

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;
 $1 \text{ Å} = 0,1 \text{ nm}$

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

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

Röntgensugárzás keltése, ill. keletkezése

- **Alapelvei:**

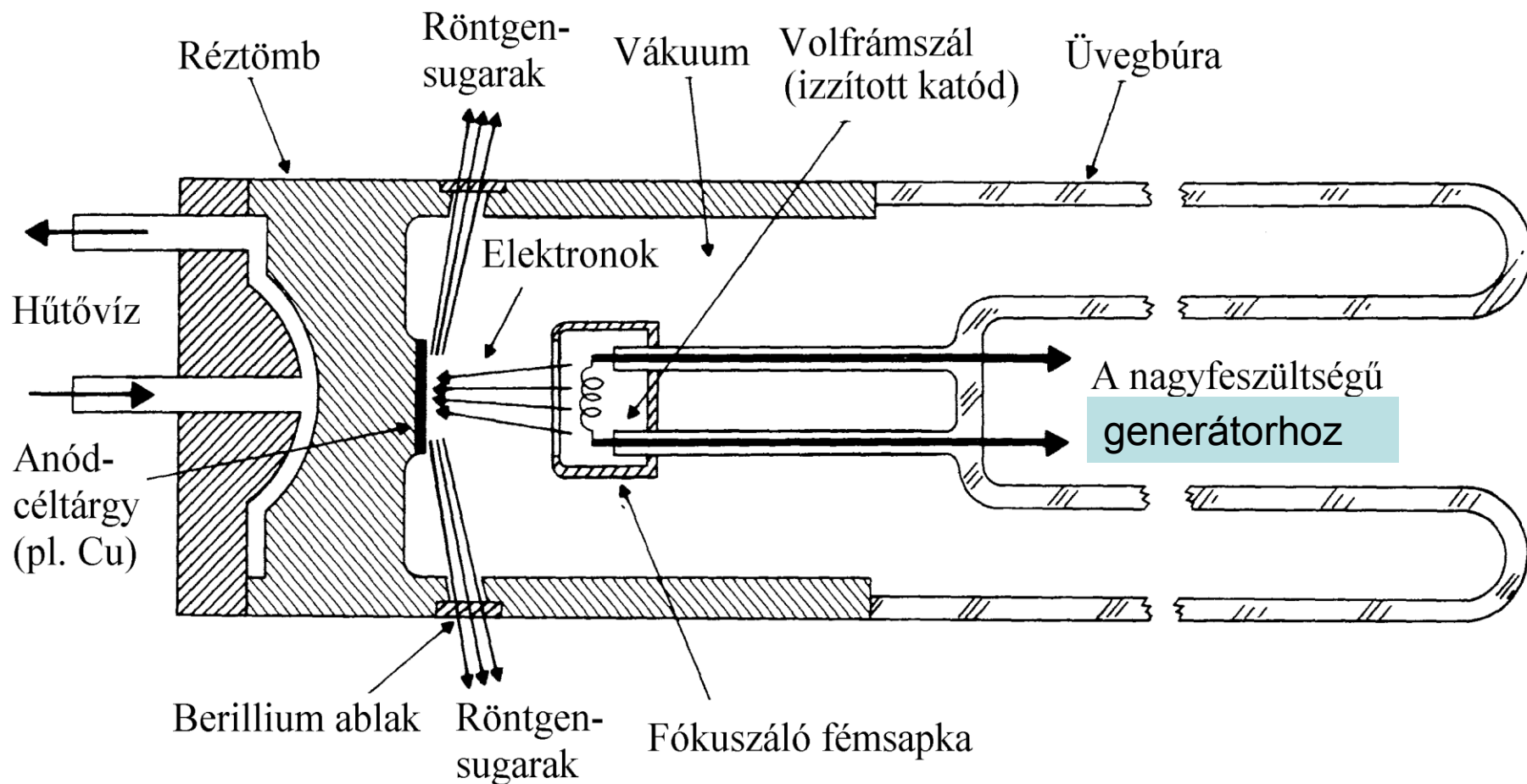
- 1.) igen nagy sebességre gyorsított töltött részecskék (pl. elektronok) mozgásállapotának megváltoztatásával (lassításával, körpályára kényszerítésével). A klasszikus fizika (Maxwell) szerint EMH-t sugároz.
- 2.) ugyancsak igen nagy sebességre gyorsított bombázó részecskékkel előidézett belső ionizációt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

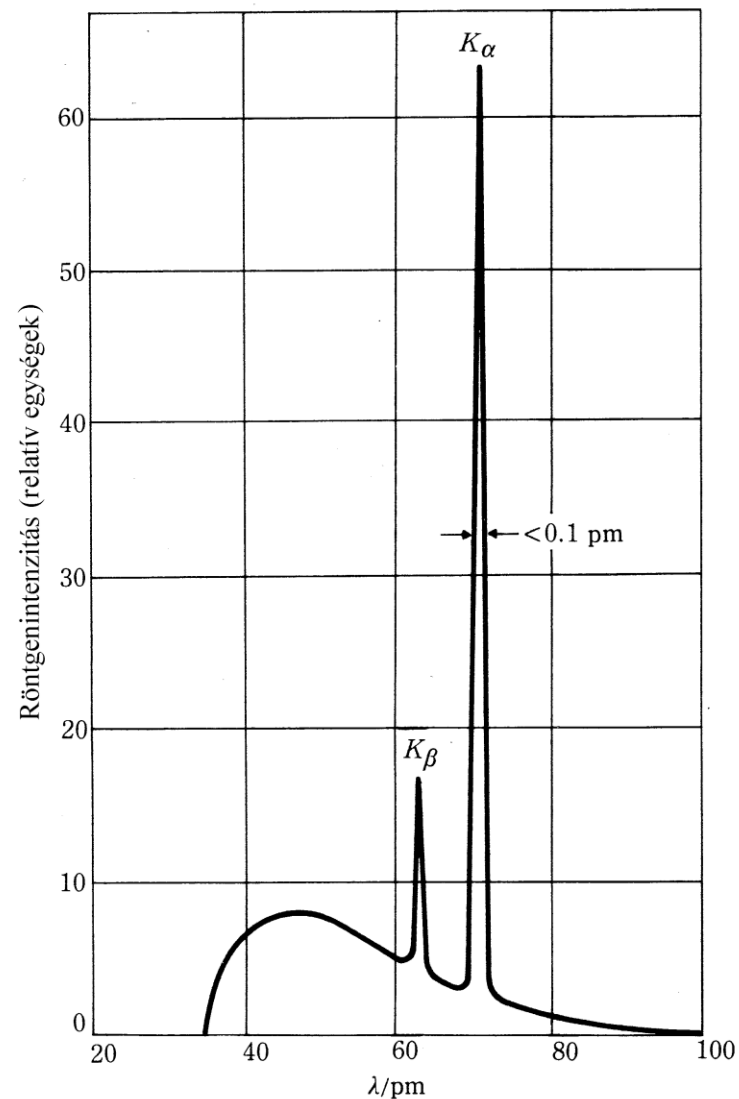
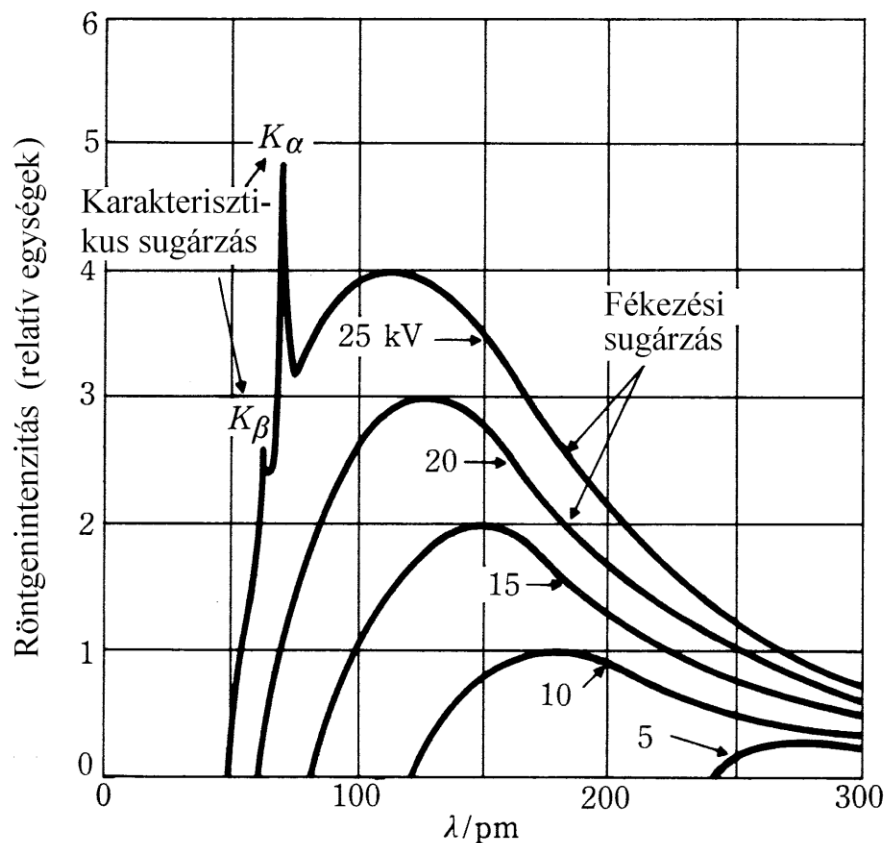
A röntgenső felépítése

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



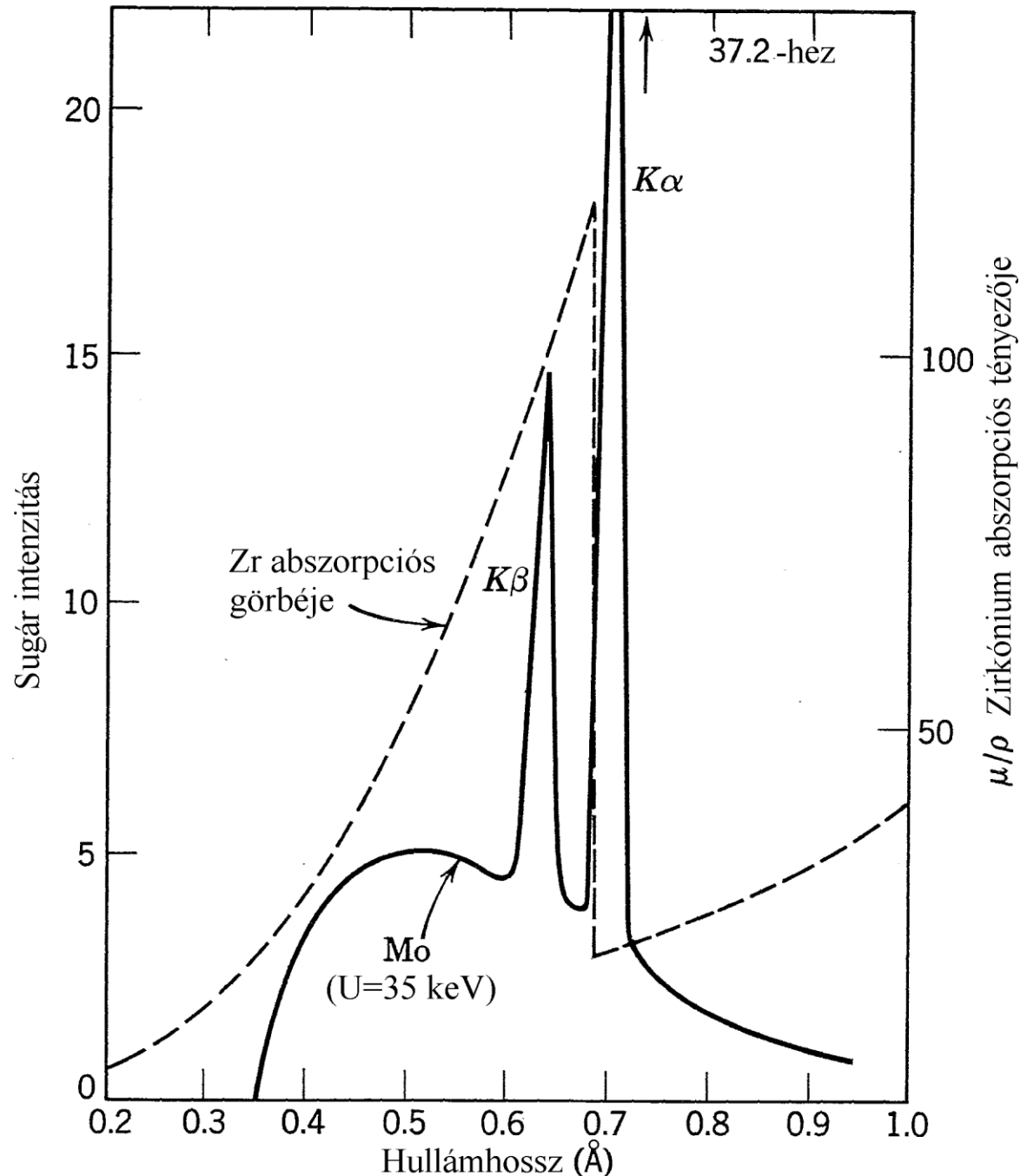
A röntgensövek spektruma

- 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.

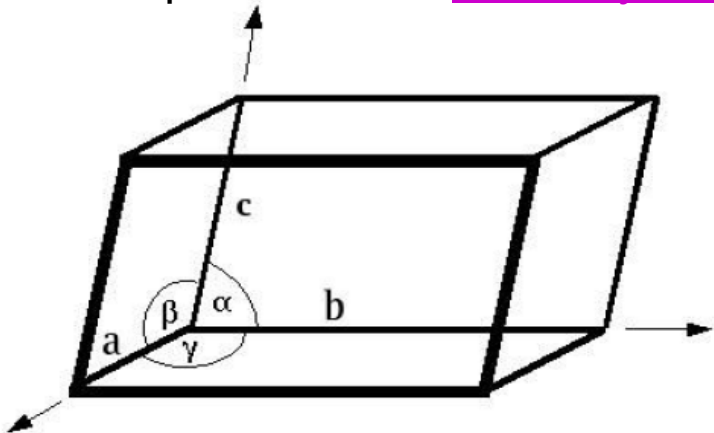


Kristály-, kristályos, kristályrács(os) szerkezettel bíró :

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

Kristálytani elemi cella (konvencionális cella):


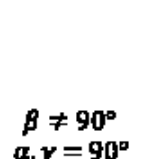

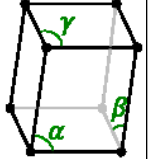

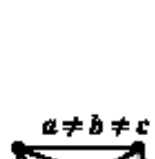
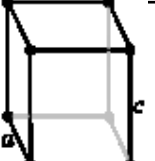
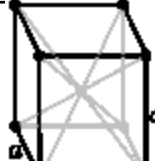


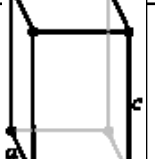
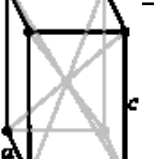
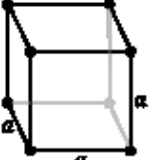
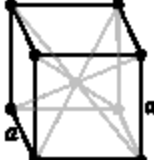
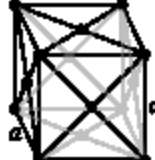


- A kristályrács olyan **legkisebb** építőeleme (téglája, paralelepipedonja),
- amelyet a tér megfelelő (három nem egysíkba eső eltolásvektor alkotta bázis által kijelölhető) irányába **eltolva, hézag,** ill. **átfedés nélkül** megkaphatjuk/kirakhatjuk képzeletben a **teljes** térbeli kristályt, ill. 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**)



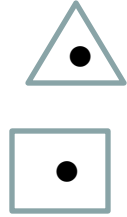



A kristálytani elemi cella 6 paramétere:

- 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.

Kristály-rendszer	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)	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ 	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ 	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ 	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ 
Rombos (orthorhombic)	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 
Négyzetes (tetragonal)	$a \neq c$ 	$a \neq c$ 		
Köbös (cubic), szabályos	$a = b = c$ 			
Romboéderekes (rhombohedral trigonal)	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ 			
Hatszögös (hexagonal)				

Szimmetriaelemek	Térbeli geometriai transzformáció	Szimmetriaelem jele	Rajzjele	Egyéb tudnivalók
Szimmetria-középpont, szimmetriacentrum, inverziós középpont	Középpontra való tükrözés	$i, -1$		
Tükrősík, 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

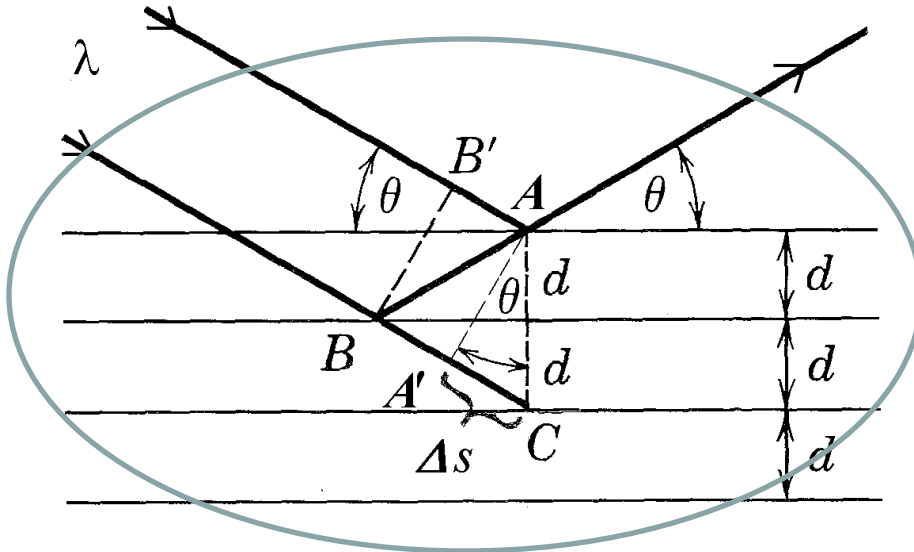
A röntgensugárzás egyik fajta kölcsönhatása az anyaggal: Röntgensugarak diffrakciója kristályrácssíkokon

Diffrakció (hullámok elhajlása és interferenciája) alapfeltételei: $\lambda_{\text{rtg}} \approx d_{\text{rác}}s$

Bragg-egyenlet: (Braggs' equation)

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

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



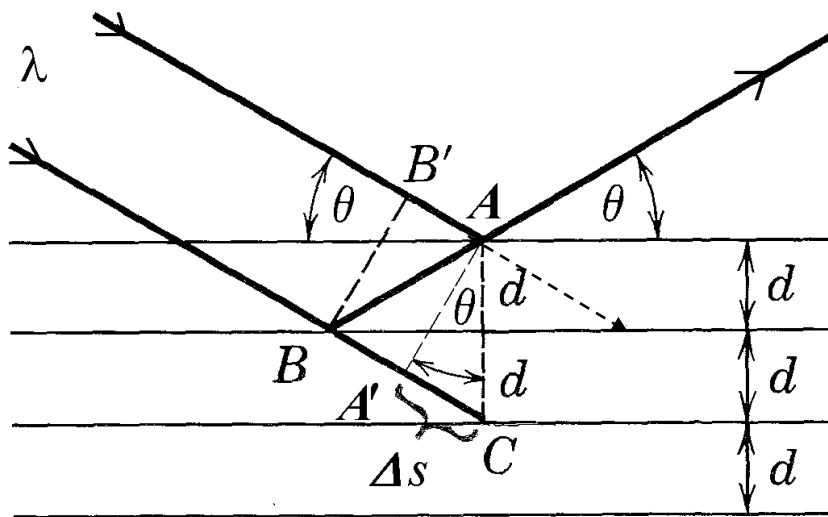
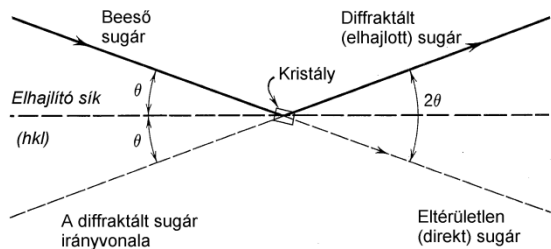
A periodikus, hosszútávú rendet mutató kristályrácson erősítés csak kitüntetett (ún. reflexiós) irányokban jelentkezik (elhajlás), egyéb más irányokban teljes kioltás tapasztalható (azaz nincs elhajlás). Az elhajlás/erősítés geometriai feltételét a Bragg-egyenlet adja meg: (az interferáló hullámok útkülönbsége egyezzen meg azok hullámhosszának egészszámú többszörösével)

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

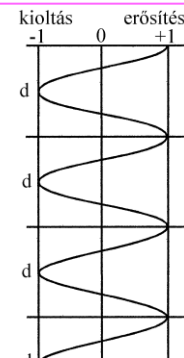
- λ , a diffraktálódó röntgensugarak hullámhossza (Å),
- $n = 1, 2, 3, \dots$, kis egész szám (ált. $n=1$ -nek tekintjük),
- d , az elhajlást okozó síksereg jellegzetes rácssíktávolsága (Å),
- θ , a diffraktáló sík és a röntgensugár szöge, a beesési szög pótszöge

Atomi hozzájárulások a diffraktált sugarak elhajló

intenzitásához:



Hozzájárulás a diffraktálódó intenzitáshoz:



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.

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:

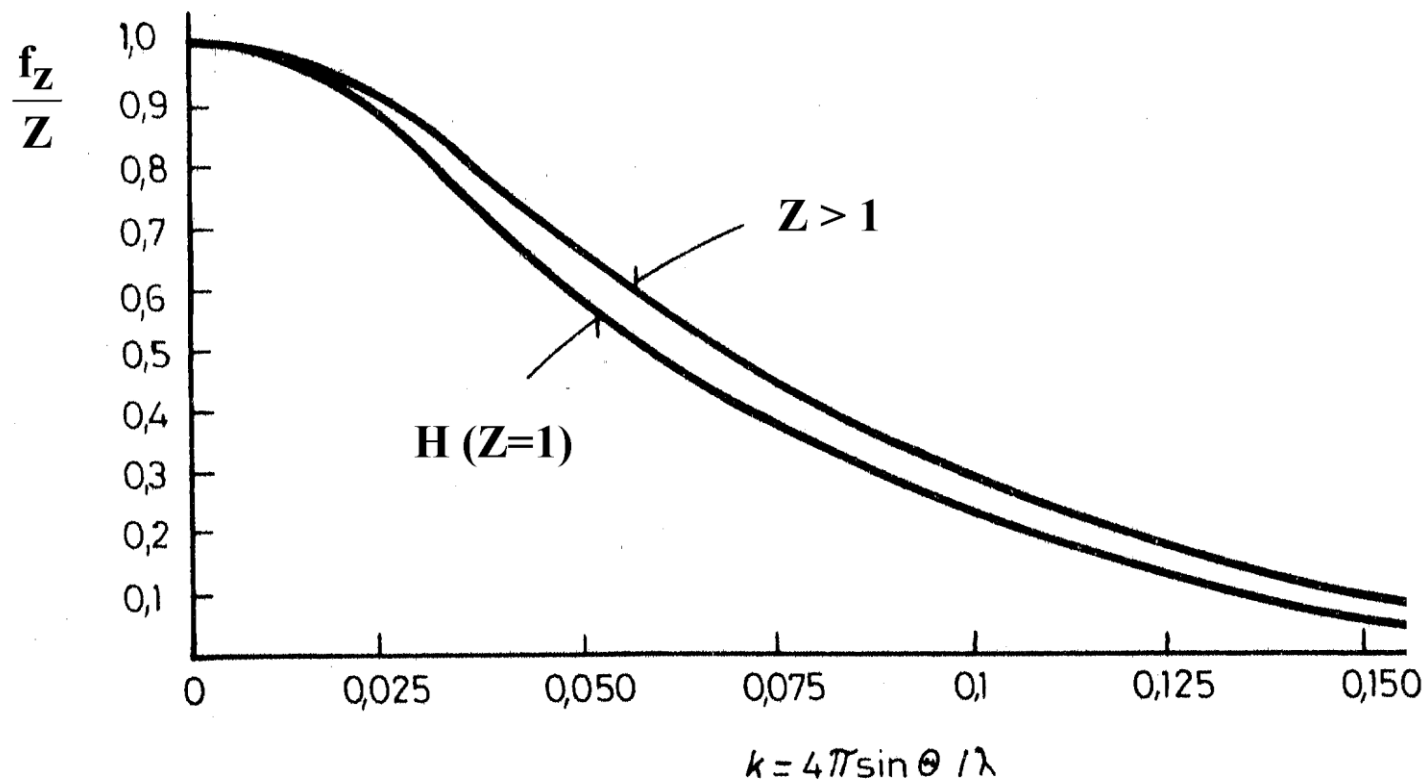
$$(n)\lambda = 2d_i \sin \theta_{i,n}$$

$$d_i = \frac{(n)\lambda}{2 \sin \theta_{i,n}}$$

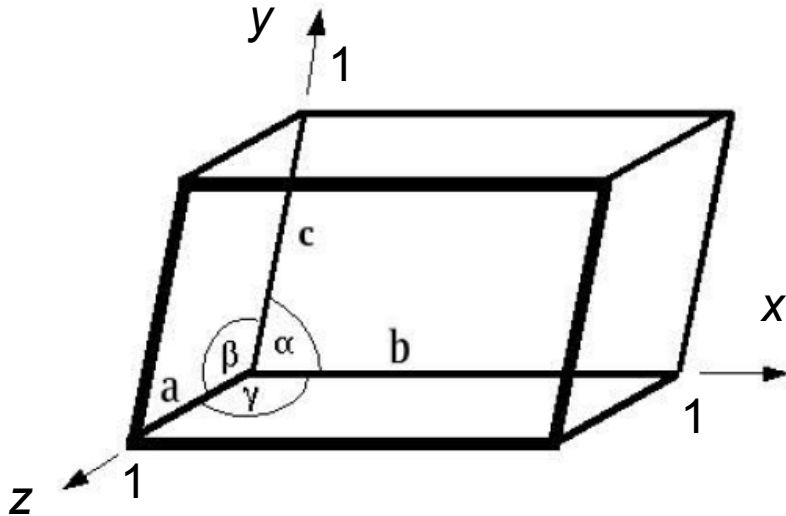
- Az összes lehetséges eltérülési irányt, ill. az abban az irányban mérhető eltérülési intenzitást kimérve, matematikai módszerekkel igen pontosan visszakövetkeztethetünk a kristály kristálytani elemi cellájára, ill. az abban jelenlévő atomok minőségére és geometriai elhelyezkedésére \rightarrow rác-, ill. molekulaszervezet (atómtávolságok, kötésszögek megadása) megoldása = egykristálydiffrakciós 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 ($\cos \psi$ fg. szerint) függ;

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)



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 (sikonként 2D-rácsot alkotva) periodikus rendben helyezkednek el/ülnek részecskék.

Rácssík-seregek térállásának megkülönböztetésére/azonosítására a síkseregre merőleges (ún. normál v. síknormális) vektor szolgálhat: $S(h\ k\ l) = \underline{n}(h, k, l)$.

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

Röntgensugarak diffrakciója egykristályokon

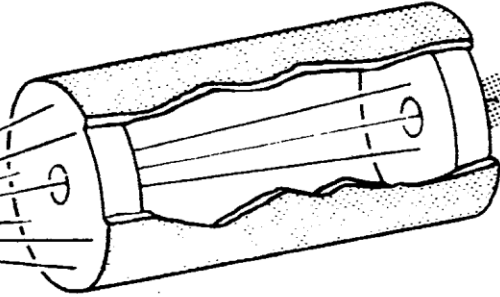
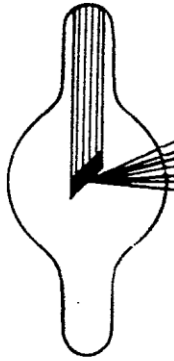
$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_{z_j} e^{-i2\pi(h x_j + k y_j + l z_j)}$$

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

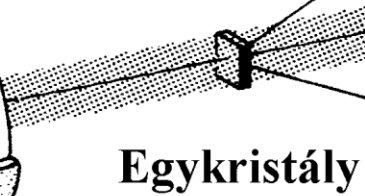
A diffraktálatlan sugár képe

Diffraktált sugár képe

Röntgenszó

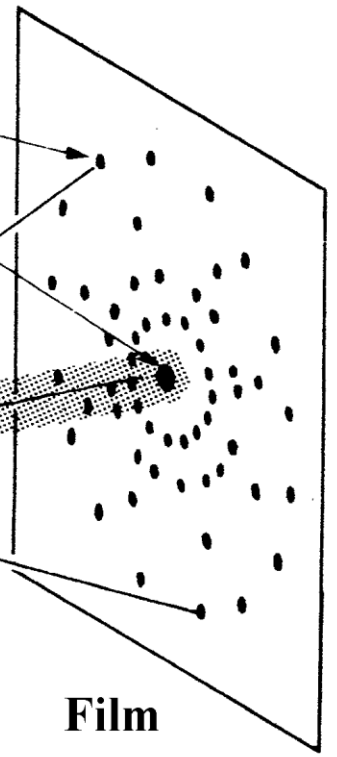


Kollimátor



Egykristály

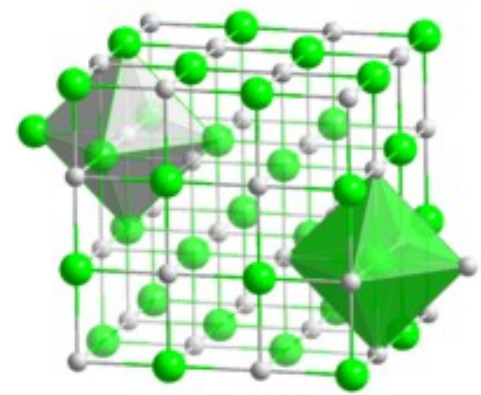
2θ



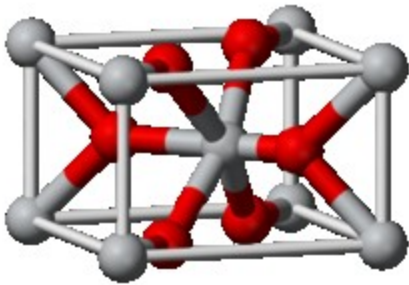
Film

Egykristályszerkezet- meghatározások

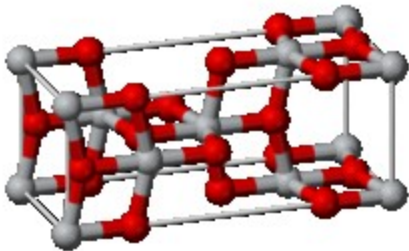
NaCl



TiO₂ módosulatok

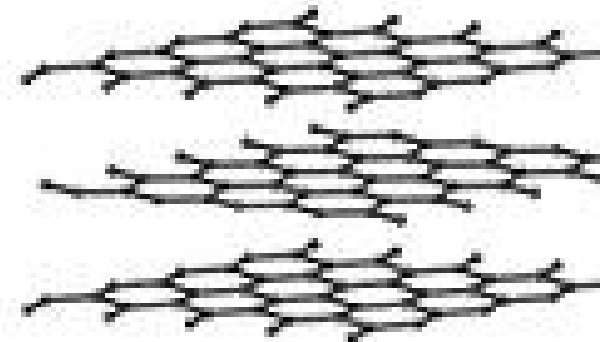
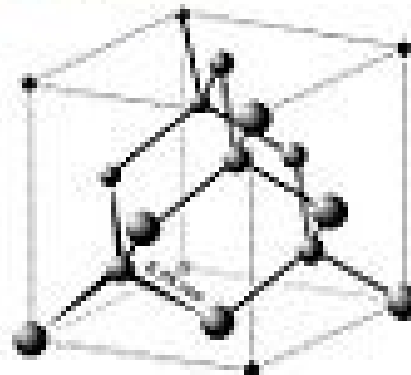


Rutil



Anatáz

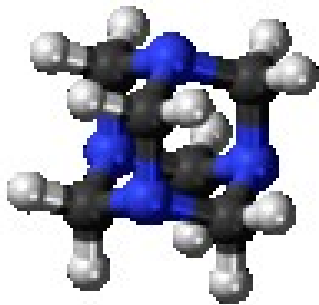
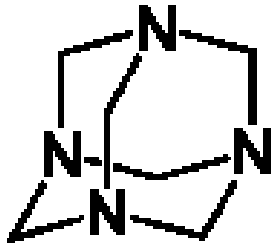
Gyémánt és grafit



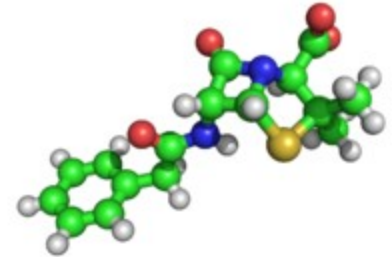
Egykristályszerkezet-meghatározások

pl. Dorothy Crowfoot Hodgkin, kémiai Nobel díjas 1964

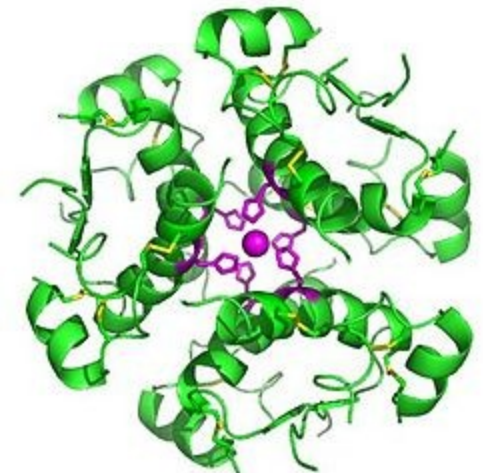
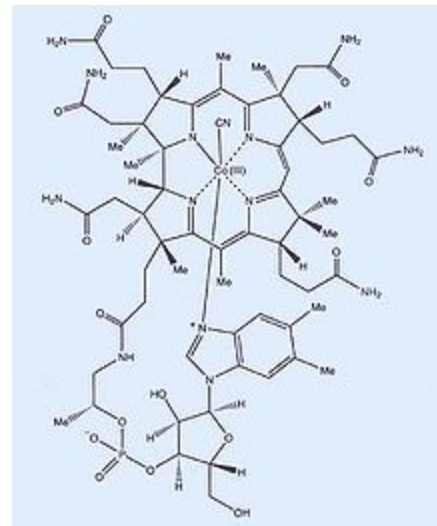
Hexametiléntetramin
(CH_2)₆N₄



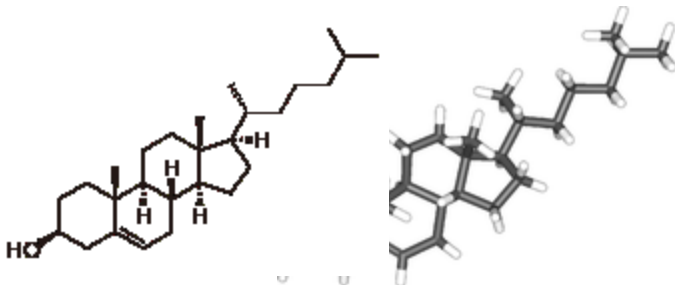
Penicillin (K-sóként, 1946)



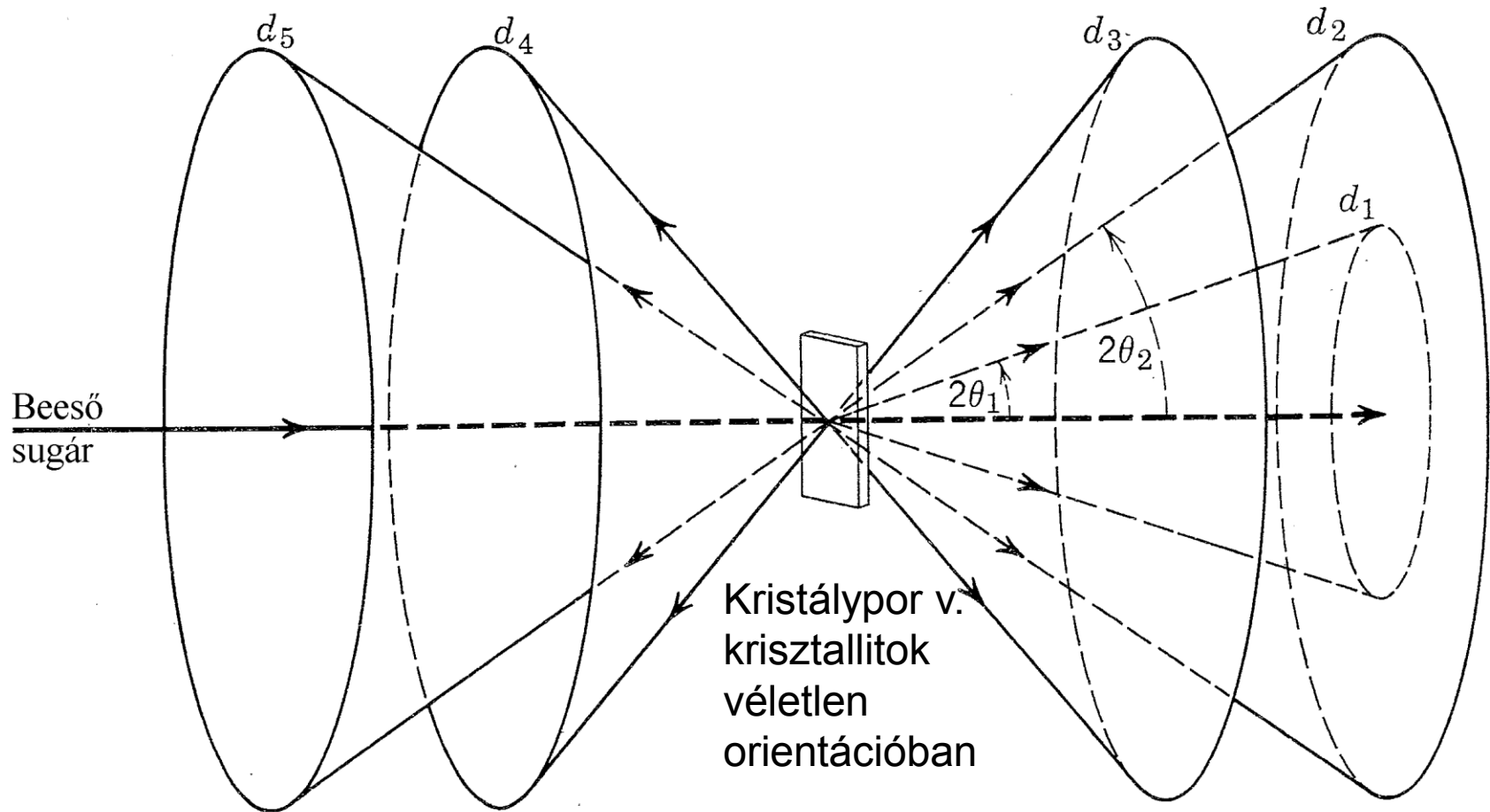
B₁₂-vitamin(1956), Inzulin (1969)



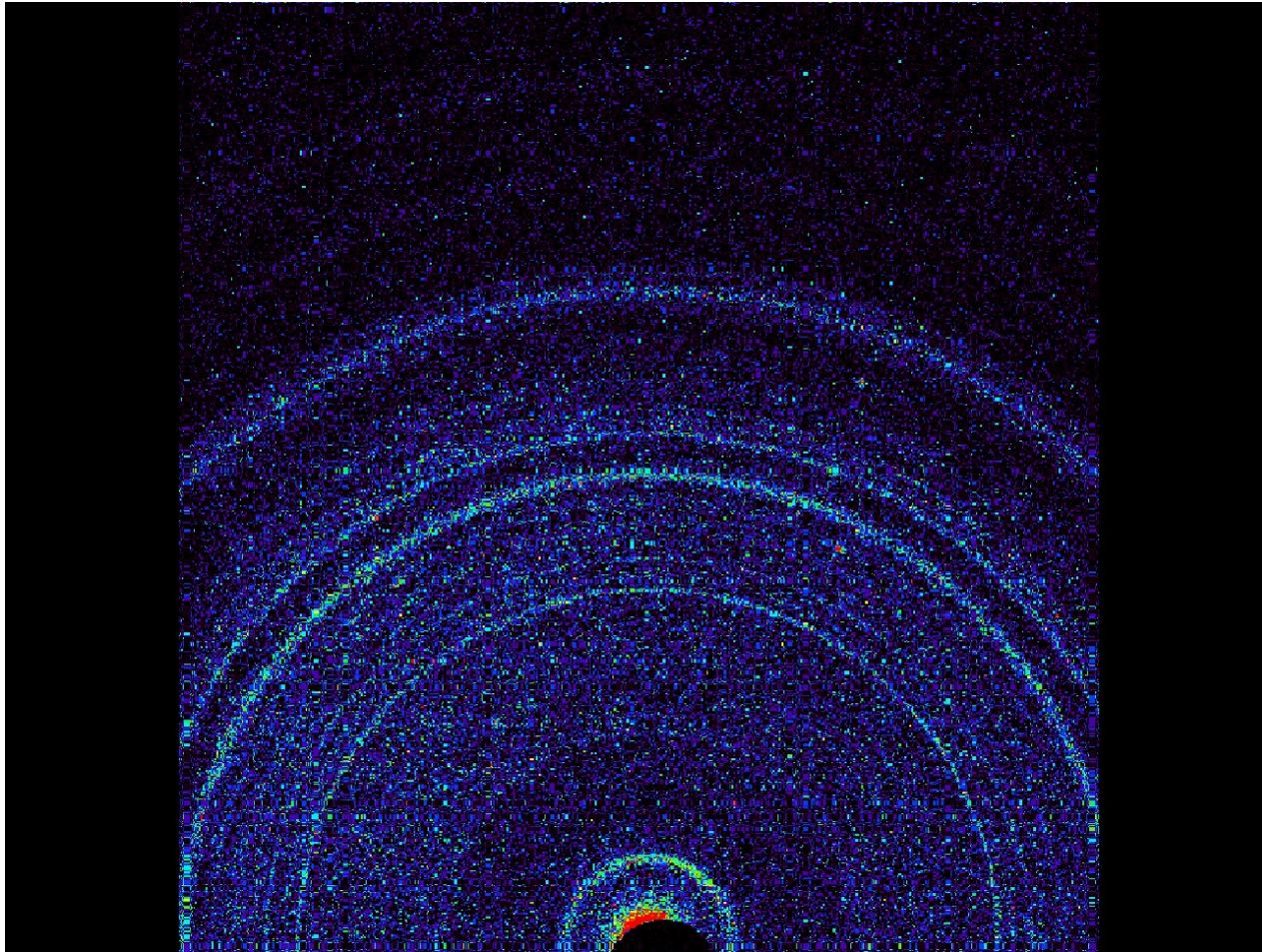
Koleszterin (jodid, 1937)



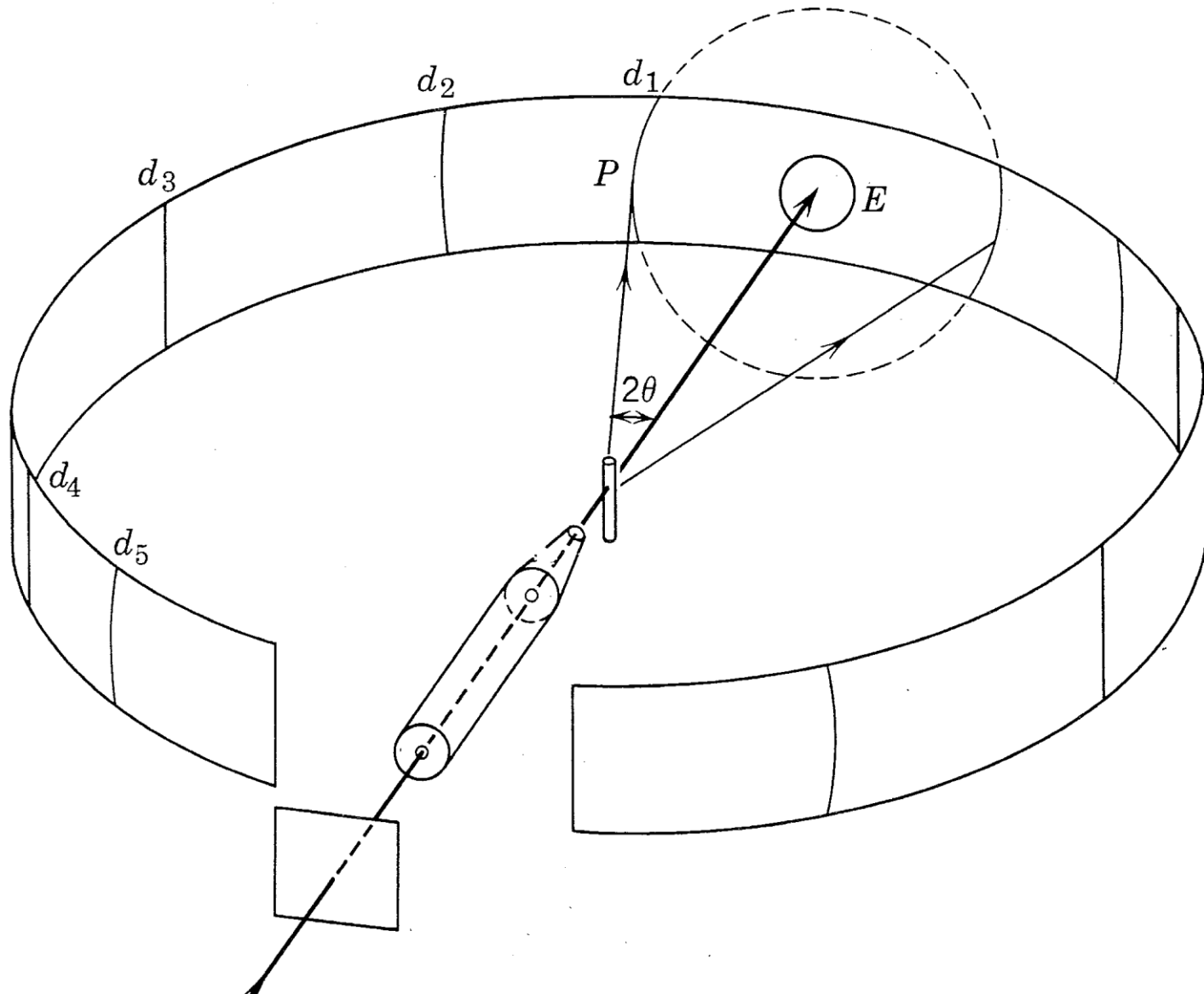
Röntgensugarak diffrakciója kristályporon



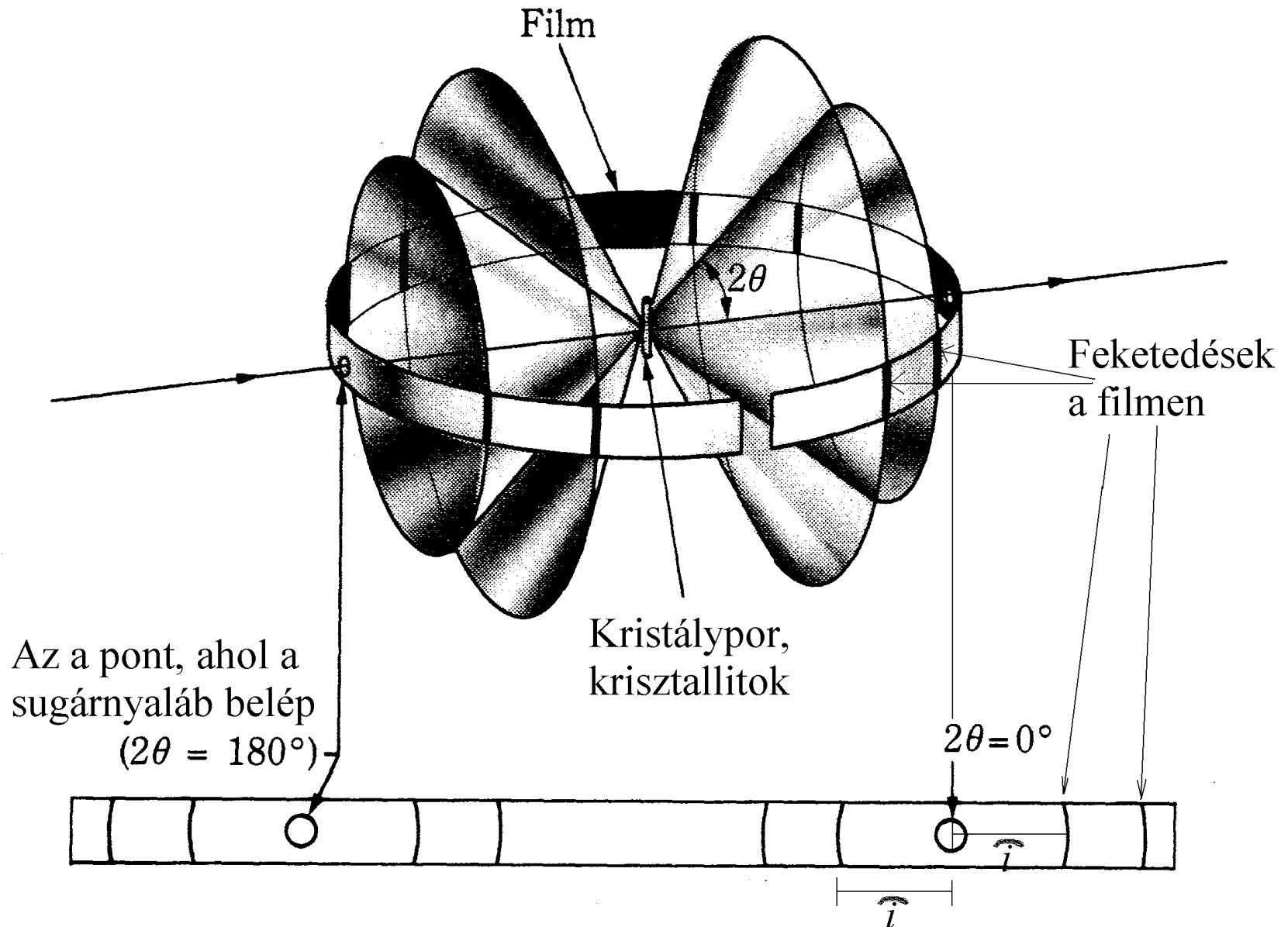
Első marsi pordiffraktogram (Curiosity-2012): (bazalt)por:
földpát, piroxén, olivin kristályos ásványokkal + amorf
(röntgenfluoreszcenciás szórt sugárzást is hozzámérve)



Röntgensugarak diffrakciója kristályporon

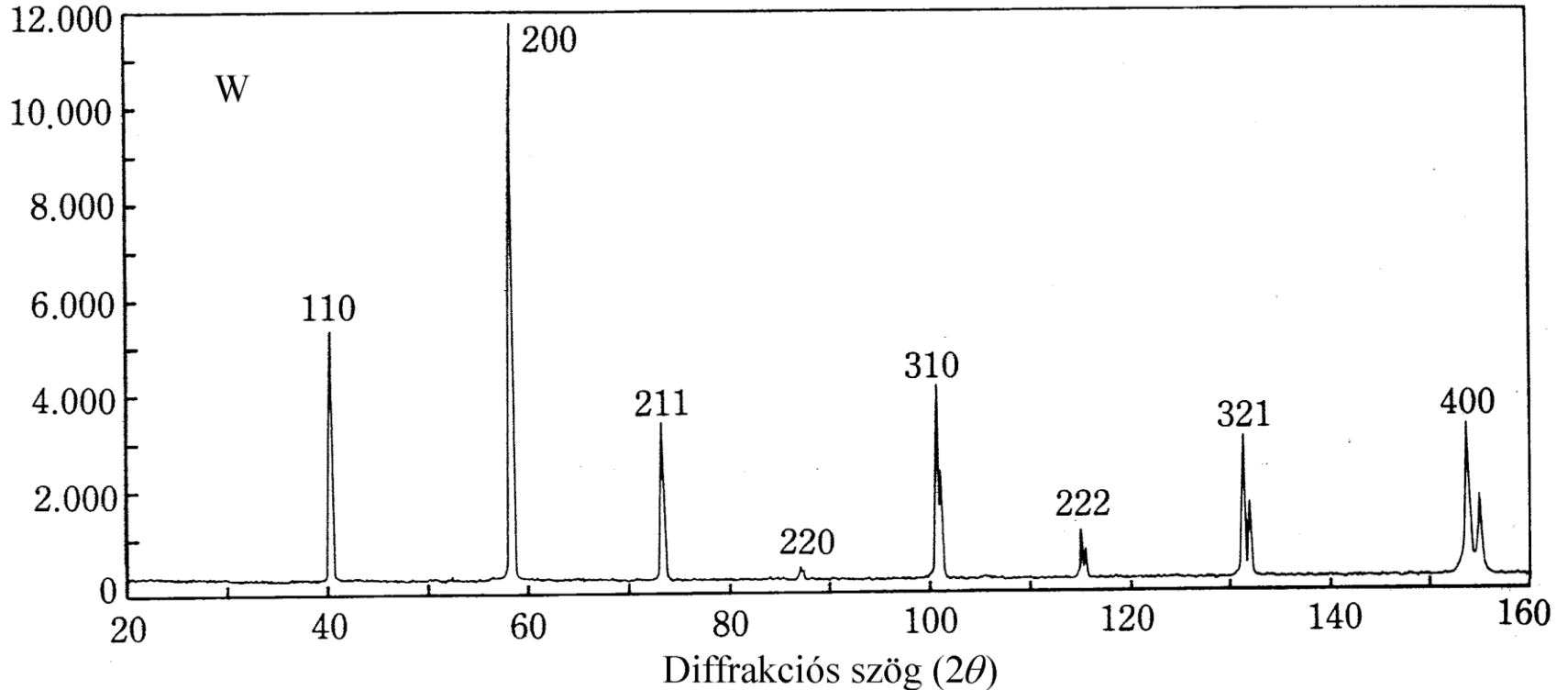


Röntgensugarak diffrakciója kristályporon



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 minden kristályos fázisra egyedileg jellemző (bár néha igenhasonló szerkezeteknél hasonlóak lehetnek)
 - Az egyes kristályos anyagok (vegyületek, elemek) minőségük (kristályszerkezetük) szerint azonosíthatók (kristályos fázisok, pl. polimorf módosulatok, eltérő oxidációs fokú oxidok, eltérő savanyúságú sók, vesekő fajták azonosítása);
 - Még kristályaik keverékében megtartják is önálló diffrakciós képüket → röntgendiffrakciós fázisanalízis (XRD), azonosítás szilárd keverékekben;

Por-röntgendiffrakciós referenciakártya, -file, pl. 00-005-628, NaCl, halit (kősó)

$$d_{i,hkl} = \frac{(n)\lambda}{2 \sin \vartheta_{i,hkl}} \quad (\text{\AA}) \quad - \quad I_{rel}^{i,hkl} = 100 \frac{I_{i,hkl}}{I_{max}} \quad (\%)$$

5-0628

d	2.82	1.99	1.63	3.258	NaCl					
I/I ₁	100	55	15	13	SODIUM CHLORIDE					
Rad. Cu	λ 1.5405	Filter.	Dia.		dÅ	I/I ₁	hkl	dÅ	I/I ₁	hkl
Cut off	I/I ₁	Ref. Swanson and Fuyat, NBS Circular 539, Vol. II, 41 (1953)				3.258	13	111		
Sys. Cubic	S.G. O ⁵ - Fm3m					2.821	100	200		
a ₀ 5.6402	b ₀	c ₀	H	A	C	1.994	55	220		
α	β	γ	Z 4	Dx 2.164		1.701	2	311		
Ref. Ibid.					1.628	15	222			
εα	n ωβ 1.542	εγ	Sign		1.410	6	400			
2V	D	mp	Color		1.294	1	331			
Ref. Ibid.					1.261	11	420			
An ACS reagent grade sample recrystallized twice from hydrochloric acid. X-ray pattern at 26°C.					1.1515	7	422			
					0.9969	2	440			
					.9533	1	531			
					.9401	3	600			
					.8917	4	620			
					.8601	1	533			
					.8503	3	622			
.8141	2	444								
Replaces 1-0993, 1-0994, 2-0818										

Nemzetközi por-röntgendiffrakciós referenciatadatbázis(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) egykristályadatokról 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, fémorganikus, ill. koordinációs 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+)

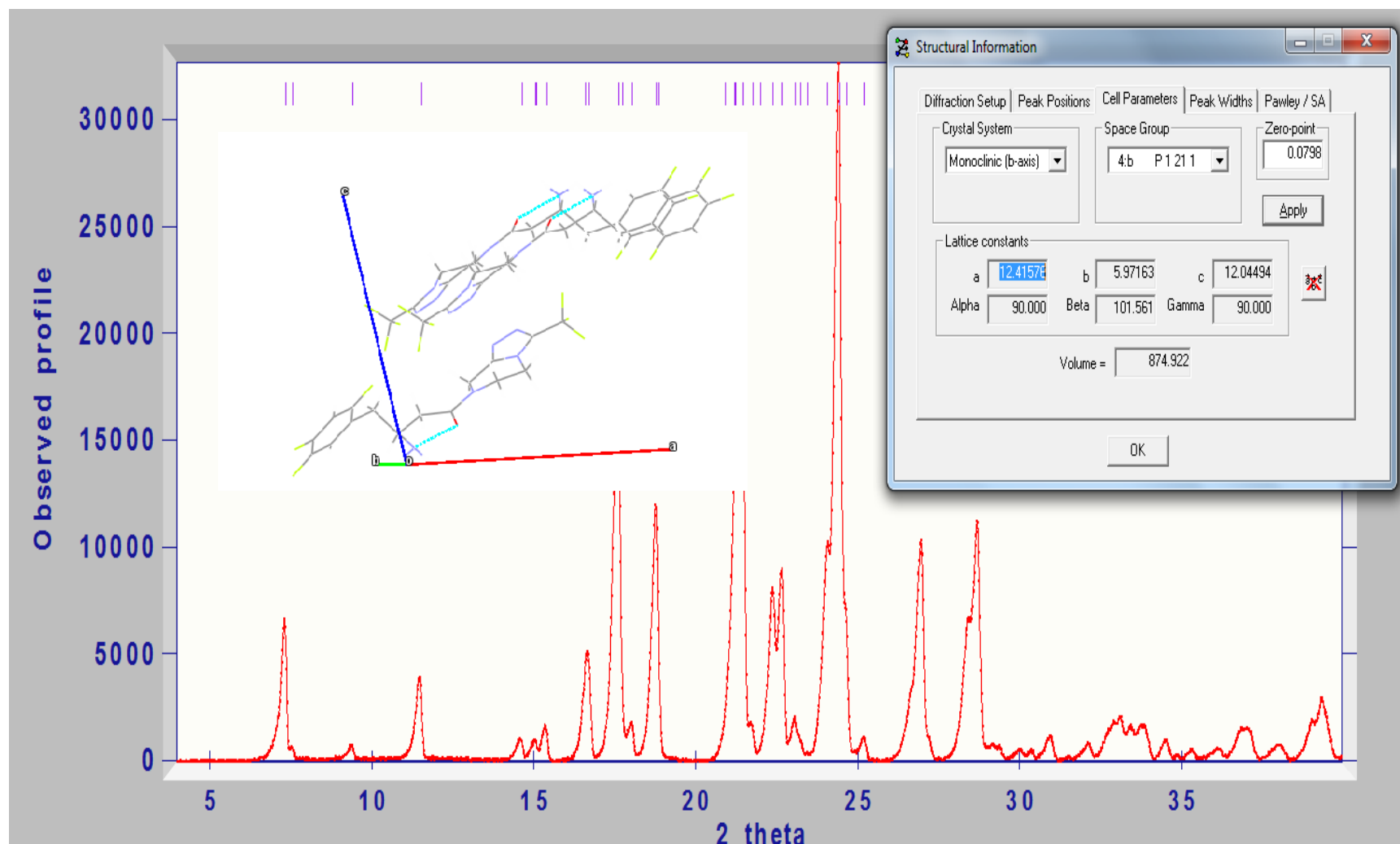
A nemzetközi pordiffrakciós adatbázis (PDF) diffrakciós referencia mintázatainak száma, forrásai és összeállításai szerint (2014.szept.)

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-2, PDF-4/Organics, 2006-2016, 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 **kritikai** értékelésével.
 - Pordiffrakciós referenciakártya hiányában az egykristály diffrakciós adatbázisokból elérhető **szimulált porfelvételek** segítségével hívásával.
 - **Rietveld-analízis** (**szerkezet porfelvételből, fázisarányok illesztése** az intenzitás arányokra), DA-SH-szerkezeti algoritmus

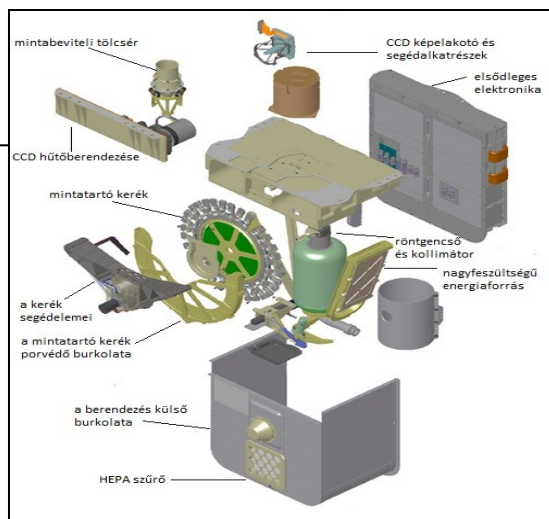
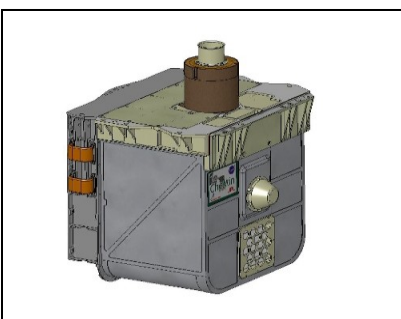
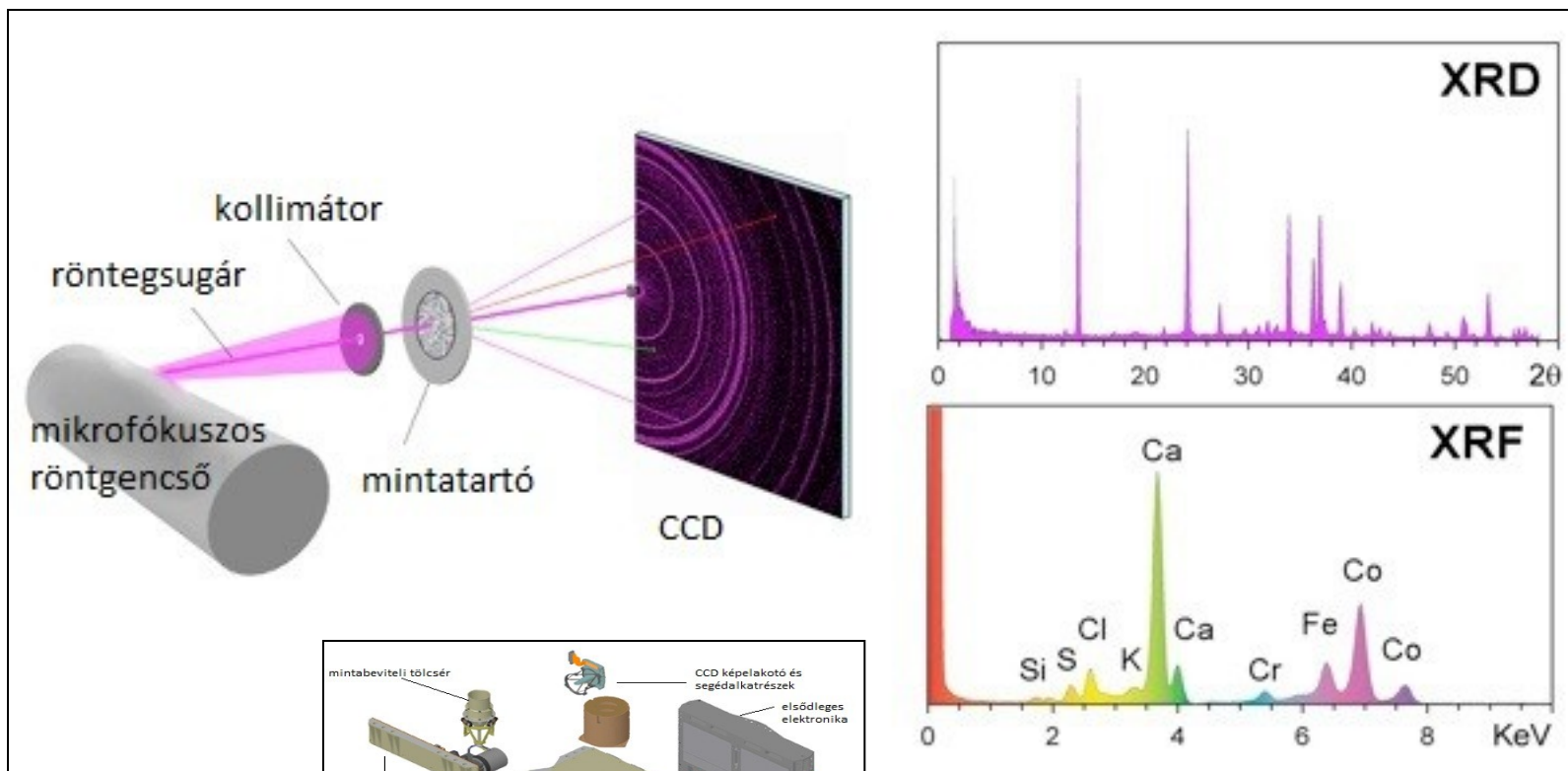
Az új diasztereomer sók, ill. ko-kristályok por-röntgendiffrakciós mintázatának indexelése, kristálytani tércsoportba sorolása, és az új rácsvegyület kristályszerkezeti elrendeződésének és molekulakonformációinak keresése



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 (**kristály/krisztallit méret**) 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

