

Seriál: Experimentální metody fyziky – rentgenové metody

Úvod seriálu 39. ročníku

Milí řešitelé, vítajte u dalšího ročníku seriálu Fyzikálního korespondenčního semináře. Ve FYKOSu se nejčastěji setkáváte s teoretickými výpočetními úlohami, které vás učí přemýšlet o fyzice, hledat cesty k řešení problémů, rozlišovat podstatné od nepodstatného a přicházet s novými nápady, myšlenkami a postupy. Tyto dovednosti jsou nesmírně důležité – nejen pro úspěch v soutěži, ale i pro celkové porozumění tomu, jak svět funguje. Fyzika však není jen o počítání na papíře či simulacích na počítači. Každá teoretická předpověď totiž nakonec stojí a padá s experimentem, protože musí být ověřena měřením nebo pozorováním. Stejně tak se ale může stát, že experiment ukáže něco, co teorie zatím nedokáže vysvětlit – a právě tak začínají nové vědecké revoluce. Teorie a experiment tedy společně vedou k objevům, které zásadně proměňují naše chápání světa a skrze technologický posun dokonce mění celou společnost.

Jak už dobře víte, většina úloh ve FYKOSu je zaměřena na teorii. Experimentální úloha se z praktických důvodů objevuje v každé sérii pouze jedna, musí být totiž proveditelná i v domácích podmínkách, takže od ní nelze čekat zásadní objevy. Právě proto jsme se rozhodli letošní seriál věnovat experimentální fyzice tak, jak se dělá na špičkových vědeckých pracovištích. Ukážeme si metody, které umožňují zásadní posuny v poznání a které mohou v budoucnu přinést objevy s přímým dopadem na naše životy.

V každé sérii vás čeká jedno velké téma. Podíváme se, jak lze sledovat jednotlivé atomy, i jak se zkoumá opačná strana rozměrové škály – hvězdy a vesmír. Budeme zkoumat, co drží atomy pohromadě i jak se chovají nabitě částice. Nevynecháme ani světlo a musíme uvést i to, jak různé částice detekovat a jak interpretovat naměřená data. Za šest sérií samozřejmě nemůžeme obsáhnout všechny oblasti experimentální fyziky. Zaměříme se proto ale na ty metody, se kterými se můžete setkat při vašem případném studiu na Matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy, jež FYKOS zaštiťuje. Naším hlavním cílem je, abyste si letos nejen prohloubili znalosti, ale především okusili, jak fascinující a nepostradatelná je experimentální fyzika, protože právě díky ní se naše chápání světa posouvá vpřed.

Ještě než se ponoříme do metod založených na interakci rentgenového záření s hmotou, rozdělíme si fyzikální experiment na dvě základní skupiny. První z nich jsou přirozené experimenty, při nichž pouze pozorujeme nějaký přírodní děj bez možnosti zásahu experimentátora. Typickým příkladem je astronomie a astrofyzika, kde sledujeme procesy a vlastnosti objektů ve vesmíru, ale jejich chování nijak neovlivníme. Naopak v kontrolovaných experimentech můžeme podmínky záměrně nastavovat a sledovat, jak ovlivňují výsledky. To se děje v laboratořích, kde pracujeme s vybraným vzorkem. Obecným schématem většiny experimentálních metod je zkoumání odezvy vzorku na určitý podnět (*signál*). Signálem může být světlo, proud částic, elektrické nebo magnetické pole, mechanický tlak či tepelný impuls. Odezvou pak mohou být emitované částice, rozptýlené záření, změna teploty nebo elektrické vlastnosti vzorku. *Odezvu* je nutné vhodně detekovat, čímž získáme naměřená data. Ta ale sama o sobě ještě nic neříkají:

je třeba je analyzovat, vyhodnotit jejich nejistoty a porovnat je s teoretickými modely. Teprve tak získáme fyzikální poznatek.

Rentgenové záření

V prvním dílu seriálu tohoto ročníku si představíme dvě metody, jejichž signálem je rentgenové záření, které interaguje se vzorkem. V případě fotoelektronové spektroskopie je pak odezvou proud elektronů, u rentgenové difrakce měříme opět rentgenové paprsky.

Rentgenové záření je součástí spektra elektromagnetického záření podobně jako viditelné světlo. Toto záření se ve vakuu šíří rychlostí světla $c = 299\,792\,458\,\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, což je známá fyzikální konstanta. Podle teorie relativity se objekty ani informace ve vakuu nemohou šířit rychleji než světlo. V jiných prostředích je pak rychlost světla nižší. Kromě rychlosti šíření je elektromagnetické záření popsáno i jinými veličinami. Uvažujme, že v daném místě prostoru se elektrické pole mění s časem jako funkce sinus. Čas, za který se pole dostane do výchozího stavu, nazýváme periodou, značíme jej T . Vlnění ale stále putuje i v prostoru a za jednu periodu urazí vzdálenost, kterou nazýváme vlnovou délkou

$$\lambda = cT = \frac{c}{f}.$$

Symbolem f jsme označili frekvenci, pro kterou platí $f = 1/T$. Frekvence nám udává, kolik period nastane za jednu sekundu.

Rychlost elektromagnetického záření ve vakuu je vždy c , může se ale lišit svou vlnovou délkou (a tedy i periodou a frekvencí). Vlnová délka viditelného světla je pro fialovou barvu kolem rovna 400 nm, pro červenou pak až 750 nm. Lidské oko tak dokáže rozlišit vlnovou délku přicházejícího záření a přiřadit mu určitou barvu. To ovšem platí jen v úzkém rozsahu vlnových délek, od zmiňovaných 400 nm do 750 nm.

Světlo¹ s delší vlnovou délkou do 1 mm nazýváme infračervené. Ačkoli toto světlo nedokážeme detekovat našima očima, můžeme jej cítit jako sálavé teplo. Ještě vyšší vlnovou délku pak má mikrovlnné a rádiové záření. Ta se používají pro komunikaci a přenos informací v našich technologiích. Na opačnou stranu od viditelného spektra je pak ultrafialová oblast. Mezi 10 nm až 1 pm je pak rentgenové záření, kterému se budeme v tomto dílu věnovat. Záření s ještě kratší vlnovou délkou označujeme jako gamma záření. Na některé z těchto částí spektra narazíme později narazíme v dalších dílech seriálu.

Podstata světla je ale složitější. Kromě vlnových vlastností, jako je zmíněná vlnová délka a frekvence, má i částicovou povahu. Záření se přenáší ve formě částic zvaných *fotony*, které jsou popsány energií a hybností. Nemají ovšem náboj ani hmotnost. Jejich energie je kvantovaná, takže nemůže mít libovolnou hodnotu. Platí pro ni, že závisí na frekvenci a vlnové délce jako

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda},$$

kde h je Planckova konstanta, další fundamentální hodnota ve fyzice. Hybnost fotonu je pak

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h}{\lambda}.$$

¹ Slovem *světlo* můžeme označovat elektromagnetické vlnění obecně, nemusíme se tímto termínem omezovat pouze na *viditelné světlo*.

Jak jsme si uvedli, konkrétní oblast elektromagnetického spektra můžeme vymezit pomocí vlnových délek. V oblasti rentgenového záření se ovšem častěji setkáme s popisem pomocí energie fotonů podle vztahu $E = hc/\lambda$. Při dosazení v základních jednotkách SI by jednotkou energie byl samozřejmě joule. Protože by ale byla hodnota energie jednoho fotonu neprakticky malá, používá se pro energii jednotka *elektronvolt*. Je to energie, která se předá elementárnímu náboji e napětím 1 V. Převodní vztah mezi jouly a elektronvolty je tedy

$$1 \text{ eV} = e \cdot 1 \text{ V} \doteq 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 1 \text{ V} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}.$$

Z makroskopického hlediska je taková hodnota extrémně malá, ale ve světě jednotlivých částic je tak akorát.

Uvedli jsme si rozmezí vlnové délky pro rentgenové záření. V energiích to zhruba odpovídá intervalu od 100 eV do 100 keV. Jak ale takové záření vzniká? Jak možná víte z chemie, elektrony se v atomových obalech řídí striktními pravidly, která vychází z všeobecné snahy systémů minimalizovat energii a z kvantové mechaniky. Elektrony se postupně snaží zaujmout stavy s nejnižší energií, a tak zaplňují vzestupně dostupné energetické stavy, které nazýváme orbitály, značíme běžně 1s, 2s, 2p atd. Uvažujeme, že elektron na nějaké vnitřní hladině, třeba 1s, chybí. Pak elektron z vyšší hladiny „ucít“ příležitost snížit svou energii a obsadí jeho místo. Při tomto přesunu se ale uvolní jeho přebytečná energie, protože se přiblíží blíže ke kladnému jádru. Je to podobné, jako když objekt padající k zemi získává kinetickou energii.

Energetický rozdíl mezi dvěma orbitály se ovšem místo kinetické energie může uvolnit ve formě fotonu, který je z atomu vyzařen pryč jako elektromagnetické záření. Vlnová délka takového záření přitom závisí na dvojici orbitalů (energetických hladin), které se tohoto přechodu účastní. Záření tak může spadat do viditelného světla (např. žluté světlo v sodíkové výbojce, energie $\approx 2,1 \text{ eV}$), ale energie také může být v řádu stovek nebo tisíců eV, což je právě rentgenové záření, které je tedy extrémně energetické oproti viditelnému světlu.

Takto vzniklému rentgenovému záření se říká *charakteristické*. Energetické rozdíly mezi hladinami totiž závisí na přesné elektronové struktuře atomu, která je pro každý prvek rozdílná. Naměříme-li tedy dostatečně přesně energii fotonů, můžeme určit prvek, který tyto fotony vyzařil, neboť každý prvek má svou specifickou strukturu těchto přechodů, která přímo závisí na struktuře jeho elektronového obalu. Je to tak velmi užitečný nástroj pro prvkovou analýzu vzorků.

Existuje však ještě další způsob, jakým rentgenové záření vzniká. Když se nabitá částice pohybuje se zrychlením, vyzařuje elektromagnetické záření. To závisí na pohybu dané částice, oproti charakteristickému záření ale energie fotonů není přesně definovaná; spektrum je naopak spojité. Maximální intenzita takového záření může být opět v oblasti rentgenu v závislosti na energii nabitě částice. Tím, že nabitá částice takto vyzařuje, ztrácí svoji kinetickou energii a zpomaluje, proto se tomuto typu záření říká *brzděné*.

S tím souvisí i principy zdrojů rentgenu. V *synchrotronu* obíhají urychlené elektrony po přibližně kruhové trajektorii složené z rovných úseků a speciálních míst, kde se elektrony stáčí. V těchto místech, kde elektrony mění směr své rychlosti, dochází k záření, které je pak usměrněno do jednotlivých laboratoří, rozmístěných po obvodu synchrotronového prstence. Obvod trajektorie je totiž v desítkách či stovkách metrů, jedná se tedy o celou budovu, jakých je v Evropě jen několik desítek a jejichž provoz je nesmírně drahý.² Synchrotron produkuje spoji-

²I z toho důvodu se na synchrotronech měří v nepřetržitém režimu 24 hodin denně, měření na nich je pro nás obvykle velmi intenzivní záležitostí.

té spektrum nejenom rentgenového, ale třeba i infračerveného záření dle potřeby konkrétního experimentu.

Existují ale i menší laboratorní zdroje, které naopak fungují na prvním principu, tj. generování charakteristického rentgenového záření. Směrem k nějakému materiálu – například hliníku – jsou urychleny elektrony. Pokud mají dostatečnou energii, dokážou vyrazit elektrony z vnitřních hladin hliníkových atomů. Elektrony z vyšších hladin zaplňují prázdná místa a vzniká tak charakteristické rentgenové záření. Energie fotonů závisí na zvoleném materiálu. Velkou výhodou tohoto přístupu je, že získáme relativně monochromatické záření, tedy záření o jedné (případně několika) diskrétních energiích, což je užitečné pro většinu experimentů.

Fotoelektronová spektroskopie

V této kapitole se zaměříme na využití rentgenového záření pro studium složení a charakteru povrchů materiálů pomocí tzv. *rentgenové fotoelektronové spektroskopie*, zkráceně XPS³. Tato metoda je extrémně užitečná pro zkoumání katalytických vlastností materiálů a pro pochopení různých chemických a elektrochemických reakčních procesů.

Princip fotoelektronové spektroskopie

Základní princip metody spočívá ve znalosti, že rentgenové záření známé frekvence f – a tedy i energie $E = hf$ – dopadne na látku a interaguje s ní. Pokud má toto záření dostatečně vysokou energii, dojde k emisi elektronů z atomů zkoumaného materiálu. Tyto elektrony nazýváme *fotoelektrony*. Měřením jejich počtu v závislosti na jejich kinetické energii pomocí tzv. elektronového analyzátoru pak můžeme určit chemické složení povrchu látky.

Princip metody lze shrnout v rovnici

$$E_B = E_p - (E_k + \varphi) = hf - (E_k + \varphi),$$

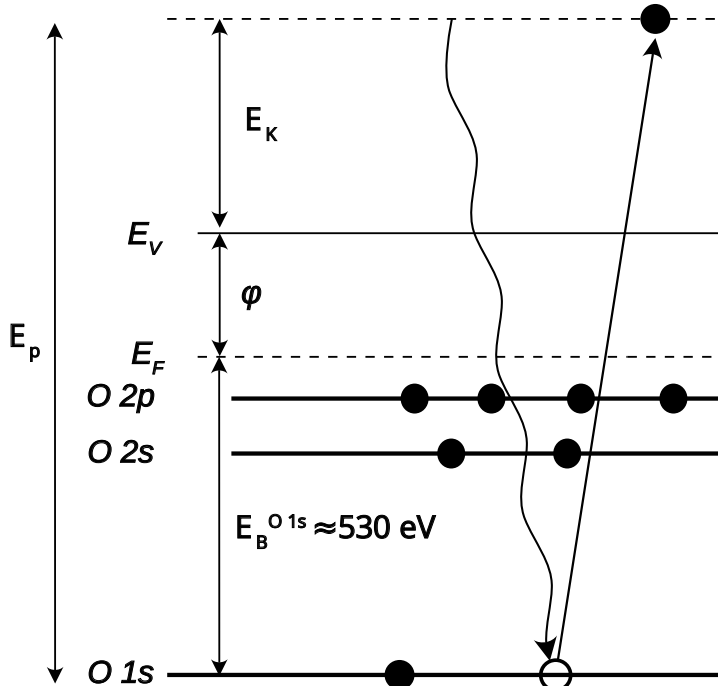
kde E_B je vazebná energie elektronu v atomu, $E_p = hf$ energie dopadajícího fotonu, E_k kinetická energie vyraženého elektronu a φ výstupní práce analyzátoru. Měřením E_k a ze znalosti φ a hf dokážeme určit vazebnou energii, která je klíčová pro další analýzu. Vidíme tedy, že proces ve fotoelektronové spektroskopii je v jistém smyslu opačný k procesu vzniku charakteristického rentgenového záření: zatímco tam se energie přebytečná při přeskoku elektronu vyzáří jako foton, zde foton dodá energii elektronu, který atom opustí.

Na obrázku 1 je tento princip ilustrován pro případ kyslíkového atomu. Prakticky důležité veličiny jsou $E_p = hf$, tedy energie fotonů, kterými vzorek ozařujeme, a E_B , tedy vazebná energie vyraženého elektronu (například z orbitalu O 1s). Chybějící energii označujeme jako výstupní práci, která představuje rozdíl mezi energií vakua E_V , což je energie volného elektronu mimo látku, a nejvyšší energií, na které ještě jsou elektrony v atomovém obalu. Elektrony na této hladině mají nulovou vazebnou energii E_B a v tomto speciálním případě se rovnice pro XPS redukuje na známou rovnici pro fotoelektrický jev z učebnic.

Povrchová a chemická citlivost

V měření vazebné energií vylétávajících elektronů se skrývá řada informací včetně elementárního a chemického složení. Elementární citlivost je dána přirozeně tím, že různé atomy mají různé vazebné energie jednotlivých orbitalů.

³z anglického *X-ray Photoelectron Spectroscopy*



Obrázek 1: Interakce fotonu a elektronového obalu atomu v XPS. Foton excituje elektron z vnitřní energetické hladiny v obalu. Část energie fotonu se spotřebuje na překonání vazebné interakce elektronu a jádra, zbytek je kinetická energie fotoelektronu.

Chemická citlivost je složitější. V základním přiblížení si ji můžeme představit tak, že fotoelektron, který opouští atom, „cítí“ efektivní náboj svého okolí, který závisí na oxidačním stavu. Například měď v oxidu měďnatém CuO má oxidační stav +II. Pokud z ní vyletí elektron, bude ovlivněn větší přitažlivou interakcí s kladným jádrem, což zvýší jeho měřenou vazebnou energii. Právě z takového posunu pak dokážeme určit, že se jedná o CuO a ne o kovovou měď.

Tato citlivost je klíčová pro studium chemických reakcí či koroze materiálů, neboť tyto jevy se typicky odehrávají na povrchu. S tím souvisí druhá zásadní vlastnost XPS, *povrchová citlivost*. Vzniklé fotoelektrony totiž velmi silně interagují s látkou a mají krátkou střední volnou dráhu, typicky řádově jednotky nanometrů.

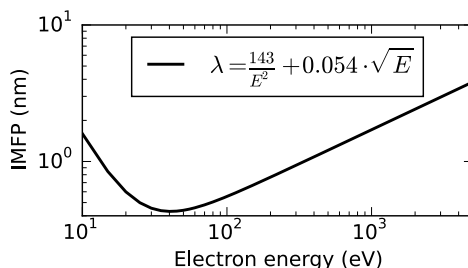
Například pro materiál se střední volnou dráhou $\lambda = 3$ nm dojde k rozptylu přibližně poloviny elektronů už na vzdálenosti dvou nanometrů. V praxi tedy při laboratorním XPS získáváme informaci pouze z vrstvy o tloušťce přibližně 1 až 10 nm. Signál se řídí útlumovým zákonem

$$I(d) = I_0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos \theta}\right), \quad (1)$$

kde $I(d)$ je intenzita elektronů, které opustily vzorek z hloubky d , I_0 je původní intenzita

generovaných elektronů a θ je úhel k normále, pod kterým je vzorek natočen vůči detektoru.

Střední volná dráha elektronů je silně závislá na jejich energii. Pro většinu známých materiálů kvalitativně odpovídá tzv. *univerzální křivce* (obr. 2)⁴. Minimum této křivky se nachází pro kinetické energie fotoelektronů kolem 50 až 100 eV. Laboratorní XPS s hliníkovým rentgenovým zdrojem (*K α* s energií fotonů $hf = 1486,71$ eV) tak vede k emisi elektronů velmi blízko těmto hodnotám v závislosti na zkoumaném materiálu a elektronové slupce, což vede na jejich velmi krátkou střední volnou dráhu v materiálu. Pomocí synchrotronového záření si můžeme typicky energii fotonů vybrat přesně, což nám umožňuje i přesnou volbu kinetické energie vylétávajících elektronů, a tedy i povrchovou citlivost.



Obrázek 2: Závislost střední volné dráhy elektronů λ na energii elektronu na vodorovné ose, přibližnou rovnici křivky. Obě osy jsou logaritmické.

Toto chování vede k extrémní povrchové citlivosti metody, což zvyšuje její význam v katalýze a chemii. Nejen, že dokážeme určit chemický stav atomů, ale navíc víme, že informace pochází přesně z té oblasti, kde se reakce skutečně odehrává. To je velká výhoda, protože v materiálových vědách bývá často obtížné odlišit signál z povrchu od signálu z objemu materiálu. Uvedme si jako příklad rezivějící železný hřebík. Z pohledu objemových metod uvidíme skoro dominantně kovové Fe a rez jen velmi zanedbatelně (či vůbec). Použijeme-li ale XPS, uvidíme pouze rez z povrchu hřebíku (hydratované oxidy Fe)). V případě rzi je tento fakt samozřejmě pozorovatelný i pouhým okem, což neplatí pro řadu dalších materiálů, katalyzátorů a povrchů.

Komplikace metody a experimentální uspořádání

Výhody metody XPS jsme si shrnuli v minulé kapitole: umožňuje měřit přesné chemické složení povrchů a tím získávat informace o chemických reakcích, dějích a procesech. Nyní si ale promluvíme o tom, proč se jedná o komplikovanou a nákladnou metodu, kterou nelze snadno použít na každý vzorek.

První komplikace souvisí s vodivostí vzorku. Při měření totiž ze vzorku odebíráme fotoelektrony, jejichž energii měříme. Odvádíme tak náboj, takže dochází k nabíjení nevodivých vzorků, což kvůli elektrické interakci způsobuje posun celého spektra. Je proto nutné tento jev kompenzovat (např. nábojovou neutralizací).

Druhý zásadní typ komplikací plyne z faktu, že abychom získali přesnou informaci o složení povrchů, musíme měřit vazebnou energii nízkoeenergetických elektronů E_B (vizte rovnici (1)).

⁴Obrázek převzatý z https://en.wikipedia.org/wiki/Inelastic_mean_free_path.

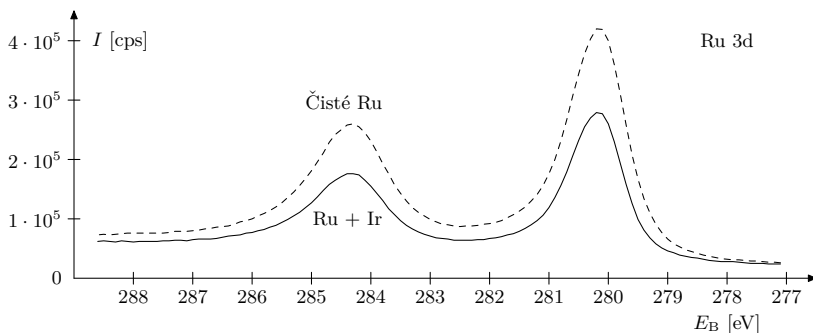
⁴z anglického *Inelastic Mean Free Path*, proto IMFP.

Jak jsme si ukázali na obrázku 2, silná interakce těchto elektronů s okolím je příčinou povrchové citlivosti metody. Elektron však „nepozná“, zda interaguje s pevnou látkou nebo s molekulami okolního plynu. I když tedy úspěšně opustí povrch látky, může být dále rozptýlen atmosférou obklopující vzorek!

Právě proto, ale také kvůli charakteru detektoru a elektronového analyzátoru využívajícího vysoké napětí, probíhají standardní měření XPS typicky za ultravysokého vakua (UHV, z anglického *Ultra High Vacuum*), tedy při tlacích řádově 10^{-6} až 10^{-10} Pa. Pro představu: střední volná dráha, kterou částice urazí bez srážky s atmosférou při tlaku 10^{-10} Pa, je přibližně 10^8 m, tedy zhruba třetina vzdálenosti Země–Měsíc! Ve standardní aparatuře, kde je vzdálenost vzorku k analyzátoru v řádu desítek centimetrů, je tak riziko srážky zanedbatelné. Naopak za standardního atmosferického tlaku 10^5 Pa je to ale jen 10^{-7} m, tedy tisíckrát méně než tloušťka lidského vlasu.

Takové UHV podmínky jsou v mnohém velmi limitující, neboť znemožňují studovat reálné chemické reakce přímo v aparatuře: pokud v ní nejsou žádné molekuly či atomy, nemá co reagovat. Proto se v poslední době objevují moderní varianty XPS, které umožňují pracovat i za mnohem vyšších tlaků až do 10^4 Pa. Vidíme tedy, že jde o posun o mnoho řádů. Efekt vysokých tlaků se kompenzuje velmi malou vzdáleností mezi vzorkem a vstupem do analyzátoru a speciálním čerpacím systémem, který chrání elektronovou optiku před poškozením pronikajícími plyny.

Jedno takové unikátní zařízení máme přímo na MFF UK, umožňuje nám zkoumat katalytické reakce ve speciálních měřicích celách, které si sami navrhujeme.



Obrázek 3: Intenzita signálu z vazebné energie orbitalu 3d ruthenia. Čárkovaná čára představuje signál před depozicí, plná čára je rutheniový signál po depozici iridia.

Jednotka cps značí počet detekovaných elektronů za sekundu.

Rentgenová difrakce

V předchozí části jsme využívali popisu, v němž je světlo složeno z jednotlivých fotonů, kterým jsme přisuzovali částicové vlastnosti. Jak jsme ale již uvedli, je možné vlastnosti světla vystihnout i vlnovým popisem, díky kterému lze vysvětlit některé další jevy. Jedním z nich je právě *difrakce*.

Difrakce je pojem pro ohyb světelných paprsků, kdy se světlo může šířit i za hranice geometrického stínu. To je způsobeno jeho interakcí s elektrony v látce, které jsou rozkmitávány, čímž

vytváří sekundární vlnění. Světelný signál se tak může šířit například za pevnou neprůhlednou překážku, výsledek přitom závisí na přesném geometrickém uspořádání celé situace. Obecný popis difrakce je poměrně složitý, my se proto budeme zabývat pouze difrakcí na periodické struktuře.

Uvažujme tedy periodickou strukturu, například atomy v krystalu. Zde jsou vzdálenosti mezi jednotlivými atomy vždy stejné, opakují se. Uvažujme, že na takovou strukturu dopadá rovinná vlna. To je takový typ vlnění, ve kterém mají body, ve kterých je stejná fáze, tvar roviny. Jednotlivé roviny vlny jsou od sebe vzdálené o jednu vlnovou délku λ . Tyto vlnoplochy se šíří prostorem v nějakém směru, který popíšeme vlnovým vektorem $\mathbf{k}_i$. Jeho velikost je definována jako

$$|\mathbf{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

a směr je kolmý na rovinu vlnoploch. Nechť tedy takové vlnění dopadá na naši periodickou strukturu.

Elektrony v atomových obalech s tímto vlněním interagují a vysílají sekundární vlnění. V prvním přiblížení můžeme předpokládat, že toto vlnění jsou znovu rovinné vlny s vektorem $\mathbf{k}_f$, který má jiný směr, ale stejnou velikost. Rozptýlené vlnění má tedy stejnou vlnovou délku. Tyto rozptýlené vlny jsou vysílány do všech směrů, ale nastává zde jejich *interference*, tedy vzájemné skládání vln rozptýlených od jednotlivých atomů. Pouze ve směru, ve kterém jsou vlny posunuté ve fázi o $2n\pi$ (tedy mají v prostoru totožný průběh), se vlny od atomů vzájemně nevyruší a naopak se jejich intenzita sečte (jedná se o konstruktivní interferenci). V jiných směrech se vlny sečtou do prakticky nulového signálu.

Situaci popisuje obrázek 4. Na periodickou strukturu atomů dopadá kolmo rovinná vlna. Uvažujme, že od každého atomu také odchází rovinná vlna pod úhlem θ . V rovině kolmé na tento směr se podívejme, jaký je dráhový rozdíl vlny Δ v nějakém bodě od dvou sousedních atomů. Z obrázku je patrné, že je to

$$\Delta = a \sin \theta,$$

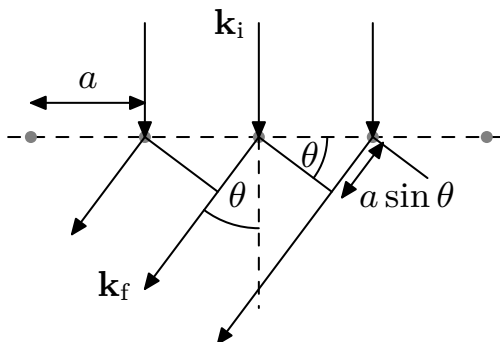
kde a je vzdálenost mezi atomy. Protože je struktura atomů periodická, popis je platný i pro všechny další sousedy. Pro konstruktivní interferenci, tedy sečtení příspěvků od jednotlivých atomů, je potřeba, aby platilo $\Delta = n\lambda$. Jen za splnění této podmínky do každého bodu prostoru dorazí vlny se stejnou fází. Z této podmínky dostáváme rovnici

$$a \sin \theta = n\lambda. \quad (2)$$

Pro danou vlnovou délku λ a vzdálenost a tak dostáváme informaci o směru θ , ve kterém se bude světlo po difrakci šířit. Těchto směrů může být více, závisí na n .

Rovnice tedy spojuje vlastnosti světla a vlastnosti materiálu, na němž dochází k difrakci. Měřením úhlu a znalostí vlnové délky tak můžeme určit periodicitu materiálu. Důležité je, že tato rovnice neplatí pouze pro atomy v krystalu, ale i pro periodické struktury na mnohem větších škálách, jakou je například difrakční mřížka, kde se opakují místa, skrz které světlo může (a nemůže) procházet.

Pomocí difrakce můžeme sestavit *monochromátor*, tedy přístroj, který nám umožní ze spektra vybrat pouze jednu vlnovou délku. Například denní bílé světlo je složeno z celého spektra viditelného světla s různou vlnovou délkou, od červené po fialovou. Když tímto světlem posvítíme na mřížku s periodickou vzdáleností a , tak se paprsky s různou vlnovou délkou λ_i budou šířit do různých směrů určených úhlem θ_i . Dáme-li tedy do daného směru šterbinu, která zabráni světlu jdoucímu pod jiným úhlem v průchodu, účinně získáme paprsek o dané vlnové



Obrázek 4: Difrakce na periodické struktuře s dráhovým rozdílem $\Delta = a \sin \theta$.

délce. Číslo n určuje *řád maxima*, daná vlnová délka se pro různá n šíří do různých směrů se zvětšujícím se úhlem od kolmice. Může se proto stát, že se paprsky s různou vlnovou délkou začnou překrývat, protože mají jiný řád maxima. Pro výběr pouze jedné vlnové délky je tak potřeba správně volit parametry aparatury.

Proč pro studium látek potřebujeme rentgen? Uvažujme, že chceme naměřit vzdálenost mezi atomy v krystalu pomocí difrakce. Jakou potřebujeme vlnovou délku? Dnes již víme, že periodicitu krystalu je v řádu stovek pikometrů, tedy $d \doteq 0,1 \text{ nm}$. Sinus úhlu může být nejvýše roven 1, uvažujeme-li rovněž $n = 1$, pak z rovnice (2) dostáváme $\lambda \approx d$, tedy opět v řádu stovek pikometrů, ale spíše ještě nižší, což je v oboru rentgenového záření. Viditelné světlo má vlnové délky v řádu stovek nanometrů, tedy tisíckrát větší, a difrakce na atomech tak pro něj vůbec nenastává.

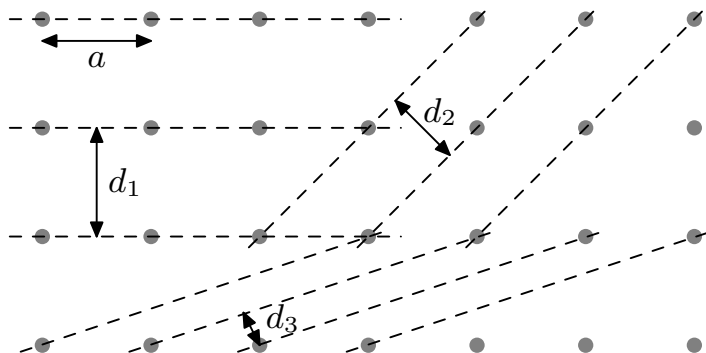
Dostáváme se pomalu k Braggovu zákonu, který je matematicky velmi podobný rovnici (2), ale popisuje situaci pro vícerozměrné periodické struktury. Jako periodickou strukturu považuje opakující se roviny v krystalu. V periodické struktuře atomů totiž můžeme rozpoznat myšlené roviny s totožným uspořádáním atomů, které jsou vůči sobě posunuté vždy o stejnou vzdálenost v nějakém směru. Ve 2D pro čtvercovou mříž situaci ilustruje obrázek 5. Základní buňka zde má tvar čtverce o hraně a . Strany čtverce jsou rovnoběžné a jsou součástí rovin, které mají vzájemnou vzdálenost $d_1 = a$. Můžeme ale ve struktuře vidět i roviny, které prochází přes úhlopříčky čtverců. Ty už mají vzájemnou vzdálenost $d_2 = a/\sqrt{2}$. Stejně tak můžeme zvolit libovolnou jinou sadu rovin, například tu, kde je mezi rovinami vzdálenost $d_3 = a/\sqrt{10}$.

Uvažujme dopad rovinných vln vůči atomovým rovinám pod úhlem θ a sledujme signál, který se ohýbá na odraz, tedy má vůči rovinám stejný směr, vizte obrázek 6. Pak konstruktivní interference nastává pro úhly, ve kterých je splněno

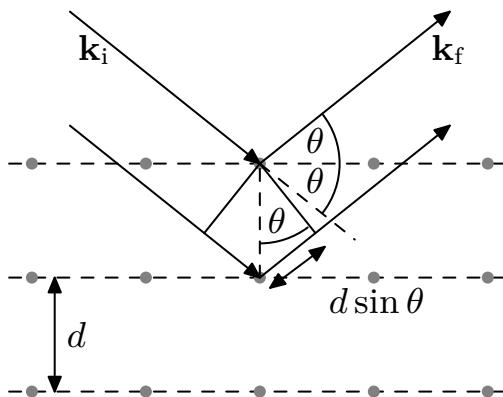
$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

kde d je nyní mezirovinná vzdálenost. Difrakce probíhá na všech sadách rovin v krystalu, ty se liší právě svojí mezirovinnou vzdáleností d , čímž jsme se před krátkou chvílí zabývali⁵.

⁵Na některých rovinách ale pro neprimitivní, např. plošně centrované mřížky, může dojít k tomu, že se příspěvky od jednotlivých atomů v buňce vyruší tak, že ke konstruktivní interferenci nedojde a na difraktogramu v daném směru žádnou zvýšenou intenzitu nemáme.



Obrázek 5: V periodické struktuře jsou sady rovnoběžných rovin, mezi kterými je vždy stejná vzdálenost. Pro různé sady jsou ale tyto vzdálenosti různé, jak je vidět z rozměrů d_1 , d_2 a d_3 .



Obrázek 6: K odvození Braggova zákona.

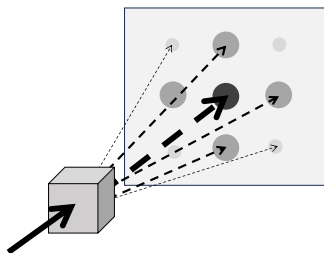
Záznam difrakčních směrů probíhá na *detektoru*. Dříve se používala analogie fotografické desky, kde místa z vyšší ozářením zčernala. Dnes můžeme využít např. 2D polovodičový detektor⁶. Ten je, podobně jako například obrazovka mobilního telefonu, složen ze sítě pixelů, přičemž každý zaznamenává intenzitu dopadajícího záření. Ve směrech konstruktivní interference je intenzita nejvyšší, a na detektoru tak vzniká *difraktogram*, tedy 2D mapa intenzity ozáření.

Uvažujme *monochromatický* rentgen, tedy takový, ve kterém je pouze jedna složka s nějakou vlnovou délkou λ ⁷. Pokud takovým rentgenem ozařujeme monokrystal, kde je periodická struktura stejná v celém objemu, tak má difraktogram podobu jednotlivých bodů, a jeho symetrie

⁶O detektorech částic bude řeč v jednom z příštích dílů seriálu.

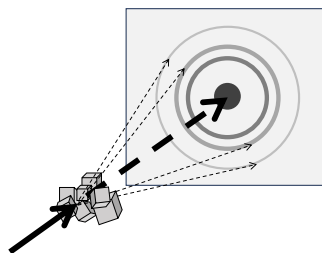
⁷Z rentgenového zdroje obvykle dostáváme záření složené z více vlnových délek, podobně jako je bílé světlo složené z různých barev. Jak jsme ale uvedli výše, pomocí difrakce a šterbiny můžeme z celého spektra vybrat jen určitou vlnovou délku. Pro rentgen nemůžeme použít obyčejnou difrakční mřížku, ale kvůli vlnové délce využijeme monokrystal, kde difrakce také probíhá na jednotlivých atomech.

vystihuje symetrii samotného krystalu i směr, jakým záření na vzorek dopadá (obrázek 7). Běžnější případ ale je, že máme jako vzorek velké množství malých monokrystalů ve formě prášku nebo polykrystalickou látku. Jednotlivé monokrystalické částice mají náhodnou orientaci, a tak je azimutální směr difrakce náhodný. Vůči směru původního paprsku je však pro danou difrakční rovinu vždy stejný, takže na detektoru vznikají kružnice s různou intenzitou (obrázek 8). Úhel pro jednotlivé kružnice odpovídá různým difrakčním rovinám, a to podle Braggova zákona. Ve 2D difrakčním obrazci tak můžeme v azimutálním směru udělat řez a vykreslit intenzitu pouze jako funkci 2θ . Jak je vidět z obrázku 6, od původního směru se totiž záření odchýlilo o dvojnásobek úhlu θ .



Obrázek 7: Schéma difrakčního experimentu pro monokrystal.

Rentgenový svazek prochází vzorkem a na detektoru pak vytváří obraz, který odráží symetrii krystalu.

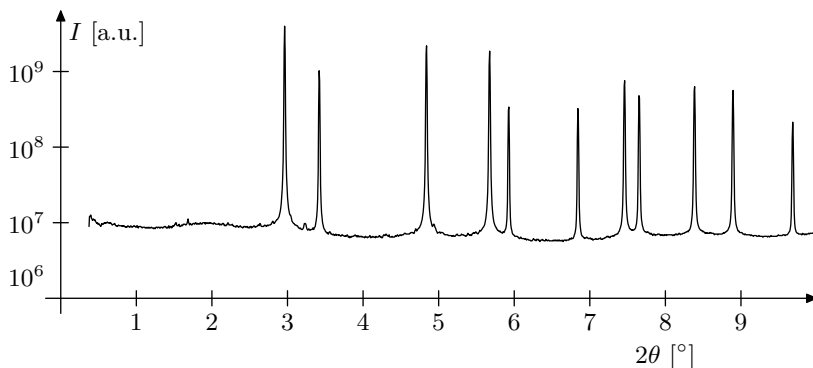


Obrázek 8: Schéma pro polykrystalický vzorek. Na detektoru má difrakční obrazec tvar soustředných kružnic, které odráží náhodnou orientaci monokrystalických částic.

Příklad takového difraktogramu je vykreslen na obrázku 9, který je výstupem celého měření. Poskytuje řadu informací o našem vzorku. Pozice jednotlivých maxim jsou dány meziatomovou vzdáleností v mřížce, což plyne z Braggova zákona. To určuje jednak prvek, ale i napětí v krys-
talech, které vede ke změně meziatomových vzdáleností. Nad rámec Braggova zákona ovšem můžeme z šířky jednotlivých maxim určit i velikost jednotlivých monokrystalů. Platí, že čím větší jsou monokrystalické částice v polykrystalickém vzorku, tím jsou užší difrakční maxima, protože je zde více atomů, které přispívají ke konstruktivní interferenci. Intenzita maxim zase poskytuje informaci o množství difragujícího materiálu.

Uvažujme například kovové nanočástice, které jsou v prostředí, ve kterém se na jejich povrchu vytvoří amorfní (neperiodická) vrstva oxidu daného kovu. Difraktogram před a po vytvoření oxidu bude rozdílný. Zmenší se kovová část uvnitř, takže se rozšíří difrakční maxima. Atomy kyslíku budou na atomy kovovou působit jinou silou, takže se změní napětí a meziatomové vzdálenosti v částici, což povede k posunu maxim. Sníží se i intenzita, protože nyní je uspořádaná část kovu menší. Pokud je vrstva oxidu krystalická (tedy s periodickou strukturou), mohou v difraktogramu vzniknout nějaká další maxima.

Všechny tyto věci navíc nemusíme měřit pouze na prášku ve zkumavce, ale i na vzorcích přímo v reálných operačních podmínkách, v jakých bychom si pak představovali jeho pozdější využití v praxi. Tomuto přístupu se říká *operando*; cílem je sledovat vývoj materiál v průběhu reakcí a z toho získat nové informace o mechanismu, které se často ztratí při konvenčním měření před reakcí a po reakci.



Obrázek 9: Difraktogram pro práškový vzorek krystalického oxidu ceříčitého CeO_2 , naměřený při energii fotonů rentgenového záření 77 keV.

Rentgenová difrakce je tedy úžasnou technikou, díky které můžeme prozkoumat svět jednotlivých atomů. Díky ní můžeme určit vzdálenost mezi jednotlivými atomy i velikost nanočástic. Nakonec je možné měřit i na méně uspořádaných látkách, interpretace výsledků je ovšem složitější, proto se metoda více hodí na látky krystalické.

Tomáš Hrbek
tomash@fykos.cz

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením propagace a mediální komunikace MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků. Realizace projektu byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported.
Pro zobrazení kopie této licence navštivte <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.