



Krystalografia

Dyfrakcja



Podstawowe zagadnienia

- Rodzaje promieniowania używane w dyfrakcyjnych metodach badań struktur krystalicznych, ich źródła
- Fizyczne podstawy i warunki dyfrakcji
 - Równania dyfrakcji: Lauego i Braggów
 - Pojęcia: Sieć odwrotna i sfera Ewalda
 - Klasy Lauego

Definicja dyfrakcji

- **Dyfrakcją** (łac. *DiffRACTus* - rozłamany) nazywamy wzajemne oddziaływanie fal rozproszonych na węzłach sieci

W wyniku dyfrakcji następuje zmiana

- kierunku rozchodzenia się fal
- zmiany natężenia wiązki (wzmocnienie lub osłabienie)

Rodzaje promieniowania używane do badań dyfrakcyjnych

- Promieniowanie rentgenowskie (promienie X) - rozpraszane na elektronach
- neutrony - oddziałują również momenty magnetyczne
- elektrony: HEED 0,05 Å, LEED 1 Å

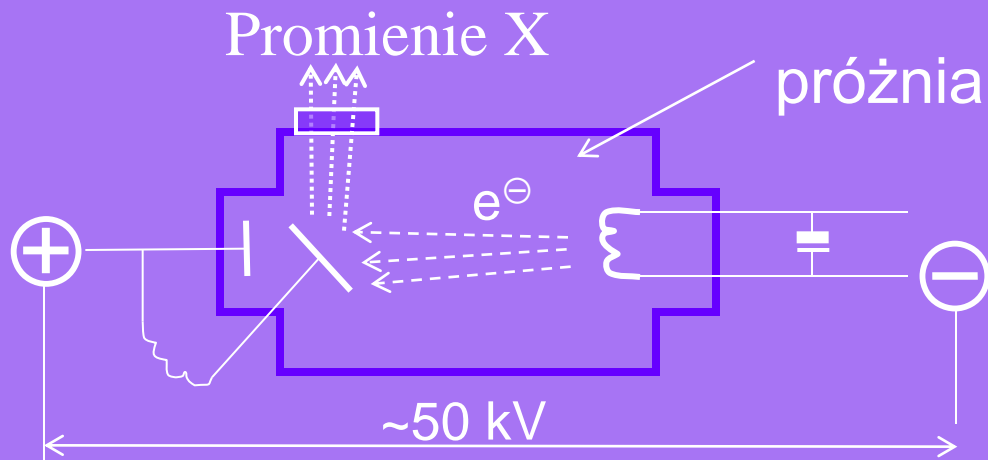
Dualizm korpuskularno-falowy (De Broglie):

$$\lambda = h/p \quad h - \text{stała Plancka, } p - \text{pęd (} p=mv \text{)}$$

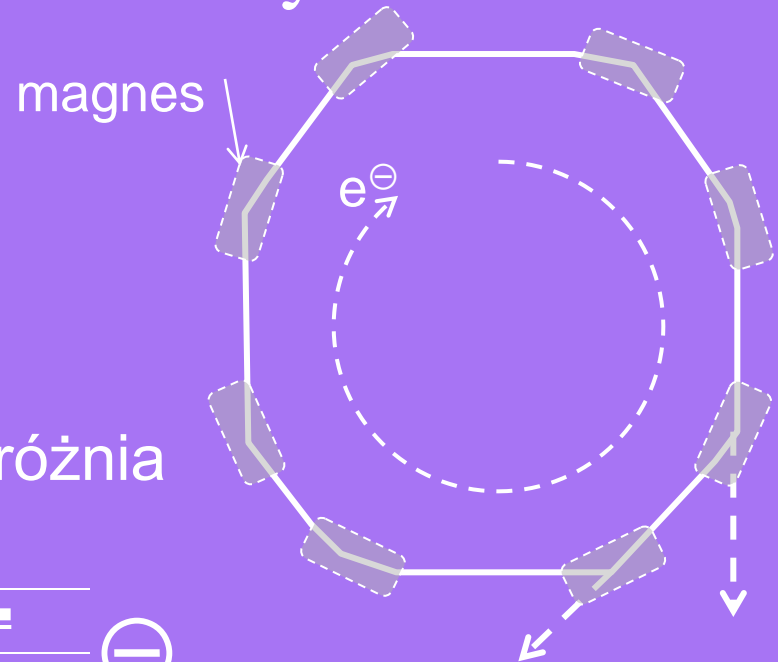
Źródła promieni rentgenowskich

■ Lampa rentgenowska

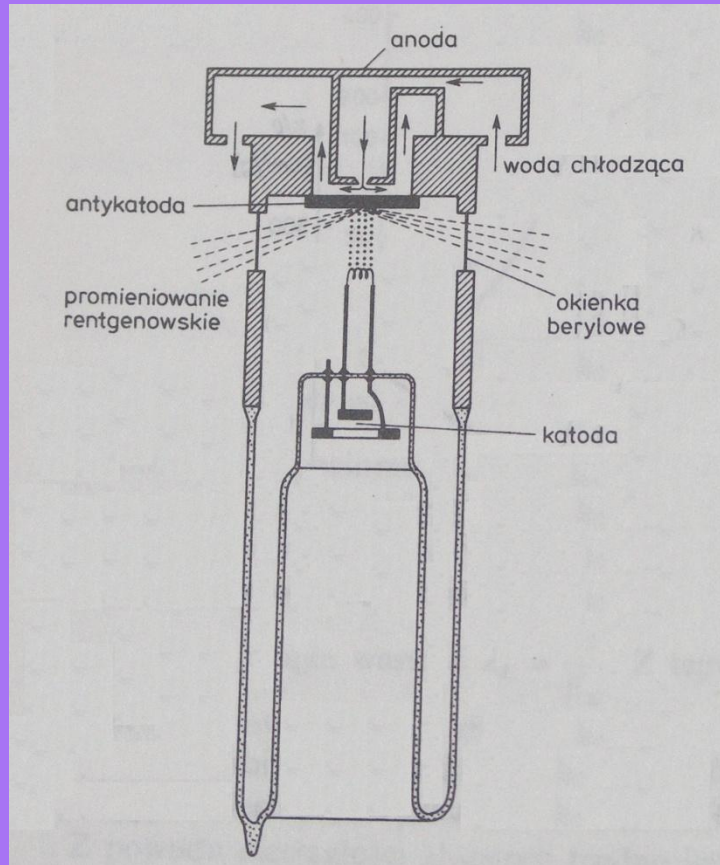
- klasyczna
- z rotującą anodą
- mikroogniskowa



■ Synchrotron



Budowa lampy rentgenowskiej



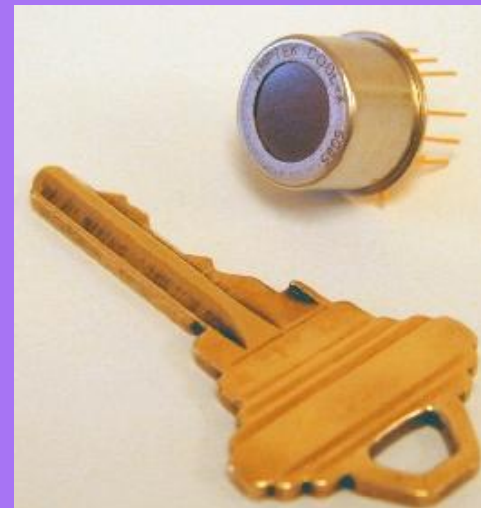
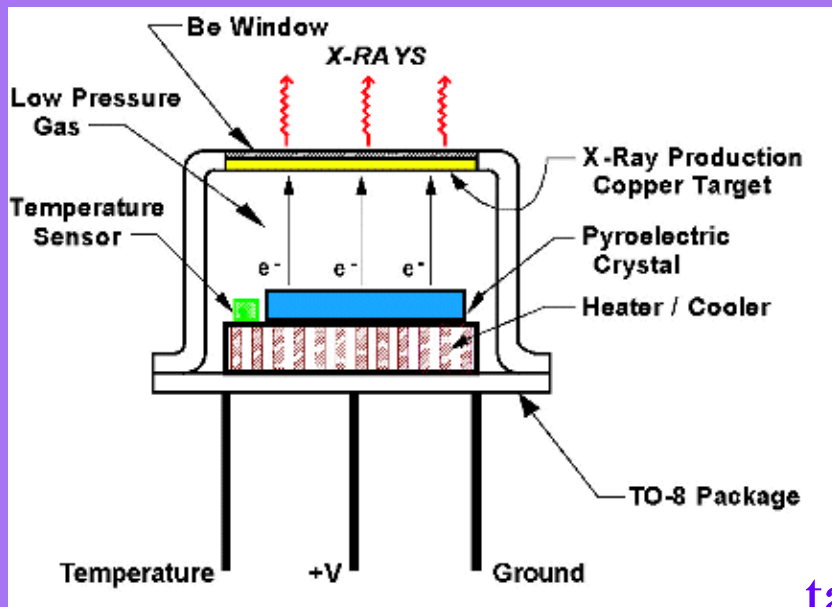
Lampa z mikroogniskiem

- Zalety: pobór mocy ok. 100W, możliwe chłodzenie powietrzem
- Moc wiązki: rzędu 0.2 mocy wiązki uzyskiwanej w synchrotronach



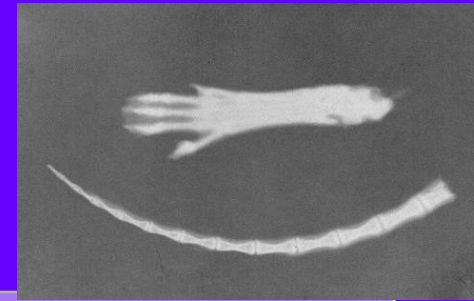
Generowanie promieni X, inne

- AMPTEK Inc. USA Pyroelectric X-ray generator!
- *J.D. Brownridge and S. Raboy "Investigations of pyroelectric generation of X-rays" Journal of Applied Physics, Vol. 86, No. 1, July 1999*

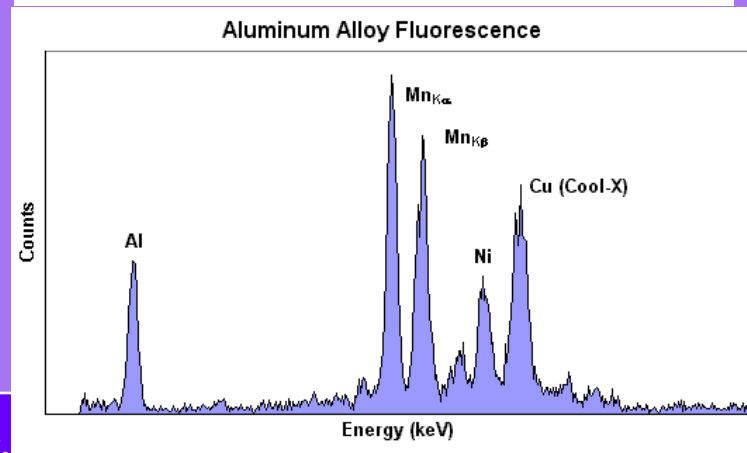
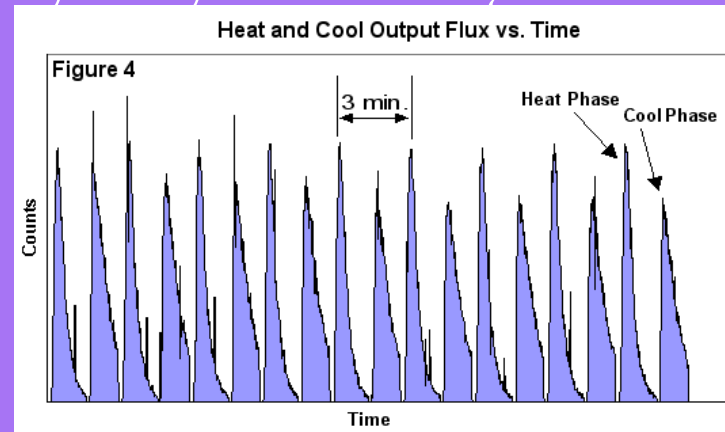


tantalan litu

Ciekawostki: COOL-X



- obecna cena ok. 2500\$, zasilanie 9V, moc <math><300\text{mW}</math>
- czas życia ok. 1000h, jeśli używany 1-3 h/dobę



Właściwości promieni X

W rentgenografii używa się promieniowanie **monochromatyczne** (jedna długość fali)

- Długość fali zależy od materiału antykatody,

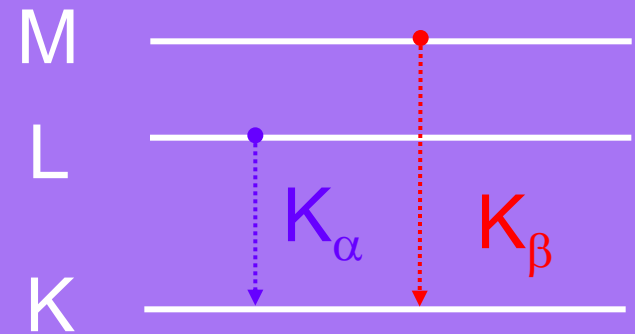
K_{α}

${}_{29}\text{Cu}: \lambda = 1,54178 \text{ \AA}$

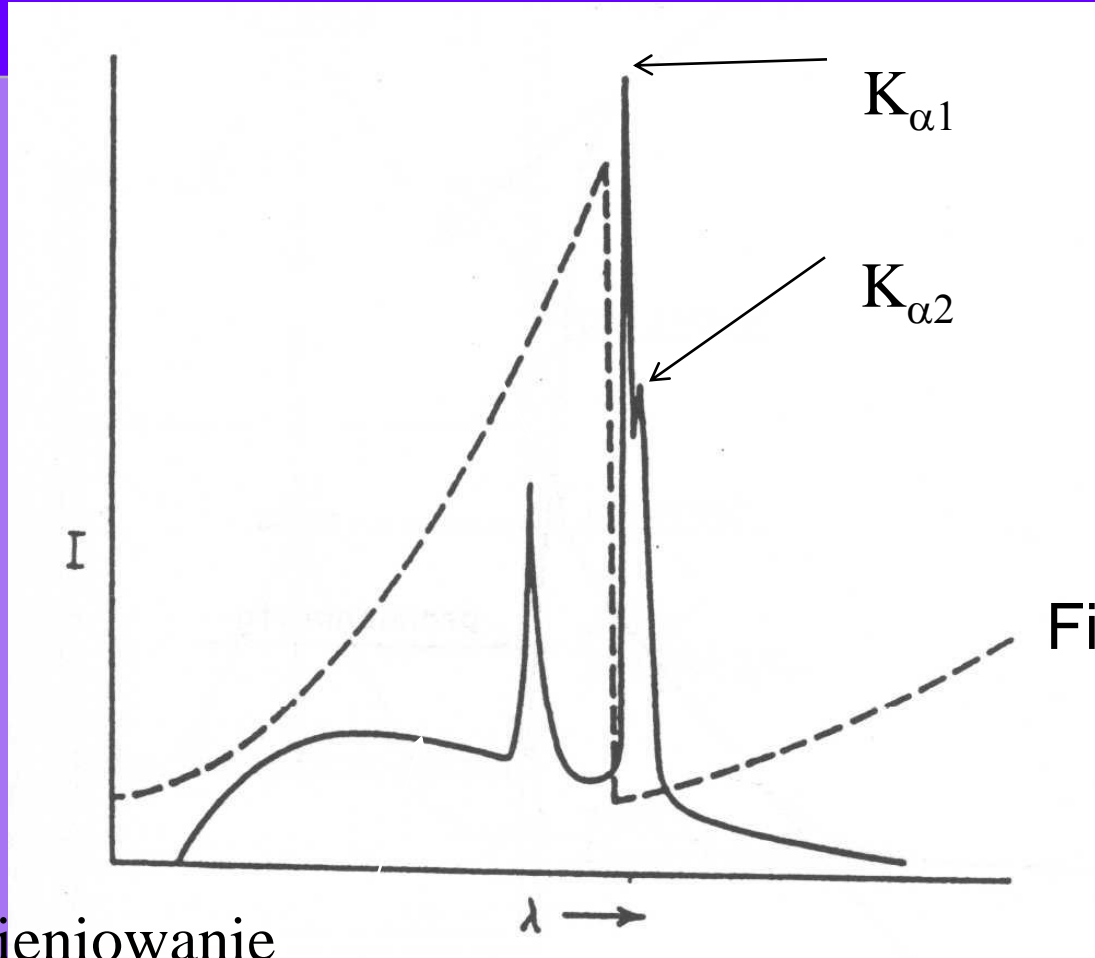
${}_{42}\text{Mo}: \lambda = 0,71069 \text{ \AA}$

- Rozpraszanie

- Absorpcja (zwykle mniejsza dla krótszych fal)



Widmo promieni lampy Cu



promieniowanie
ciągłe

Filtr Ni

Monochromatyzacja wiązki

W celu wydzielenia promieniowania o jednej długości fali stosuje się

- filtry absorpcyjne

- cienka folia z metalu o liczbie atomowej 1-2 mniejszej od materiału antykatody

np. ^{28}Ni dla ^{29}Cu , ^{40}Zr dla ^{42}Mo

- monochromatory krystaliczne

- polikrystaliczny grafit lub monokryształ krzemu czy kwarcu

Detektory

Do detekcji promieni rentgenowskich używa się

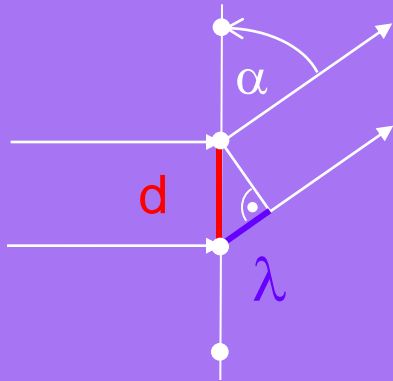
- błon światłoczułych (fotograficznych)
- liczniki „punktowe”: Geigera- Millera lub scyntylacyjne
- płyty odwzorowujące (*imaging plate*)
- elektroniczne detektory powierzchniowe CCD (*charge coupled device*)

Rozpraszanie promieni X

- Promienie X rozpraszane są na **elektronach**
- Każdy rozpraszający atom staje się źródłem fali, która nakłada się na fale rozpraszane przez sąsiednie atomy
- Fala ulega wzmocnieniu, jeżeli drgania są zgodne w fazie - droga promieni X różni się o całkowitą wielokrotność długości fali

Ugięcie wiązki

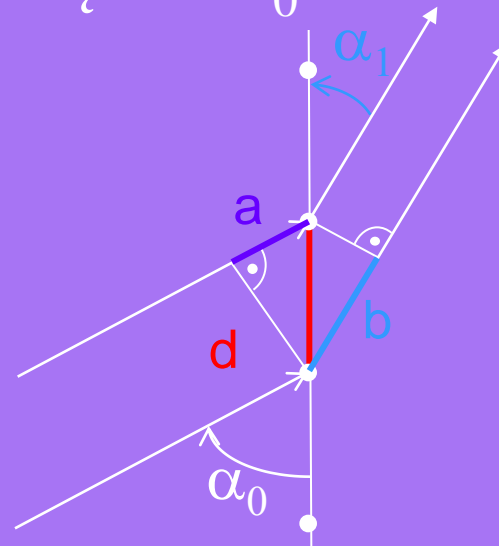
- Wiązka prostopadła do prostej sieciowej



$$\frac{n\lambda}{d} = \cos \alpha$$

Duże odstępki d - małe kąty ugięcia

- Wiązka pada pod kątem α_0



$$b-a = n \lambda$$

$$d(\cos \alpha_1 - \cos \alpha_0) = n \lambda$$

Równania Lauego

- Aby nastąpiło wzmocnienie wiązki drogi czoła fali muszą różnić się o całkowitą wielokrotność długości fali
- Warunki te muszą być spełnione jednocześnie w trzech wymiarach
 - $a(\cos \alpha_0 - \cos \alpha_1) = h \lambda$
 - $b(\cos \beta_0 - \cos \beta_1) = k \lambda$
 - $c(\cos \gamma_0 - \cos \gamma_1) = l \lambda$

Max von Laue (1879-1960)

wyprowadził równania w 1912, Nobel 1914

Konsekwencje warunków dyfrakcji

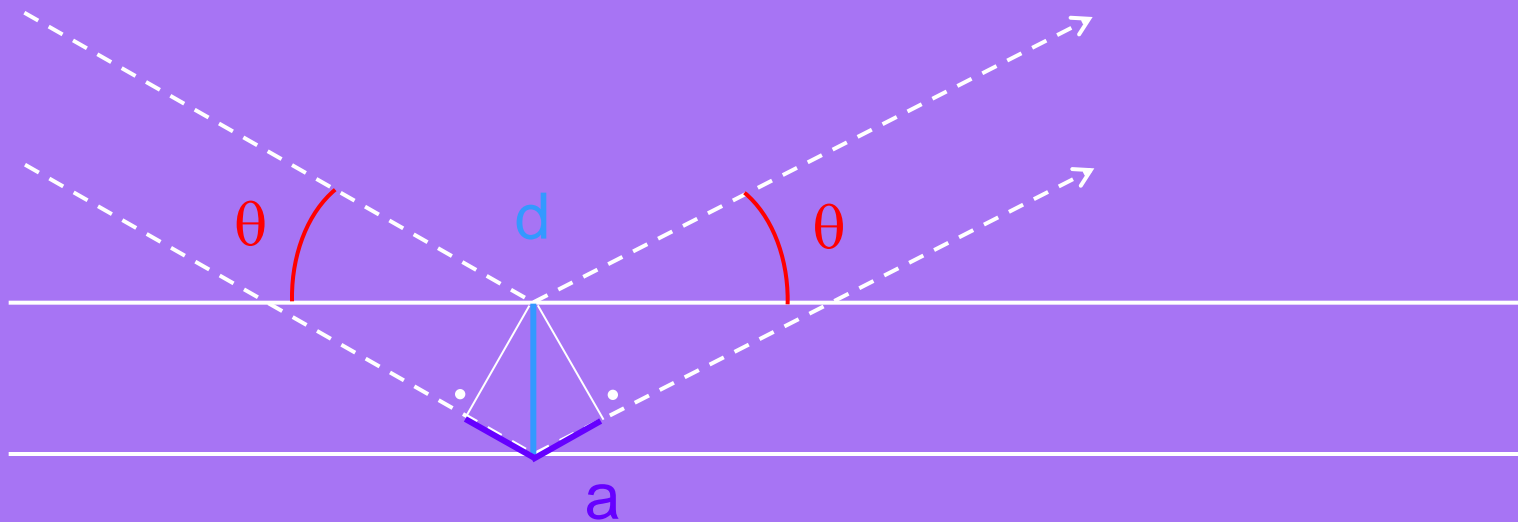
- Dyfrakcja na punktach prostej sieciowej daje **stożki** współśrodkowe
- Dyfrakcja na punktach płaszczyzny prowadzi do wzmocnienia na **liniach** przecięcia tych stożków
- Dyfrakcja na trójwymiarowej sieci kryształu daje **układ punktów** w których przecinają się trzy zbiory stożków

Równanie Bragga (1913 r.)

- Rozpatrujemy odbicie od płaszczyzn

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

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



Sieć odwrotna

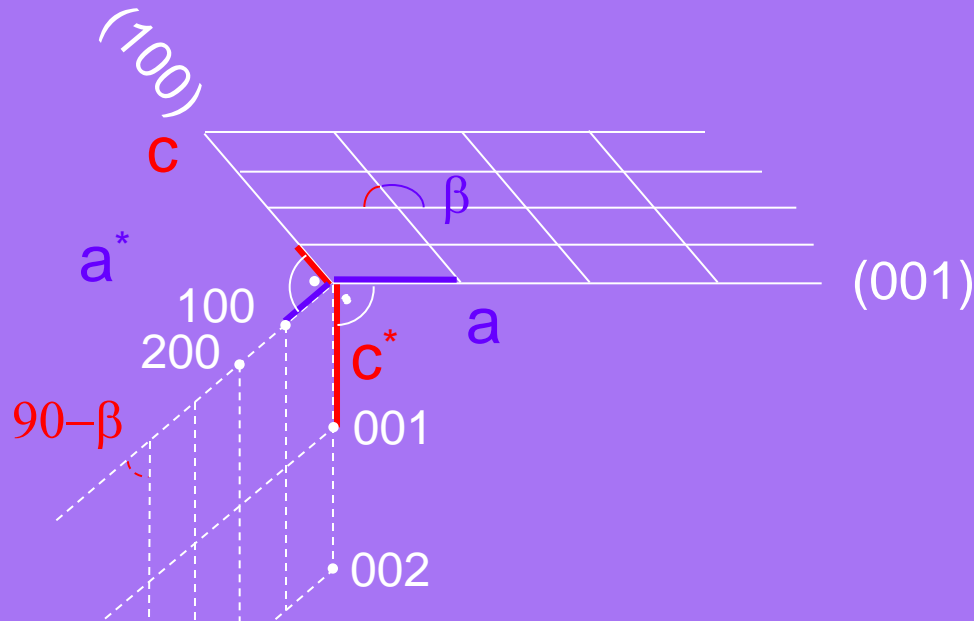
$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Dużej odległości płaszczyzn odpowiada mały kąt odbłyску θ .

- Obraz dyfrakcyjny kryształu jest trójwymiarowym zbiorem punktów i stanowi tzw. **sieć odwrotną**
- Każdej rodzinie płaszczyzn o indeksach Millera hkl odpowiada refleks o tych samych indeksach w sieci odwrotnej

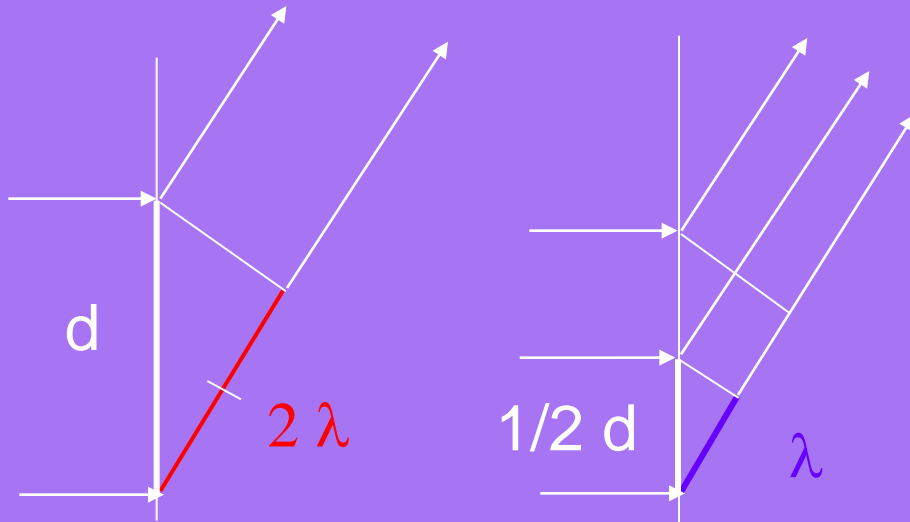
Konstrukcja sieci odwrotnej

- Długości stałych sieciowych stanowią odwrotności stałych sieci rzeczywistej, $aa^*=1$, $bb^*=1$, $cc^*=1$
- spełnione są równania
 $a^* = (b \times c)/V$, $b^* = (c \times a)/V$ i $c^* = (a \times b)/V$



Sieć odwrotna c.d.

- Drugi rząd refleksu pochodzący od płaszczyzny (001) ma identyczne położenie jak refleks pierwszego rzędu pochodzący od płaszczyzny (002)

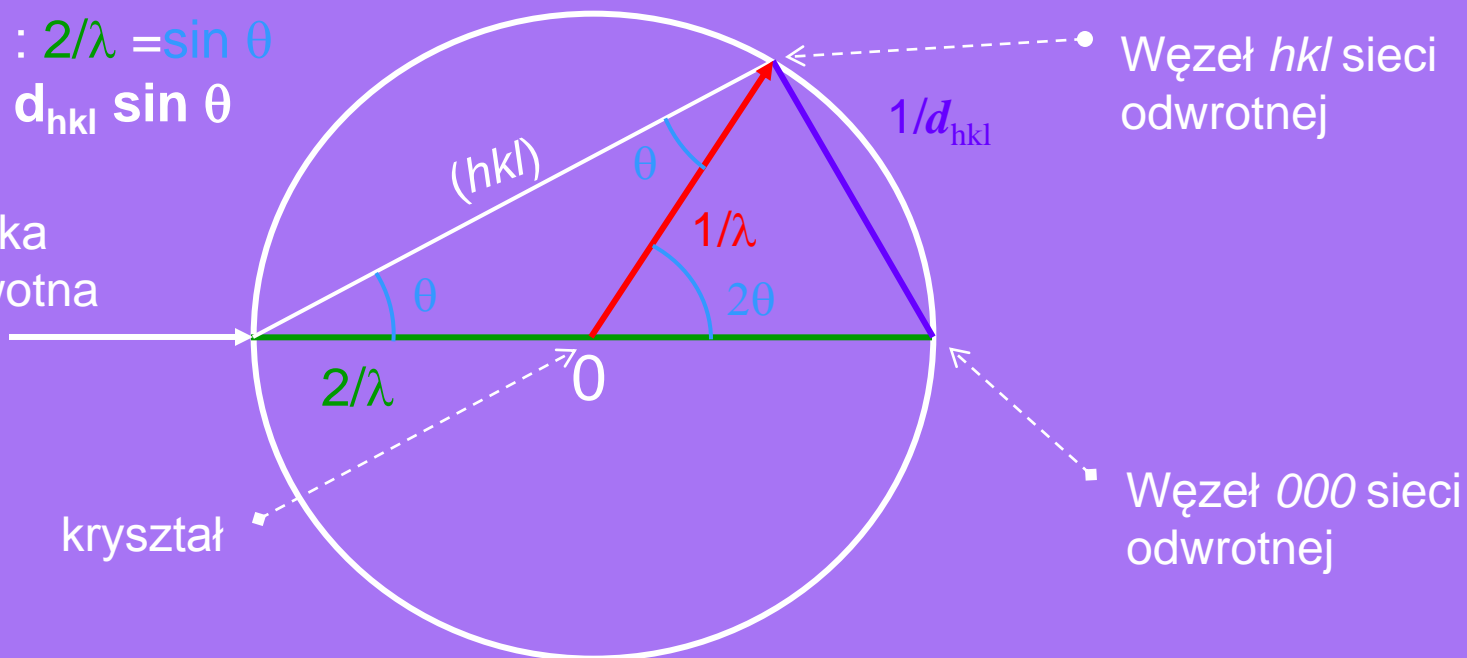


Konstrukcja Ewalda

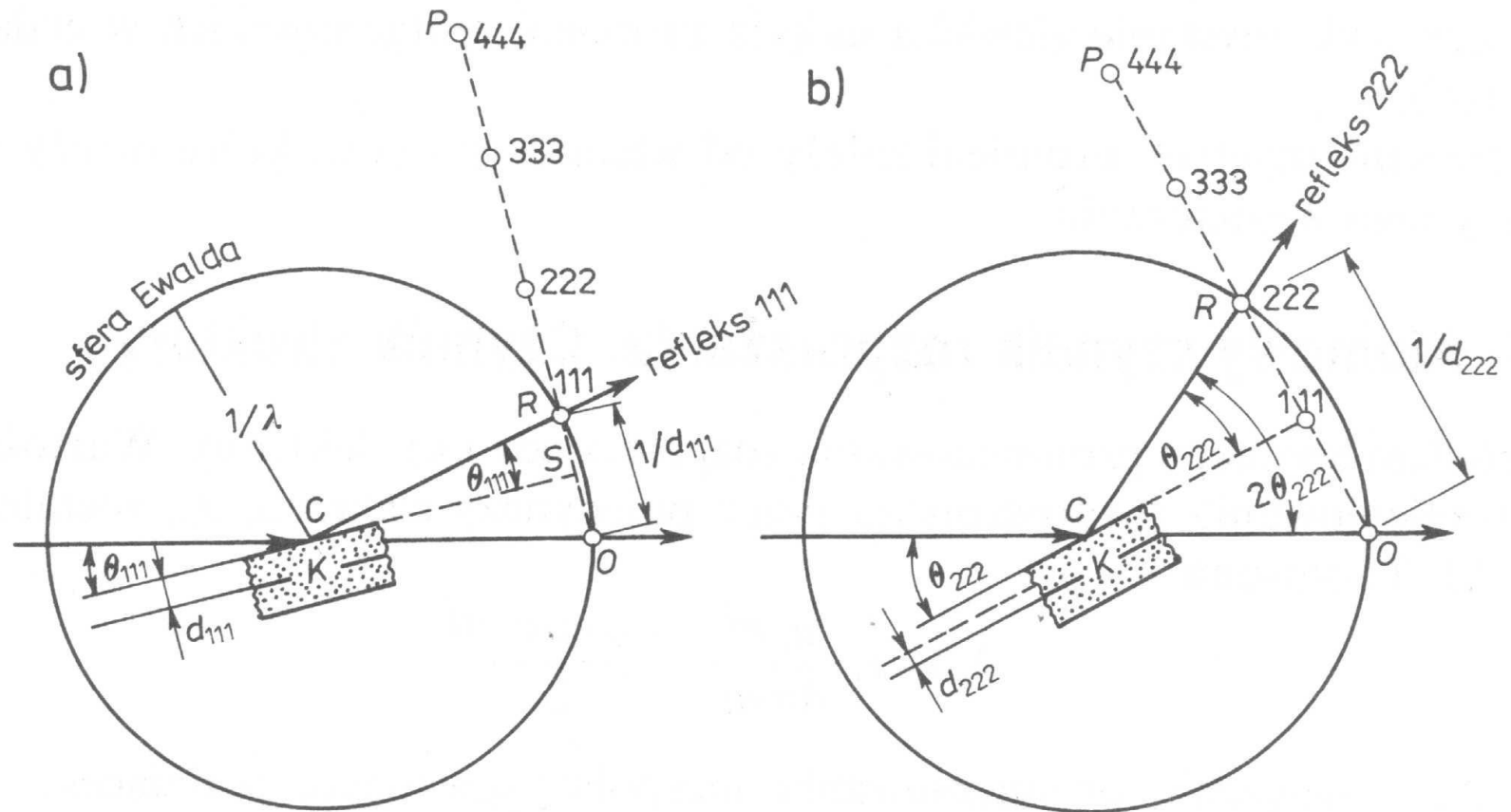
- Związek sieci odwrotnej z równaniem Bragga obrazuje konstrukcja Ewalda

$$1/d_{hkl} : 2/\lambda = \sin \theta$$
$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Wiązka pierwotna



Interpretacja geometrii dyfrakcji



Rys. 7.16. Interpretacja geometrii dyfrakcji za pomocą sfery Ewalda i sieci odwrotnej. a) Refleks pierwszego rzędu od płaszczyzny (111), b) refleks drugiego rzędu od płaszczyzny (111)

Cechy konstrukcji Ewalda

- Warunkiem dyfrakcji jest umieszczenie węzła sieci odwrotnej na sferze Ewalda
- Pokazuje kierunek wiązki ugiętej
- Pokazuje położenie płaszczyzny powodującej dyfrakcję
- Umożliwia znajdowanie położenia kolejnych refleksów dyfrakcyjnych
- W celu rejestracji refleksów należy kolejne węzły sieci odwrotnej umieszczać na sferze Ewalda i mierzyć ich natężenie

Podstawowe obliczenia

- Wielkość sfery Ewalda (ilość refleksów) zależy od długości fali: $r = 1/\lambda$

- Maksymalny rząd refleksu od danej płaszczyzny: $n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$, $\sin \theta \leq 1$

$$n = 2d/\lambda$$

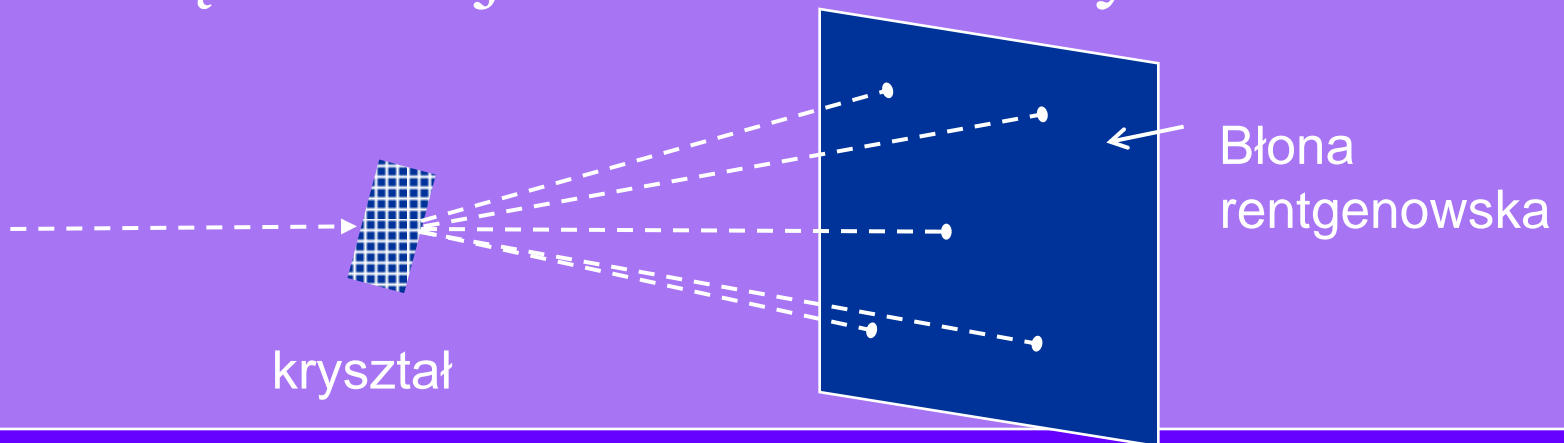
przykład:

układ regularny, $a = 4 \text{ \AA}$, lampa molibdenowa $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$,
płaszczyzna (001)

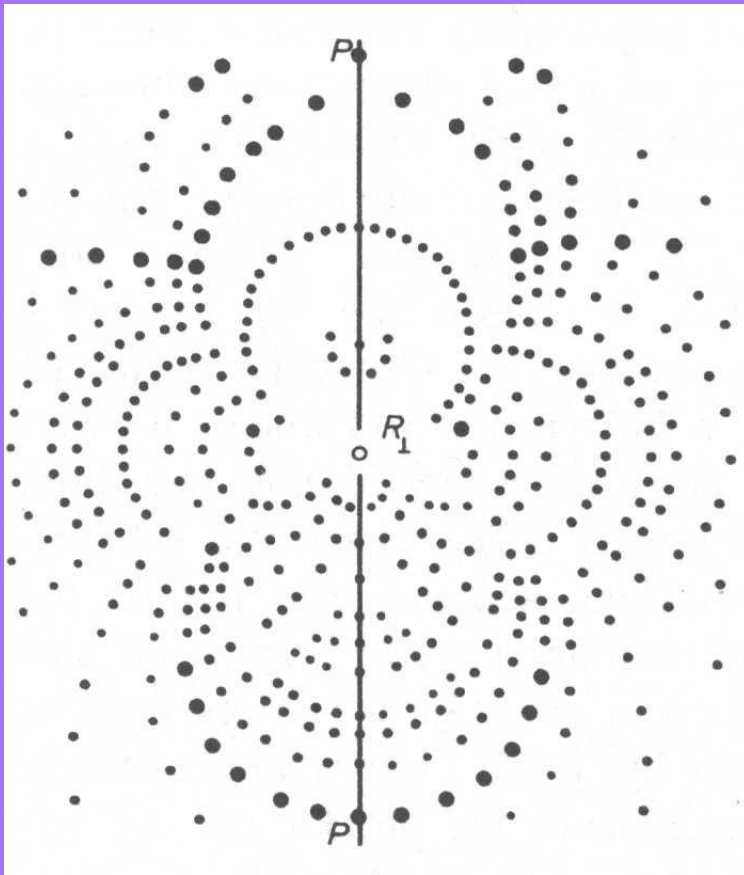
$n = 8/0,7107 = 11,2565$ czyli maksymalnie można zarejestrować **11** rząd refleksu

Metoda Lauego

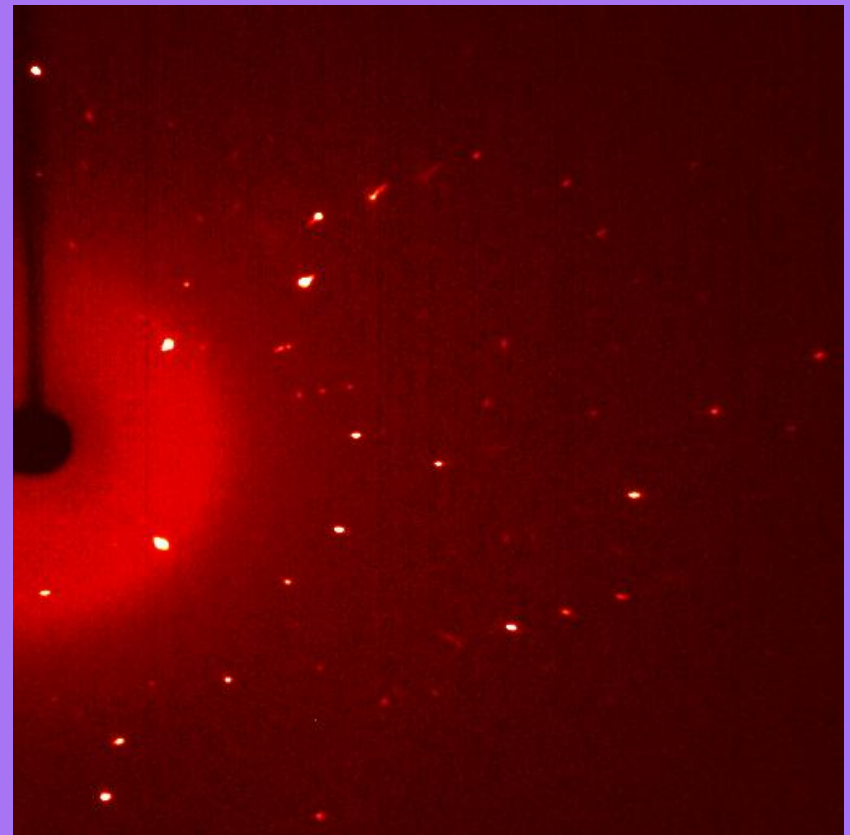
- Wiązka promieni X pada na nieruchomy monokryształ, ulega dyfrakcji i jest rejestrowana na płaskiej, nieruchomej błonie fotograficznej
- Wiązka nie jest monochromatyczna



Przykładowe zdjęcia

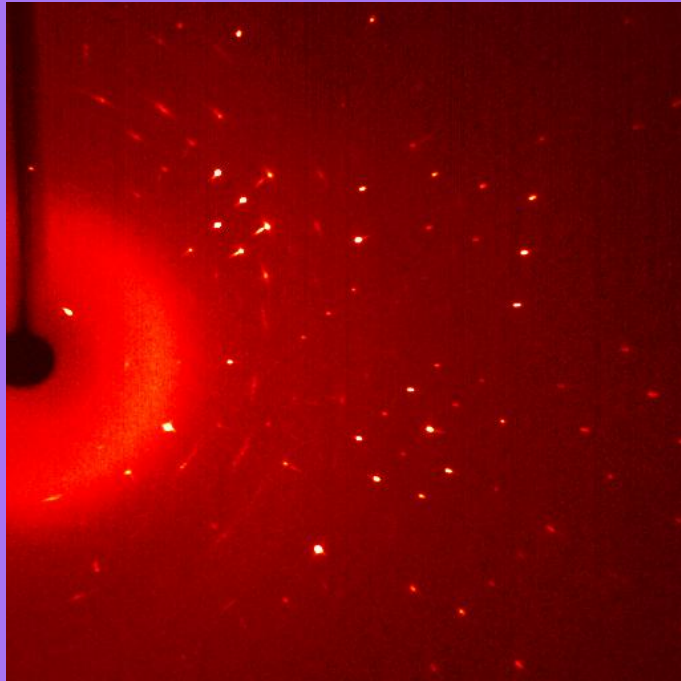


Obraz na błonie fotograficznej

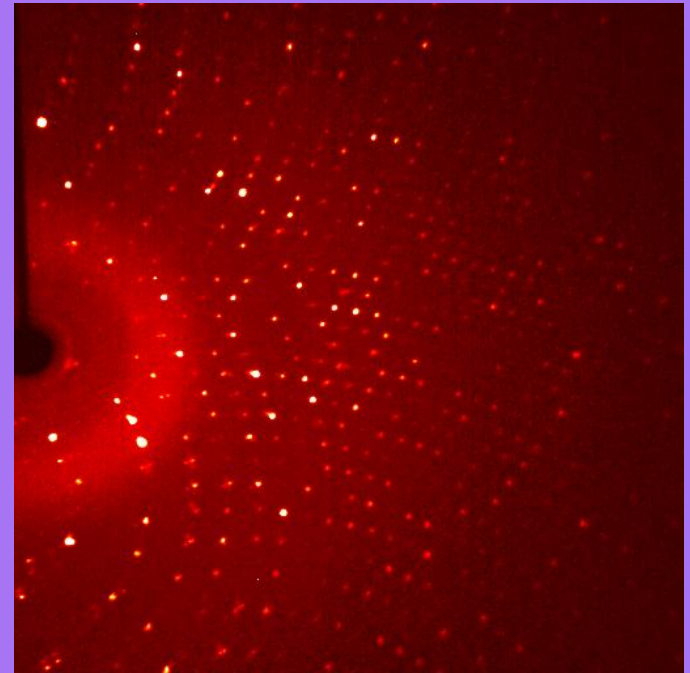


Obraz na matrycy CCD

Dyfrakcja a wielkość sieci



komórka elementarna (P21/c):
13.195 11.467 15.728
90 101.0 90



komórka elementarna (Pbcu):
24.614 24.097 52.180
90 90 90

Analiza lauegramów

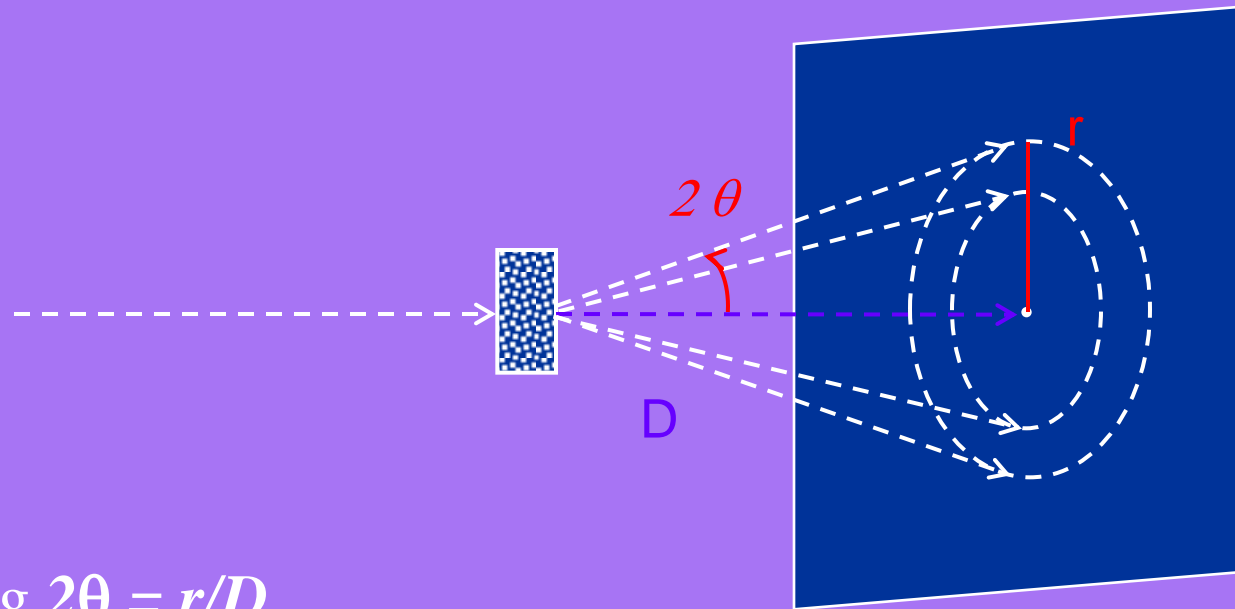
Na podstawie uzyskanych zdjęć można zorientować się:

- czy obiekt jest monokryształem, bliźniakiem czy obiektem polikrystalicznym
- jaka jest symetria kryształu - zakwalifikować go do jednej z klas Lauego
- zorientować kryształ w przestrzeni zgodnie z wybraną osią w celu dalszych badań

Klasy Lauego

- Prawo Friedla: $I_{hkl} = I_{-h -k -l}$
- Symetria rentgenogramów: symetria grup punktowych podwyższona o środek symetrii
- 11 klas Lauego (Friedla):
 - $\bar{1}$, $2/m$, mmm , $4/m$, $4/mmm$, $\bar{3}$, $\bar{3}m$,
 $6/m$, $6/mmm$, $m\bar{3}$, $m\bar{3}m$

Dyfrakcja na materiałach polikrystalicznych



$$\operatorname{tg} 2\theta = r/D$$

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

Podsumowanie

- Do badań ilościowych w rentgenowskiej analizie strukturalnej używa się promieniowania monochromatycznego
- Warunki dyfrakcji określają równania Lauego bądź równanie Bragga
- Pojęcia sieci odwrotnej i sfery Ewalda ułatwiają interpretację obrazu dyfrakcyjnego
- Zastosowanie metody Lauego umożliwia podjęcie badań jakościowych oraz ocenę symetrii kryształu przez przypisanie mu jednej z 11 klas Lauego