

F3

STRUKTURBESTÄMNING MED RÖNTGEN

MÅL:

Målet är att förstå hur man kan bestämma ett ämnes kristallstruktur med röntgen (Debye-Scherrer).

FÖRBEREDELSE:

Kunskap om kristallstrukturer och Millerindex, Braggs lag och säkerhetsföreskrifter för röntgen. Instuderingsfrågor **skall** vara lösta

Namn.....

Kurs.....

Utförd den.....

Handledare.....

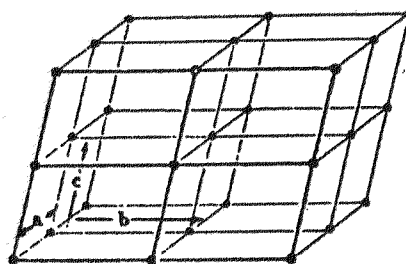
Godkänd den.....

av.....

1. RÖNTGENDIFFRAKTION.

1.1 Kristallstruktur.

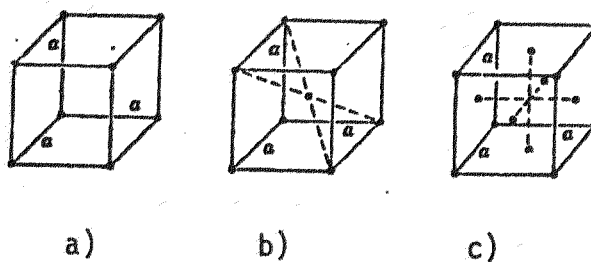
Nästan alla fasta ämnen har kristallin struktur, dvs atomerna är staplade på ett regelbundet sätt. Om atomernas lägen beskrivs med punkter i rummet, får man ett tredimensionellt gitter. I detta gitter kan man välja en enhetscell så att alla punkter i gittret kan genereras genom ett antal förflyttningar längs tre vektorer $\vec{a}$, $\vec{b}$ och $\vec{c}$ (primitivtranslationerna).



Figur 1. Tredimensionellt gitter.

En kristallin struktur kan således beskrivas genom att ange de tre storheterna $\vec{a}$, $\vec{b}$ och $\vec{c}$ (gitterparametrarna), vinklarna mellan $\vec{a}$, $\vec{b}$ och $\vec{c}$ samt enhetscellens innehåll.

Om vinklarna är 90° och alla gitterparametrarna lika, benämnes gittret kubiskt.



Figur 2. Kubiska gitter:

- a) enkelt kubiskt gitter
- b) rymdcentrerat kubiskt gitter (bcc)
- c) ytcentrerat kubiskt gitter (fcc)

1.2 Miller index.

Miller index används för att ange plan och riktningar i ett gitter.

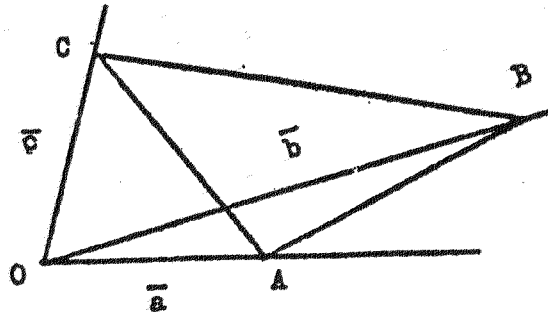


Fig. 3. Miller index för ett plan.

Planet ABC kan uttryckas i basvektorerna a , b och c som x/a , y/b och z/c . Planets Miller index får nu genom att invertera de tre talen och förlänga till den minsta gemensamma heltalstrippeln h , k och l .

Miller index för ett plan brukar betecknas (hkl) medan index för en riktning betecknas $[hkl]$. Av definitionen framgår att alla parallella plan har samma index.

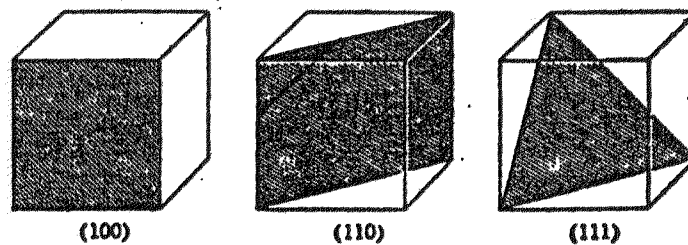


Fig. 4. Miller index för några olika plan i ett kubiskt gitter.

Miller index för en riktning fås genom att ange koordinaterna för en punkt på en linje genom origo parallell med den givna riktningen samt förlänga med en lämplig faktor så att taltrippet består av heltal utan någon gemensam faktor.

För kubiska gitter gäller att om ett plan har Miller index (hkl) har dess normal $[hkl]$. Vidare gäller att avståndet mellan närliggande (hkl) -plan innehållande gitterpunkter är

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1)$$

där a är gitterkonstanten, dvs den kubiska enhetscellens kantlängd.

1.3. Braggs diffraktionsvillkor.

Bragg behandlade spridning av röntgenstrålning som om strålningen reflekterades av på varandra följande atomplan i kristallen. Betrakta i Fig. 6 en röntgenstråle som infaller mot en uppsättning parallella atomplan under vinkeln θ . För positiv interferens måste skillnaden i tillryggelagd väglängd mellan strålar reflekterade i olika plan vara ett helt antal väglängder. Med beteckningar enligt Fig. 6 fås då:

$$2 d \sin \theta = n\lambda \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

där λ är strålningens väglängd, θ den vinkel ingående och utgående stråle bildar med kristallplanen och n reflexens ordning:

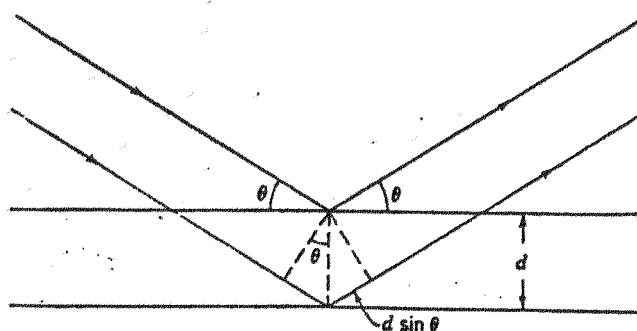


Fig. 6. Bragg diffraktion.

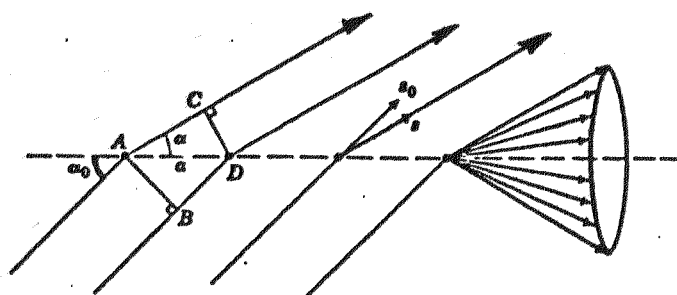
Precis som fallet är vid optisk diffraktion i streckgitter blir villkoret för konstruktiv interferens utomordentligt skarpt definierat. Detta betyder att den reflekterade intensiteten blir praktiskt taget noll för alla θ som inte tämligen exakt uppfyller Braggvillkoret (2). Reflexens ordning (n) kan i ekv (2) sammanföras med planavståndet (d) varvid Braggs lag skrives:

$$2 \frac{d}{n} \cdot \sin \theta = \lambda \quad (2 a)$$

Av formlerna (2) och (2 a) framgår att den reflex som erhålles för ett visst θ kan betraktas antingen som n :te ordningens reflex från en planskara med planavståndet d eller som första ordningens reflex från en tänkt (eller verklig) planskara med planavståndet d/n . Om den förstnämnda planskaran har millerindices (hkl) brukar den "tätare" planskaran (med planavståndet d/n) betecknas med ($nh nk nl$). Dessa indices, som kallas röntgenindices eller Laues indices, skiljer sig således från millerindices därigenom att de har en gemensam faktor.

1.4 Laues diffraktionsvillkor

Laue formulerade diffraktionsvillkoret utgående från en mer allmän teori. Betrakta strålning som infaller mot ett endimensionellt gitter, dvs en rad av atomer.



Figur 7. Diffraktion mot en atomrad.

Villkoret för konstruktiv interferens är att vägskillnaden (AC-BD) skall vara ett helt antal våglängder:

$$a \cos \alpha - a \cos \alpha_0 = H\lambda$$

eller i vektorform

$$\vec{a} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = H\lambda, H = 0, 1, 2, \dots$$

där $\vec{s}_0$ och $\vec{s}$ är enhetsvektorer i riktningar av infallande respektive reflekterad strålning. Reflekterad strålning från en atomrad återfinns alltså i riktningar som representeras av ett antal koner, en kon för varje värde på H.

Vid diffraktion mot ett tredimensionellt gitter måste tre villkor gälla samtidigt, ett för vardera av de endimensionella gitter, som genereras av primitivtranslationerna $\vec{a}$, $\vec{b}$ respektive $\vec{c}$.

$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) &= H\lambda & H &= 0, 1, 2, \dots \\ \vec{b} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) &= K\lambda & K &= 0, 1, 2, \dots \\ \vec{c} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) &= L\lambda & L &= 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (3)$$

Detta är Laue-villkoren för diffraktion. Taltrippeeln HKL benämndes Laue indices och skrivs utan parentes samt kan innehålla en gemensam faktor.

Det kan visas att Laues villkor (3) är ekvivalenta med Braggs villkor (2) för diffraktion om man sätter:

$$H = nh; \quad K = nk; \quad L = nl \quad (3a)$$

1.5 Strukturfaktor

Laues eller Braggs villkor anger endast i vilka riktningar man kan vänta sig reflekterad strålning. På grund av kristallens symmetriegenskaper, eller om man så vill, enhetscellens innehåll, kan vissa reflexer var utsläckta. Man talar då om förbjudna reflexer.

Vi skall nu beräkna ett uttryck på hur intensiteten fördelas mellan de olika reflexerna, och betraktar därför först en atom, som träffas av röntgenstrålning. Denna utsänder då strålning i alla riktningar. Amplituden för den spridda vågen beskrivs med en atomär spridningsfaktor (betecknas f).

Om vi nu låter röntgenstrålningen träffa en enhetscell istället för en atom, kan vi beskriva den av enhetscellen spridda strålningen med en strukturfaktor (betecknas S), som fås genom att addera vågorna från de olika i enhetscellen ingående atomerna. Jämför med Huygens princip i optiken.

Betrakta nu en enhetscell, som innehåller flera atomer. Placera origo i enhetscellens ena hörn. Lägna hos atomerna kan då anges med vektorer av typen

$$\vec{r}_k = u_k \vec{a} + v_k \vec{b} + w_k \vec{c} \quad (4)$$

där $0 \leq u_k \leq 1$ och analogt för v_k och w_k .

I analogi med härledningen av Laue-villkoren (3) gäller att fasskillnaden mellan strålning spridd mot atomen k och strålning spridd mot atomen i origo är

$$\phi_k = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{r}_k \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) \quad (5)$$

Insättning av ekv. (4) ger

$$\phi_k = \frac{2\pi}{\lambda} \left[u_k \vec{a} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) + v_k \vec{b} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) + w_k \vec{c} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) \right]$$

Sätter vi här in Laue-villkoren (3) fås

$$\phi_k = 2\pi(u_k H + v_k K + w_k L) \quad (6)$$

Om vi nu summerar vågorna från alla atomerna i enhetscellen genom att införa en komplex amplitud, gäller att

$$S_{HKL} = \sum_k f_k e^{i\phi_k} = \sum_k f_k e^{2\pi i(u_k H + v_k K + w_k L)} \quad (7)$$

där f_k är spridningsfaktorn hos atomen k . I specialfallet att alla atomerna är av samma sort gäller

$$S_{HKL} = f \sum_k e^{2\pi i(u_k H + v_k K + w_k L)} \quad (8)$$

Exempel: Strukturfaktorn för kubiskt ytcentrerat gitter.

Atomlagen:

1/8 atom i punkterna:

(0,0,0) (1,0,0) (0,1,0) (0,0,1) (1,1,0) (1,0,1) (0,1,1) (1,1,1)

1/2 atom i punkterna:

(0, 1/2, 1/2) (1/2, 0, 1/2) (1/2, 1/2, 0) (1, 1/2, 1/2) (1/2, 1, 1/2) (1/2, 1/2, 1)

För atomerna i hörnen av en enhetscell gäller att varje term

$$e^{2\pi i(u_k H + v_k K + w_k L)} = 1 \text{ då ju } H, K \text{ och } L \text{ liksom } u_k, v_k \text{ och } w_k \text{ är heltal.}$$

Strukturfaktorn:

$$\begin{aligned} S_{HKL} &= \frac{1}{8} f \sum_1^8 1 + \frac{1}{2} f \left[e^{i\pi(K+L)} + e^{i\pi(2H+K+L)} + e^{i\pi(H+L)} + e^{i\pi(H+2K+L)} + \right. \\ &\quad \left. + e^{i\pi(H+K)} + e^{i\pi(H+K+2L)} \right] = \\ &= f + \frac{1}{2} f \left[e^{i\pi(K+L)} \underbrace{(1 + e^{i\pi 2H})}_2 e^{i\pi(H+L)} \underbrace{(1 + e^{i\pi 2K})}_2 + e^{i\pi(H+K)} \underbrace{(1 + e^{i\pi 2L})}_2 \right] = \\ &= f \left[1 + e^{i\pi(K+L)} + e^{i\pi(H+L)} + e^{i\pi(H+K)} \right] \end{aligned}$$

Vi ser nu att om H, K och L samtliga är antingen udda eller jämna så blir $F = 4f$. Om å andra sidan H, K och L är blandade udda och jämna så blir $F = 0$, dvs reflexen är förbjuden.

0	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11	12	13	14	16	17	18	19	20	21	22	24

$H^2 + K^2 + L^2$

Simple cubic
 Body-centered cubic
 Face-centered cubic
 Diamond cubic

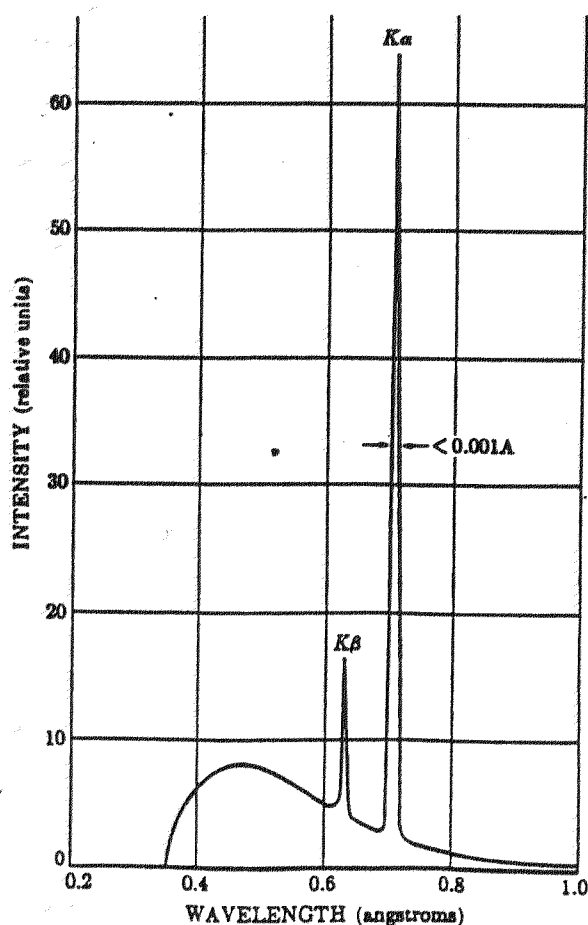
Fig. 8. Tillåtna reflexer för olika kubiska strukturer.

2. RÖNTGENSTRÅLNING.

Röntgenstrålning framställs genom att elektroner accelereras mot ett metallstycke. Vid den snabba nedbromsningen förvandlas skillnaden i rörelseenergi till elektromagnetisk strålning enligt

$$E_1 - E_2 = h\nu$$

där ν är strålningsfrekvensen, E_1 begynnelse- och E_2 slutenergin. Denna form av strålning har ett kontinuerligt frekvensspektrum, som är oberoende av anodmaterialet. Om en elektron har tillräcklig energi kan den även "slå ut" en elektron från något av de innersta skalerna i en atom. Härvid bildas en vakans, som snabbt fylls av en elektron från ett yttre skal. Överskottet i energi avges i form av strålning. Våglängden för denna strålning beror på anodmaterialet och mellan vilka elektronskal övergången sker. På detta sätt fås ett linjespektrum som benämnes karakteristisk röntgenstrålning. Detta överlagras på det kontinuerliga spektrumet.



Figur 9. Spektrum för Mo vid 35 kV accelerationsspänning.

3. STRÅLSKYDD.

Vid röntgenanläggningarna gäller särskilda bestämmelser beträffande strålskydd. Röntgenstrålning är av samma natur som synligt ljus men har mycket kortare våglängd. Den påverkar organiska vävnader, varför man måste iaktta stor försiktighet vid röntgenarbete. Enligt svenska bestämmelser får den som deltar i röntgenarbete icke utsättas för högre stråldos än 0,1 röntgenenheter (r) per vecka.

Man kan skydda sig mot bestrålning genom att låta strålningen absorberas av ett strålskydd. Ämnen som samtidigt är tunga och har högt atomnummer, t ex bly, har stor absorptionsförmåga.

All materia som träffas av röntgenstrålning utsänder i sin tur sekundär röntgenstrålning i alla riktningar. Denna strålning har mycket lägre intensitet men har i övrigt samma egenskaper som primärstrålningen.

Vid röntgenrörets utträdesöppning är doshastigheten för strålningen c:a 200 röntgenenheter (r) per sekund, då röntgenröret arbetar med 40 kV och 20 mA.

En sekunds bestrålning kan ge upphov till obotliga skador!

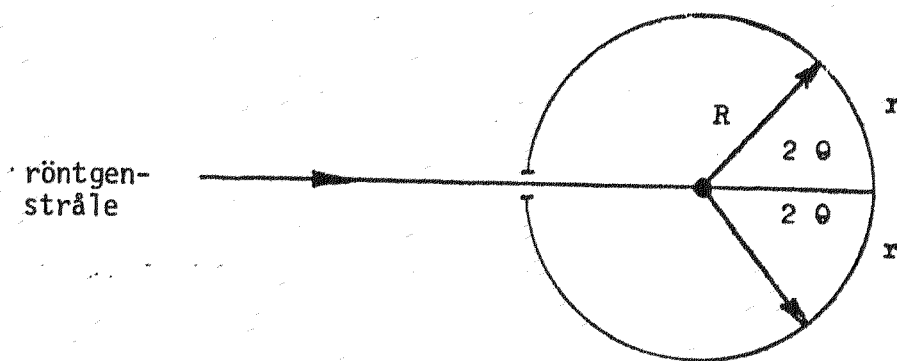
Följande bestämmelser skall beaktas:

1. Ej använda utträdesöppningar skall skärmas med 1 mm bly eller ekvivalent tjocklek av annat ämne.
2. Röntgenapparaten skall vara avstängd då kamera eller preparat monteras.
3. Under inga omständigheter får fingrar eller andra kroppsdelar träffas av primärstrålen. Detta måste särskilt beaktas vid injustering av kamera eller preparat.
4. Primärstrålen skall alltid slutligen uppfångas av minst 1 mm bly.
5. Källor till sekundärstrålning, t ex anslutningen mellan strålöppning och kamerans bländare, skall avskärmas.
6. Doshastigheten i närheten av experimentanordningen skall kontrolleras med mätinstrument.

4. UTFÖRANDE.

4.1. Beskrivning av Debye-Scherrer metoden.

I en Debye-Scherrer-kamera registreras den reflekterade strålningen på en cylindriskt böjd film med preparatet i centrum.



Figur 110. Debye-Scherrer-kamera.

Preparatet består av ett kapillärrör med fint pulver av ämnet som skall undersökas. Pulvret innehåller kristallkorn med alla tänkbara orienteringar. För varje kristallplan (hkl) finns därför alltid några kristallkorn som har en sådan orientering relativt den infallande strålen att Braggs villkor enligt ekv (2) är uppfyllt. Den reflekterade strålningen bildar då en kon vars halva toppvinkel är 2θ . Se figur 10.

Vinkeln θ beräknas ur

$$r = 2 R \theta \quad (9)$$

där R är kamerans radie och $2r$ avståndet mellan symmetriskt belägna linjer på filmen.

För kubisk struktur ger ekv (1), (2) och (3a)

$$\sin^2 \theta = \left(\frac{\lambda}{2a} \right)^2 (H^2 + K^2 + L^2) \quad (10)$$

De olika värdena på $\sin^2 \theta$ förhåller sig alltså som en heltalsserie, ty $H^2 + K^2 + L^2$ är ett heltal. Beroende på strukturfaktorn saknas vissa reflexer, varför varje struktur har sin karakteristiska serie av reflexer. Se figur 8.

4.2. Upptagning av fotogrammet.

Ett fint pulver av ämnet, som skall undersökas, packas i ett kappillärrör. Röret monteras på en goniometer och centreras med ett särskilt mikroskop. En filmremsa skäres till exakt längd och hålslates i en särskild apparat. Filmen märkes och läggs i kamran. Efter exponering framkallas filmen och torkas.

Vanligtvis använder man ett röntgenrör med kopparanod. Av de tre starka kopparlinjerna $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ och $K\beta$ filtreras den senare bort med ett nickelfilter.

$K\alpha_1$ och $K\alpha_2$ har så nära lika våglängder, att de endast upplöses vid stora avvinkningsvinklar. Våglängderna framgår av tabell 1. Vid beräkningarna kan man använda ett medelvärde, där man lägger dubbla vikten på α_1 . Dess intensitet är nämligen dubbelt så stor som α_2 .

Tabell 1.

Linje	λ (Å)
$\text{CuK}\alpha_1$	1,540
$\text{CuK}\alpha_2$	1,544

4.3. Utvärdering

Genom att mäta avståndet mellan symmetriska linjer på fotogrammet kan θ -vinklarna för de olika reflexerna bestämmas enligt ekv (9).

Kamerans diameter är 57.3 mm.

Ordna reflexerna efter stigande θ -värden i ett mätprotokoll.

Vid utvärderingen prövar man först, om de observerade linjerna kan förklaras med en kubisk struktur. Om detta ej är fallet, måste man försöka med mera komplicerade strukturer, i första hand hexagonala eller tetragonala.

Reflexen med minsta θ -vinkeln har lägst index. Prova med (100). Om detta ej ger en heltalsserie, prova i tur och ordning med (110), (111),

Heltalsserien bestäms enklast med en räknesticka. Varje värde på $\sin^2\theta$ som avläses på stickans fasta skala, skall stå mitt emot ett heltal på den rörliga skalan med början från den första reflexen (dvs division av $\sin^2\theta$ med ett heltal skall alltid ge samma kvot).

När man funnit en heltalsserie, kan man beräkna $(\lambda/2a)^2$ för varje reflex och bilda ett medelvärde för hela serien. Ur detta värde bestäms gitterkonstanten och ur tabellverk bestäms slutligen ämnet.

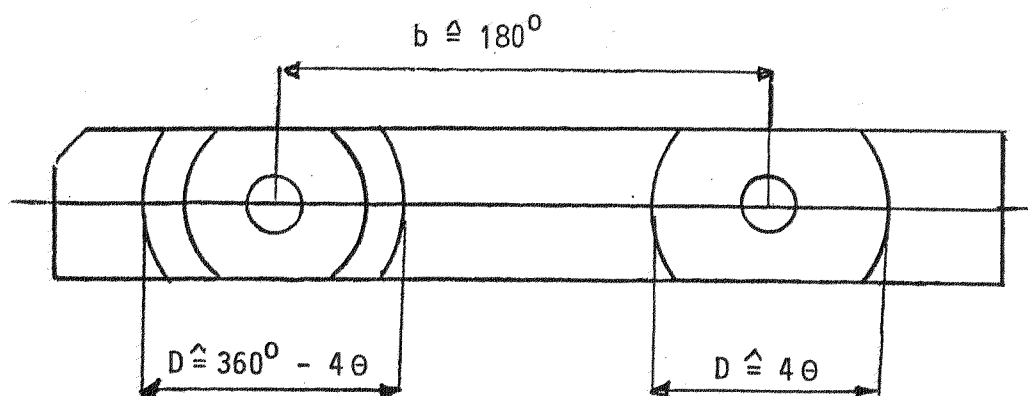
5. RESULTAT.

Som resultat anges ämne, gitterkonstant och struktur.

6. INSTUDERINGSFRÅGOR.

1. Hur uppstår karakteristisk röntgenstrålning?
2. Hur mycket bly måste minst finnas i vägen för primärstrålen?
3. Hur definieras enhetscellen i ett kristallgitter?
4. Hur definieras Millers indices för plan?
5. Vad är avståndet mellan närliggande (102) plan i ett kubiskt gitter?
6. I vilka riktningar lämnar röntgenstrålningen preparatet?
7. Vad användes Laues indices till?
8. Beskriv en Debye-Scherrer-kamera!
9. Varför används ett polykristallint och ej enkristallint preparat?
10. Hur ser den exponerade filmen ut?

7. ARBETSBLAD.



1) Mät diametrarna (D) på 0,1 mm när och för in värdena i tabellen.

2) Filmen kan ha krympt. Mät därför upp avståndet mellan hålen (b). Det skall motsvara 180° . Korrigera de ovan erhållna vinklarna genom att multiplicera dem med $180/b$. För in det korrigerade θ i tabellen.

3) Beräkna $\sin^2\theta$ för varje θ .

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

4) Sök upp en lämplig serie $s = (h^2 + k^2 + l^2)$ för kubiska gitter och dividera de olika $\sin^2\theta$ med talen i serien för att erhålla $\lambda^2/4a^2$, som skall vara någorlunda konstant för de olika vinklarna.

5) Beräkna gitterkonstanten a för varje vinkel θ . Använd ett medelvärde på våglängden, λ_{mv} , enligt PM. För större θ är varje linje upplöst i två nära varandra belägna linjer, vilka då svarar mot var och en av de två dominerande våglängderna i den infallande strålningen. Här kan man enklast bilda ett viktat ... medelvärde för vinkeln (diametern) på samma sätt som för våglängden och sedan använda λ_{mv} för att bestämma a . Markera i tabellen om vinkeln är ett beräknat medelvärde!

6) En felanalys (se t ex B D Cullity: Elements of X-ray Diffraction) ger vid handen att felet i gitterkonstanten minskar med ökande vinkel θ .

$$\frac{\Delta a}{a} = K \cos^2\theta = K (1 - \sin^2\theta)$$

Rita upp a som funktion av $\sin^2\theta$ på mm-papper och lägg in en rät linje i diagrammet. Denna linjes skärning med linjen $\sin^2\theta = 1$ ger det bästa värde på a , som går att erhålla i försöket.

Linje nr	D (mm)	θ ($^\circ$)	$\sin^2 \theta$	S	$\lambda^2/4a^2$	a (Å)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----