

Spektroskopické metody:

**rtg zdroje, monochromatizace,
index lomu, absorpce,
zobrazování (CT)**

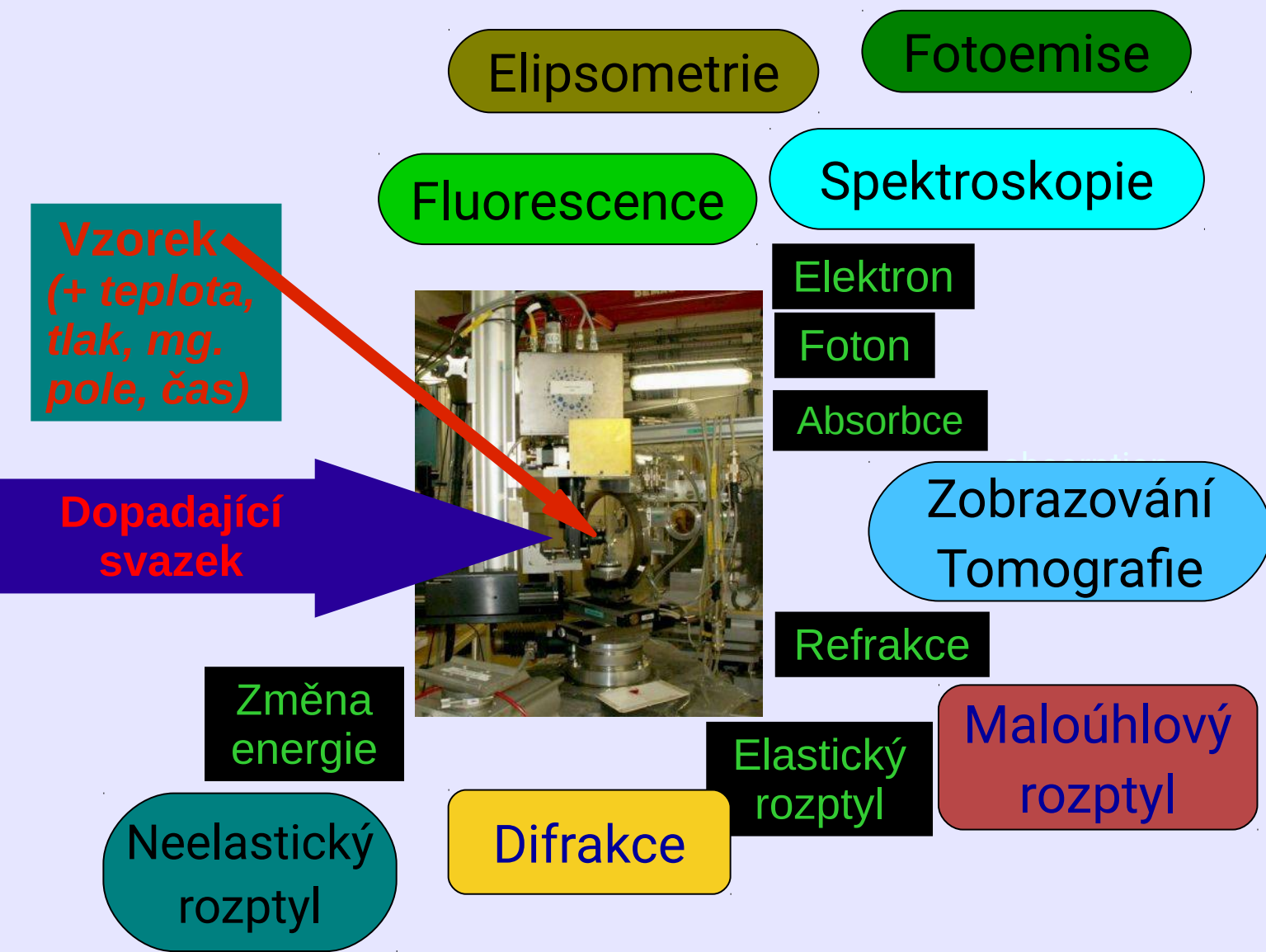
Petr Mikulík

**Ústav fyziky kondenzovaných látek
Masarykova univerzita
Brno**

Obsah

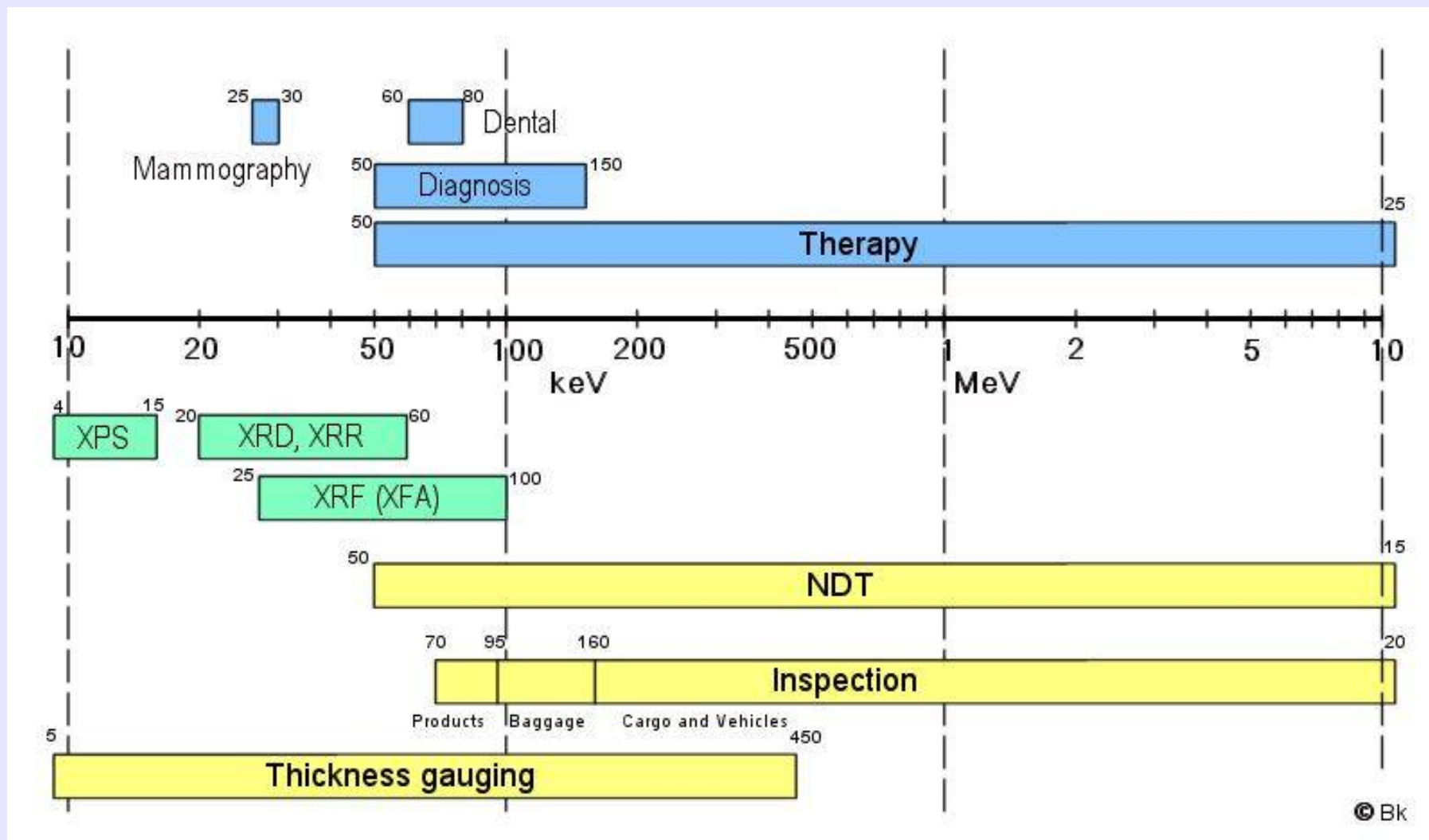
- **Interakce látky a rtg záření (foton, svazek)**
- **Zdroje rtg: laboratorní a synchrotron**
- **Monochromatizace záření**
- **Index lomu pro rtg**
- **Zobrazovací metody: absorpční radiografie, počítačová tomografie, koherentní zobrazování**

Interakce záření a látky (vzorek, materiál, ...): laboratorní zdroj, synchrotron jako supermikroskop



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

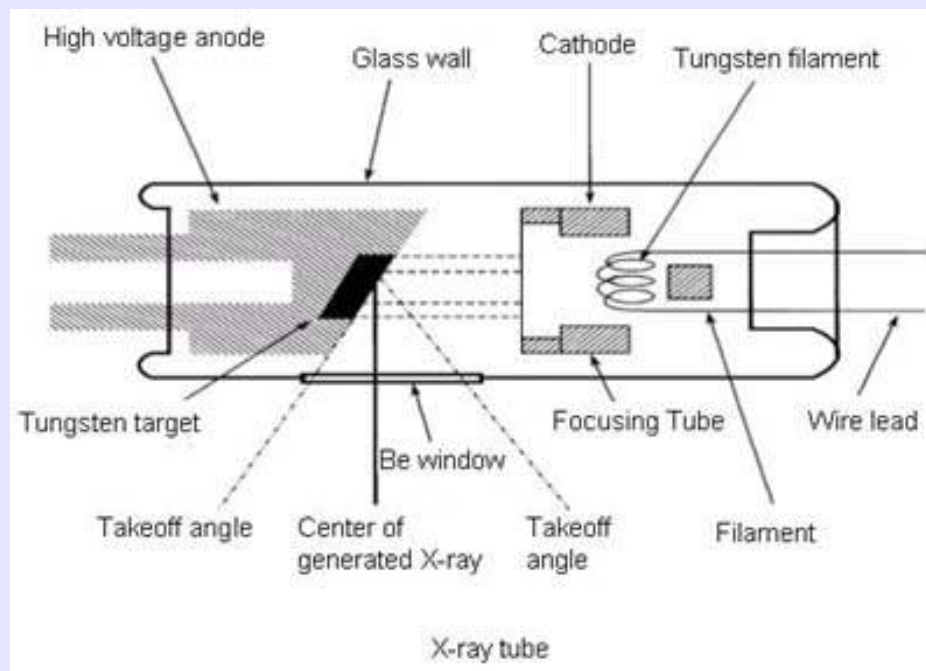
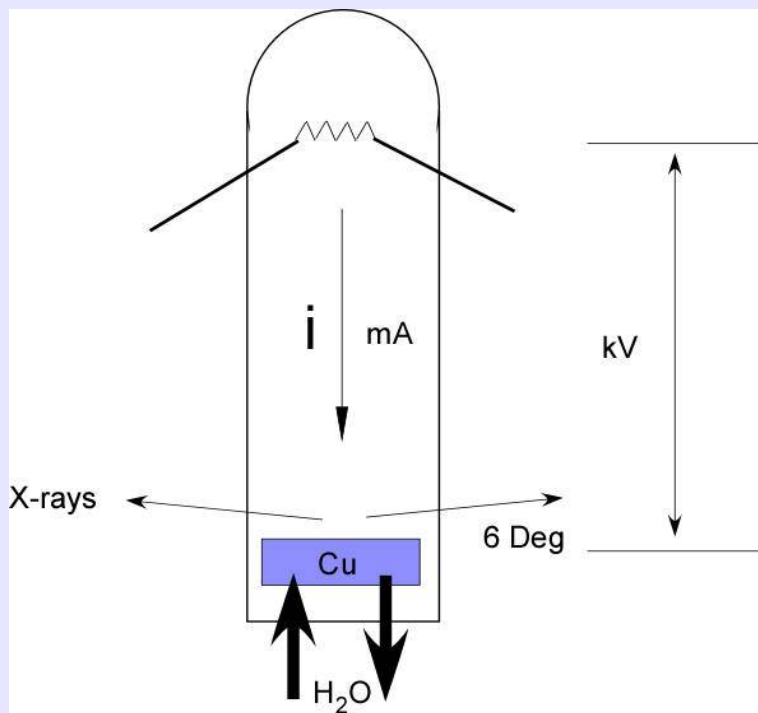
Využití rtg záření podle energie



XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRF – X-Ray Fluorescence
XFA – X-ray Fluorescence Analysis

XRD – X-Ray Diffraction
XRR – X-Ray Reflectivity
NDT – Non-Destructive Testing

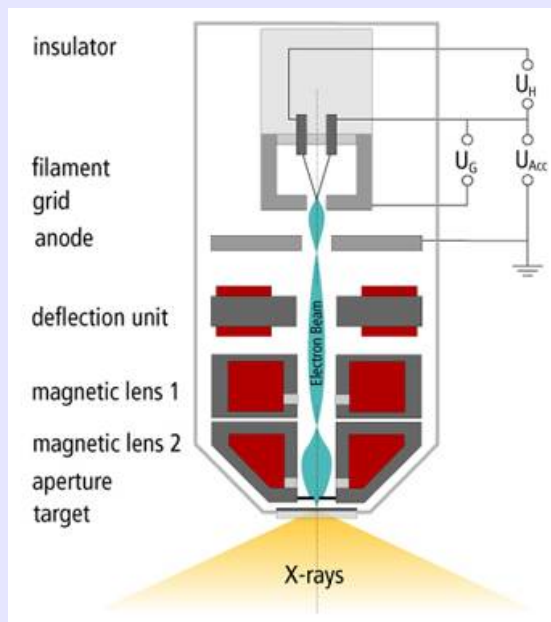
Rentgenka – laboratorní zdroj rtg záření



Žhavená katoda a kovová anoda

Reflexní vs transmisní rentgenky

Spektrum: Charakteristické a brzdné záření



Rentgenka – brzdné záření

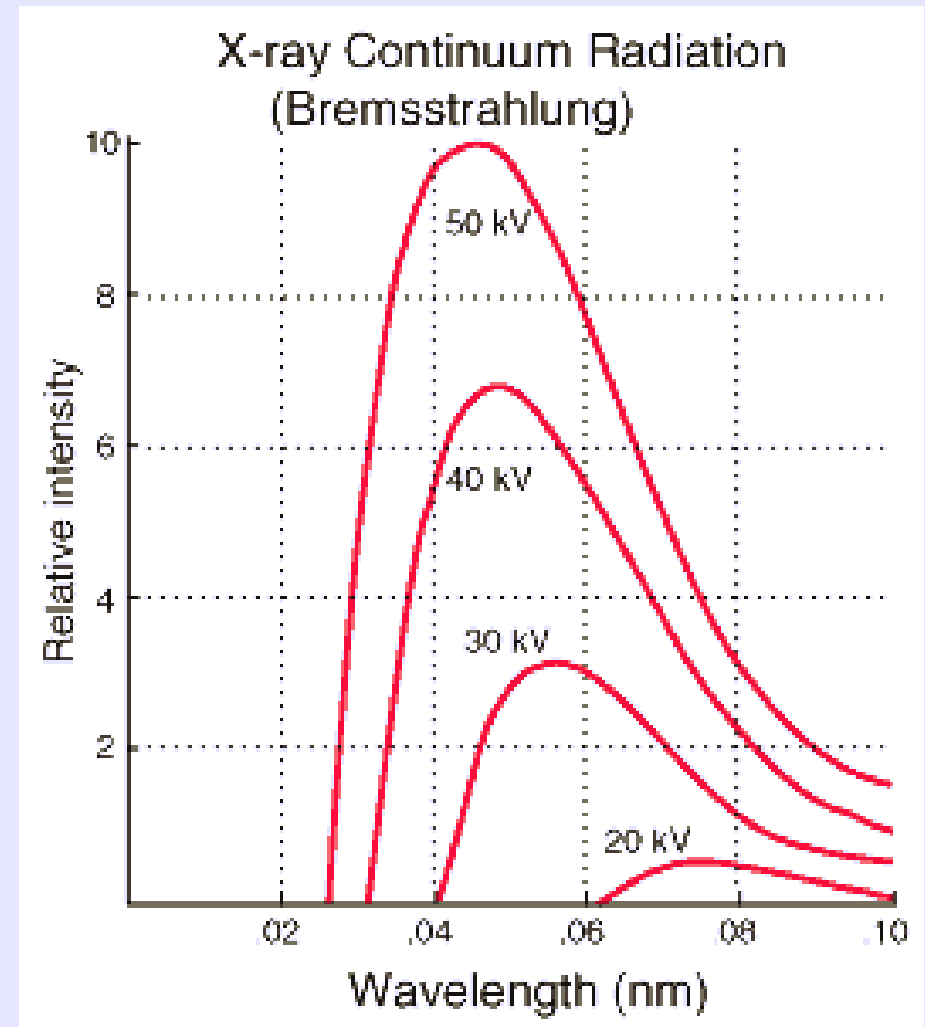
Max energie: $E_{\max} = e \cdot U$

$$E = hc/\lambda$$

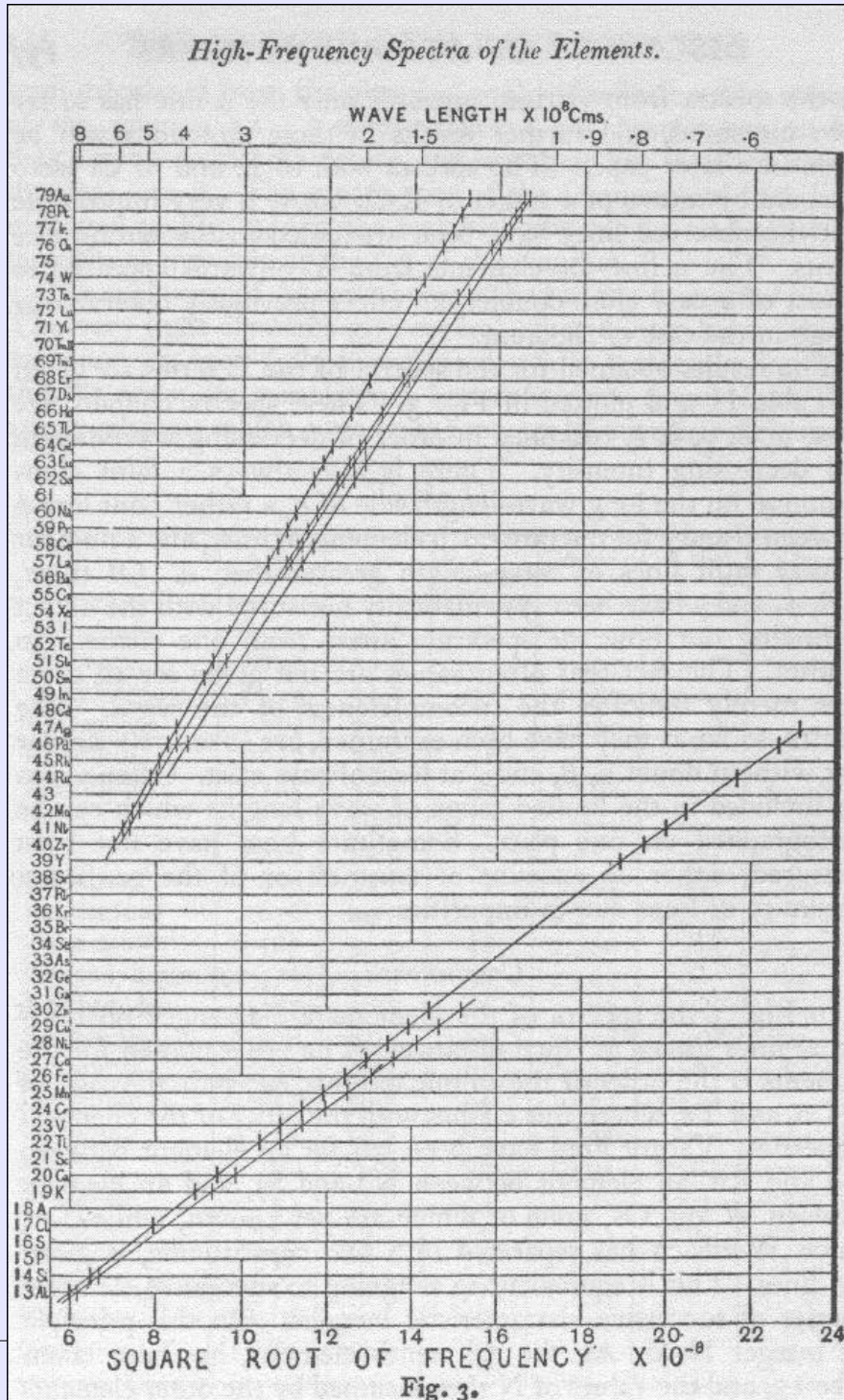
$$E (eV) = 12399/\lambda(\text{\AA})$$

Max energie naměřená:

$$\sin \theta = \frac{hc}{2d_{hkl} eU}$$



Rentgenka – charakteristické záření



$$\sqrt{E} \propto \sqrt{\omega} \propto Z$$

1914 – objev charakteristického rtg záření
 H. G. J. Moseley, *Phil. Mag.*, 1914, p. 70
 – první experimentální potvrzení Bohrova
 modelu atomu

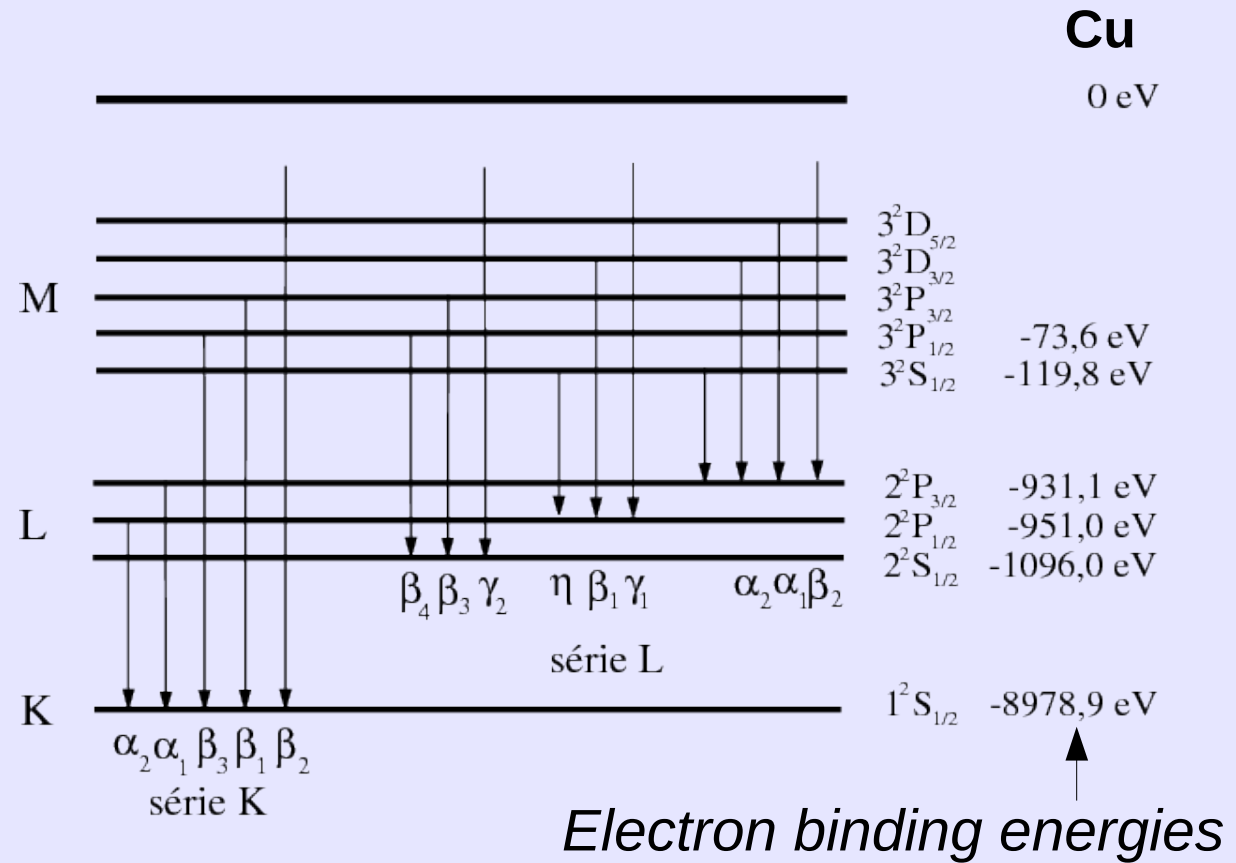
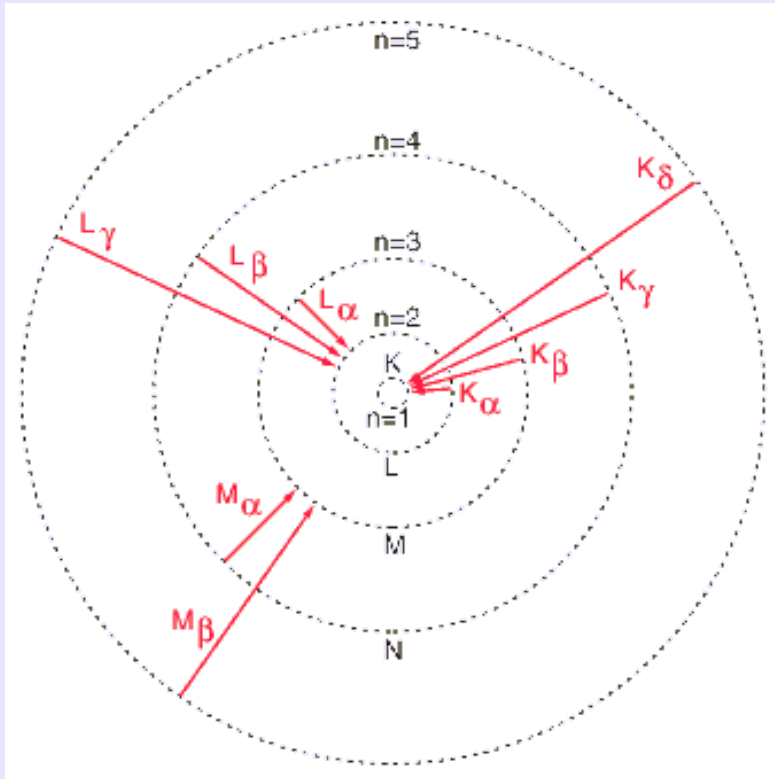
Wolfram: $Z = 74$

Měď: $Z = 29$

Skutečnost: „stínění“ ostatními elektrony;
 stínící konstanta k (pro $K\alpha$ čáru je $k=1$):

$$E_n = -R \frac{(Z-k)^2}{n^2}$$

Rentgenka – charakteristické záření



Výběrová pravidla: $\Delta L = \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$

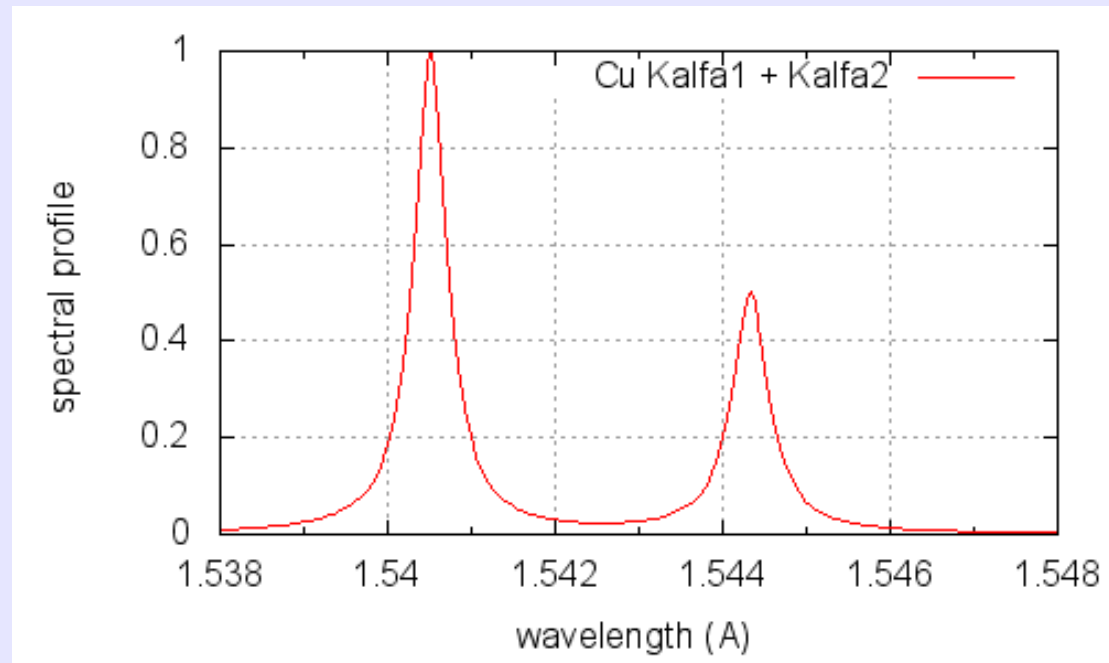
Moseley:
$$E_{K\alpha} = R(Z - 1)^2 \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right]$$

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

Rentgenka – laboratorní zdroj rtg záření

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

Cu-K α 1: 8048.06 eV = 1.54051 Å
w=4.75e-4 Å rel.int. =1.0
Cu-K α 2: 8028.10 eV = 1.54433 Å
w=5.20e-4 Å rel.int. = 0.497



Polohy charakteristických čar:

CoKa1=1.78896 Å

CuKa1=1.54056

CuKa2=1.54439

CuKa=1.54184

CuKb1=1.39222 Å

MoKa1=0.7093

MoKa2=0.71359

MoKa=0.711445

MoKb1=0.632288 Å

AgKa1=0.559408

AgKa2=0.563798

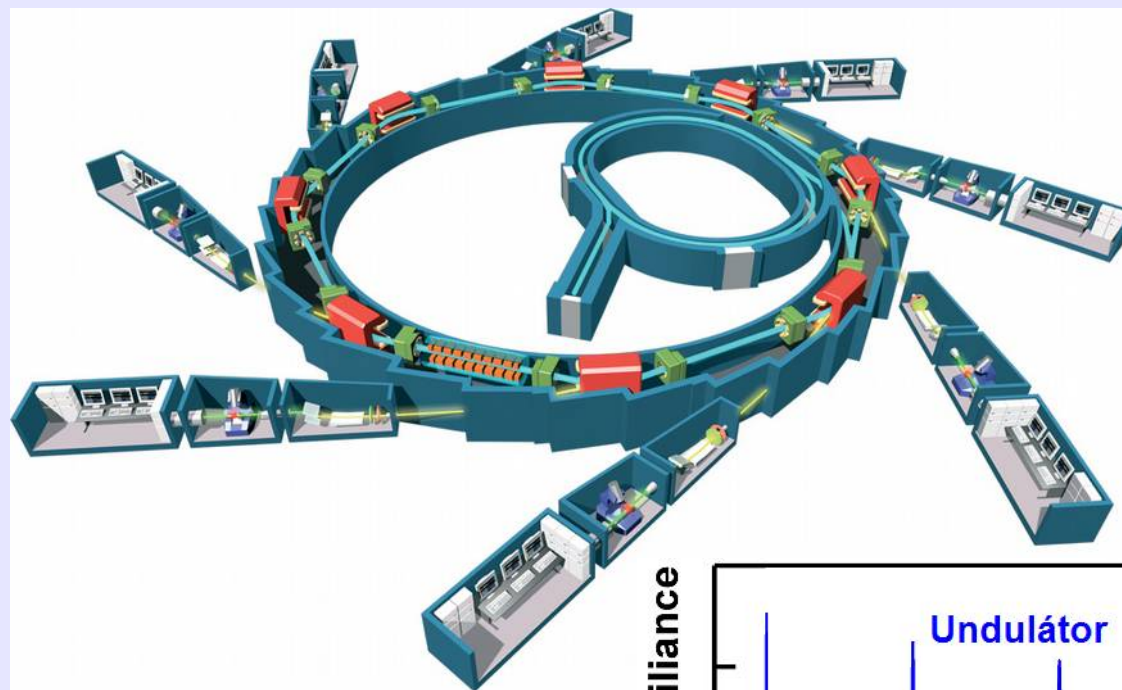
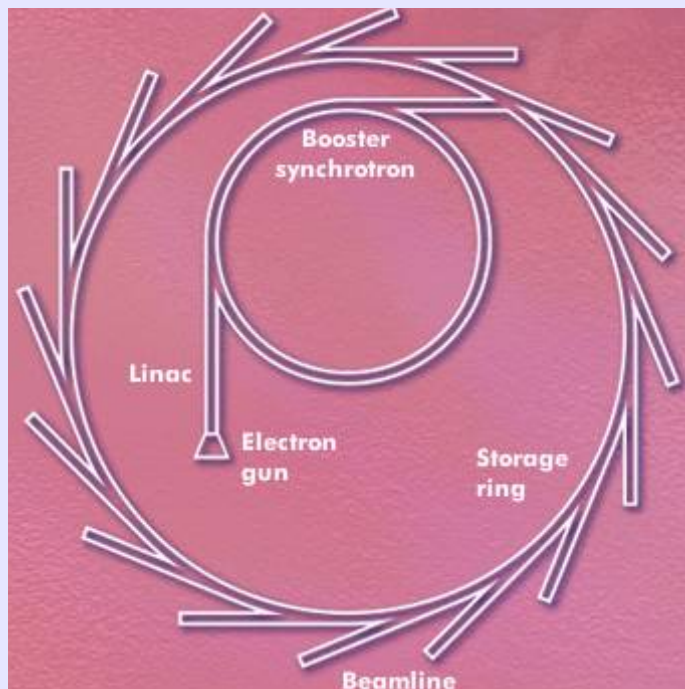
AgKa=0.561603

AgKb2=0.497069 Å

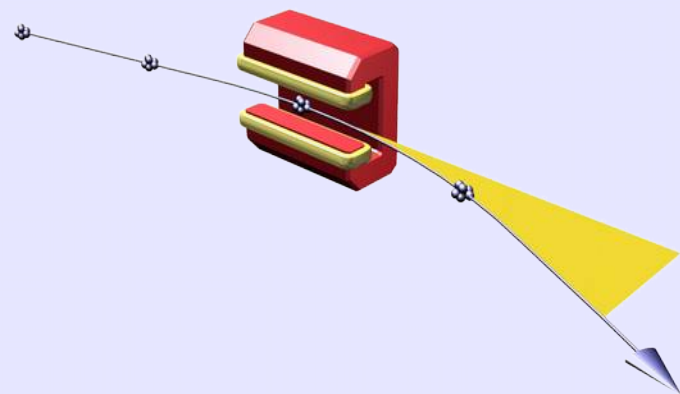
TaKa1=0.215947 Å

WKa1 =0.20901 Å

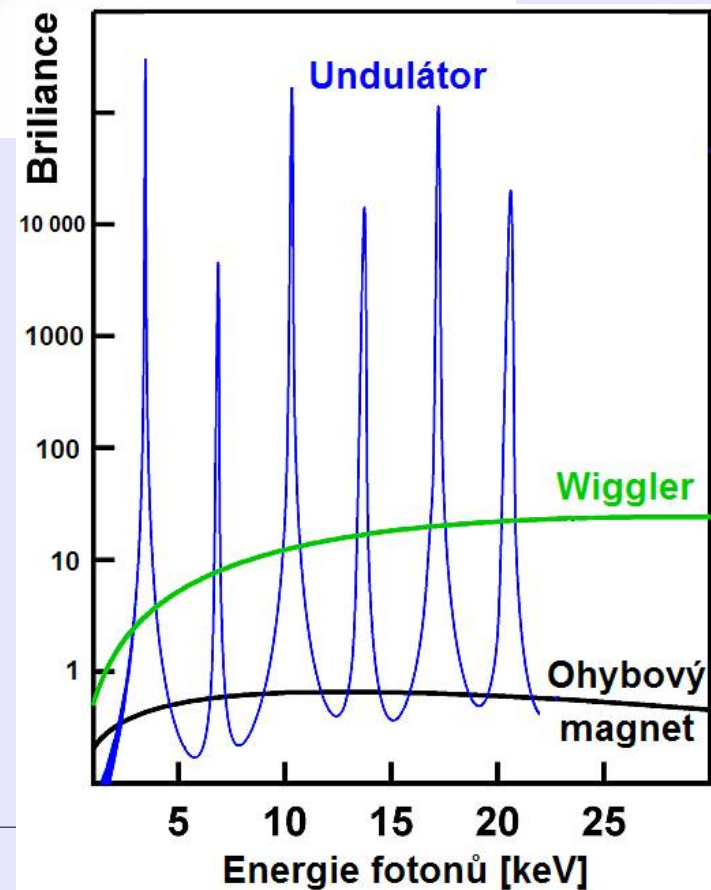
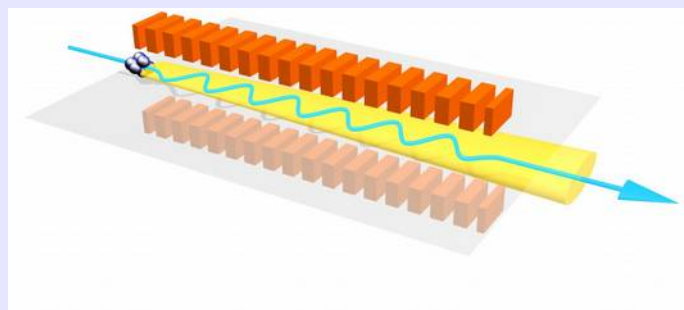
Synchrotronové záření



Ohybový magnet:



Wiggler a undulátor:



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**

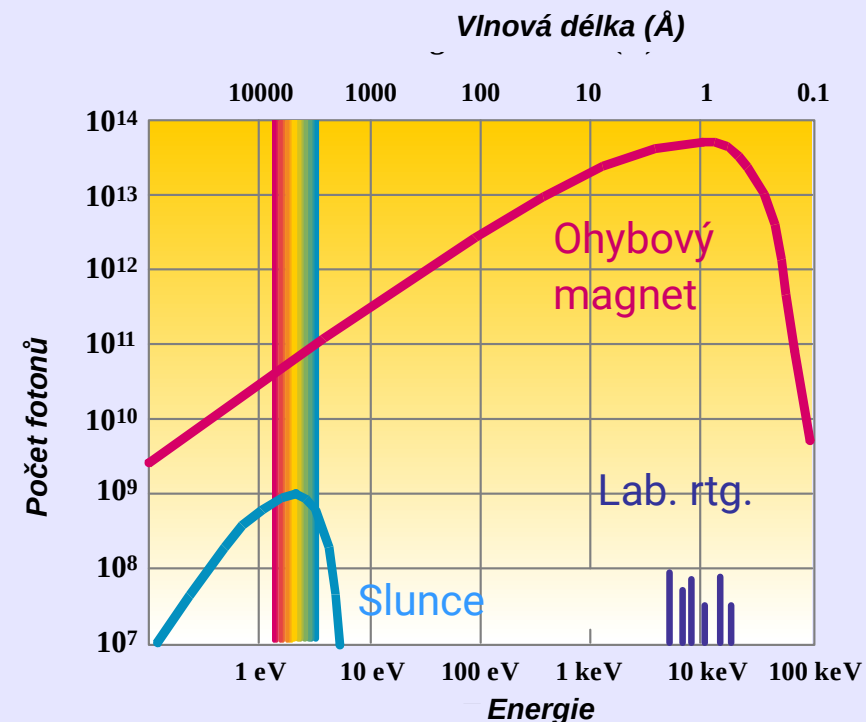
- Časové rozlišení a superrychlé děje

- **Polarizace v rovině synchrotronu**

- Magnetický rozptyl

- **Malý průřez svazku**

- Koherentní rozptyl



Synchrotrony v Evropě



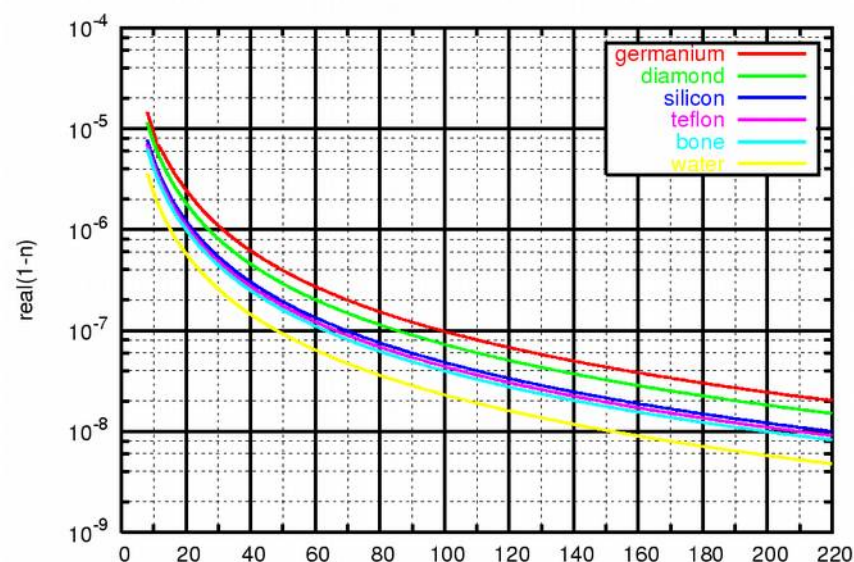
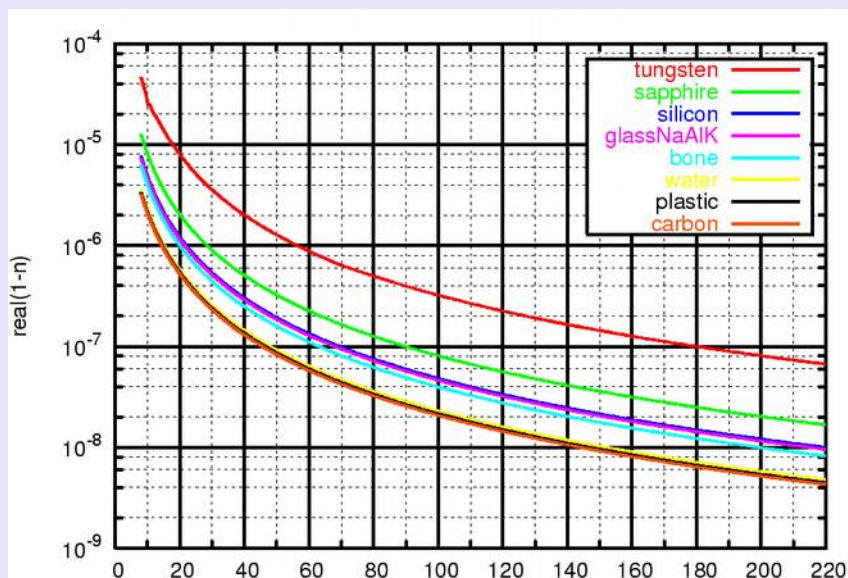
Index lomu pro rtg

- Filtrace záření – Ni filtr pro Cu, buď jako plíšky o různých tloušťkách nebo jako vrstvy v multivrstvě
- $n(\lambda) = 1 - \delta(\lambda) = 1 - \delta'(\lambda) + i \beta(\lambda)$
- Indexu lomu: reálná část – refrakce
imaginární část – absorpce
- $E = E_0 \exp(i\mathbf{K}nr) = E_0 \exp(i\mathbf{K}r) \exp(-i\mathbf{K}\delta'r) \exp(-\mathbf{K}\beta r)$
- Intenzita při absorpci:
 $I = I_0 \exp(-\mu z) = |E|^2 = I_0 \exp(-2K\beta z)$
 $\mu(\lambda) = 4\pi\beta(\lambda) / \lambda$

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

Reálná
část

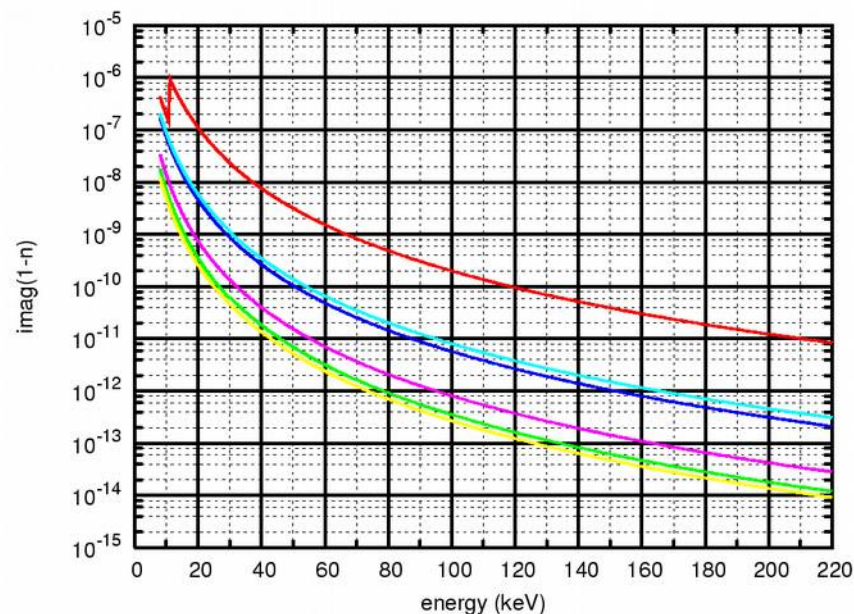
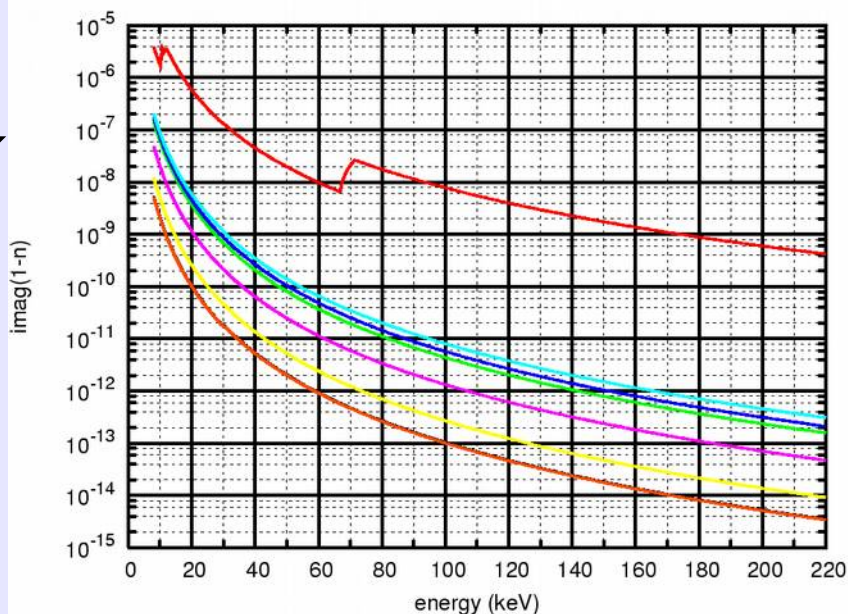
$$\delta \sim E^{-2}$$



Imaginární
část

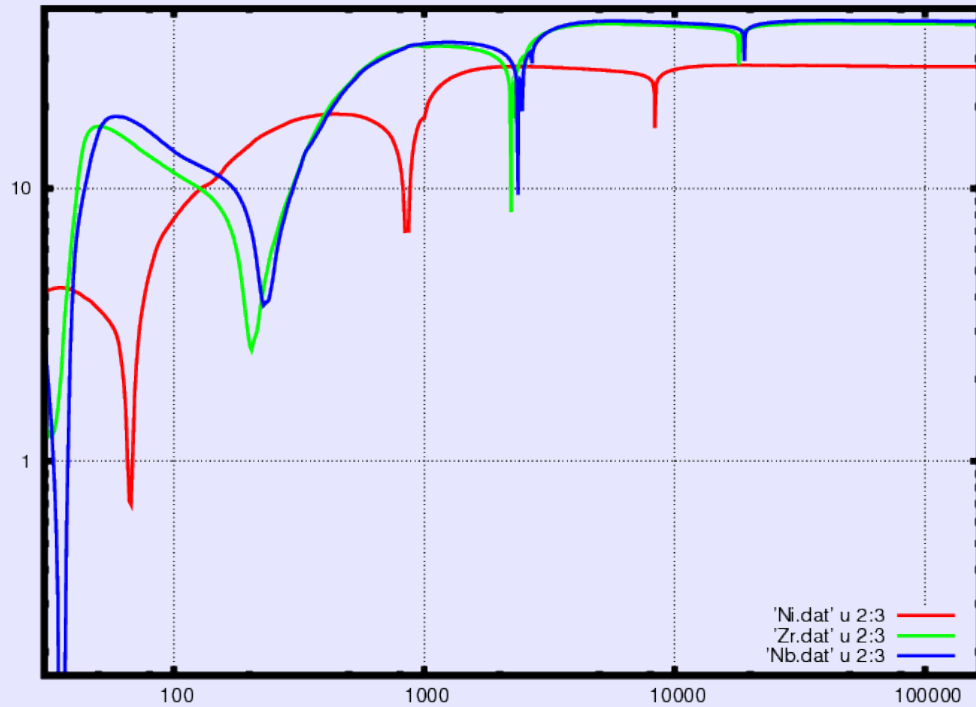
$$\delta \sim E^{-3}$$

→ *Dávka*
z ozáření
klesá!

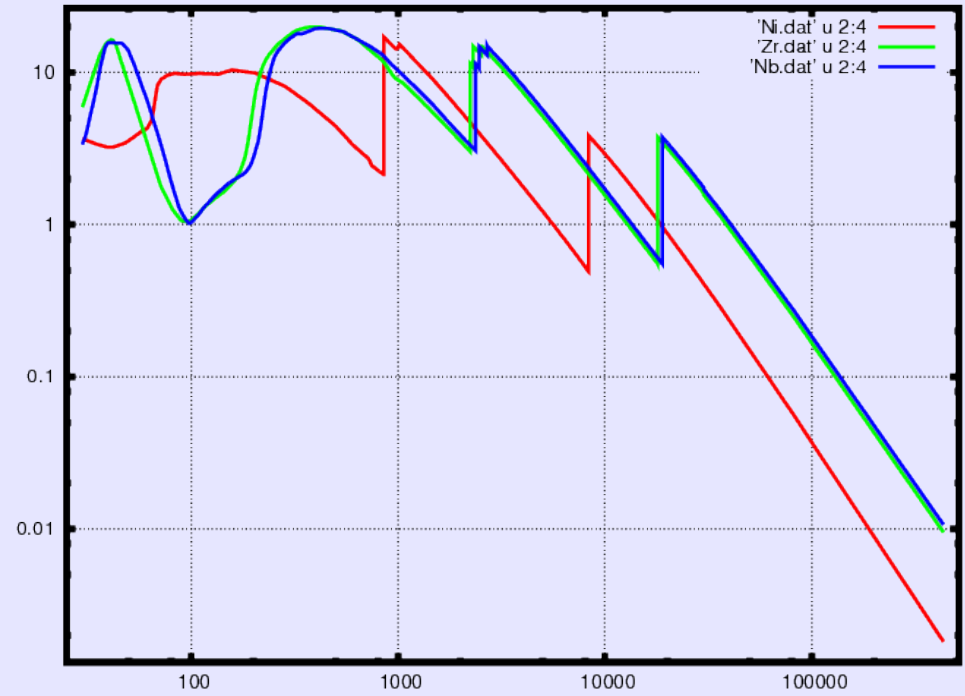


Atomový strukturní faktor $f(E) = Z + f_1(E) + i f_2(E)$:

log-log závislost f_1



a f_2 na energii



Výpočet: a.s.f. pro všechny atomy ve vzorci nebo elementární buňce
 → strukturní faktor → susceptibilita → index lomu

Dopředná vlna – jeden atom:

$$E^{\text{forw}} = f(r_{el}/r) E^{\text{inc}}$$

Vlnový vektor:

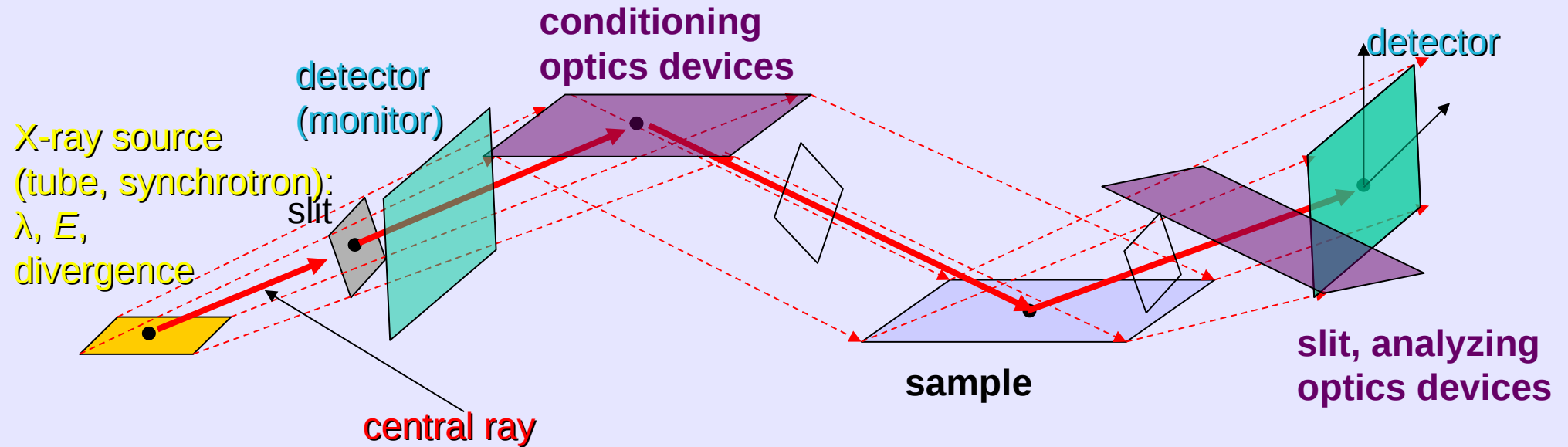
$$k(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) K, \quad K=2\pi/\lambda$$

$$\rho_{el} = \text{suma}(f) / V_{\text{elem.b.}}$$

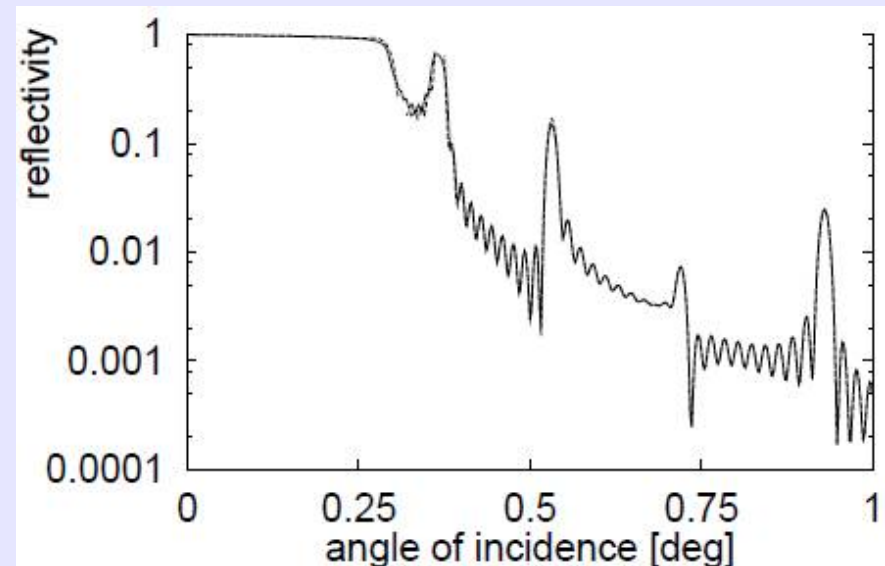
$$\chi = - (r_{el} \lambda^2/\pi) \rho_{el}$$

$$n^2 = \varepsilon_r = 1 + \chi \rightarrow \delta = -\chi/2$$

Monochromatizace rtg záření



- Absorpce: filtry o různých tloušťkách
(Vyšší harmonické...)
- Měkké rtg: difrakce na mřížce
- Reflexe (odraz): totální nebo maximum na vrstvě,
 $\delta\lambda / \lambda = 10^{-2}$
- Difrakce na dokonalém krystalu, $\delta\lambda / \lambda = 10^{-4}$

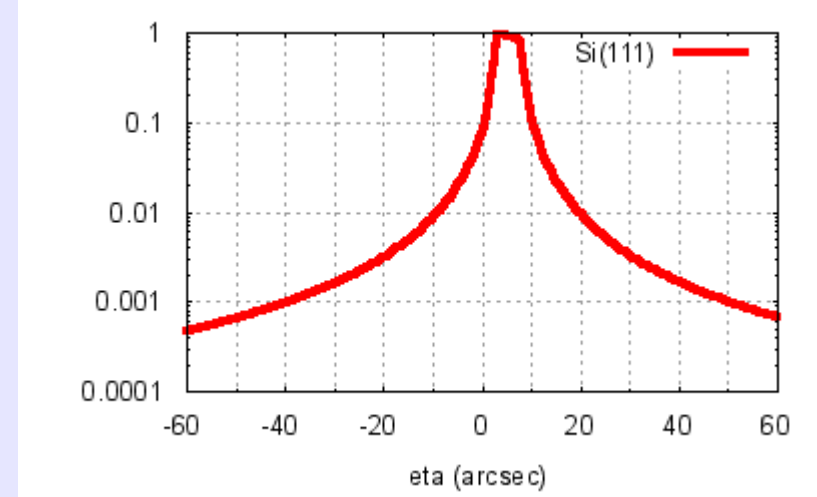


Monochromatizace rtg záření – difrakce na krystalu

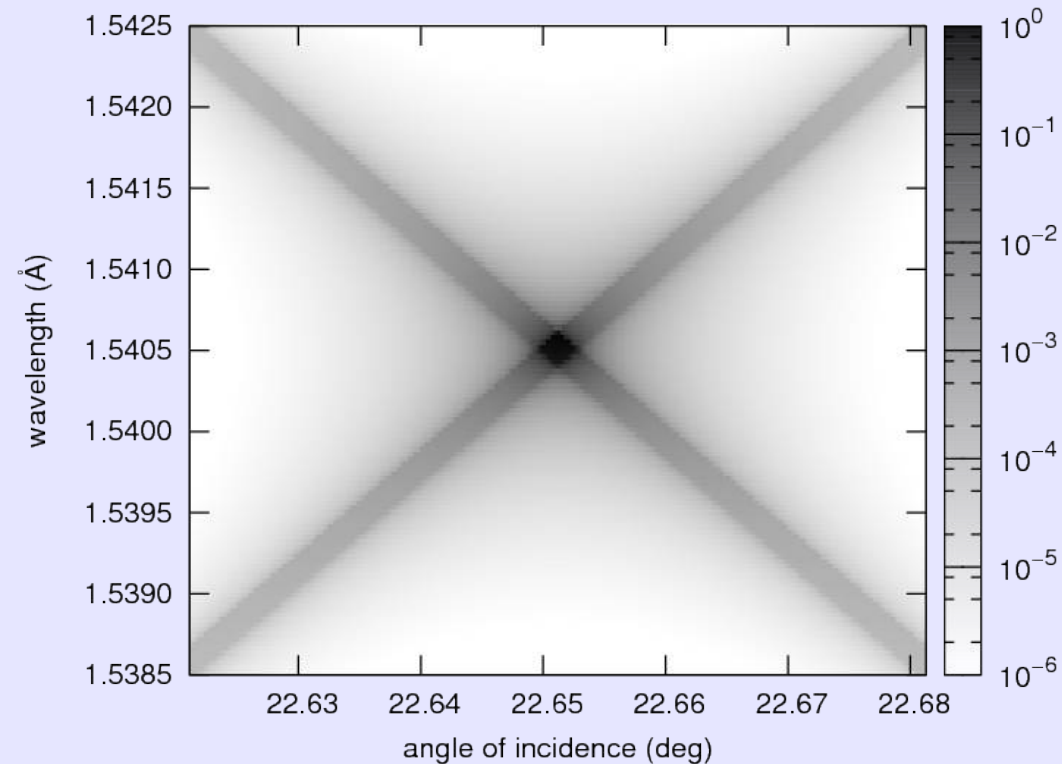
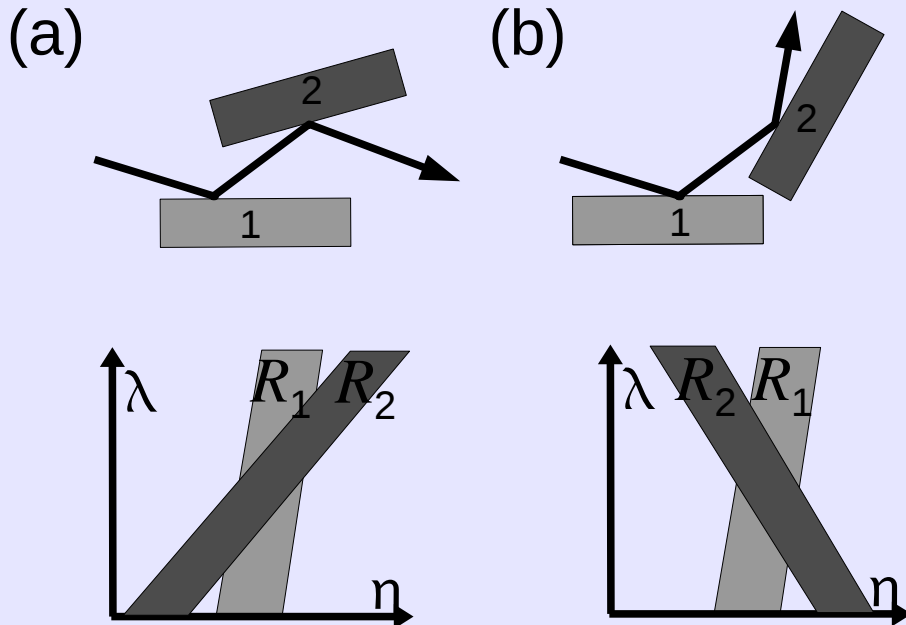
- Difrakce na dokonalém krystalu:

$$\delta\lambda / \lambda = 10^{-4}$$

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

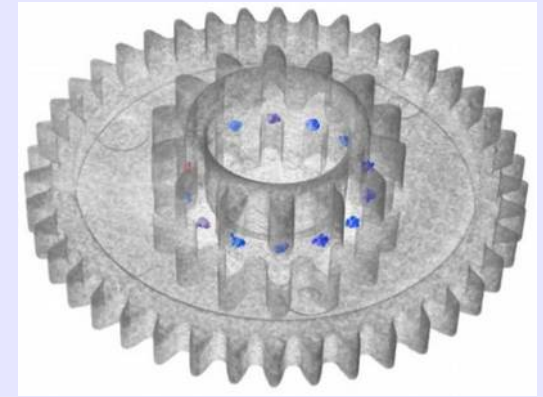


DuMondovy diagramy:

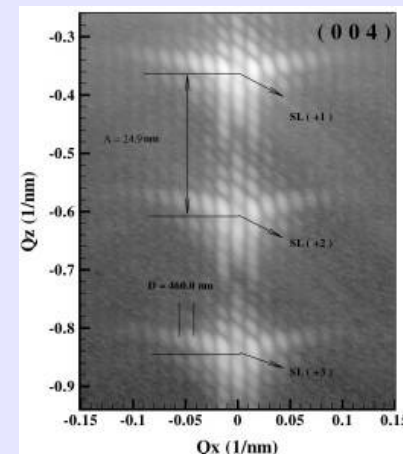
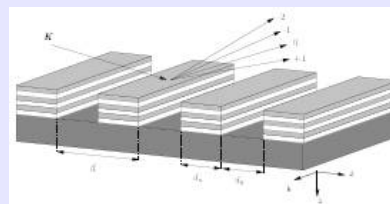
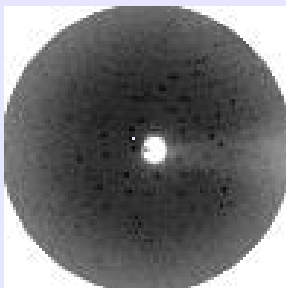
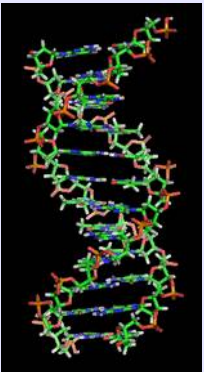


Rentgenové metody: historie

- Objev paprsků X
C. Röntgen, N.P. 1901
→ absorpční rentgenové **zobrazovací metody**:
radiografie, tomografie,
tomosyntéza, laminografie, ...

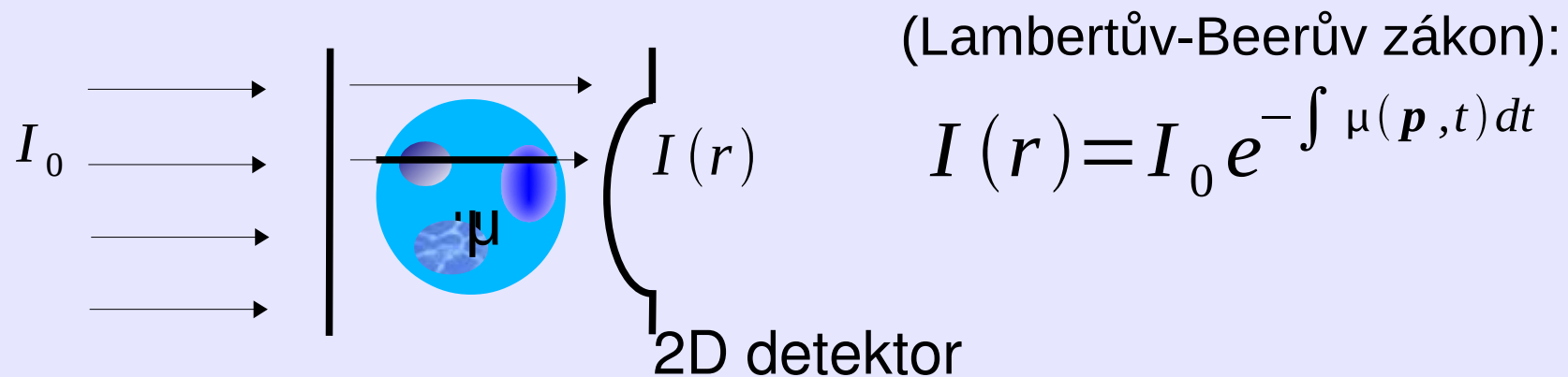


- Vlnová délka srovnatelná se vzdálenostmi atomů
M. von Laue, N.P. 1914
W.H. a W.L. Braggovi, N.P. 1915
→ rentgenové **difrakční metody**:
studium krystalické struktury látek



Absorbční zobrazovací metody

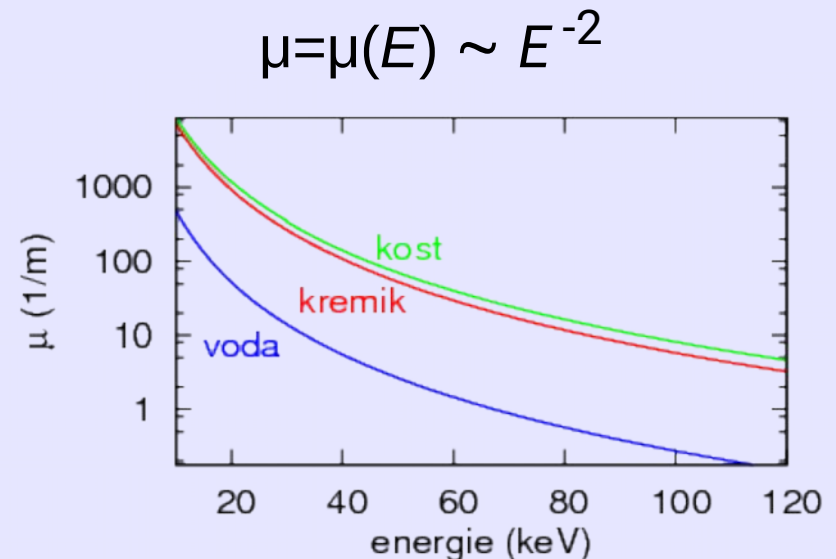
Radiografie: 2D zobrazení prošlé intensity – závisí na distribuci koeficientu absorpce $\mu(r, E)$ v objemu vzorku



Techniky 3D rekonstrukce $\mu(r)$

v celém objemu vzorku:

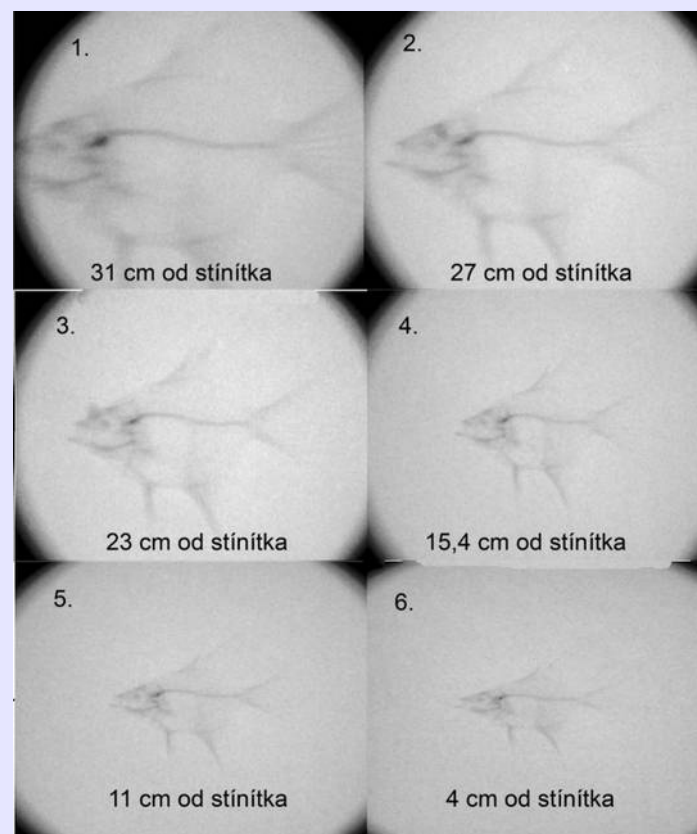
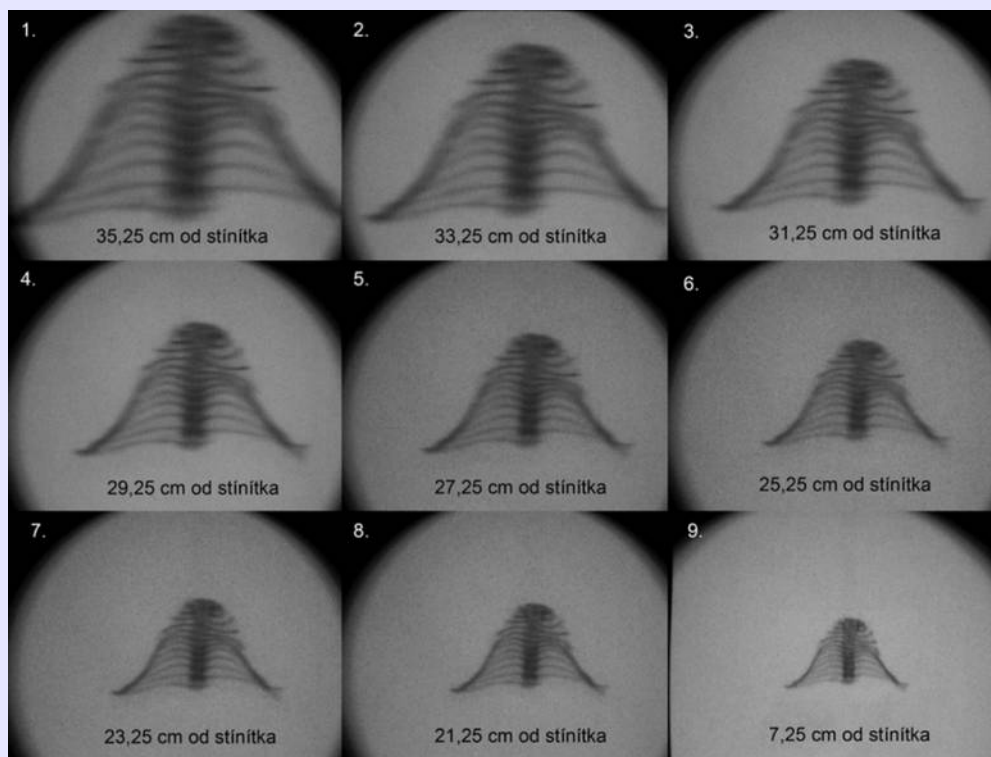
- Tomosyntéza
- (Výpočetní) Laminografie (CL)
- Výpočetní tomografie (CT)



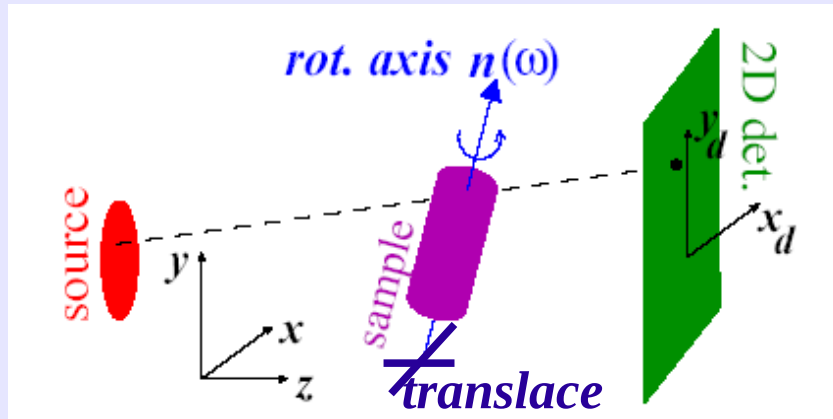
Radiografie na Phywe



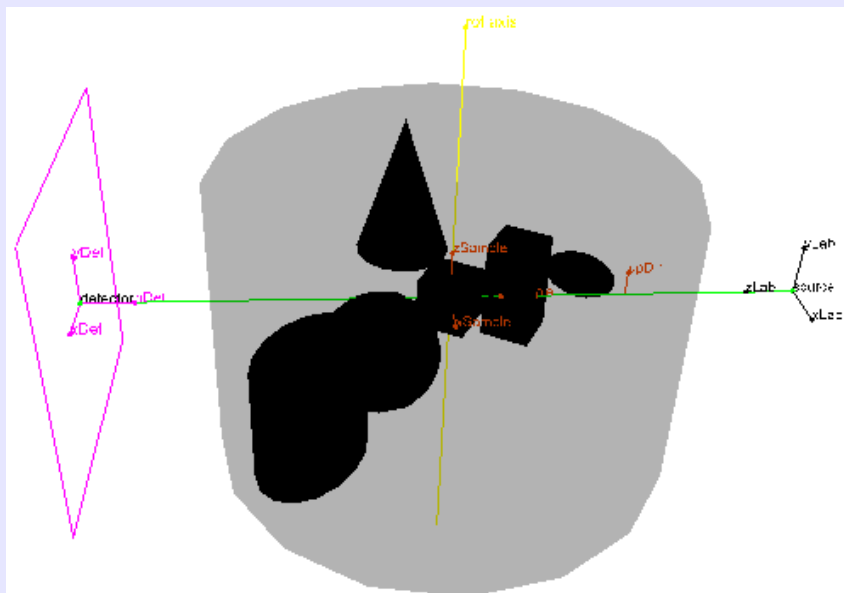
Hrudní koš
myši a
akvariijní ryba



Experimentální uspořádání – princip



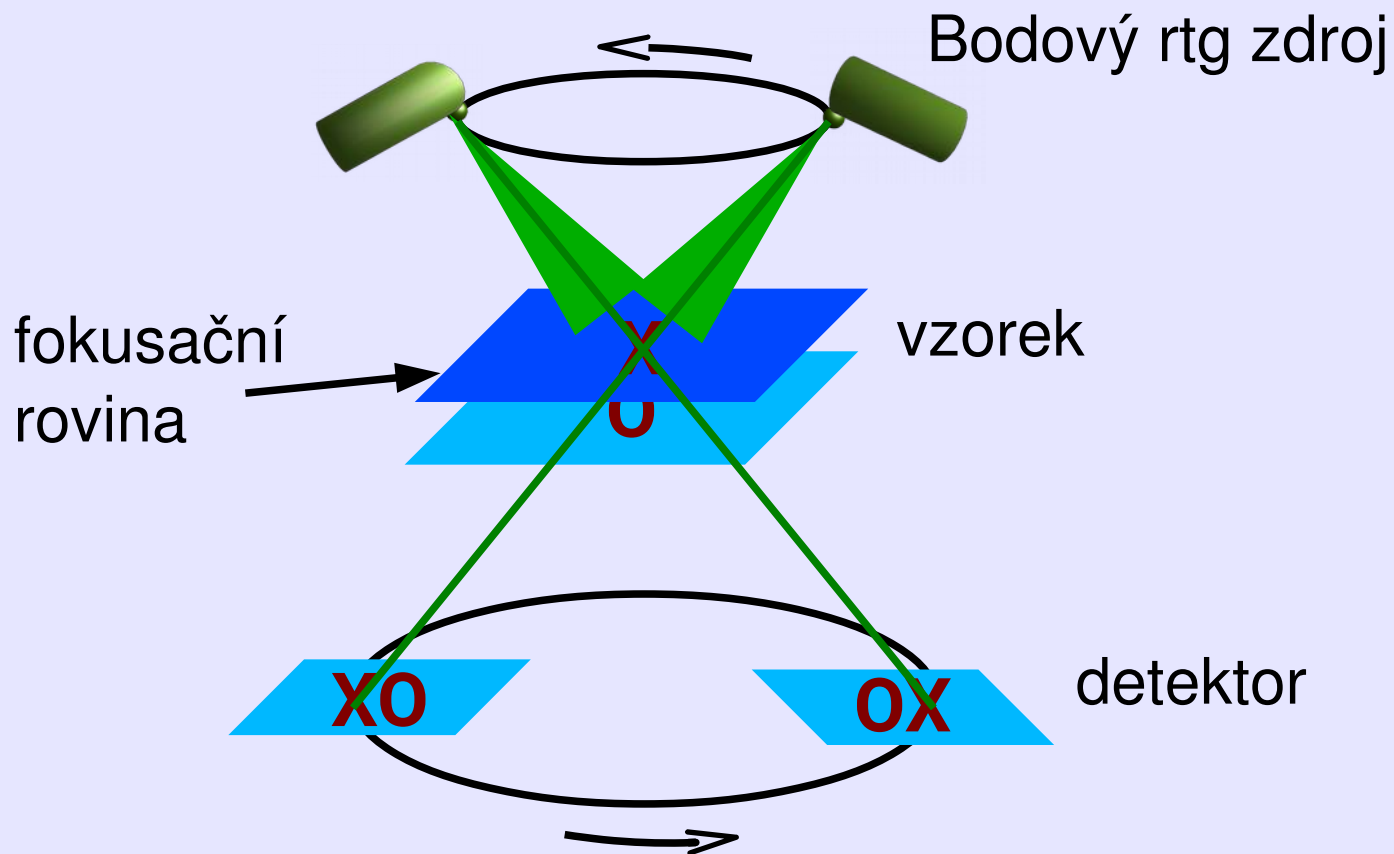
- zdroj: laboratoř:
 - + polychromatický zdroj
 - + sférická vlna (zvětšení)
 - + nekoherentní
- zdroj: synchrotron:
 - + monochromatický zdroj
 - + rovinná vlna (není zvětšení)
 - + částečně koherentní



- manipulátor: stabilita; stupně volnosti pohybu
- detektor: velikost pixelu; rychlý/pomalý; binning; point spread function

Tomosyntéza

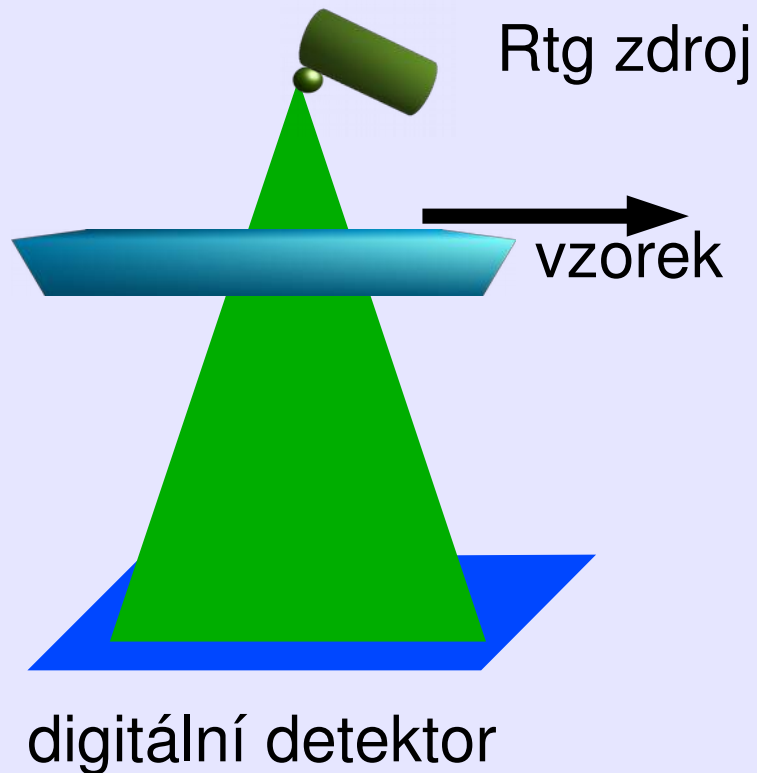
Rychlá metoda pro zobrazení fokusační roviny;
ostatní roviny vzorku rozmazány na stínítku



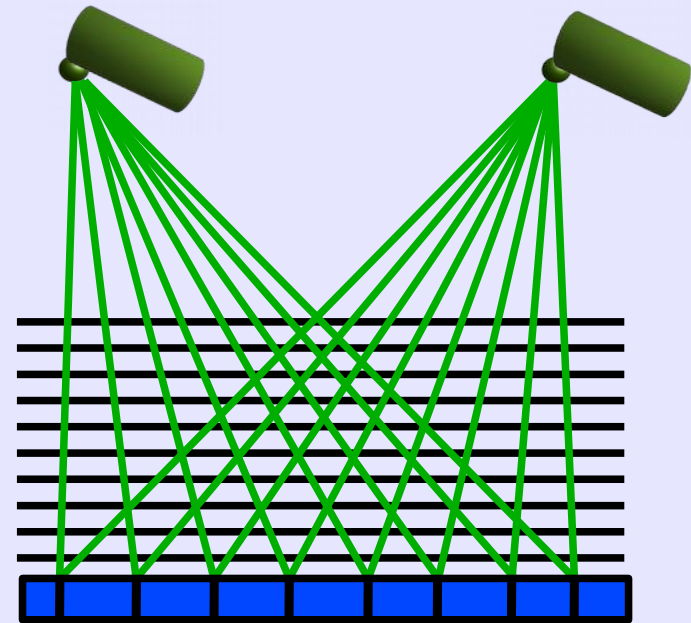
Rozlišení 0,03 mm

(Výpočetní) Laminografie

Princip: Linární posuv vzorku v divergentním svazku z bodového zdroje.

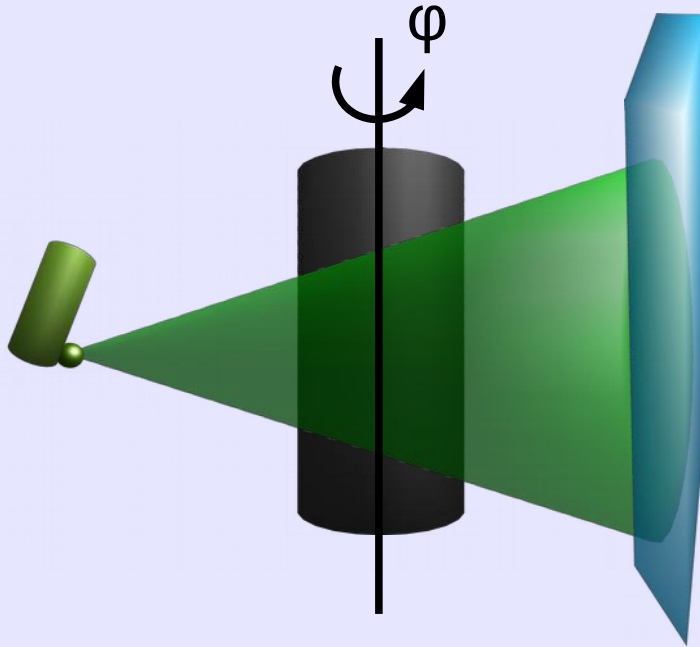


Vyhodnocení objemu ze série radiografů: ART (algebraic reconstruction technique)



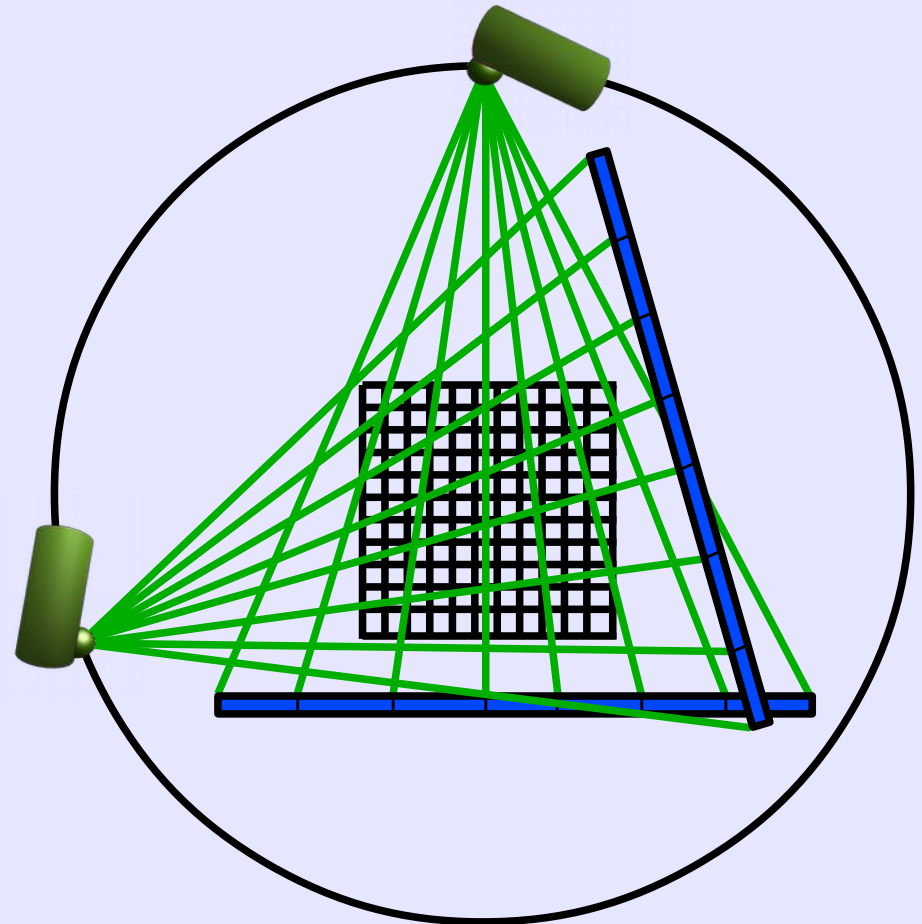
Aplikace: desky elektronických obvodů

Výpočetní tomografie (CT) – princip



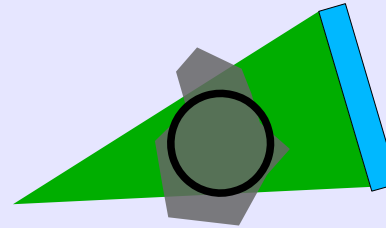
Rekonstrukční metody:

- Radonova transformace (1917)
- Algebraic reconstruction technique (ART)
- Filtered backprojection

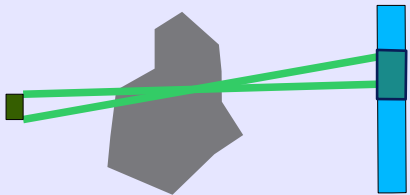


Výpočetní tomografie (CT) – artefakty

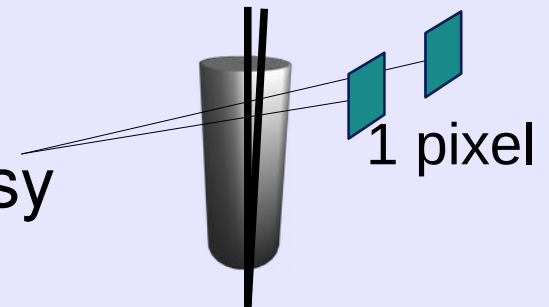
Experimentální artefakty:



- Vzorek větší než detekční oblast

- Velikost zdroje:  1 pixel

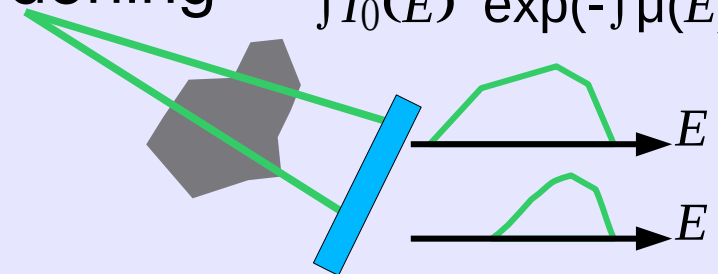
- Mechanická stabilita, excentricita rotační osy



- Lab: Polychromatický zdroj: „beam hardening“

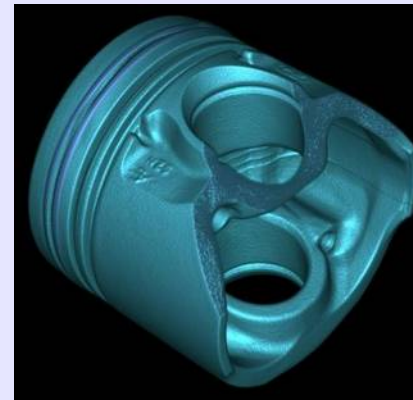
$$\int I_0(E) \exp(-\int \mu(E))$$

- Synchrotron: nenulová vzdálenost:
za vzorkem, fázový kontrast



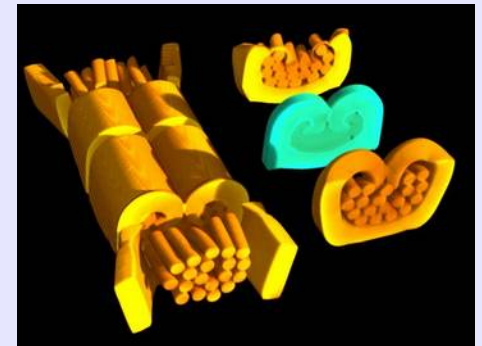
Laboratorní a průmyslové tomografy

Komerční tomograf (Phoenix X-ray):



píst

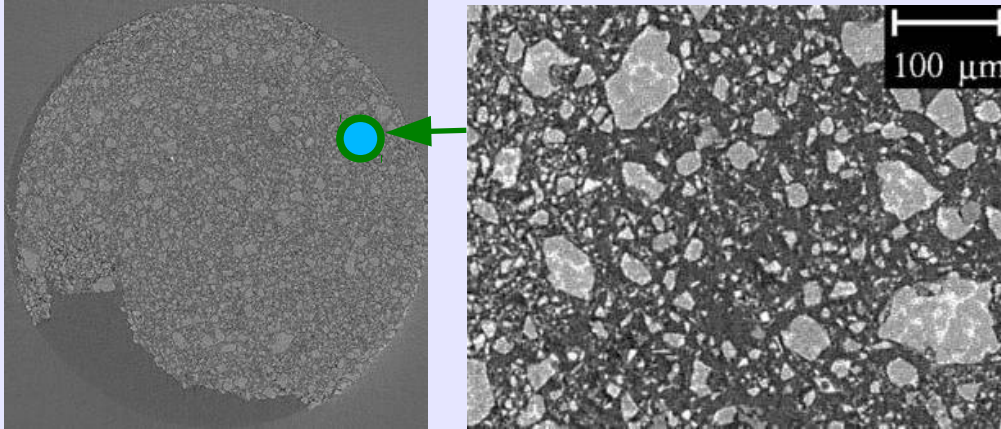
ethernetový
konektor



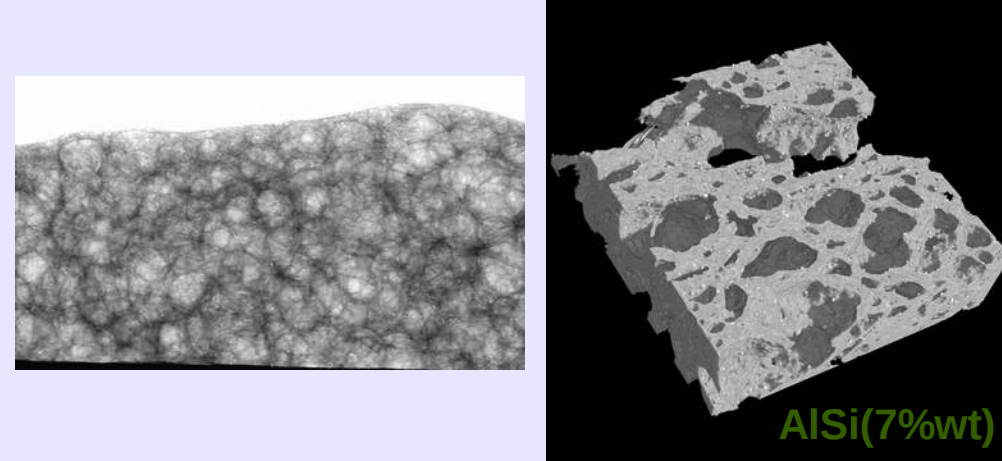
turbína

Synchrotronová mikrotomografie

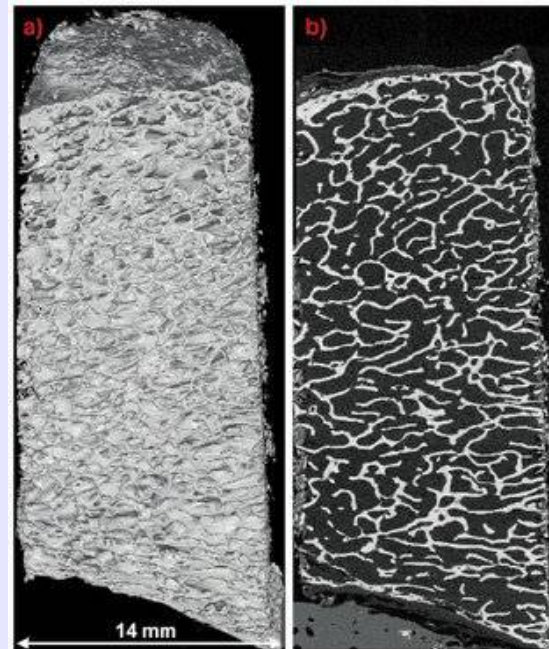
Stavebnictví: beton



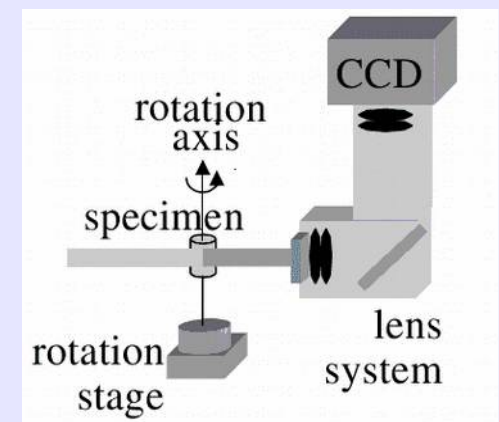
Autoprůmysl: hliníkové pěny



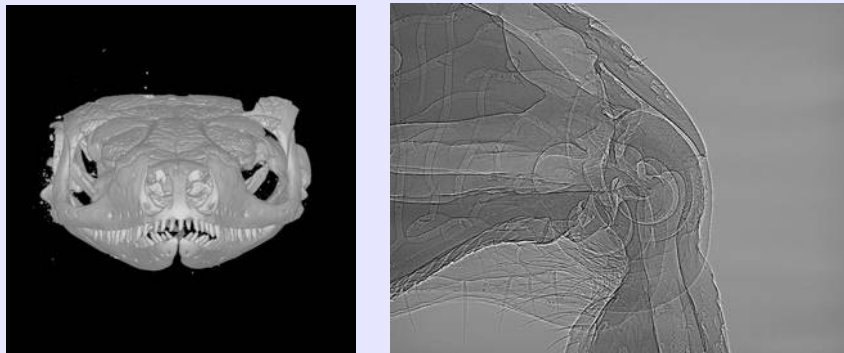
Humánní medicína:
osteoporóza



Nedestruktivní...

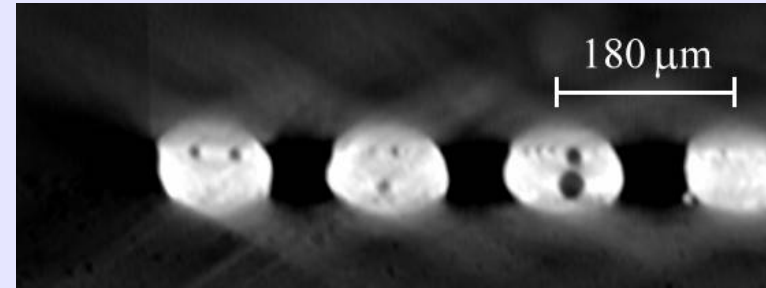
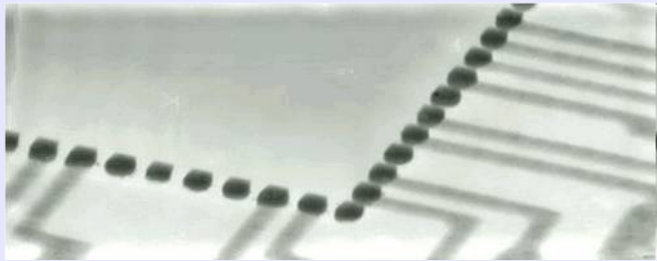


Palentologie: zkameněliny
Biologie: struktura tkání

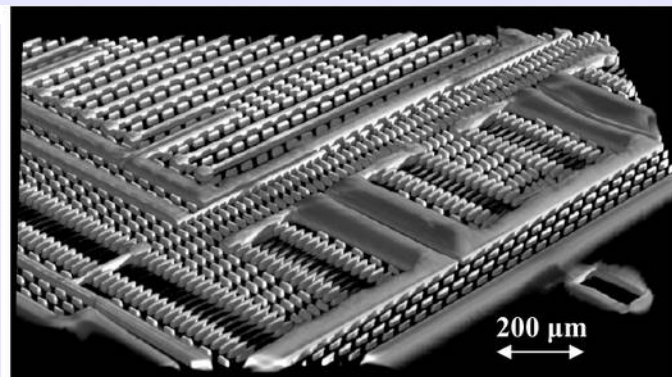
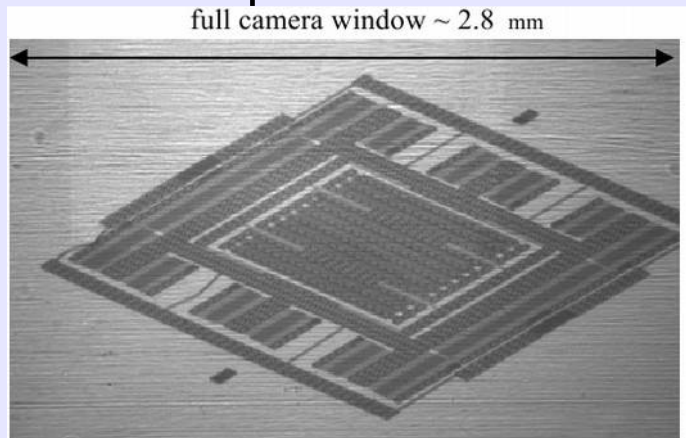


Další možnosti

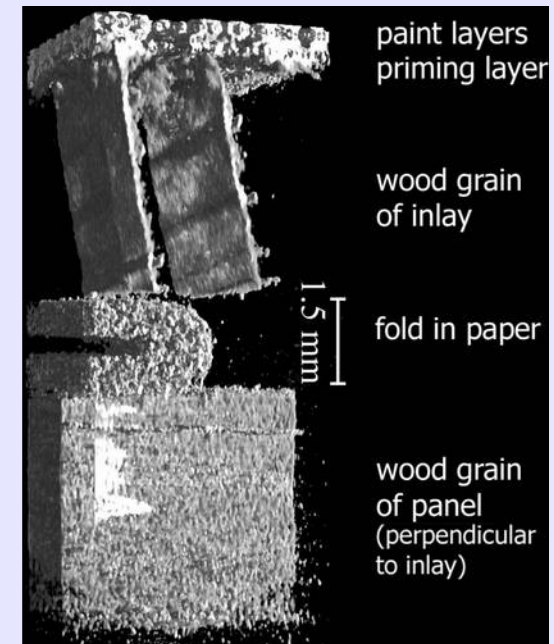
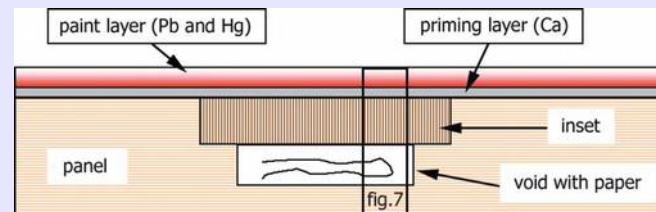
Kontaktování (flip-chip bonding) u mikroelektronického čipu:



Radiogram a 3D renderování složitého čipu:

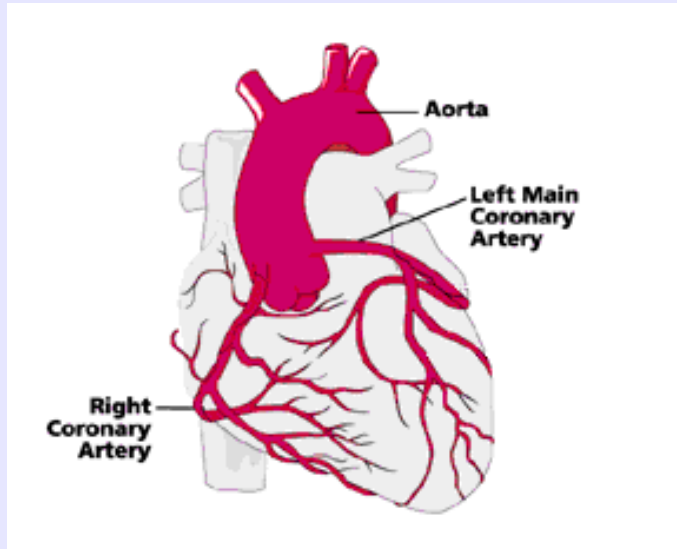


Kulturní dědictví: zobrazení skrytých objektů
Krug et al., J. Synch. Rad. 15 55 (2008)



pixel 7.5 μm

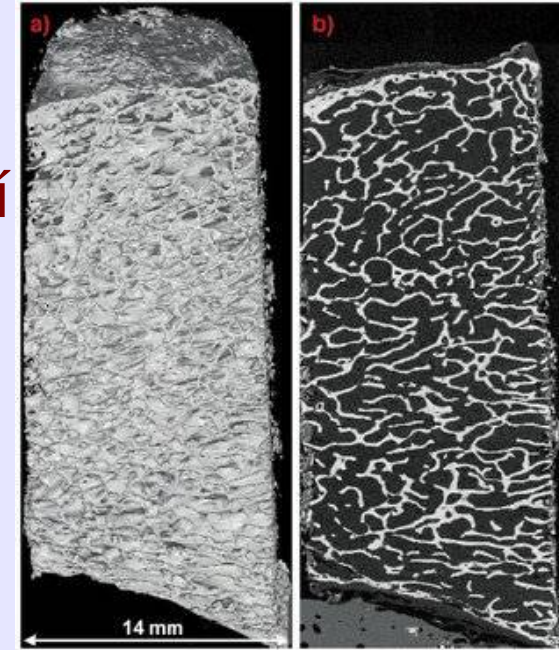
Využití pro lékařský výzkum



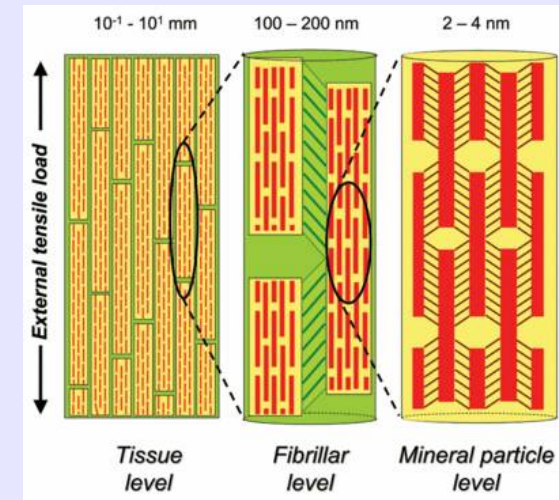
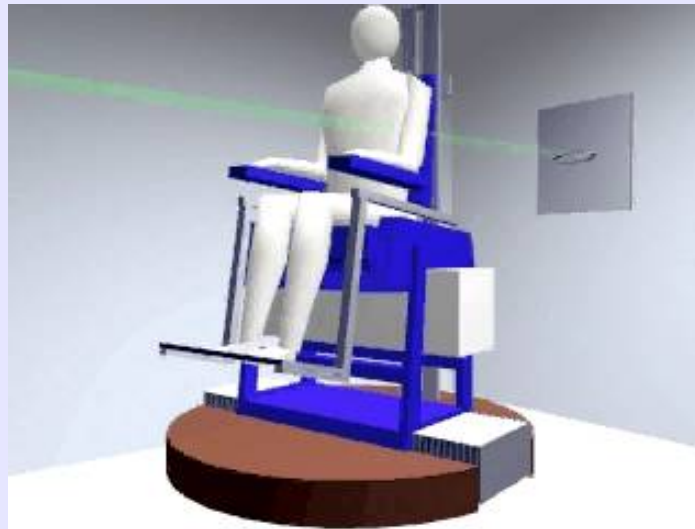
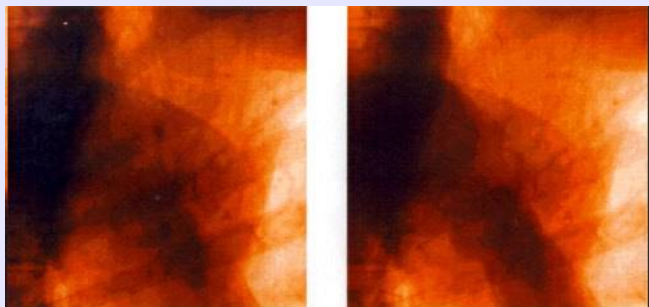
Angiografie
(kontrastní látka)

Osteoporóza:
vývoj
struktury kostí

Radioterapie
rtg mikrosvazkem



Ukládání prvků v tkáních

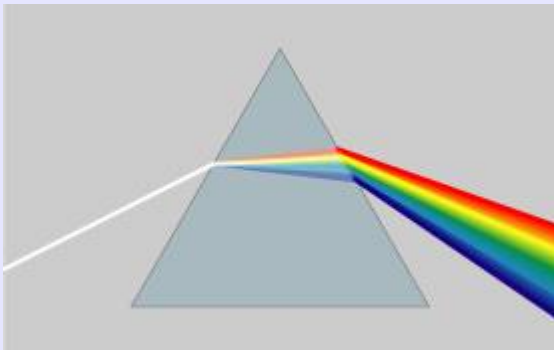


Zobrazování fázovým kontrastem:

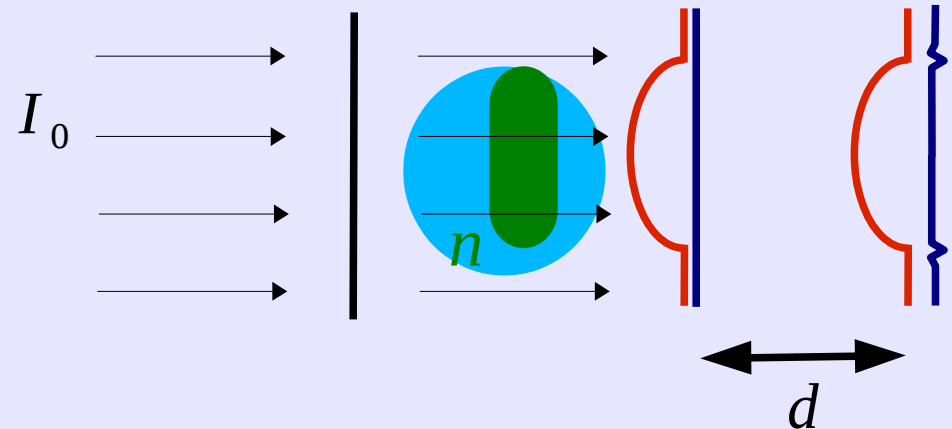
využití reálné části indexu lomu

pro zobrazování

VIS:

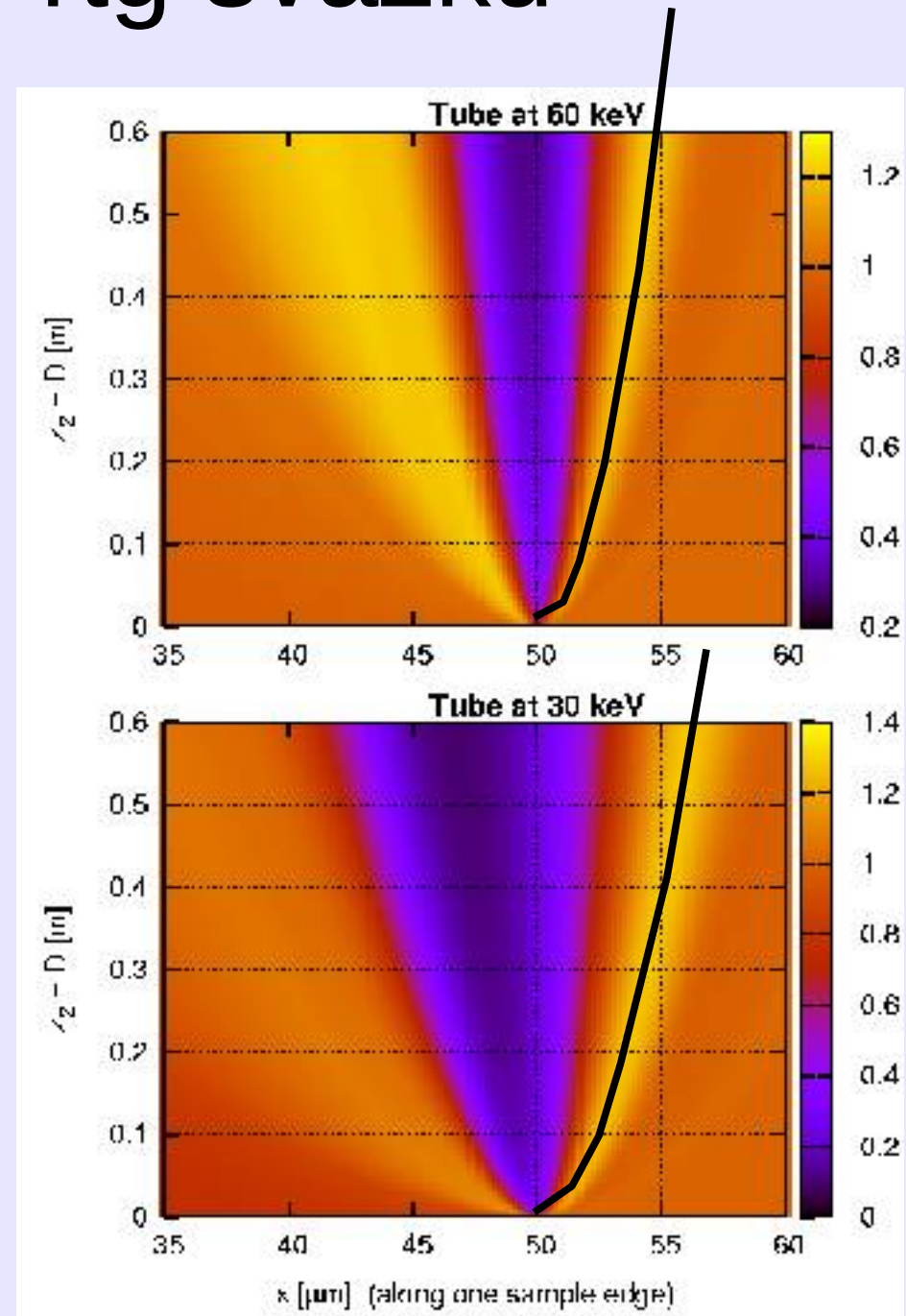
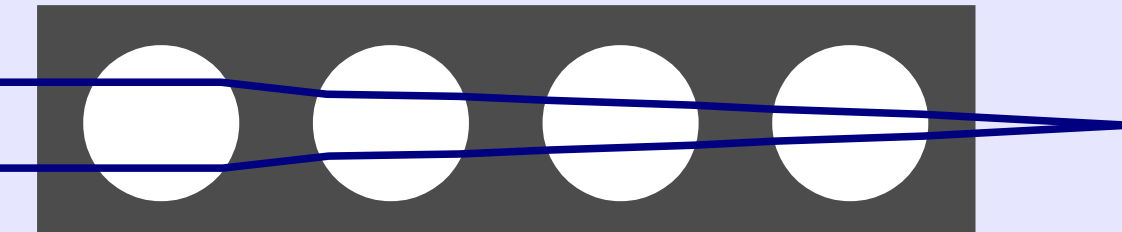


Rtg?



(De)Fokusace rtg svazku

Fokusace rtg svazku drážkami v Al
Snigirev et al., Nature, 1996



Výpočet fázového kontrastu

Transmise fáze skrze vzorek: $u_s(r) = u_0 e^{-i K \int \delta(p, t) dt}$

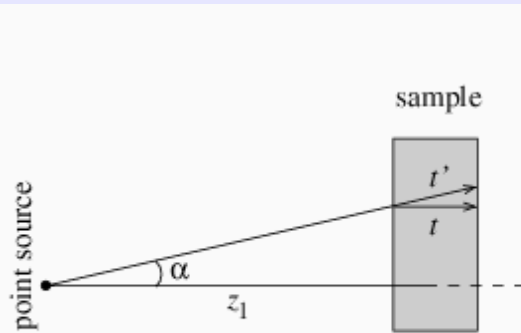


Figure 1. Drawing for the parallel beam approximation.

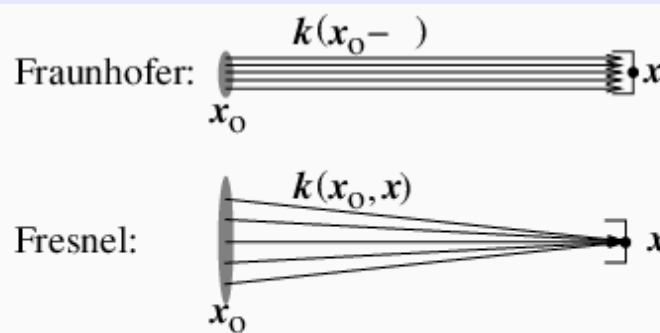


Figure 2. Schema of difference between summing scattering contributions for Fraunhofer and Fresnel diffraction.

propagátor: šíření vlny prošlé vzorkem k detektoru;
defokusační vzdálenost $D = z_2 / M$

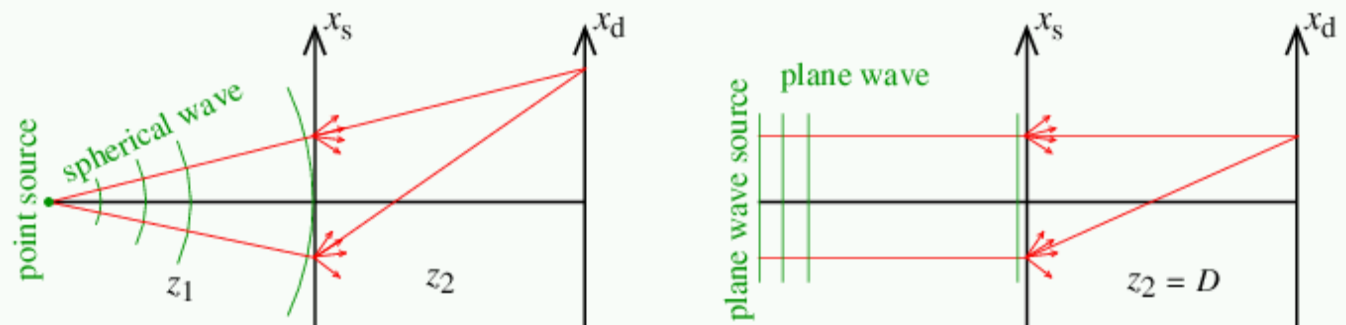


Figure 3. Drawing of an experimental setup with a point source (left) and a plane wave source (right). The magnification effect of the former setup is well depicted.

Výpočet fázového kontrastu: Fresnelova difrakce

Fresnel-Kirchhoffův difrakční vzorec

$$u_d(\mathbf{r}) = \frac{1}{i\lambda} \int d\mathbf{r}_o u(\mathbf{r}_o) \frac{e^{ikr_{od}}}{r_{od}}$$

Fresnelův integrál pro vzdálenost z_2 za vzorkem \gg rozměr vzorku

$$u_d(\mathbf{r}) = \frac{1}{i\lambda} \frac{e^{iKz}}{z} \iint d\mathbf{x}_o u(\mathbf{r}_o) e^{iK|\mathbf{x}-\mathbf{x}_o|^2/2z}$$

$$\frac{d^2\phi}{d^2x}$$

Výsledná vlna ve vzdálenosti z_2 za vzorkem:

$$u_d(\mathbf{r}) = \frac{1}{i\lambda} \frac{e^{iK(z_1+z_2)(1+|\mathbf{x}-\mathbf{x}_s|^2/2(z_1+z_2)^2)}}{z_1 z_2} \mathcal{FT}^{-1}\{T_0(\mathbf{q}) \cdot P_d(\mathbf{q})\} \left(\frac{\mathbf{x}'}{M}\right)$$

*FT transmise fáze
skrze vzorek*

propagátor

Měřená intenzita I^{exp} : konvoluce u_d s koherenční funkcí zdroje a „rozmazávací“ funkcí detektoru.

Metody zobrazující fázový kontrast

Interferometrie: Interference s referenčním svazkem.

Složité, nutné precizní experimentální uspořádání krystalů.

Ando & Hosoya, 1972; Bonse; Momose

$$\phi$$

Diffraction Enhanced Imaging (DEI) – Schlierenova technika:

Detekce směru refraktovaných paprsků analyzátozem.

Zaumseil, 1980; Belyaevskaia & Ingal, Chapman

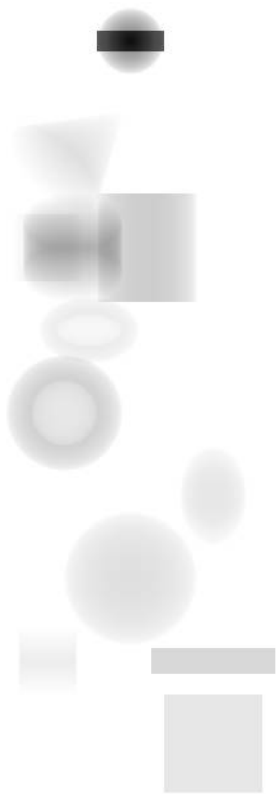
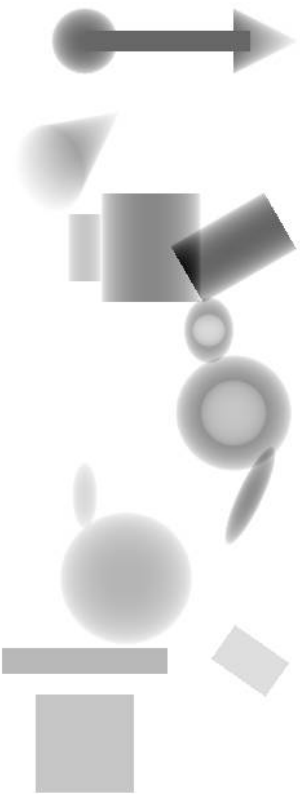
$$\frac{d\phi}{dx}$$

Propagační “holografická” metoda:

Fresnelova difrakce; nejjednodušší, stačí posunovat detektorem.

Hartman (1994); Cloetens; Snigirev; Wilkins

$$\frac{d^2\phi}{dx^2}$$

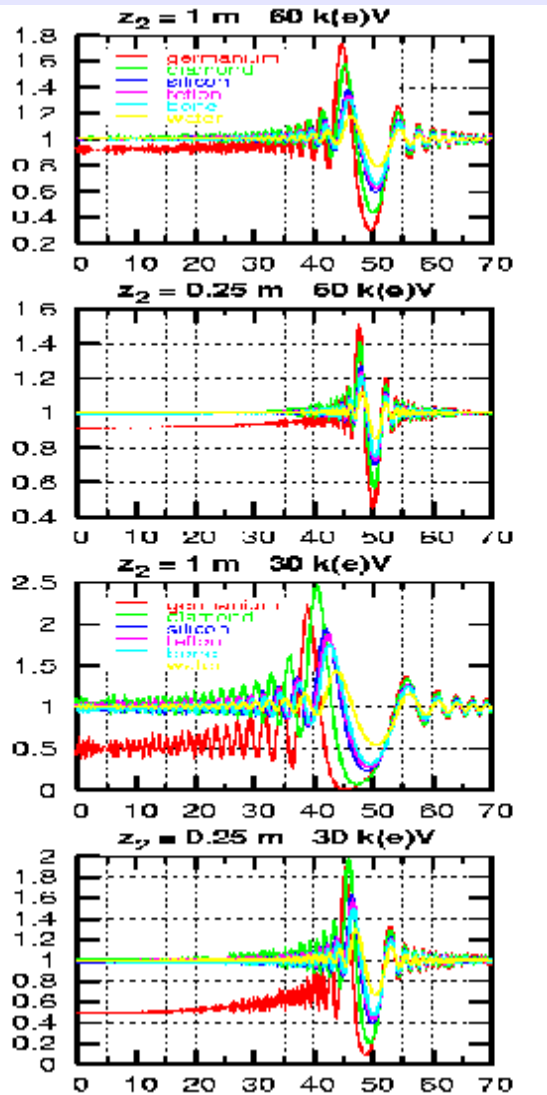


Fázový kontrast – dvě vzdálenosti vzorek–detektor

Radiograf – dvě orientace vzorku



Různé materiály: dvě vzdálenosti a tři energie lab rtg zdroje



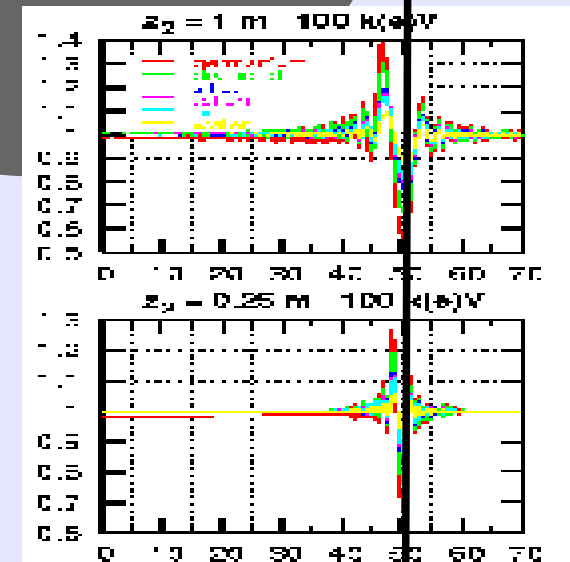
Kulička z křemíku,
germania, teflonu, ...

poloměr 50 μm

Vzdálenosti
0,25 a 1,00 m

“Edge detection regime”:
zvýraznění hran

$$\frac{d^2\phi}{dx^2}$$

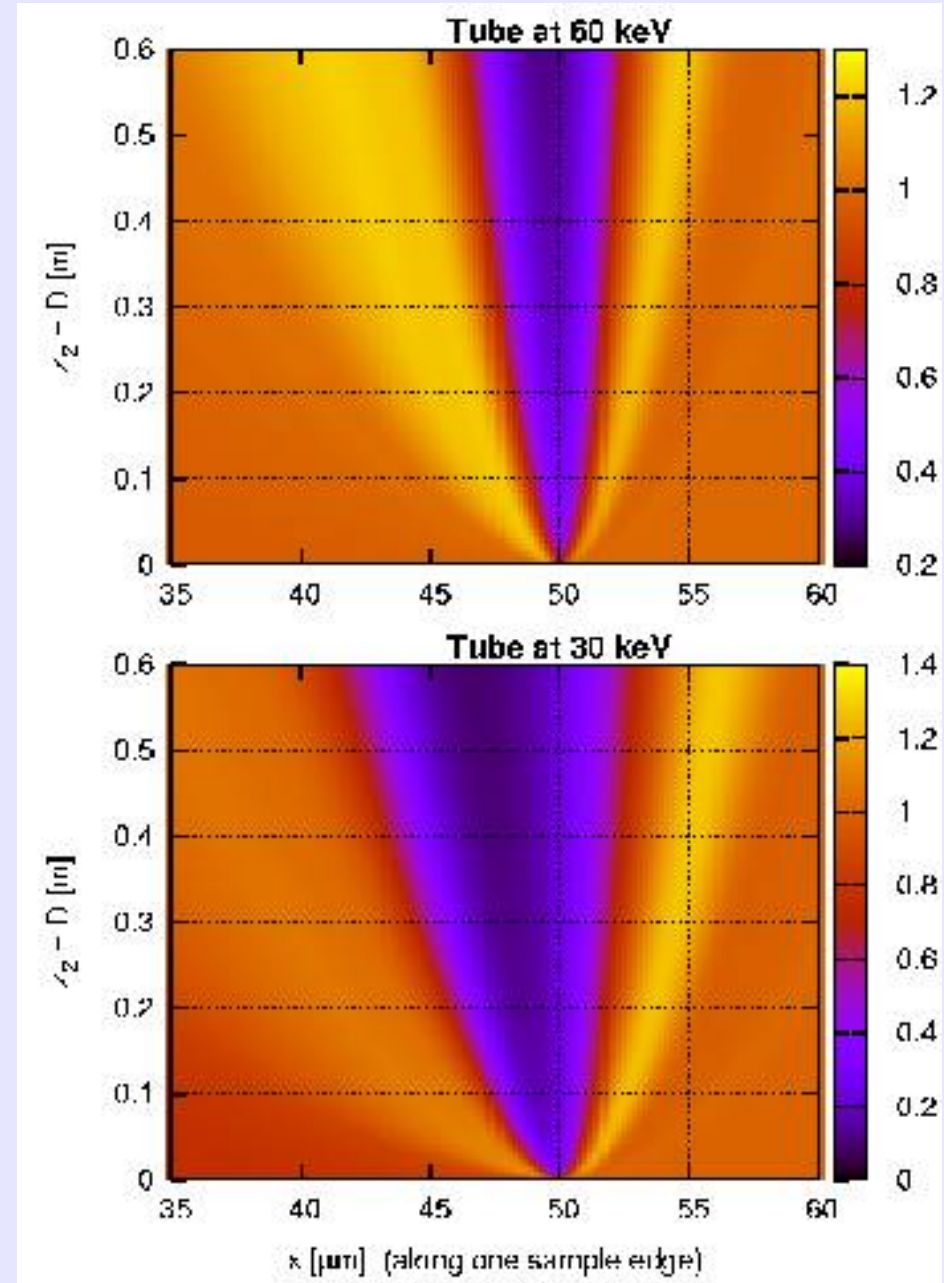


Chromacita zdroje: vyhlazení rychlých oscilací

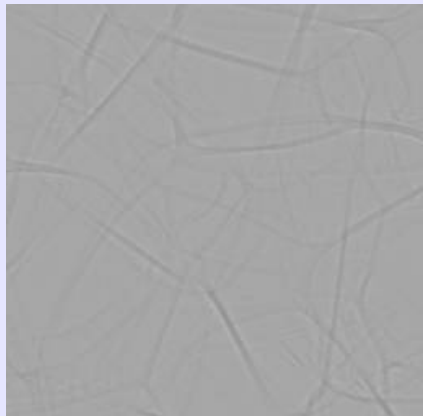
Křemíková kulička,
poloměr 50 μm ,
vzdálenost 0,6 m

Spektra:

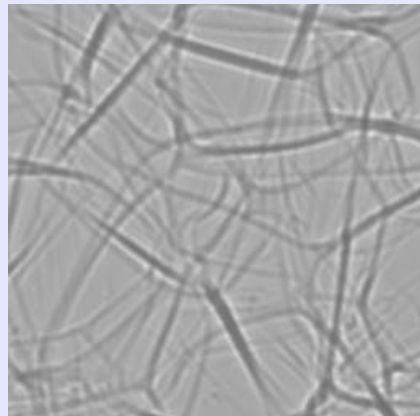
- monochromatická vlna
- krystalový monochromátor
- zrcadlový monochromátor
- laboratorní rtg zdroj



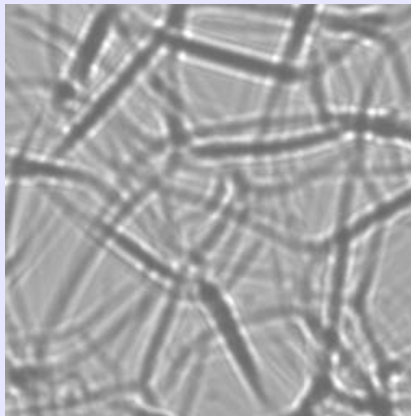
Získání fáze: neabsorbující polystyrénová pěna



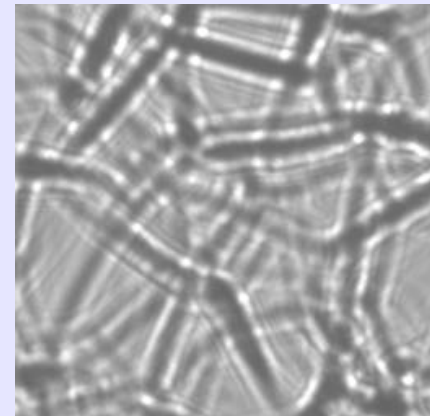
$D = 0,03 \text{ m}$



$D = 0,21 \text{ m}$

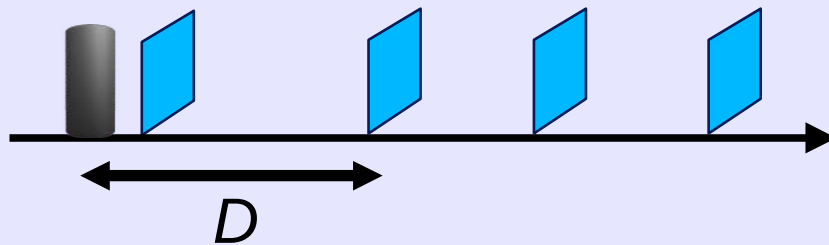


$D = 0,51 \text{ m}$



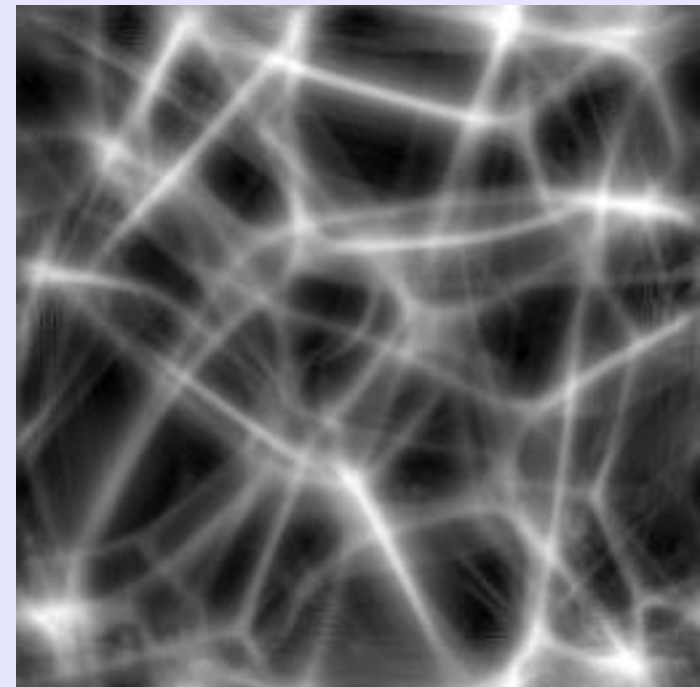
$D = 0,90 \text{ m}$

50 μm

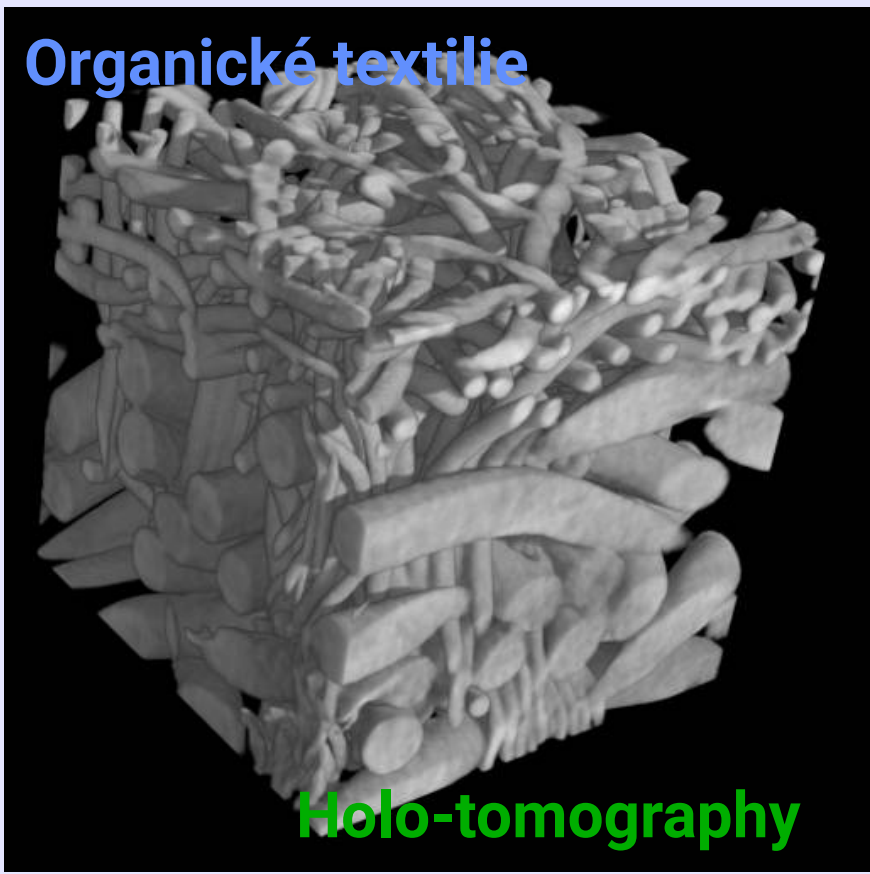
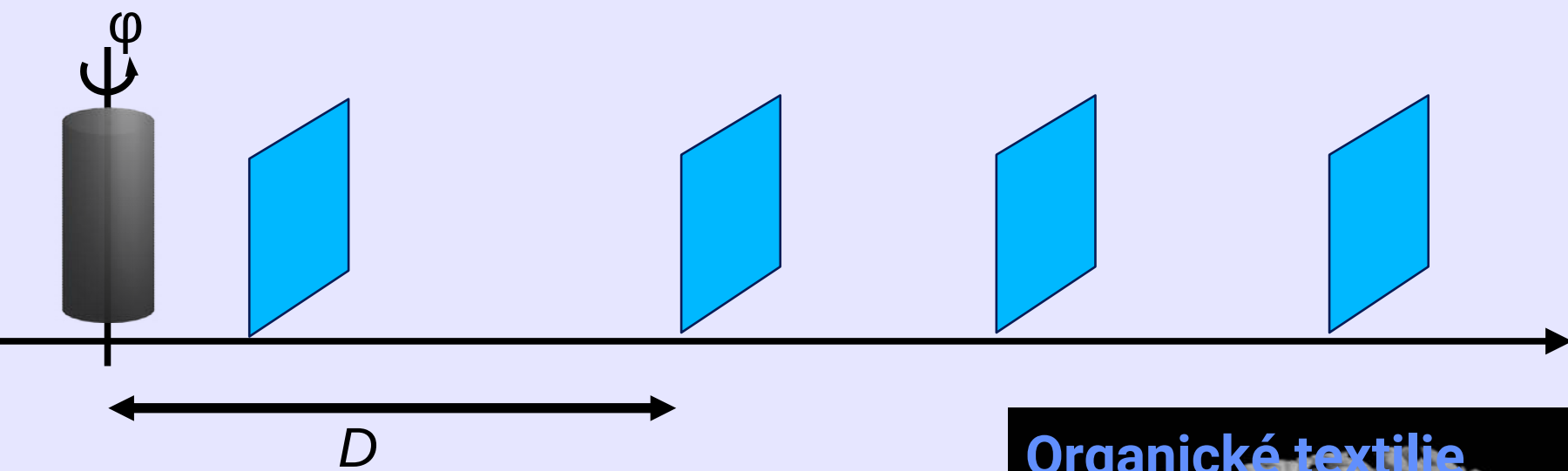


$E = 18 \text{ keV}$

Rekonstruovaná
fázová mapa:



Holo-tomografie = fázový kontrast & CT



Závěr

- **Interakce látky a rtg záření (foton, svazek) → index lomu = reálná část a index absorpce**
- **Zdroje rtg: laboratorní a synchrotron**
- **Monochromatizace záření**
- **Zobrazovací metody: absorpční radiografie, počítačová tomografie, koherentní zobrazování**