

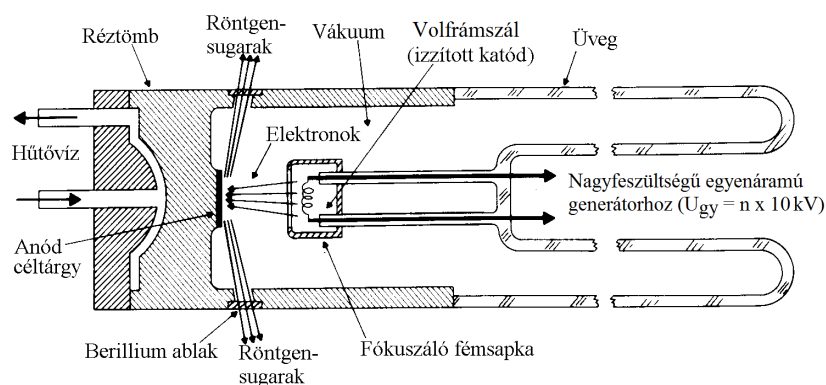
1. Röntgensugárzás és méréstechnikája

1.1. A röntgensugárzás és kölcsönhatásai az anyaggal

1895-ben W. K. Röntgen német fizikus egy új, a katódsugárcső anódjából eredő, láthatatlan, de nagy áthatoló képességű sugárzást fedezett fel. Az addig ismeretlen sugárzásról (X-ray, Röntgen-Strahlung) a további kutatásai során gyorsan kiderítette, hogy nagyenergiájú, igen rövid hullámhosszúságú **elektromágneses sugárzás**, amely hullám- és részecskeszerű viselkedést egyaránt mutathat. Hullámhossza (0,1-100 Å, azaz 0.01-10 nm) gyakran összemérhető a kiterjedt periodikus rendet mutató, kristályos anyagok rácssíktávolságaival (1-20 Å, azaz 0.1-2 nm), így azok rácssíkjain a röntgensugárzás elhajlást és interferenciát szenvedhet (**diffrakció**). A röntgenfotonok energiája gyakran elegendően nagy ahhoz, hogy a fotonok az anyaggal való kölcsönhatásuk során egyes atomok atómtörzséből egy-egy belső elektront szakítsanak ki, s így az atomokat belsőleg ionizálják. Ilyen folyamatokban a röntgenfoton felemésződik, elnyelődik (**abszorpció**), míg a törzsében elektronhiányossá váló, gerjesztett atom stabilizálódási folyamatai során újabb, most már az elemre jellemző, de a gerjesztőnél kisebb energiájú, monokromatikus röntgenfotonokat bocsáthat ki (**emisszió**). A gerjesztő röntgenfotonok elnyelődésével és újabbak keletkezésével járó folyamatokat együttesen **röntgenfluoreszcenciának** nevezik. A röntgenfotonemisszió mellett, főleg a kis rendszámú elemek esetén újabb elektron, ún. Auger-elektron kibocsátásával is stabilizálódhat a gerjesztett atom.

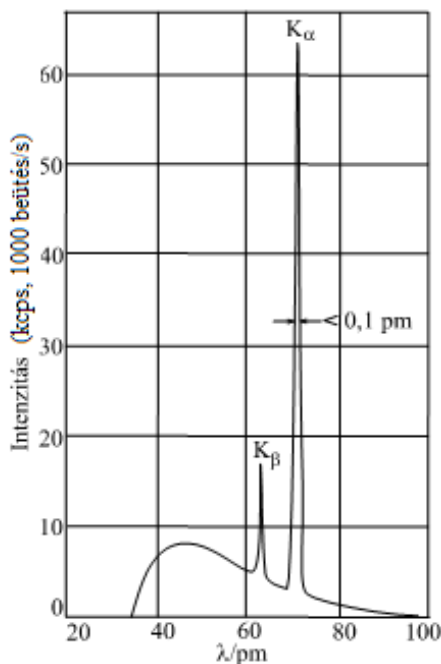
1.2. A röntgensugárzás keltése, monokromatizálása és intenzitásának mérése

A W. C. Röntgen katódsugárcsővével analóg mai röntgensövekből, ahol az izzított katódszálból kilépő elektronnyaláb több 10 kV feszültséggel felgyorsítva egy nagy tisztaságú fémből (pl. Cu, Mo) álló vagy forgó, hűtendő anódnak ütközik, folyamatos energia eloszlású **fékezési röntgensugárzás** és monokromatikus, az anódfémre jellemző ún. **karakterisztikus röntgenfotonok** egyaránt kilépnek. A röntgensövek sematikus felépítése és a kilépő sugárzás intenzitásának hullámhossz szerinti eloszlása az **1.**, ill. a **2. ábrán** látható.



1. ábra. Röntgensövek sematikus felépítése

Mivel a fékező energiavesztés nem lehet nagyobb mint az elektron gyorsítás közben nyert energiája, ezért egy adott gyorsító feszültség esetén egy bizonyos határhullámhossznál rövidebb hullámhosszú röntgensugárzás nem léphet fel.



2. ábra. A molibdén sematikus röntgenspektruma 35 kV-nál

Monokromatikus röntgensugárnyalábot a diffrakció elvén működő, ún. analizátorkristályok segítségével lehet kiválasztani. Az egyes analizátorkristályok egy-egy jellegzetes rácsállandójukkal összemérhető hullámhossztartományban használhatók erre a célra.

A röntgensövből kilépő legnagyobb intenzitású karakterisztikus vonalat, az anód ún. K_{α} vonalát ellenben az anód anyagánál 1-gyel vagy 2-vel kisebb rendszámú elemből készített fólia, ún. abszorpciós szűrő segítségével választják el a második legintenzívebb, de nagyobb energiájú K_{β} vonaltól. Ez a szűrő egyben a fékezési sugárzás adta háttérrel és a kisebb intenzitású vonalakat is jelentősen legyöngíti.

Míg a sugárnyalábok párhuzamosítását könnyen készíthető kollimátorok segítségével végzik, addig azok fókuszálására csak különlegesen hajlított analizátorkristályok képesek. A sugárzás mikrokollimálása kvarcüvegszálnyalábok segítségével érhető el.

Szinkrotronban körpályán tartott nagysebességű elektronnyaláb szintén röntgensugárzást bocsát ki. Az ún. szinkrotronsugárzás hullámhossza és intenzitása a szinkrotron működtetési paramétereinek változtatásával tág határok között tetszőlegesen beállítható.

Elektronok helyett nagy energiájú pozitív töltésű (proton-, α -részecske-, egyéb ion-) nyalábot is használhatnak mind belső ionizáció előidézésére mind pedig szinkrotron-sugárzás keltésére.

A nyalábintenzitás mérése a röntgensugárzás ionizáló képességét felhasználva, leggyakrabban proporcionális, szcintillációs és félvezető detektorok segítségével, ionizációs impulzusok számlálásával történik. A modern félvezető detektorokhoz kapcsolt sokcsatornás impulzusnagyság-diszkriminátorok segítségével a sugárzás energiaeloszlásának mérése, a röntgenfotonok intenzitásának energia szerinti mérése is elvégezhető.

2. Röntgendiffrakciós szerkezetfelderítés és fázisazonosítás

2.1. Röntgensugarak elhajlása kristályos anyagokon

Egy makroszkópikus kiterjedéssel bíró kristály minden atomja elektronfelhője révén a tér minden irányába szétszórja a ráeső röntgensugárzást. Mivel még a legkisebb kristály is nagyon nagy számú atomot tartalmaz, annak a lehetősége, hogy ezek a szétszóródó elektromágneses hullámok egymást erősítve interferáljanak majdnem nulla lenne, ha a kristályokban az atomok nem helyezkednének el a térben szabályosan ismétlődő módon. Ráadásul a nagyszámban egymással párhuzamosan elhelyezkedő rácssíkok távolságai a röntgensugárzás hullámhosszával nagyságrendileg össze is mérhetőek ($\lambda \approx d_i$), ezért egy kristály mint optikai rács viselkedik a ráeső röntgensugárnyalábbal szemben, így a nyaláb elhajlást és interferenciát szenved rajtuk, a kristályszerkezettől függő kitüntetett irányokba részlegesen eltérül. Ez a jelenség a **röntgendiffrakció**, mely a röntgensugárzás energiacsere nélküli kölcsönhatása a kristályos anyagokkal.

A röntgensugarak kristályok egyes rácssíksegein történő elhajlásának és interferenciájának ún. maximális erősítési feltételét a Bragg-egyenlet **(1)** adja meg. Ugyanis erősítés csupán csak a maximális erősítési feltétel teljesülése esetén, vagyis csak azokban a speciális geometriai irányokban, vagy más szóval, csak azokban az egyedi tükröződési helyzetekben következik be (**reflexió**), ahol az interferáló hullámok útkülönbsége (Δs) a közös hullámhosszuk egészszámu többszörösével egyezik meg:

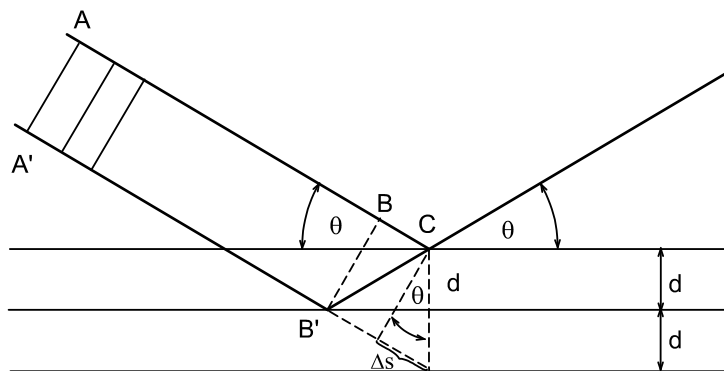
$$\Delta s = (n)\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

ahol λ , a beeső monokromatikus röntgensugárzás hullámhossza,

d , azon párhuzamos rácssíkok távolsága, amely a sugarakat diffraktálják,

θ , a beeső sugárzásnak a diffraktáló síksereggel bezárt hegyesszöge (**3. ábra**),

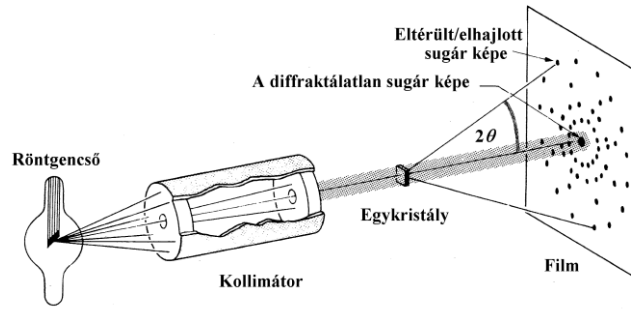
n , egy vagy ennél nagyobb kis egészszám.



3. ábra. A röntgensugarak elhajlása és interferenciája nagyszámu egymással párhuzamos rácssíkok seregéről

Azok az atomok, amelyek pontosan egy adott rácssíkban fekszenek maximálisan hozzájárulnak a diffraktált sugárzás intenzitásához. Azok az atomok, amelyek pontosan félúton vannak a párhuzamos rácssíkok között maximális csökkentő hatást fejtenek ki az interferenciára, azok pedig, amelyek valamely köztes pozícióban foglalnak helyet konstruktívan vagy destruktívan járulnak hozzá az interferenciához a pontos elhelyezkedésüktől

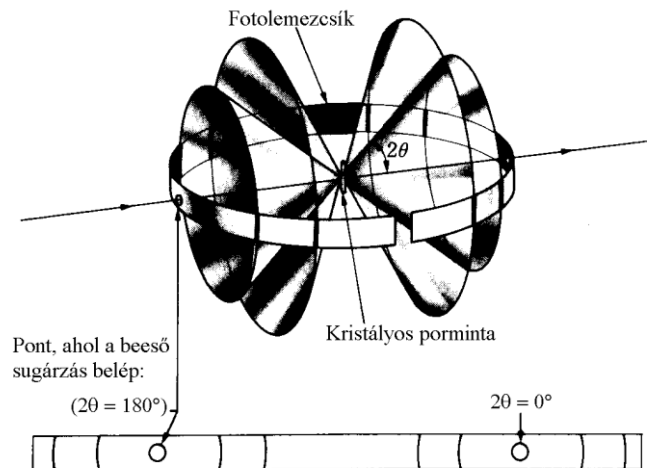
függően, de mindenképpen kisebb mértékben, mint amekkora a maximális hatásuk. Továbbá, az egyes atomok röntgensugár-szóróképessége (elemi szórási tényezője) azzal arányos, hogy hány elektront tartalmaznak. Emiatt egy adott kristályról diffraktált sugarak eltérülésének térbeli irányai ($2\theta_i$) csak a kristály ismétlődő egységének, azaz kristálytani elemi cellájának méretétől, alakjától és szimmetriáitól, valamint a beeső röntgensugárzás hullámhosszától függenek, viszont az eltérült sugarak intenzitása komplexszám-matematika szerint függ a kristálybeli atomok minőségétől (aktuális elektronszámától) és ezen atomoknak az alapvetően ismétlődő egységen, a konvencionális elemi cellán belüli térbeli elhelyezkedésétől.



4. ábra. Egykristályról precessziós mozgás során diffraktálódó röntgensugarak

2.2. Röntgendiffrakciós mérés technikák

Jól fejlett egykristályok esetén a térbeli reflexiók pontos térirányának és intenzitásának kimért adatait megfelelő matematikai módszerekkel feldolgozva az adott kristály szerkezete, atomjainak térbeli helyzete és távolsága nagy pontossággal meghatározható (**egykristály-diffrakciós szerkezetmeghatározás**). Míg egy véletlenszerű rendezetlenséget mutató egynemű kristályhalmazon, kristályporon, ill. polikristályos rétegen az egyes fellépő diffrakciós félkúpszögek ($2\theta_i$) kimérésével (**por-diffrakciós felvétel**) a kristályokban található rácscsíkok távolságai, továbbá kristálytani elemi cella méretei és alakja kiszámolhatók. Egyetlen kristály, ill. kapillárisba töltött finom kristálypor diffraktált sugárirányainak mérését hagyományos fotolemezes módszerrel a **4. és 5. ábra** mutatja be. A mai készülékek zömében a sugarak észlelését és az intenzitásuk mérését térben, ill. köríven mozgó detektorok végzik, ill. nagy felületű CCD-mátrixos érzékelőket is fejlesztettek és használnak.



5. ábra. Finom kristályporon/töreten, ill. polikristályos anyagon elhajló sugárkúpok félkúpszögének mérése

Röntgendiffrakciós fázisazonosítás

Megállapítható, hogy általában nincs két olyan kristályos anyag, amelynek hajszálpontosan azonos diffrakciós képe lenne, ha az általa diffraktált sugarak mindegyikének az irányát és intenzitását egyaránt tekintjük. Kivételesen, néhány nagyon hasonló szerkezetű, összetett vegyületnek lehet majdnem azonos diffrakciós képe. A diffrakciós kép így a kristályos vegyületek ujjlenyomata, és egy keverékben az egyes kristályos alkotókat, fázisokat egyedileg lehet azonosítani (**fázisanalízis**).

Az egyes kristályos szilárd fázisok esetén az eltérülési szögekből a **Bragg-egyenlet** alapján számított rácstávolság adatokat és a hozzájuk tartozó, a legnagyobb intenzitásra vonatkoztatott relatív sugárintenzitás adatokat, mint a pordiffrakciós kép vagy mintázat digitális formáját tárolhatjuk egyéb kiegészítő adatokkal (mérési körülményekkel, az elemi cella paramétereivel, a kristályrendszer és tércsoport információkkal, a diffrakciót okozó egyes síkok azonosító indexeivel) egyetemben egy-egy **pordiffrakciós kartonon, kártyán, avagy CD-ROM-on tárolt file-ban**. A referenciául szolgáló pordiffrakciós adatbázis gondozója jelenleg a philadelphiai székhelyű **ICDD** (International Centre for Diffraction Data, régebben JCPDS, ill. azt megelőzően ASTM) nevű szervezet, amely a kémiai szakirodalomban, ill. szabadalmakban megjelenő, ill. ún. Grant-in-Aid programjukban kimért pordiffrakciós adatokat gyűjti és kritikusan értékeli. Egy ill. több komponensű szilárd minták kristályos fázisainak azonosítása ezen katalógus adataival való összehasonlítás alapján történhet. Az összehasonlítási eljárást megfelelően indexelt kereső kézikönyvek (**ábécérendes mutatók, ill. ún. Hanawalt keresők**), ill. ma már számítógépes összehasonlító (search-match) algoritmusok is segíthetik. Az adatbázisba ma már bevonásra kerülnek a különböző egykristálydiffrakciós adatbázisokban (a szerves anyagok esetén pl. az Inorganic Crystal Structure Database, **ICSD** [FIZ, Karlsruhe], ill. a szerves, metallorganikus és koordinációs komplex anyagok esetén a Cambridge Structural Database, **CSD** [Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC]) fellelhető egykristály-szerkezeti koordináta-adatokból visszszámított, véletlen kristálypor-orientációs eloszlásra számolt (kalkulált, generált vagy szimulált) diffraktogramok is.

A röntgendiffrakció így egy különleges roncsolásmentes minőséganalitikai módszer az anyagok kristályos fázisainak azonosítására. Néha ez az egyetlen elérhető módszer a szilárd anyagokban előforduló lehetséges kristályos polimorf módosulatok, különböző hidrát/szolvátformák, különböző bázicitású savanyú sók, különböző sztöchiometriájú és oxidációs állapotú oxidok jelenlétének a meghatározására.

Amorf szerkezetű anyagok, a hosszú távú rendezettség hiánya miatt nem adnak éles diffrakciós csúcsokat, így amorf anyagok nem azonosíthatók ilyen módon.

Demonstrációs mérési feladatok:

Fázisazonosítási feladatok kísérleti röntgendiffrakciós felvételek adatbázisbeli referencia mintázatok, ill. egykristály-röntgendiffrakciós adatokból szimulált pordiffraktogramokkal történő összehasonlítások alapján.

Por- és egykristály-röntgendiffrakciós adatbázisok:

A) Relációs Powder Diffraction File adatbázis, PDF4+ Release 2015 (International Centre for Diffraction Data, ICDD, <http://www.icdd.com/>)

B) Inorganic Crystal Structure Database, ICSD (FIZ&NIST, Karlsruhe) –szerves anyagok körében, <https://www.fiz-karlsruhe.de/en/leistungen/kristallographie/icdd.html>

C) Cambridge Structural Database, CSD (Cambridge Crystallographic Diffraction Centre, CCDC, <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>) szerves, elemorganikus és koordinációs vegyületek körében.