



Diffrakciós szerkezetvizsgálati módszerek

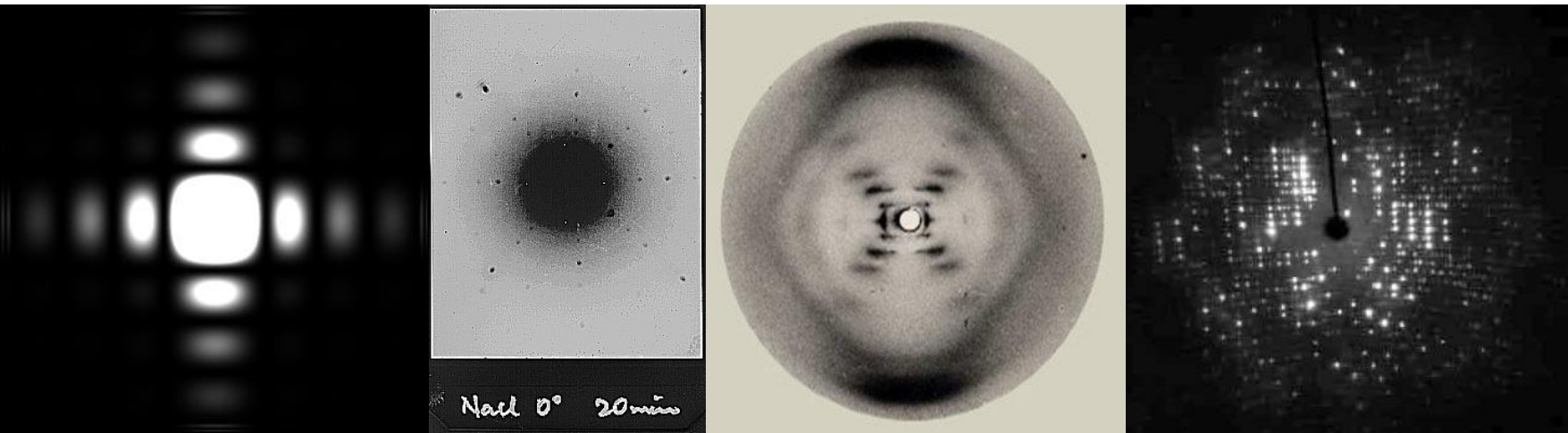
Röntgendiffrakció

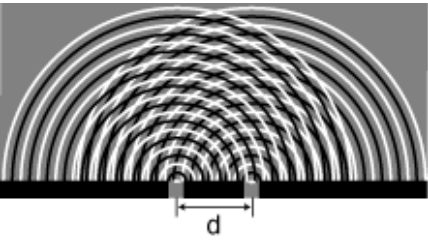
Angler Gábor

ELTE TTK Fizika BSc hallgató

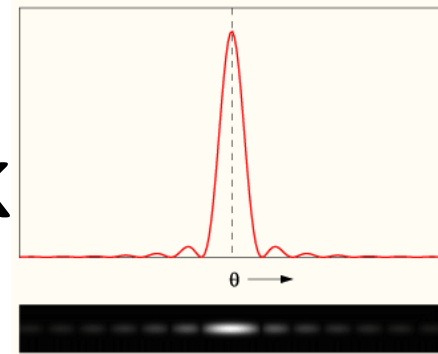
Az előadás vázlata

- **Bevezetés**, motiváció, történeti előzmények
- Az **elméleti háttér** tárgyalása
- Röntgendiffrakciós **kísérletek**, módszerek
- **Alkalmazások**, kitekintés





Diffrakciós módszerek

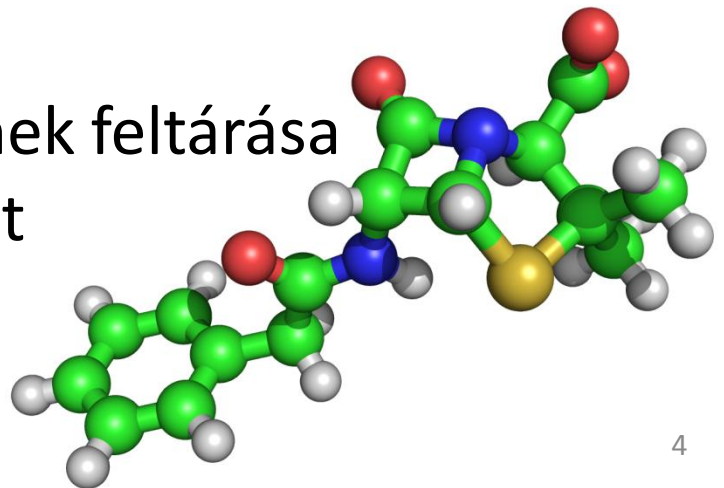
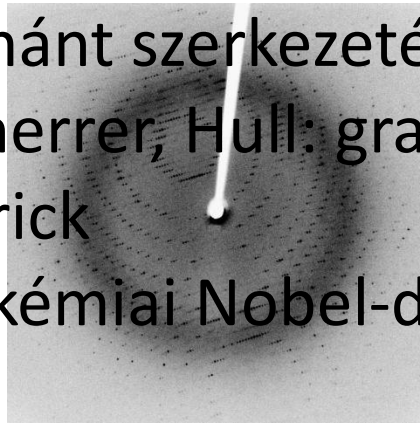
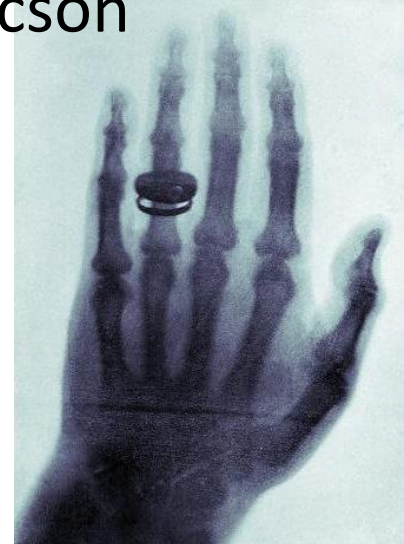


- Anyagszerkezet meghatározása
- Síkhullám, **elhajlás** ($\sim$ diffrakció), interferencia
- **Fraunhofer-interferencia** kép („végtelenben”)
- Rácsállandó $\sim 0,4 - 0,6$ nm
- **Röntgen**, elektron, neutron (anyag)hullámok
- $\lambda < 0,2$ nm
- Huygens-modell (fény diffrakció) vs. **szórás**
- Röntgen: EM hullámok **Thomson-szórása** elektronon
- **Kinematikus** vs. dinamikus elméletek

<file:///C:/Documents%20and%20Settings/Gabor/Asztal/teglalap.swf>

Történeti előzmények, felfedezések

- 1803-1821 **Young, Fraunhofer**: fényelhajlás rácson
- 1895 **Röntgen**: X-sugarak
- 1901 **Röntgen**: az első fizikai Nobel-díj
- 1912 Paul Peter **Ewald**, Max von **Laue**:
röntgendiffrakció
- 1913 **William Lawrence Bragg** és apja
William Henry Bragg: Bragg-törvény (1915)
- 1914 **Laue**: fizikai Nobel-díj
- 1914 NaCl, gyémánt szerkezetének feltárása
- 1916 Debye, Scherrer, Hull: grafit
- 1953 Watson, Crick
- 1964 penicillin, kémiai Nobel-díj



Kinematikus elmélet

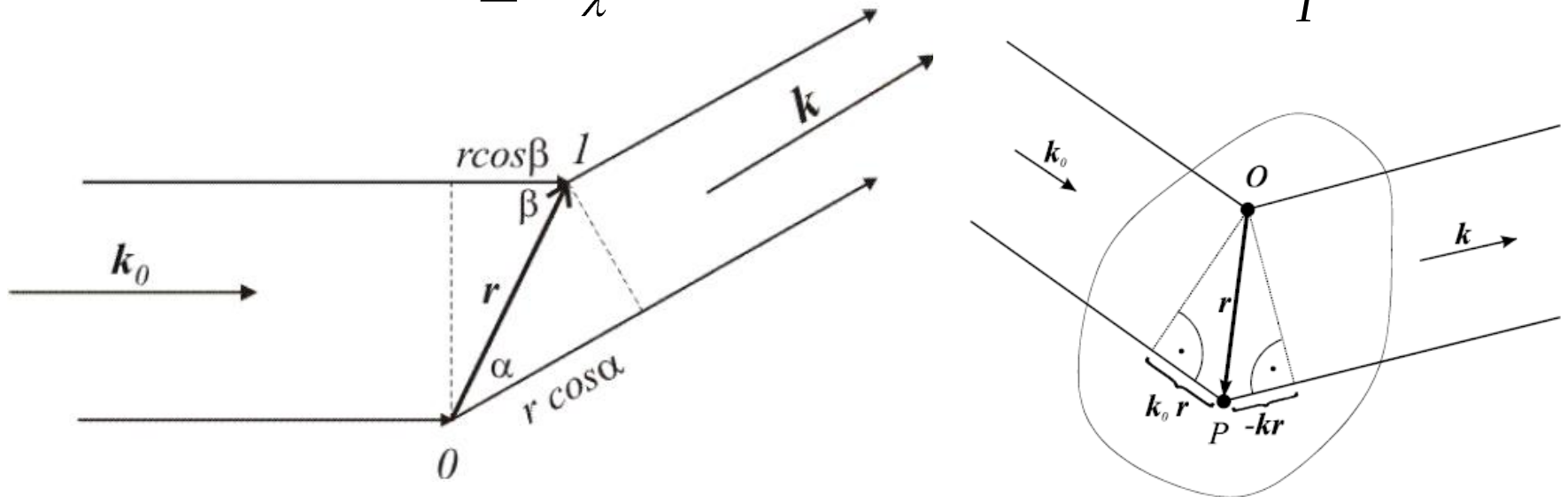
Alapfeltevések:

- **Rugalmas** szórás ($\lambda = \text{állandó}$)
- **Koherens** szórás (fáziskülönbség állandó)
- **Gyenge** $\sim$ egyszeres szórás

Közös geometriai alapok

Síkhullám ($\underline{x}$): $A \underline{k}_0 = a_0 e^{i \omega t - \underline{k}_0 \underline{x} + \delta_0}$

Hullámszám: $\underline{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \underline{e}$ Körfrekvencia: $\omega = \frac{2\pi}{T}$



$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} r \cos \beta - r \cos \alpha = \underline{k}_0 \underline{r} - \underline{k} \underline{r} = -\Delta \underline{k} \underline{r}$$

$$A \underline{k} = a_0 e^{i \omega t - \underline{k} \underline{x} + \delta_1 + \delta} = A_0 e^{i \delta} = A_0 e^{-i \Delta \underline{k} \underline{r}} \xrightarrow{A_0=1} A \underline{k} = e^{-i \Delta \underline{k} \underline{r}}$$

Fourier-transzformáció

Közeg: kvázifolytonos $A(\underline{k}) = \int_V \rho(\underline{r}) e^{-i\Delta k \underline{r}} d^3 \underline{r}$

Mérés: **intenzitás!**

$$I = |A(\underline{k})|^2 = \int_V \int_{V'} \rho(\underline{r}) \rho(\underline{r}') e^{i\Delta k \underline{r}} e^{-i\Delta k \underline{r}'} d^3 \underline{r} d^3 \underline{r}'$$

Példa: **amorf anyag**

$$\underline{r}' = \underline{r} + \underline{u}, d^3 \underline{r}' = d^3 \underline{u} \longrightarrow I = \int_{V_r} \int_{V_u} \rho(\underline{r}) \rho(\underline{r} + \underline{u}) e^{-i\Delta k \underline{u}} d^3 \underline{r} d^3 \underline{u}$$

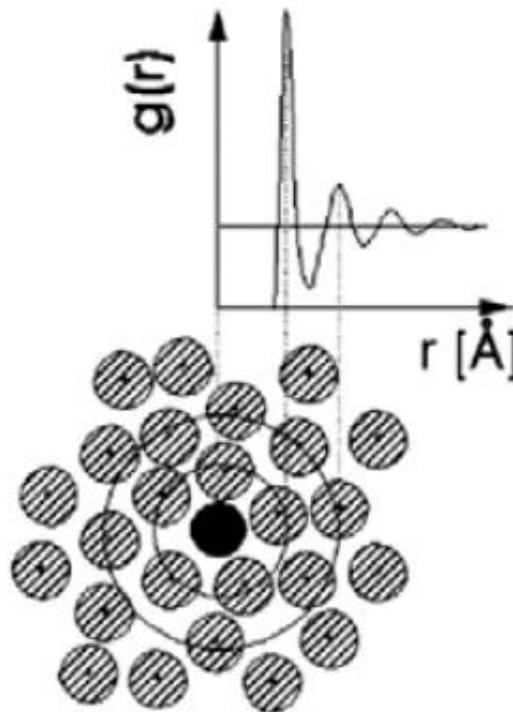
Jelölés: autokorrelációs függvény: $P(\underline{u}) = \int_{V_u} \rho(\underline{r}) \rho(\underline{r} + \underline{u}) d^3 \underline{r}$

Intenzitás: az autokorr. fv. F-transzformáltja

$$I = \int_V P(\underline{u}) e^{-i\Delta k \underline{u}} d^3 \underline{u} \xrightarrow{\text{inverz F-tr.}} P(\underline{u}) \xrightarrow{\text{izotróp anyag, 1D vetülete}} g(r)$$

Amorf anyagra a radiális eloszlásfüggvény

Rövidtávú rend, n . szomszédok legvalószínűbb távolsága.

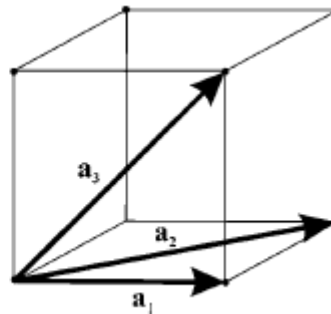
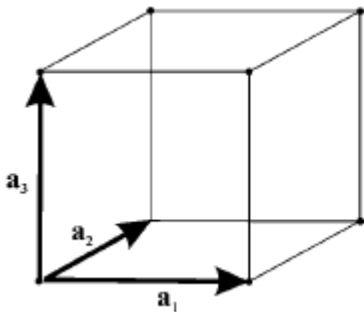


Amorf anyagra ez a maximális információ!

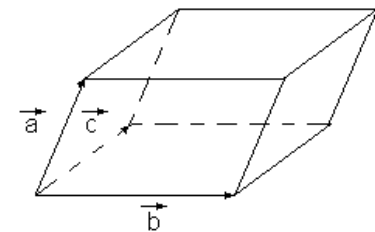
Kristályos anyagok

- Rácsvektorok, elemi cella, Bravais-cella (pl. fcc)

Kristályrács, valódi térbeli leírás (hosszúság dim.)



$$\underline{r} = x\underline{a_1} + y\underline{a_2} + z\underline{a_3}$$



- **Reciprokrács** – Fourier-térbeli leírás (hullámszám)

$$\underline{a_i} \underline{b_j} = 2\pi \delta_{ij} \quad \underline{b_1} = 2\pi \frac{\underline{a_2} \times \underline{a_3}}{\underline{a_1} \cdot \underline{a_2} \times \underline{a_3}}, \quad \underline{b_2} = 2\pi \frac{\underline{a_3} \times \underline{a_1}}{\underline{a_2} \cdot \underline{a_3} \times \underline{a_1}}, \quad \underline{b_3} = 2\pi \frac{\underline{a_1} \times \underline{a_2}}{\underline{a_3} \cdot \underline{a_1} \times \underline{a_2}}$$

$$\underline{g} = h\underline{b_1} + k\underline{b_2} + l\underline{b_3}$$

A Bragg-feltétel

- Diffrakciós hullám amplitúdója: $A(\underline{k}) = \int_V \rho(\underline{r}) e^{-i\underline{\Delta k} \cdot \underline{r}} d^3 \underline{r}$
- $\underline{r}$ végigfut az atommagokon, $\underline{r}_j$ az elektronokon
- Def.: **Atomi formafaktor:**

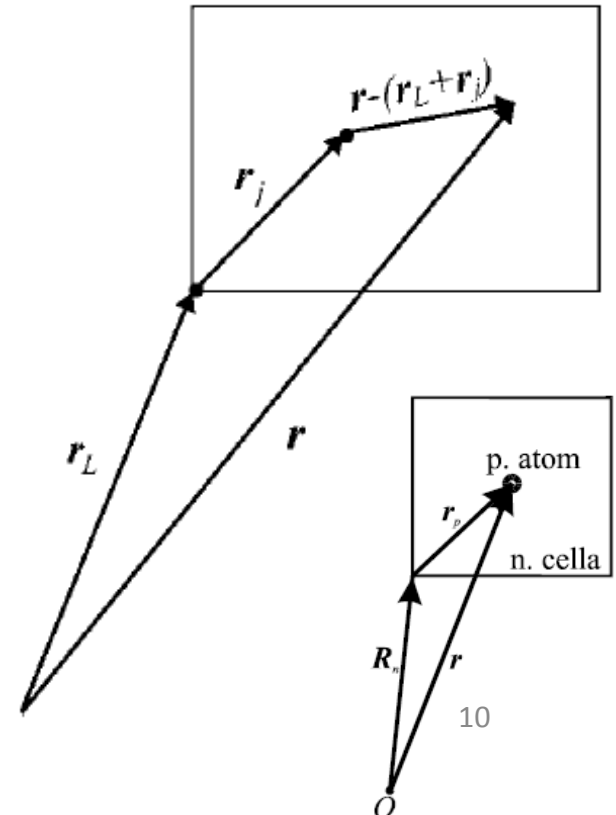
$$f_j(\underline{g}) = \int_V \rho_j(\underline{r}_e) e^{-i\underline{\Delta k} \cdot \underline{r}_e} d^3 \underline{r}_e = \int_V \rho_j(\underline{r}) e^{-i\underline{\Delta k} \cdot \underline{r}} d^3 \underline{r}$$

- Elemi cellánál: bázis **szerkezeti**

tényezője: $F_{hkl} = \sum_j f_j e^{-i\underline{\Delta k} \cdot \underline{r}_j}$

- Cellákra is összegezzünk!

$$A(\underline{k}) = \sum_{L=1}^N F_{hkl} e^{-i\underline{\Delta k} \cdot \underline{r}_L} = F_{hkl} \underbrace{\sum_{L=1}^N e^{-i\underline{\Delta k} \cdot \underline{r}_L}}_{\text{rácsösszeg}}$$



$$\sum_{L=1}^N e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_L}$$

A Bragg-feltétel

- Szumma: oszcillál (lásd: **Fraunhofer-diffrakció**)
- Tehát a maximális diffraktált amplitúdók:

A kitevőben i mellett $2\pi n$, ezért $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{g}_{hkl}$!

Ekkor a maximumokon a szumma = N .

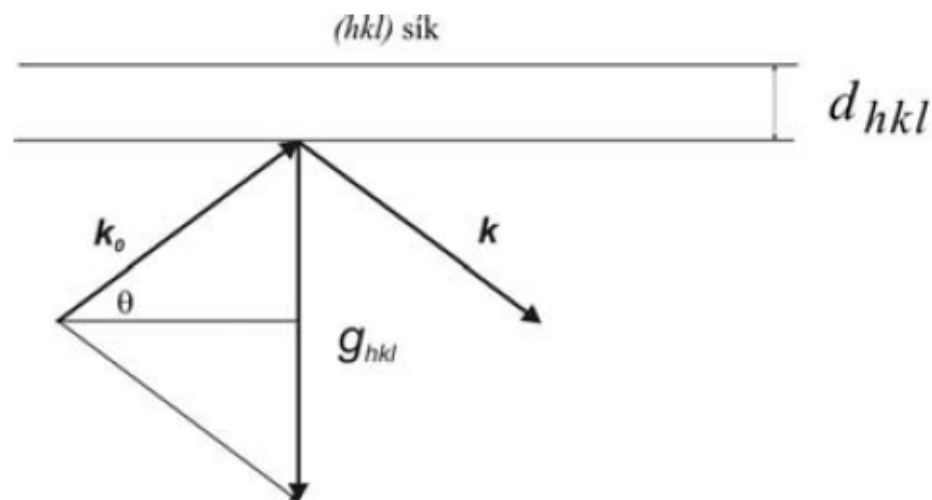
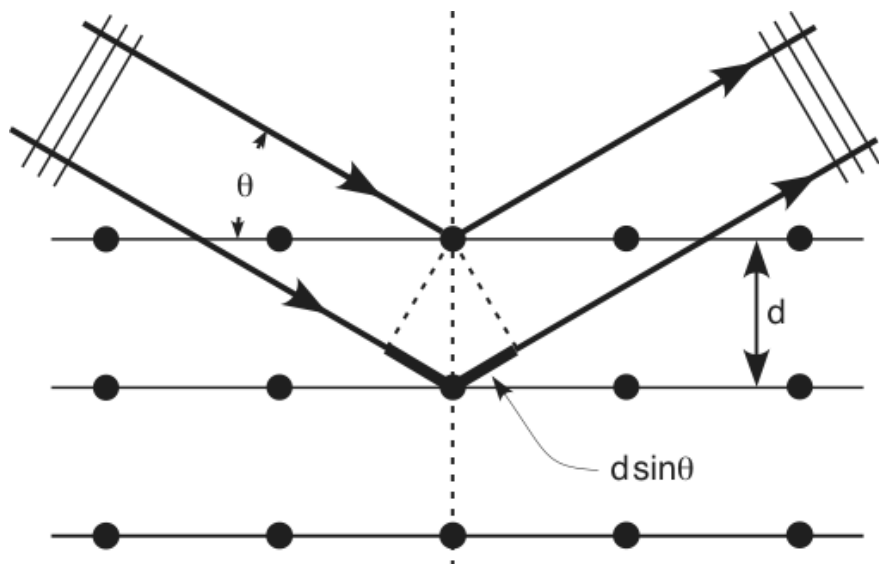
A maximumok szélessége $\sim 1/N$.

Ideális esetben: **Dirac-delták!**

- $\mathbf{g}$ szórásvektor irányában max. amplitúdó.

$$A_{\mathbf{g}} = NF_{hkl} = N \sum_j f_j e^{-i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}_j}$$

A Bragg-feltétel másik alakja



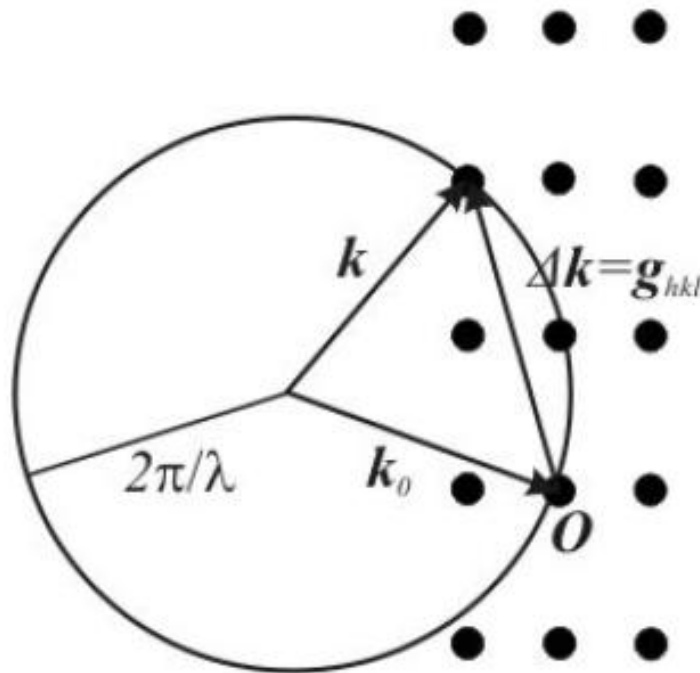
$$\sin \theta = \frac{|\underline{g}_{hkl}|}{2|\underline{k}_0|}, \quad |\underline{g}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}, \quad \underline{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \quad |\underline{g}| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda, \quad d_{hkl} = nd_{h'k'l'}$$

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Az Ewald-szerkesztés

- Bragg-feltétel szemléltetése $\underline{\Delta k} = \underline{g}$
- Reciprokrács kezdőpontja: ***O***



Forma és szerkezeti faktor

$$f_j \underline{g} = \int_V \rho_j \underline{r} e^{-i \underline{g} \underline{r}} d^3 \underline{r}$$

- Bragg-feltétellel:

ρ_j **Röntgen**: elektronok sűrűsége (Thomson)

elektronok: szórócentrum sűrűség: e-ok és mag

neutronok esetében: magsűrűséggel arányos

- **Szerkezeti tényező:**

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{-i \underline{g} \underline{r}_j} = \sum_j f_j e^{-i 2\pi h x_j + k y_j + l z_j}$$

- **Szisztematikus kioltás** -> kristályszerkezet azonosítása
- **Fázisprobléma**: ált. esetben képzetes rész fellép
fázis is kell a szerkezet meghatározásához, de mi nem az A -t, hanem az I -t mérhetjük.

Szisztematikus kioltás

N	<i>hkl</i>	egyszerű kübös	tércentrált kübös	lapcentrált kübös	gyémánt
1	<i>100</i>	x			
2	<i>110</i>	x	x		
3	<i>111</i>	x		x	x
4	<i>200</i>	x	x	x	
5	<i>210</i>	x			
6	<i>211</i>	x	x		
(7)					
8	<i>220</i>	x	x	x	x
9	<i>300, 221</i>	x			
10	<i>310</i>	x	x		
11	<i>311</i>	x		x	x
12	<i>222</i>	x	x	x	
13	<i>320</i>	x			
14	<i>321</i>	x	x		
(15)					
16	<i>400</i>	x	x	x	x
17	<i>410, 322</i>	x			
18	<i>411, 330</i>	x	x		
19	<i>331</i>	x		x	x
20	<i>420</i>	x	x	x	
21	<i>421</i>	x			
22	<i>332</i>	x	x		
(23)					
24	<i>422</i>	x	x	x	x

Röntgendiffrakciós kísérletek

- Általános elvek: mérjük:
 - A (maximális) szórt sugarak **irányát**
 - A relatív **intenzitás**okat

Következtetések:

- Irányokból => meghatározhatók az elemi cella paraméterei
- Intenzitásokból => az atomoknak a cellán belüli helyzetére következtethetünk

Előzetes anyagvizsgálat

- polarizációs mikroszkóp: kristálytengelyek meghatározása
- sűrűségmérés (piknométer)
- elemi összetétel meghatározása
- NMR-spektroszkópia (kristályt feloldva) a molekula szerkezeti képletének meghatározása.

Fontosabb módszerek

- csak az elemi cella paramétereinek meghatározására

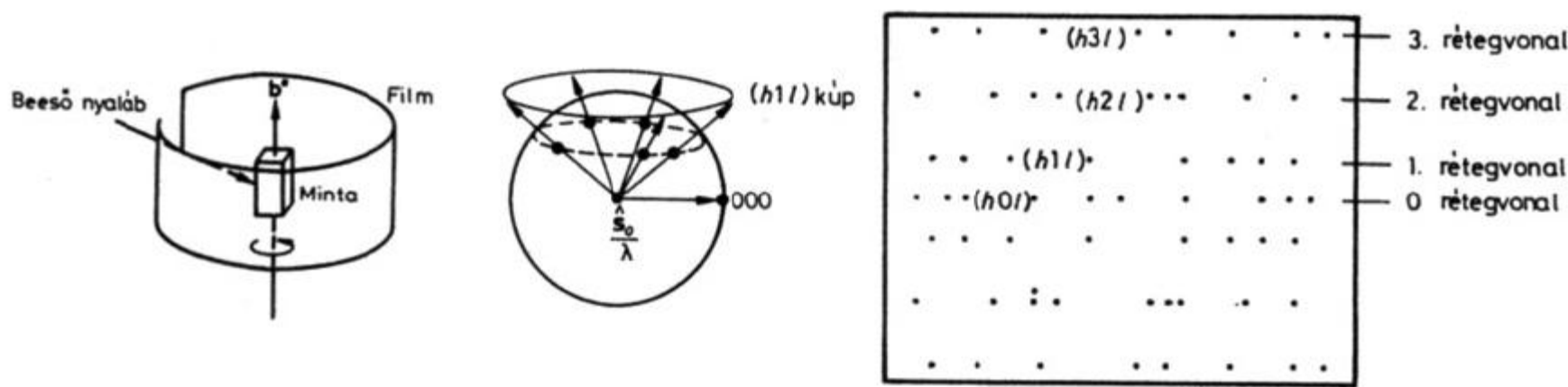
- **Debye-Scherrer-módszer:** monokromatikus fény szóródik pormintán
- **Laue-módszer:** polikromatikus fény szóródik pormintán

- az elemi cella paramétereinek és atomi pozícióknak meghatározására

- **forgó kristályos módszer:** monokromatikus fény szóródik egykristályon

Egyskristály diffrakció 1.

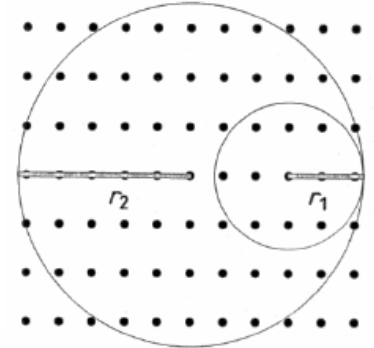
- **Forgókristályos-módszer** (lásd Ewald-gömb!)
- Monokromatikus Röntgen-nyaláb
- Diffrakciós maximum iránya == reciprokrács egy-egy pontja az Ewald-gömb felületére kerül



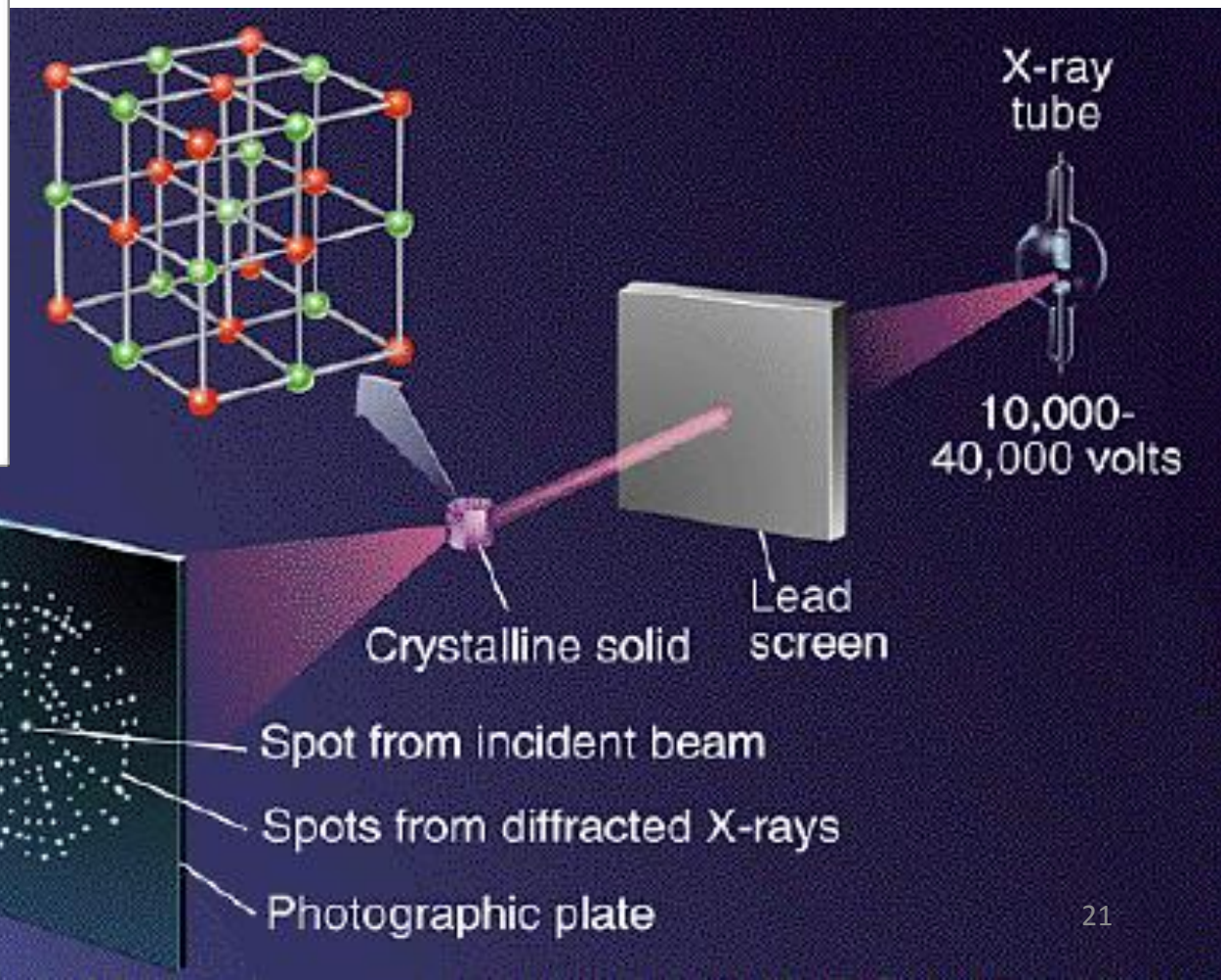
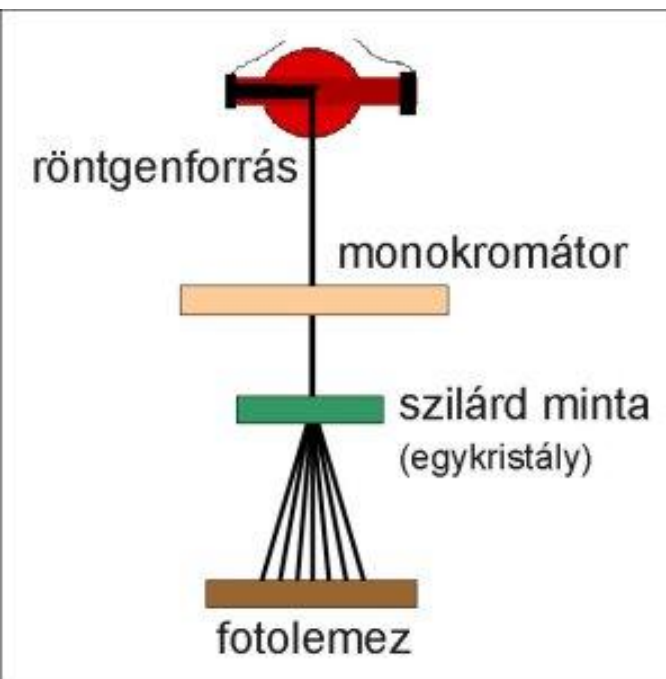
- Távolságok a valós és reciprok térben

Egykristály diffrakció 2.

- **Laue-módszer**
- Polikromatikus Röntgen-nyaláb
- Minden hullámhosszhoz $\Leftrightarrow$ **Ewald-gömb**
- Térfogat „kivágása” a reciprok térben (két gömb különbsége)
- Összetettebb kép az eredmény (szimmetriák)
- Kristályorientálásra használják

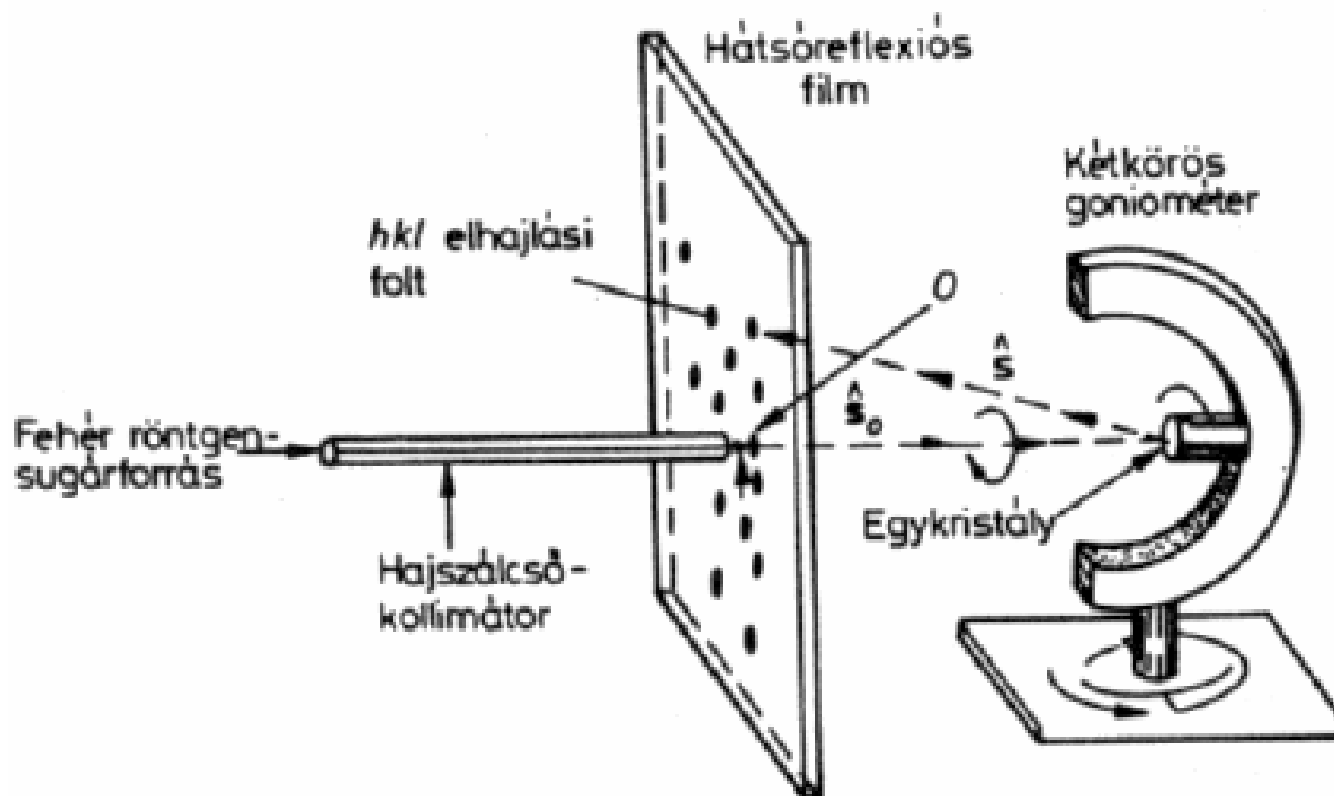


Általános mérési elrendezés

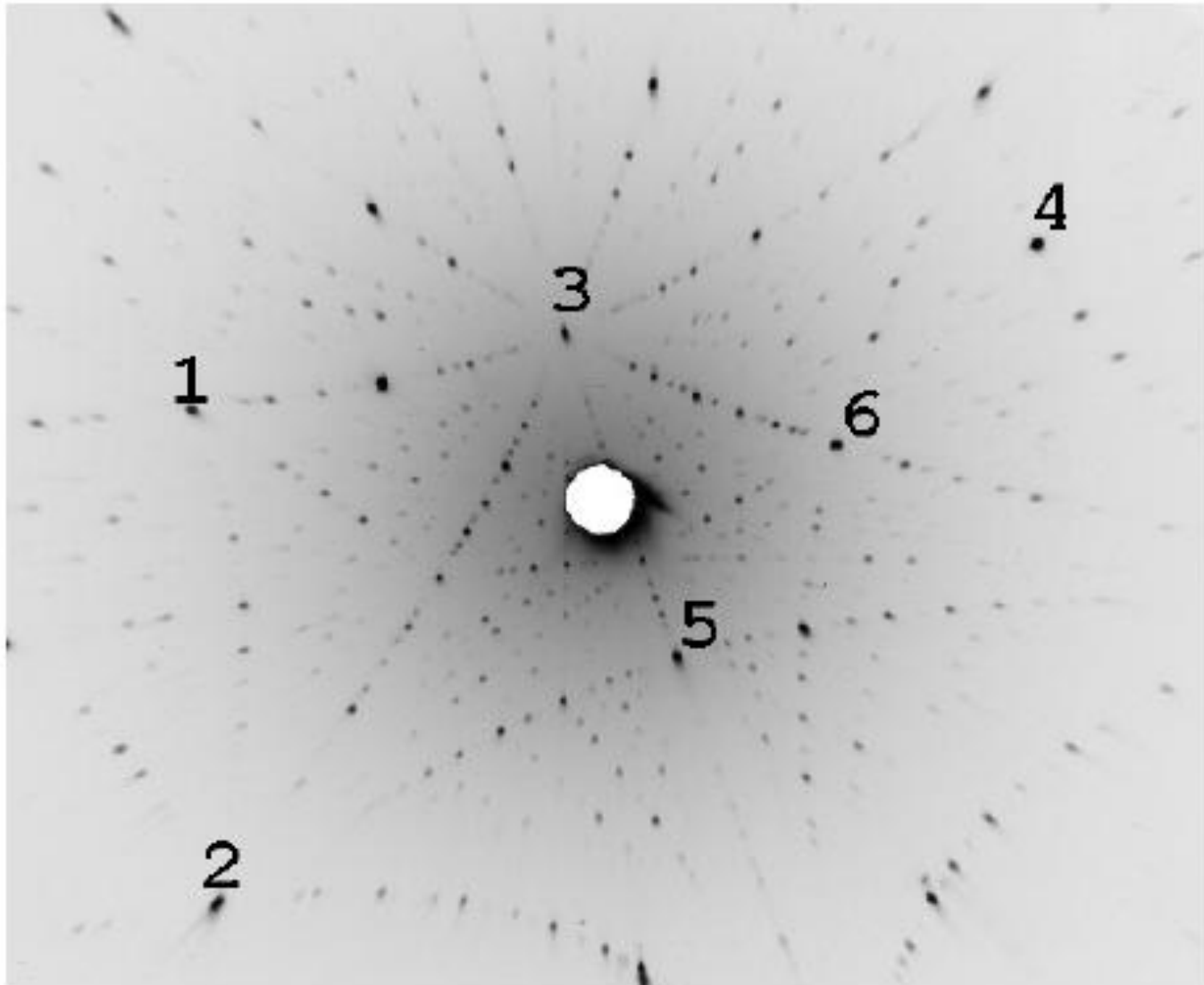


Laue-módszer

- Mérési összeállítás 1.

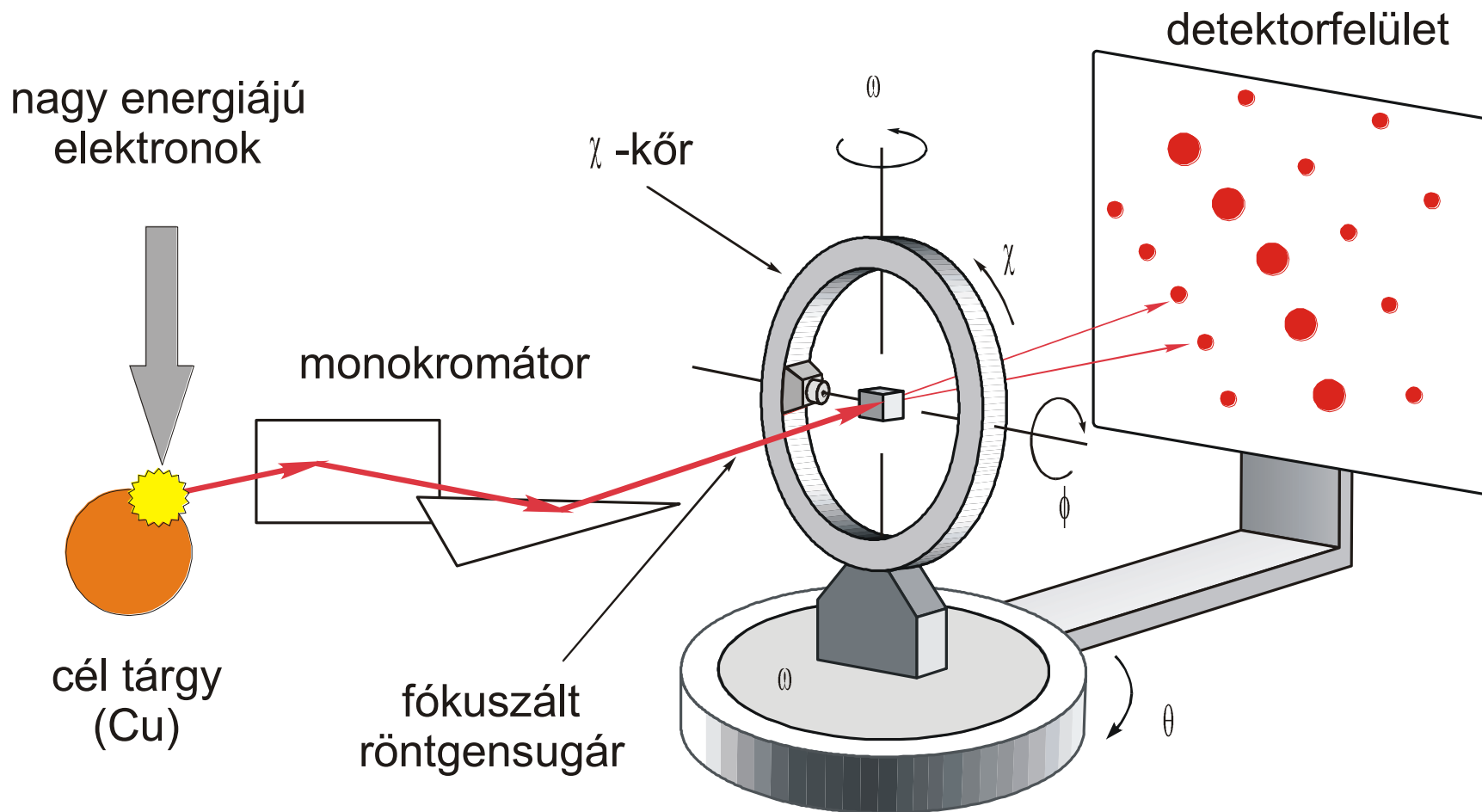


Hátsóreflexiós Laue-felvétel



Felvétel: Gubicza Jenő, Zsoldos Lehel

Mérési összeállítás 2.

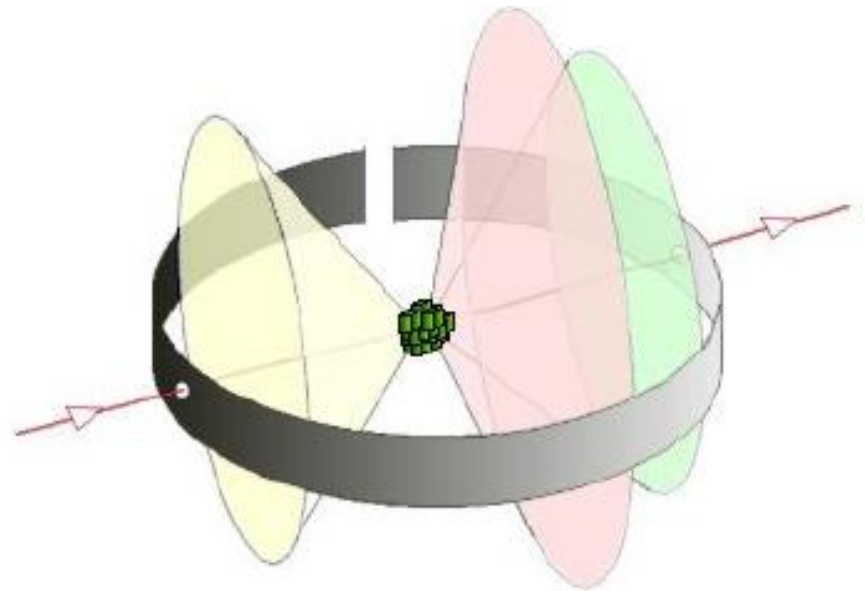
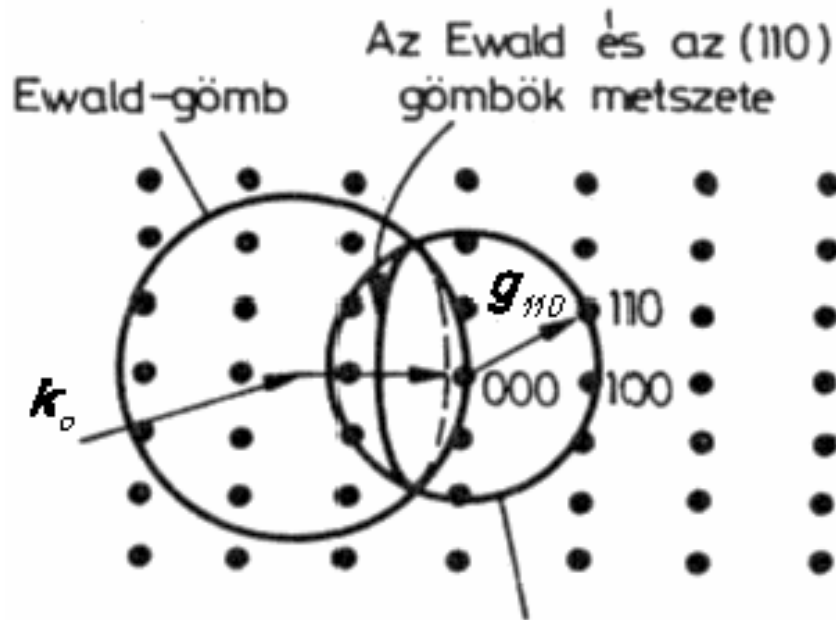


Polikristály diffrakció 1.

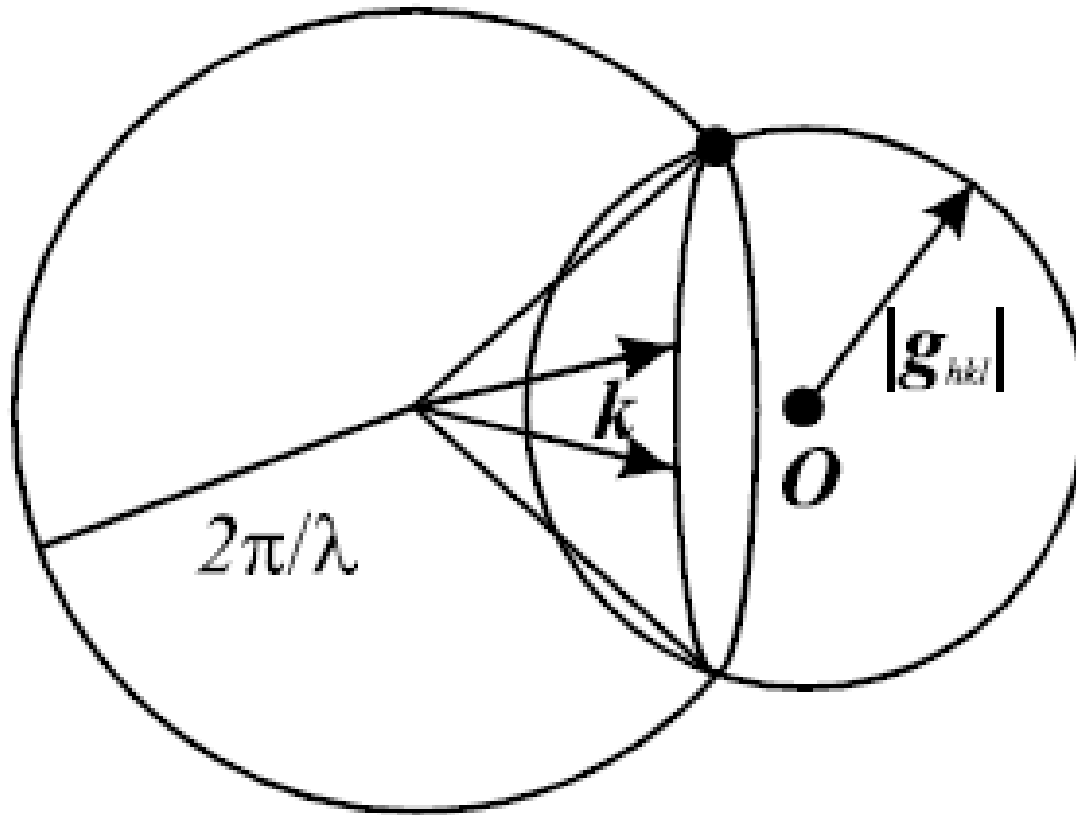
- Porminta => **pordiffrakció** (minden irány!)
- monokromatikus Röntgen-nyaláb
- Fourier-térben: reciprokrács gömbök, Ewald-gömb => ezek metszete a Bragg-feltételnek megfelelő irányok => **kör**
- Diffrakciós maximumok irányai: Ewald-gömb középpontja + metszet kör => **reflexiós kúp**

Polikristály diffrakció 2.

- Pordiffrakció reciprok és valós térben:

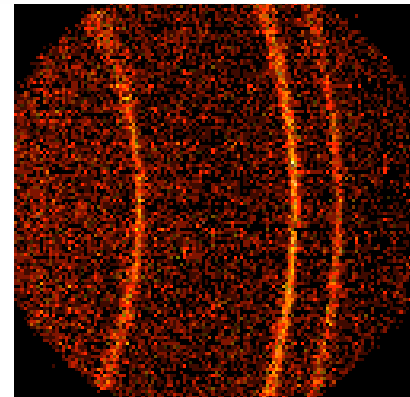
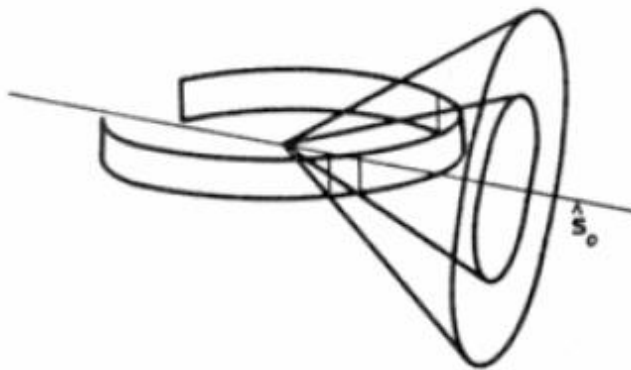


Az Ewald-szerkesztés porminta esetén



Polikristály diffrakció 3.

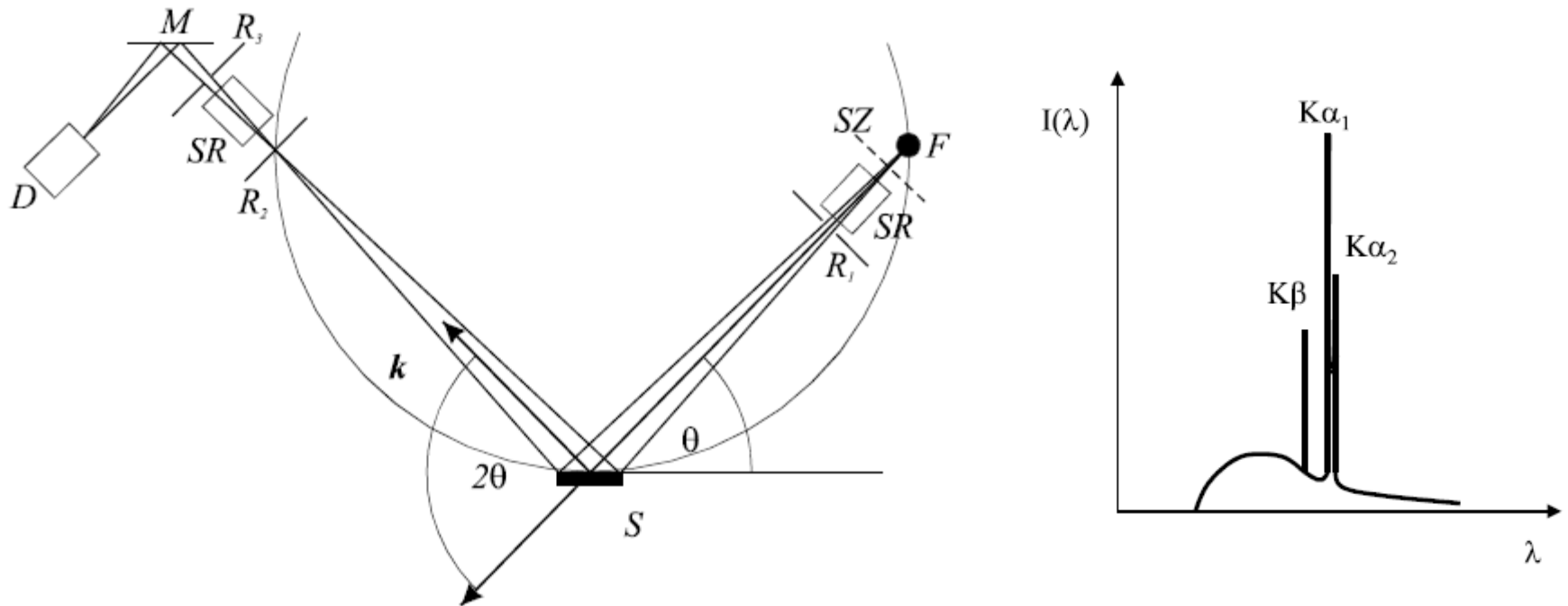
- Valós térben:



- Természetes vonalszélesség, extra elhajlások, méreteffektus, kristályhibák, inhomogenitások

Pordiffraktométer

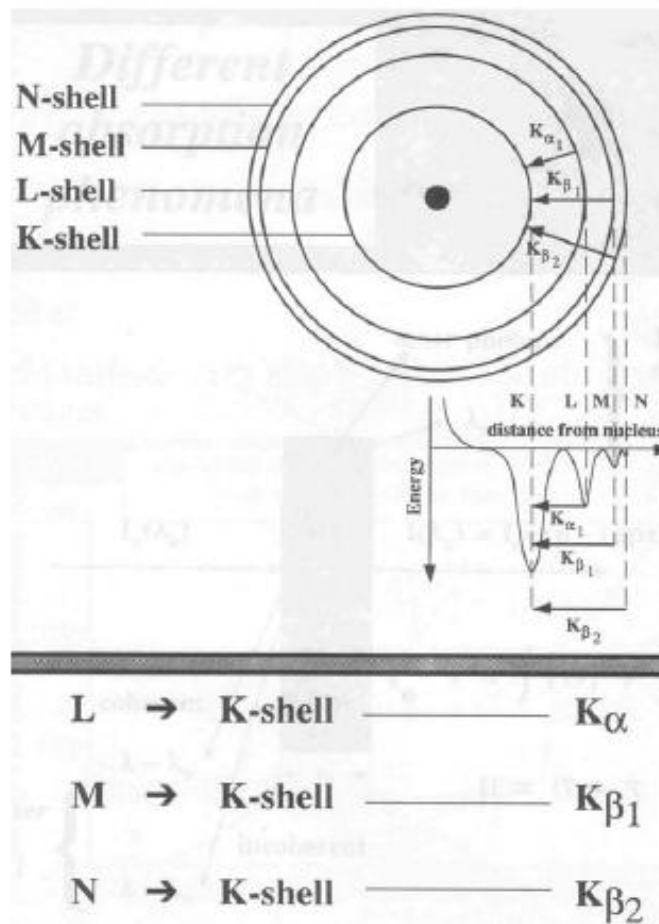
- Mérési elrendezés, hagyományos rtg-cső spektruma



A pordiffraktométer felépítése. F – röntgen sugárforrás, SZ – szűrő, SR – Soller-rés, S – minta, R_1 , R_2 , R_3 – rések, M – monokromátor, D – detektor

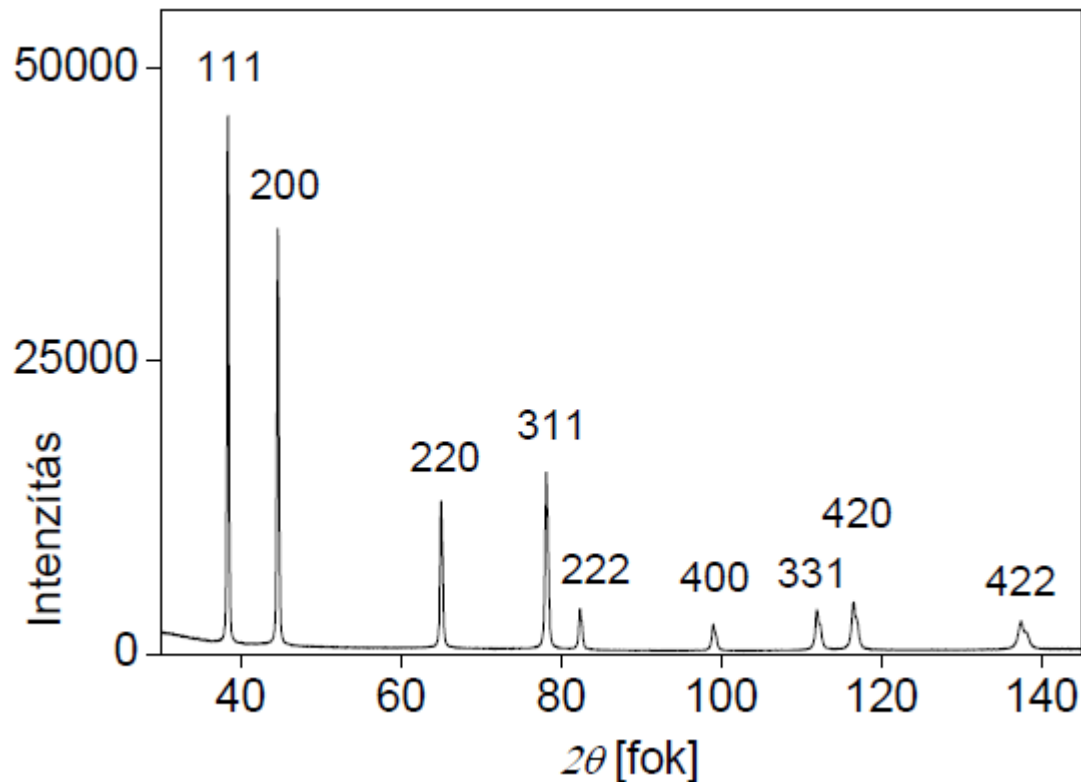
Röntgensugárzással járó e-átmenetek

- Karakterisztikus sugárzás + folytonos háttér



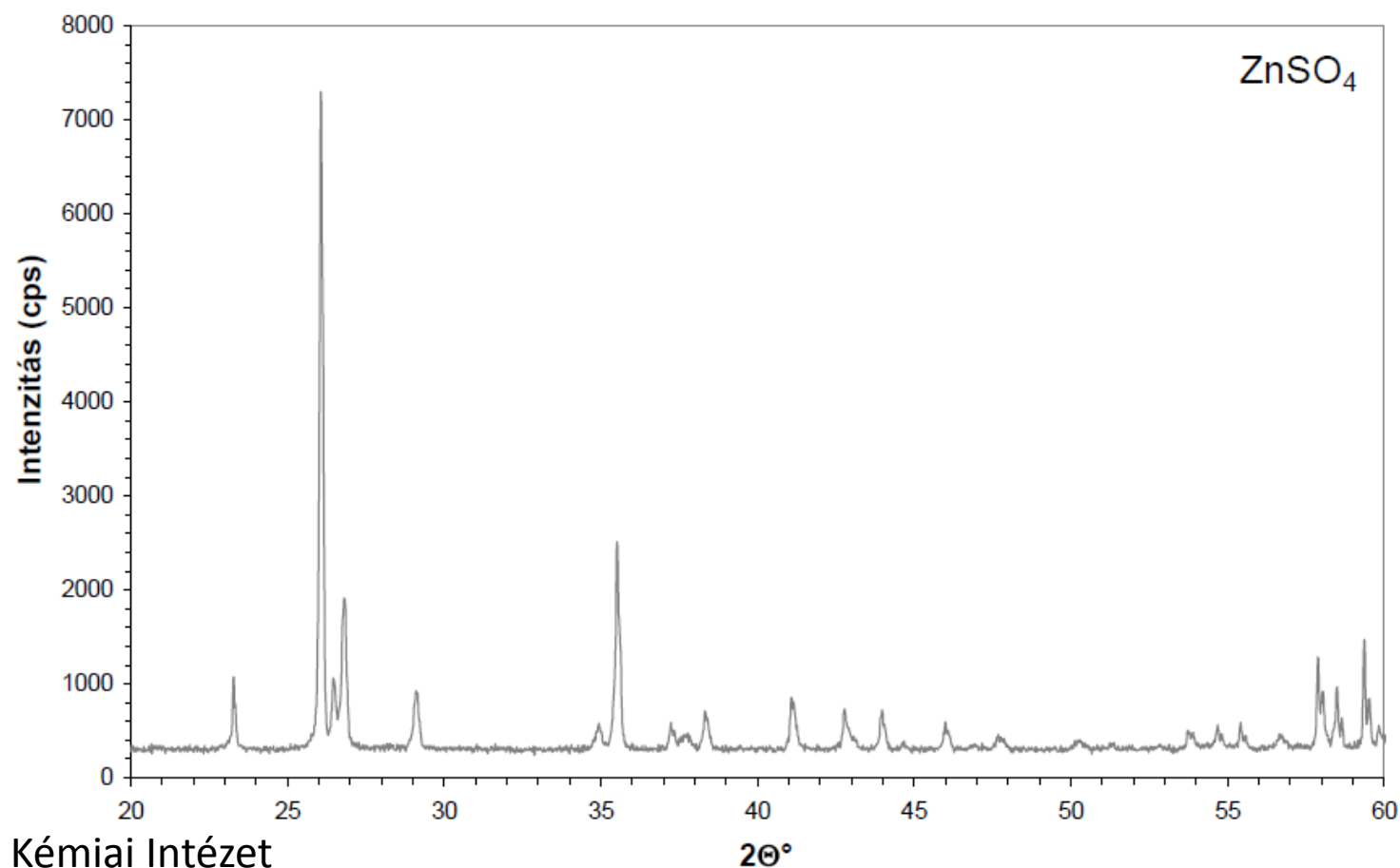
Pordiffraktogram 1.

- **Al** por minta



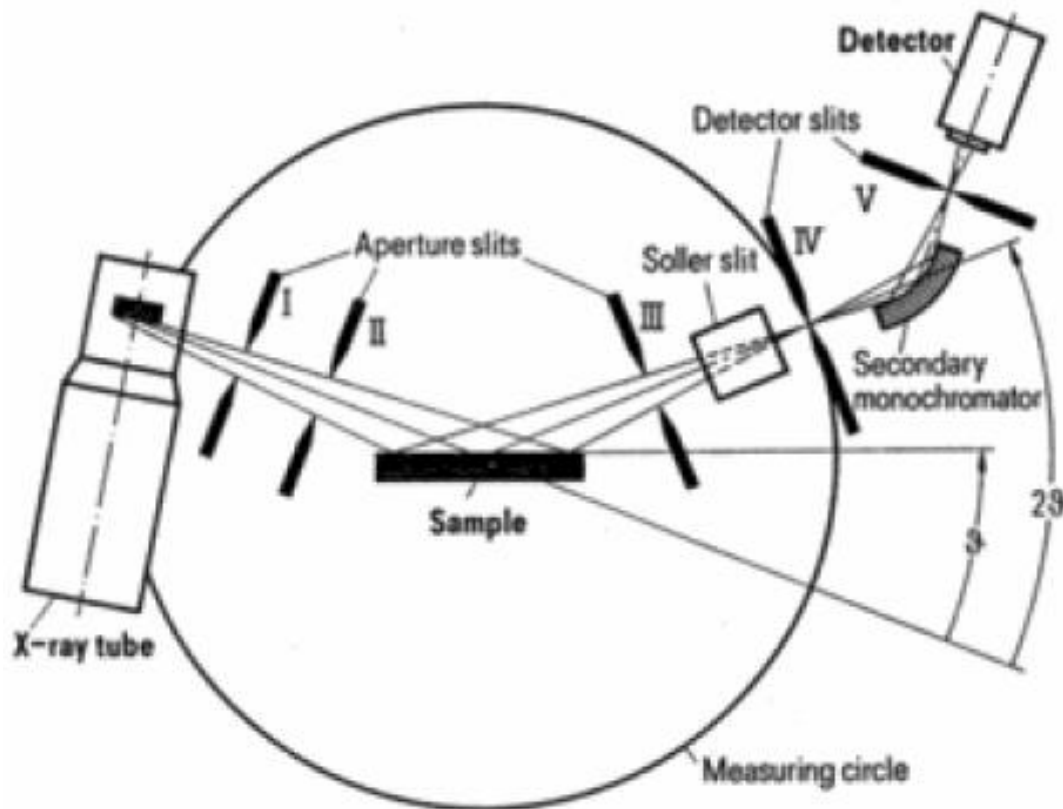
Pordiffraktogram 2.

- ZnSO_4



Korszerű röntgendiffrakciós módszerek

- **Bragg-Brentano-féle elrendezés**



Korszerű röntgendiffrakció

- monokromátor
egykristályok
- Soller-rések
- nyalábformáló
apertúrák



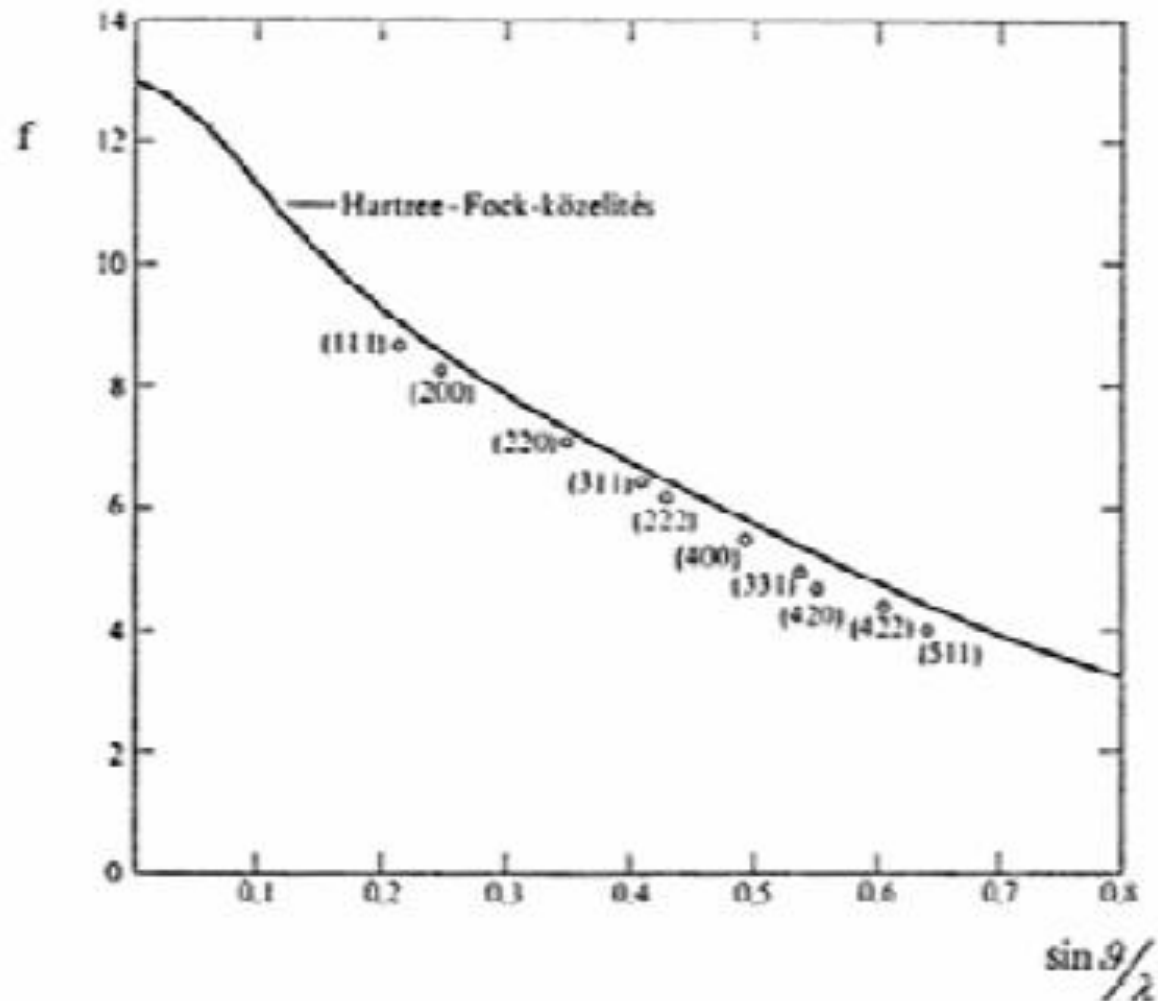
A Röntgen-diffrakció néhány sajátossága

- A formafaktor szögfüggése

Oka: a szóródó fotonok hullámhossza nagyságrendileg megegyezik az elektronfelhő méretével. Különböző irányokban eltér az interferáló nyalábok úthossza, így fáziskülönbségük is.

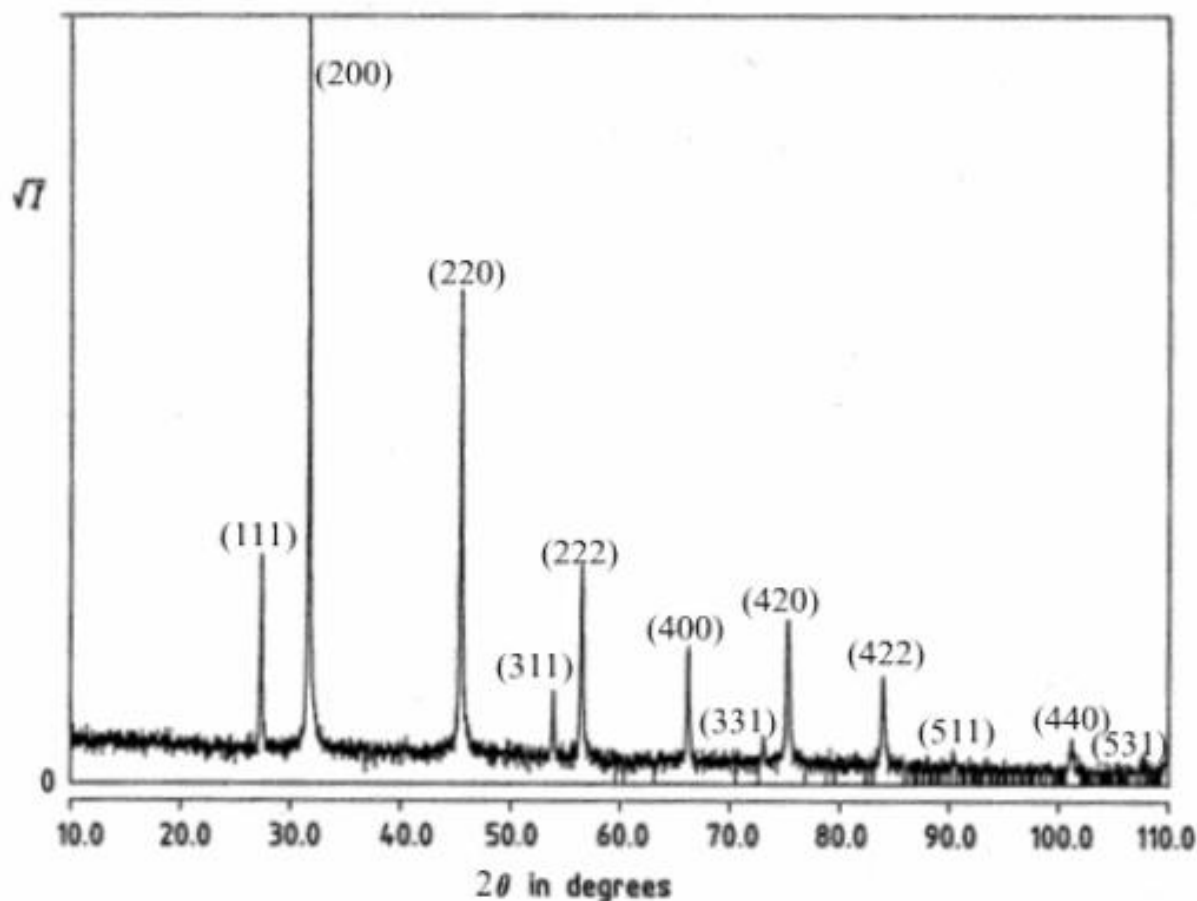
Nagyobb szög -> nagyobb fáziskülönbség -> az **interferencia kisebb** A -t (I -t) (csúcsokat) eredményez.

A formafaktor szögfüggése



Röntgendiffrakciós spektrum

- **NaCl** porminta (csökkenő intenzitású csúcsok!)



A röntgendiffrakció hátrányai

- Alacsony rendszámú elemek vizsgálata nehéz (a formafaktor $\sim$ elektronszám)

⇒ Megoldás: **neutron** diffrakció

- A hagyományos Röntgen-csövek intenzitása sok feladatnál túl kevés

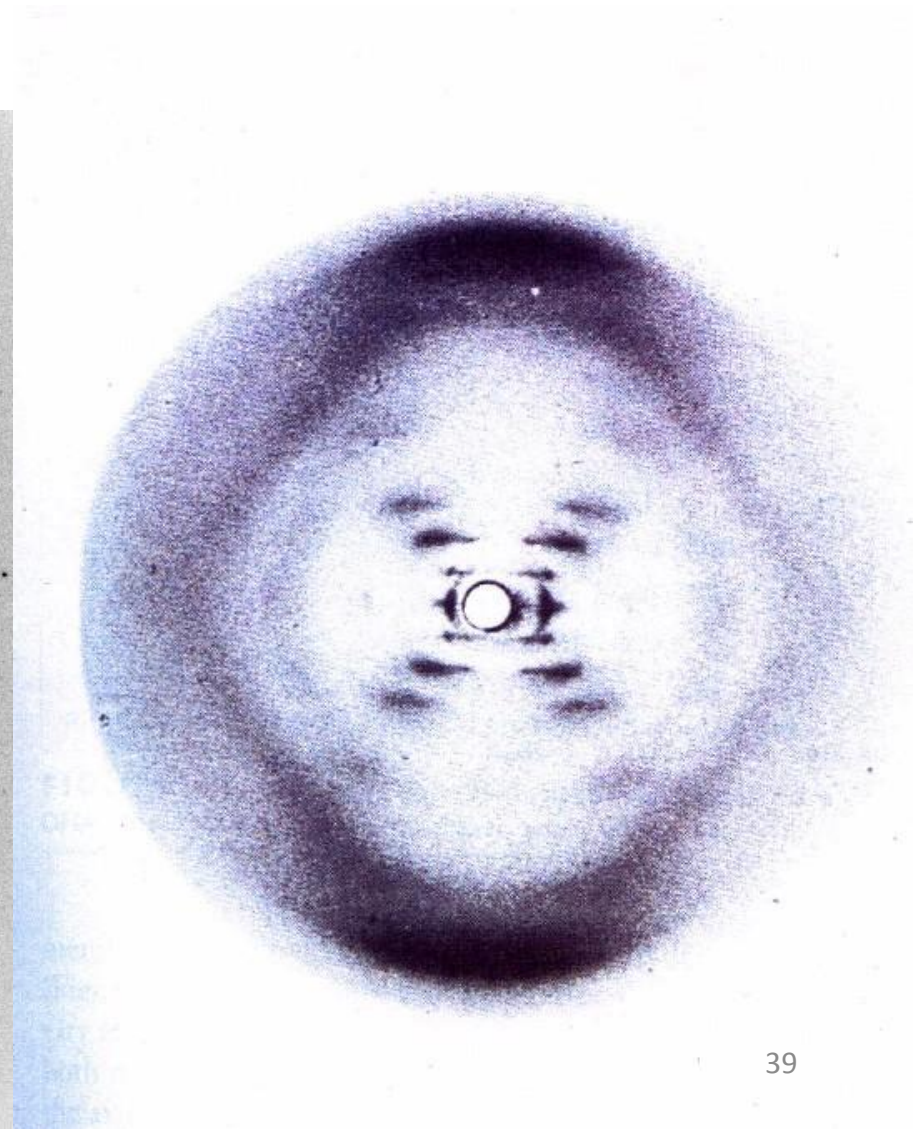
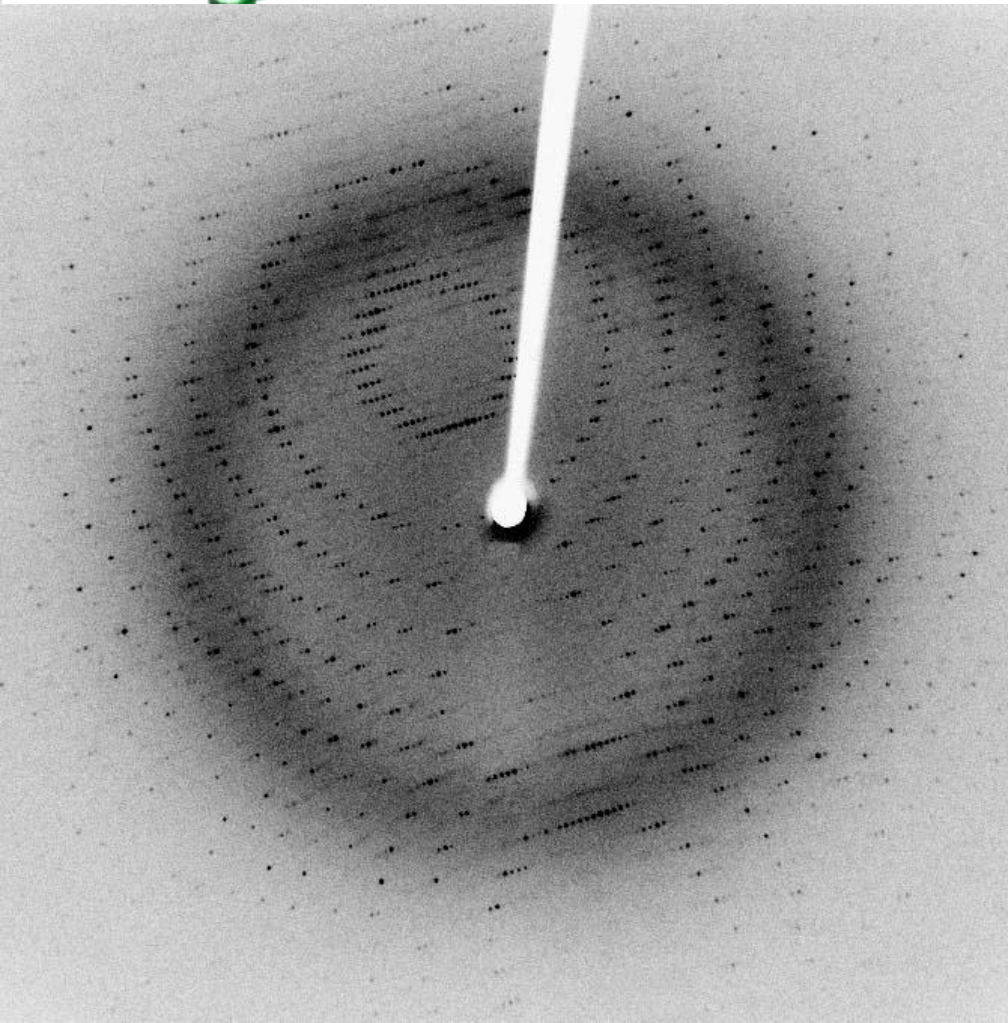
⇒ Megoldás: **szinkrotron forrás** + monokromátor

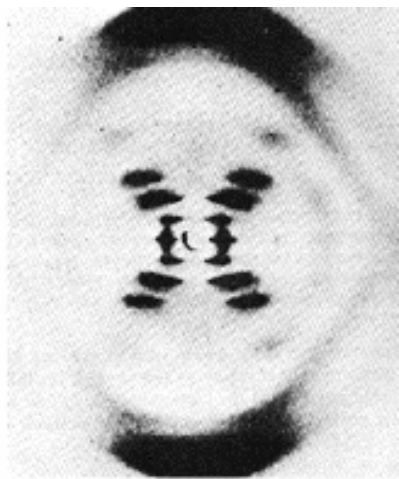
⇒ Szinkrotron: impulzus üzemmód, kis divergenciájú, polarizált, nagy átmérőjű nyalábok. Hátrány: drága.



Kitekintés

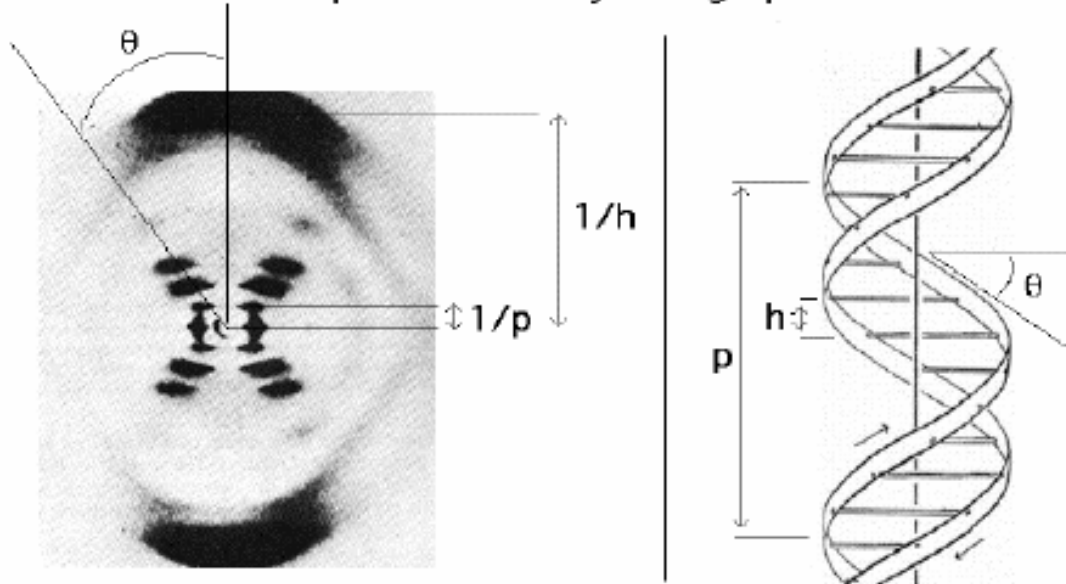
Enzim, DNS diffrakciós képe





X-ray
diffraction
pattern from
B form of
DNA

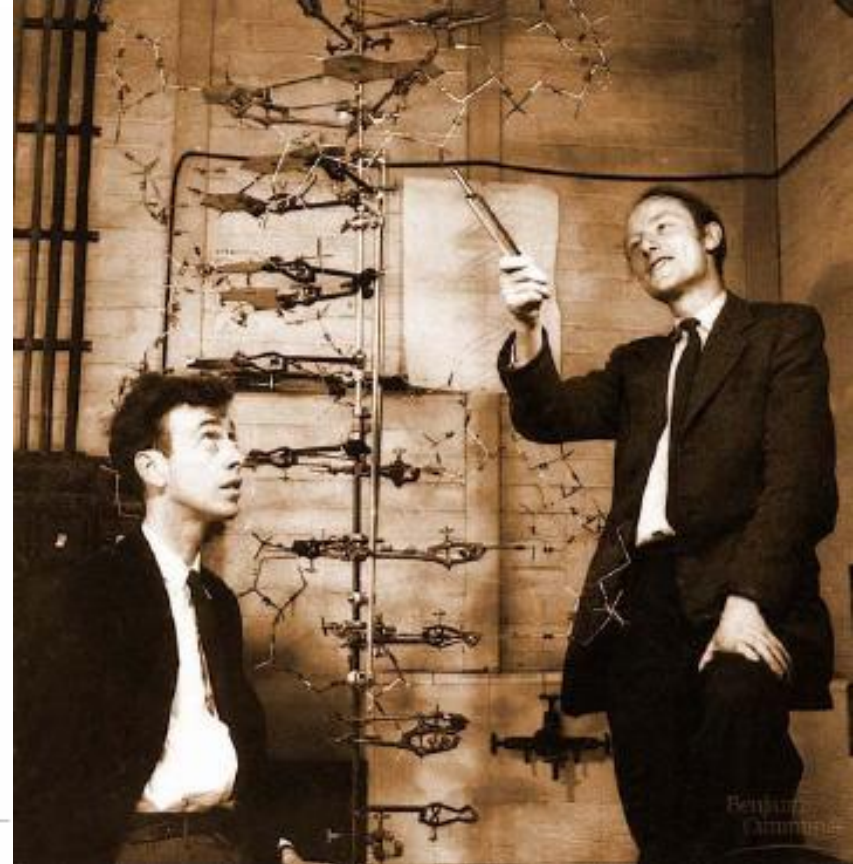
Interpretation of crystallograph



θ - tilt of helix (angle from perpendicular to long axis)

$h = 3.4 \text{ \AA}$ (Distance between bases)

$p = 34 \text{ \AA}$ (Distance for one complete turn of helix;
Repeat unit of the helix)



Irodalom

- Charles Kittel: Bevezetés a szilárdtestfizikába, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1981.
- Gubicza Jenő, Zsoldos Lehel: Szilárdtestfizikai mérések
- J. M. Schultz: Az anyagvizsgálat diffrakciós módszerei, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1987.
- Havancsák Károly előadása
- Wikipedia

Köszönöm a figyelmet!

- <http://bolyai.elte.hu/~angler.gabor>
- angler.gabor@hotmail.com