων όπου θα περιγράφετε πως έγιναν οι υπολογισμοί με βάση τα δεδομένα που συλλέξατε. **Συμπεριλάβετε τις σελίδες του φύλλου εργασίας με τα δεδομένα που συλλέξατε υπογεγραμμένες από τον επιβλέποντα.** Οι 3 εικόνες περίθλασης βρίσκονται στο e-class (πολυμέσα) για την χρήση σας. Η εργασία πρέπει να παραδοθεί το αργότερο στην επόμενη εργαστηριακή άσκηση.



### Εικόνα 7: Πίνακας κρυσταλλικών συστημάτων

Σύστημα	Διαστάσεις κυψελίδας
Κυβικό	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Τετραγωνικό	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ορθορομβικό	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ρομβοεδρικό	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Εξαγωνικό	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Μονοκλινές	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Τρικλινές	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$