

# **Fyzika pro chemiky II**

## **Fyzika pevných látek**

### **Část 1. Rentgenové metody a struktura látek**

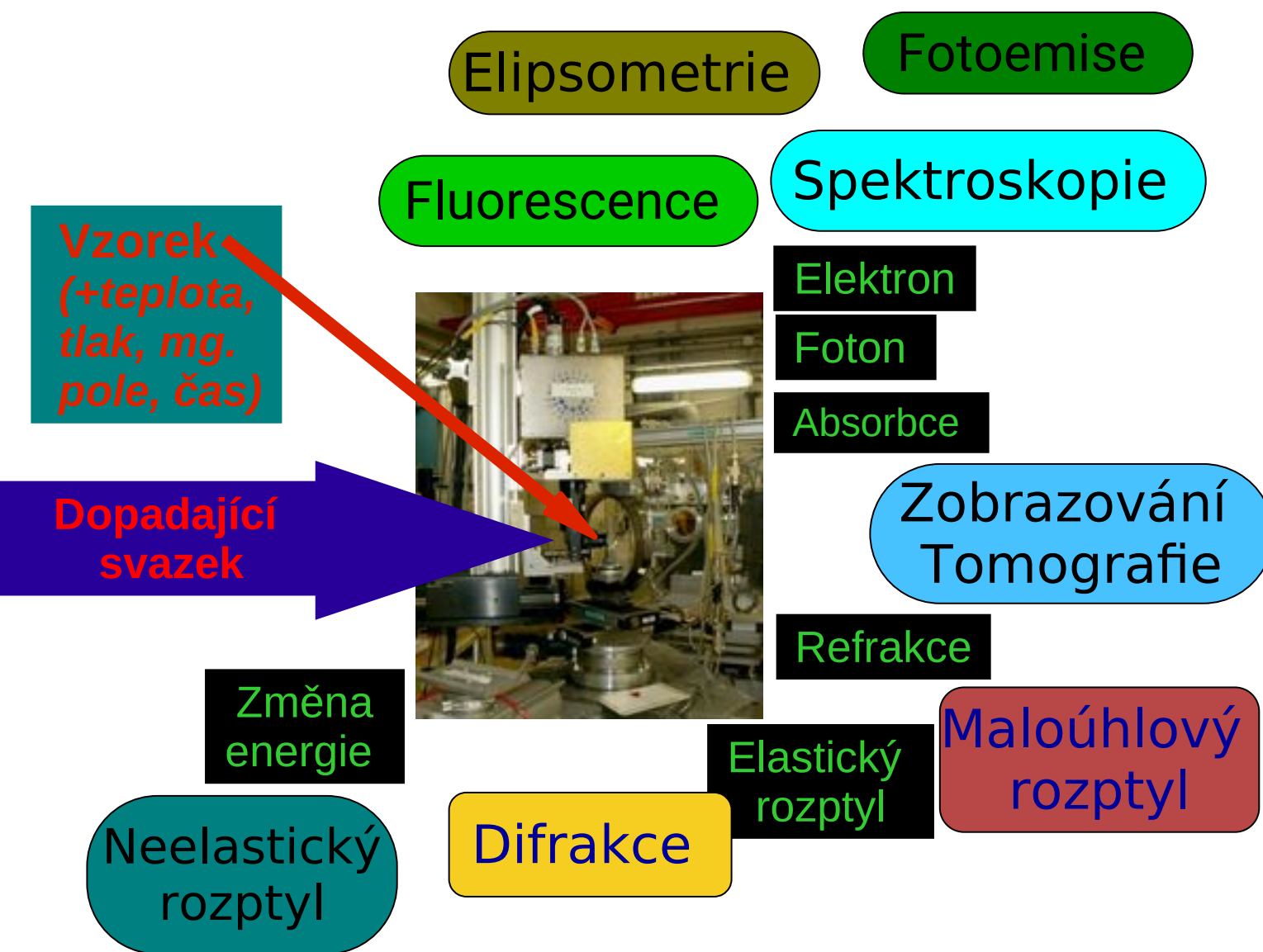
**jaro 2021**

**Petr Mikulík**

*Ústav fyziky kondenzovaných látek  
Přírodovědecká fakulta  
Masarykova univerzita, Brno*

# Interakce záření a látky (vzorek, materiál, ...):

zkoumáme odezvu látky na dopadající (elektromagnetické, elektrony,...) záření, z toho se snažíme získat informace o struktuře a vlastnostech zkoumané látky

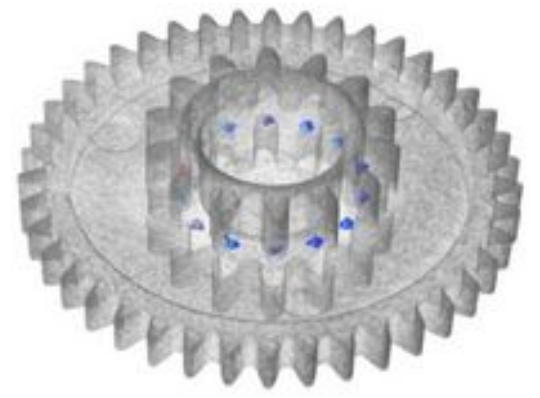


- Fyzika
- Materiálové vědy
- Chemie
- Biologie
- Medicína
- Životní prostředí
- Vědy o Zemi
- Předměty kulturního dědictví

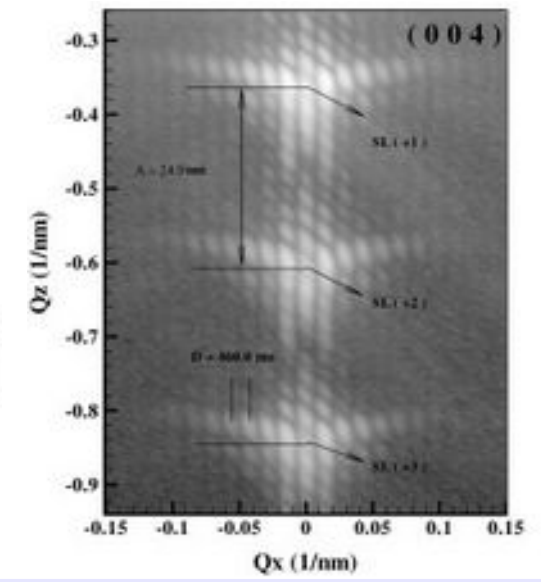
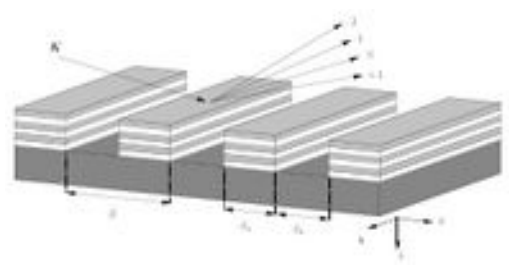
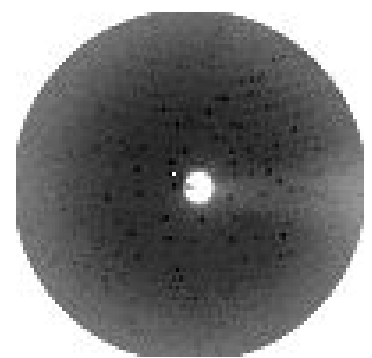
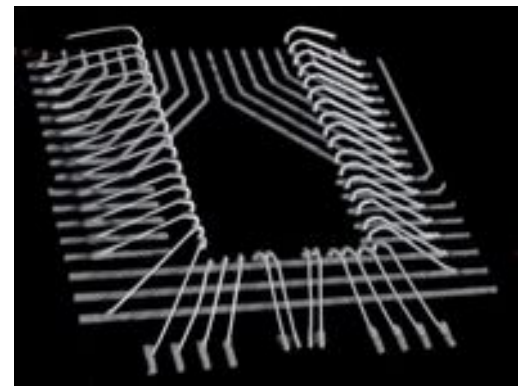
# Rentgenové metody: historie

Ruka paní Röntgenové  
s prstenem

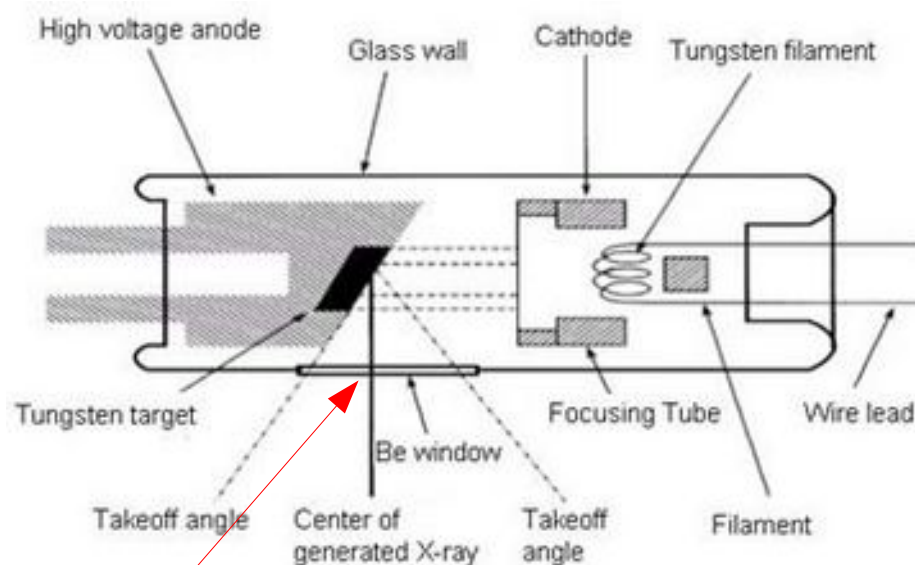
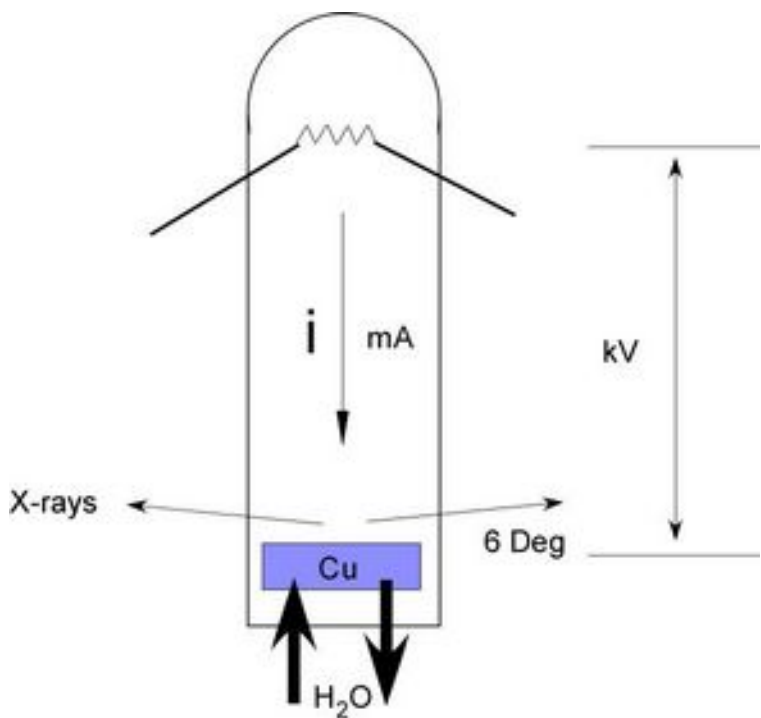
- Objev paprsků X  
*C. Röntgen, N.P. 1901*  
→ **absorpční rentgenové zobrazovací metody:**  
radiografie, tomografie,  
CT (cétéčko), ...



- Vlnová délka srovnatelná se vzdálenostmi atomů  
*M. von Laue, N.P. 1914*  
*W.H. a W.L. Braggovi, N.P. 1915*  
→ rentgenové **difrakční metody:**  
studium krystalické **struktury látek**

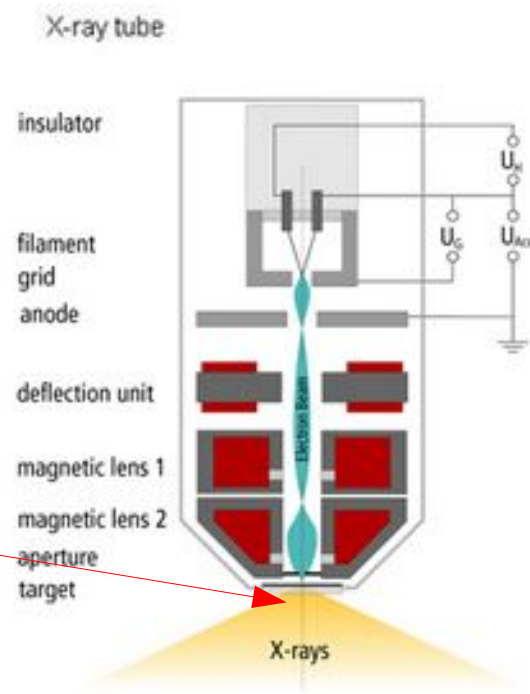


# Rentgenka - laboratorní zdroj rtg záření



Žhavená katoda (W drát), vysoké napětí a kovová anoda (W, Cu, Mo, Ag, ...)

Reflexní a transmisní rentgenky



Spektrum: Charakteristické a brzdové záření

# Rentgenka - emise brzdného záření

Záření vzniká při brzdění elektronu.

Elektron je nabitá částice, proto když se pohybuje se zrychlením, tak vyzařuje elmg. záření. V závislosti na urychlovacím napětí  $U$  je jeho maximální energie:

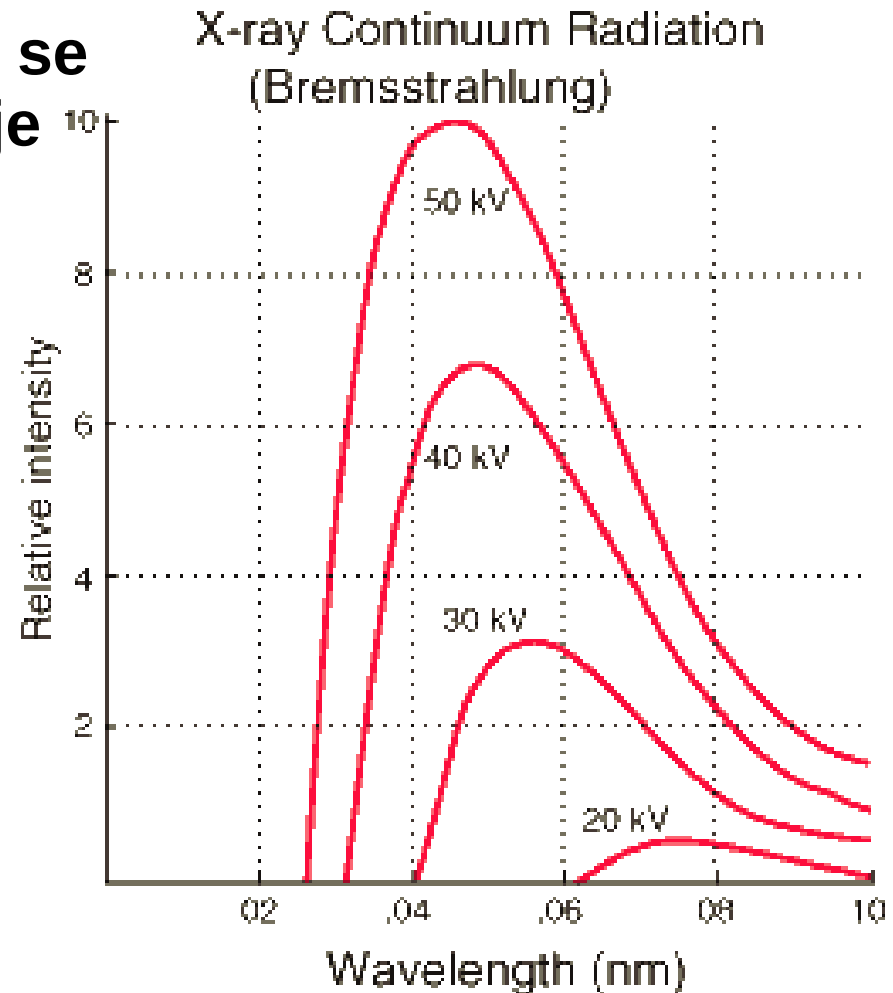
$$E_{\max} = e \cdot U$$

A tedy minimální vlnová délka vyzářeného rtg záření bude:

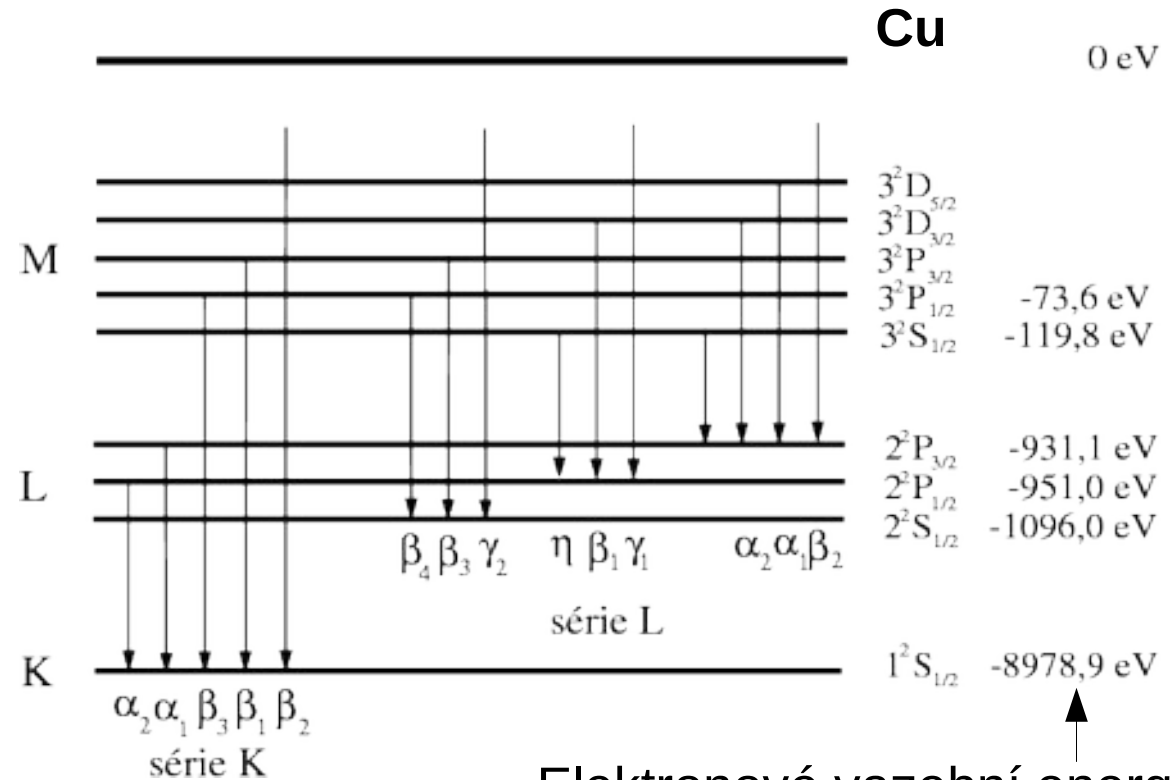
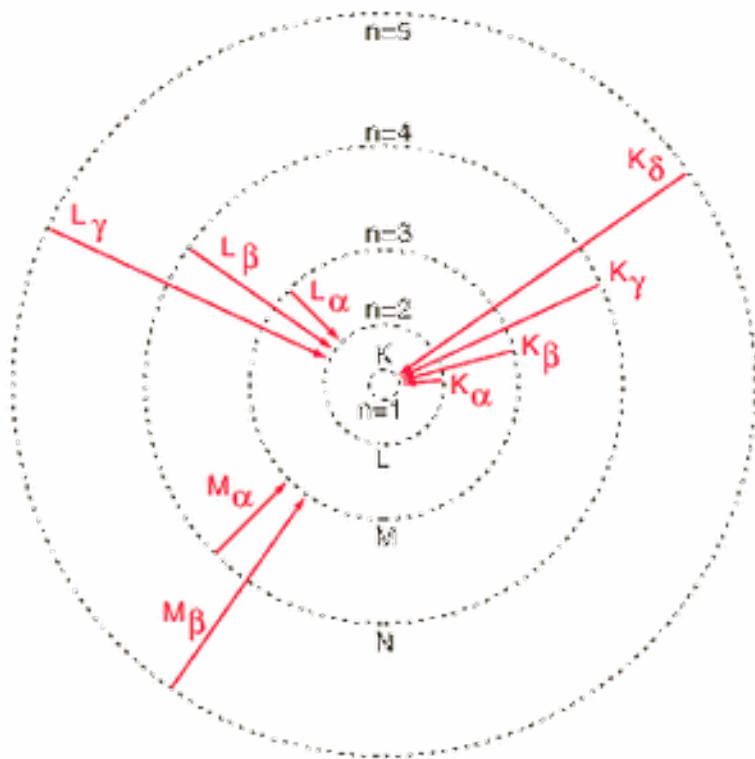
$$E = hc/\lambda$$

$$E(\text{eV}) = 12399/\lambda(\text{\AA})$$

$$\lambda_{\min}(\text{nm}) = \frac{hc}{eU} = \frac{1,2394}{U(\text{kV})}$$



# Rentgenka - emise charakteristického záření



Elektronové vazební energie:

[http://xdb.lbl.gov/Section1/Periodic\\_Table/X-ray\\_Elements.html](http://xdb.lbl.gov/Section1/Periodic_Table/X-ray_Elements.html)

[http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/pert\\_form.html](http://henke.lbl.gov/optical_constants/pert_form.html)

**Výběrová pravidla** – povolené zářivé přeskoky jsou dány pravidly pro možnou změnu kvantových čísel:  $\Delta L = \pm 1$ ,  $\Delta J = 0, \pm 1$

**Moseleyho zákon** – Rydberg a „stínící konstanta“ – energie fotonu při přeskoku elektronu mezi hladinami je:

$$E_{K\alpha} = R(Z - 1)^2 \left[ \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right] \quad E_{L\alpha} = R(Z - 7.4)^2 \left[ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right]$$

# Emisní zdroje (nejen) rtg záření

**Spektrální čára není nekonečně úzká** – souvisí to s nejistotou (neurčitostí) času (trvání) vyzáření fotonu.

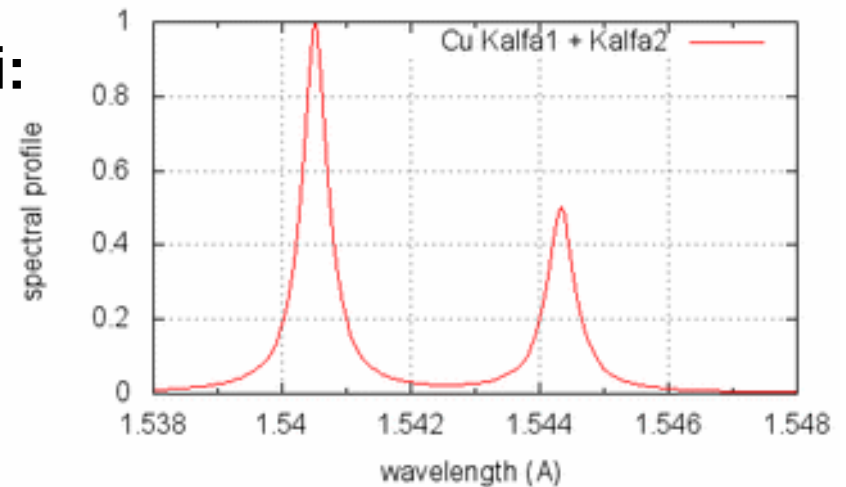
**Lorentzův profil spektrálních čar:**  
(pozn.: srovnej „lorentzův profil“ s „gausovským profilem“)

$$I(r) = \frac{I_0}{1 + \left( \frac{2(E - E_0)}{w} \right)^2}$$

**Číselně např. pro spektrální čáry K- $\alpha$  mědi:**

Cu-K $\alpha$ 1: 8048.06 eV = 1.54051 Å  
 $w=4.75e-4$  Å rel. intenzita=1.0

Cu-K $\alpha$ 2: 8028.10 eV = 1.54433 Å  
 $w=5.20e-4$  Å rel. intenzita= 0.497



**Polohy charakteristických čar pro běžně používané rentgenek:**

CoKa1=1.78896 Å

CuKa1=1.54056

MoKa1=0.7093

AgKa1=0.559408

WKa1 =0.20901 Å

CuKa2=1.54439

MoKa2=0.71359

AgKa2=0.563798

CuKa=1.54184

MoKa=0.711445

AgKa=0.561603

CuKb1=1.39222 Å

MoKb1=0.632288 Å

AgKb2=0.497069 Å

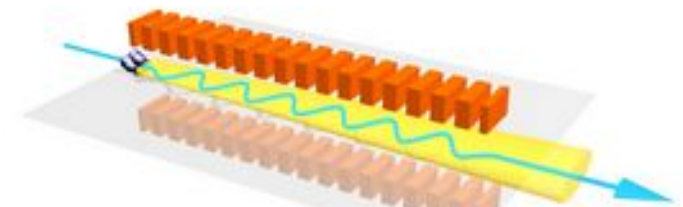


# Synchrotronové záření

Urychlený elektron pohybující se na „kruhové“ dráze: nabitá částice se pohybuje s dostředivým zrychlením, a tedy (v každé zatáčce) musí zářit.



Ohybový magnet s jednou zatáčkou



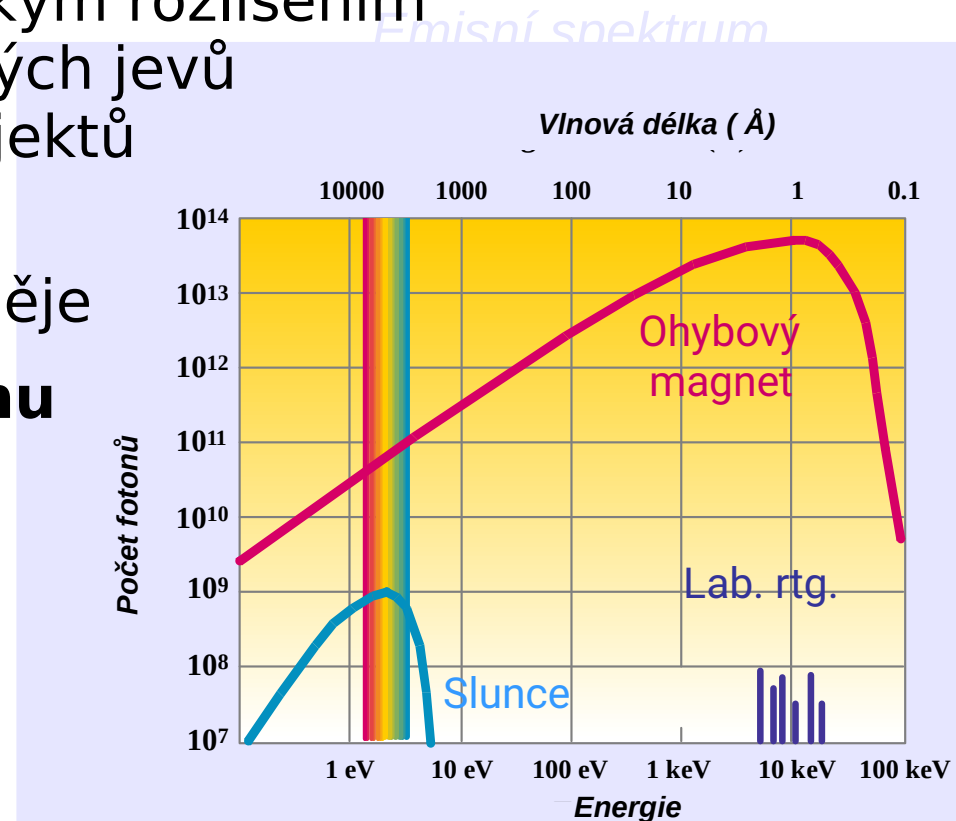
Prvek se spoustou malých zatáček – vyšší jas

**Synchrotron:** velký kruhový „urychlovač“ (průměr až stovky metrů), v němž se elektrony urychlené až na několik GeV pohybují po kruhové dráze, a v zatáčkách září – produkované **synchrotronové záření** je vše od infračerveného až po tvrdé rtg záření, které se pak v tečně umístěných laboratořích využívá pro měření vzorků.



# Jedinečné vlastnosti synchrotronového záření

- **Bílé světlo v širokém spektrálním rozsahu:**
  - Tvrdé rtg: do 40 keV (příp. do 60 keV)
  - Měkké rtg: 250 eV–3 keV
  - VUV: 5–40 eV
  - IR: 1–700 meV
- **Laditelná vlnová délka a vysoká intenzita:**
  - Monochromatické transmisní zobrazování (absorbce i fáze)
  - Spektroskopie a difrakce s vysokým rozlišením
  - Rychlý sběr dat, sledování rychlých jevů
  - Studium mikrostruktur i nanoobjektů
- **Pulsní struktura**
  - Časové rozlišení a superrychlé děje
- **Polarizace v rovině synchrotronu**
  - Magnetický rozptyl
- **Malý průřez svazku**
  - Koherentní rozptyl



# Index lomu pro rtg záření

- Index lomu pro rtg oblast je blízký jedničce, při rozdělení na reálnou a imaginární část píšeme:

$$n(\lambda) = 1 - \delta(\lambda) = 1 - \delta'(\lambda) + i \beta(\lambda)$$

- Indexu lomu: reálná část ... odraz (reflexe) a lom (refrakce)  
imaginární část ... absorpce

- Rovinná vlna s tlumením:

$$\begin{aligned} E &= E_0 \exp(i \mathbf{K} n \mathbf{r}) = E_0 \exp(i \mathbf{K} (1 - \delta'(\lambda) + i \beta(\lambda)) \mathbf{r}) \\ &= E_0 \exp(i \mathbf{K} \mathbf{r}) \exp(-i \mathbf{K} \delta' \mathbf{r}) \exp(-\mathbf{K} \beta \mathbf{r}) \end{aligned}$$

- Pokles intenzity při absorpci (**Lambertův-Beerův zákon**):

$$|E|^2 = I_0 \exp(-2 K \beta \cdot z) =$$

$$I = I_0 \exp(-\mu z)$$

koeficient absorpce  $\mu$  souvisí s imaginární částí indexu lomu:

$$\mu(\lambda) = 4 \pi \beta(\lambda) / \lambda$$

# Dekrement indexu lomu $\delta(E) = 1 - n(E)$ : závislost reálné a imaginární části na energii

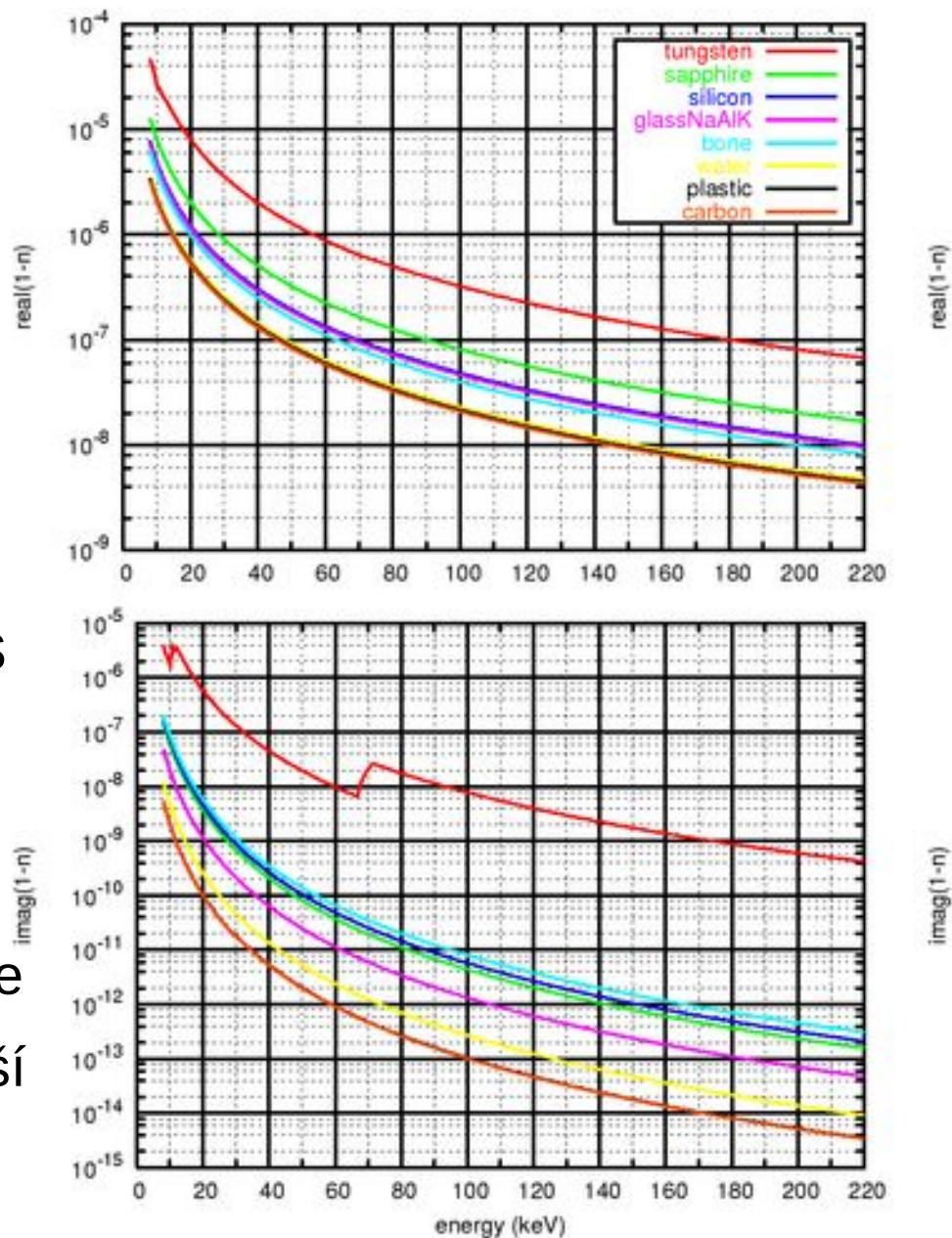
Reálná část indexu lomu klesá s energií záření:

$$\delta \sim E^{-2}$$

Imaginární část indexu lomu klesá s energií záření rychleji:

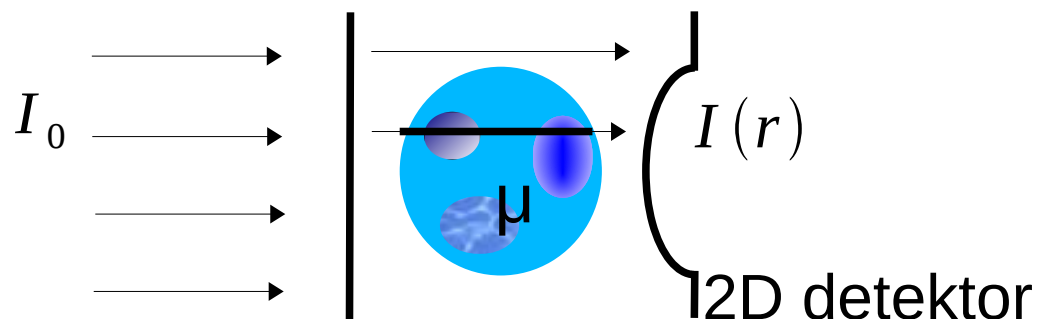
$$\delta \sim E^{-3}$$

Důsledek: poškození tkáně (popáleniny kůže apod.) je menší pro tvrdší záření, aneb tvrdší záření vzorkem (či pacientem) lépe projde.



# Absorbční zobrazovací metody

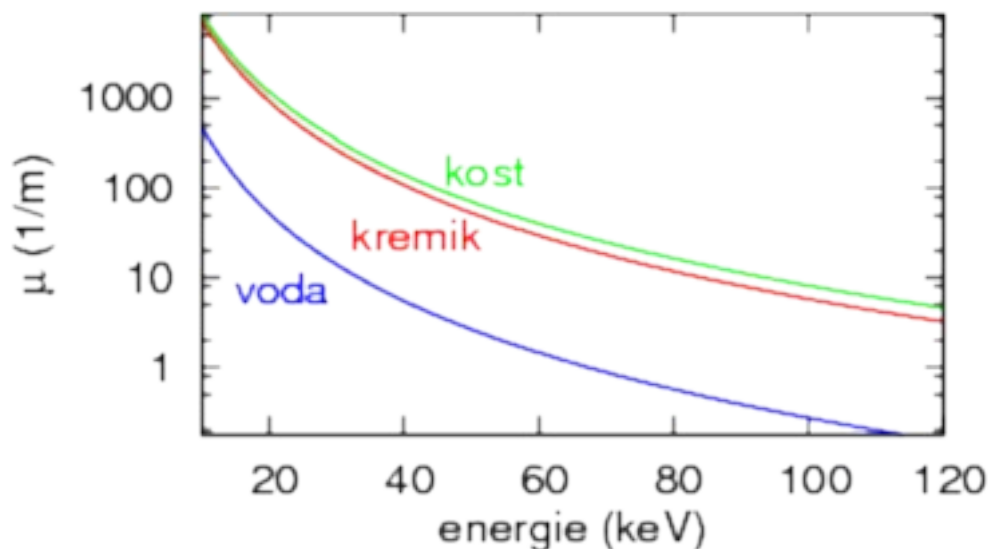
**Radiografie a skiografie:** 2D zobrazení prošlé intenzity – závisí na distribuci koeficientu absorpce  $\mu(r,E)$  v objemu vzorku



Lambertův-Beerův zákon:

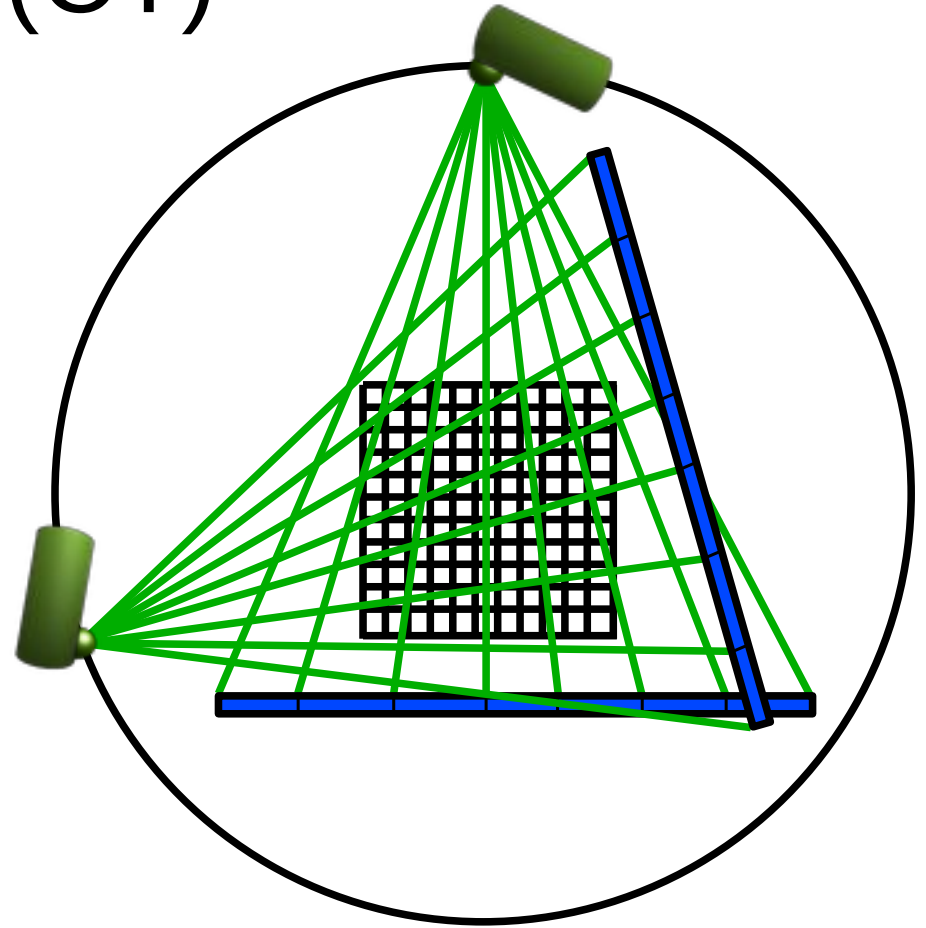
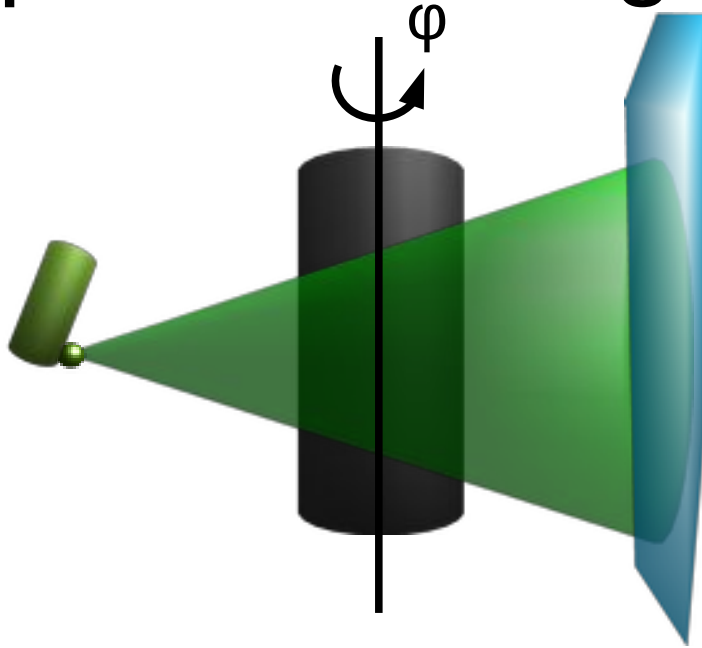
$$I(r) = I_0 e^{-\int \mu(r+pt) dt}$$

**Radiografie či CT u lidí/živočichů:** nezjistíme index lomu našich vnitřních orgánů kvůli použití rentgenky s brzdovým zářením, vidíme kontrast vzhledem k vodě:



$$\mu = \mu(E) \sim E^{-2}$$

# Výpočetní tomografie (CT)

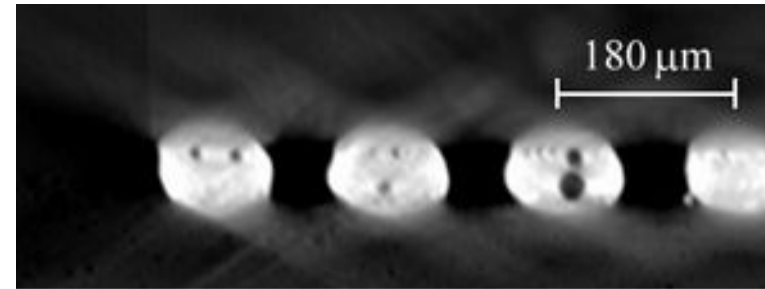
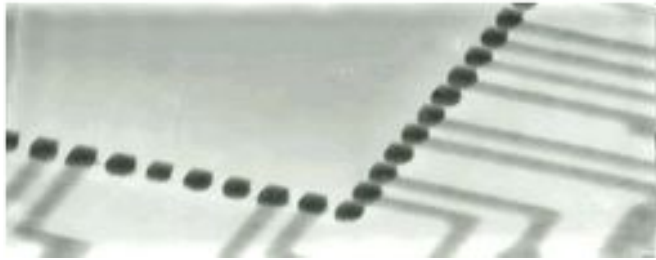


**CT – CéTéčko: Počítačová rekonstrukční metoda.** Je potřeba nasnímat co nejvíce snímků z co nejvíce stran (směrů) pacienta (s co nejmenší dávkou) nebo vzorku (dávkou není problém, navíc vzorky nedýchají a nehýbou se). Pak se všechny nasnímané obrázky zpracují (přepočítají) na počítači (obrovské množství dat!) a zobrazí pomocí vhodného 3D/4D zobrazovacího softwaru.



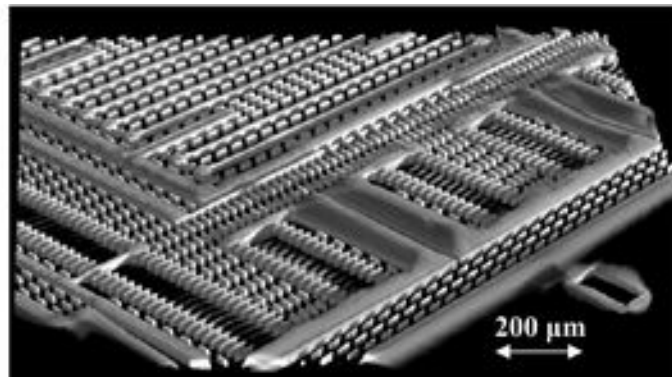
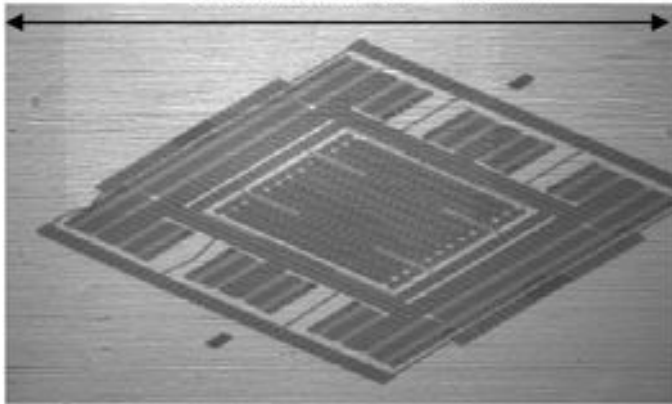
# Další možnosti

Kontaktování křemíkové destičky ke keramickému pouzdru u mikroelektronického čipu:



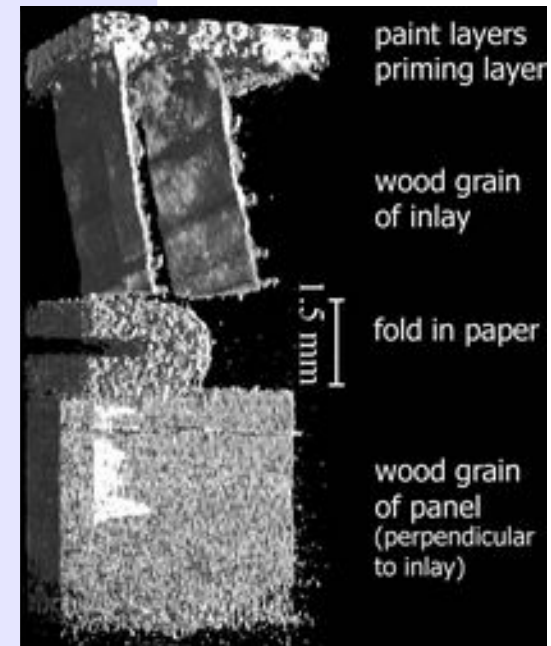
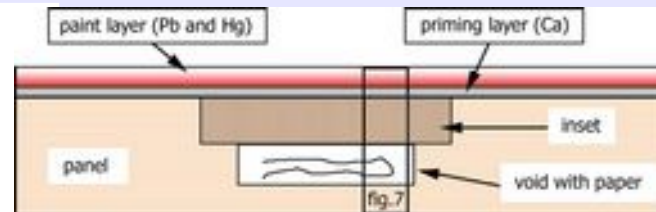
Radiogram a 3D renderování složitého čipu:

full camera window ~ 2.8 mm



Kulturní dědictví (vzorky se nesmí zničit!): zobrazení vnitřních skrytých struktur či objektů

*Krug et al., J. Synch. Rad.* **15** 55 (2008)



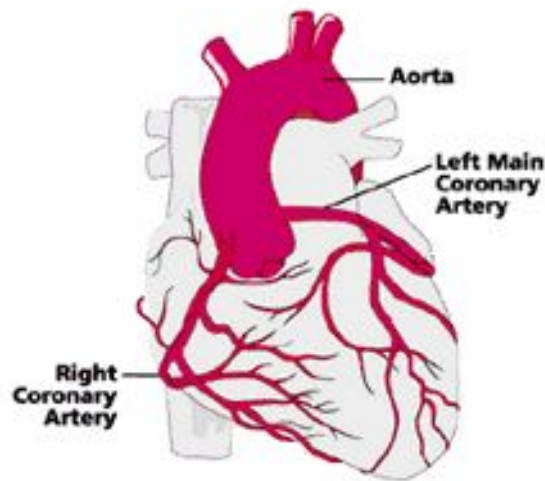
pixel 7.5 μm



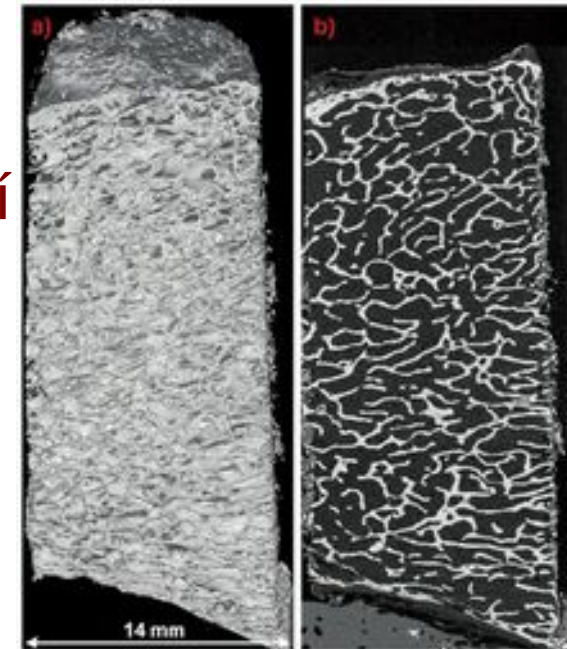
# Využití pro lékařský výzkum

Angiografie  
(kontrastní látka)

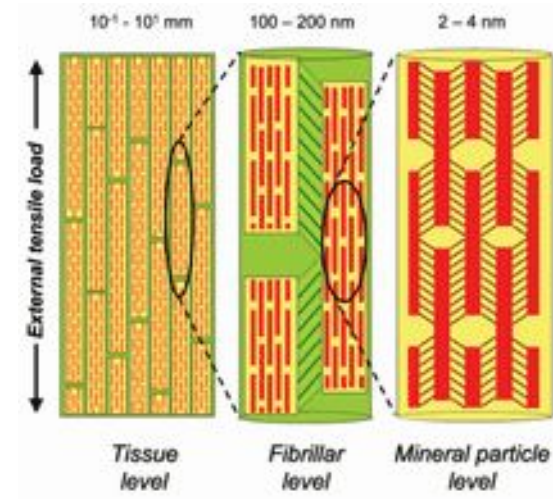
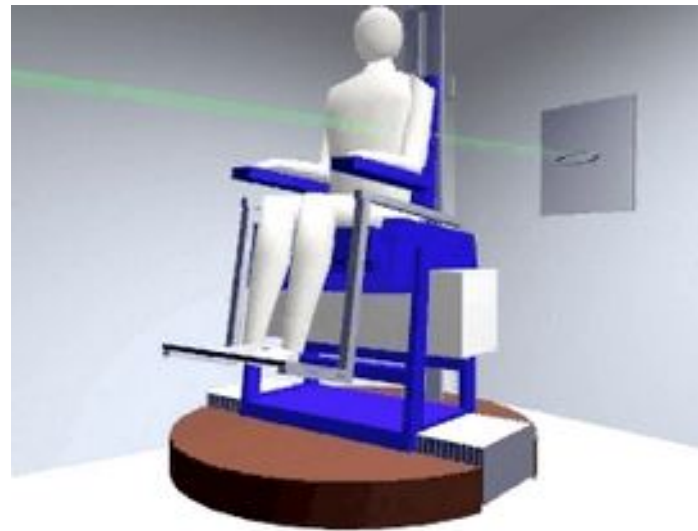
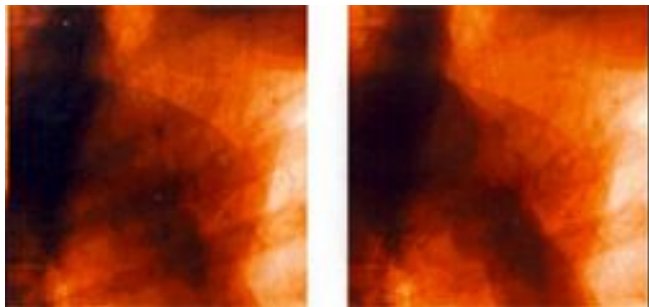
Osteoporóza:  
vývoj  
struktury kostí



Radioterapie  
rtg mikrosvazkem

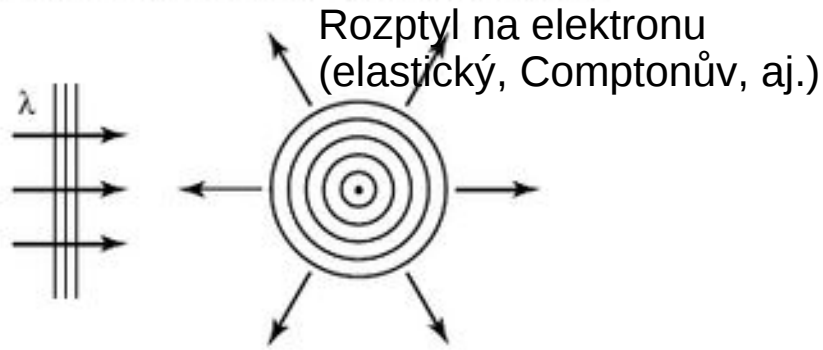


Ukládání prvků v tkáních

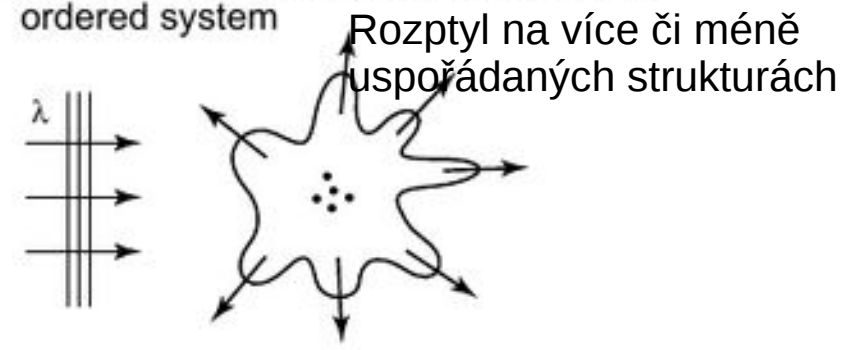


# Rozptyl rtg záření v látce

(a) Isotropic scattering from a point object

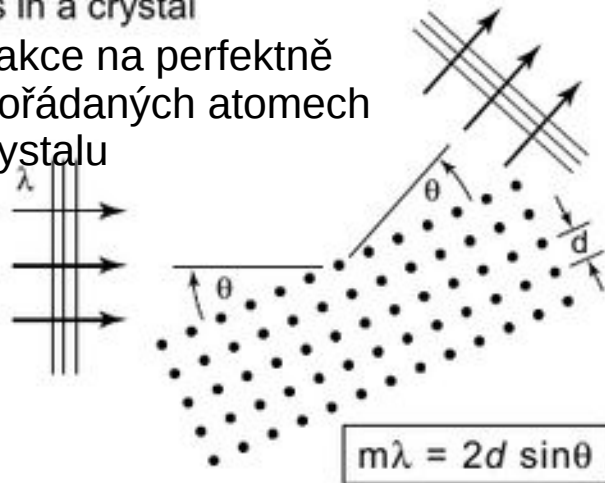


(b) Non-isotropic scattering from a partially ordered system

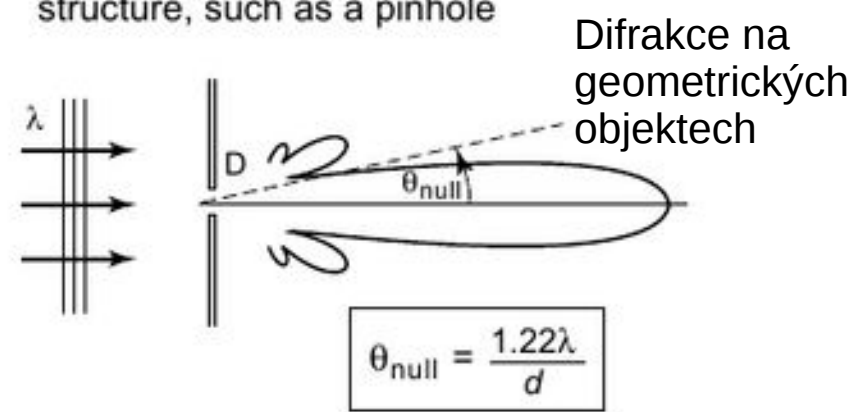


(c) Diffraction by an ordered array of atoms, as in a crystal

Difrakce na perfektně uspořádaných atomech v krystalu

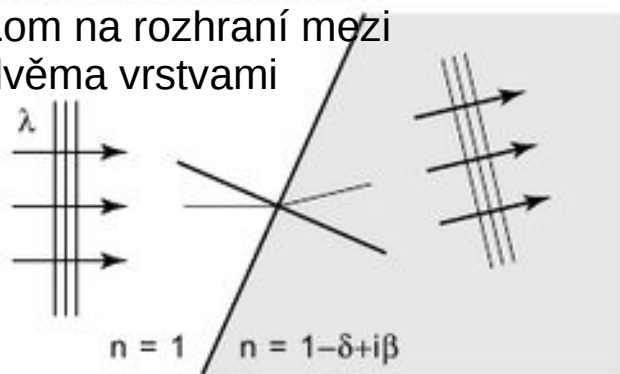


(d) Diffraction from a well-defined geometric structure, such as a pinhole

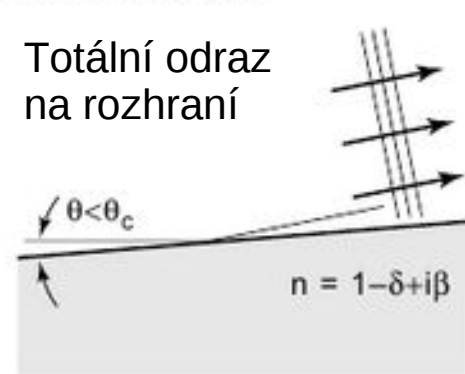


(e) Refraction at an interface

Lom na rozhraní mezi dvěma vrstvami



(f) Total external reflection

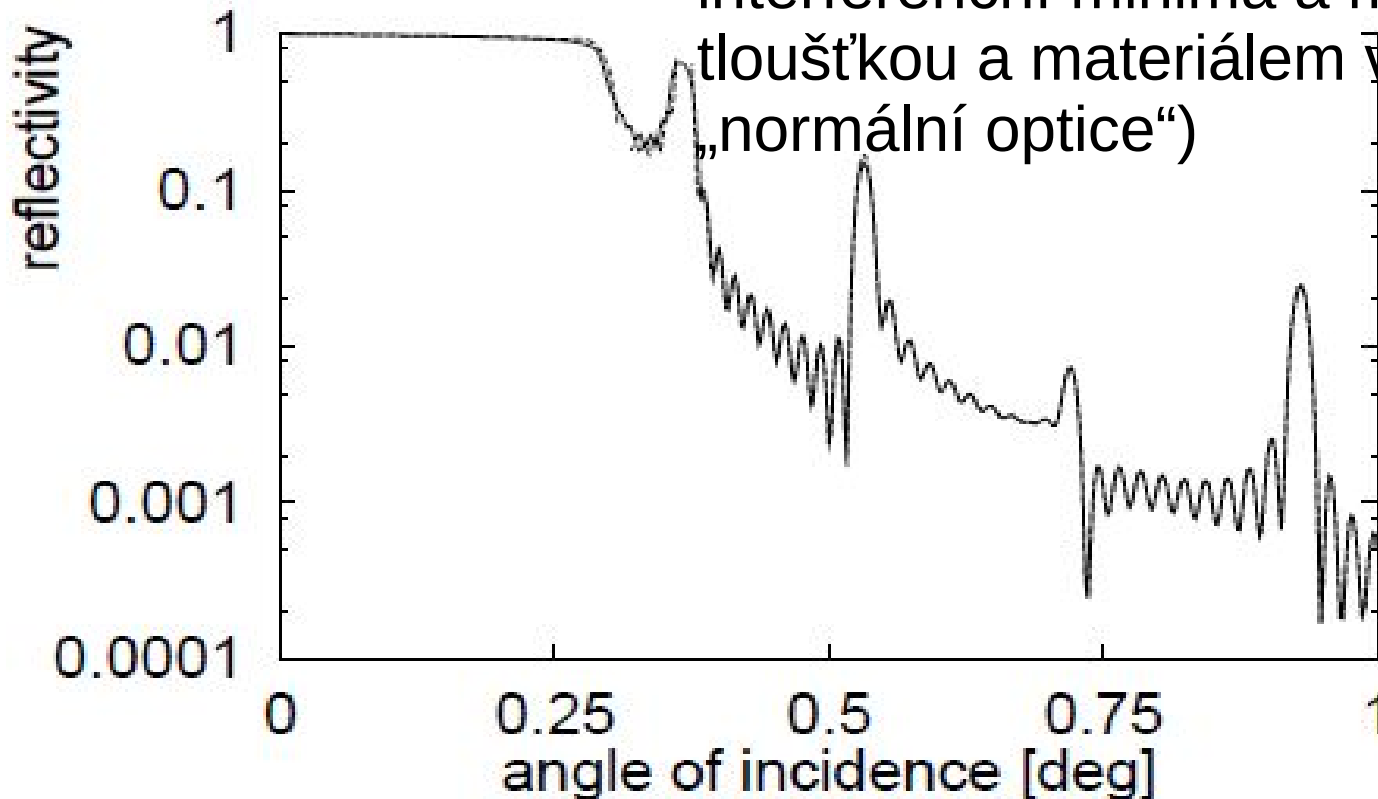


# Odrazivost v rtg oblasti

Reflexe (odraz): totální odraz, odrazivost na rozhraních, interference v (multi)vrstvě, citlivost na drsnost rozhraní, ...

→ studium nanodrsnosti povrchů, ...

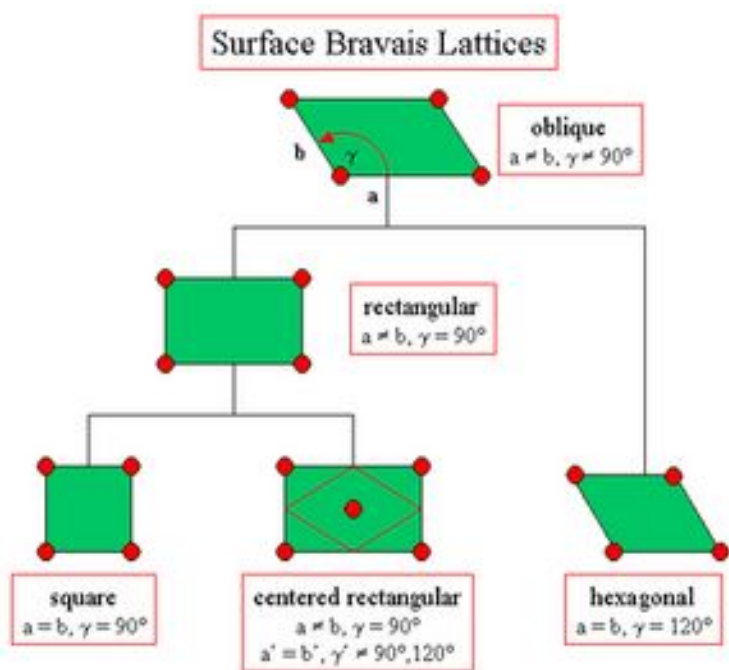
Odrazivost 1 znamená 100% odrazivost pro oblast úhlů totálního odrazu. Další interferenční minima a maxima jsou dána tloušťkou a materiálem vrstev (jako v „normální optice“)



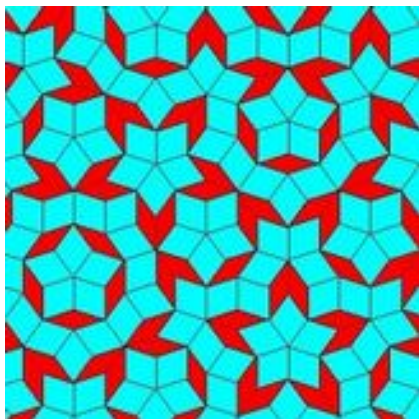
# Krystalová struktura: periodické pokrytí ve 2D a 3D

## 2D: 5 typů mřížek

## 3D: 14 mřížek (Bravais)



**Pozn.: kvaziperiodické Penroseovo dláždění**



Soustava	Primitivní buňka	Charakteristika
trojklonná (triklinická)		$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
jednoklonná (monoklinická)		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
kosočtverečná (rombická)		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
čtverečná (tetragonální)		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
šesterečná (hexagonální)		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
krychlová (kubická)		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
klencová (trizonální)		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$



# Kubické krystaly

## Prostá

Simple cubic



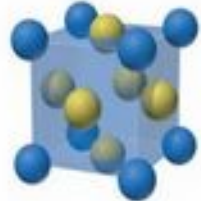
## Prostorově centrovaná

Body-centered cubic

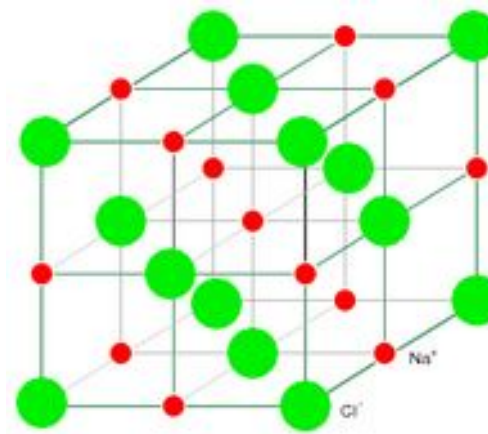


## Plošně centrovaná

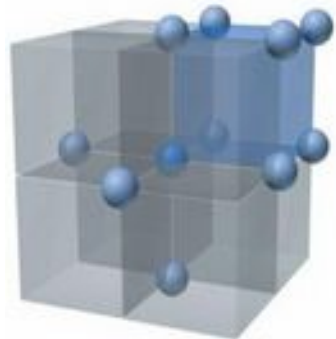
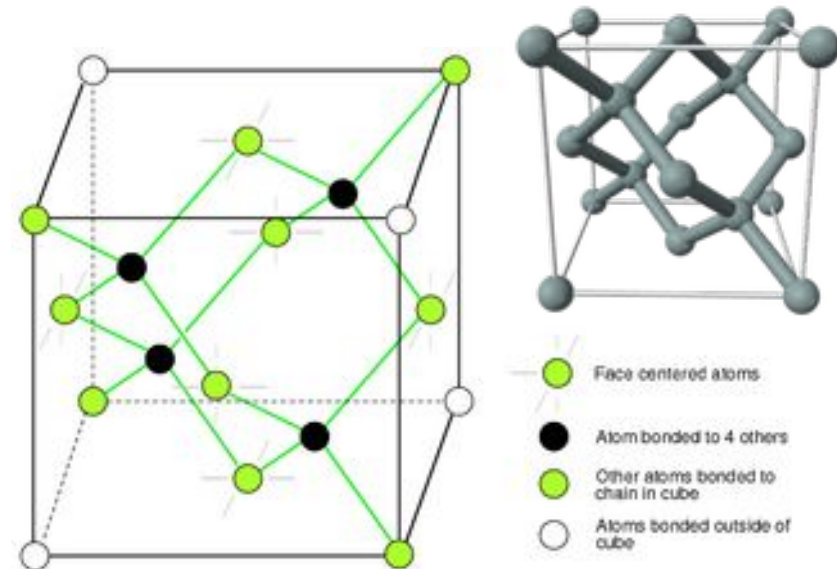
Face-centered cubic



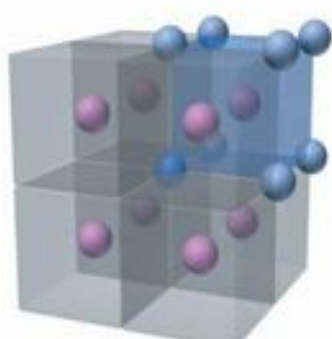
## Elementární buňka NaCl:



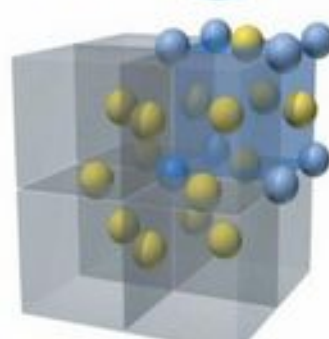
## Elementární buňka GaAs, Si, Ge:



Coordination number = 6



Coordination number = 8

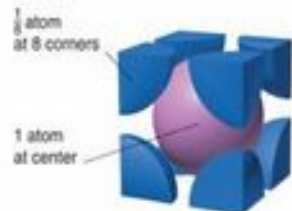


Coordination number = 12



$\frac{1}{8}$  atom at 8 corners

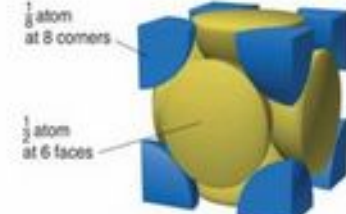
Atoms/unit cell =  $(\frac{1}{8} \times 8) = 1$



$\frac{1}{8}$  atom at 8 corners

1 atom at center

Atoms/unit cell =  $(\frac{1}{8} \times 8) + 1 = 2$



$\frac{1}{8}$  atom at 8 corners

$\frac{1}{2}$  atom at 6 faces

Atoms/unit cell =  $(\frac{1}{8} \times 8) + (\frac{1}{2} \times 6) = 4$

Koordinační číslo = počet nejbližších sousedů

# Rtg difrakce na krystalech

Difrakce na dokonalém krystalu

**Braggův zákon (1913):**

$$2 d \sin \theta = m \lambda$$

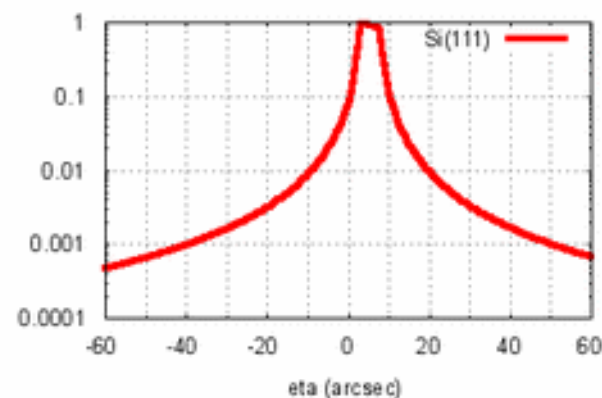
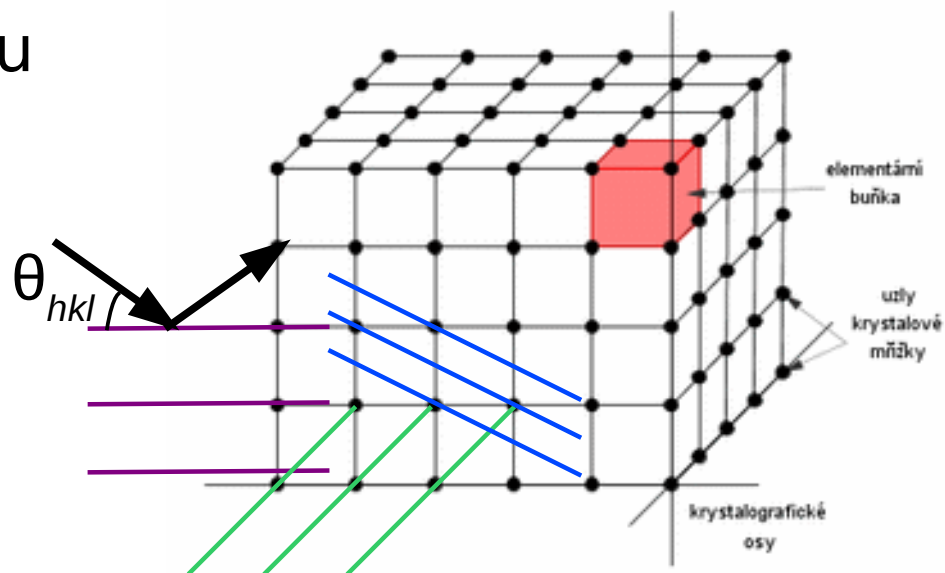
$$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

kde  $d$  je mezirovinná vzdálenost (vzdálenost daných atomových rovin);  $m, h, k, l$  jsou celá čísla.

U kubické látky je  $d_{hkl} = a/\sqrt{h^2+k^2+l^2}$ , kde  $a$  je mřížková konstanta.

**LiF krystal:** fcc,  $a = 4,028 \text{ \AA}$   
→ difrakce (111), (200), ...  
(stejná parita indexů  $hkl$ ).

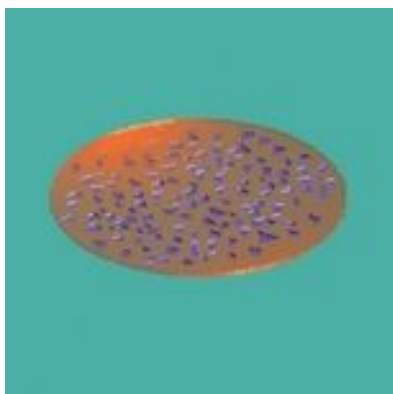
Pro  $hkl=200$  je  $d_{hkl} = 2,014 \text{ \AA}$





# Materiálová, proteinová, makromolekulární, ... krystalografie - využití difrakčních měření

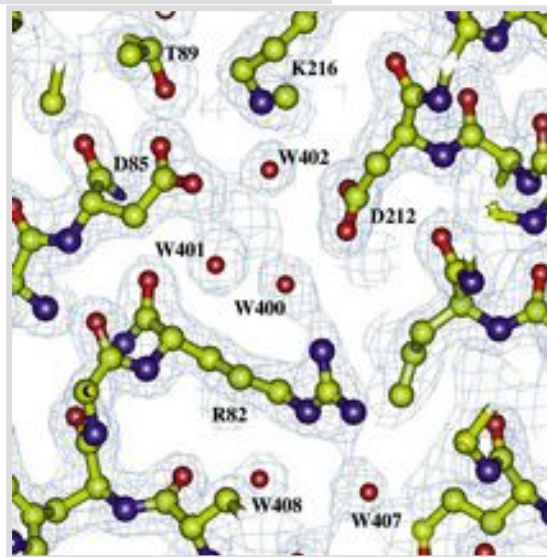
- **Určení struktury (makro)molekul**
- Farmacie: Návrhy léčiv



Difrakční  
obrazec

**Proteiny, viry, (an)organika,  
jak se zjistí jejich atomární  
struktura:**

- krystalizace,
- rtg difrakční měření,
- zpracování difrakčních záznamů,
- elektronová hustota,
- zobrazení 3D struktury.



Elektronová hustota

3D struktura

