

A röntgensugárzás, mint analitikai reagens

- Felfedezése (1895, W. C. Röntgen, katódsugárcső, ZnS-os ernyő, X-[ismeretlen]-sugárzás, X-ray, Röntgen-Strahlung)
- Elektromágneses, nagy energiájú és nagy áthatoló képességű sugárzás

- Energiája: $E=h\nu=hc/\lambda$

ekvivalens elektronenergia: $E=e^{-}U_{gy}$ (keV)
(0,1 – 1000 keV)

- Hullámhossza és mértékegysége: 0,01-100 Å;
1 Å = 0,1 nm

$$\lambda(\text{Angström}) = \frac{hc}{E} = \frac{hc}{e^{-}U_{gy}} = \frac{hc}{e^{-}} \frac{1}{U_{gy}} = 12,393 \frac{1}{U_{gy}(\text{kV})}$$

- Csoportosítása: folytonos, vonalas, ezek összeadódása, monokromatikus sugárzás

Röntgensugárzás keltése, ill. keletkezése

- **Alapelvei:**

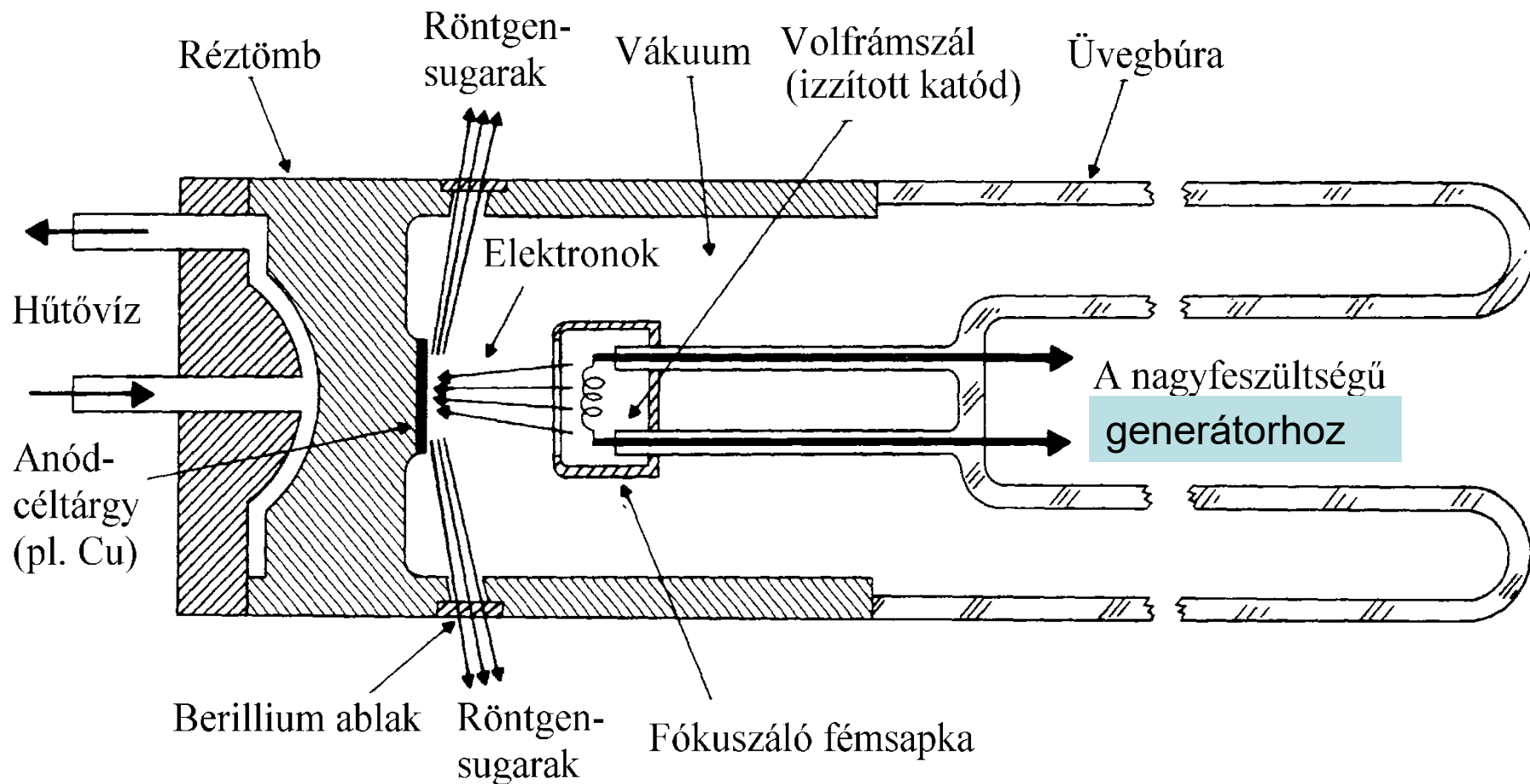
- 1.) igen nagy sebességre gyorsított töltött részecskék (pl. elektronok) mozgásállapotának megváltoztatásával (lassításával, körpályára kényszerítésével). A klasszikus fizika (Maxwell) szerint EMH-t sugároz.
- 2.) ugyancsak igen nagy sebességre gyorsított bombázó részecskékkel előidézett belső ionizációt követő stabilizálódás során előálló karakterisztikus sugárzásként.

- **Megvalósításai:**

- 1a) Szinkrotronban körpályán tartva (Synchrotron Radiation) :
 - Koharens, diszkrét monokromatikus sugárzás vagy
 - Folytonos, ill. különböző tartományokban generálható
 - Nagy és változtatható intenzitású sugárzás
- 1b) Röntgensőben (hagyományos katódsugárcsőben)
 - Folytonos fékezési sugárzás (Bremsstrahlung)
- 2) Hagyományosan röntgensőben (katódsugárcsőben)

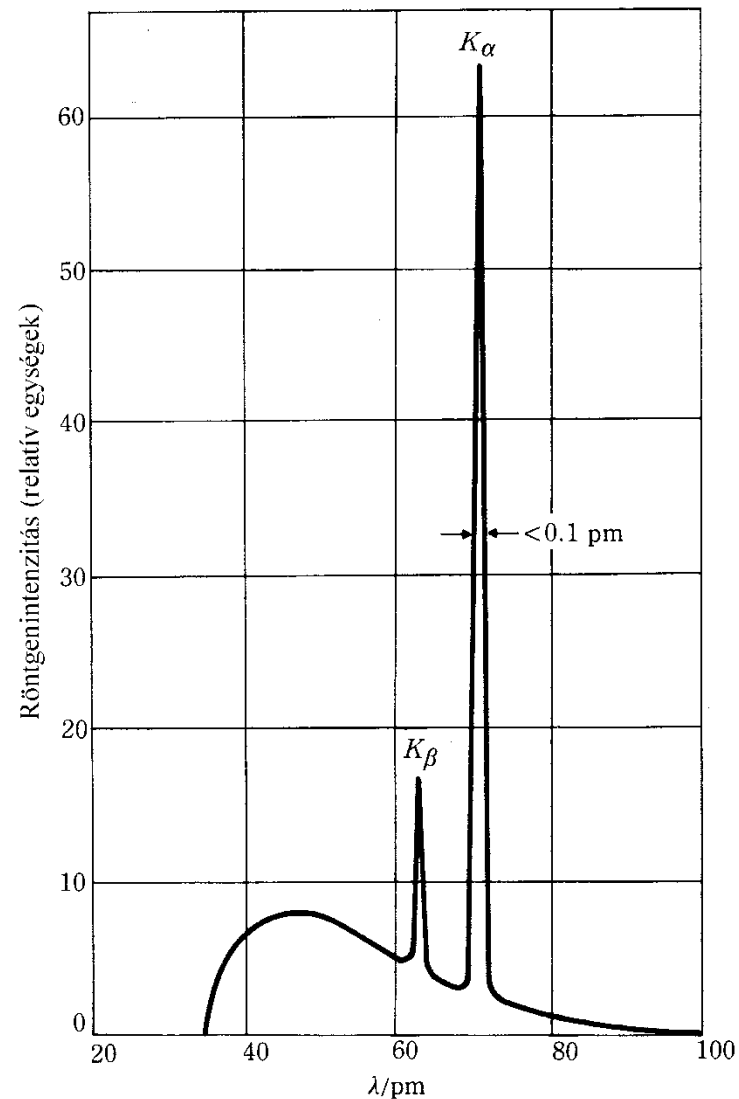
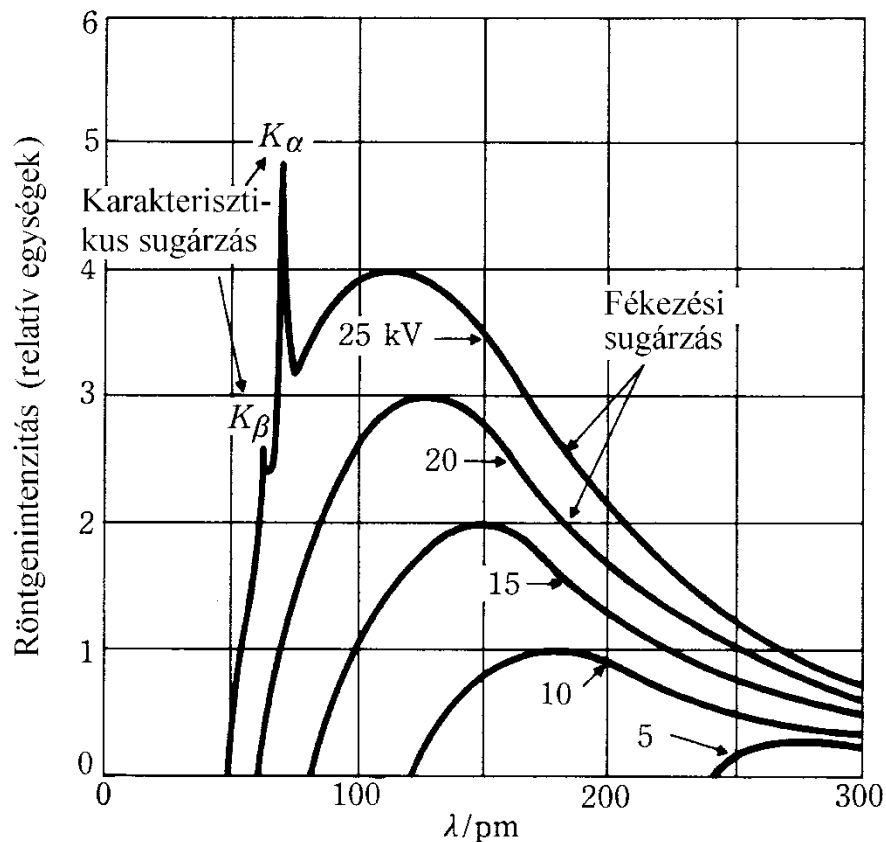
A röntgenső felépítése

- Anód (tiszta fém) szerint; $U_{gy} = 5-100 \text{ kV}$



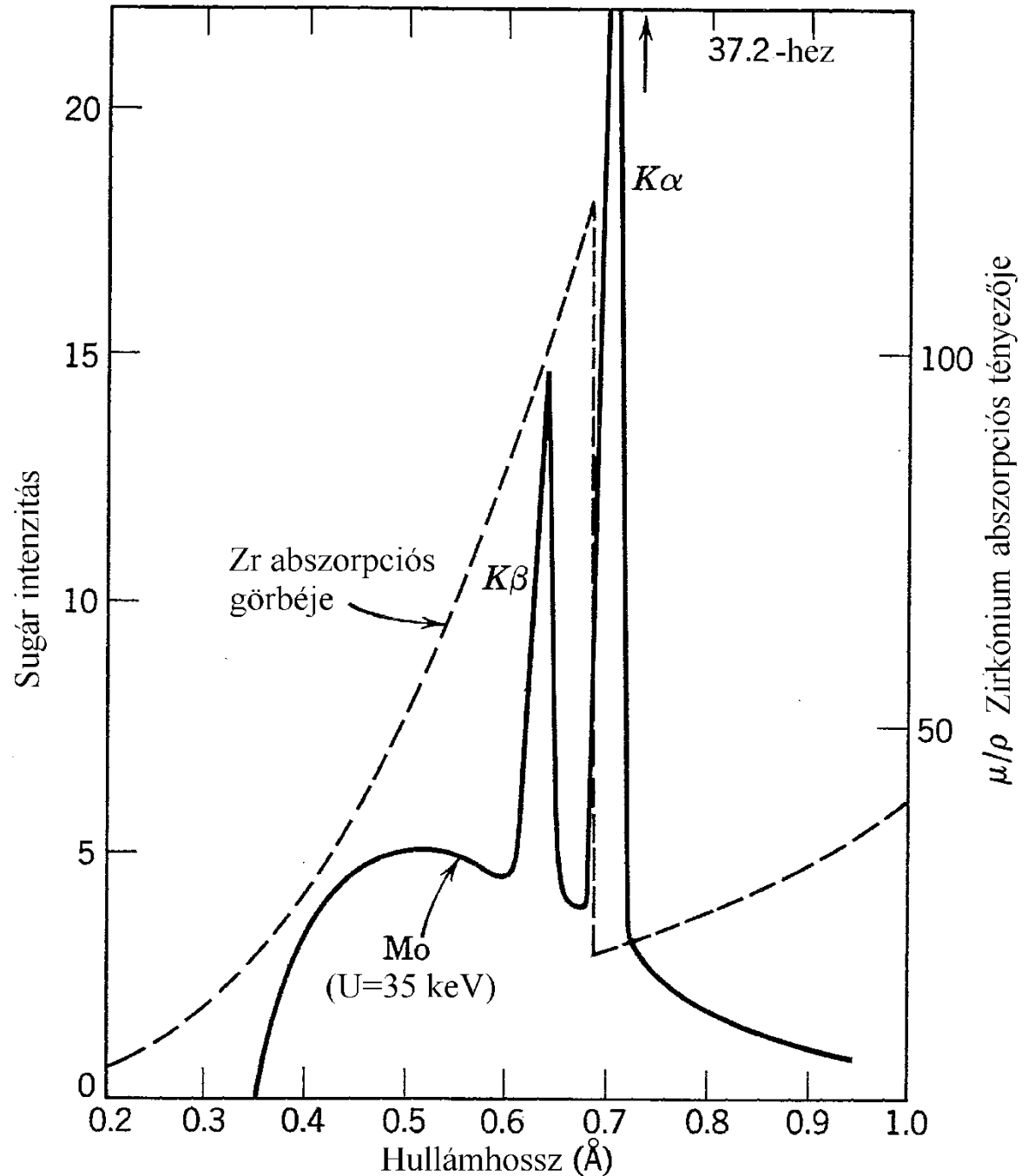
A röntgensövek spektruma

- Mo-anódú cső; $U_{gy} = 5-25, 35 \text{ kV}$
- $\lambda_{\min}(\text{Å}) = 12,393/U_{gy}(\text{kV})$
- $Int_{\text{folyt,max}} \sim U_{gy}^2 I_{\text{cső}} Z_{\text{anód}}$



K β -szűrők:
monokromatikus
K α előállítására

- Olyan szűrő elemmel, mely abszorpciós éle a kiszűrendő K β és a megtartandó K α közé esik.

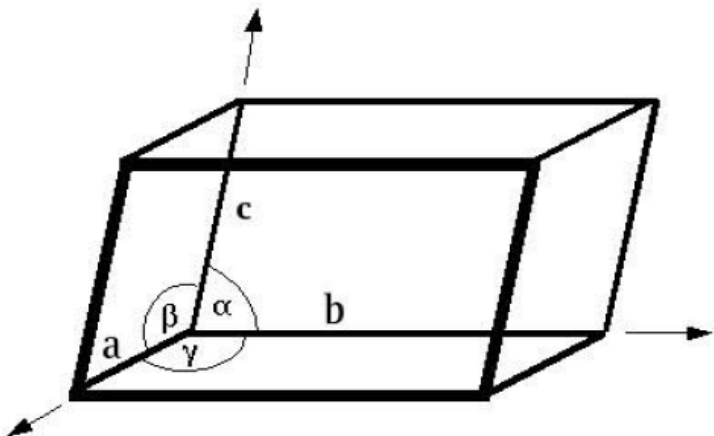


Kristály-, kristályos, kristályrács(os) szerkezettel bíró :

Periodikusan ismétlődő térrácsos szerkezetbe rendeződött részecskék (atomok, ionok, molekulák) alkotta szilárd anyag („periodikus anizotróp homogén diszkontinuum”)

Kristálytani elemi cella (konvencionális cella):

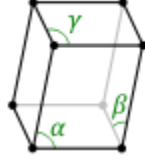
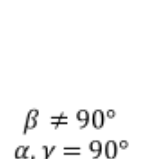

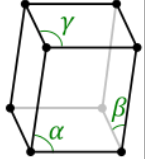
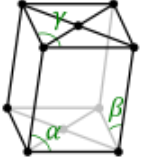
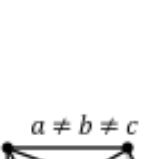
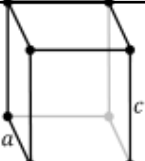

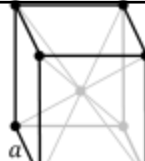
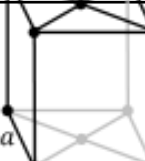
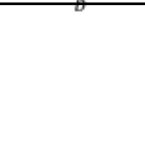
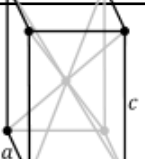
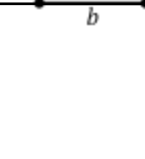
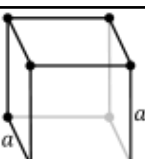

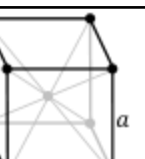


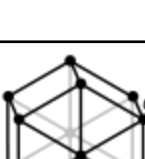
- A kristályrács olyan **legkisebb** építőeleme (téglája, paralelepipedonja),
- amelyet a tér megfelelő (három nem egysíkba eső eltolásvektor alkotta bázis által kijelölhető) irányába **eltolva, hézag,** ill. **átfedés nélkül** megkaphatjuk/kirakhatjuk képzeletben a **teljes** térbeli kristályt, ill. végtelen kristályrácsot,
 - és amely még tartalmazza/mutatja az adott kristályrács **összes jellemző külső** (mikroszkóppal észlelhető, középpontos, tükör-, több fogású forgástengely-, inverziós tengely-) **és belső** (szisztematikus kioltást okozó, szubmikroszkópikus csúszósík-, csavartengely-) **szimmetriáját**, (azaz aktuális típusának/tércsoportjának minden szimmetriaelemét, azaz azonosan elhelyezkedő szimmetriakészletét).
 - Csoportosításuk: **7 kristályrendszerbe,** 32 szimmetriaosztályba, **230 tércsoportba**)


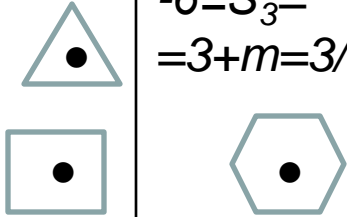


A kristálytani elemi cella 6 paramétere:

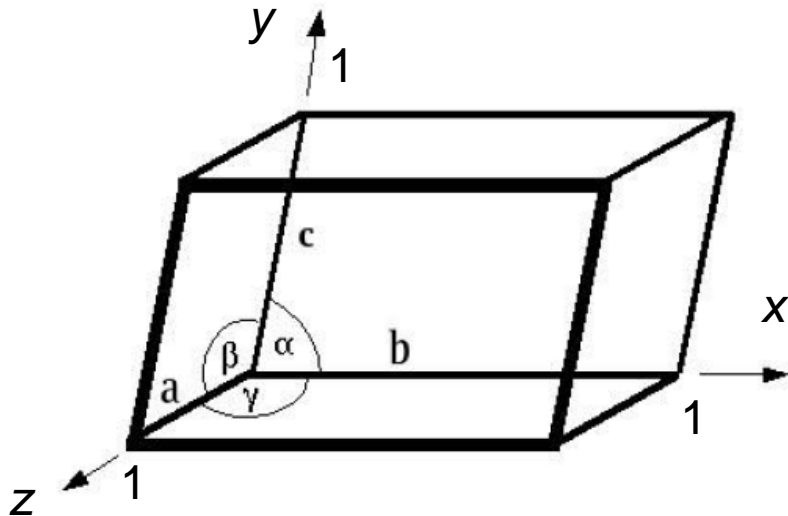
- élhosszai **a, b és c**, valamint szögei: **α, β és γ** az ún. rácsparáméterek.

A kristályszerkezetet, az elemi cellák paramétereit, benne a részecskék elhelyezkedését és szimmetriáját a részecskék térkitöltése, polarizálhatósága, töltései és a fellépő első és másodrendű kötőerők természete, nagysága és azok egyensúlya határozza meg.

Kristályrendszer	Primitív (P)	Tércentrált (I)	Minden lapon centrált (F)	Alaplapon centrált (A,B,C)
Háromhajlású / (triclinic)	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			$\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 
Egyhajlású (monoclinic)	$a \neq b \neq c$ 	$\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 		$\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$  
Rombos (orthorhombic)	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 
Négyzetes (tetragonal)		$a \neq c$ 		
Köbös (cubic), szabályos		$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ 		
Romboéderekes (rhombohedral trigonal)				
Hatszögös (hexagonal)				

Szimmetriaelemek	Térbeli geometriai transzformáció	Szimmetriaelem jele	Rajzjele	Egyéb tudnivalók
Szimmetria-középpont, szimmetriacentrum, inverziós középpont	Középpontra való tükrözés	$i, -1$	•	
Tükörsík, szimmetriasík	Síkra való tükrözés	m		$m \equiv -2$
n -fogású forgástengely, sz.tengely, gír	Forgatás tengely körül $360/n = 180, 120, 90, \text{ ill. } 60^\circ$ fokkal	$2, 3, 4, 6$		
n -fogású inverziós tengely/ n -fogású inverziós giroidok	Tengely körüli forgatás és (egy a tengelyre eső középpontra, avagy egy rámerőleges síkra való) tükrözés műveleti eredője	$-3 \equiv S_6,$ $-4 \equiv S_4,$		$-6 \equiv S_3 = 3 + m = 3/m$
Csúszósíkok	Síkra való tükrözés és félegységnyi , síkkal párhuzamos eltolás műveleti eredője	$a, b, c, n, d,$		
Csavartengelyek	Forgatás tengely körül és párhuzamos eltolás műveleti eredője	$2_1, 3_1, 3_2,$ $4_1, 4_2, 4_3,$ $6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$		n_z : eltolás z/n -egységgel

A kristályszerkezet leírása kristálytani koordinátarendszerben



A kristálytani elemi cella 6 paramétere: élhosszai **a**, **b** és **c**, valamint szögei: α , β és γ az ún. rácsparaméterek.

A kristálytani koordinátarendszer tengelyei párhuzamosak az elemi cella éleivel, a kristálytani koordinátatengelyek által bezárt szögek azonosak az elemi celláival, a koordinátatengelyek egységei éppen az elemi cella élhosszai. A tengelyek egymáshoz viszonyított szögei, élhosszai, minimális, ill. maximális szimmetriáik alapján 7 kristályrendszerbe sorolhatóak a kristályszerkezetek.

Atom(mag)koordináták: kristálytani pontkoordináták : $P(x,y,z)$.

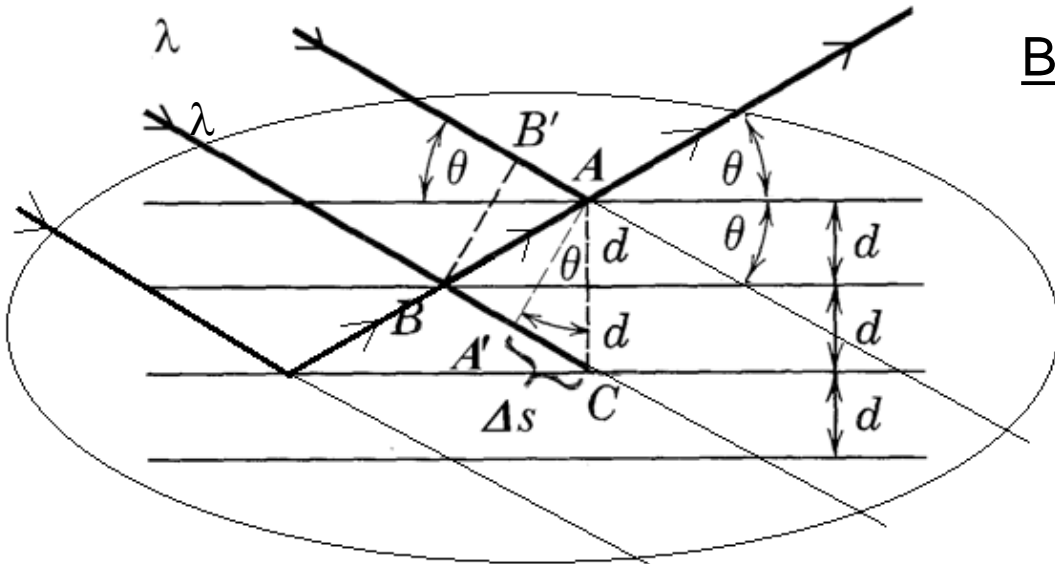
Kristályrácssík-sereg : önmagukkal párhuzamos, szomszédjaiktól azonos távolságra elhelyezkedő rácssíkok, amelyek mindegyikén azonos módon (síkonként 2D-rácsot alkotva) periodikus rendben helyezkednek el/ülnek részecskék.

Rácssík-seregek térállásának megkülönböztetésére/azonosítására a síkseregre merőleges (ún. normál v. síknormális) vektor szolgálhat: $S(h\ k\ l) = \underline{n}(h, k, l)$!
($abs[\underline{n}]=1/d$, reciprokrács-vektor is egyben)

Síksereg-azonosító indexhármass: Miller-indexek vagy (hkl)-indexek (melyek az origóhoz legközelebb eső, de azon át nem menő síkjuk tengelymetszeteiből is származtathatóak) .

A röntgensugárzás kölcsönhatása kristályos anyaggal: Röntgensugarak diffrakciója kristályrácssík-seregeken

- **Diffrakció** (hullámok elhajlása és interferenciája rés(ek)en) alapfeltétele: $\lambda_{\text{rtg}} \approx d_{\text{rác}}$



Bragg-egyenlet: (Braggs' equation)

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

$$d_i = \frac{(n)\lambda}{2 \sin \theta_i}, \text{ ha } \lambda = \text{áll.}$$

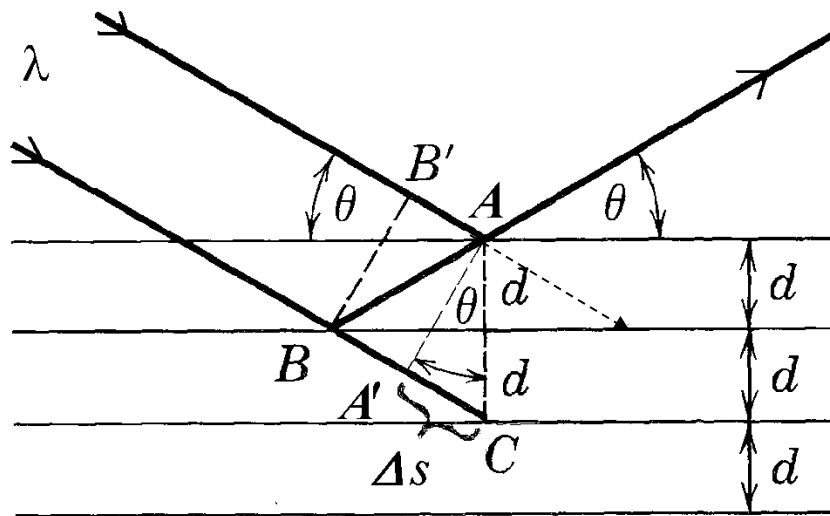
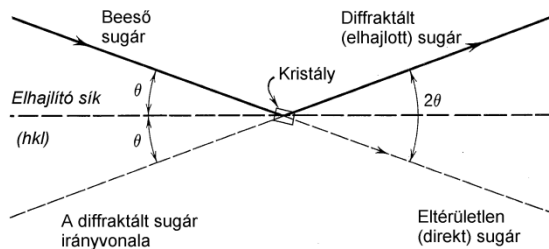
- A periodikusan ismétlődő, hosszú távú rendet mutató kristályrácson elhajlás, eltérülés csak kitüntetett (ún. reflexiós) irányokban jelentkezik, akkor és csakis akkor, amikor maximális interferenciális erősítés valósul meg, míg egyéb irányokban semmi sem, azaz teljes kioltás tapasztalható. Az elhajlás geometriai feltételét a maximális erősítés megvalósulása adja meg: az interferáló hullámok útkülönbsége (Δs) egyezzen meg azok hullámhosszának egészszámú többszörösével: (Bragg-egyenlet)

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

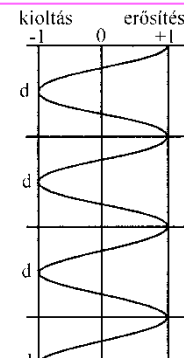
- λ , a diffraktálódó röntgensugarak hullámhossza (Å),
- $n = 1, 2, 3, \dots$, kis egész szám (ált. $n=1$ -nek tekintjük),
- d , az elhajlást okozó síksereg jellegzetes rácssíktávolsága (Å),
- θ a diffraktáló sík és a röntgensugár szöge, a beesési szög pótszöge

Atomi hozzájárulások a diffraktált sugarak elhajló

intenzitásához (komplex!):



Hozzájárulás a diffraktálódó intenzitásához:



Az eltérülés szöge az eredeti iránytól éppen 2θ nagyságú:

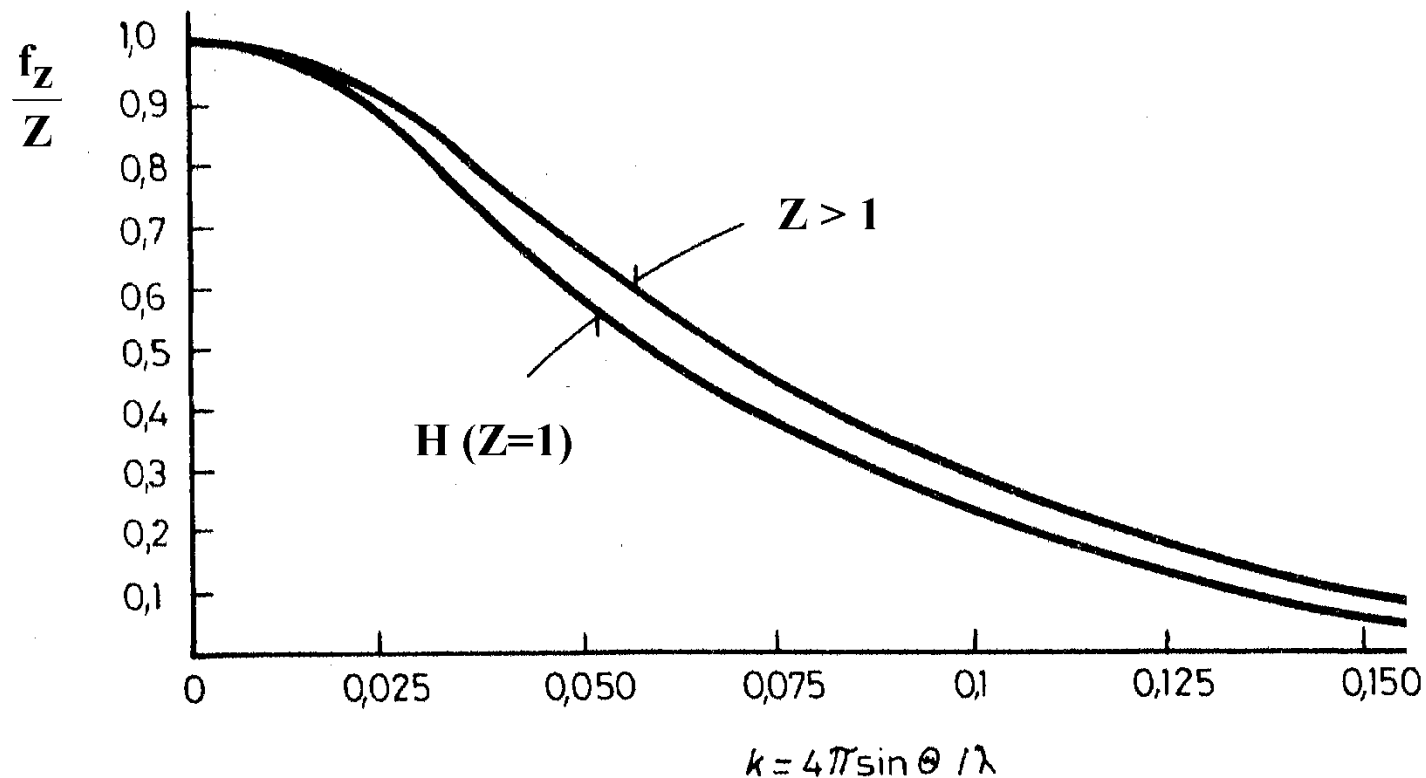
Bragg-egyenlet:

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

- Azok az atomok, amelyek pontosan egy-egy adott **rácssíkon** 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 helyett **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.

Atomok röntgenfotonszórási tényezői: f_z

- Röntgenfotonok szóródása az atomok elektronfelhőjén
 - az atomok elemi röntgenszórási tényezője f_z
 - $f_z \sim Z$ (pontosabban az aktuális elektronszámmal)



Röntgendiffrakció egykristályokon

- Egykristályokon, $\lambda = \text{állandó}$, ismert hullámhosszúságú monokromatikus sugárzással
 - Adott kristályra jellemző szubmikroszkópikus rácssíktávolságok d_i meghatározhatók az egyes $\theta_{i,n}$ -k mérésén keresztül:

$$\Delta s = (n)\lambda = 2d_i \sin \theta_i$$

$$d_i = \frac{(n)\lambda}{2 \sin \theta_i}$$

- Az összes lehetséges eltérülési irányt, ill. az abban az irányban mérhető eltérülési intenzitást kimérve, matematikai módszerekkel igen pontosan visszakövetkeztethetünk a kristály kristálytani elemi cellájára, sőt szerencsés esetben az abban jelenlévő atomok minőségére és geometriai elhelyezkedésére \rightarrow rác-, ill. molekulaszervezet (atomtávolságok, kötésszögek megadásával történő) megoldása = egykristály-röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározás
 - Az eltérülési irányok csak a kristálytani elemi cella méreteitől ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) és a kristály külső és belső szimmetriáitól (tércsoportjától) függenek;
 - míg az adott eltérülési irányban észlelhető röntgensugár-intenzitás a jelenlévő atomok minőségétől ($f_i \sim Z_e$) és a rácssíkok közötti helyétől (x, y, z koordinátáktól $\cos \psi + i \sin \psi$ fg. szerint, ahol $\psi = 2\pi[hx + ky + lz]$) függ;

Röntgensugarak diffrakciója egykristályokon

Az összes atom eredő **komplex** hozzájárulása adott (hkl) -síksereg által eltérített intenzitáshoz: **szerkezeti tényező** („struktur-faktor”): $F(hkl)$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_{z_j} e^{-i2\pi(h x_j + k y_j + l z_j)}$$

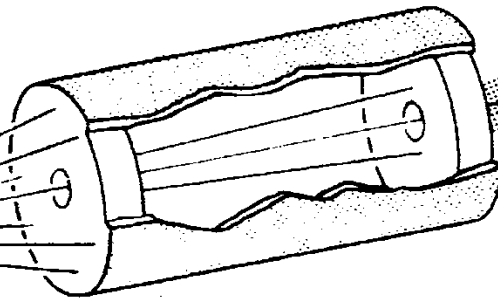
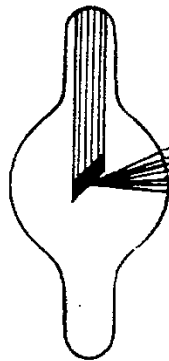
$$\sqrt{I_{hkl}} \cong |F_{hkl}|$$

A diffraktálatlan sugár képe

Diffraktált sugár képe

2θ

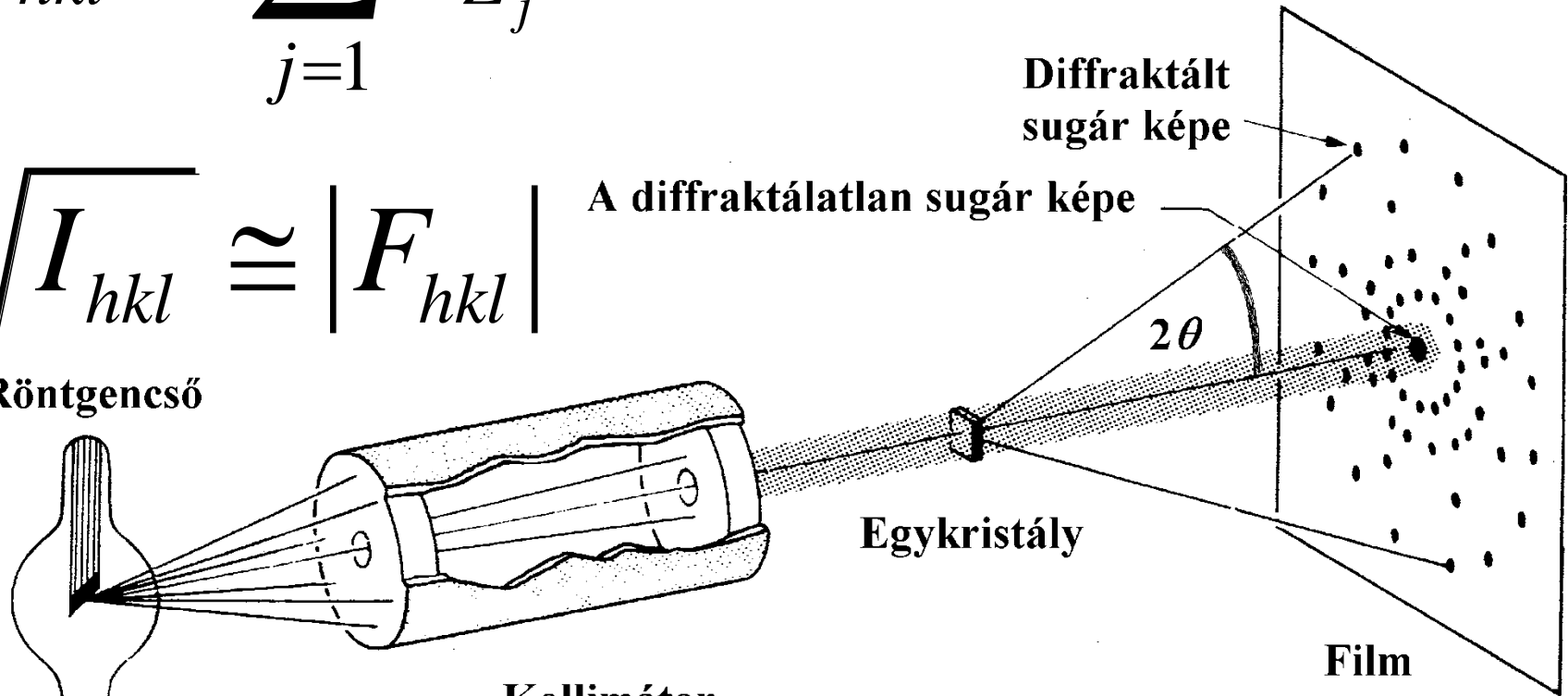
Röntgenszó



Kollimátor

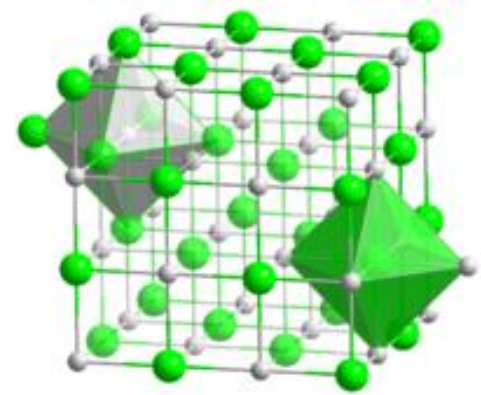
Egykristály

Film

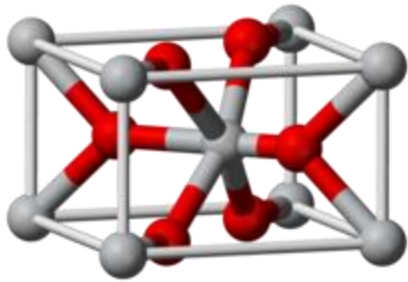


Egykristályszerkezet- meghatározások

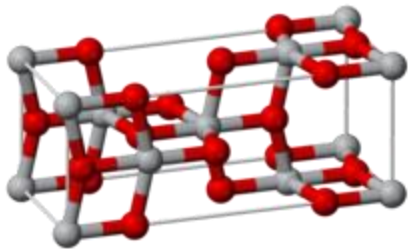
NaCl



TiO₂ módosulatok

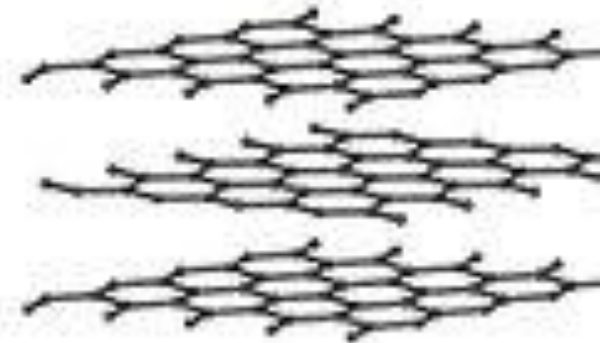
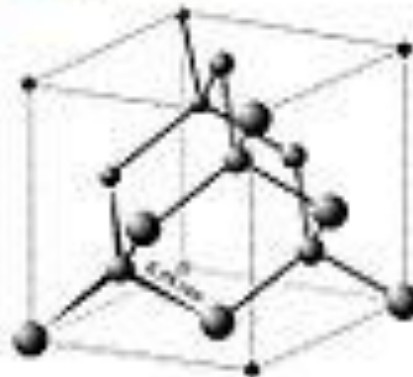


Rutil



Anatáz

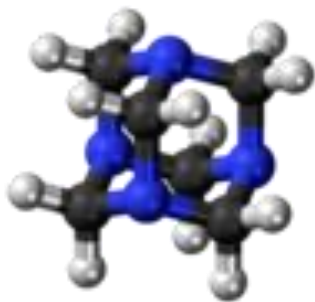
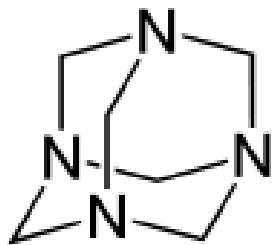
Gyémánt és grafit



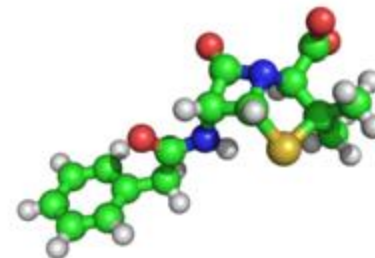
Egykristályszerkezet-meghatározások

pl. Dorothy Crowfoot Hodgkin, kémiai Nobel díjas 1964

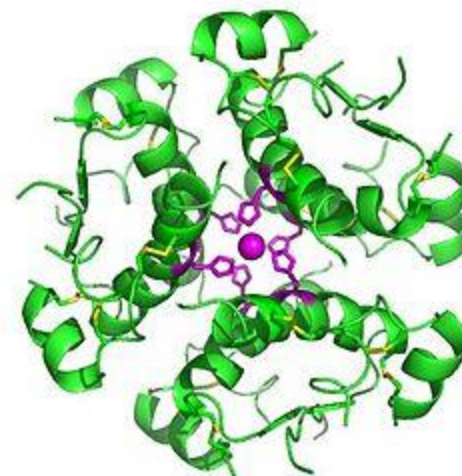
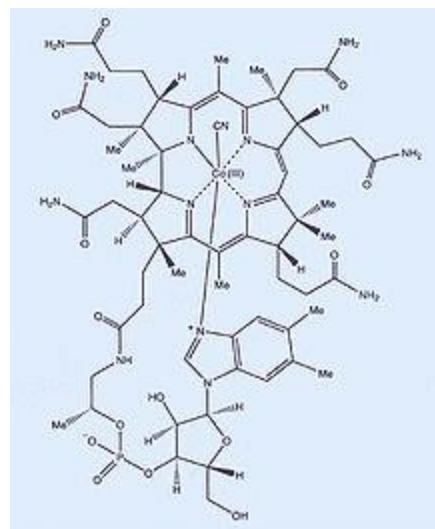
Hexametiléntetramin
(CH_2)₆N₄



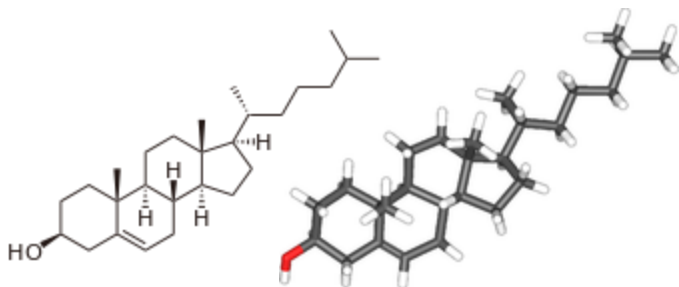
Penicillin (K-sóként, 1946)



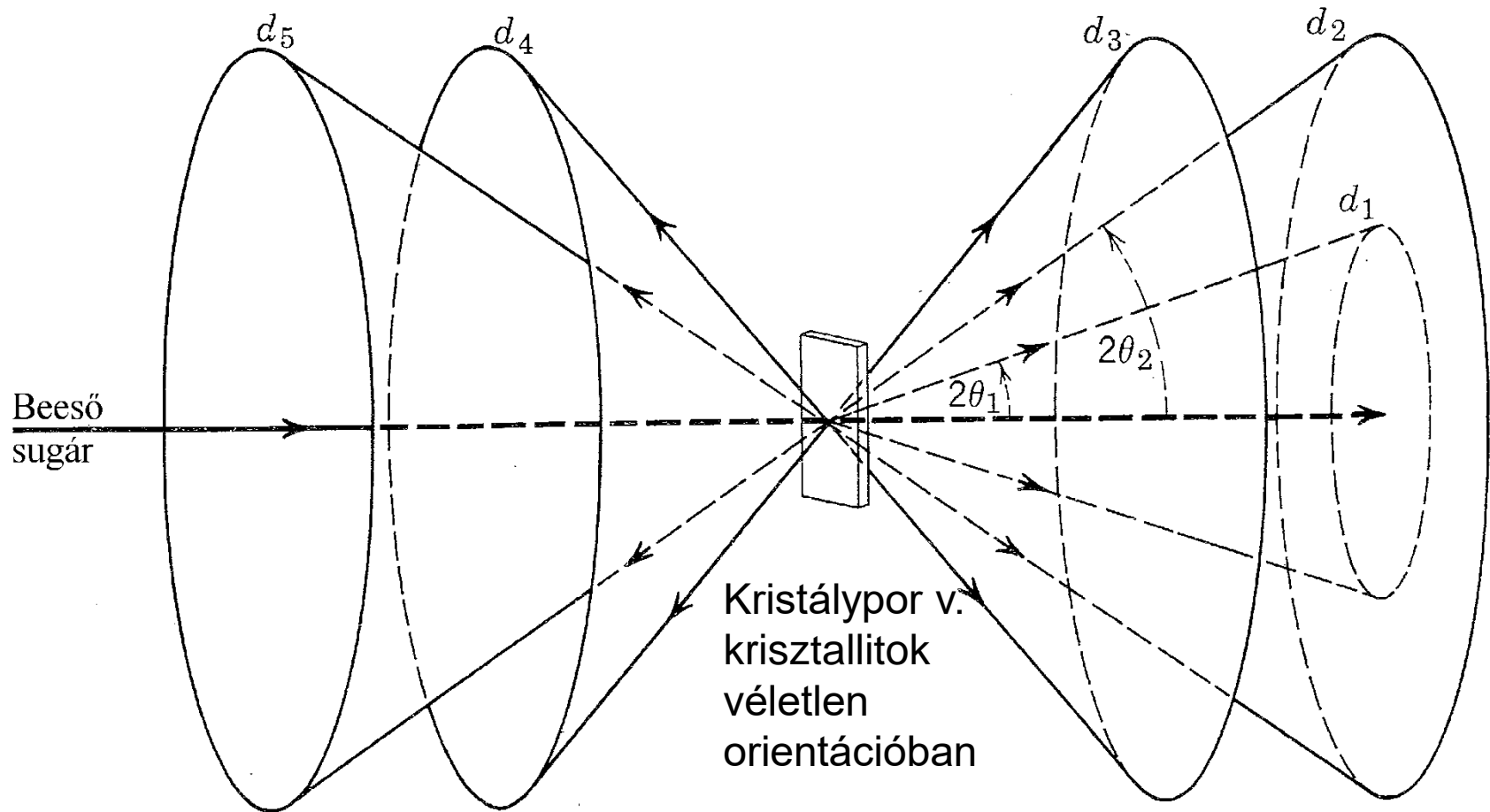
B₁₂-vitamin(1956), Inszulin (1969)



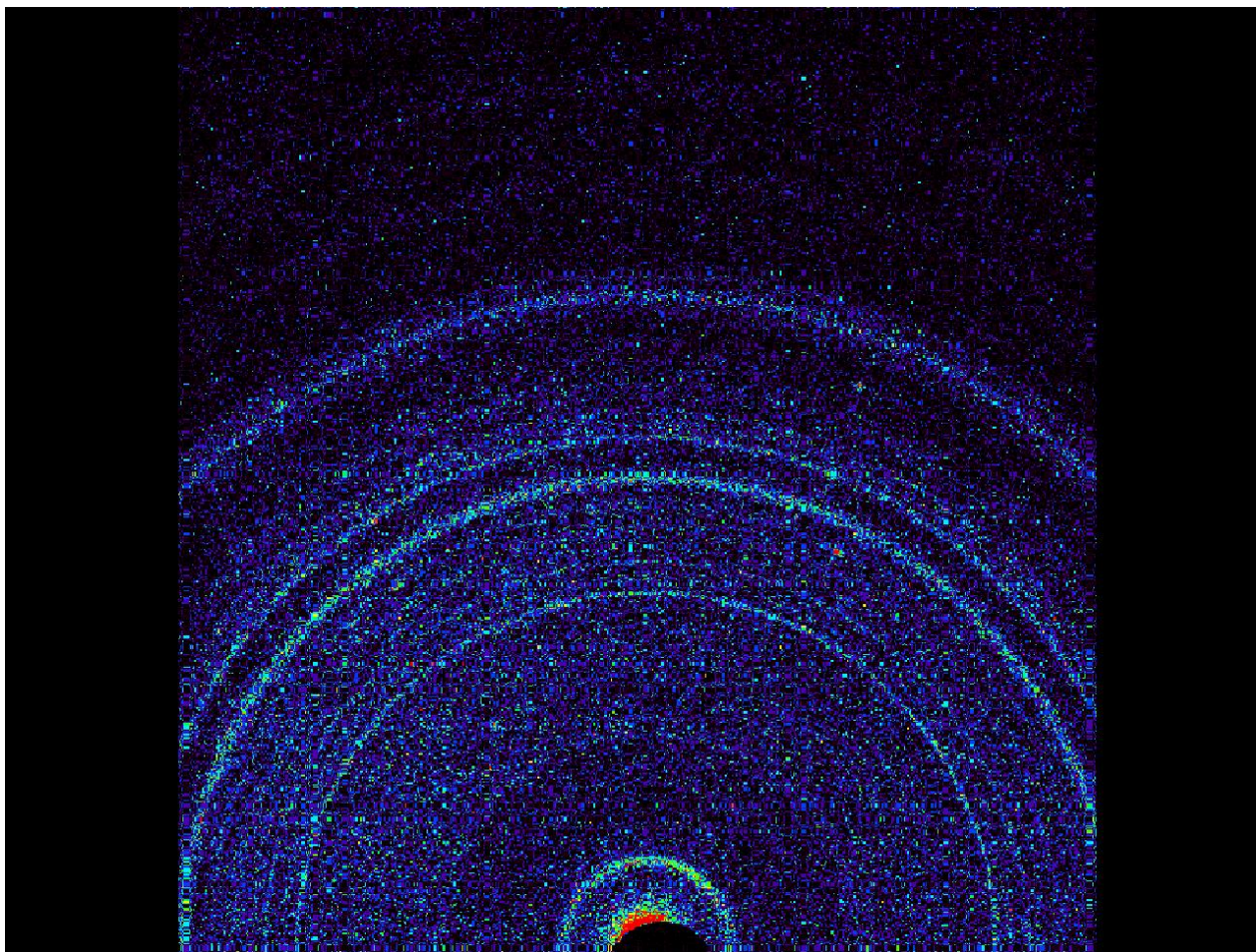
Koleszterin (jodid, 1937)



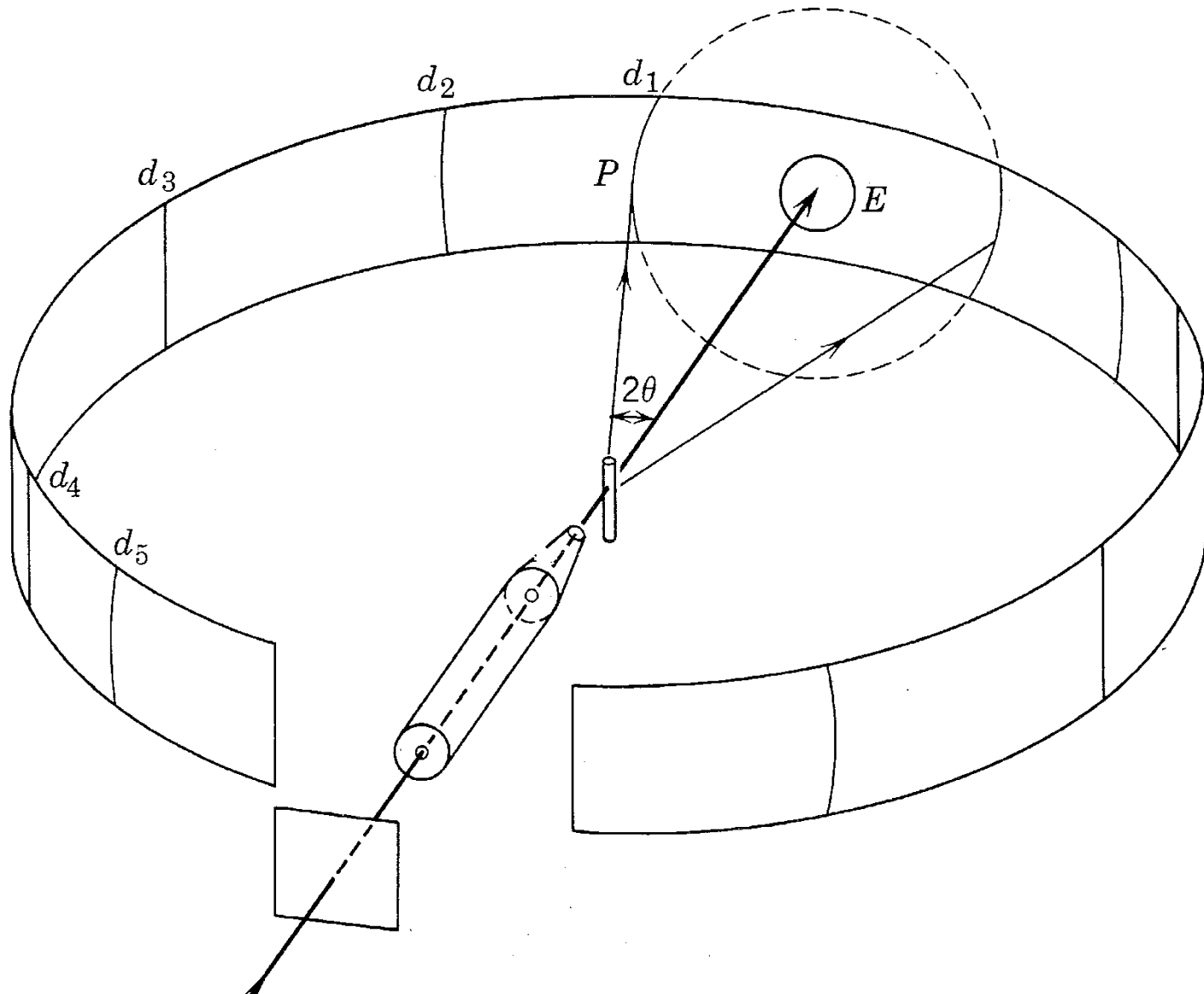
Röntgensugarak diffrakciója kristályporon



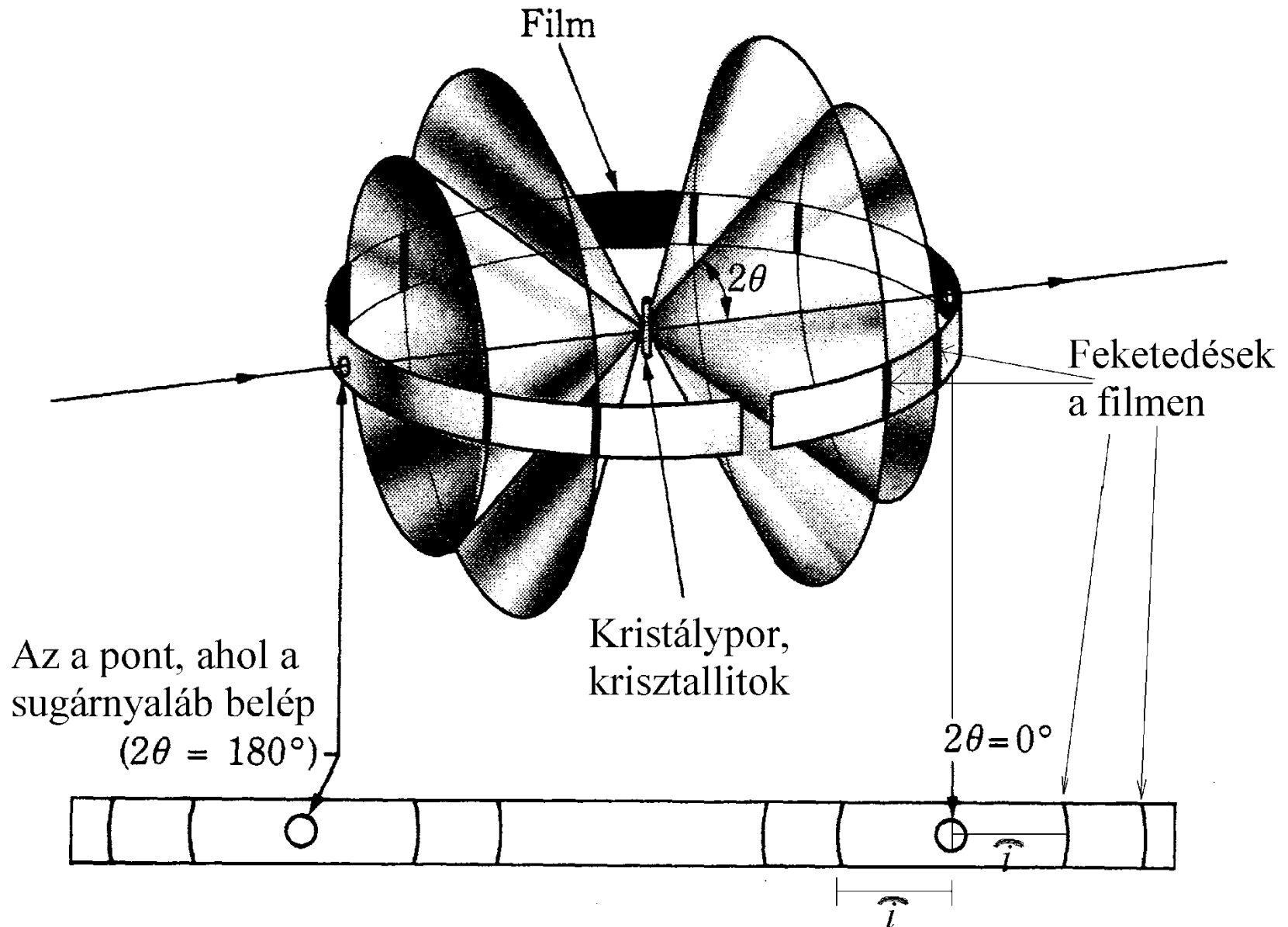
Első marsi pordiffraktogram (Curiosity-2012): (bazalt)por:
földpát, piroxén, olivin kristályos ásványokkal + amorf
(röntgenfluoreszcenciás szórt sugárzást is hozzámérve)



Röntgensugarak diffrakciója kristályporon

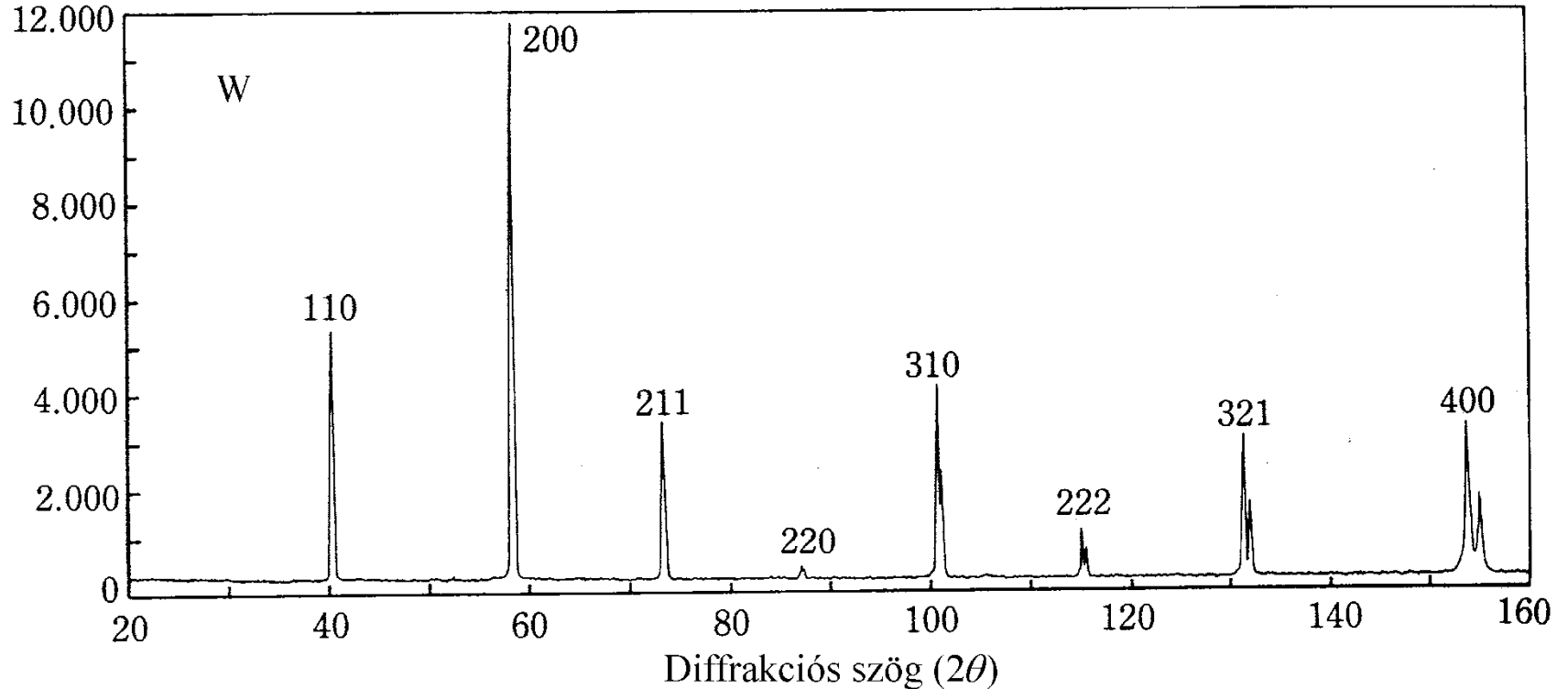


Röntgensugarak diffrakciója kristályporon



Por-röntgendiffrakció (XRD), diffrakciós kép

A diffraktált sugárak intenzitása (cps)



$$d_{i,hkl} = \frac{(n)\lambda}{2 \sin \vartheta_{i,hkl}}$$

$$I_{rel}^{i,hkl} = 100 \frac{I_{i,hkl}}{I_{max}}$$

Röntgendiffrakció kristályok finom porán

- Diffrakció véletlenszerűen rendezetlen orientációban elhelyezkedő kristályporon, ill., polikristályos anyagokon adott ($\lambda =$ állandó, ismert) hullámhosszúságú (monokromatikus) sugárnyalábbal:
 - A kristálytanilag azonos síkseregek reflexiói sugárkúpokba rendeződnek, amelyek félkúpszögei éppen $2\theta_i$ nagyságúak lesznek, segítségükkel az egyes d_i jellemző rácsávolságok meghatározhatók az egyes $2\theta_i$ -k mérésén keresztül ($n=1$, feltételezésével):

$$\Delta s = (n)\lambda = 2d_i \sin \theta_i$$

$$d_i = \frac{(n)\lambda}{2 \sin \theta_i}$$

- Pordiffrakciós kép: $d_i(2\theta_i) - I_{rel}$ ($= 100 I_i/I_{100\%}$) adatpár-sorozat
 - A pordiffrakciós kép (szerkezeti leképezés) minden kristályos fázisra egyedileg jellemző (bár hasonló szerkezeteknél elég hasonlók is lehetnek)
 - Az egyes kristályos anyagok (vegyületek, elemek) szerkezeti minőségük szerint azonosíthatók (kristályos fázisok, pl. polimorf módosulatok, eltérő oxidációs fokú oxidok, eltérő savanyúságú sók, vesekövek azonosítása);
 - Még kristályaik keverékében is megtartják önálló diffrakciós képüket → röntgendiffrakciós fázisanalízis (XRD), azonosítás szilárd keverékekben;

Nemzetközi por-röntgendiffrakciós referenciadatbázis(ok): Powder Diffraction File (PDF)

- A gondozó régi és új szervezet(ek) elnevezései
 - ASTM (American Society for Testing and Materials),
 - JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards),
 - ICDD (00, International Centre for Diffraction Data, PDF-2, PDF-4+).
- Az adatkártyák minősítési jelei (PDF-2/PDF-4+)
 - * (S) kiválóan megbízható adatokat tartalmaz,
 - i (I) Miller-(hkl)-indexeléssel ellátott adatsor,
 - - (B) hkl-indexelés nélküli adatsor,
 - o (O) gyenge megbízhatóságú adatsor (pl. keverékből),
 - (D) időközben meghaladt, törlésre szánt adatsorok,
 - c (C) egykristályadatokból számított, ún. kalkulált porfelvétel,
 - (H) feltételezett, hipotetikus szerkezetre számított adatok.
- Egykristály diffrakciós adatbázisokból elérhető szimulált porfelvételek:
 - ICSD (01, Inorganic Crystal Structure Database, FIZ+NIST, PDF-2/4+)
 - CSD (02, Cambridge Structural Database, CCDC, szerves, elemorganikus, ill. koordinációs komplex (fém-komplex) vegyületek, PDF-4/Organics)
- Adatkártyák más adatgyűjtőktől
 - NIST (03, National Institute for Standards and Testing, PDF-2, PDF-4+)
 - LPF (04, MPDS, Linus Pauling File, PDF-4+)
 - ICDD (05, újabban egykristály-koordináták, saját gyűjtéssel is)

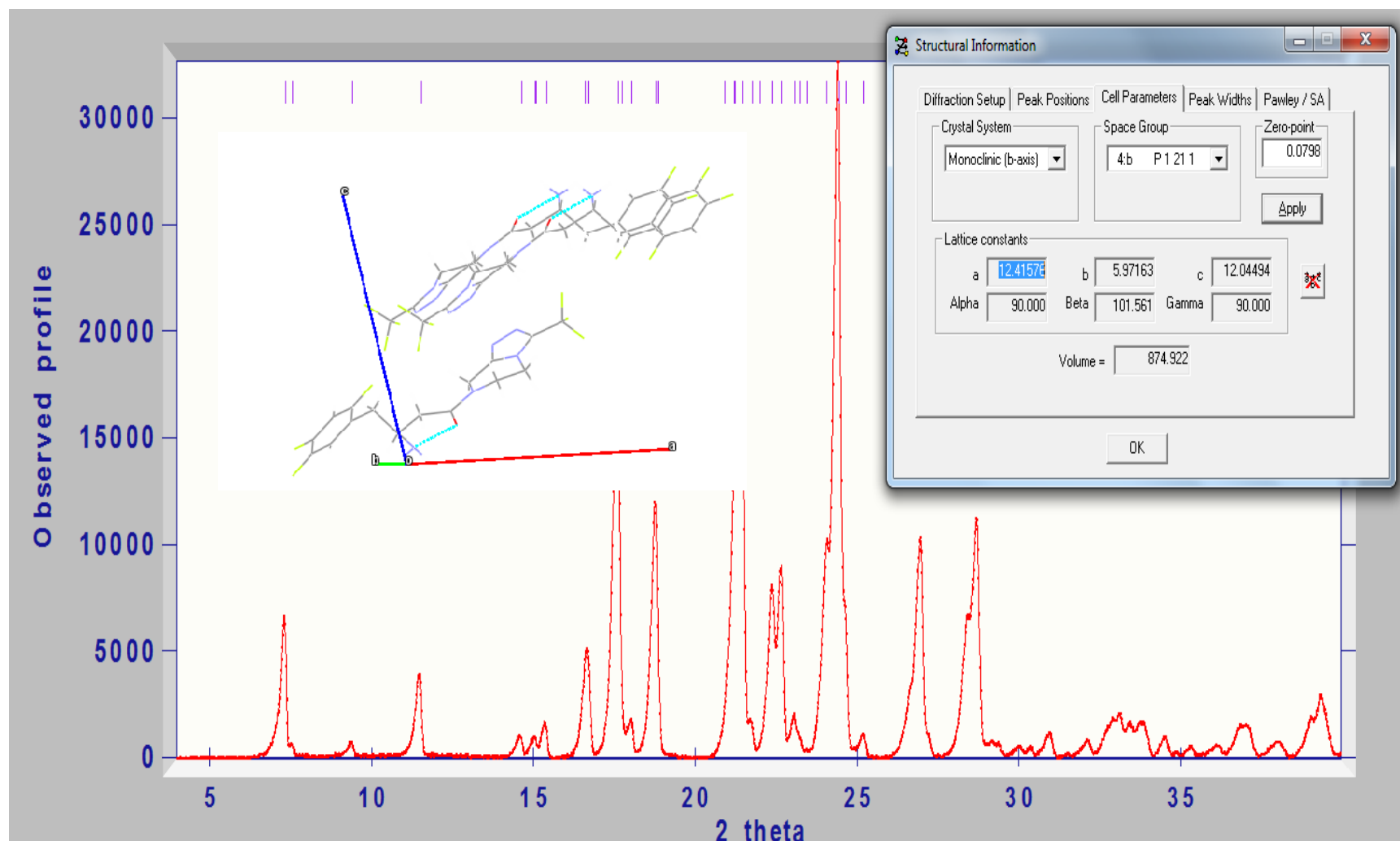
A nemzetközi pordiffrakciós adatbázis (PDF) diffrakciós referenciamintázatainak száma, forrásai és összeállításai szerint (2014.szept.)

Eredeti adatforrás/ adatbázis	PDF-2 Release 2014	PDF-4+ 2014 WebPDF-4+ 2014	PDF-4/ Minerals 2014	PDF-4 /Organics 2015
00-ICDD	111.864	111.864	11.747	37.753
01-FIZ (ICSD)	152.103	61.376	10.929	10.991
02-CCDC (CSD)	0	0	0	431.359
03-NIST	10.067	3.018	207	281
04-MPDS (LPF)	0	177.597	18.518	0
05-ICDD Crystal Data	409	409	22	14.582
Összes mintázat	274.443	354.264	41.423	494.966
Éves bővülések	9.316	19.420	1.253	15.689
Adatok atomi koordinátákkal	0	239.568	29.456	59.746
RIR (Reference Intensity Ratio)	178.318	258.125	30.587	463.710
Kísérleti felvétel	0	9.029	106	4.869
Számított felvétel	0	354.264	29.456	494.966

Powder Diffraction File (PDF) adatbázis: fázisazonosítások, fáziselemzések

- Az adatbázis megjelenési formái (katalógus kártyák, könyvek, CD-ROM, relációs adatbázis PDF-2, PDF-4+, PDF-4/Minerals, PDF-4/Organics)
 - **ICDD** (International Centre for Diffraction Data), kb. 6000 USD.
 - **BME-OMIKK 1993-ig kartoték + könyvek**; CD-n, DVD-n, USB-n az újabb beszerzésű diffraktométerekhez (PDF-4+ Release 2016, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszéken)
 - **Indexek** (Alphabetical Index, DDview-programok), **Kereső könyvek** (Hanawalt Search Index, Sleve-programok)
 - Inorganic Phases
 - Organic and Metall-organic Phases
- A kísérleti fázisok azonosítása (referencia mintázattal: adatbázis-forráskód, set-, és kártyaszám megadása)
 - **Előismeretek** szükségesek a kiindulási anyagokról, a vegyületekben várhatóan **előforduló elemekről**,
 - A mért nagyintenzitású csúcsok, de lehetőleg a referencia kártyán szereplő összes jelentős intenzitással bíró **rácstávolságok (Å)** a mérési hibákon belül egyezést mutassanak a kísérleti értékekkel
 - Számítógépes kereső-összehasonlító (**Search - Match**) algoritmusok segítségével generált valószínűségi lista **kritikus** értékelésével.
 - Pordiffrakciós referenciakártya hiányában az egykristály diffrakciós adatbázisokból elérhető **szimulált porfelvételek** segítségével hívásával.
 - **Rietveld-analízis** (**szerkezetfinomítás porfelvételből**, **fázisarányok illesztése** az intenzitás arányokra), DA-SH-szerkezeti algoritmus

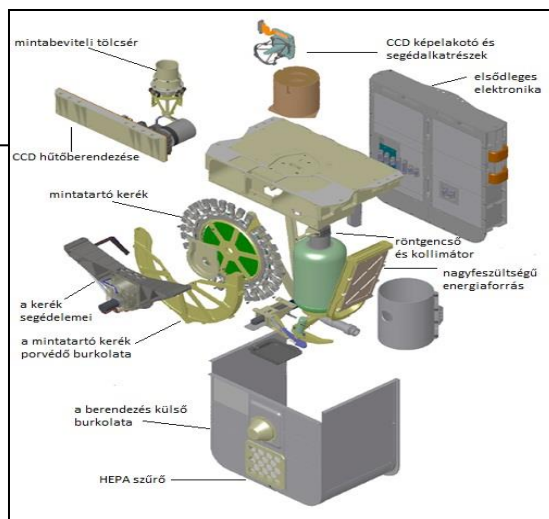
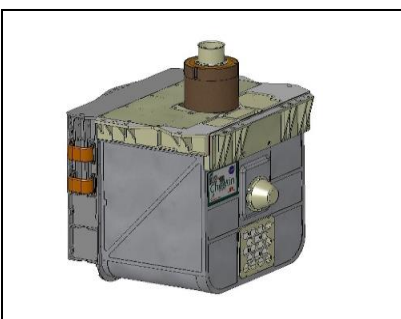
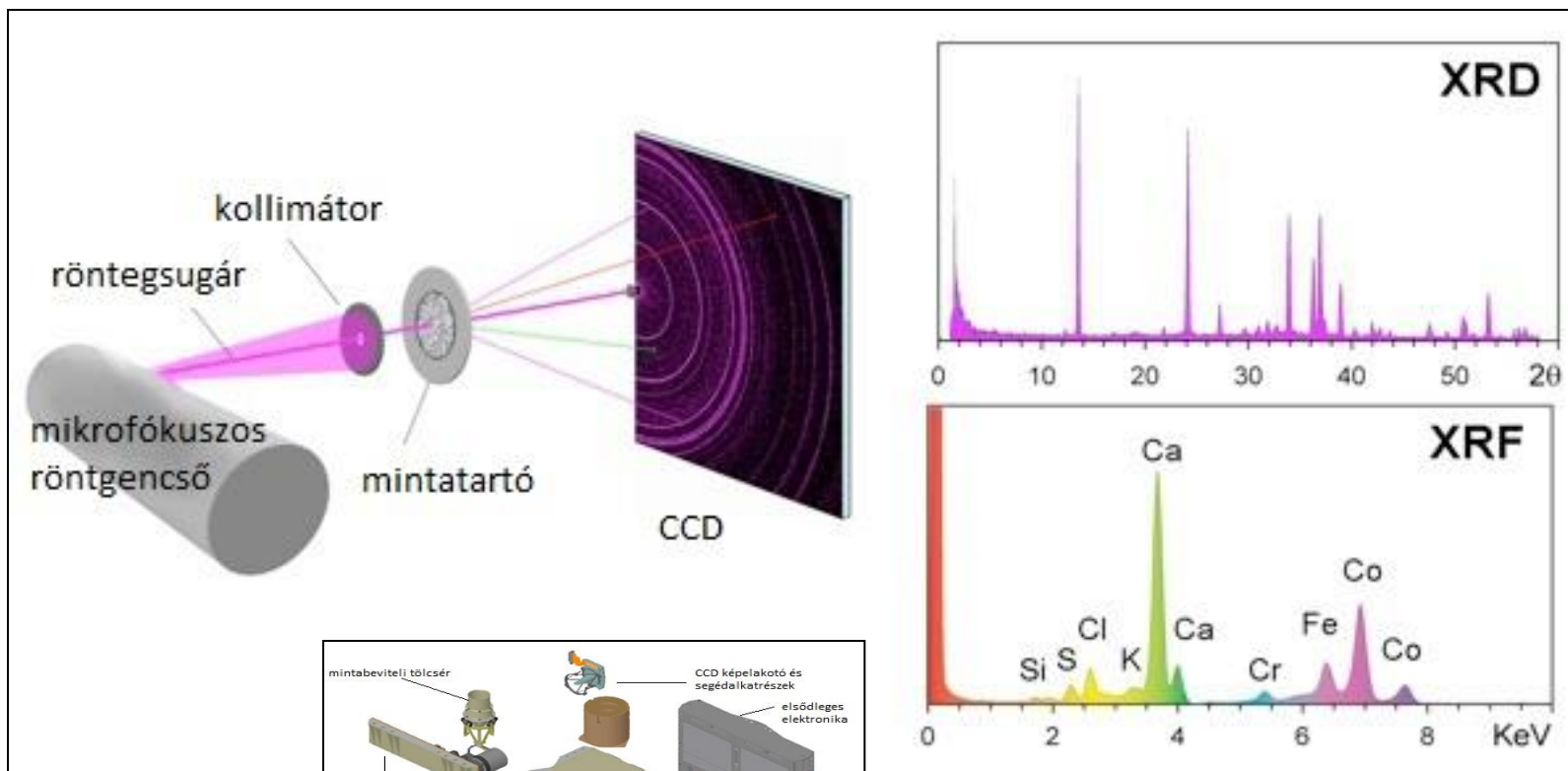
Az új diasztereomer sók, ill. ko-kristályok por-röntgendiffrakciós mintázatának indexelése, kristálytani tércsoportba sorolása, és az új rácsvegyület kristályszerkezeti elrendeződésének és molekulakonformációinak keresése



Egyéb, röntgendiffrakcióval nyerhető információk

- **Amorf, rendezetlen, üveges** anyagoknak nincs specifikus éles csúcsos diffrakciós képe. Pl. generikus gyógyszerek „amorf” módosulatai.
- Kiszélesedett csúcshalmok, pl. **mikrokristályos** anyagok (pl. cellulóz, keményítő), részlegesen (szemi)kristályos polimerek (pl. szindiotaktikus polipropilének) körében.
- A kristályosság (**krisztallitméret**) csökkenésével nő a diffrakciós csúcsok félértékszélessége, csökken a csúcsmagassága (Debye-Scherrer formula).
- Jellegzetes ismétlődő távolságok, ill. azok eloszlása, pl. rétegszilikátok és duzzadóképeségük; nano-, ill. mezopórusos anyagok jellemző méretei **kis szögű röntgenszórás** alapján.
- **Mennyiségi elemzések**, általában 5% felett, kalibrációs mintasorozattal, RIR-értékek alapján (Reference Intensity Ratio, Al_2O_3 -ra vonatkoztatva), Rietveld-féle teljes diffrakciós képanalízissel
- **Módosulat(fázis)változások magashőmérsékleten**, op-közelében, kristályvízvesztés, ill. -újrafelvétel különböző **páratartalmú terekben**

Miniatűrízált, hordozható, kombinált XRD-XRF berendezés



Szilárd (por-) mintavétel a Marson

