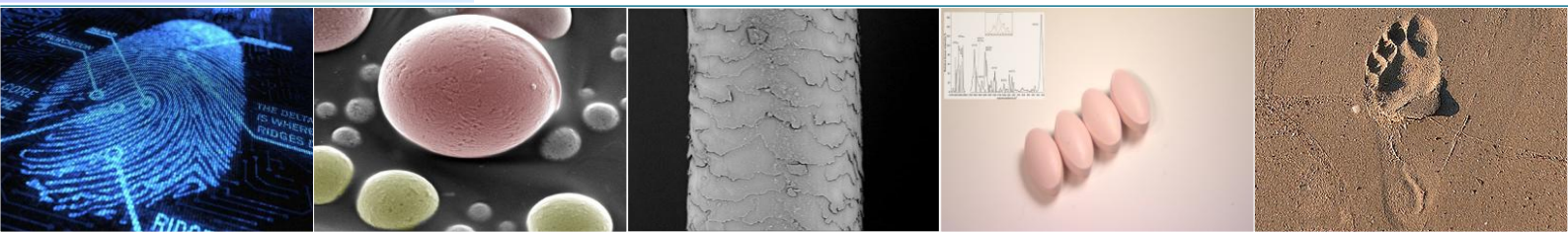


Ćwiczenie 11

Rentgenowska analiza strukturalna jako narzędzie badania struktury materiałów



I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie odległości międzypłaszczyznowych dla nieznannej substancji na podstawie analizy dyfraktogramów oraz porównanie otrzymanych wyników z wzorcem.

Pytanie organu procesowego: Czy nieznaną substancję znalezioną na miejscu przestępstwa mogła spowodować zgon denata?

II. Wstęp teoretyczny

W kryminalistyce metody rentgenowskie są szeroko stosowane w analizie fizykochemicznej śladów przestępstw. Badania te umożliwiają identyfikację substancji chemicznych, określenie ich struktury i składu chemicznego oraz przeprowadzenie analizy porównawczej substancji toksycznych, leków, narkotyków itp.

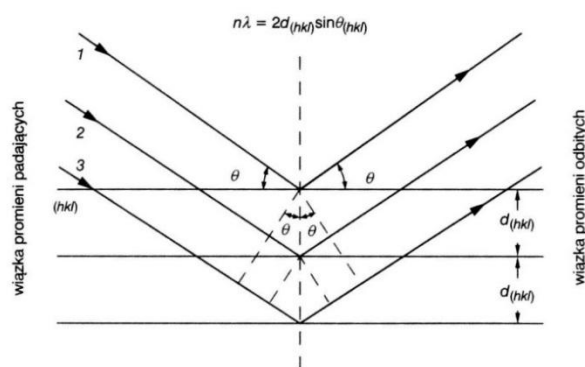
Rentgenowska analiza strukturalna jest metodą badawczą wykorzystywaną do badania struktury związków chemicznych. Technika ta wykorzystuje promieniowanie rentgenowskie o długości fali rzędu 10^{-10} m, które padając na kryształ ulega rozproszeniu przez zespoły płaszczyzn sieciowych. Rozpraszanie takie nazywa się rozpraszaniem braggowskim lub interferencyjnym. Zjawisko to zachodzi, gdy padające na kryształ promieniowanie jest spójne, długość fali promieniowania jest porównywalna z odległościami między atomami, które stanowią centra rozpraszające, a badany układ musi wykazywać się wysokim stopniem uporządkowania. W wyniku rozpraszania promieniowania rentgenowskiego na elektronach poszczególnych atomów, elektrony te stają się samodzielnymi źródłami promieniowania o tej samej długości fali co promieniowanie padające. Promieniowanie takie rozchodzi się we wszystkich kierunkach i może ulegać interferencji. Charakterystyczną właściwością fal jest ich zdolność do interferencji, w wyniku której dochodzi do wzmocnienia lub osłabienia amplitudy fali elektromagnetycznej. Zjawisko dyfrakcji związane jest z interferencją fal rozproszonych przez obiekt znajdujący się na drodze fali padającej. Interferencja promieniowania ugiętego na kolejnych płaszczyznach sieciowych występuje wtedy, gdy różnica dróg optycznych jest wielokrotnością długości fali. Fale interferując ze sobą dają, pod określonymi kątami rozproszenia, wzmocnienia. Zjawisko to opisuje prawo Bragga:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$$

w którym λ oznacza długość fali padającego promieniowania rentgenowskiego, n jest rzędem odbicia, d_{hkl} odległością między płaszczyznami o wskaźnikach Millera (hkl) w kryształ, θ_{hkl} kątem pod jakim następuje odbicie. Odbicie promieniowania padającego odbywa się pod ściśle określonymi kątami zależnymi od rodzaju sieci krystalicznej. Schemat rozpraszania braggowskiego przedstawia Rys. 1. Padające na kryształ fale odbijają się zwierciadlanie od równoległych płaszczyzn atomowych, każda płaszczyzna odbija tylko niewielką część promieniowania. W odbiciu takim kąt padania jest równy kątowi odbicia. Wiązka dyfrakcyjna powstaje wtedy, gdy fale odbite od równoległych płaszczyzn ulegną wzmocnieniu (zajdzie zjawisko interferencji). Jeśli promieniowanie rentgenowskie padnie na równoległe płaszczyzny oddalone od siebie o d , to różnica dróg optycznych dla promieni odbitych od sąsiednich płaszczyzn będzie równa $2d\sin\theta$. Wzmocnienie promieniowania ugiętego na

kolejnych płaszczyzn wystąpi, gdy różnica dróg optycznych będzie równa $n\lambda$, czyli wielokrotności długości fali.

Intensywność fali rozproszonej jest proporcjonalna do liczby elektronów w atomie. Fale, które docierają do detektora (np. klisza fotograficzna, kamera CCD) tworzą obraz dyfrakcyjny, składający się z refleksów (tzw. plamek interferencyjnych) o określonej intensywności, które odpowiadają płaszczyznom sieciowym, równoległym do płaszczyzny o wskaźnikach (hkl) . Wskaźniki (hkl) służą do określania orientacji pojedynczej płaszczyzny lub układu płaszczyzn równoległych.



Rys.1. Interpretacja Prawa Bragga – rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego przez zespół płaszczyzn sieciowych¹.

Kryształy zbudowane są z periodycznie powtarzających się elementów strukturalnych (atomów, cząsteczek lub grup atomów, cząsteczek lub jonów). Sieć przestrzenna jest to zbiór punktów – węzłów sieci, odpowiadających położeniu elementów strukturalnych. Struktura kryształu jest zbiorem elementów strukturalnych rozmieszczonych w węzłach sieci w sposób powtarzalny. Komórka elementarna jest równoległościanem zawierającym elementy strukturalne charakterystyczne dla danej struktury kryształu. Cały kryształ można odtworzyć poprzez translacyjne przesunięcia komórki w trzech wymiarach. Komórki elementarne klasyfikuje się do jednego z siedmiu układów krystalograficznych, znając jej elementy symetrii.

III. Literatura

1. D. Halliday, R. Resnick, J. Walker – „Podstawy fizyki. Tom 5”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003.
2. M. Skorko, „Fizyka” – Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1973.
3. red. A. Z. Hrynkiewicz, E. Rokita – „Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999.
4. Ch. Kittel – „Wstęp do fizyki ciała stałego”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999.
5. red. I. Sołtyszewski – „Badania kryminalistyczne (wybrane aspekty)”, Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego, Olsztyn 2007.

¹ red. A. Z. Hrynkiewicz, E. Rokita – „Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999.

IV. Zagadnienia do opracowania

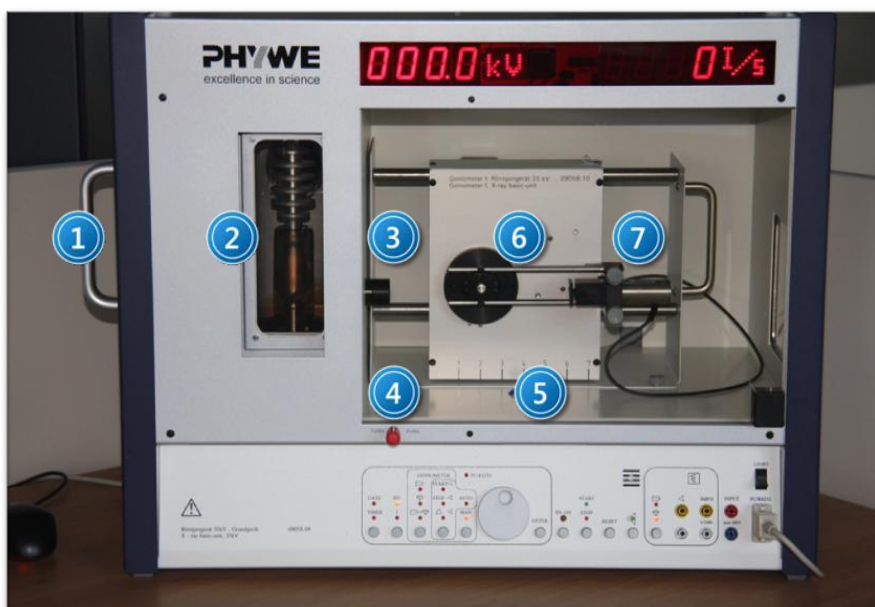
1. Otrzymywanie promieniowania rentgenowskiego.
2. Budowa i zasada działania lampy rentgenowskiej.
3. Charakterystyka widma rentgenowskiego (powstawanie widma ciągłego i charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego).
4. Podstawy krystalografii:
 - układy krystalograficzne;
 - komórka elementarna;
 - płaszczyzny sieciowe, wskaźniki Millera;
 - struktura kryształu, sieci z bazą (na przykładzie kryształu NaCl).
5. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego, Prawo Bragga.

V. Zestaw przyrządów.

1. Moduł rentgenowski z wbudowanym goniometrem i wymiennymi lampami Cu i Mo.
2. Zestaw komputerowy.

VI. Wykonanie doświadczenia i opracowanie wyników

1. Włączyć moduł rentgenowski oraz komputer (Zdjęcie 1).



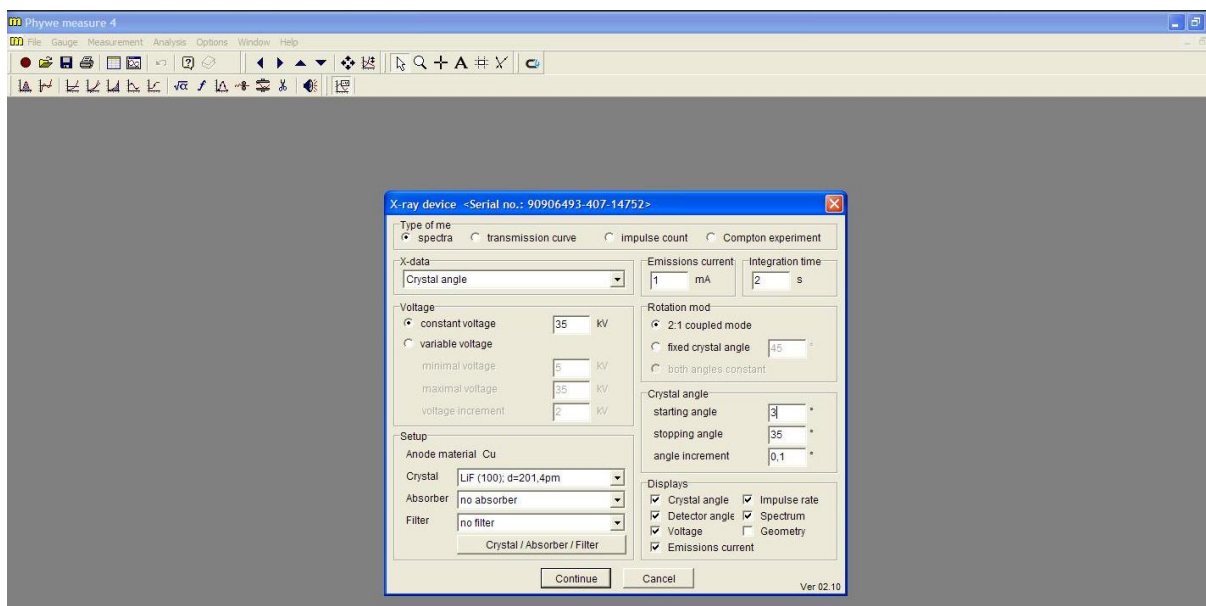
Zdjęcie 1. Aparat rentgenowski: 1 – moduł z anodą; 2 – źródło promieniowania; 3– przesłona; 4 – blokada przesuwanej osłony; 5 – podziałka goniometru; 6 – goniometr; 7 – detektor jonizacyjny.

- Zamontować na goniometrze monokryształ LiF (fluorek litu) o orientacji (100) w sposób przedstawiony na *Zdjęciu 2*.



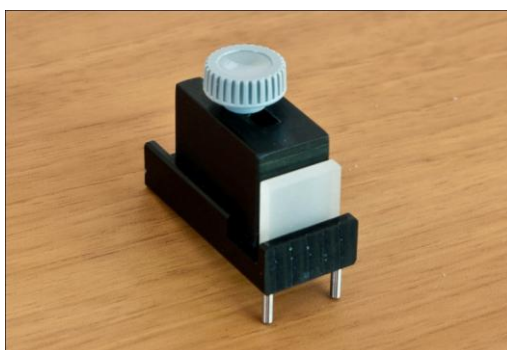
Zdjęcie 2. Sposób umieszczania próbki LiF w dyfraktometrze.

- Zamknąć i zablokować przesuwane szklane drzwi komory pomiarowej. W tym celu główkę blokady należy wcisnąć do oporu i obrócić o ćwierć obrotu w lewo.
- Uruchomić program **Measure**: dwukrotnie nacisnąć żółtą ikonę **M** – skrót do programu **Measure**. Powoduje to uruchomienie głównego okna programu.
- W celu przeprowadzenia pomiarów należy wybrać opcję **File**, a następnie **New measurement**. Wykonanie tej czynności uruchamia okno ustawień pomiaru (*Zdjęcie 3*).
- Ustawić następujące parametry pomiarowe:
 - napięcie anodowe $U_A = 35$ kV;
 - prąd anodowy $I_A = 1$ mA;
 - czas zliczania (integration time) – 2 s;
 - zakres skanowania - 3° - 35° ;
 - krok (angle increment) – $0,1^\circ$.



Zdjęcie 3. Okno ustawień parametrów pomiaru.

7. Nacisnąć przycisk **Continue** w celu akceptacji wszystkich ustawień i przejścia do okna uruchamiającego pomiar.
8. Uruchomić **START**.
9. Zarejestrować dyfraktogram w przedziale kątowym 3-35° używając lampy z anodą Cu dla monokryształu LiF – płaszczyzna (100), w celu wyznaczenia długości fali promieniowania rentgenowskiego generowanego z lampy rentgenowskiej.
10. Zamontować na goniometrze monokryształ NaCl (chlorek sodu) o orientacji (100) – Zdjęcie 4.



Zdjęcie 4. Uchwyt do próbek z umieszczonym kryształem NaCl.

11. Zarejestrować dyfraktogram w przedziale kątowym 3-35° używając lampy z anodą Cu dla monokryształu NaCl – płaszczyzna (100) w celach porównawczych (wzorzec).

12. Przygotować próbkę w postaci proszku do badań dyfrakcyjnych (Zdjęcie 5). Wypełnić rynienkę uchwytu wazeliną i na jej powierzchni rozproszyc proszek krystaliczny.



Zdjęcie5. Uchwyt do badania próbek w postaci proszku.

13. Zarejestrować dyfraktogram w przedziale kątowym $3-35^\circ$ używając lampy z anodą Cu dla próbki w postaci proszku.
14. Na podstawie otrzymanych zależności natężenia promieniowania w funkcji kąta rozproszenia, określić kąty ugięcia linii CuK_α i CuK_β dla rzędu dyfrakcji $n=1$ dla (100) orientacji monokryształu LiF oraz NaCl.
15. Korzystając z równania Bragga wyznaczyć wartości długości fali promieniowania rentgenowskiego $\lambda_{\text{CuK}_\alpha}$ i $\lambda_{\text{CuK}_\beta}$ (w pm) dla monokryształu LiF wiedząc, że $d_{100} = 201,4$ pm.
16. Korzystając z równania Bragga wyznaczyć odległości międzypłaszczyznowe d_{100} dla monokryształu NaCl dla wartości długości fali promieniowania rentgenowskiego $\lambda_{\text{CuK}_\alpha}$ i $\lambda_{\text{CuK}_\beta}$ (w pm).
17. Porównać dyfraktogram otrzymany dla proszku z dyfraktogramem NaCl. Korzystając z równania Bragga wyznaczyć odległości międzypłaszczyznowe d_{100} dla proszku, dla wartości długości fali promieniowania rentgenowskiego $\lambda_{\text{CuK}_\alpha}$ i $\lambda_{\text{CuK}_\beta}$ (w pm), jeśli w dyfraktogramie będą znajdowały się podobne piki dyfrakcyjne.
18. Sporządzić opinię dla organu procesowego.

Sprawozdanie ma mieć charakter przykładowej opinii biegłego tzn.: zawierać takie elementy jak:

- imię, nazwisko, stopień i tytuł naukowy, specjalność i stanowisko zawodowe biegłego;
- imiona i nazwiska oraz pozostałe dane innych osób, które uczestniczyły w przeprowadzeniu ekspertyzy, ze wskazaniem czynności dokonanych przez każdą z nich, w przypadku opinii instytucji - także pełną nazwę i siedzibę instytucji;
- czas przeprowadzonych badań oraz datę wydania opinii;

- szczegółowy opis nadesłanego materiału dowodowego, porównawczego (sposób zabezpieczenia podczas transportu, opis opakowania, jego cechy ogólne i indywidualne) i cytowane pytania organu procesowego;
- informację o zastosowanych technikach i metodach;
- sprawozdanie z przeprowadzonych badań i obserwacji;
- interpretację wyników i wnioski;
- podpisy wszystkich biegłych, którzy uczestniczyli w wydaniu opinii.

Opinia powinna być napisana zrozumiałym językiem, a wnioski powinny być bardzo czytelne, zwłaszcza dla organów procesowych (dla prokuratury i sędziego).