

Fyzika pro chemiky II

Fyzika pevných látek

Část 1. Rentgenové metody a struktura látek

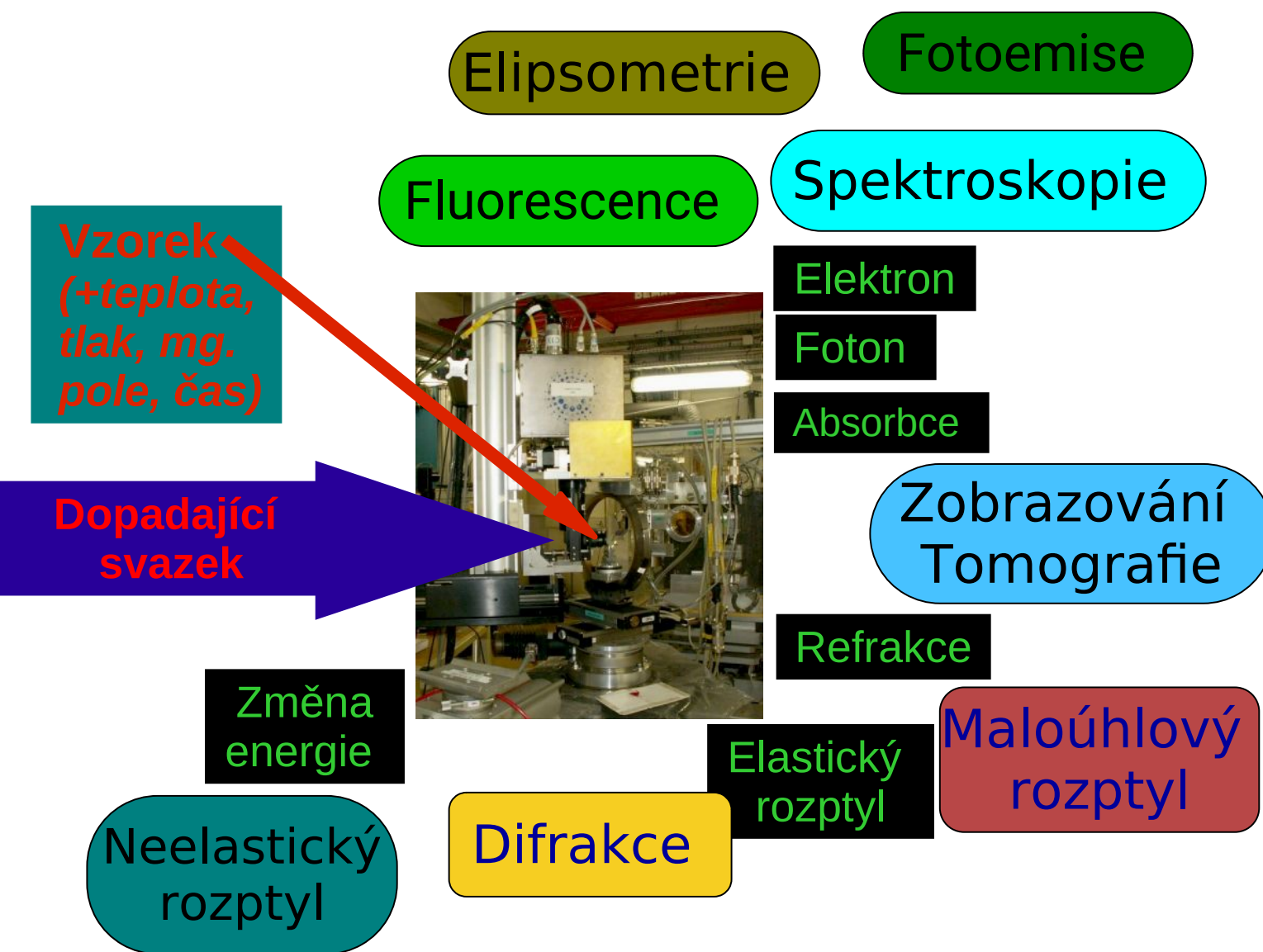
jaro 2022

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

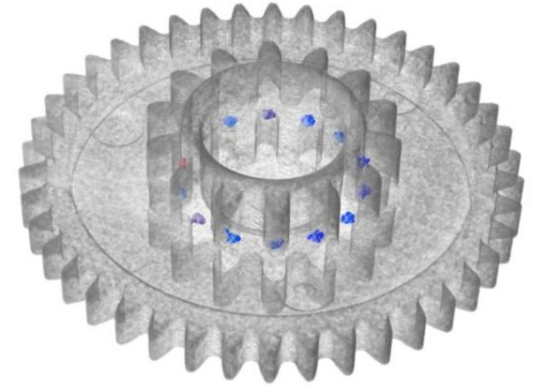
Rentgenové metody: historie

Ruka paní Röntgenové
s prstenem

- Objev paprsků X

C. Röntgen, N.P. 1901

→ **absorpční rentgenové zobrazovací metody:**
radiografie, tomografie,
CT (cétéčko), ...

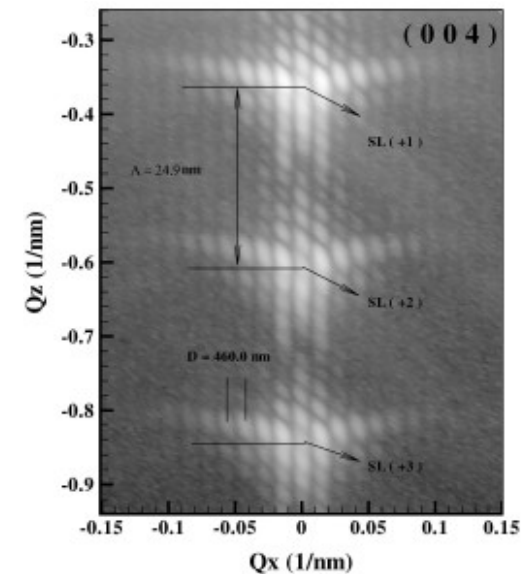
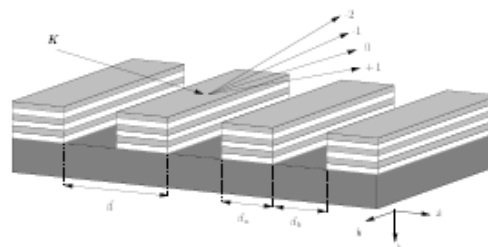
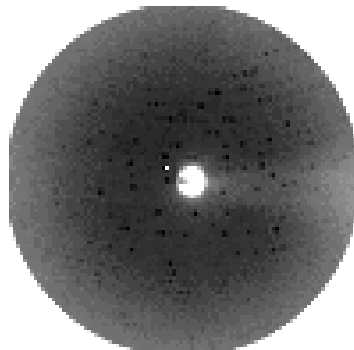
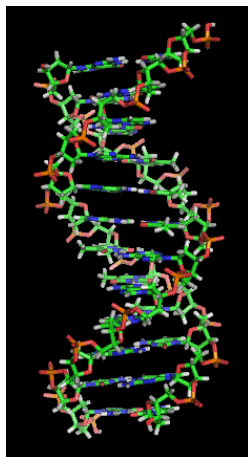
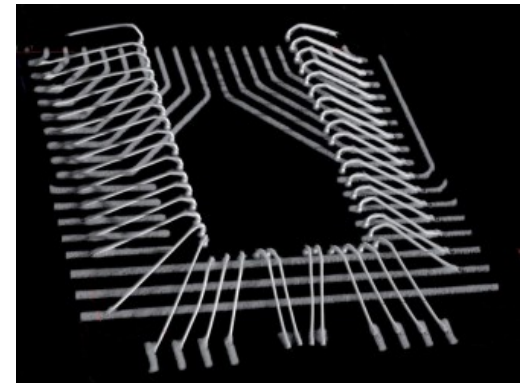


- Vlnová délka srovnatelná se vzdálenostmi atomů

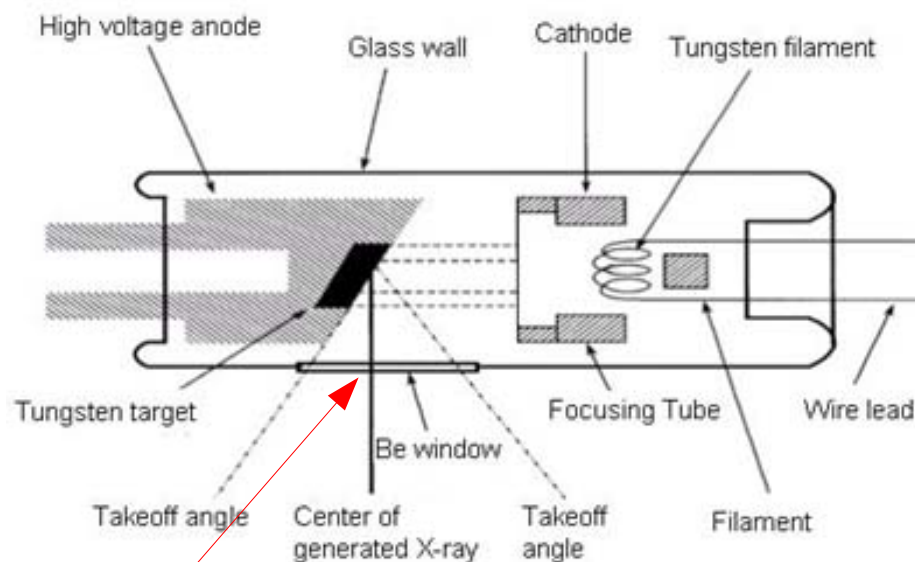
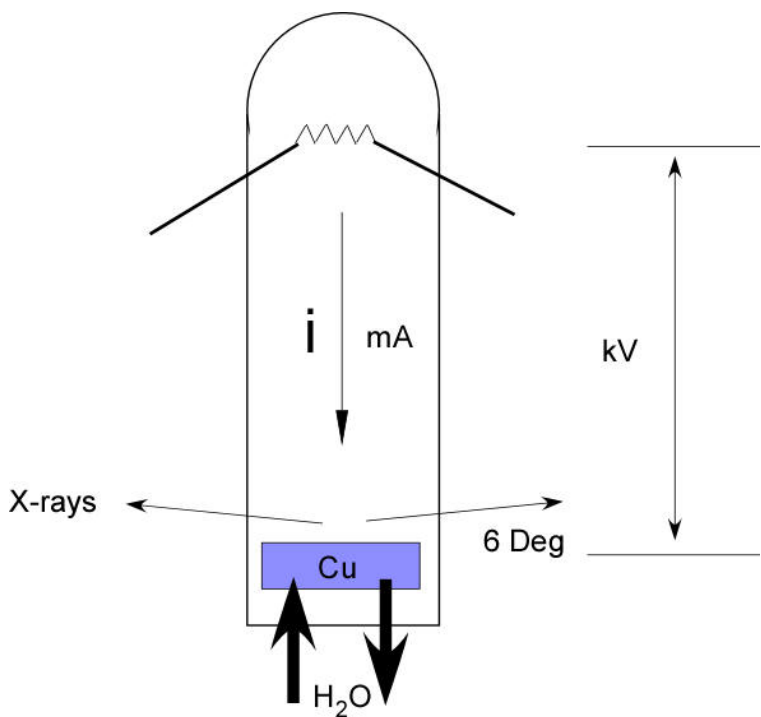
M. von Laue, N.P. 1914

W.H. a W.L. Braggovi, N.P. 1915

→ rentgenové **difrakční metody:**
studium krystalické **struktury látek**



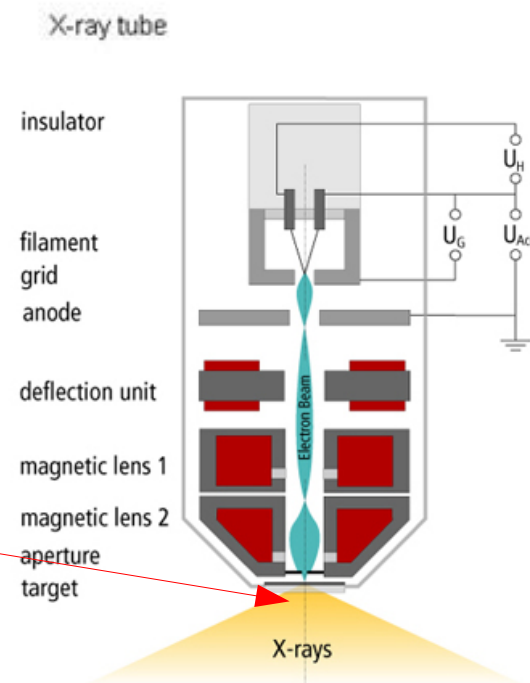
Rentgenka - laboratorní zdroj rtg záření



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

Reflexní a transmisní rentgenky

Spektrum: Charakteristické a brzdné záření



Rentgenka - emise brzděného 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:

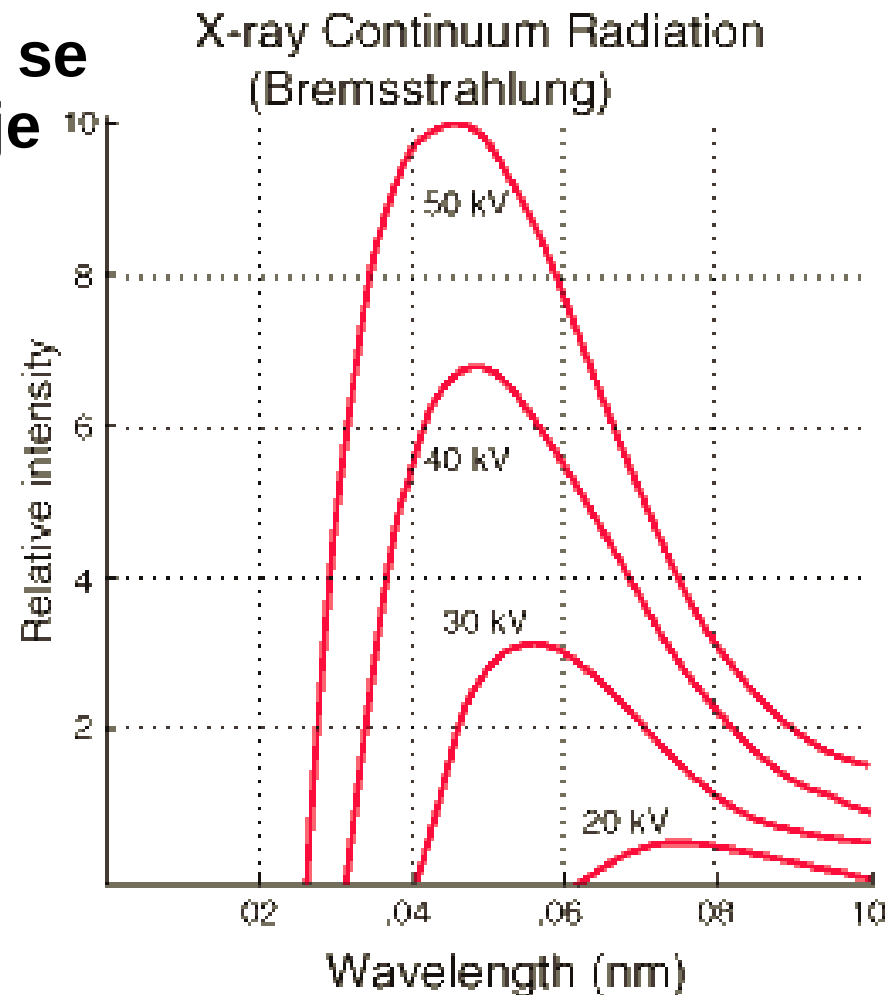
$$E_{\max} = e \cdot U$$

A tedy minimální vlnová délka vyzářeného rtg záření bude:

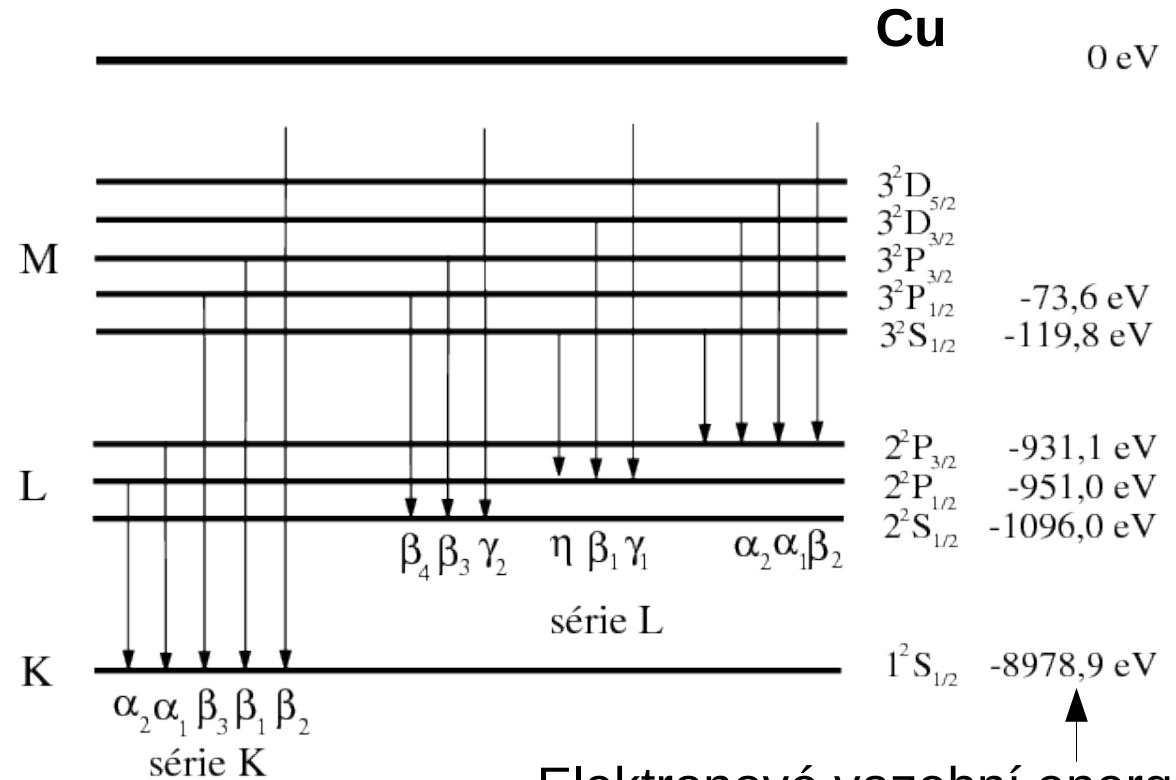
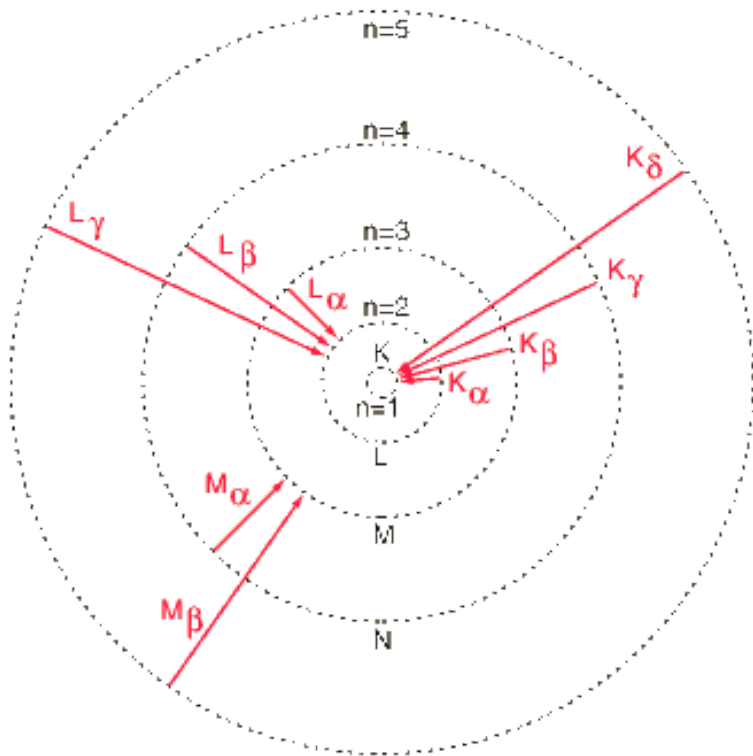
$$E = hc/\lambda$$

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

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



Rentgenka - emise charakteristického záření



Elektronové vazební energie:

http://xdb.lbl.gov/Section1/Periodic_Table/X-ray_Elements.html

http://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.

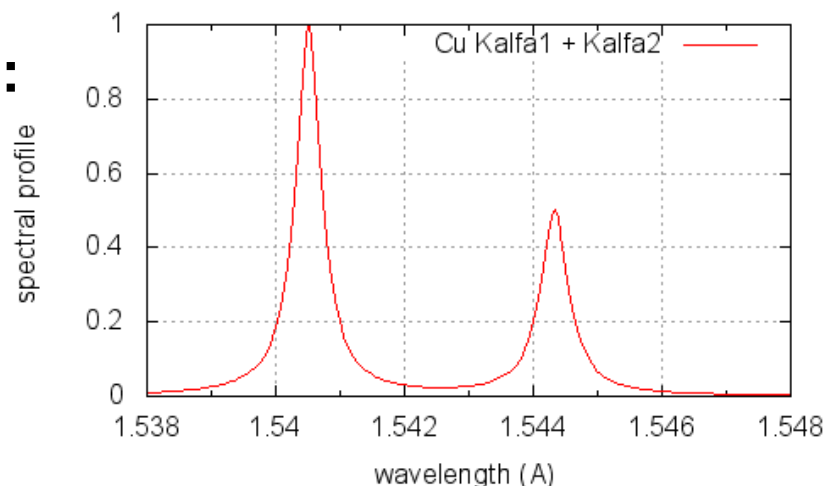
Lorentzův profil spektrálních čar:
(pozn.: srovnej „lorentzův profil“ s „gausovským profilem“)

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

Číselně např. pro spektrální čáry K- α mědi:

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

Cu-K α 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

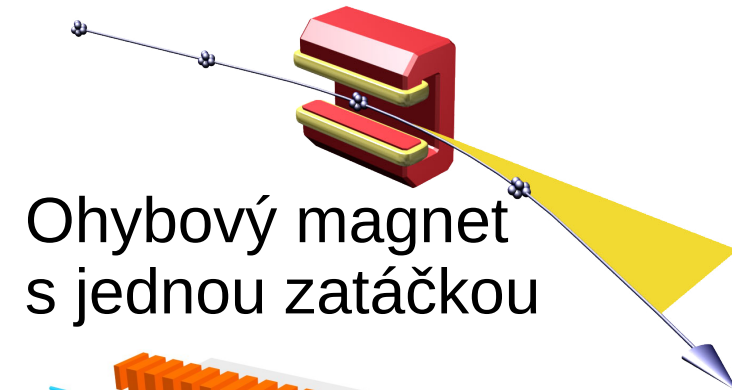
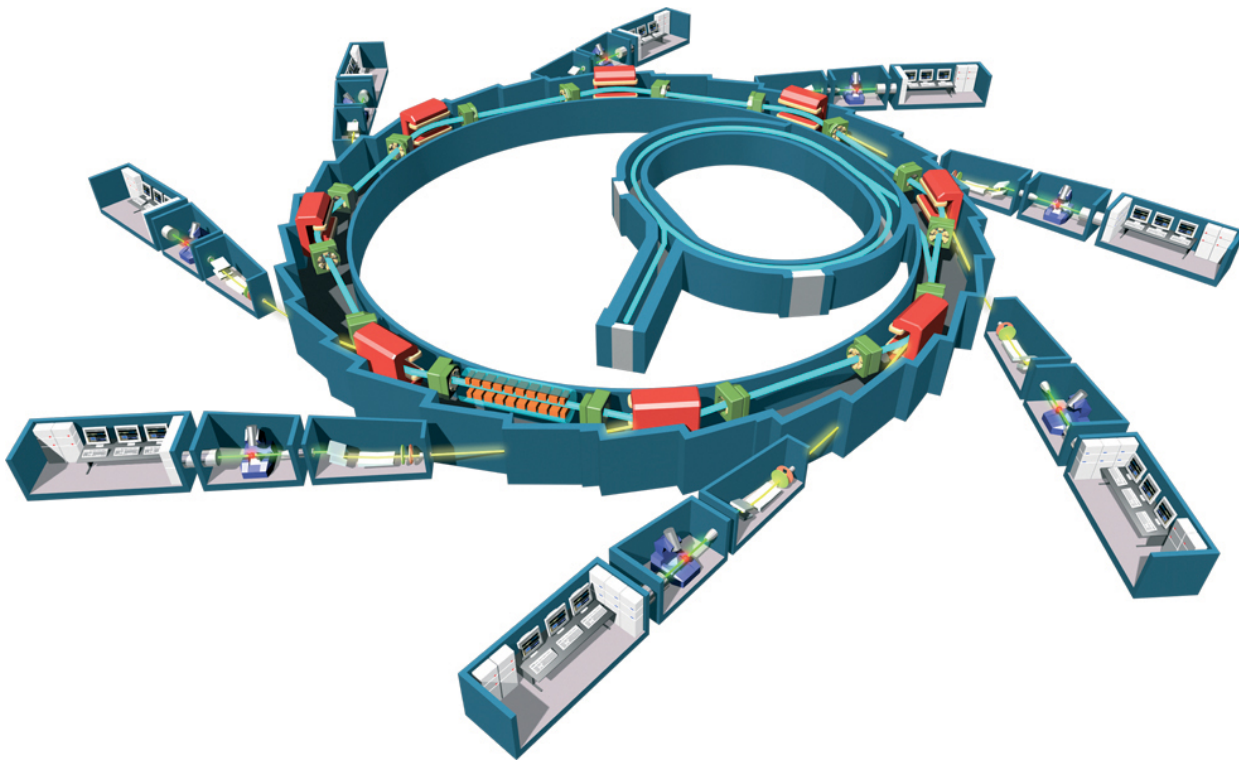
CuKb1=1.39222 Å

MoKb1=0.632288 Å

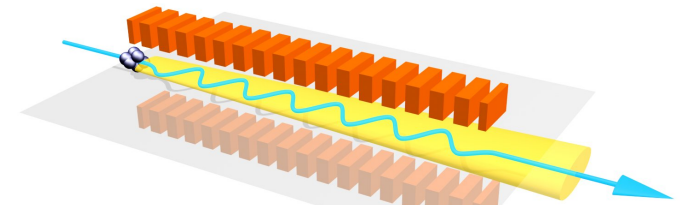
AgKb2=0.497069 Å

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

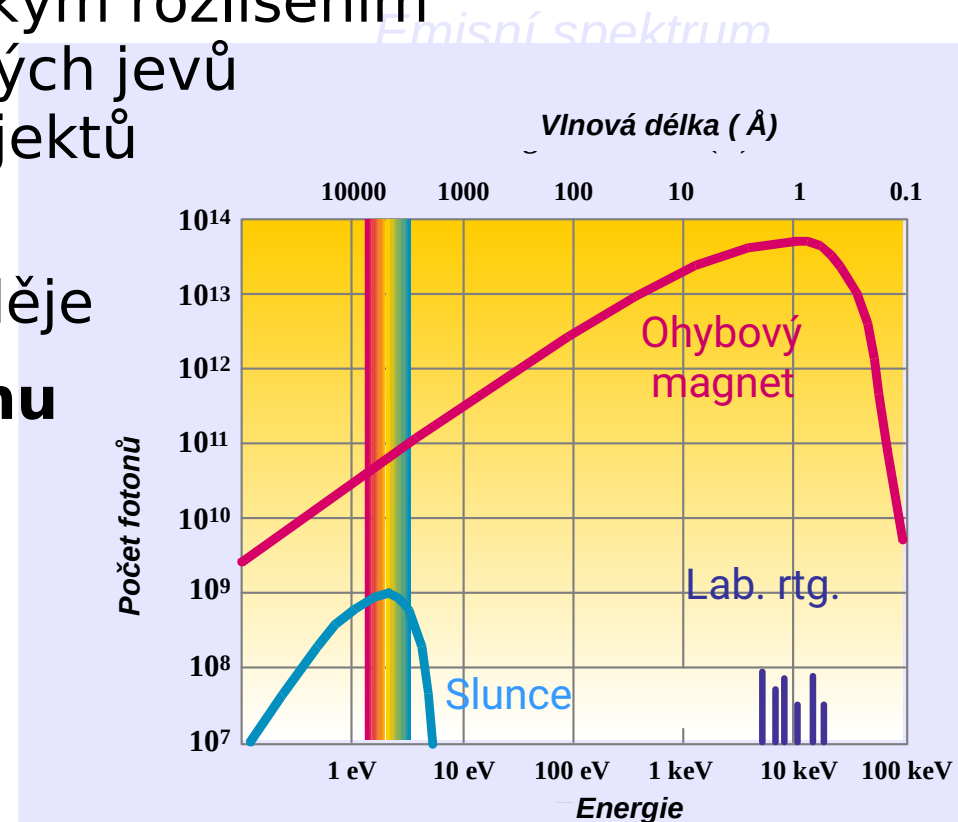


Prvek se spoustou malých zatáček – vyšší jas

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 μ 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

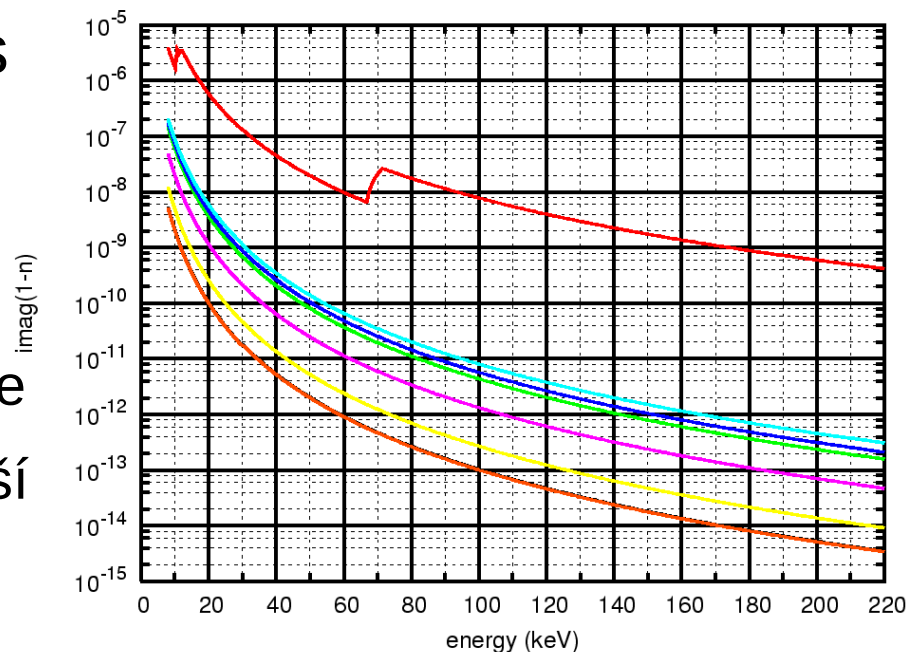
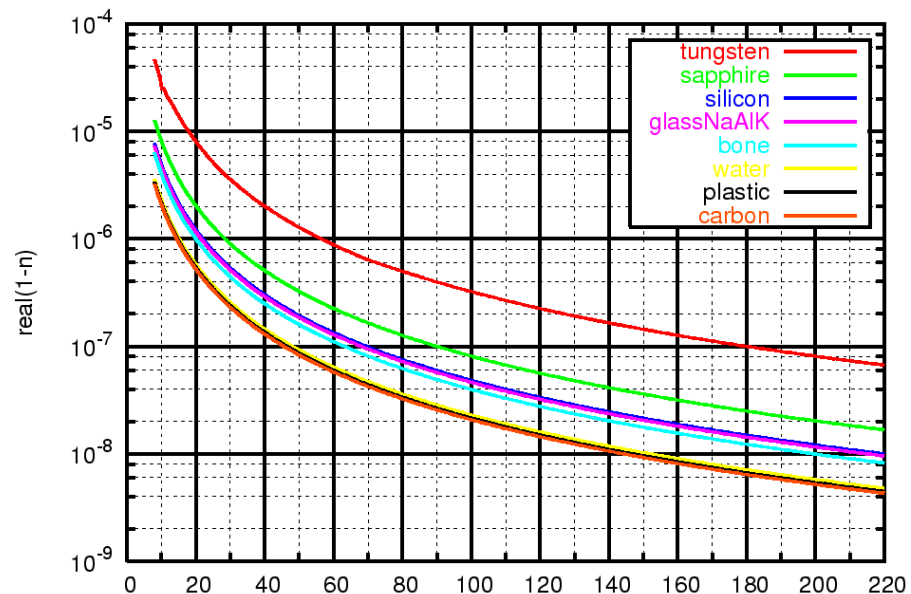
Reálná část indexu lomu klesá
s energií záření:

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

Imaginární část indexu lomu klesá s
energií záření rychleji:

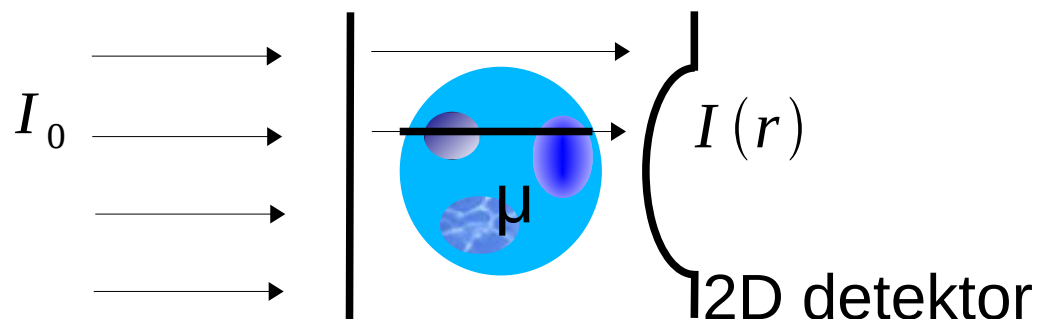
$$\delta \sim E^{-3}$$

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



Absorbční zobrazovací metody

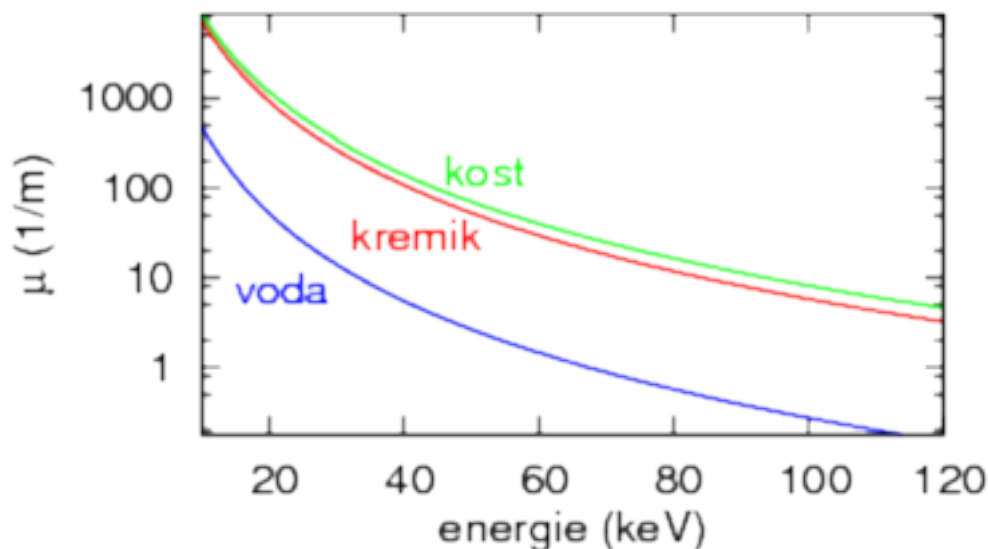
Radiografie a skiografie: 2D zobrazení prošlé intenzity – závisí na distribuci koeficientu absorbce $\mu(r, E)$ v objemu vzorku



Lambertův-Beerův zákon:

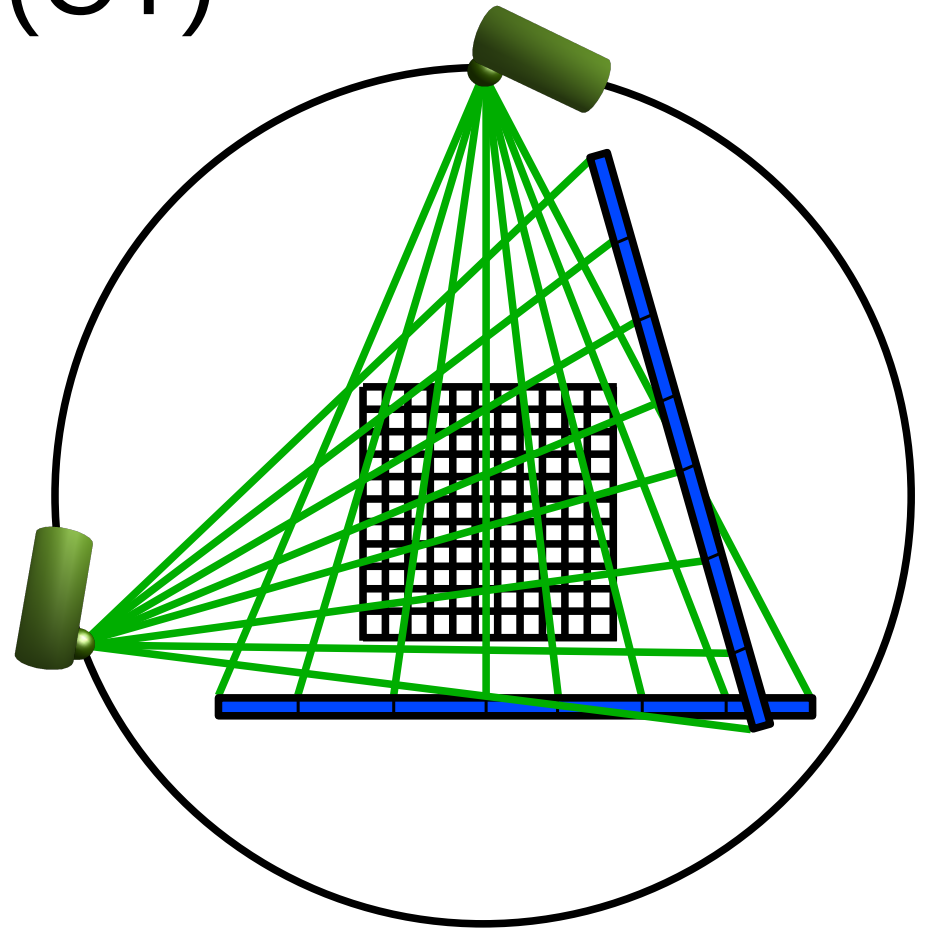
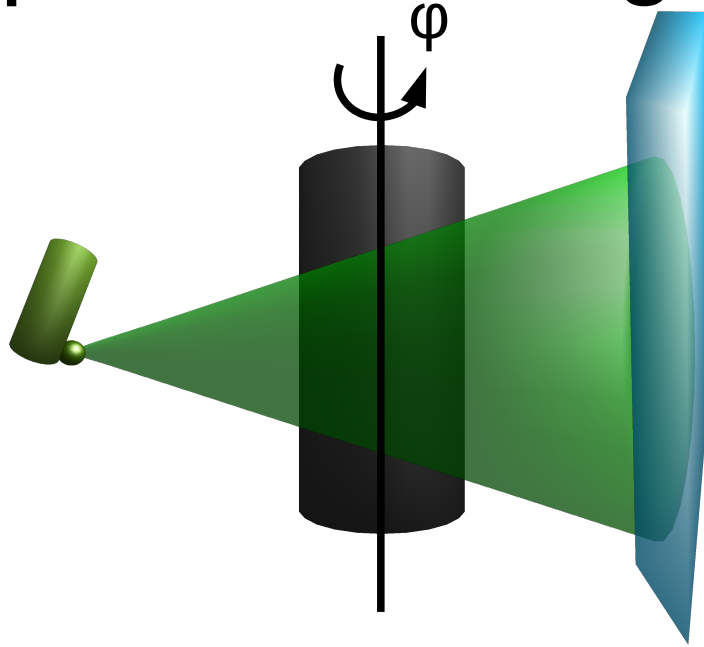
$$I(r) = I_0 e^{-\int \mu(r+pt) dt}$$

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



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

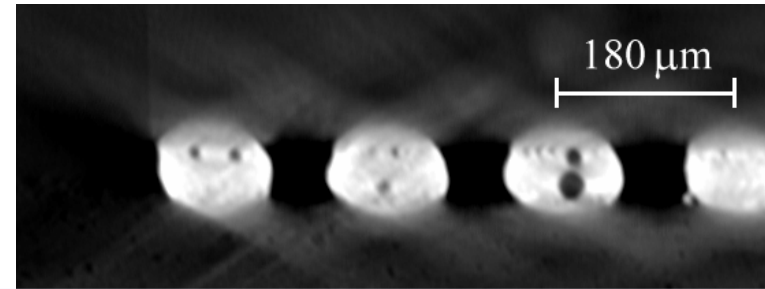
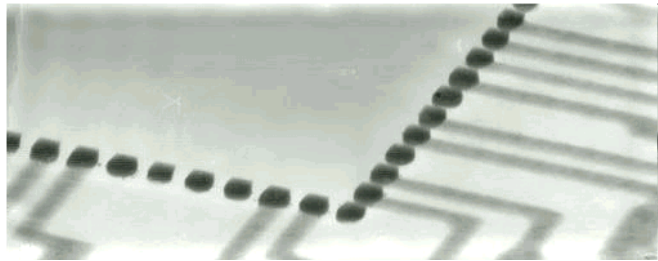
Výpočetní tomografie (CT)



CT – CéTéčko: Počítačová rekonstrukční metoda. Je potřeba nasnímat co nejvíce snímků z co nejvíce stran (směrů) pacienta (s co nejmenší dávkou) nebo vzorku (dávka 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.

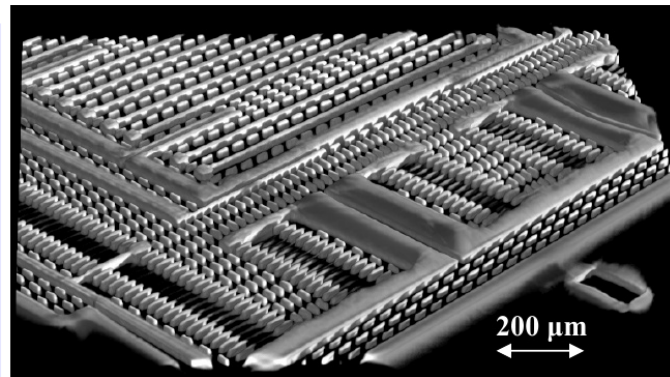
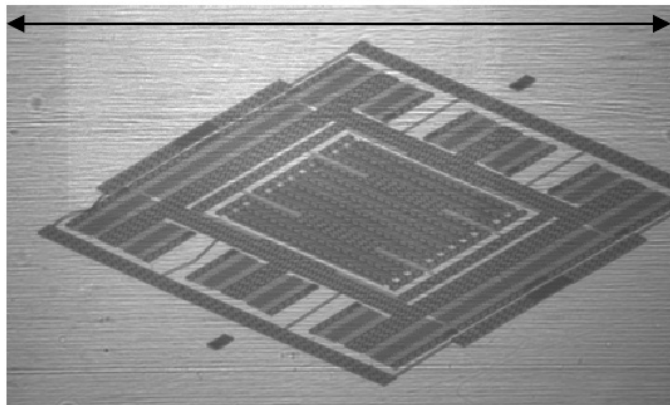
Další možnosti

Kontaktování křemíkové destičky ke keramickému pouzdru u mikroelektronického čipu:



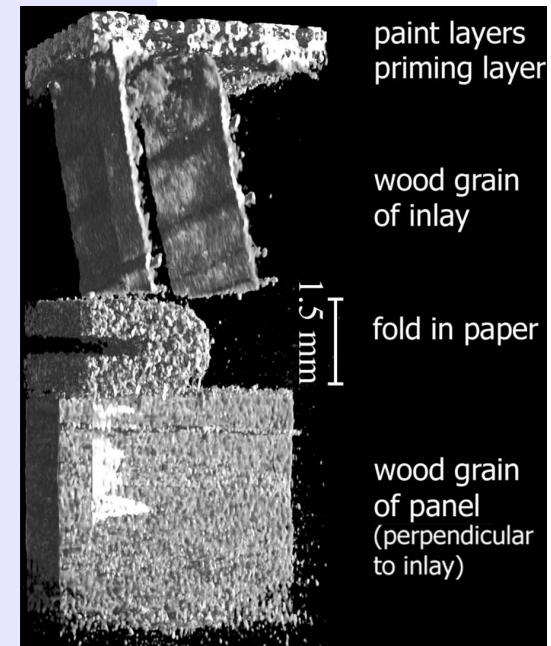
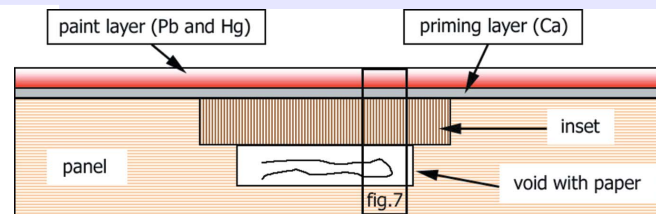
Radiogram a 3D renderování složitého čipu:

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)

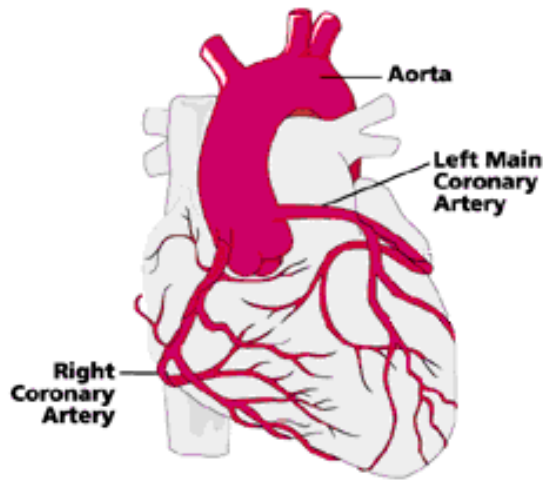


pixel 7.5 μm

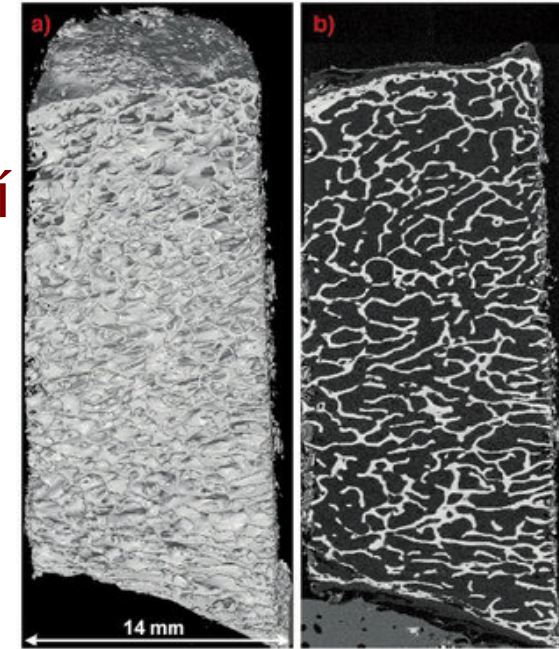
Využití pro lékařský výzkum

Angiografie
(kontrastní látka)

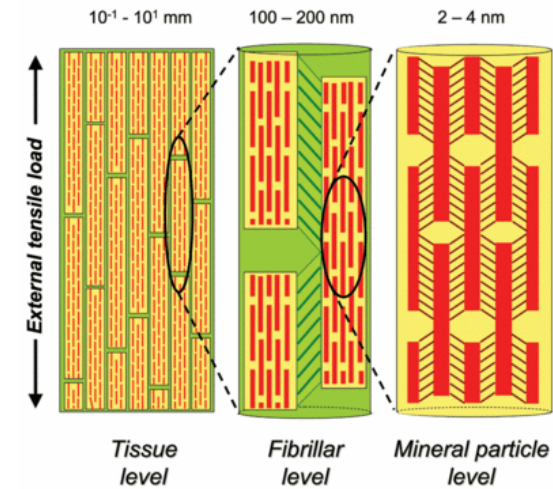
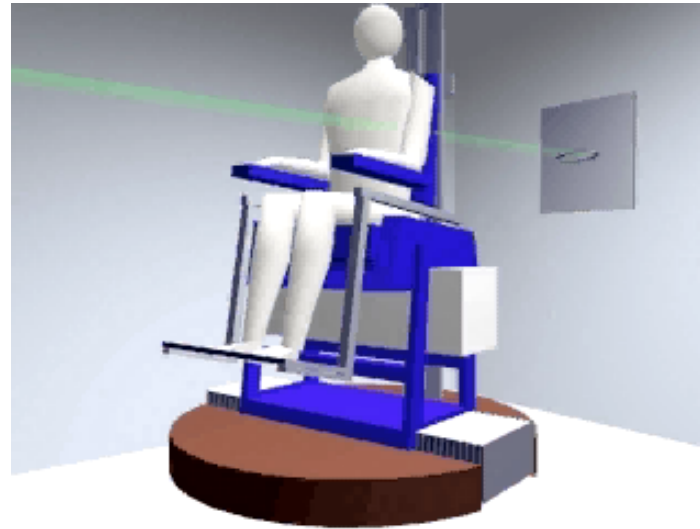
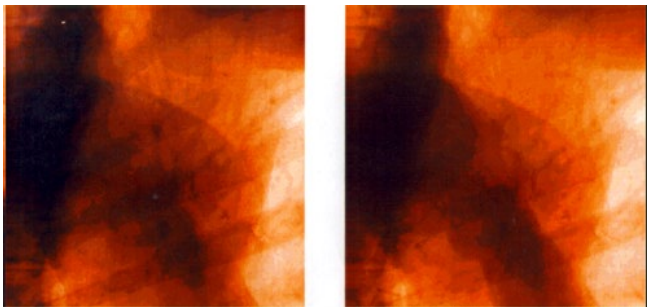
Osteoporóza:
vývoj
struktury kostí



Radioterapie
rtg mikrosvazkem

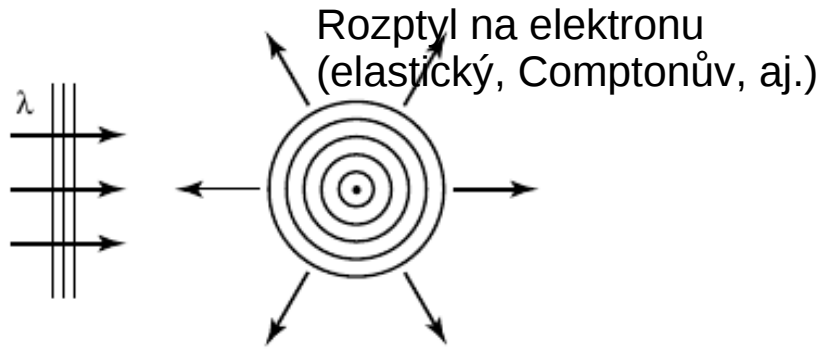


Ukládání prvků v tkáních

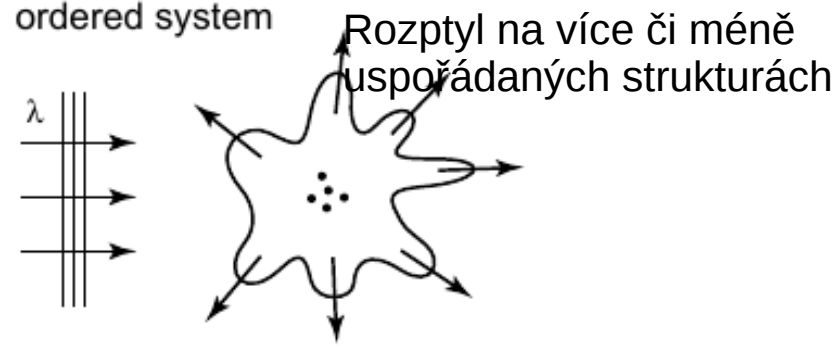


Rozptyl rtg záření v látce

(a) Isotropic scattering from a point object

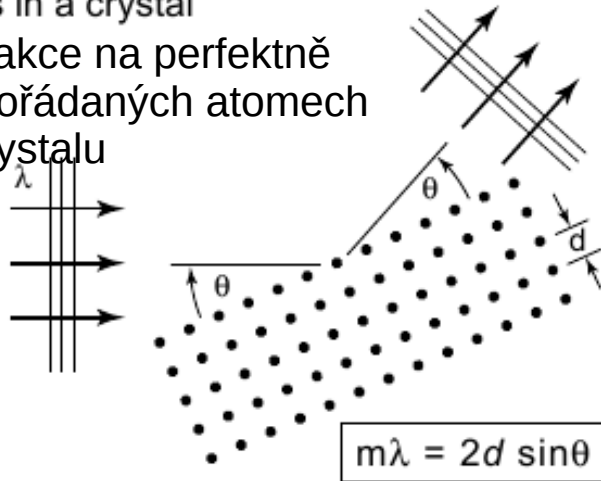


(b) Non-isotropic scattering from a partially ordered system

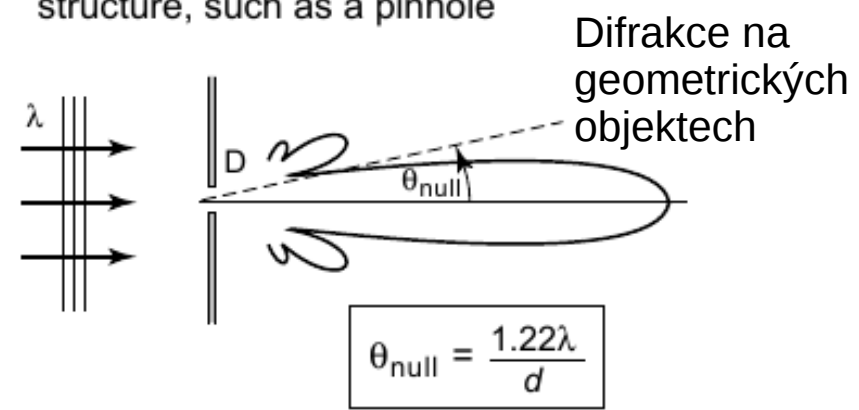


(c) Diffraction by an ordered array of atoms, as in a crystal

Difrakce na perfektně uspořádaných atomech v krystalu

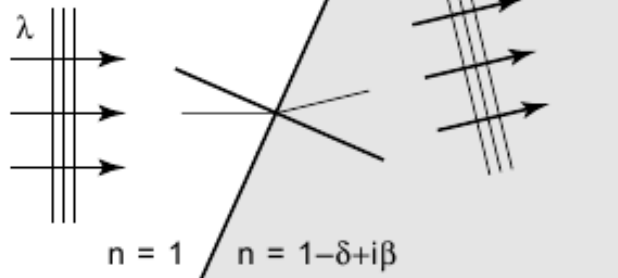


(d) Diffraction from a well-defined geometric structure, such as a pinhole

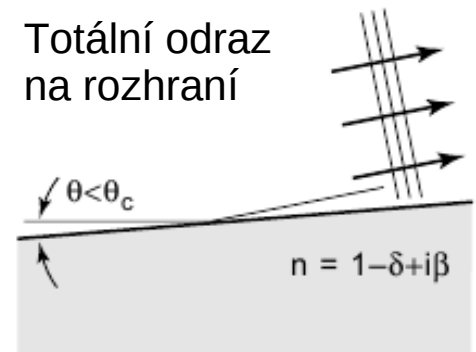


(e) Refraction at an interface

Lom na rozhraní mezi dvěma vrstvami



(f) Total external reflection

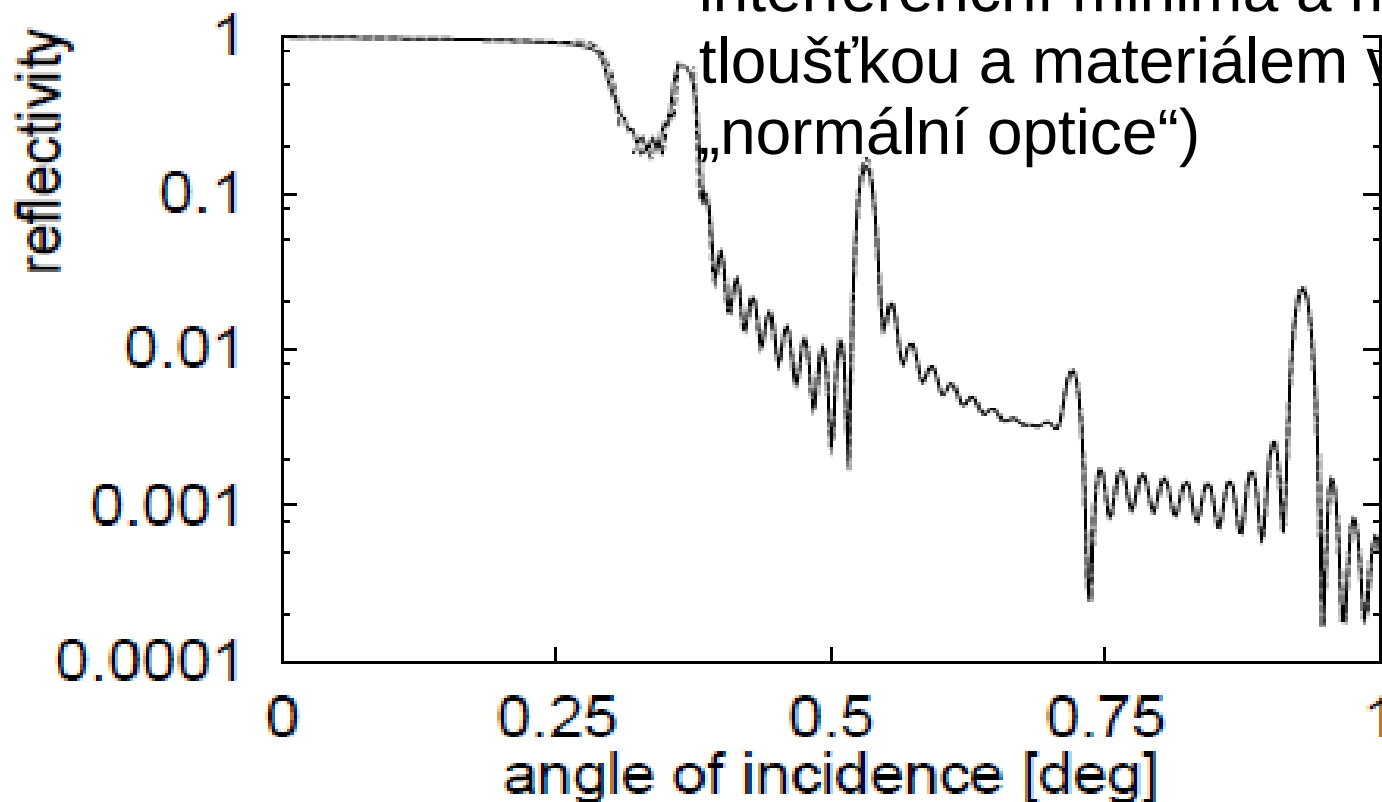


Odrazivost v rtg oblasti

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

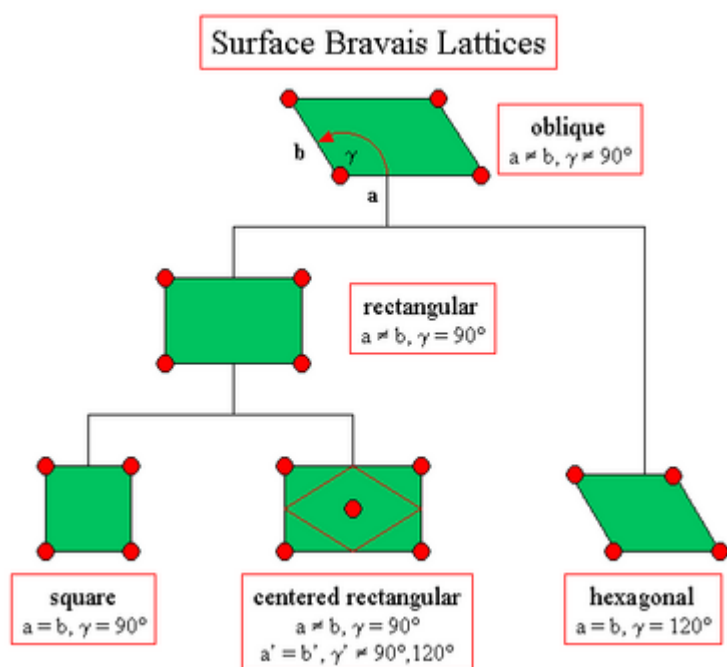
→ studium nanodrsnosti povrchů, ...

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“)

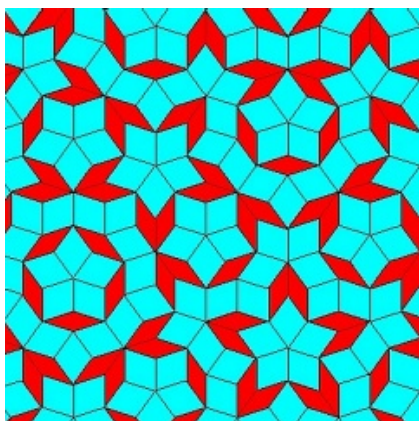


Krystalová struktura: periodické pokrytí ve 2D a 3D

2D: 5 typů mřížek



Pozn.: kvaziperiodické Penroseovo dláždění



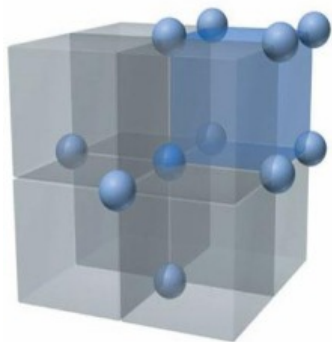
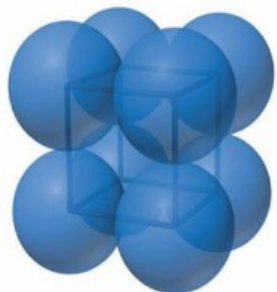
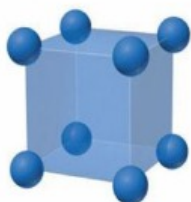
3D: 14 mřížek (Bravais)

Soustava	Primitivní buňka	Charakteristika
trojklonná (triklinická)		$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
jednoklonná (monoklinická)		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
kosnětverečná (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)		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$ $\gamma = 120^\circ$

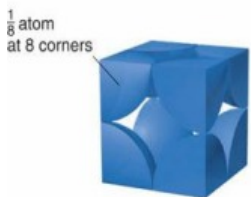
Kubické krystaly

Prostá

Simple cubic



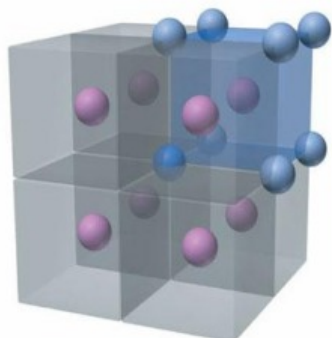
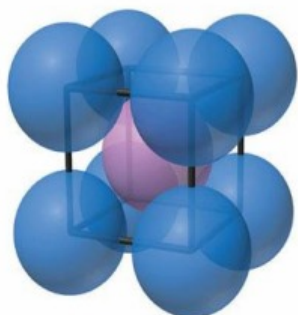
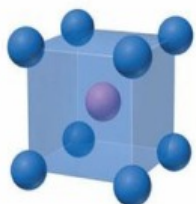
Coordination number = 6



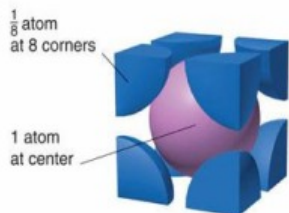
Atoms/unit cell = $\frac{1}{8} \times 8 = 1$

Prostorově centrovaná

Body-centered cubic



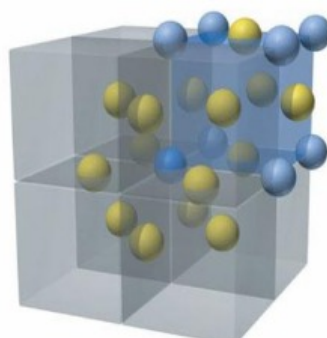
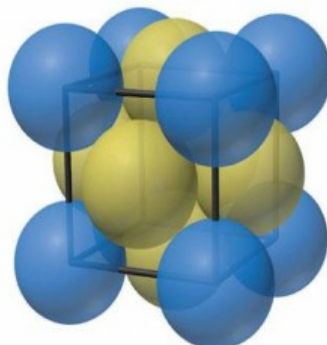
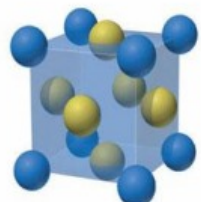
Coordination number = 8



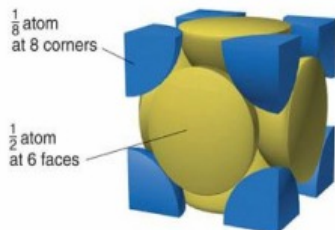
Atoms/unit cell = $(\frac{1}{8} \times 8) + 1 = 2$

Plošně centrovaná

Face-centered cubic

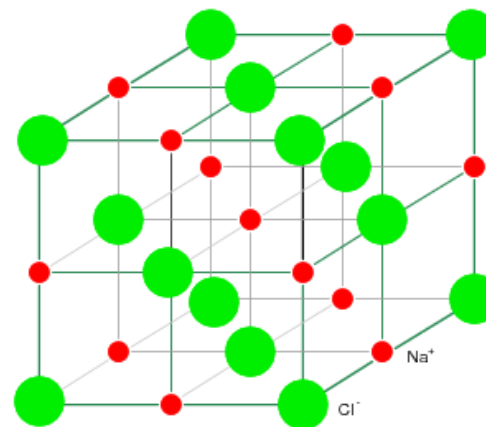


Coordination number = 12

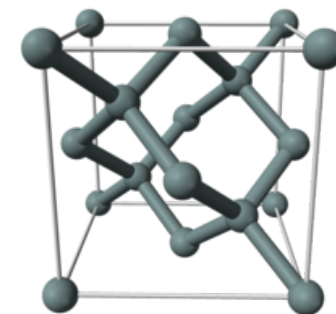
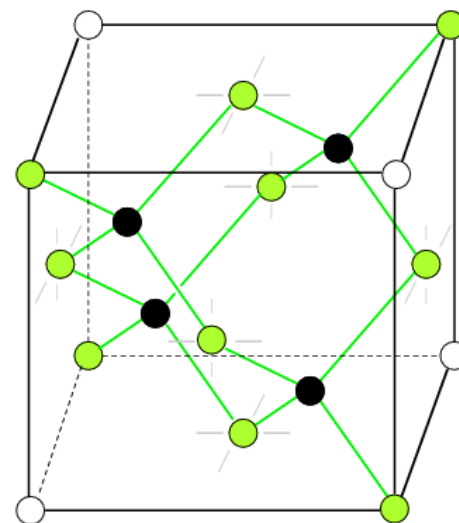


Atoms/unit cell = $(\frac{1}{8} \times 8) + (\frac{1}{2} \times 6) = 4$

Elementární buňka NaCl:



Elementární buňka GaAs, Si, Ge:



- Face centered atoms
- Atom bonded to 4 others
- Other atoms bonded to chain in cube
- Atoms bonded outside of cube

Koordinační číslo = počet nejbližších sousedů

Rtg difrakce na krystalech

Difrakce na dokonalém krystalu

Braggův zákon (1913):

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

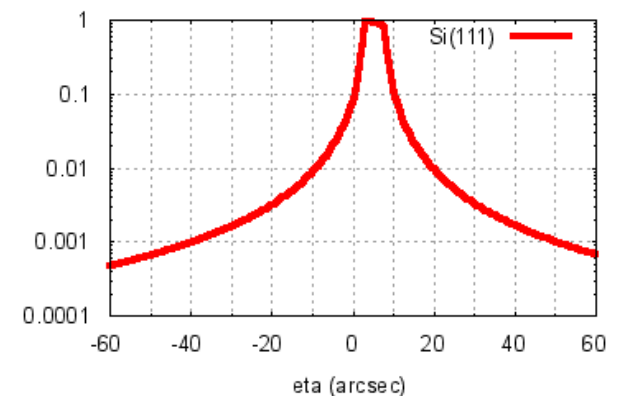
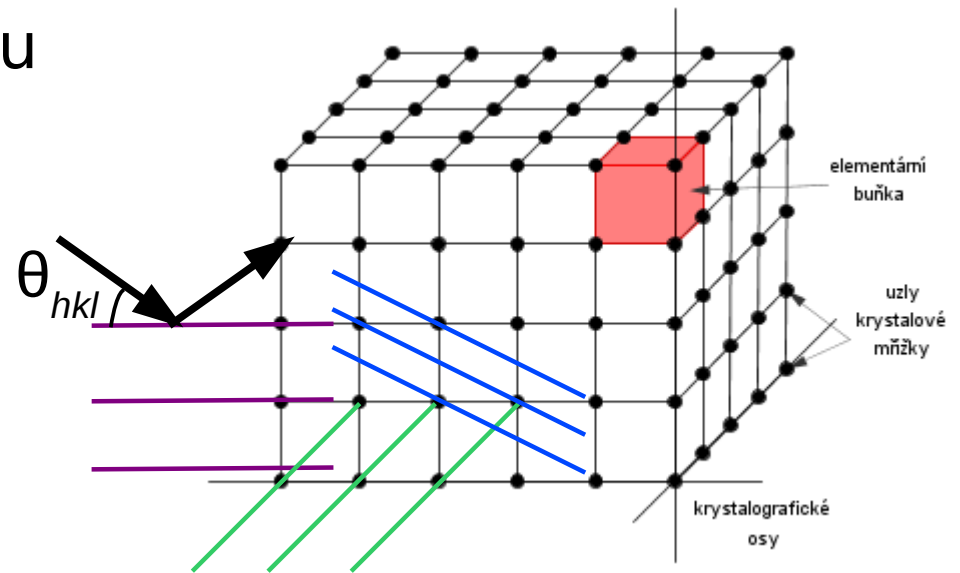
$$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

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.

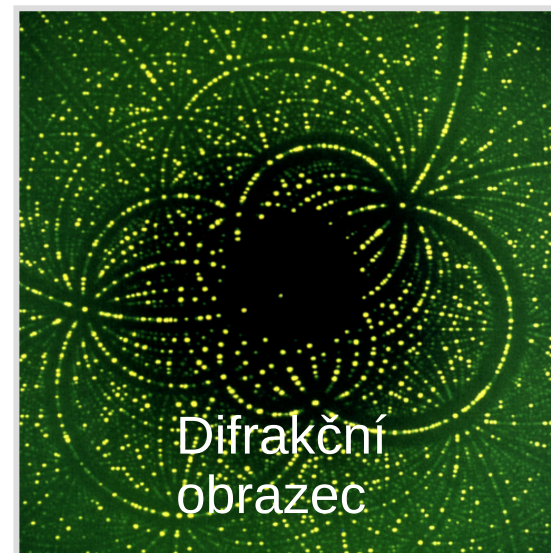
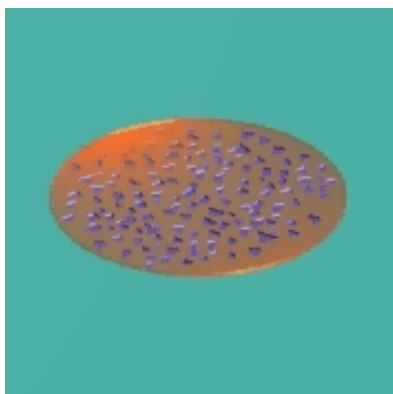
LiF krystal: fcc, $a = 4,028 \text{ \AA}$
→ difrakce (111), (200), ...
(stejná parita indexů hkl).

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



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

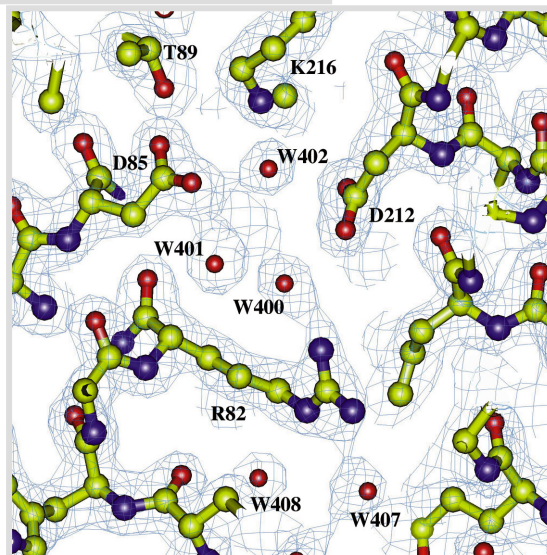
- **Určení struktury (makro)molekul**
- Farmacie: Návrhy léčiv



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

