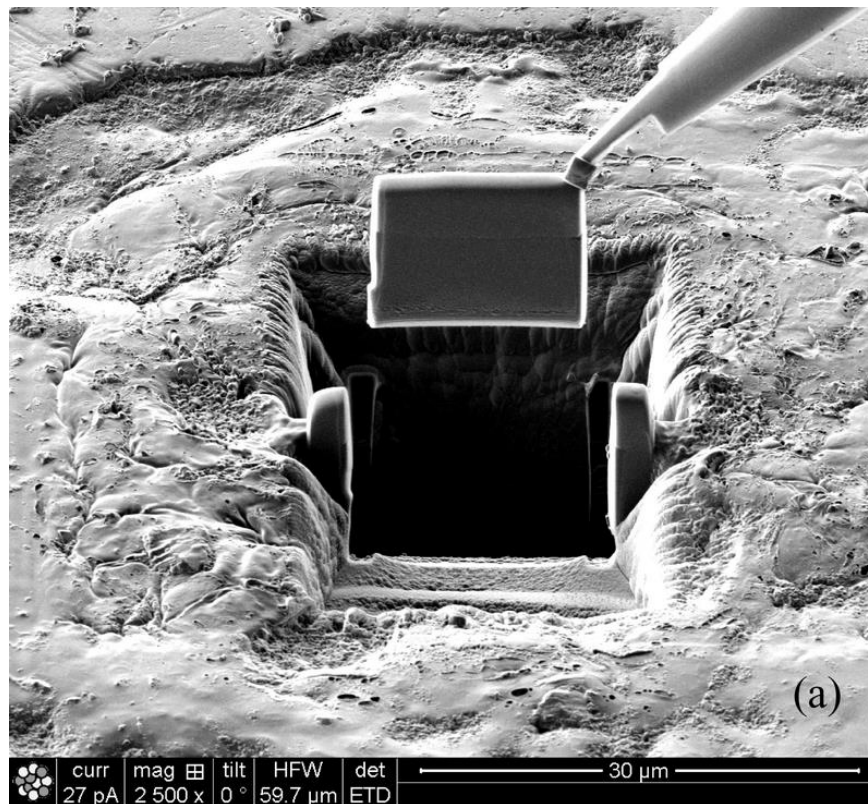


Физические методы исследования состава и структуры веществ



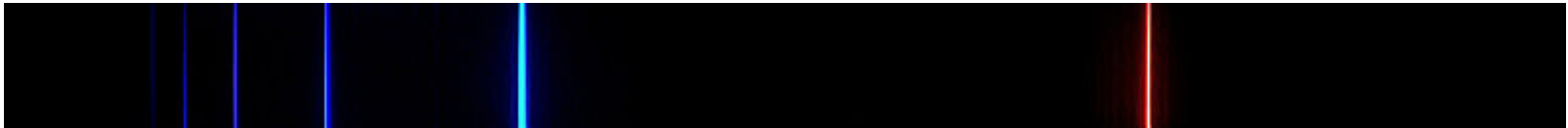
Павел В. Зинин

Энергодисперсионная спектроскопия



Bohr's atom model

В начале 20-го века ученые были озадачены этим провалом классической физики в объяснении характеристик атомных спектров. Почему водород излучает только определенные линии в видимой части спектра? Кроме того, почему водород поглощает только те длины волн, которые он излучает?



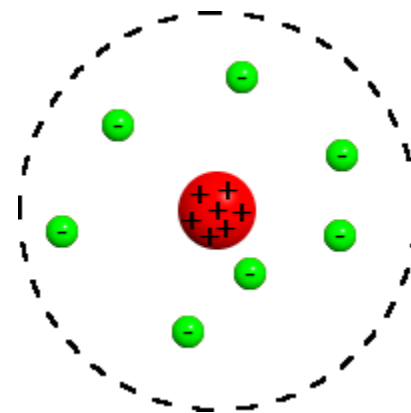
В 1913 году датский ученый Нильс Бор (1885-1963) дал объяснение атомных спектров, включающее некоторые особенности, содержащиеся в принятой в настоящее время теории. Теория Бора содержала комбинацию идей из классической физики, оригинальной квантовой теории планка, фотонной теории света Эйнштейна и модели атома Резерфорда. Модель атома водорода Бора содержит некоторые классические черты, а также некоторые революционные постулаты, которые не могут быть обоснованы в рамках классической физики. Модель бора может быть довольно успешно применена к таким водородоподобным ионам, как одно-ионизированный гелий и двукратно ионизированный литий.

Планетарная модель атома

Планетарная модель атома, или модель атома Резерфорда, — исторически важная модель строения атома, предложенная Эрнестом в 1911 г. на основании анализа и статистической обработки результатов экспериментов по рассеиванию альфа-частиц в тонкой золотой фольге, выполненных Гейгером и Марсденом в 1909 г.

В этой модели Резерфорд описывает строение атома состоящим из крохотного положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена почти вся масса атома, вокруг которого вращаются электроны, — подобно тому, как планеты движутся вокруг Солнца.

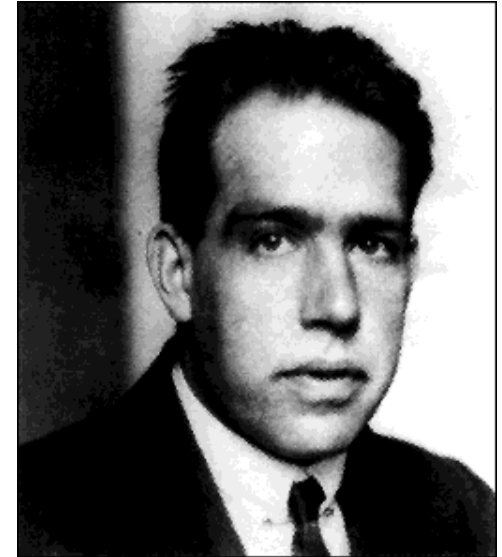
Планетарная модель атома соответствует современным представлениям о строении атома с уточнениями, что движение электронов не может быть описано законами классической механики и имеет квантовомеханическое описание. Атом состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Ядро сосредоточено в области пространства, линейные размеры которой не превышают 10^{-14} м. Масса ядра практически равняется массе атома, а заряд равен $+Ze$, Z — порядковый номер элемента в периодической системе. В области пространства, линейные размеры которой составляют 10^{-10} м, находятся Z электронов. Атом в целом электрически нейтрален



Равновесная покоящаяся система точечных электрических зарядов, в отличие от атома, неустойчива. Кулоновские силы и силы гравитационные одинаково изменяются с расстоянием. И та и другая обратно пропорциональны квадрату расстояния. Вместе с тем планетная система устойчива. Устойчивость ее обусловлена вращением планет вокруг Солнца. Резерфорд предположил, что электроны вращаются вокруг ядра, как планеты вокруг Солнца. Таким образом, модель атома стала планетарной.

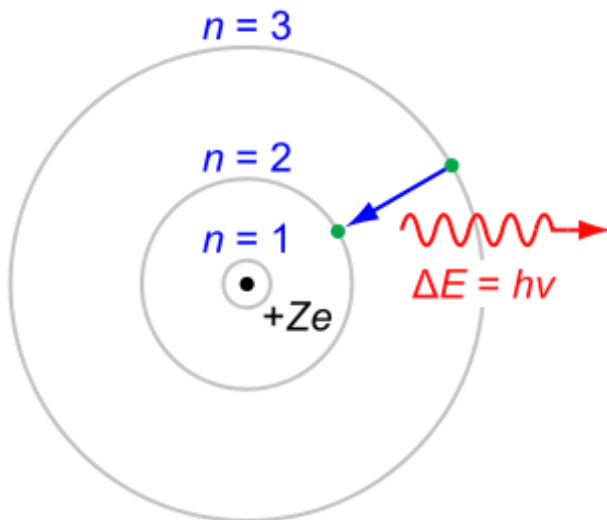
Модель Бора

Первое применение квантовой теории строения атома было сделано в 1913 году Нильсом Бором. Бор разработал модель атома водорода, которая позволила ему объяснить, почему наблюдаемые частоты (т. е. длины волн) испускаемой энергии подчиняются простым соотношениям. Хотя позже было показано, что это слишком упрощенная модель, модель Бора позволила ему вычислить энергии допустимых состояний для атома водорода. Введенная Нильсом Бором в 1913 году, ключевая успешность этой модели заключалась в объяснении формулы Ридберга для спектральных эмиссионных линий атомов.



Niels Bohr

Niels Henrik David Bohr
1885-1962



Модель Резерфорда-Бора атома водорода ($Z = 1$) или водородоподобного Иона ($Z > 1$), где отрицательно заряженный электрон, заключенный в атомную оболочку, окружает небольшое положительно заряженное атомное ядро и где скачок электрона между орбитами сопровождается испускаемым или поглощаемым количеством электромагнитной энергии (Википедия 2009).

Постулаты Бора

Бор сформулировал два постулата.

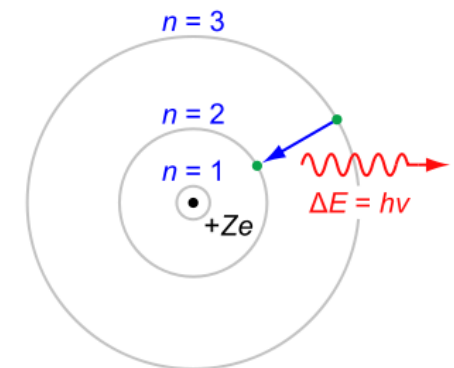
Постулат стационарных состояний. Атом может находиться только в некоторых избранных (квантовых) состояниях, характеризующихся дискретными значениями энергии E_1, E_2, E_3, \dots . Вопреки классической электродинамики в этих состояниях атом не излучает, поэтому они называются стационарными.

Правило частот. При переходе из стационарного состояния с большей энергией E_n в стационарное состояние с меньшей энергией E_m атом испускает один фотон с энергией

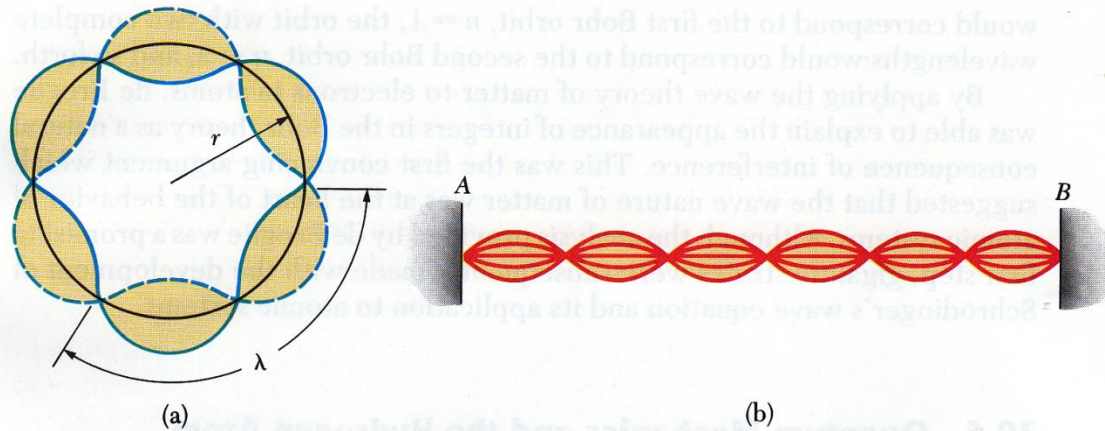
$$nh = E_n - E_m.$$

Совокупность значений энергий стационарных состояний образует энергетический спектр атома E_1, E_2, E_3, \dots . Бор предложил правило квантования, позволяющее определить энергетический спектр атома. Электрон вращается по круговой орбите вокруг бесконечно тяжелого, а значит неподвижного ядра с зарядом Ze . При $Z = 1$ такая система соответствует атому водорода, при $Z > 1$ водородоподобному иону.

Наименьшее значение n равно 1; это дает наименьший возможный орбитальный радиус 0,0529 нм, известный как радиус Бора. Если электрон находится на этой самой низкой орбите, он не может приблизиться к протону.



Волны Де Бройля и атом водорода



(a) модель стоячей волны для электронной волны на устойчивой орбите водорода. На этой орбите есть три полных длины волн. (b) модель стоячей волны для вибрирующей натянутой струны, закрепленной на ее концах. Эта картина имеет три полных длины волн

В общем случае условие для стоячей волны де Бройля на электронной орбите состоит в том, что окружность должна содержать целое число длин волн электронов. Мы можем выразить это состояние следующим образом

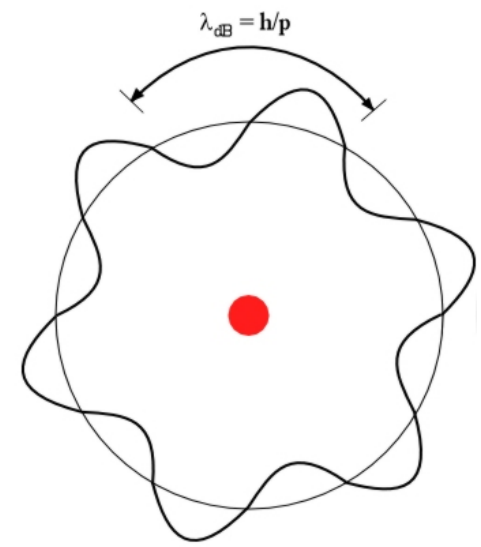
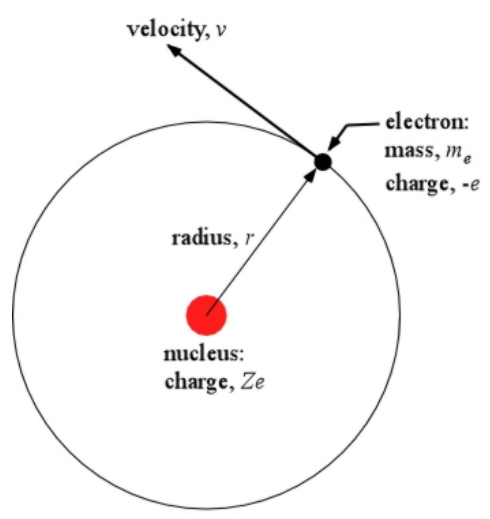
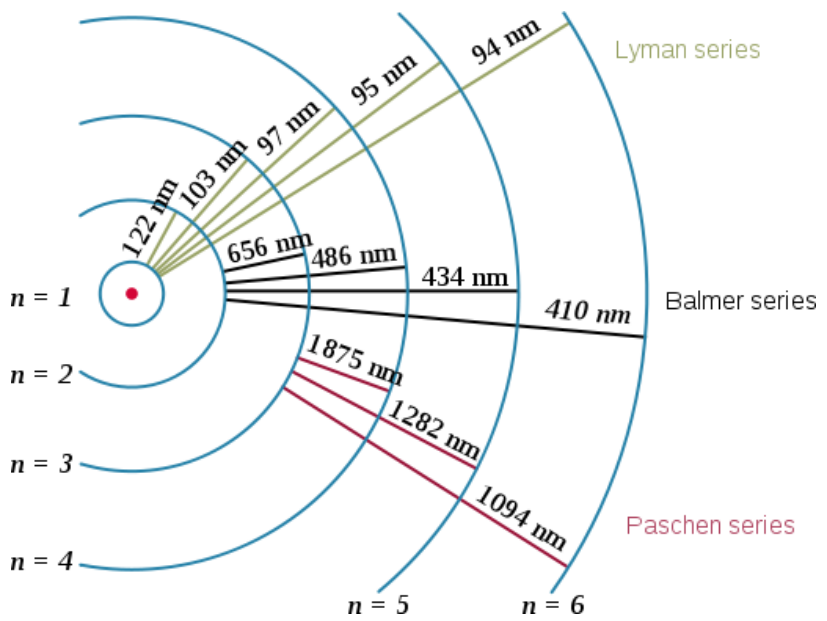
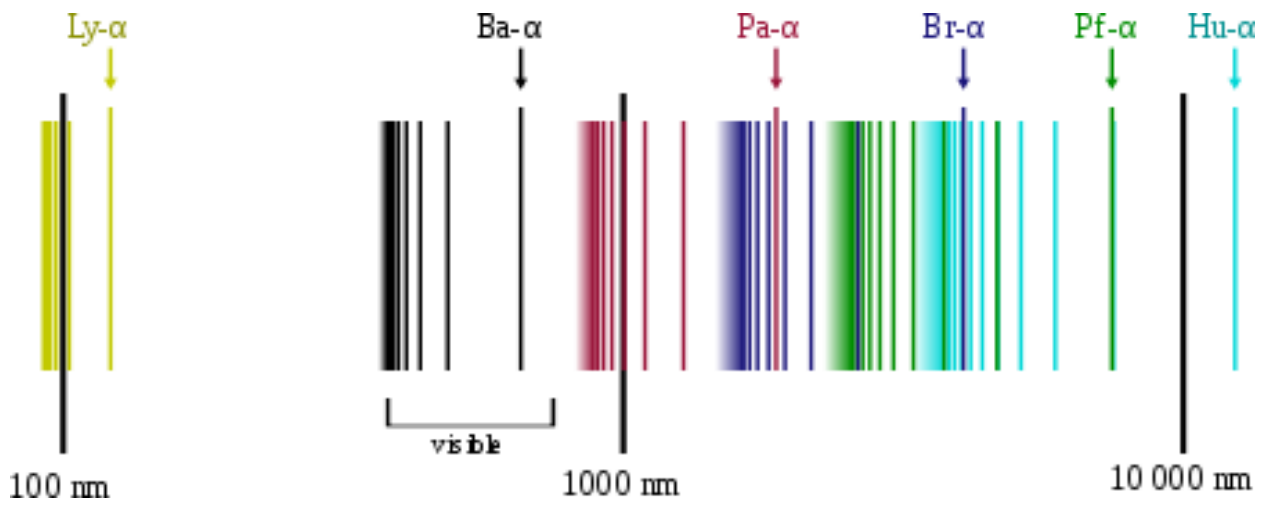
$$2\pi r = n\lambda$$

Уравнение де Бройля для длины волны электрона в терминах его импульса имеет вид

$$\lambda = nh/mv \Rightarrow 2\pi r = nh/2\pi$$

Это именно то условие квантования углового момента, которое ввел Бор в своей оригинальной теории водорода. Электронная орбита, показанная на рисунке, содержит три полных длины волн и соответствует случаю, когда основное квантовое число n равно трем. Орбита с одной полной длиной волны в ее окружности

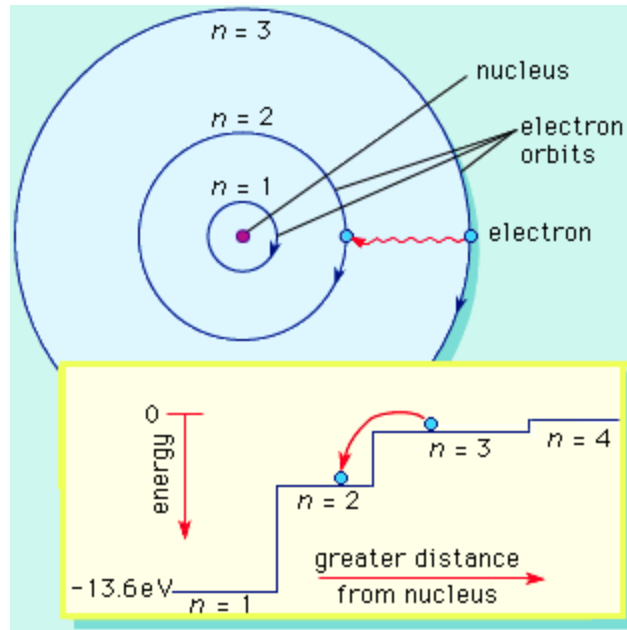
Квантовые числа



THE BOHR MODEL

Квантовое число

Квантовое число в квантовой механике — численное значение какой-либо квантованной переменной микроскопического объекта (элементарной частицы, ядра, атома и т. д.), характеризующее состояние этого объекта. Например, состояние электрона в атоме и вид описывающей его волновой функции могут быть охарактеризованы четырьмя квантовыми числами: главным n , орбитальным l , магнитным m и спиновым m_s .



$n \equiv$ главное квантовое число

Энергии связанного состояния электрона в атоме водорода задаются по формуле :

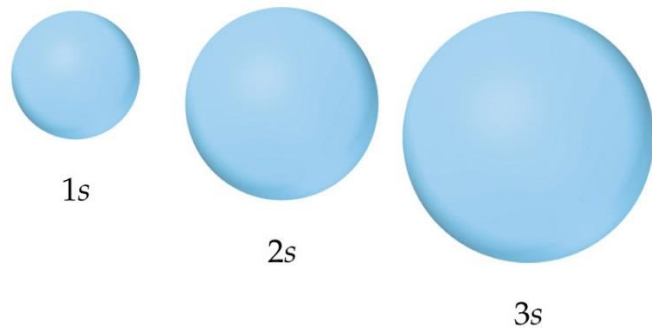
$$E_n = \frac{-13.6\text{ eV}}{n^2}$$

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

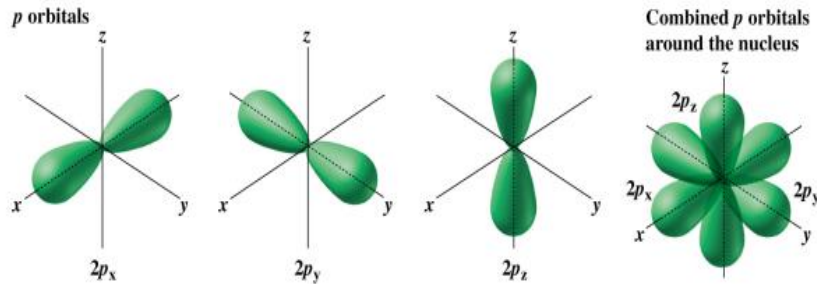
Согласно формуле n определяет энергетические уровни электрона в атоме и может принимать любые целочисленные значения, начиная с единицы. В атомной физике состояния электрона, соответствующие главному квантовому числу n , ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$) принято обозначать буквами K, L, M, N, \dots . Максимальное допустимое количество электронов составляет $2n^2$.

Орбитальное квантовое число

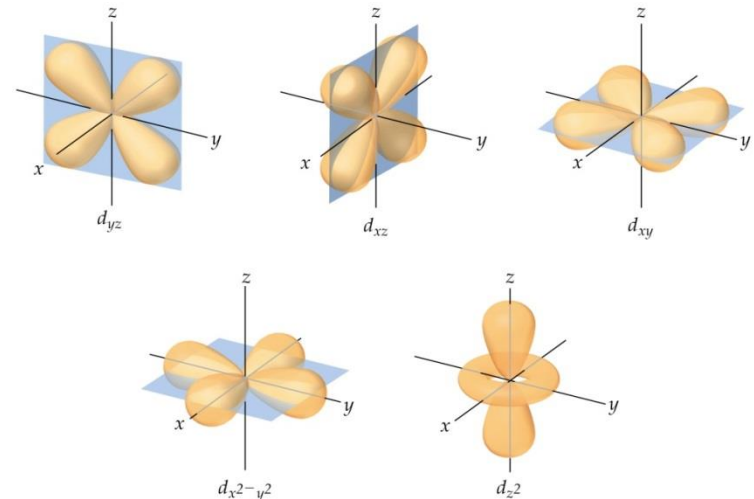
Орбитальное (побочное или азимутальное) квантовое число — в квантовой физике квантовое число l , определяющее форму распределения амплитуды волновой функции электрона в атоме, то есть форму электронного облака. Характеризует число плоских узловых поверхностей. Определяет подуровень энергетического уровня, задаваемого главным (радиальным) квантовым числом n и может принимать значения. Каждому значению l соответствует орбиталь особой формы. При $l = 0$ атомная орбиталь независимо от значения главного квантового числа имеет сферическую форму (s -орбиталь). Значению $l = 1$ соответствует атомная орбиталь, имеющая форму гантели (p -орбиталь). Ещё более сложную форму имеют орбитали, отвечающие высоким значениям l , равным 2, 3 и 4 (d -, f -, g -орбитали).



The s -orbitals



The d -orbitals



Магнитное квантовое число (m) — квантовое число, параметр, который вводится при решении уравнения Шрёдингера для электрона в водородоподобном атоме (и вообще для любого движения заряженной частицы). Магнитное квантовое число характеризует ориентацию в пространстве орбитального момента импульса электрона или пространственное расположение атомной орбитали. Оно принимает целые значения от $-l$ до $+l$.

Number of Electrons

Максимальное количество электронов в любой электронной оболочке = $2n^2$

$$n = 1 \quad 2(1)^2 \quad = \quad 2$$

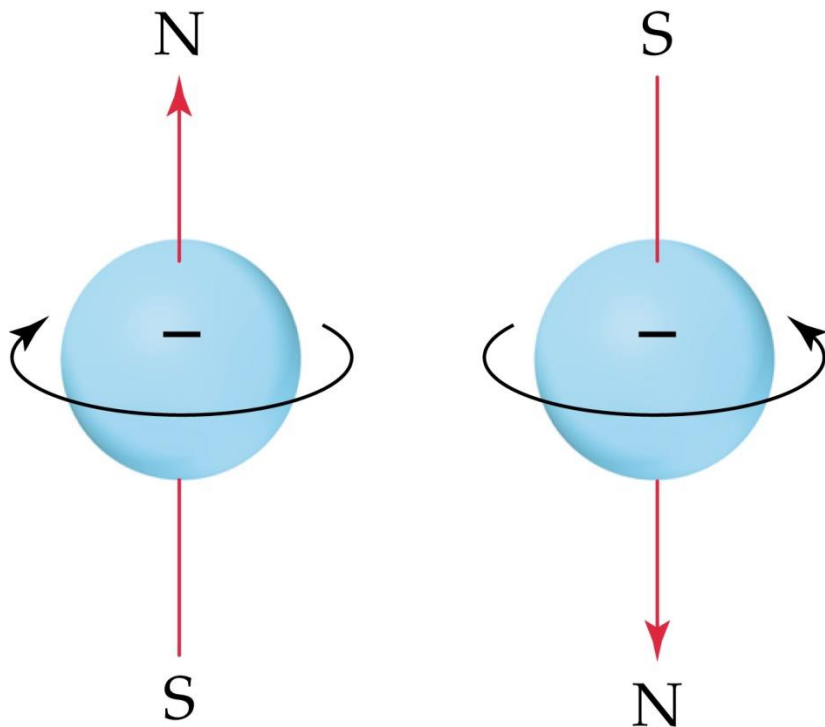
$$n = 2 \quad 2(2)^2 \quad = \quad 8$$

$$n = 3 \quad 2(3)^2 \quad = \quad 18$$

Каждый основной энергетический уровень, который известен как оболочка, имеет одну или несколько подрешеток. Электроны обычно заполняют оболочки с наименьшим n первыми; однако порядок заполнения становится более сложным после аргона (элемент 18).

Спиновое квантовое число

Спиновое квантовое число - m_s - определяет магнитный момент, возникающий при вращении электрона вокруг своей оси. Спиновое квантовое число может принимать лишь два возможных значения $+1/2$ и $-1/2$. Они соответствуют двум возможным и противоположным друг другу направлениям собственного магнитного момента электрона - спинам. Для обозначения электронов с различными спинами используются символы.



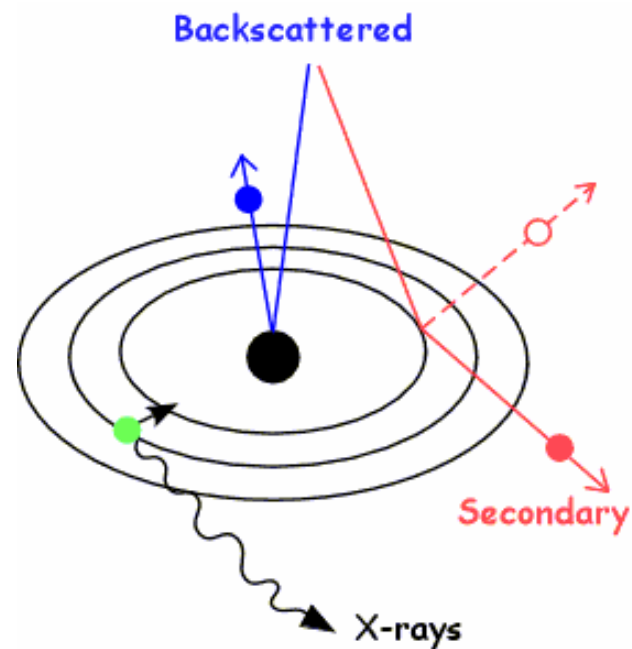
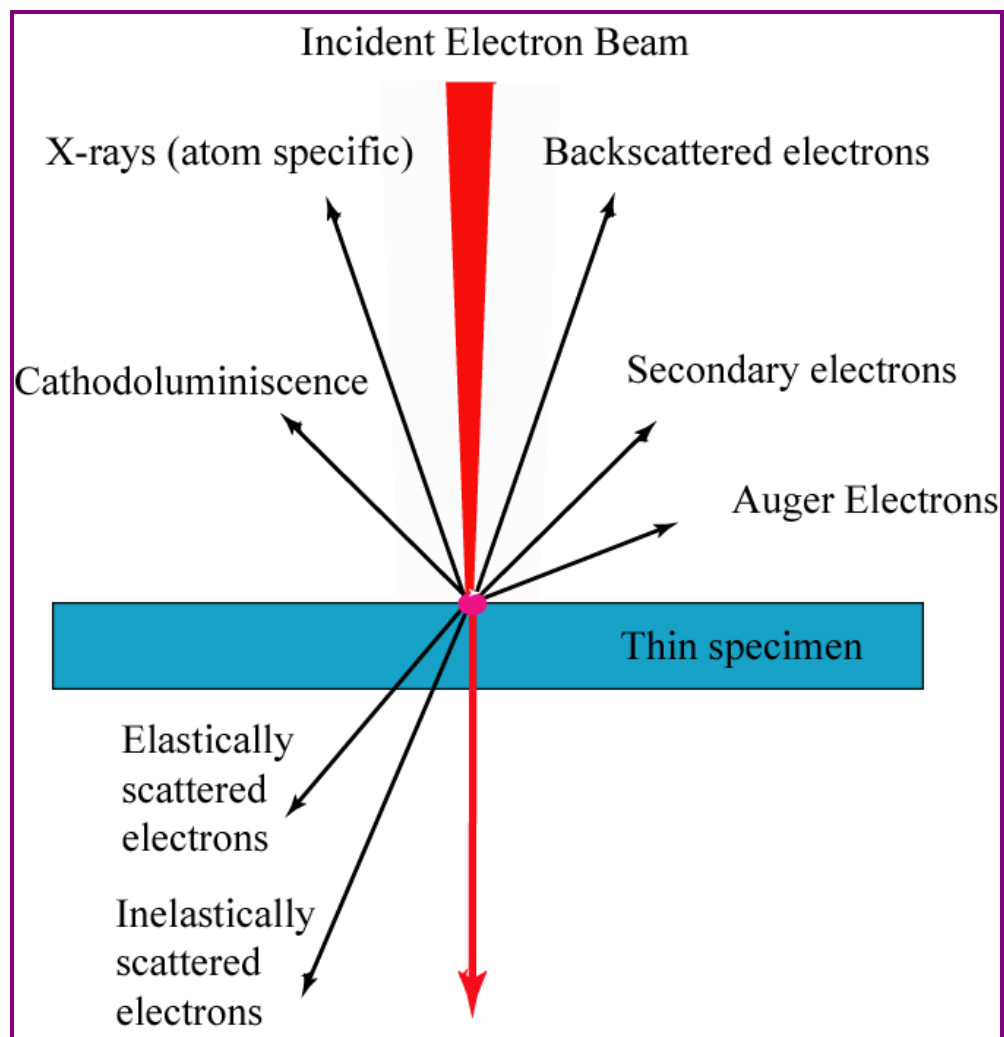
Electron Spin and the Pauli Exclusion Principle

Since electron spin is quantized, we define $m_s = \text{spin quantum number} = \pm 1/2$.

Pauli's Exclusions Principle: no two electrons can have the same set of 4 quantum numbers. Therefore, two electrons in the same orbital must have opposite spins.

The specific quantum numbers assigned to the electrons are determined by thermodynamic considerations that require the occupation of states having the lowest energies first, and the Pauli Exclusion Principle.

Взаимодействие электронов с веществом в электронном микроскопе



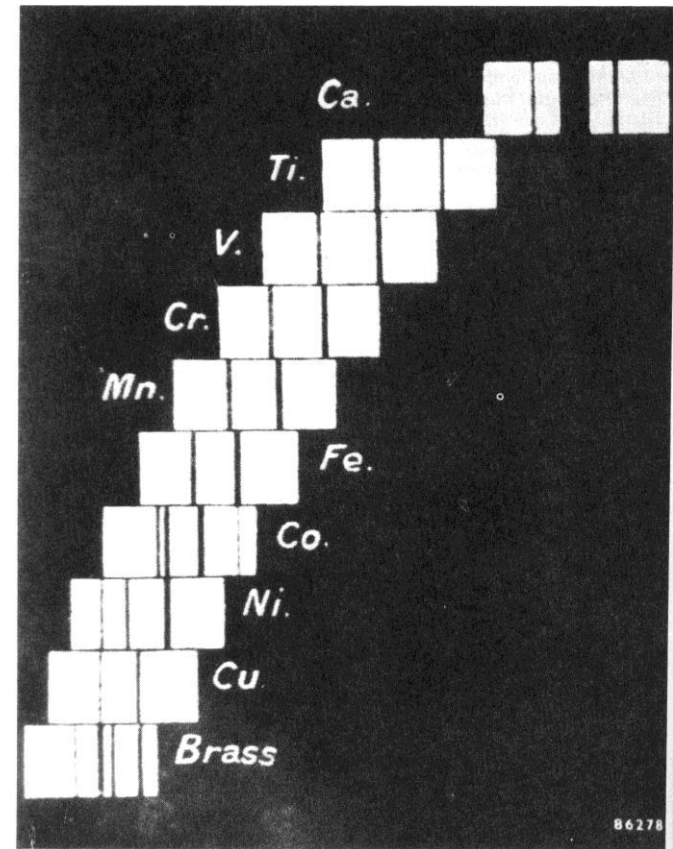
- Электроны обратного рассеяния-композиционные
- Вторичные электроны-топография
- Рентгеновские лучи-химия

История открытия Рентгеновских лучей и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

• 1912, фон Лауэ, Фридрих и Книппинг наблюдают рентгеновскую дифракцию. Лауэ продемонстрировал с помощью дисперсии рентгеновских лучей, что их длина волны должна быть порядка атомных размеров. Впоследствии были измерены длины волн характерного рентгеновского излучения в диапазоне от 10^{-8} до 10^{-11} метров и введена размерная единица Ангстрем ($\text{\AA}=10^{-10}$ м).

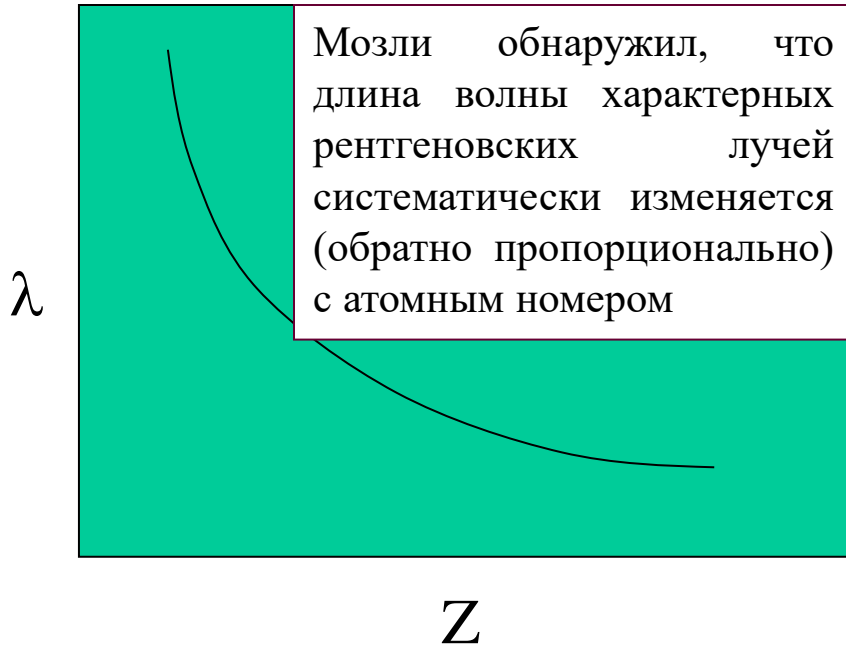
• Теория дифракции рентгеновских лучей, первоначально предложенная Лауэ, была окончательно продемонстрирована У. Х. Брэггом и У. Л. Брэггом в 1913 году, получив первую рентгеновскую дифракционную картину кристалла хлорида натрия.

• В 1913 году Генри Дж. Дж. Мозли исследовал характеристики рентгеновского излучения различных материалов-мишеней. Он заметил систематическое прогрессирование длин волн рентгеновского излучения с увеличением атомного номера материала, генерирующего излучение. Исходя из этой закономерности, с помощью рентгеноспектрального анализа были обнаружены ранее неизвестные элементы гафний и родий.



Фотографическая запись линий рентгеновского излучения K_{α} и K_{β} для ряда элементов

Закон Мозли



Henry G. J. Moseley
(1887-1915)

$$\sqrt{f} = k_1(Z - k_2)$$

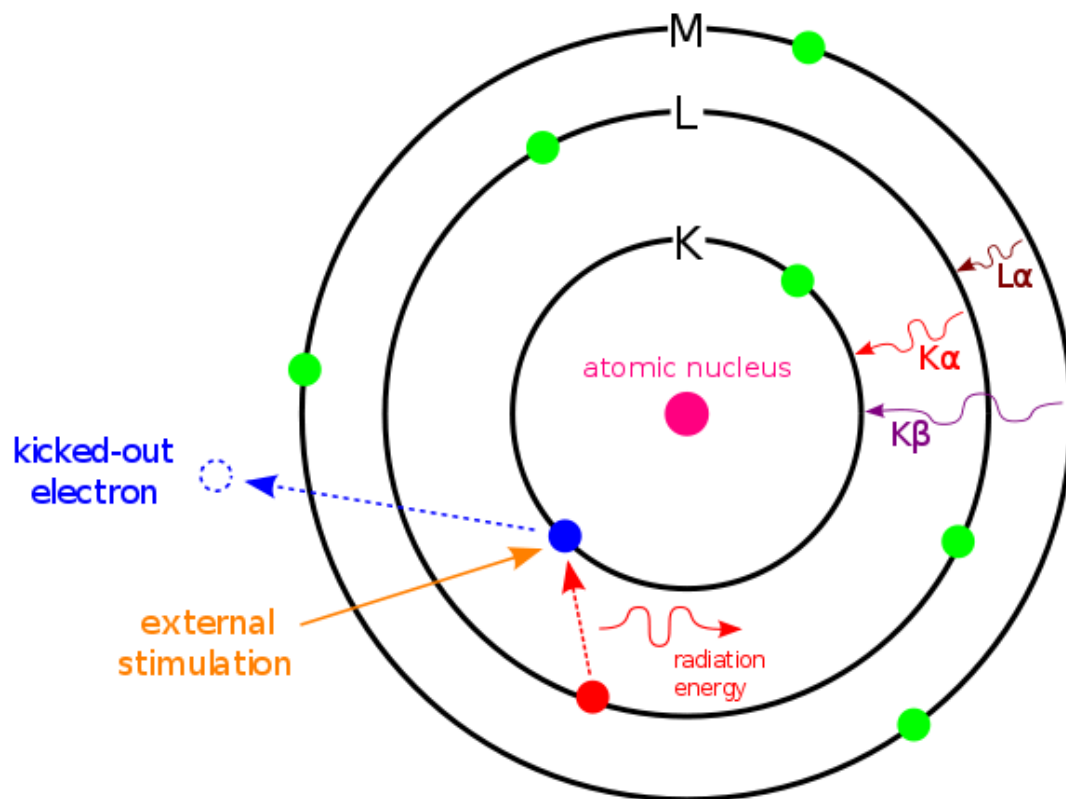
Согласно Закону Мозли, корень квадратный из частоты ν спектральной линии характеристического излучения элемента есть линейная функция его порядкового номера Z :

$$f = (2.47 \times 10^{15} \cdot (Z - 1)^2 \text{ Hz})$$

В следующем году он был убит в Турции во время Первой мировой войны. ” Учитывая то, что он все еще мог совершить (ему было всего 27 лет, когда он умер), его смерть вполне могла быть самой дорогостоящей единственной смертью войны для человечества в целом”, - говорит Айзек Азимов (Biographical Encyclopedia of Science & Technology).

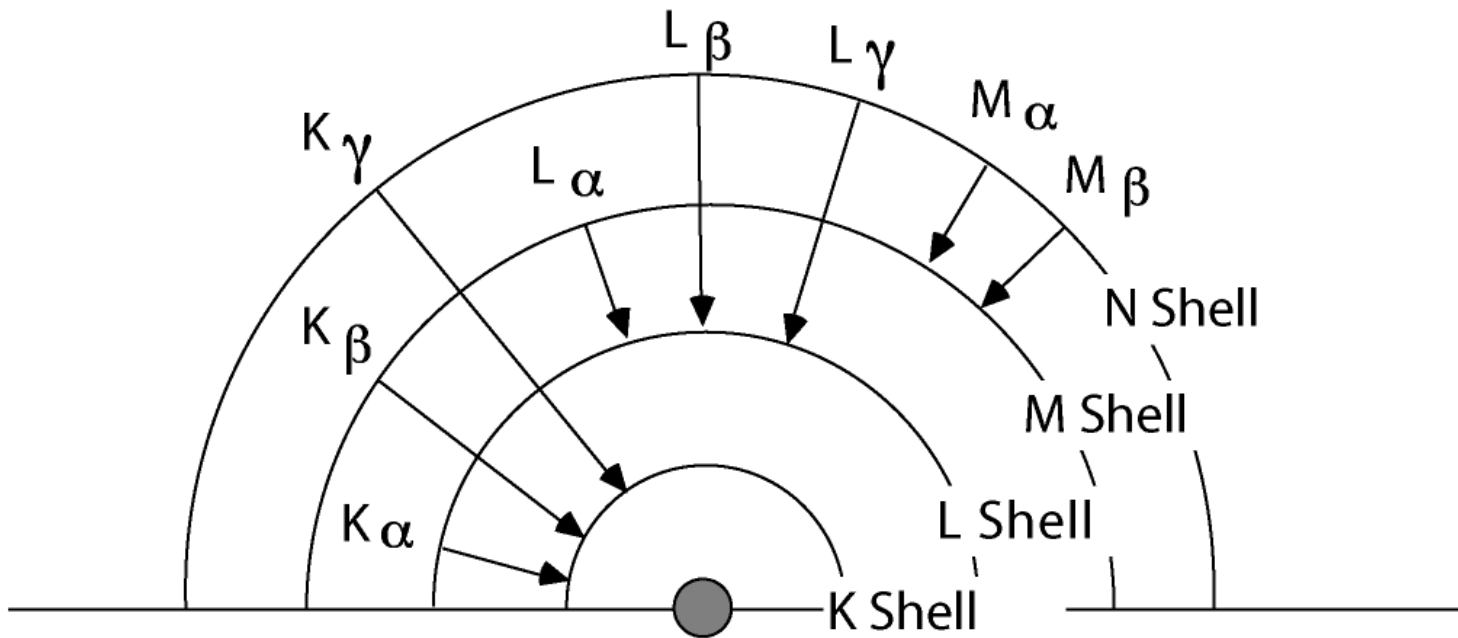
Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Чтобы вернуть атом в нормальное состояние, электрон из внешней оболочки атома “падает” в вакансию во внутренней оболочке. Это падение приводит к потере определенного количества энергии, а именно разницы в энергии между свободной оболочкой и оболочкой, вносящей электрон. Эта энергия отдается в виде электромагнитного излучения рентгеновских лучей. Поскольку уровни энергии во всех элементах различны, специфичны или характерны для каждого элемента, генерируются рентгеновские лучи.



Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Nomenclature for Principle X-ray Emission Lines



$K\alpha$ X-ray is produced due to removal of K shell electron, with L shell electron taking its place.

$K\beta$ occurs in the case where K shell electron is replaced by electron from the M shell.

$L\alpha$ X-ray is produced due to removal of L shell electron, replaced by M shell electron.

$M\alpha$ X-ray is produced due to removal of M shell electron, replaced by N shell electron.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Energy of characteristic X-rays

$$E(\text{keV}) = K(Z-1)^2$$

where

$K = 1.042 \cdot 10^{-2}$ for the K-shell

$K = 1.494 \cdot 10^{-3}$ for the L-shell

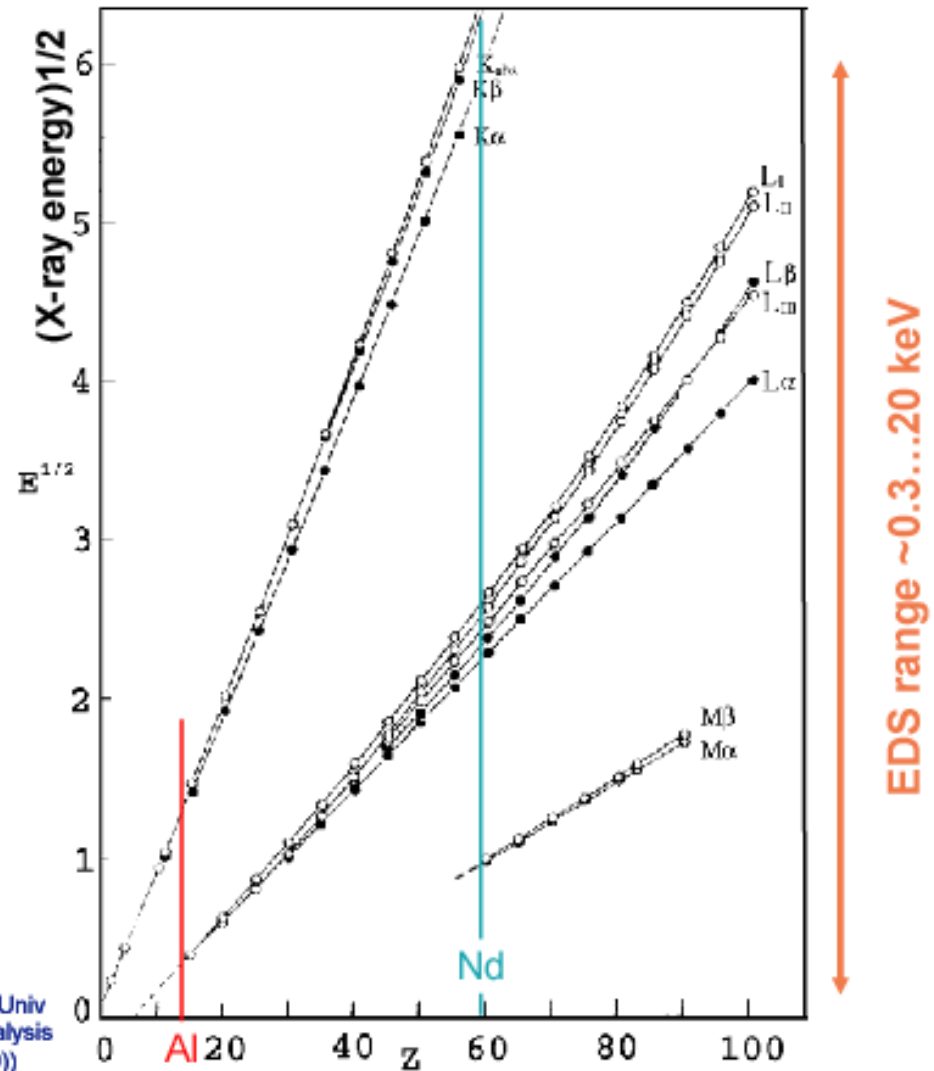
$K = 3.446 \cdot 10^{-4}$ for the M-shell

several families K, L, M, N... ($n=1,2,3,4$)

energy within a family increases with Z

$$E_K > E_L > E_M \dots$$

when a level n is excited, all sub-levels $n_i > n$ are also excited and corresponding lines must be observed within the detector capability limit



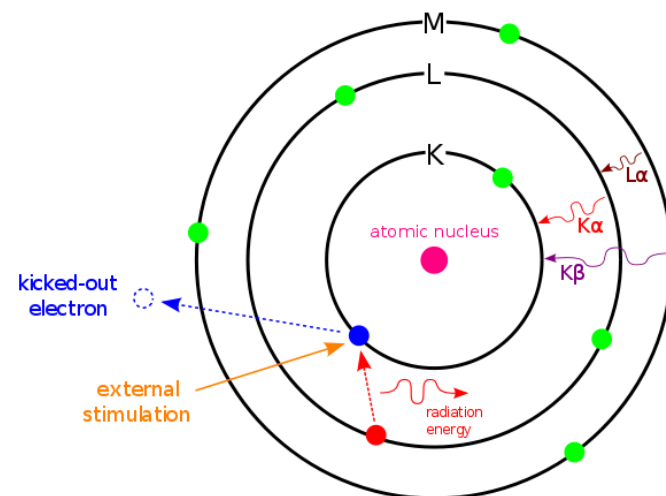
(from CAMCOR Oregon Univ
Electron Beam Micro Analysis
Lecture Notes (Geol 619))

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

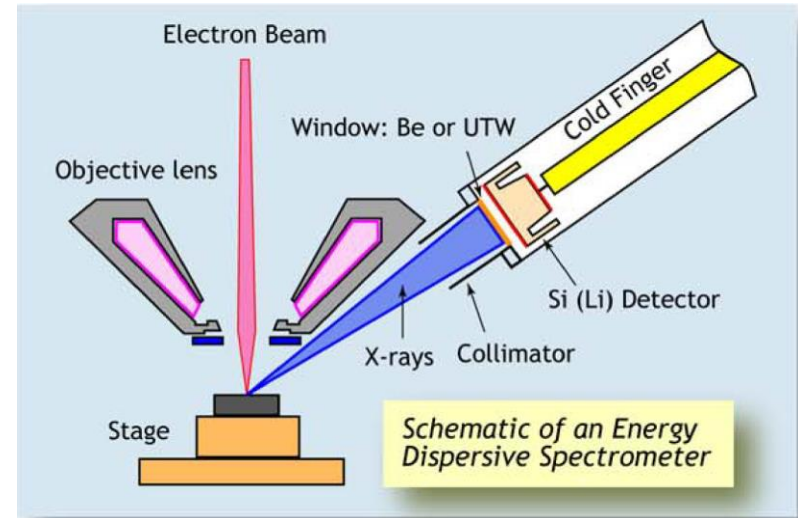
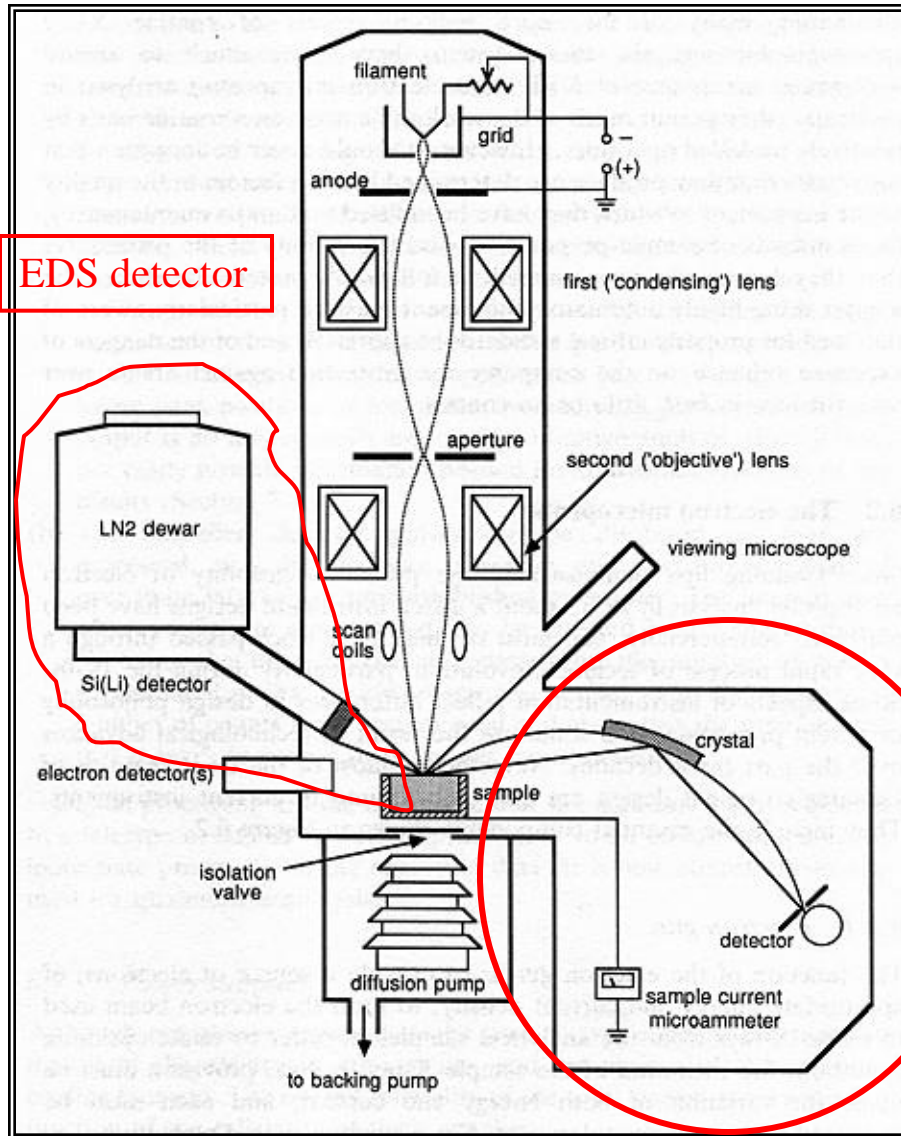
Рентгеновские спектрометры бывают двух видов

(а) Энергодисперсионный тип (ЭД) эффективно регистрирует рентгеновские лучи всех энергий одновременно и выдает результат в виде графика зависимости интенсивности от энергии рентгеновского фотона. Детектор состоит из одного из нескольких типов устройств, вырабатывающих выходные импульсы, пропорциональные по высоте энергии фотона.

(б) Дисперсионный по длине волны тип (ВДС) использует Брэгговское отражение кристаллом и работает в "последовательном" режиме, когда спектрометр "настраивается" только на одну длину волны одновременно. Для покрытия необходимого диапазона длин волн требуется несколько кристаллов с различными межплоскостными расстояниями. Спектральное разрешение лучше, чем для типа ЭД, но последний быстрее и удобнее в использовании. Рентгеновские спектрометры, прикрепленные к Seem, обычно относятся к типу ED, хотя иногда устанавливается один многокристальный WD-спектрометр.



СЭМ с ЭДС



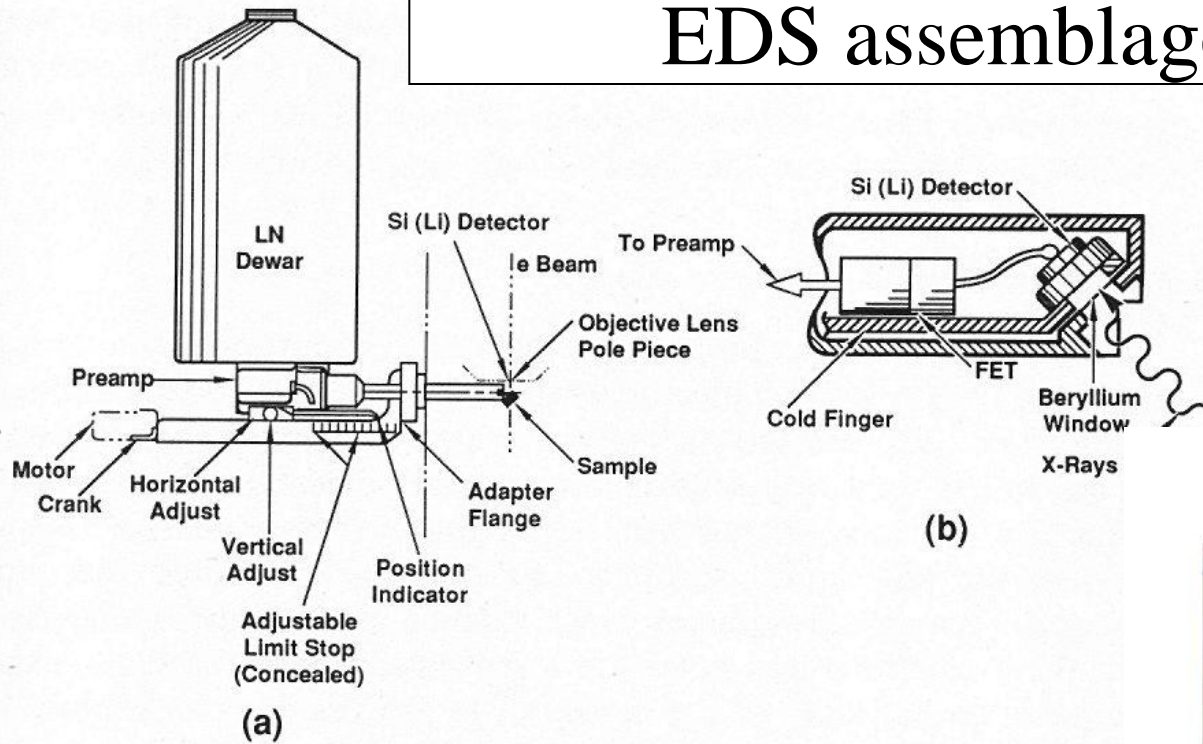
SEM combined with Energy dispersive spectrometer (EDS) and Wavelength Dispersive Spectrometer (WDS).

WDS
spectrometers

How the EDS Detector Works

- Центральным компонентом системы ЭЦП является твердотельный детектор, состоящий из полупроводника. Когда каждый рентгеновский фотон попадает в детектор, возникает очень маленький ток, выбивающий электроны из полупроводника.
- Как работает детектор ЭЦП: детектор ЭЦП преобразует энергию каждого отдельного рентгеновского снимка в сигнал напряжения пропорционального размера. Это достигается с помощью трехэтапного процесса. Во-первых, рентгеновский луч преобразуется в заряд ионизацией атомов в полупроводниковом кристалле. Во-вторых, этот заряд преобразуется в сигнал напряжения с помощью предусилителя полевого транзистора (FET). Наконец, сигнал напряжения вводится в импульсный процессор для измерения. Выход от предусилителя представляет собой "рампу" напряжения, где каждый рентгеновский луч появляется как шаг напряжения на рампе.
- Как кристалл преобразует энергию рентгеновского излучения в заряд: когда падающий рентгеновский луч попадает на кристалл детектора, его энергия поглощается серией ионизаций внутри полупроводника, чтобы создать несколько электронно-дырочных пар. Электроны поднимаются в зону проводимости полупроводника и свободно перемещаются внутри кристаллической решетки. Когда электрон поднимается в зону проводимости, он оставляет за собой "дырку", которая ведет себя как свободный положительный заряд внутри кристалла. Высокое напряжение смещения, приложенное между электрическими контактами на передней и задней сторонах кристалла, затем переносит электроны и дырки на эти противоположные электроды, производя зарядовой сигнал, размер которого прямо пропорционален энергии падающего рентгеновского излучения.
- Заряд преобразуется в напряжение сигнала на транзисторах предусилитель.

EDS assemblage



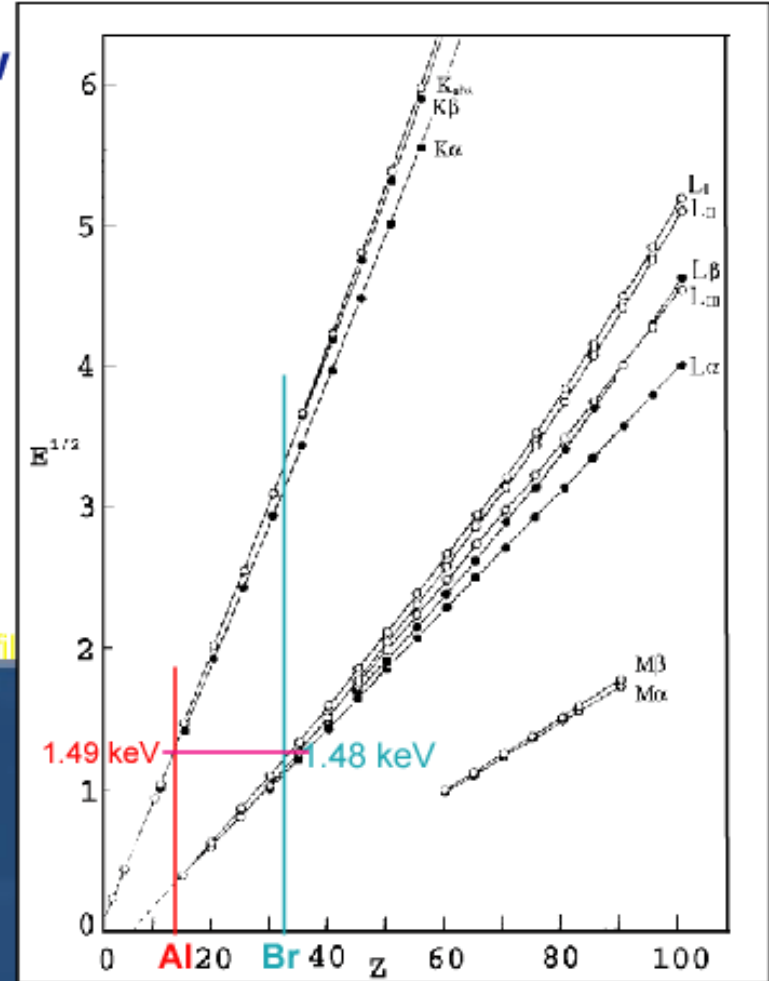
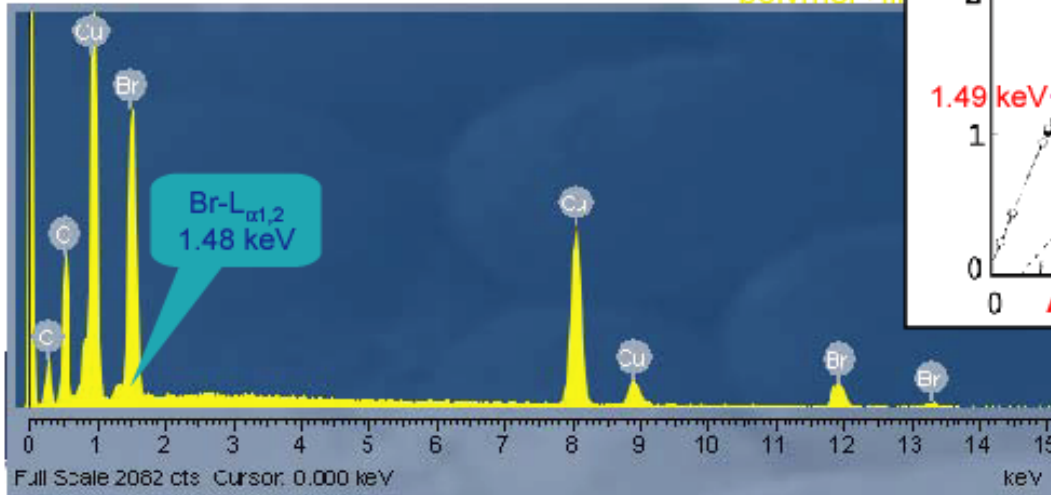
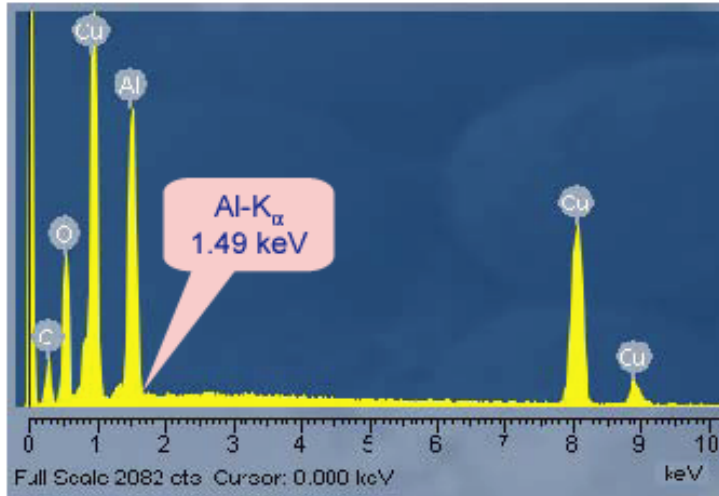
Goldstein et al fig 5.21

There are several types of solid state EDS detectors, the most common (cheapest) being the Si-Li detector. Components: thin window (Be, C, B); SiLi crystal, FET (field effect transistor: initial amp), vacuum, cold finger, preamp, amp and MDA electronics (“multi channel analyzer”).



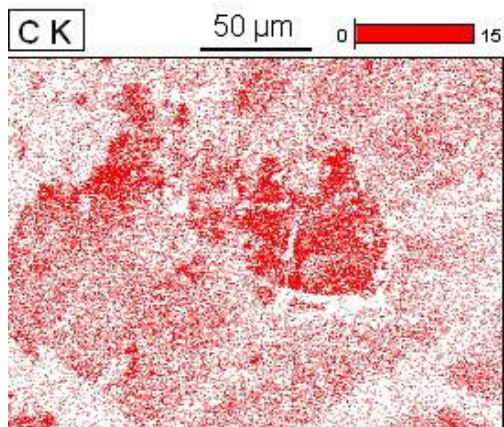
EM Spectrum Lines Produced by Electron Shell Ionization

Characteristic lines: Moseley's Law

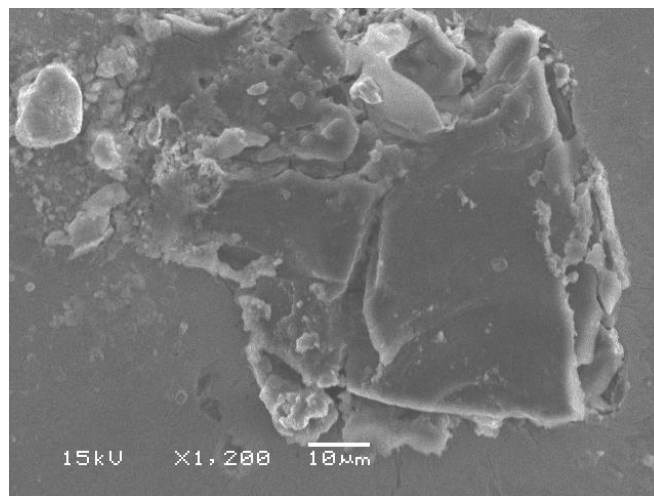


polymer+fil

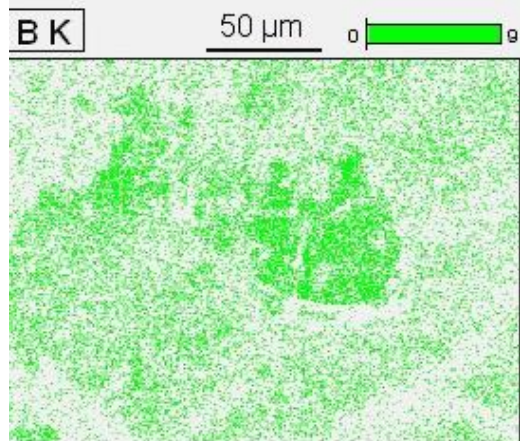
Synthesis of BCx diamonds



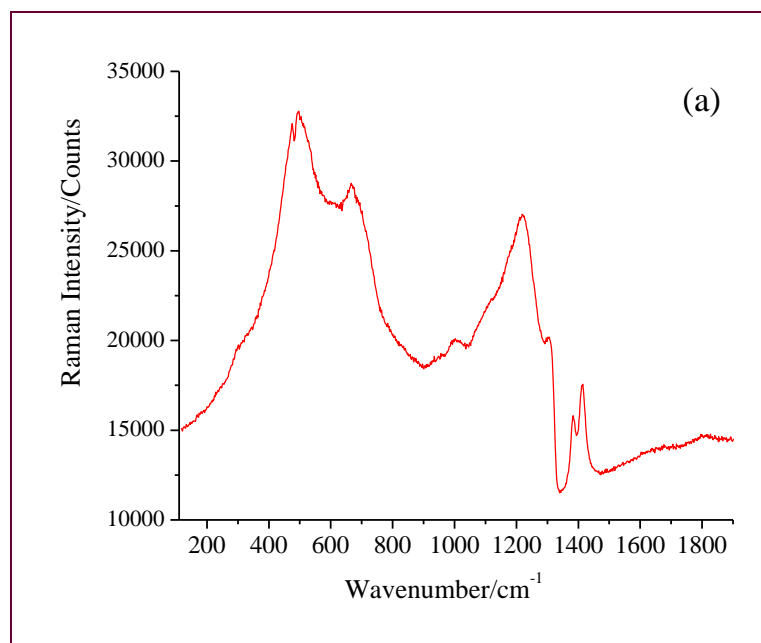
C-K map



SEM image of the post-heated BC3 sample recovered from 50 GPa and 2033 K and with the NaCl layer being removed. Marker is 10 μm.

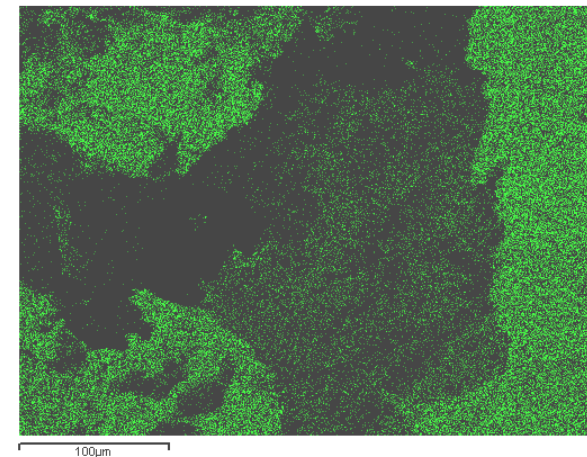
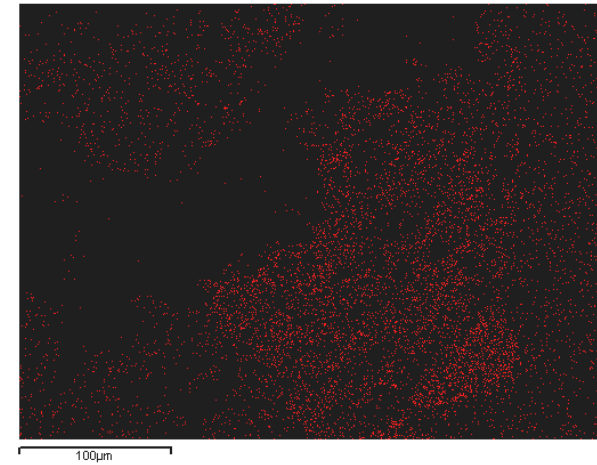
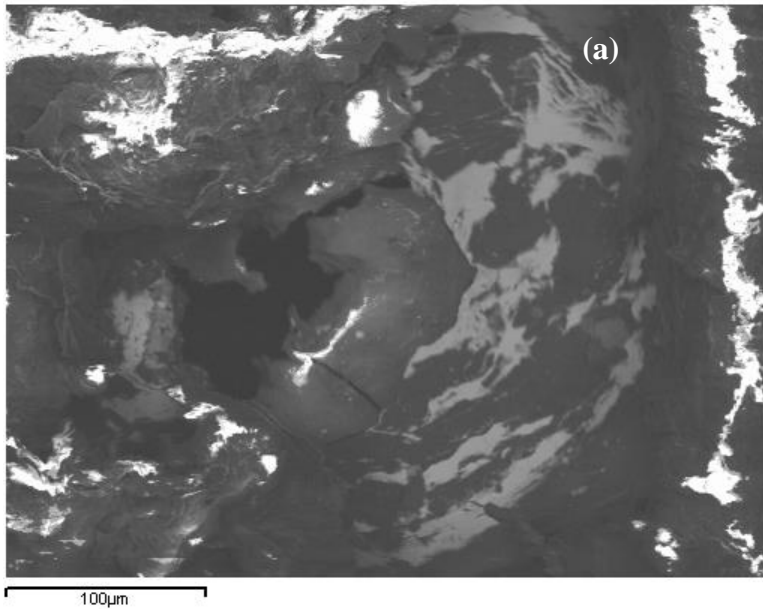


B-K map



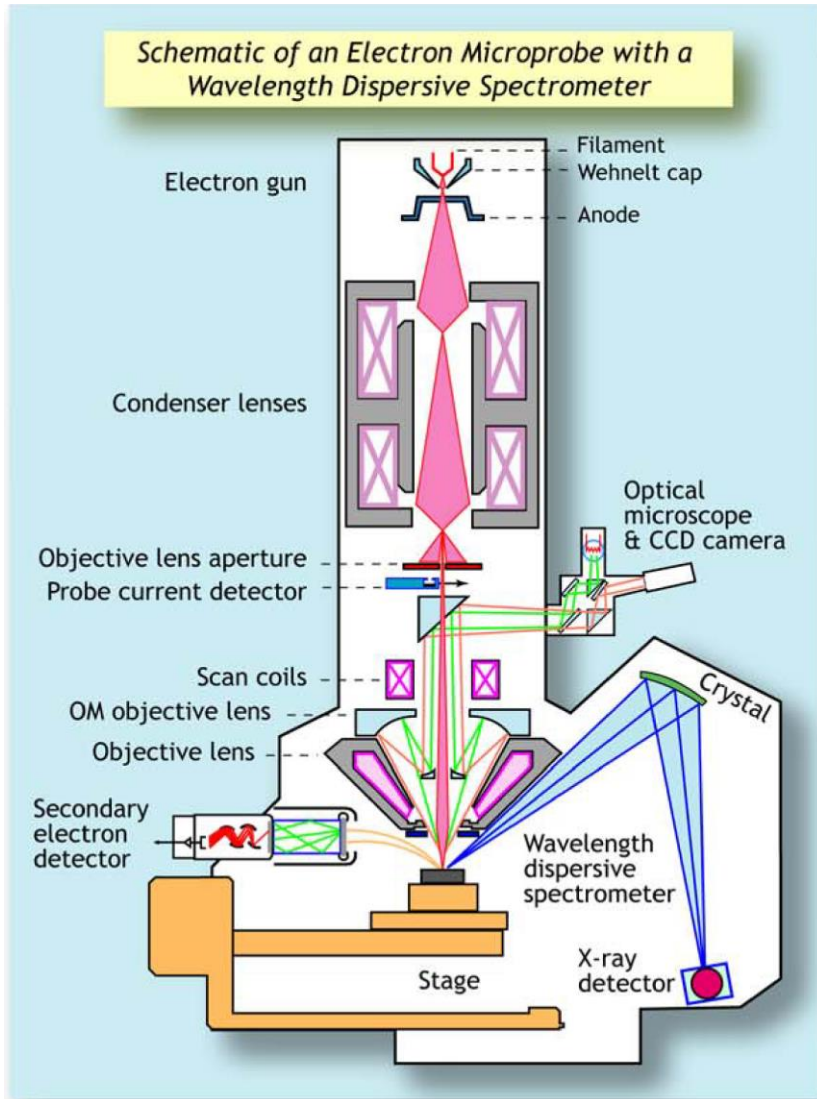
Raman spectrum of the BC3 sample after laser heating (50 GPa, 2033 ± 241 K)

Synthesis of cubic C_3N_4 diamonds



(a) SEM image of the recovered C_3N_4 sample after heating to 2000 K at 33 GPa. Marker is 100 μm . (b) map of the nitrogen distribution; (c) map of the carbon distribution.

Generic EMPA/SEM WDS

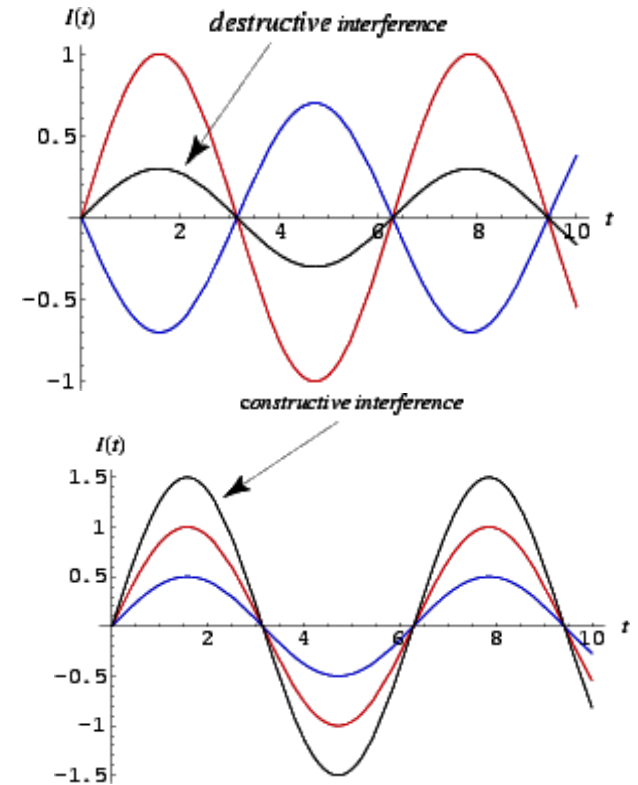
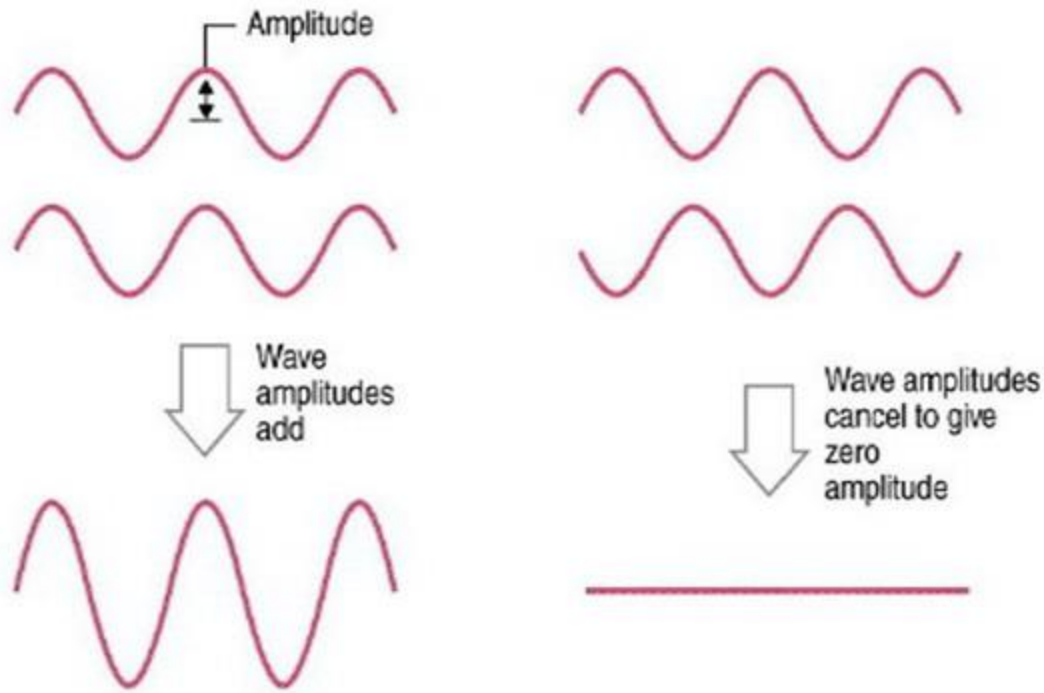


Each element produces a unique set of characteristic X-rays when bombarded with electrons. Each X-ray will have a specific energy and wavelength. Energy dispersive spectrometers (EDS) sort the X-rays based on their energy; while wavelength dispersive spectrometers (WDS) sort the X-rays based on their wavelengths. WDS systems use X-ray diffraction as the means by which they separate X-rays of different wavelengths. The spectrometer consists of an analyzing crystal and a detector. Those X-rays that hit the crystal and diffract will enter the detector. Whether an X-ray photon will diffract depends on its wavelength, the orientation of the crystal, and the crystal's lattice spacing. Only X-rays of a given wavelength will enter the detector at any one time. To measure X-rays of another wave length, the crystal and detector are moved to a new position. Since a specific WDS spectrometer can measure only one X-ray wavelength at a time, it is important that a WDS system has an array of spectrometers in order to work efficiently. Electron micro-probes typically have up to five WDS spectrometers, allowing them to measure five elements simultaneously.

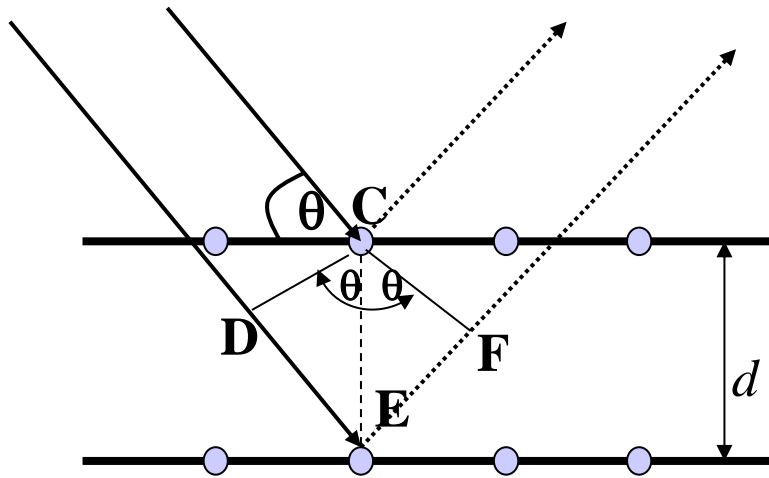
X-ray as a plane wave

The most convenient wave to write down introduce equation describing a plane wave is to use complex exponent $e^{i\alpha}$

$$\exp^{i\alpha} = \cos \alpha + i \sin \alpha : \phi = Ae^{i(kx - \omega t + \phi)} = A \cos(kx - \omega t + \phi) + iA \sin(kx - \omega t + \phi);$$



Deriving Bragg's equation



- The angle of incidence of the x-rays is θ
- The angle at which the x-rays are diffracted is equal to
- the angle of incidence, θ
- The angle of diffraction is the sum of these two angles, 2θ

The two x-ray beams travel at different distances. This difference is related to the distance between parallel planes. We connect the two beams with perpendicular lines (CD and CF) and obtain two equivalent right triangles. $CE = d$ (interplanar distance)

$$\sin \theta = \frac{DE}{d}; d \sin \theta = DE = EF \quad 2d \sin \theta = EF + DE = \text{difference in path length} = \frac{m\pi}{k} = m\lambda$$

Reflection (signal) only occurs when conditions for constructive interference between the beams are met. These conditions are met when the difference in path length equals an integral number of wavelengths, m . The final equation is the BRAGG'S LAW

$$2d \sin \theta = EF + DE = \frac{m\pi}{k} = m\lambda$$

WDS

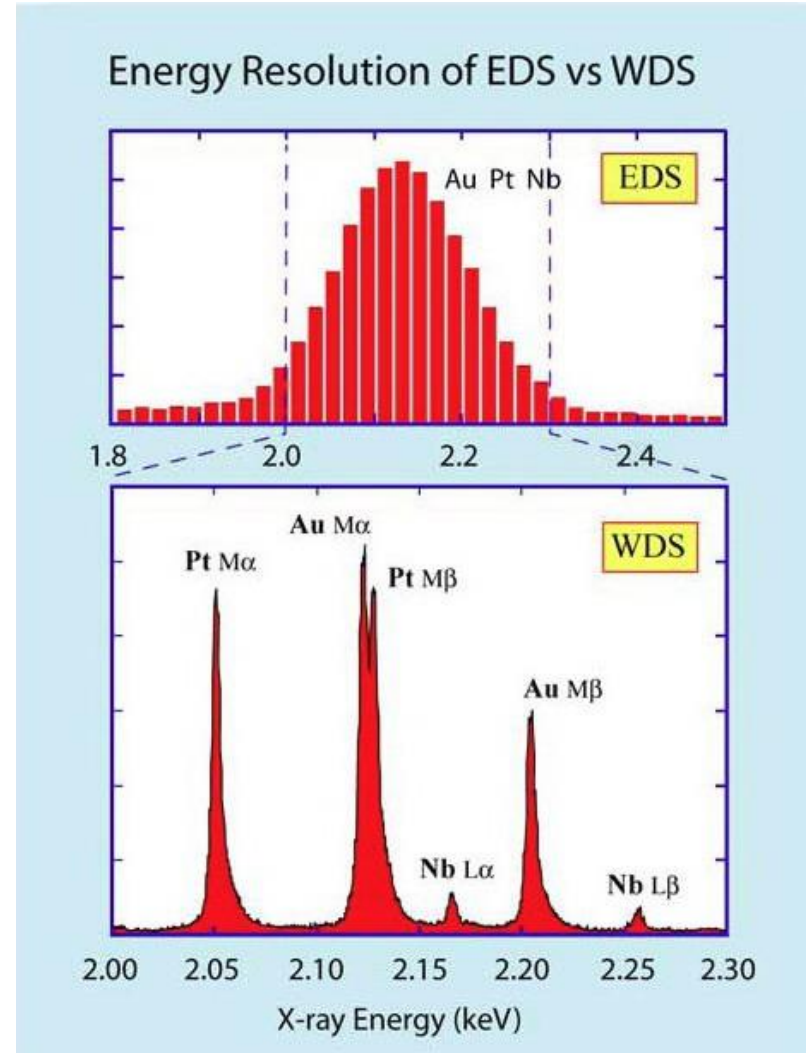
Дело в том, что характерные рентгеновские фотоны описываются либо их энергией, либо длина волны позволяет нам выделять и подсчитывать рентгеновские лучи для нужного элемента либо путем дискриминации на основе энергии, либо по длине волны. Этот факт создает два основных типа систем обнаружения рентгеновских лучей:

WDS: дисперсионная система обнаружения длин волн, в которой рентгеновские лучи от различных элементов распознаются и отделяются друг от друга по их длине волны с помощью Брэгговской дифракции. Системы WDS используют рентгеновскую дифракцию в качестве средства, с помощью которого они разделяют рентгеновские лучи различных длин волн. Спектрометр состоит из анализирующего кристалла и детектора. Те рентгеновские лучи, которые попадут на кристалл и протидиффрагируют, попадут на детектор. Дифракция рентгеновского фотона зависит от его длины волны, ориентации кристалла и расстояния между кристаллическими решетками. Только рентгеновские лучи заданной длины волны попадут.

Для измерения рентгеновских лучей другой длины волны Кристалл и детектор перемещаются в новое положение. Поскольку конкретный спектрометр WO может одновременно измерять только одну длину волны рентгеновского излучения, важно, чтобы система WDS имела массив спектрометров для эффективной работы. Электронные микронзонды обычно имеют до пяти спектрометров WDS, что позволяет им одновременно измерять пять элементов. Каждый спектрометр обычно имеет от двух до четырех анализирующих кристаллов, каждый из которых имеет различное расстояние между решетками, поскольку каждый тип кристаллов может дифрагировать только в заданном диапазоне длин волн.

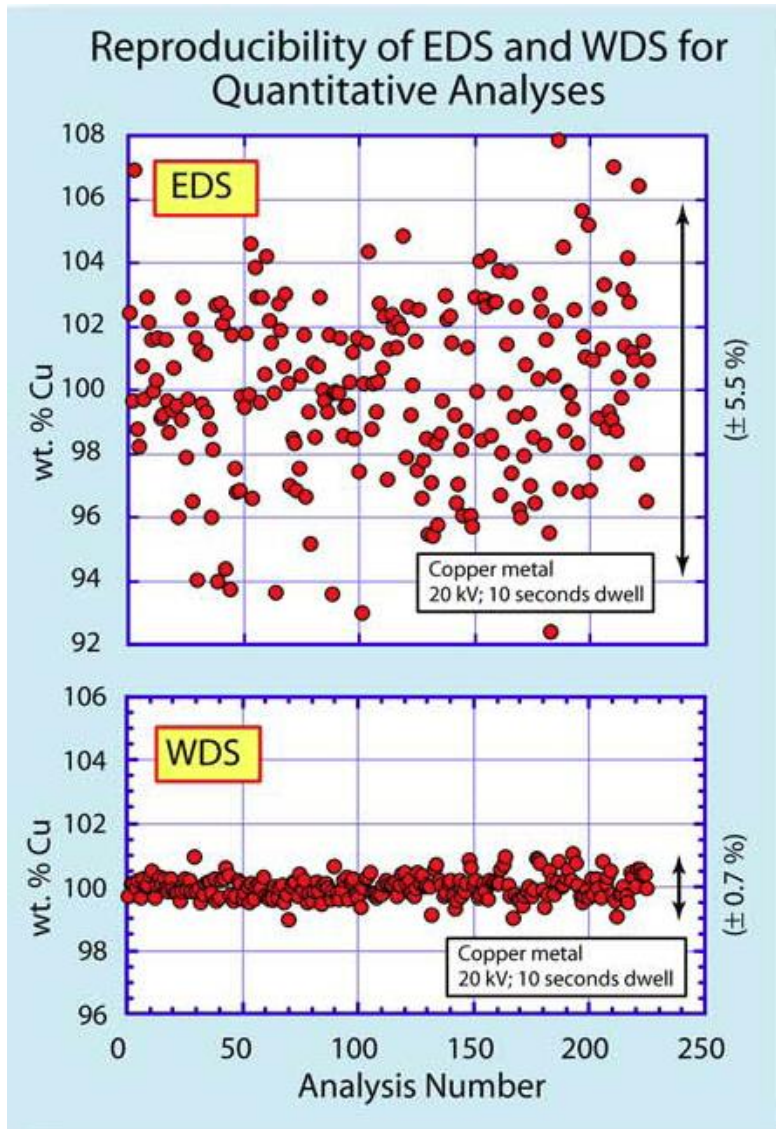
EDS versus WDS

Наиболее существенной разницей между системами WDS и EDS является их энергетическое разрешение. А МН Ксх рентгеновской линии на ЭЦП системы, как правило, будет между 135-150 широкий эВ. В системе WDS эта же рентгеновская линия будет иметь ширину всего около 10 эВ. Это означает, что количество перекрытий между пиками сходных энергий в системе WDS значительно меньше. Справа-сравнение спектров, полученных из сплава Pt-Au-Nb на WDS по сравнению с системой EDS. В системе WDS можно идентифицировать шесть рентгеновских линий, причем перекрытие происходит только между линиями AuM α и Tmj 3. Было бы очень просто идентифицировать присутствующие элементы и количественно оценить их обилие, не прибегая к сложной процедуре деконволюции.



On the EDS system, the broad nature of the X-ray lines mask each other and they appear to be a single peak. It would be impossible to reliably deconvolute this peak into the individual X-ray lines.

EDS versus WDS



- Вторая серьезная проблема систем ЭДС - это их низкая скорость подсчета и плохая воспроизводимость. Как правило, система WDS будет иметь скорость счета примерно $10\times$, чем у системы EDS. Есть некоторые системы ЭДС, которые могут собирать данные с более высокой скоростью счета, но они жертвуют еще большим разрешением энергии — их пики еще шире.
- Слева приводится сравнение воспроизводимости системы ЭДС и системы WDS. Данные собирались одновременно, поэтому условия, в которых они были собраны, были идентичны, графики показывают, что данные ЭДС имели почти 8-кратный разброс данных WDS. Для серьезного количественного анализа данные ЭДС были бы неприемлемы. Разброс по данным ЭДС может быть уменьшен за счет более длительного подсчета, но это также улучшит данные WDS.

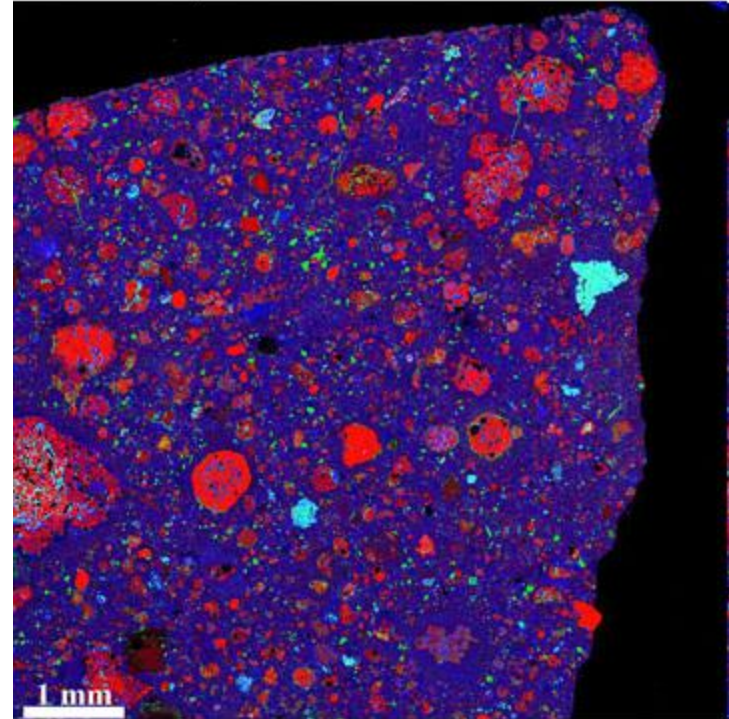
Mapping Elements - WDS

Murchison, CM2 Carbonaceous Chondrite



© Natural History Museum, London.
(Image courtesy of Natural History Museum, London.)

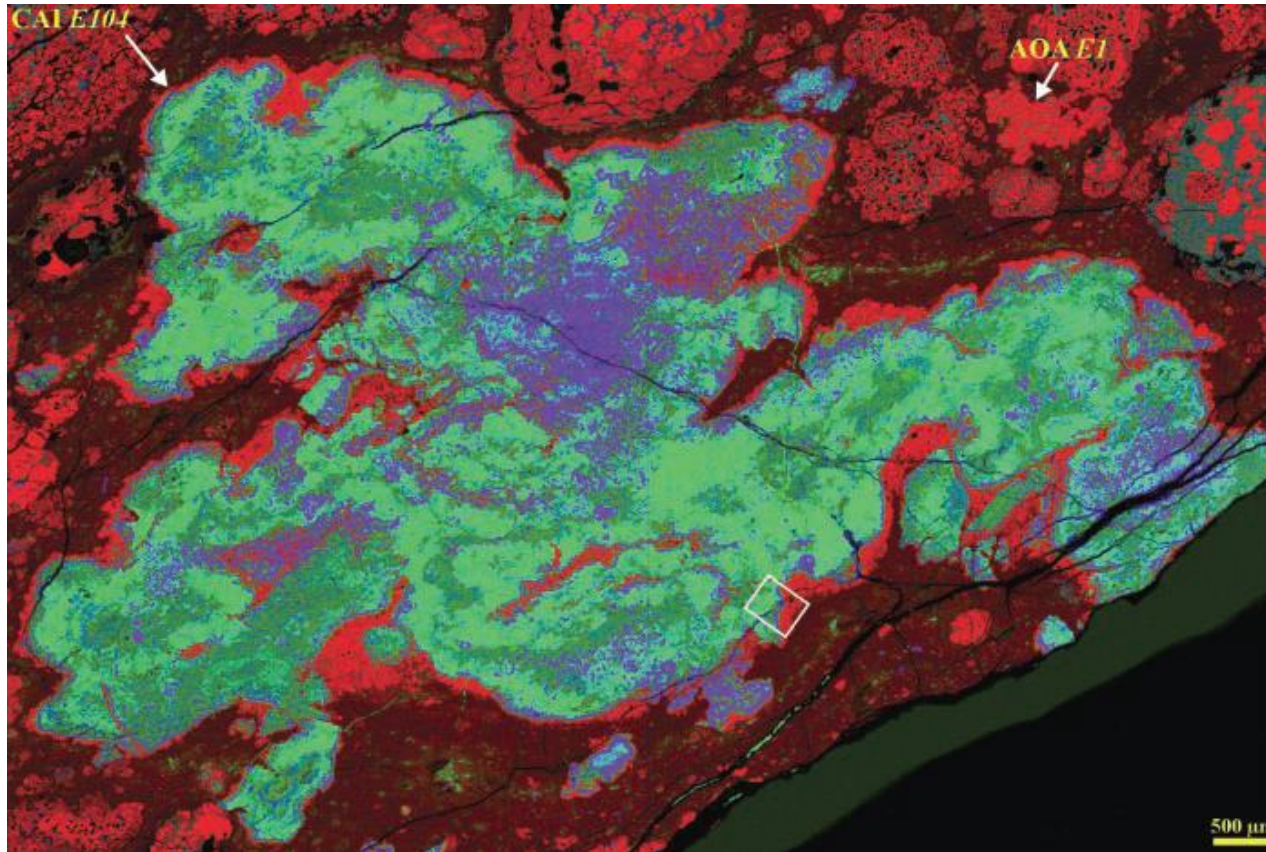
Murchison, CM2 Carbonaceous Chondrite



(Image courtesy of Alexander Krot, University of Hawaii.)

The picture on the [LEFT] shows a large piece of the Murchison meteorite courtesy of the Natural History Museum, London. [RIGHT] This image is known as a 'combined X-ray elemental map.' It was created by combining X-ray intensities due to magnesium (red), calcium (green) and aluminum (blue) from a thin slice of the Murchison meteorite, courtesy of Alexander Krot, a meteorite researcher at the University of Hawai'i. The x-rays were made by bombarding the sample with a beam of electrons in an electron microprobe.

Mapping Elements - WDS



Combined x-ray map composed of Mg K α (red), Ca K α (green), and Al K α (blue) of a polished section of the Efremovka meteorite containing Ca, Al-rich inclusion E104, and amoeboid olivine aggregate E1. The calcium-aluminum-rich inclusion (CAI) consists of spinel (purple), Al-diopside (dark green), anorthite (light blue), and melilite (light green). It is surrounded by a multilayered Wark-Lovering rim and a thick forsterite-rich rim (red). (Krot *et al.*, Science **295** 2002).