

Dyfrakcja rentgenowska (XRD) w analizie fazowej

Wykład 2

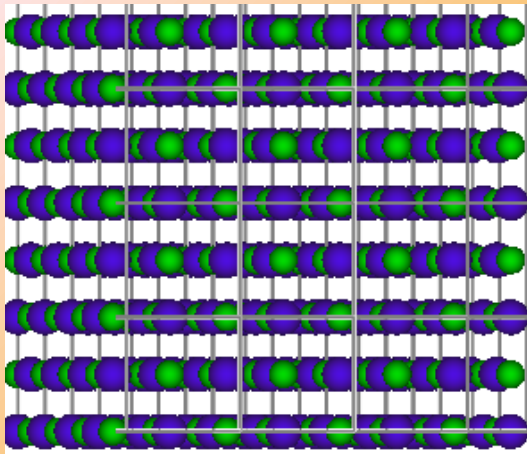
1. Historia – odkrycie promieniowania X i pierwsze eksperymenty z jego zastosowaniem.
2. Fale elektromagnetyczne.
3. Źródła promieniowania X, promieniowanie ciągłe i charakterystyczne.
4. Monochromatyzacja wiązki promieniowania X; filtry i monochromatyzatory.
5. Oddziaływanie wiązki promieniowania X z materią.
6. Ugięcie na prostych sieciowych - teoria Lauego.
7. Teoria Braggów – Wulfa.
8. Równoważność teorii Lauego i Braggów – Wulfa.

Wilhelm Konrad Röntgen - 28 grudnia 1895 roku w Würzburgu,
odczyt pt. “ Nowy rodzaj promieniowania”
ogłoszenie odkrycia nowego rodzaju promieniowania
– nazwanego promieniowaniem X
(1901 - W.K. Röntgen pierwszym laureatem Nagrody Nobla z fizyki)

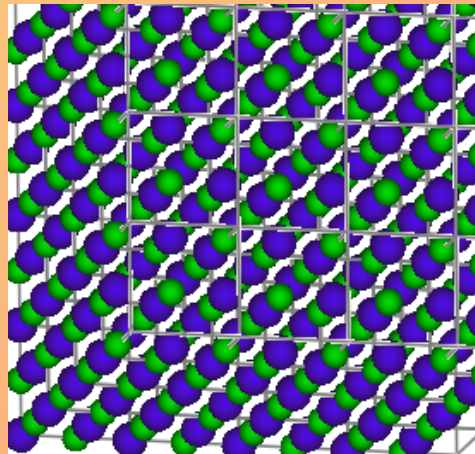


Pierwsze eksperymenty z wykorzystaniem promieniowania X

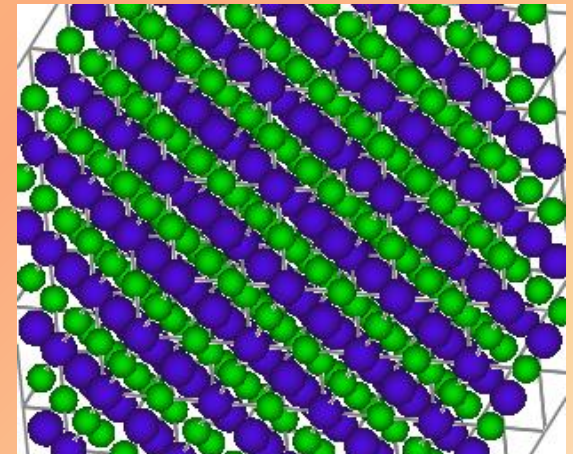
Założenie: sieć krystaliczna może pełnić rolę siatki dyfrakcyjnej dla promieni rentgenowskich ponieważ promieniowanie X jest falą elektromagnetyczną o długościach porównywalnych z odległościami między węzłami sieci (prostymi i płaszczyznami sieciowymi) – 1912, **Max von Laue**



(001)



(110)



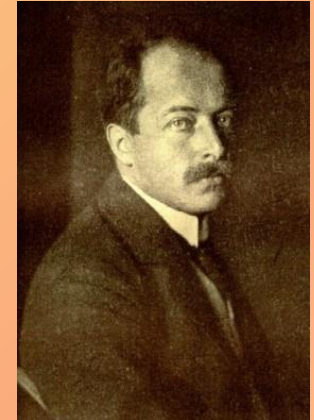
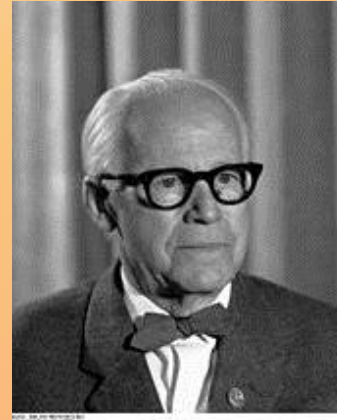
(111)

Płaszczyzny sieciowe (001), (110) i (111) w strukturze Na Cl jako siatka dyfrakcyjna dla promieniowania X; $\lambda=1,5406\text{\AA}$,
 $d_{001}=5,63\text{\AA}$, $d_{110}=3,98\text{\AA}$, $d_{111}=3,25\text{\AA}$.

Realizacja:

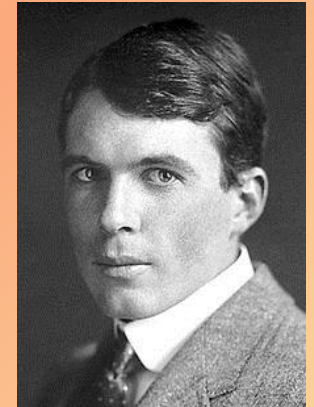
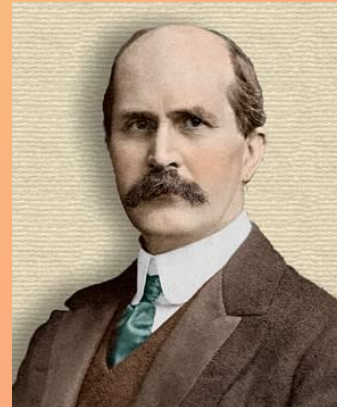
Walter Friedrich i Paul Knipping -

naświetlenie wiązką promieni X kryształu uwodnionego siarczanu miedzi, promieniowanie po przejściu przez kryształ pozostawiło na błonie filmowej zbiór plamek (tzw. plamek interferencyjnych)

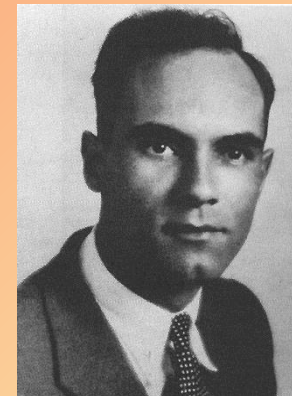


William Henry Bragg i William Lawrence

Bragg – naświetlenie monochromatyczną wiązką promieniowania X kryształów NaCl; określenie geometrycznego warunku dyfrakcji promieni X na ciałach krystalicznych



Georgij W. Wulf – prace nad interferencją promieni X i ich zachowaniem przy przechodzeniu przez kryształ; sformułowanie warunku dyfrakcji promieni X na siatce krystalicznej



Nagrody Nobla, związane z promieniowaniem X

1901 Wilhelm Konrad von Röntgen - odkrycie promieni X (NN w dziedzinie **fizyki**).

1914 Max von Laue - odkrycie dyfrakcji promieni rentgenowskich na kryształach (NN **fizyka**).

1915 William Bragg i Lawrence Bragg - analiza struktury kryształów przy użyciu promieni rentgenowskich (NN **fizyka**).

1917 Charles Barkla - odkrycie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego pierwiastków (NN **fizyka**).

1924 Karl Sieghbahn - spektroskopia promieni rentgenowskich (NN **fizyka**).

1927 Arthur Compton - odkrycie niesprężystego rozpraszania promieni rentgenowskich nazwanego później jego nazwiskiem (NN **fizyka**).

1936 Peter Debye - dyfrakcja promieni rentgenowskich i elektronów w gazach (NN **chemia**).

1946 Hermann Mueller - odkrycie mutacji wywołanych przez promieniowanie rentgenowskie (NN **chemia**).

1962 Francis Crick, James Watson, Maurice Wilkins - odkrycia związane ze strukturą kwasów nukleinowych (NN **medycyna**).

1982 Aaron Klug - określenie struktur substancji biologicznych (NN **chemia**). 5/24

Promieniowanie elektromagnetyczne

γ	X	UV/VIS	IR	mikrofale	radiowe
<0,05 nm	0,005-10 nm	10-770 nm	0,77-1000 μm	1-300 mm	do 30 cm
<0,05 $\cdot 10^{-9}\text{m}$	0,005-10 $\cdot 10^{-9}\text{m}$	10-770 $\cdot 10^{-9}\text{m}$	0,77-1000 $\cdot 10^{-6}\text{m}$	1-300 $\cdot 10^{-3}\text{m}$	do 0,3 m

promieniowanie rentgenowskie – 0,05 – 100 Å

(według niektórych źródeł nawet 0,01-500 Å)

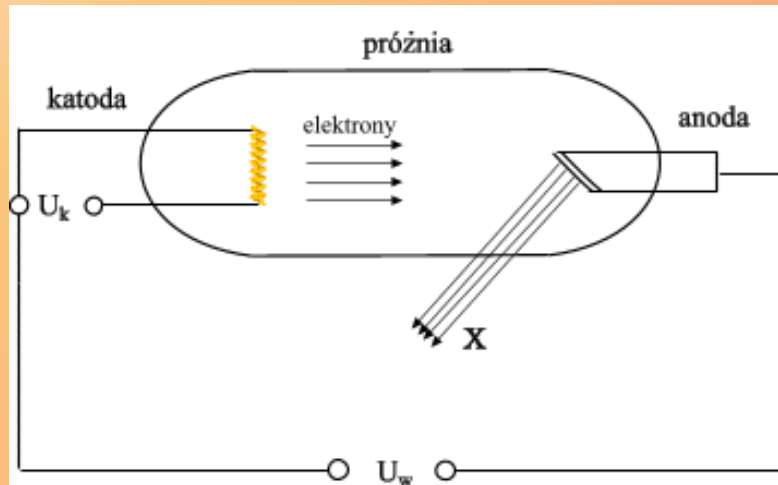
w metodzie XRD – **0,2 – 2,5 Å**

(porównywalne z odległościami między węzłami sieci,
prostymi i płaszczyznami sieciowymi)

Nagłe wytracanie wysokiej energii kinetycznej (lub potencjalnej) elektronów \longrightarrow promieniowanie X

Otrzymywanie promieniowania rentgenowskiego:

1. Lampy rentgenowskie,
2. Sztuczne izotopy promieniotwórcze.
3. Synchrotron.



Schemat lampy rentgenowskiej

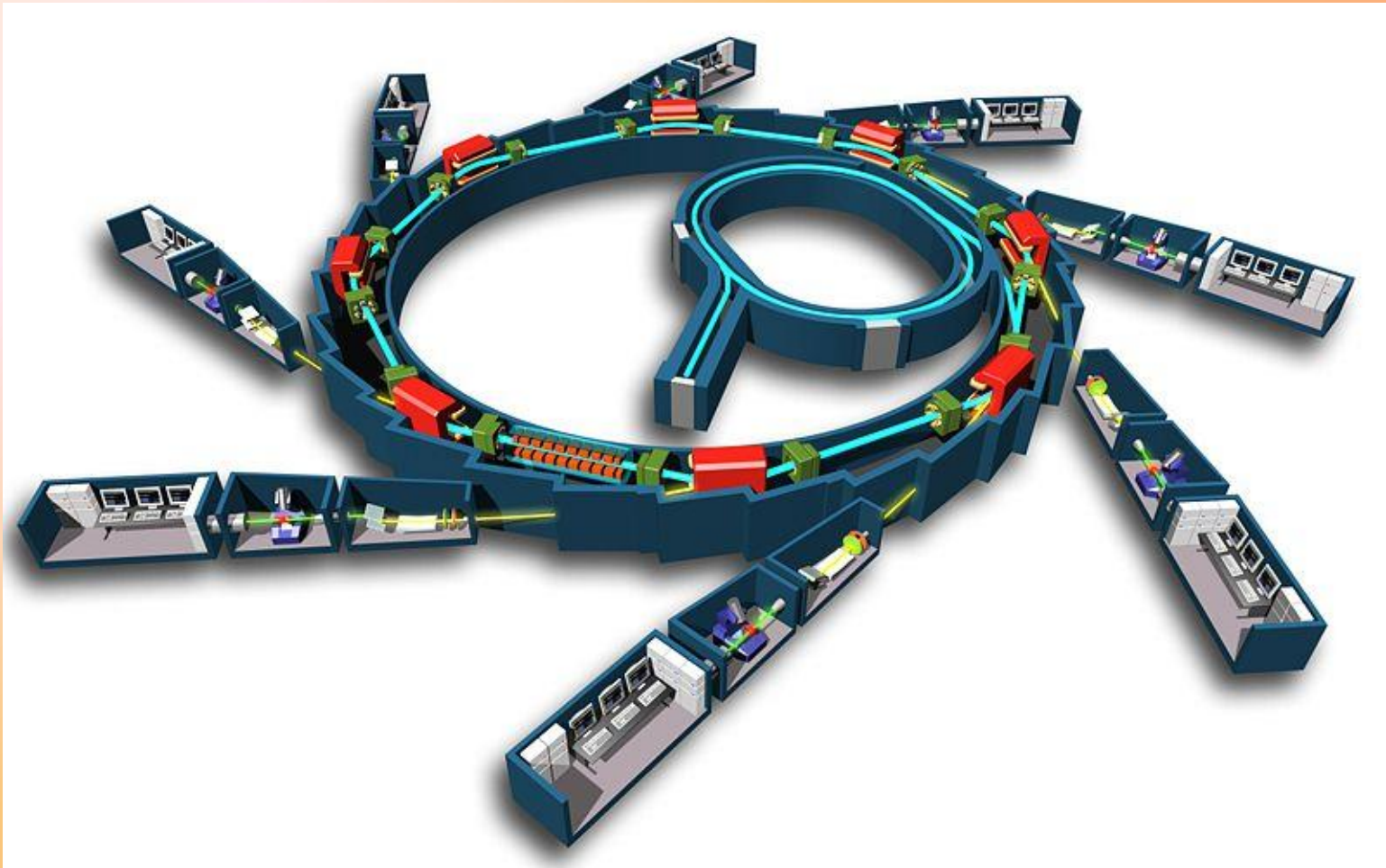
Zalety i wady stosowania lampy rentgenowskiej jako źródła promieniowania X

Zalety

- Możliwość uzyskania stabilnej wiązki promieniowania X oraz łatwej monochromatyzacji wiązki.
- Lampa nie wykorzystuje izotopów promieniotwórczych - wystarczy odłączyć ją od zasilania, by promieniowanie nie było emitowane. Zwiększa to bezpieczeństwo użytkowania urządzeń.
- Nowoczesne lampy rentgenowskie są zwykle zamknięte w uziemionych metalowych obudowach, które chronią użytkownika przed porażeniem elektrycznym i zawierają warstwę ołowiu zapobiegając emisji niepotrzebnego promieniowania.
- Koszt wyjściowy dużo niższy niż w przypadku synchrotronu.

Wady

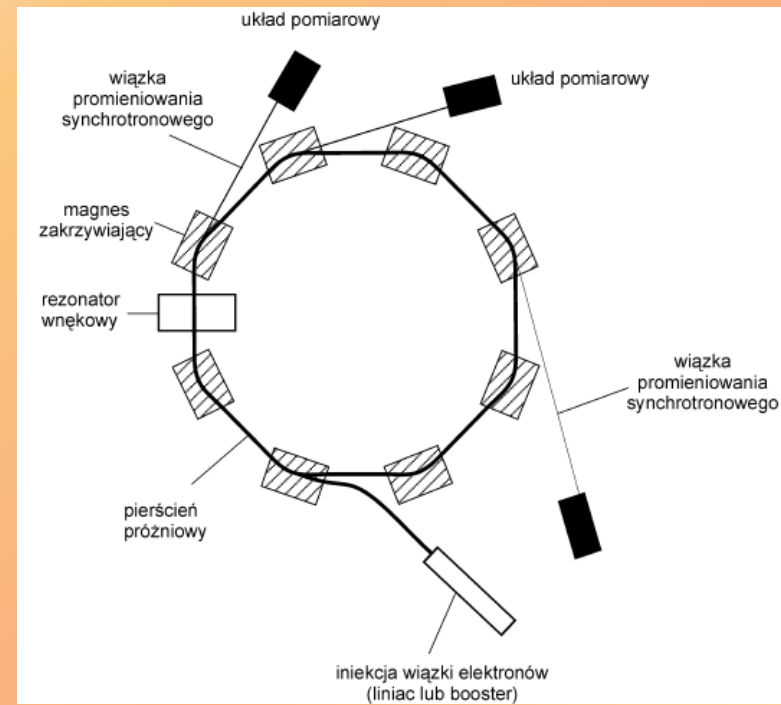
- Intensywność wiązki uzyskanej przy pomocy lampy rentgenowskiej jest wielokrotnie niższa, niż w przypadku synchrotronu.
- Konieczność dość częstej (np. raz w roku) wymiany lampy.
- Konieczność chłodzenia lampy (uciążliwość – poziom hałasu).
- Parowanie wolframu z katody pod wpływem wysokiej temperatury, przez co tylko w czasie wywołania emisji promieniowania można przepuścić duży prąd.
- W przypadku specyficznych materiałów badanych konieczność doboru lampy emitującej określone długości fali.



Schemat synchrotronu SOLEIL (Francja)

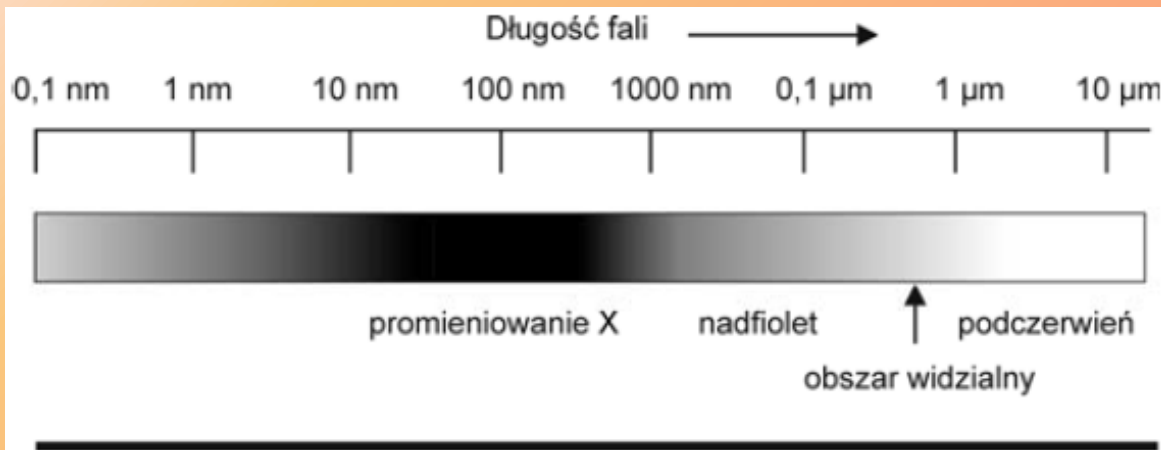
Promieniowanie synchrotronowe

jest promieniowaniem elektromagnetycznym emitowanym, gdy naładowane elektrycznie cząstki poruszają się z przyspieszeniem po zakrzywionym torze. Charakteryzuje się ono miliony razy większym natężeniem (jasnością) od natężenia promieniowania pochodzącego z jakichkolwiek źródeł konwencjonalnych, małą rozbieżnością wiązki oraz ciągłym rozkładem widma w bardzo szerokim zakresie energii. Te cechy umożliwiają badania wielu własności swobodnych atomów, molekuł i ciał stałych, dla których konwencjonalne źródła promieniowania emitują wiązkę o zbyt małym natężeniu.



Schemat pierścienia akumulacyjnego.

Obszary wykorzystywania promieniowania synchrotronowego, rozciągają się od dalekiej podczerwi do promieniowania rentgenowskiego, a nawet promieniowania γ .



Obszary użytkowania promieniowania synchrotronowego

Widmo hamowania (ciągłe, białe, polichromatyczne)

wyhamowanie wiązki elektronów przez atomy antykatody lampy rentgenowskiej

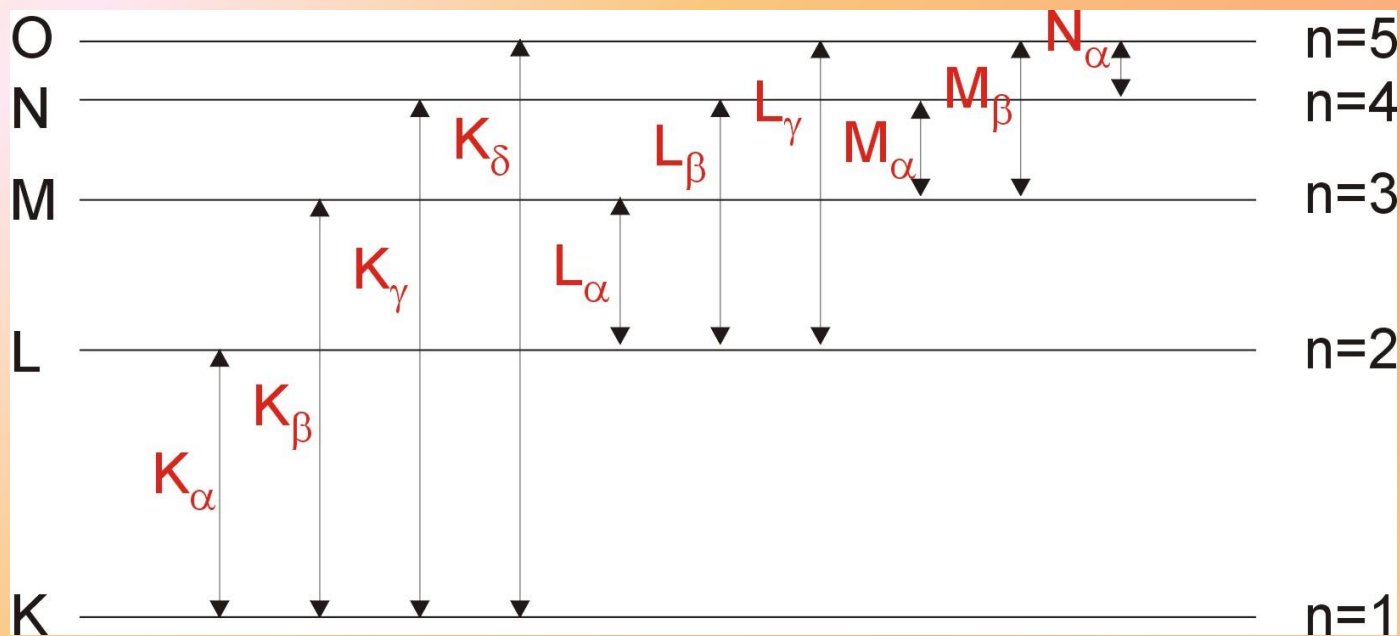
energia elektronów nie wyższa od progu wzbudzenia przejść elektronów w atomach anody

anody z metalu o wysokiej liczbie porządkowej i wysokiej temperaturze topnienia
(np.: z wolframu o energii progowej ok. 70 kV)

Widmo charakterystyczne (liniowe)

energia kinetyczna elektronów bombardujących anodę wystarczająca do usunięcia elektronów orbit wewnętrznych; powrotowi do stanu podstawowego towarzyszy emisja promieniowania X

najczęściej stosowane antykatody - miedziowa i kobaltowa

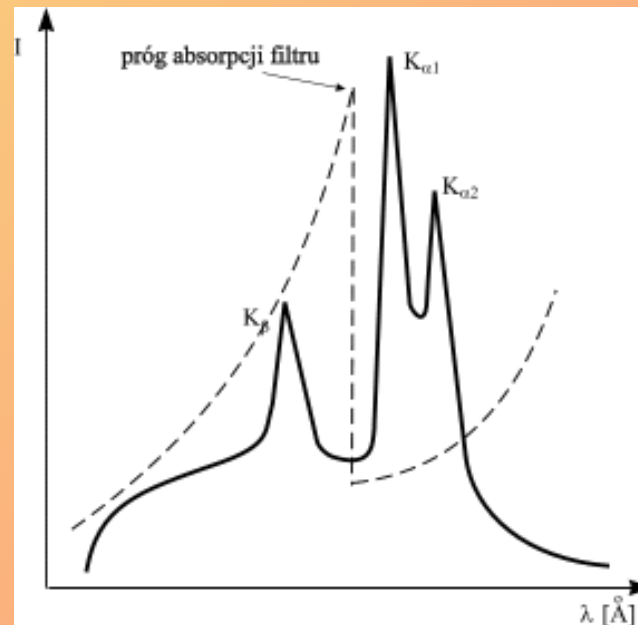
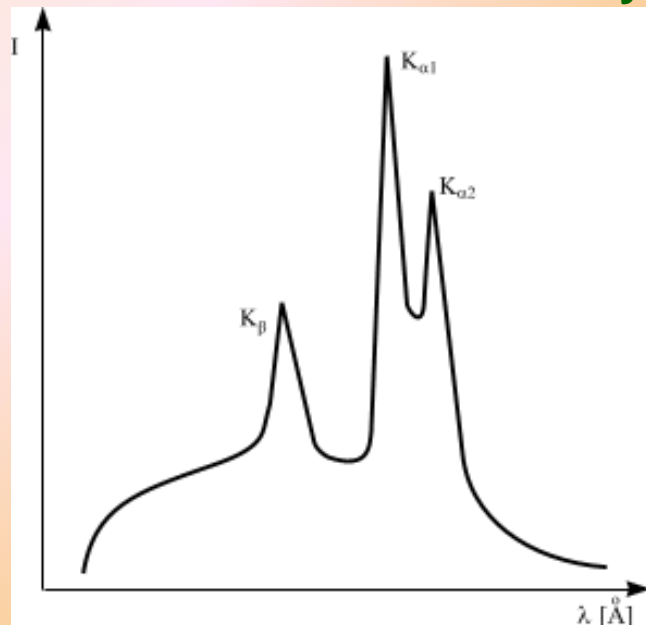


Schemat powstawania widma charakterystycznego

Widmo charakterystyczne

→ wyodrębnienie promieniowania monochromatycznego

1. Filtry rentgenowskie



Widmo promieniowania rentgenowskiego i schemat działania filtru absorbcyjnego

2. Monochromatyzatory refleksyjne

np.: Johannsona, Johanna, Cauchois

odpowiednio wypolerowana płytka monokrystaliczna (np. z kwarcu, miki, fluorytu, kalcytu itp.) lub polikrystaliczna (np.: ze sproszkowanego grafitu) odbija selektywnie tylko promieniowanie o pożądanej długości fali

Lampy, filtry, długości fal i stosowane napięcia

Anoda lampy (liczba porządkowa)	Filtr (liczba porządkowa)	Długość fali [Å]				Napięcie wzbudzenia [kV]
		α_1	α_2	α_{sr}	β	
V (23)	Ti (22)	2,50348	2,50729	2,50475	2,28434	5,5
Cr (24)	V (23)	2,28962	2,29351	2,29092	2,08480	6,0
Fe (26)	Mn (25)	1,93597	1,93991	1,93728	1,75653	7,1
Co (27)	Fe (26)	1,78892	1,79278	1,79021	1,62075	7,7
Ni (28)	Co (27)	1,65784	1,66169	1,65912	1,50010	8,3
Cu (29)	Ni (28)	1,54051	1,54433	1,54178	1,39217	9,0
Mo (42)	Zr (41)	0,70926	0,71354	0,71069	0,63225	20,0
Ag (47)	Pd (46)	0,55936	0,56378	0,56083	0,49701	25,6

Filtry redukują stosunek intensywności linii β do α z ok 1/5 do 1/kilkaset razy.

Jednocześnie **obniżają** prawie **dwukrotnie** natężenie promieniowania α .

Możliwość eliminacji linii K_β na podstawie obliczeń

Pomiar rentgenowski realizowany bez filtru charakteryzuje się obecnością refleksów K_α i K_β , którym odpowiadają dwie, różniące się długości fali. Intensywność linii K_β jest ok. 5 razy mniejsza niż linii K_α .

$$n \lambda_\alpha = 2 d \sin\theta_\alpha$$

$$n \lambda_\beta = 2 d \sin\theta_\beta$$

$$\lambda_\alpha / \lambda_\beta = \sin\theta_\alpha / \sin\theta_\beta$$

$$\sin\theta_\alpha = (\lambda_\alpha / \lambda_\beta) \cdot \sin\theta_\beta$$

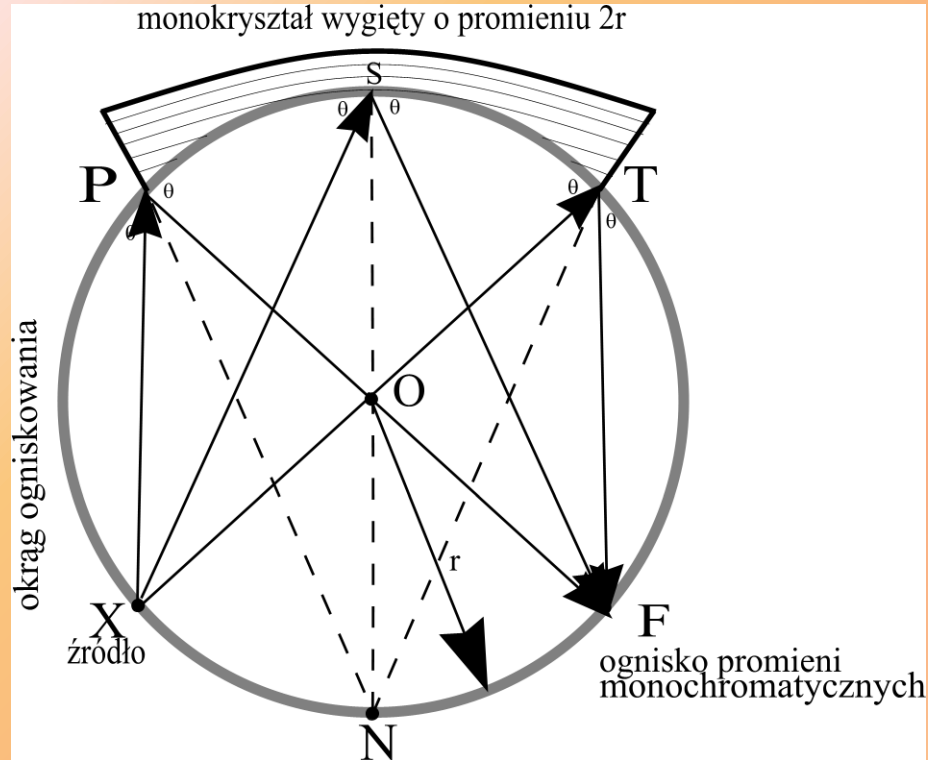
$$\sin\theta_\alpha = K \cdot \sin\theta_\beta$$

$$(\lambda_\alpha / \lambda_\beta) = K$$

Jeżeli $\sin\theta_n = K \cdot \sin\theta_m$ to refleks pochodzi od linii K_β .

θ_1	$\sin\theta_1$	$\sin\theta_1 \cdot K$
θ_2	$\sin\theta_2$	$\sin\theta_2 \cdot K$
θ_3	$\sin\theta_3$	$\sin\theta_3 \cdot K$
θ_4	$\sin\theta_4$	$\sin\theta_4 \cdot K$

Monochromator – przyrząd rozszczepiający światło, w celu otrzymania jedynie niewielkiego fragmentu z jego widma.



Zasada działania **monochromatora ogniskującego Johanssona**

Wybór lampy rentgenowskiej:

1. w zależności od **składu chemicznego** badanych próbek aby uniknąć wtórnego, fluorescencyjnego promieniowania rentgenowskiego, korzystne jest stosowanie promieniowania o długości fali większej niż próg absorpcji głównego z badanych składników metalicznych,
2. uwzględniając **optymalną rozdzielczość** rozdzielczość jest najlepsza przy zastosowaniu promieniowania dłuższego (mniejsza liczba porządkowa materiału antykathody),
3. dostosowując do **ilości refleksów** im mniejsza długość fali tym więcej refleksów można zarejestrować, ale trudniej zarejestrować refleksy niskokątowe i tym mniejsza jest intensywność refleksów wysokokątowych.

Oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego z materiają:

- absorpcja promieniowania** (energia związana z kwantami promieniowania jest pochłaniana przez elektrony powłok wewnętrznych, „cięższe” atomy absorbują promieniowanie w większym stopniu, niż „lekkie” (diagnostyka medyczna; zdjęcia rtg, tomografia komputerowa),
- fluorescencja rentgenowska** (emisja fotonów wtórnego promieniowania rentgenowskiego, charakterystyczne fotony emitowanego promieniowania umożliwiają wykonanie analizy chemicznej),
- rozproszenie** (na skutek padających promieni rentgenowskich elektrony zaczynają drgać i emitować fotony promieniowania; wyróżniamy rozpraszanie spójne inaczej koherentne oraz niekoherentne),
- dyfrakcja** (padająca na krystaliczną próbkę wiązka promieni X ulega ugięciu na elektronach i atomach sieci krystalicznej, a następnie ugięta wiązka interferuje).

Teoria Lauego

promieniowanie X



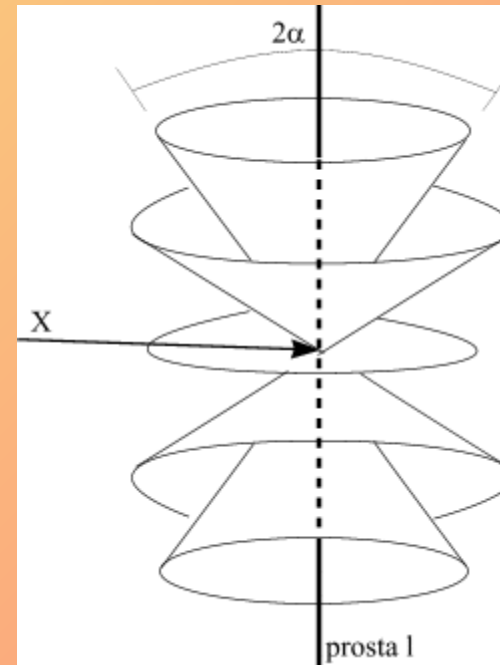
**wzbudzenie atomów
na prostych sieciowych**



**emisja promieniowania
spójnego**



interferencja fal



*Stożki interferencyjne dla
pojedynczej prostej sieciowej*

$$AB = t_1 \cos \alpha$$

$$CD = t_1 \cos \alpha_o$$

t_1 – translacja na rozpatrywanej prostej
sieciowej

α_o – kąt zawarty między wiązką padającą
a prostą sieciową

α – kąt zawarty między wiązką ugiętą
a prostą sieciową

$$\Delta s = AB - CD = t_1(\cos \alpha - \cos \alpha_o)$$

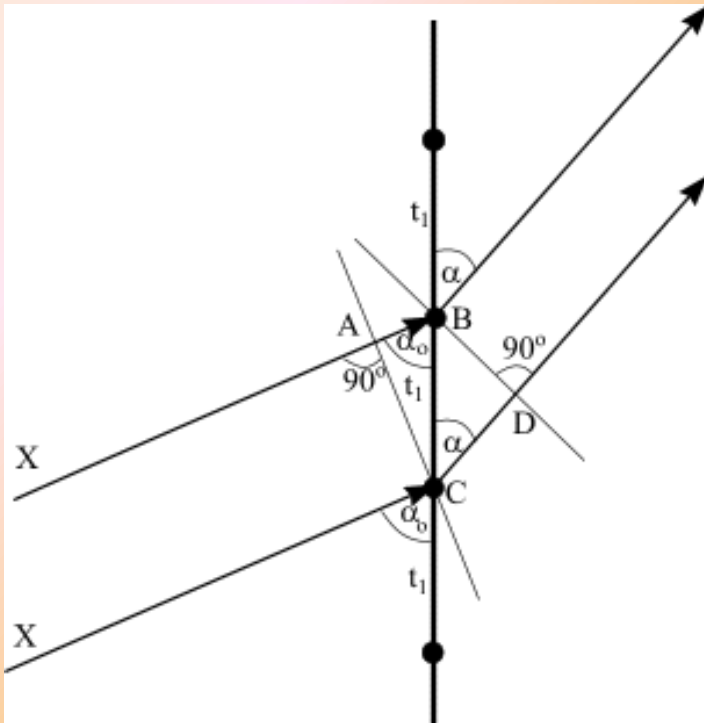
$$\Delta s = n\lambda$$

Jeżeli $t_1 = a_o$, $t_2 = b_o$ i $t_3 = c_o$

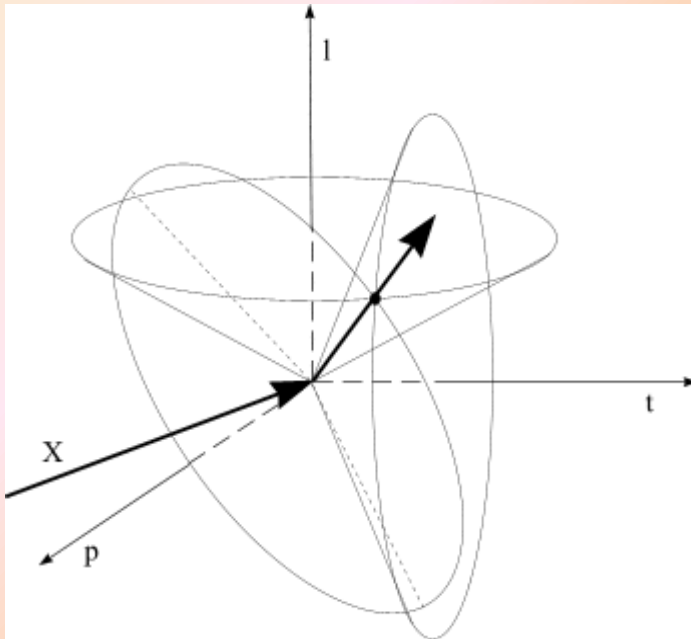
$$H\lambda = a_o(\cos \alpha - \cos \alpha_o)$$

$$K\lambda = b_o(\cos \beta - \cos \beta_o)$$

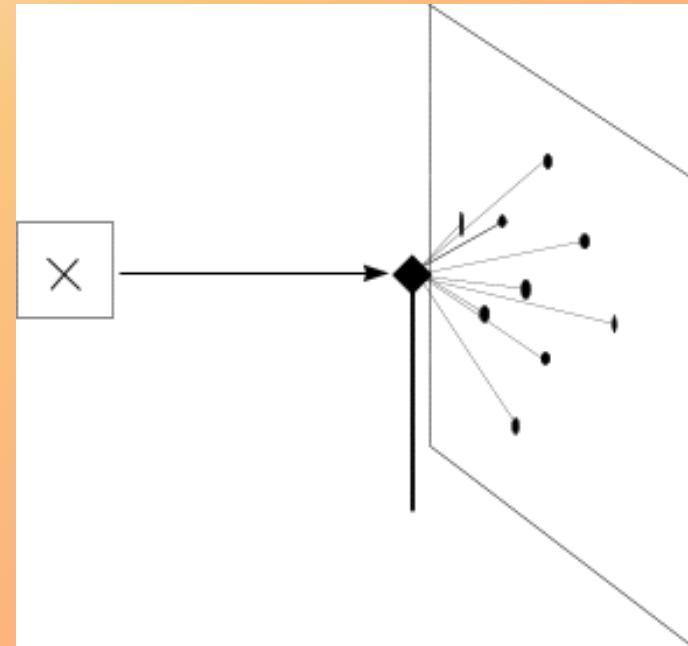
$$L\lambda = c_o(\cos \gamma - \cos \gamma_o)$$



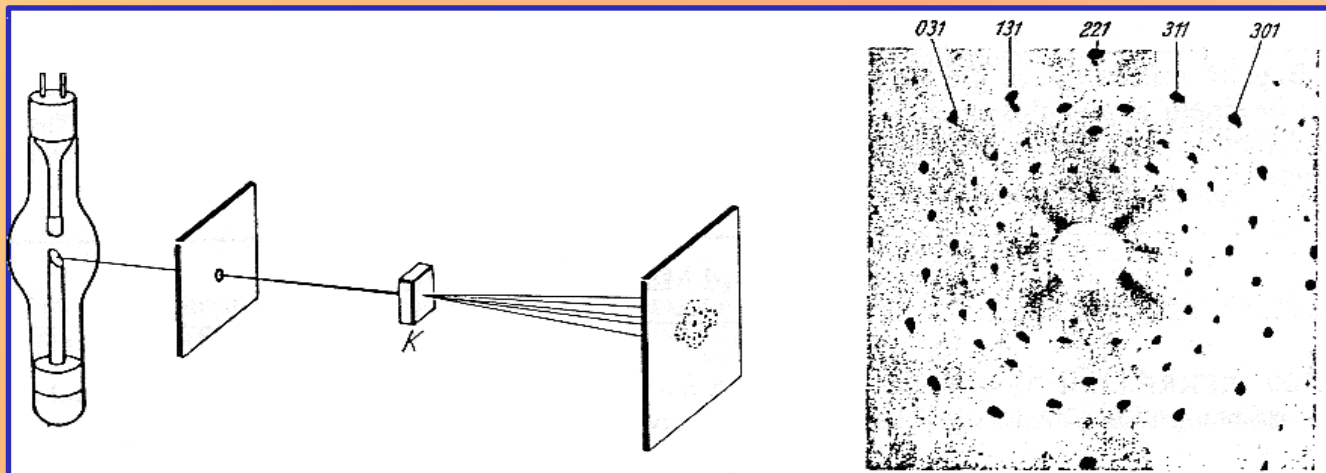
**Ugięcie promieniowania X
na prostej sieciowej**



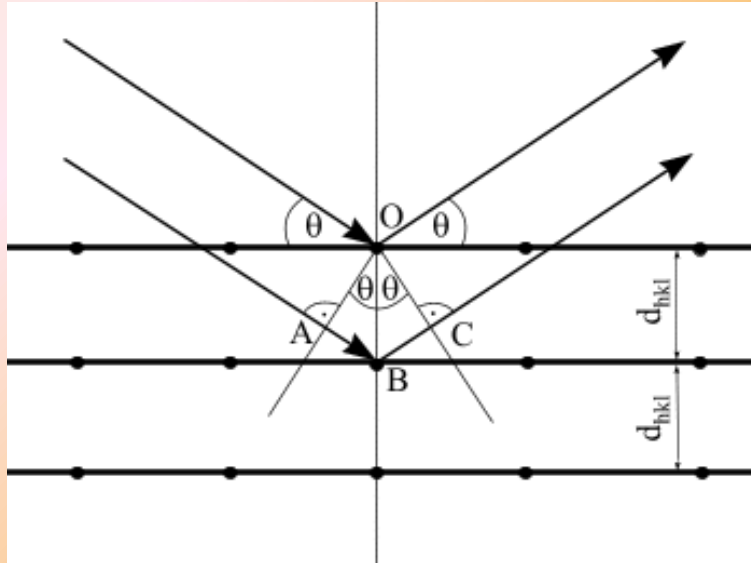
Przecięcie się stożków interferencyjnych dla trzech nierównoległych prostych sieciowych (prom. polichromatyczne)



Powstanie obrazu dyfrakcyjnego dla sieci krystalicznej, reprezentowanej przez trzy wzajemnie prostopadłe proste sieciowe



Teoria dyfrakcji Braggów – Wulfa



***Ugięcie wiązki promieniowania X
na płaszczyznach sieciowych***

$$\Delta S = n\lambda = AB + BC$$

$$AB = d_{hkl} \sin \theta$$

$$BC = d_{hkl} \sin \theta$$

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

*n-rząd refleksu (ile razy długość
fali mieści się w różnicy dróg)*

Teoria Lauego

ugięcie promieni X na prostych sieciowych - trzy kąty α , β i γ określają kierunek wiązki ugiętej

?

=

Teoria Braggów-Wulfa

ugięcie promieni X na rodzinie płaszczyzn sieciowych - geometrię określa jeden kąt θ

Założenie: proste p_1 , p_2 i p_3 są do siebie prostopadłe, translacje na nich występujące są równe; promieniowanie X pada na kryształ równoległe do prostej p_1

stąd: $\alpha_0 = 0^\circ$; $\beta_0 = 90^\circ$ oraz $\gamma_0 = 90^\circ$ a równania Laue`go przyjmą postać:

$$H\lambda = a (\cos\alpha - 1)$$

$$K\lambda = a \cos\beta$$

$$L\lambda = a \cos\gamma$$

po podniesieniu tych równań do kwadratu i dodaniu stronami otrzymujemy:

$$\lambda^2 (H^2 + K^2 + L^2) = a^2(\cos^2\alpha - 2\cos\alpha + 1 + \cos^2\beta + \cos^2\gamma)$$

co po przekształceniu można zapisać:

$$\lambda^2 (H^2 + K^2 + L^2) = a^2(\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma) + a^2 (1 - 2 \cos\alpha)$$

kąt α jest zawarty między kierunkiem wiązki padającej a wiązką ugiętą, co odpowiada definicji kąta ugięcia 2θ w myśl teorii Braggów ($\alpha = 2\theta$)

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1 \quad \text{i} \quad \cos\alpha = \cos 2\theta = 1 - 2\sin^2\theta$$

po podstawieniu do otrzymujemy:

$$\lambda^2 (H^2 + K^2 + L^2) = 4a^2 \sin^2\theta$$

Weźmy teraz pod uwagę równanie kwadratowe dla układu regularnego:

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

stąd:

$$\lambda^2 (H^2 + K^2 + L^2) = 4 d_{hkl}^2 (h^2 + k^2 + l^2) \sin^2\theta$$

dla $H = nh$, $K = nk$ i $L = nl$ otrzymujemy równanie Braggów Wulfa:

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