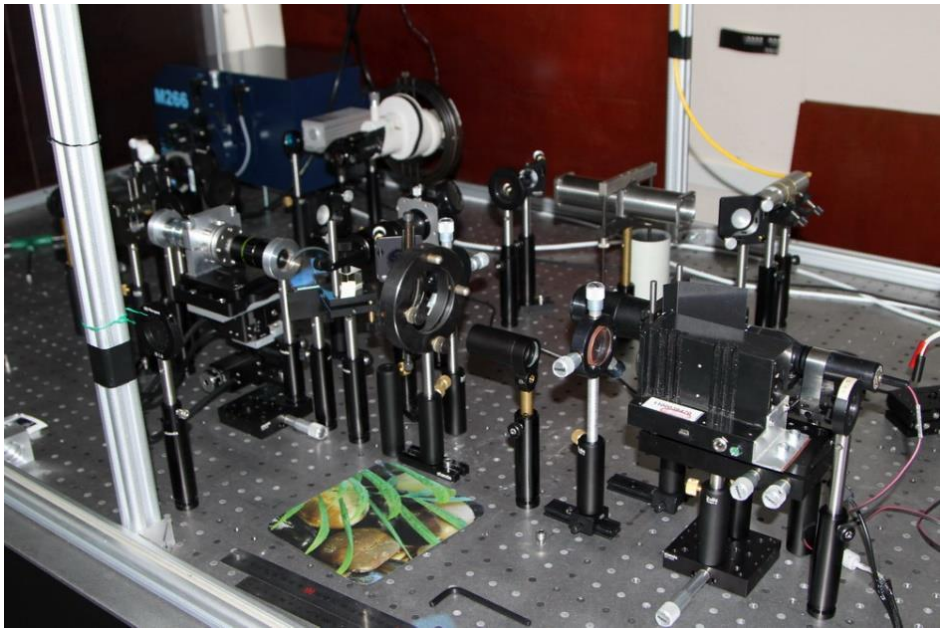
Спектроскопия

Спектроскопия 09: Рентгеновская спектроскопия – химический анализ при помощи рентгеновского спектрометра.

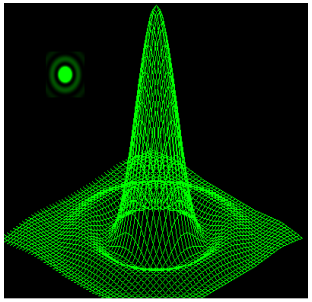


Павел В. Зинин

Рентгеновские лучи

Best possible resolution of :

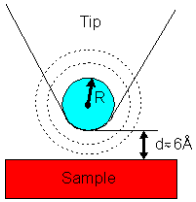
OM	> 0.2 μm.
AFM	> 1.0 nm
SEM	> 1.0 nm
TEM	> 0.2 nm



$$r_{Airy} = \frac{0.61\lambda}{\sin\alpha} = \frac{0.61\lambda}{NA}; \frac{0.61\lambda}{nNA}$$

TEM

AFM



OM

eye

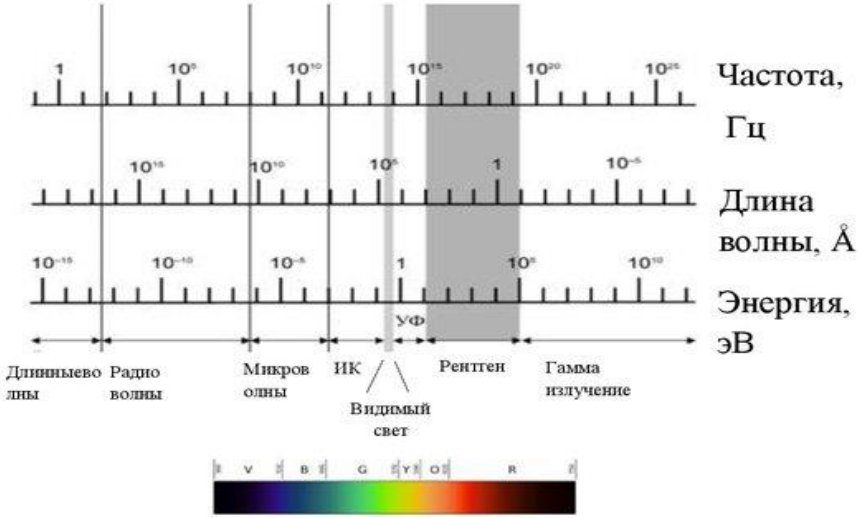
1 Å 1 nm 1 μm 1 mm 1 cm

Atoms Molecules Viruses Computer Circuits Red Blood Cells Hair

Рентге́новское излуче́ние

Definition: Рентге́новское излуче́ние — электромагнитные волны, энергия фотонов которых лежит на шкале электромагнитных волн между ультрафиолетовым излучением и гамма-излучением (от ~100 эВ до ~1 МэВ), что соответствует длинам волн от ~10^3 до ~10^{-2} Å (от ~10 до ~10^{-3} нм) (*Wikipedia*, 2009).

Спектр электромагнитного излучения

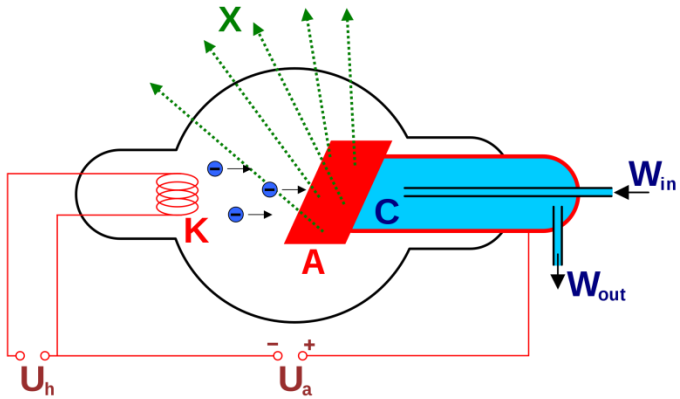


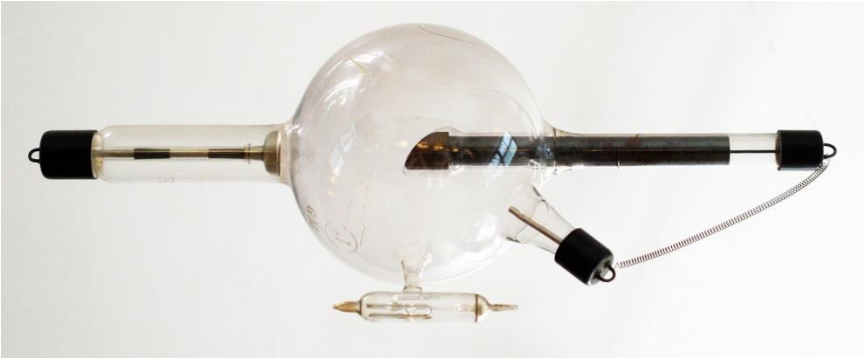
Рентгеновское излучение	10^{-1} Å < λ < 10^3 Å
Диапазоны: жесткий	0,1 Å < λ < 10 Å
мягкий	10 Å < λ< 300 Å
ультрамягкий	300 Å < λ < 1000 Å

А́нгстрем (русское обозначение: Å; международное: Å) — устаревшая внесистемная единица измерения длины, равная 10−10 м (1 Å = 0,1 нм = 100 пм; 10 000 Å = 1 мкм)

Рентгеновская трубка

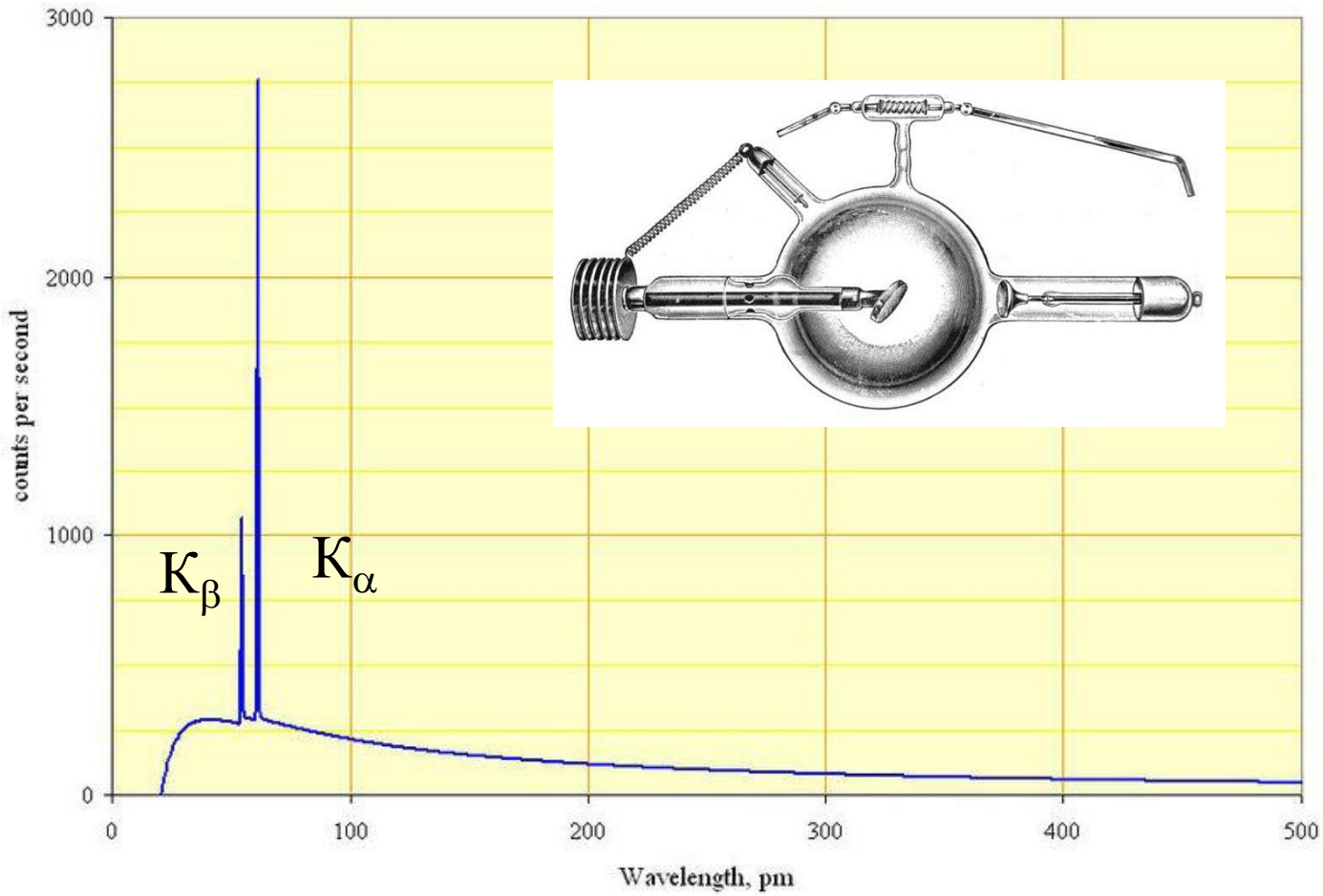
Основными конструктивными элементами рентгеновской трубки являются металлические катод и анод (ранее называвшийся также антикатодом). Катод при нагревании испускает электроны (происходит термоэлектронная эмиссия). Далее из-за большой разности потенциалов между катодом и анодом (десятки — сотни киловольт) поток электронов ускоряется и приобретает большую энергию. Полученный ускоренный пучок электронов попадает на положительно заряженный анод. Достигая анода, электроны испытывают резкое торможение, моментально теряя большую часть приобретённой энергии. При этом возникает тормозное излучение рентгеновского диапазона. В процессе торможения лишь около 1% кинетической энергии электрона идёт на рентгеновское излучение, 99% энергии превращается в тепло. Чтобы предотвратить перегрев анода, в мощных рентгеновских трубках применяют водное или масляное охлаждение и вращающийся анод.





Схематическое изображение рентгеновской трубки. X — рентгеновские лучи, K — катод, A — анод (иногда называемый антикатодом), C — теплоотвод, Uh — напряжение накала катода, Ua — ускоряющее напряжение, Win — впуск водяного охлаждения, Wout — выпуск водяного охлаждения

Генерация Рентгеновских лучей

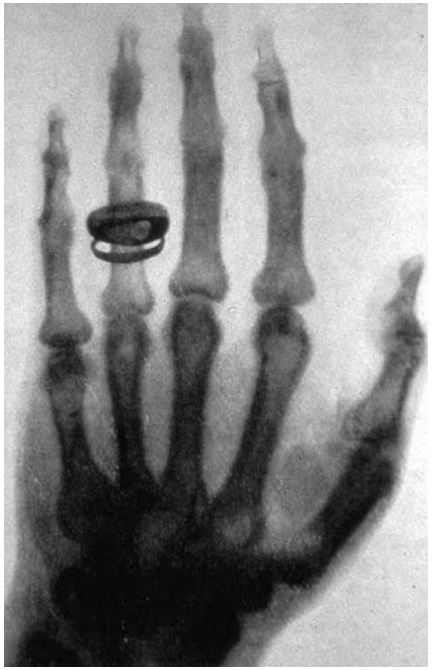


Спектр рентгеновского излучения, испускаемого рентгеновской трубкой с родиевой мишенью, работающей на 60 кв. Спектр состоит из непрерывного спектра, а характеристические линии (пики) являются характерными К линиями для атомов родия. Линии K_α и K_β возникают вследствие взаимодействия ускоренных электронов с электронами внутренней К оболочки.

История

Вильге́льм Ко́нрад Рентге́н (1845—1923), первый лауреат Нобелевской премии по физике.

Главное открытие в своей жизни — икс-излучение — он совершил, когда ему было уже 50 лет. Вечером в пятницу, 8 ноября 1895 года, когда его ассистенты уже ушли домой, Рентген продолжал работать. Он снова включил ток в катодной трубке, закрытой со всех сторон плотным чёрным картоном. Лежавший неподалёку бумажный экран, покрытый слоем кристаллов платиноцианистого бария, начал светиться зеленоватым цветом. Учёный выключил ток — свечение кристаллов прекратилось. При повторной подаче напряжения на катодную трубку свечение в кристаллах, никак не связанных с прибором, возобновилось.

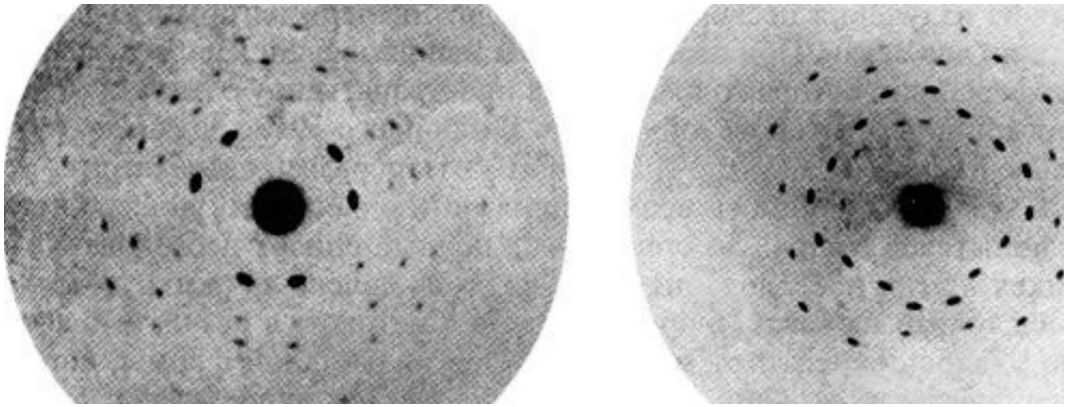


Снимок руки Альберта фон Кёлликера, сделанный Рентгеном 23 января 1896 года

History of X-ray and XRD

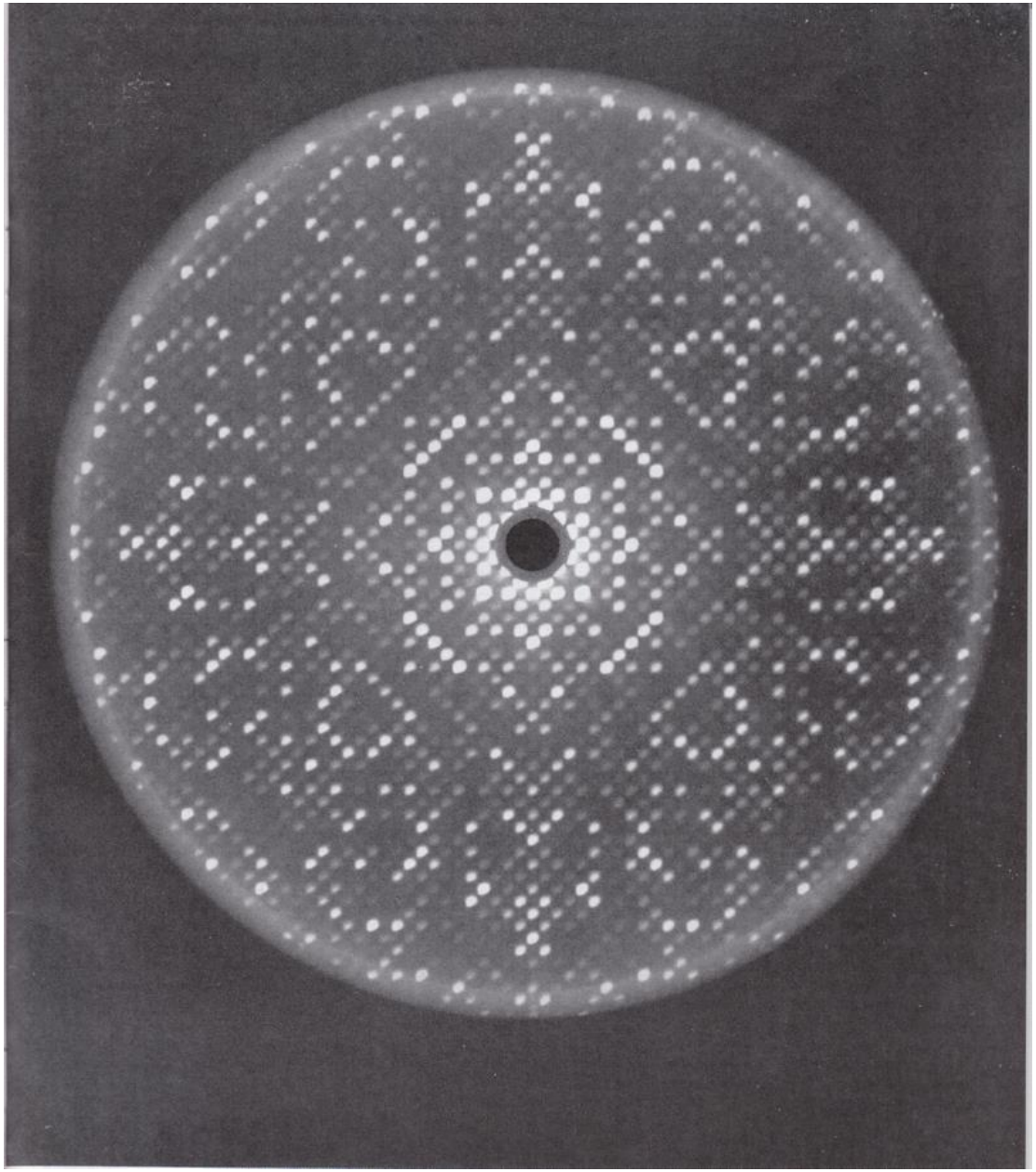
Max von Laue (1897-1960)

Макс фон Ла́уэ предсказал диффракцию рентгеновских лучей на кристаллах, что было экспериментально подтверждено двумя его студентами — Фридрихом и Книпингом. Таким образом был подтверждён волновой характер рентгеновского излучения. Кроме того при помощи этого метода удалось выяснить структуру многих кристаллов. За эти достижения Макс фон Лауэ получил в 1915 году Нобелевскую премию по физике за 1914 год.



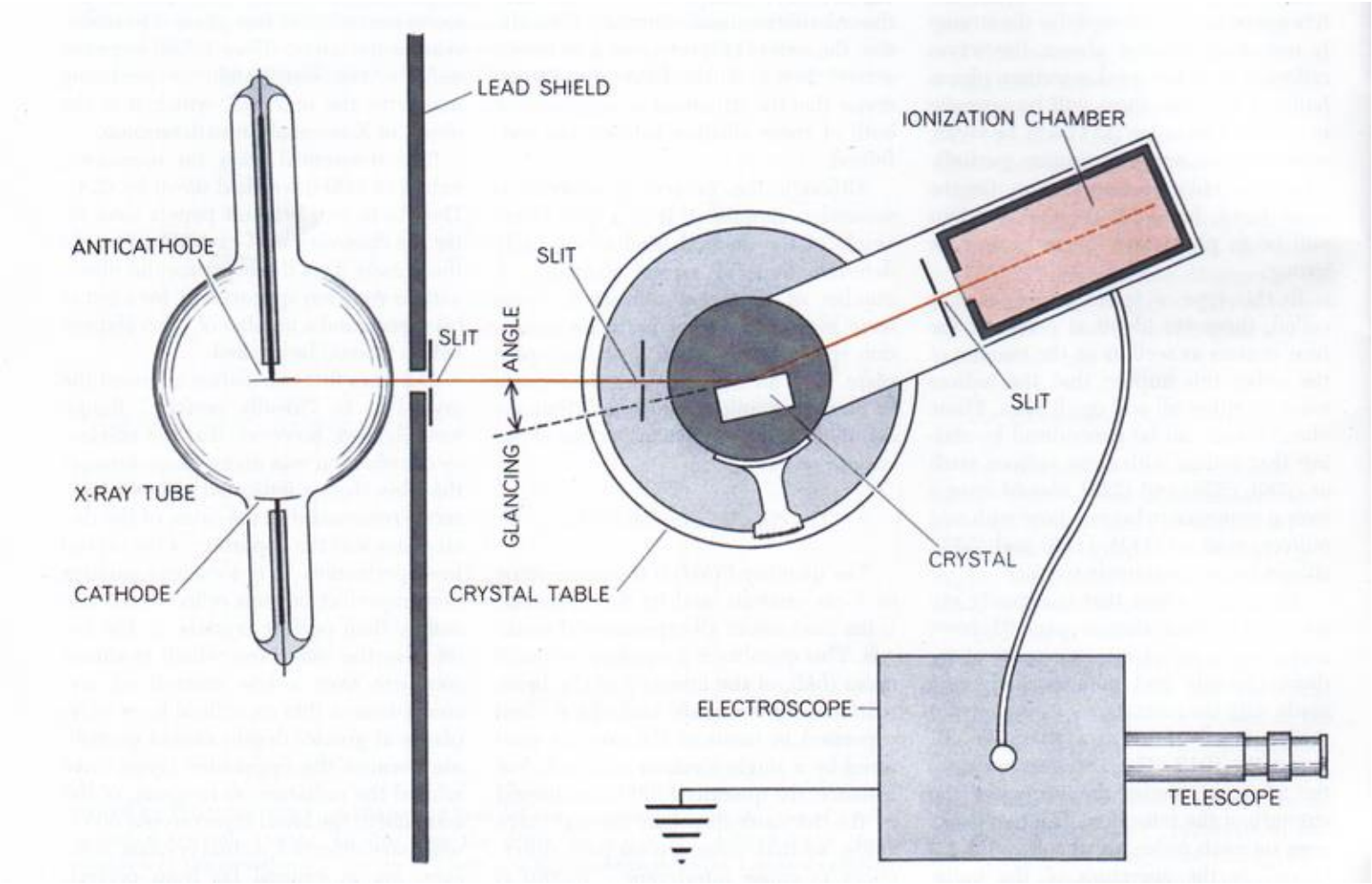
Дифрактограммы, впервые полученные Лауэ, Книппингом и Фридрихом

X-ray generation



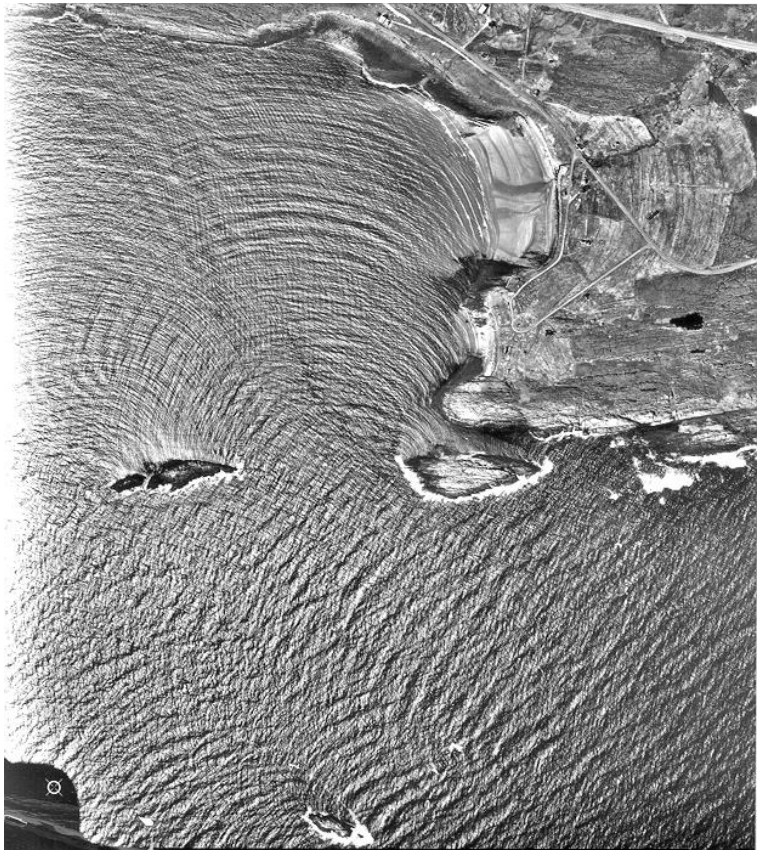
X-ray spectrograph of lysozyme, the second protein to have its molecular structure determined by x-ray (From L. Bragg's Nobel Prise lecture..

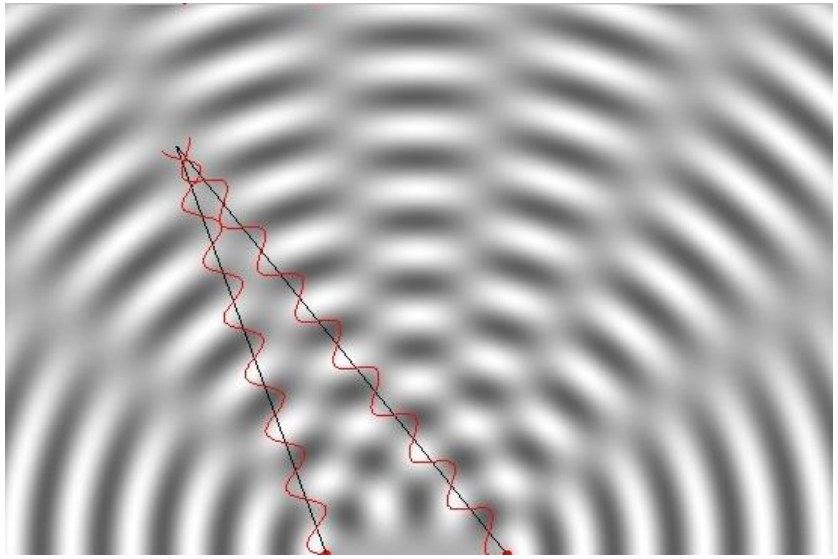
Ионизационный спектрометр Брэггов

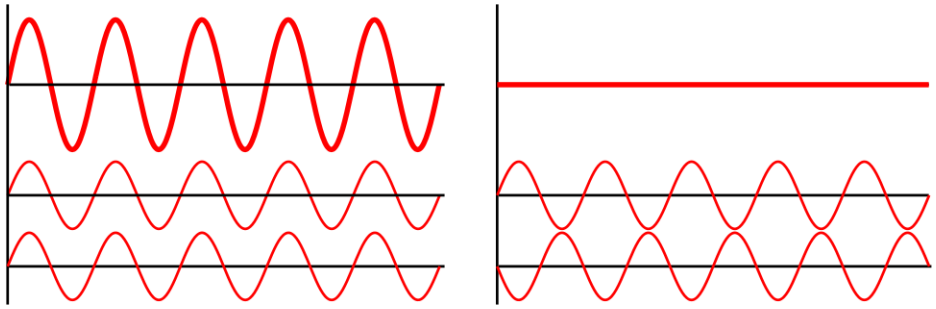


1912 г. - Брэгги собрали ионизационный спектрометр, регистрирующий дифрагированные рефлексы при разных ориентациях различных атомных плоскостей относительно первичного пучка

Wave interference







Wave diffraction can cause complex patterns of destructive and constructive interference.

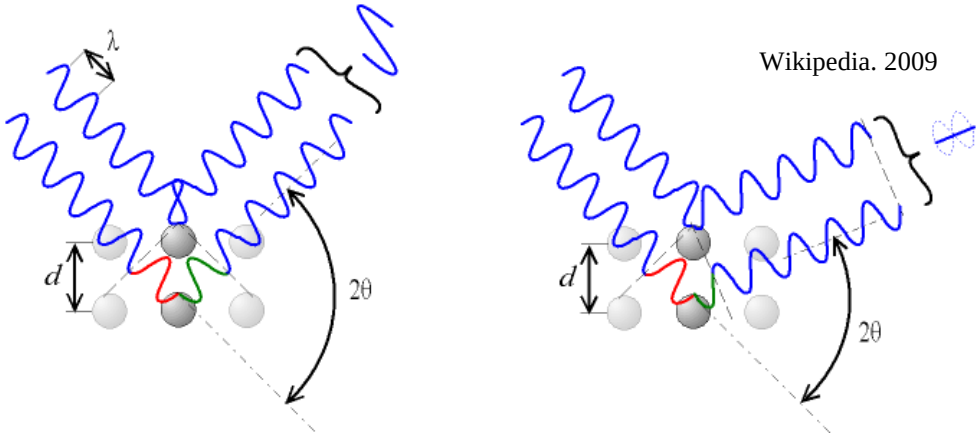
Закон Вульфа — Брэгга

Sir William Henry Bragg (1862-1942)

William Lawrence Bragg (1890-1971)

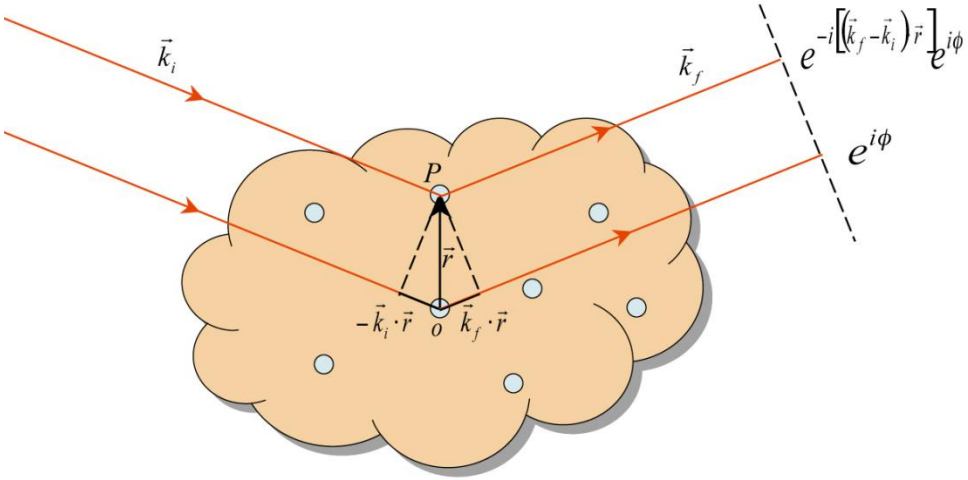
Условие Вульфа — Брэгга (также Условие Вульфа — Брэггов) определяет направление максимумов дифракции упруго рассеянного на кристалле рентгеновского излучения. Выведено в 1913 независимо У. Л. Брэггом и Г. В. Вульфом.

Отца и сын сэр Уильям Генри и Уильям Лоуренс Брэгг были удостоены Нобелевской премии по физике "за заслуги в анализе кристаллической структуры с помощью рентгеновских лучей“ в 1915 году..



Wikipedia. 2009

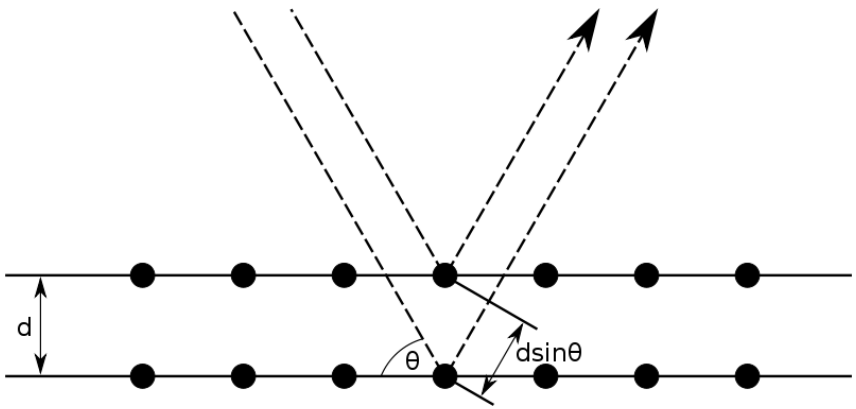
X-ray Diffraction



Adding up phases at the detector of the wavelets scattered from all the scattering centers in the sample:

Условие Брэгга- Вульфа

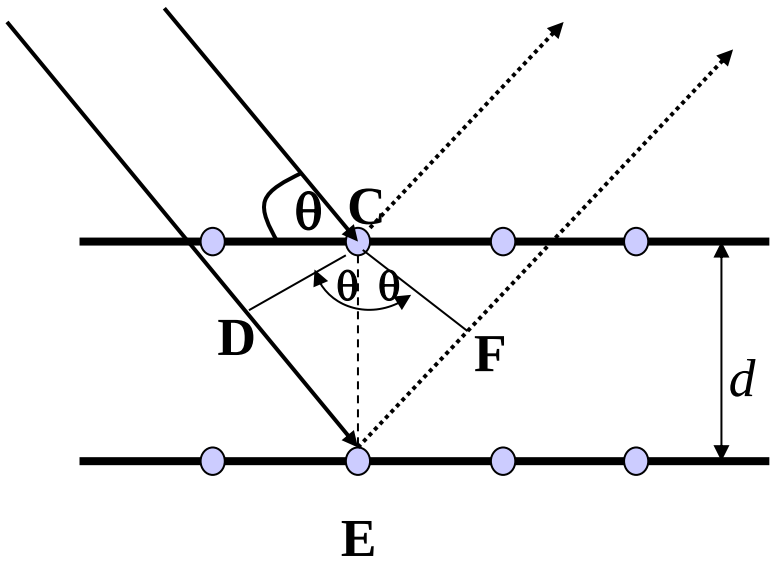
Если кристалл рассматривать как совокупность параллельных атомных плоскостей, отстоящих друг от друга на расстоянии *d*. То процесс дифракции можно представить как отражение излучения от системы этих плоскостей. Максимумы интенсивности возникают только в тех направлениях, в которых все отраженные данной системой атомных плоскостей волны имеют одинаковые фазы.



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

где n - целое число, определяемое заданным порядком, λ - длина волны рентгеновского излучения, d -расстояние между плоскостями в атомной решетке, а θ - угол между падающим лучом и плоскостями рассеяния.

Вывод условия Брэгга- Вульфа



θ - угол падения рентгеновского излучения. Угол, под которым рентгеновские лучи дифрагируют, равен углу падения, θ. Тогда угол дифракции является суммой этих двух углов, 2 θ.

Максимумы интенсивности (дифракционные максимумы) возникают при этом только в тех направлениях, в которых все отражённые данной системой атомных плоскостей волны имеют одинаковые фазы. Это возможно, если разность хода $DE+EF$ между двумя отражёнными от соседних плоскостей волнами, равная, кратна целому числу длин волн .

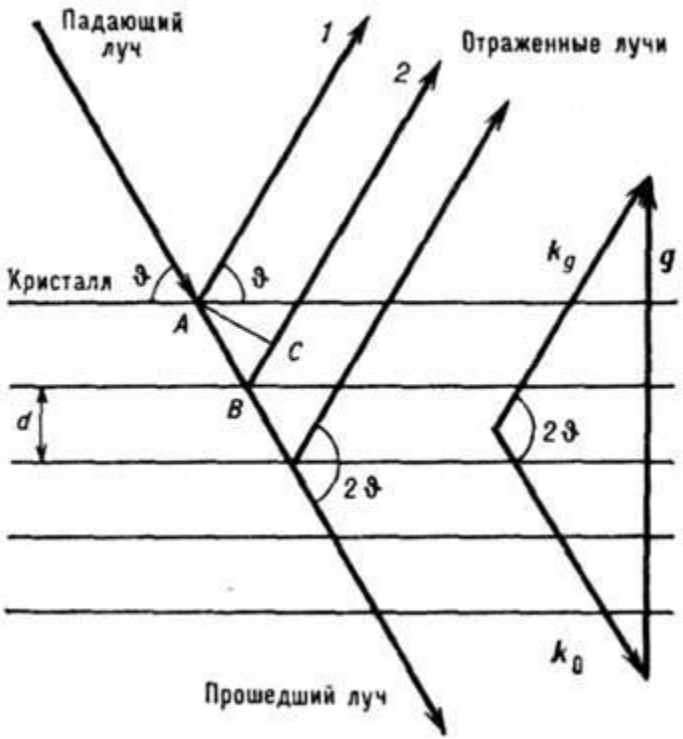
$$\sin\theta = \frac{DE}{d}; d\sin\theta = DE = EF$$

$$2d\sin\theta = DE + EF = m\lambda$$

$$\boxed{2d\sin\theta = EF + DE = \; = \frac{m\pi}{k} = m\lambda} \qquad (1)$$

Физическая энциклопедия, Прохоров,1988

Вывод условия Брэгга- Вульфа



θ - угол падения рентгеновского излучения. Угол, под которым рентгеновские лучи дифрагируют, равен углу падения, θ. Тогда угол дифракции является суммой этих двух углов, 2 θ.

Закону Брэгга-Вульфа можно дать наглядную векторную трактовку. Дифракция возникает при выполнении условия (рис.):

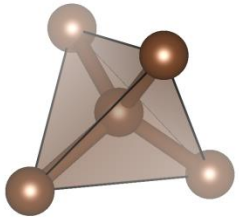
$$\mathbf{k}_g = \mathbf{k}_o + \boldsymbol{g} \qquad (2)$$

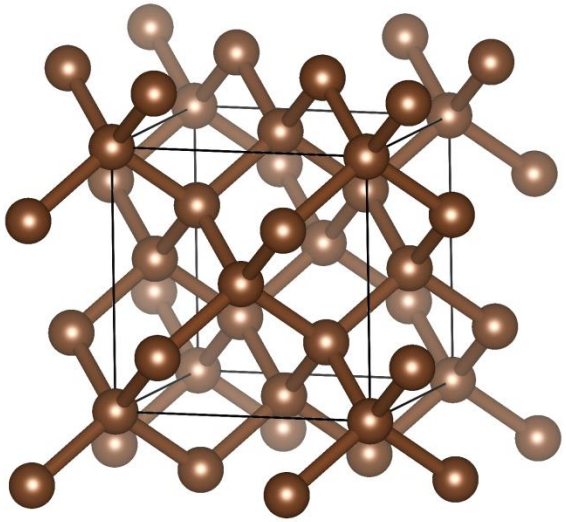
где $\mathbf{k}_g$, $\mathbf{k}_o$ - волновые векторы первичной и дифрагированной волн соответственно, $\boldsymbol{g}$ - вектор обратной решётки; $|\mathbf{k}_g| = |\mathbf{k}_o|$, $|\boldsymbol{g}| = 2\pi/d$.
Условие (2) выражает закон сохранения квазиимпульса в периодич. среде и эквивалентно условию (1).

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

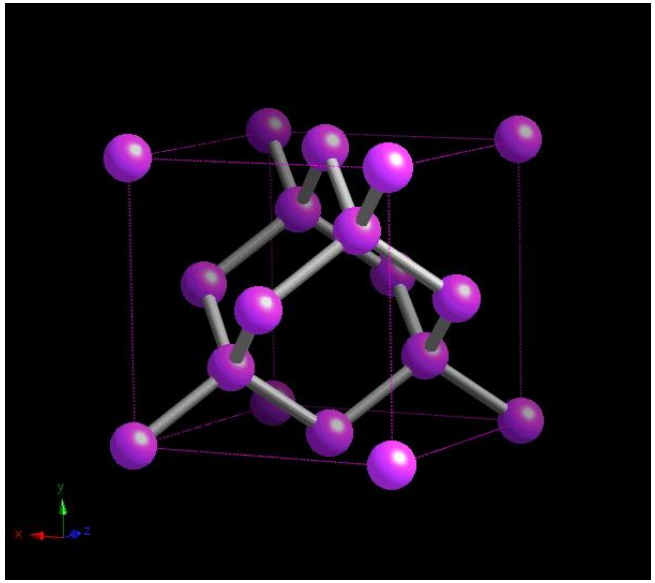
Физическая энциклопедия, Прохоров,1988

Кристаллическая решетка



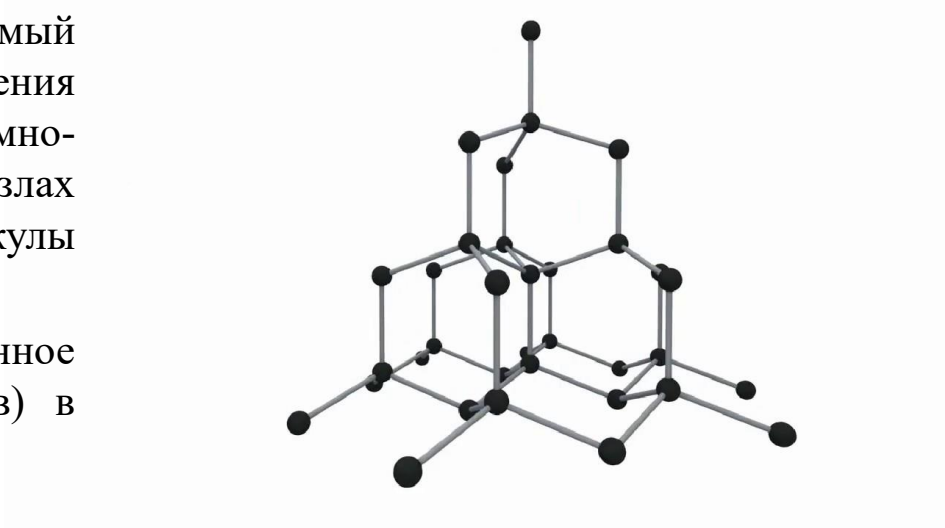


minerva.mlib.cnr.it



1. Кристаллическая решетка — это воображаемый геометрический образ для анализа строения кристаллов, который представляет собой объемно-пространственную сетчатую структуру, в узлах которой располагаются атомы, ионы или молекулы вещества.

2. Кристаллическая решетка - пространственное периодическое расположение атомов (ионов) в кристаллическом веществе.



Кристаллическая решетка алмаза

https://www.polnaja-jenciklopedija.ru

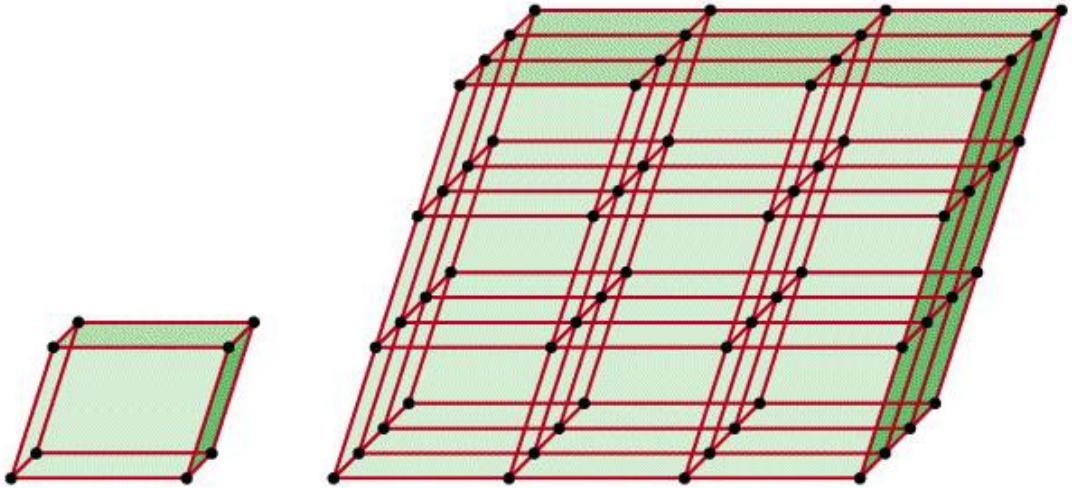
Элементарная ячейка

1. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ЯЧЕЙКА кристалла - часть атомной структуры кристалла, параллельными переносами которой (т р а н с л я ц и я м и) в трёх измерениях можно построить всю кристаллическую решётку. Элементарная ячейка имеет форму параллелепипеда, выбор её определяется симметрией кристаллов.

2. Элементарная ячейка –параллелепипед, построенный на узлах кристаллической решетки и представляющий собой минимальный объем, отражающий все особенности кристаллического вещества, параллельные переносы (трансляции) которого в трех измерениях позволяют построить всю кристаллическую решетку

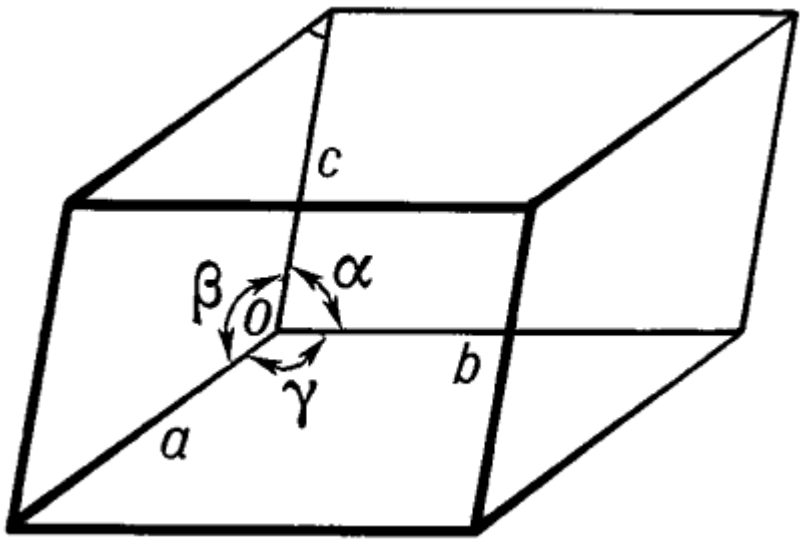
Узлы кристаллической решетки –точки кристаллической решетки, в которых расположены атомы и ионы.

Кристаллографические (атомные) плоскости –плоскости, проходящие через три узла кристаллической решетки.



Элементарная ячейка

Элементарная ячейка



Элементарная ячейка — в геометрии, физике твёрдого тела и минералогии, в частности при обсуждении кристаллической решётки, минимальная ячейка, отвечающая единичной решёточной точке структуры с трансляционной симметрией в 2D, 3D или других размерностях. Существует принципиальное различие между примитивной и элементарной ячейкой при рассмотрении структуры кристалла. Примитивной ячейкой называется минимальный воображаемый объём кристалла, параллельные переносы (трансляции) которого в трёх измерениях позволяют построить трёхмерную кристаллическую решётку в целом. Элементарной примитивная ячейка может называться только в том случае, когда она обладает теми же элементами симметрии, что и конечный объем. Таким образом при моделировании кристаллических структур оказывается удобнее использовать именно элементарную ячейку, так как она воспроизводит не только структуру, но в конечном счете и свойства кристалла.

Бравэ были сформулированы 3 правила выбора элементарных ячеек:

* Симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии кристалла.

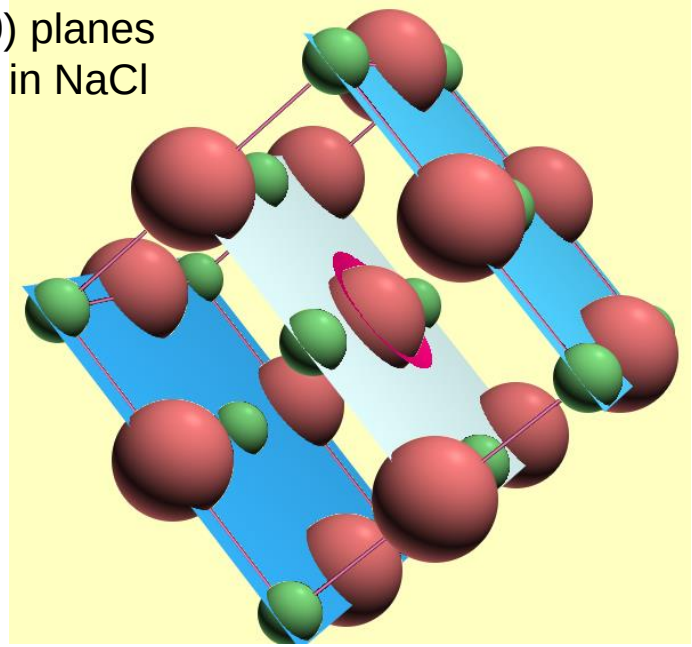
* Элементарная ячейка должна иметь максимальное число равных ребер и равных углов.

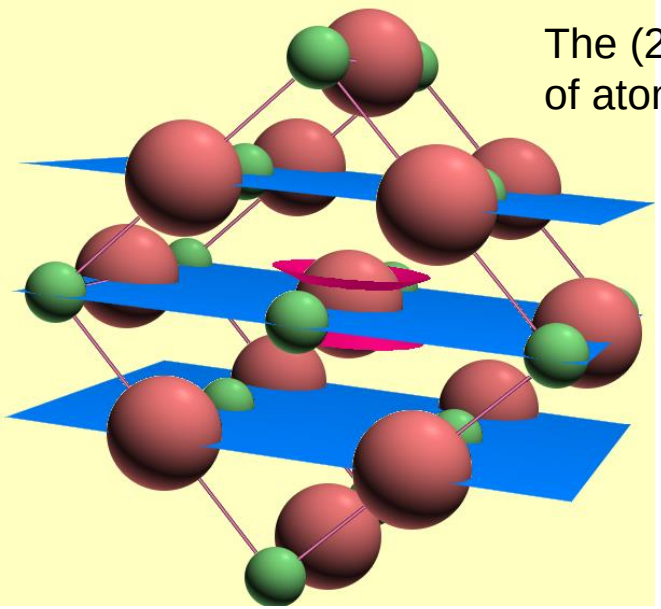
* При условии выполнения двух первых правил элементарная ячейка должна иметь минимальный объем.

Элементарная ячейка кристалла в общем случае имеет форму параллелепипеда. Длины рёбер обозначают a, b, c, а углы между ними — α, β, γ

Inter-Planar Spacing, d_{hkl}, and Miller Indices

The (200) planes of atoms in NaCl





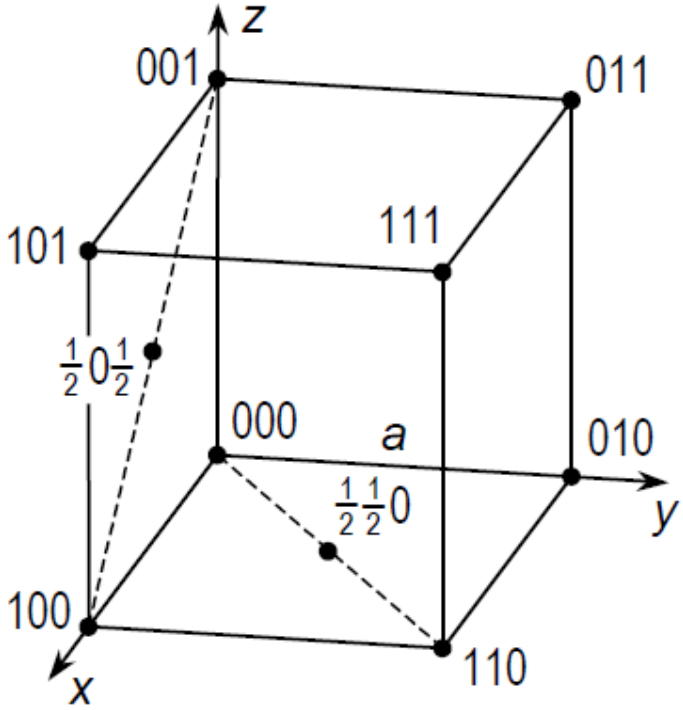
The (220) planes of atoms in NaCl

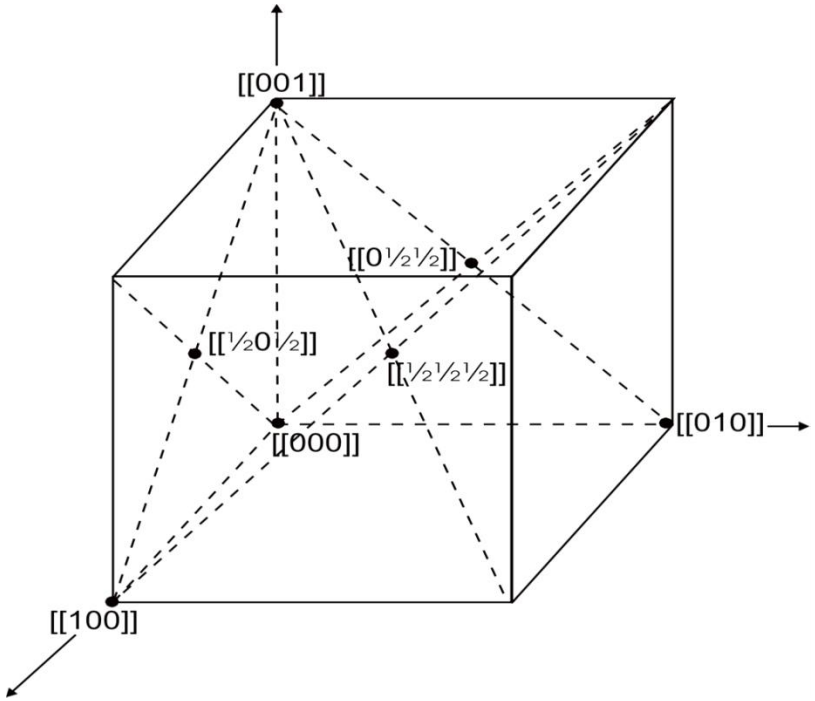
- The unit cell is the basic repeating unit that defines a crystal.
- Parallel **planes of atoms** intersecting the unit cell are used to define directions and distances in the crystal.
  - These crystallographic planes are identified by **Miller indices**.

ИНДЕКСЫ МИЛЛЕРА

Узлы, направления и плоскости в кристаллической решётке принято обозначать тройками чисел

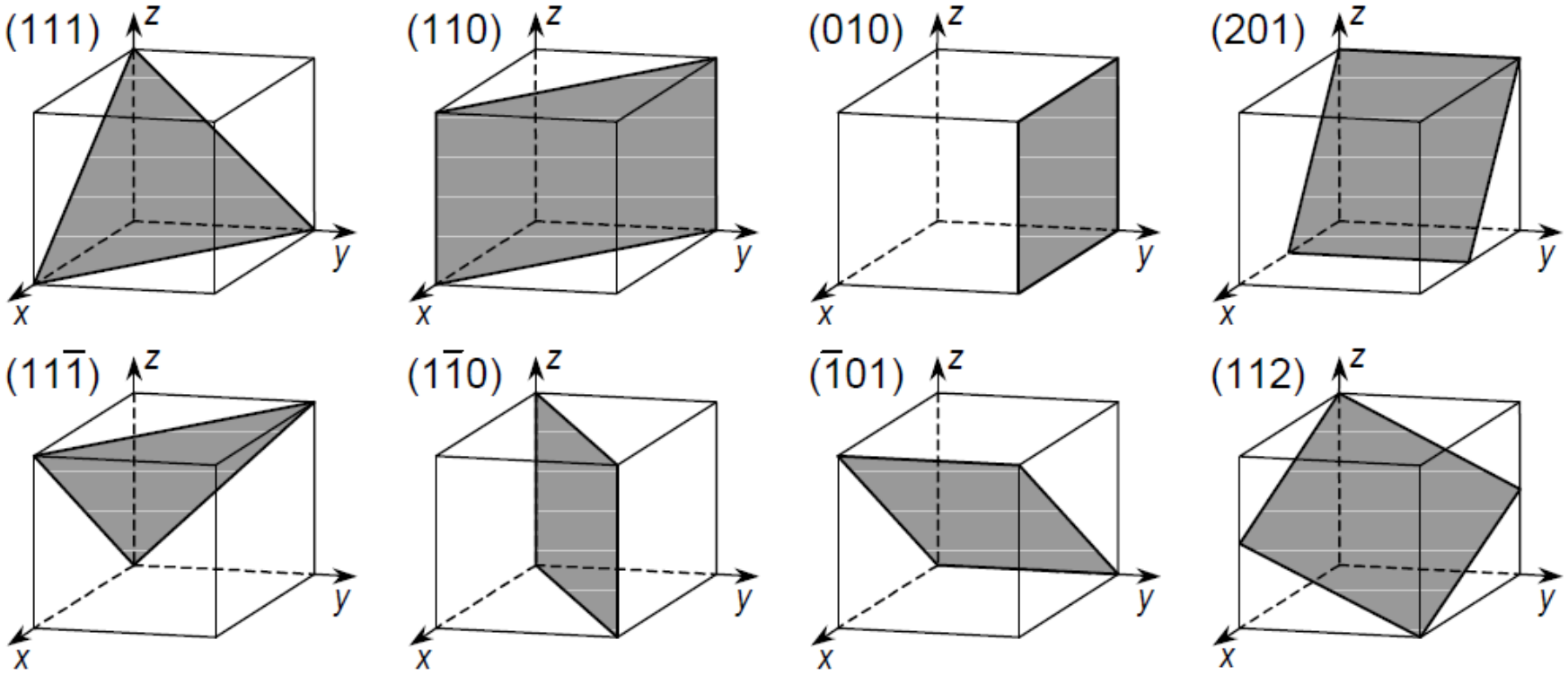
Индексы узла представляют собой его координаты, выраженные в единицах параметров решётки. Индексы узлов заключают в двойные квадратные скобки или приводят без скобок: [001] или 001. Индексы направления всегда представляют собой три взаимно простых целых числа: пишут не [01 ½], а [021], не [224], а [112].





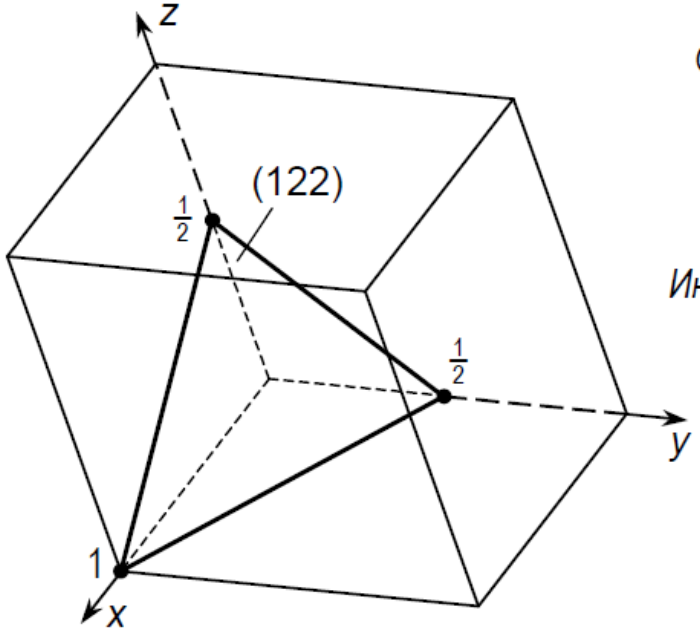
ИНДЕКСЫ МИЛЛЕРА

Индексы плоскости заключают в круглые скобки. Если плоскость параллельна одной из осей («пересекается в бесконечности»), то соответствующий индекс равен нулю (1/∞= 0). Если начало координат лежит в плоскости, то либо саму плоскость, либо нулевой узел необходимо перенести так, чтобы она не проходила через него. Как и для направлений, индексы плоскостей всегда приводят к трём наименьшим (взаимно простым) целым числам.



Planes in Lattices and Miller Indices

Индексы плоскости. Для какой-либо плоскости индексы Миллера представляют собой обратные отношения величин отрезков, отсекаемых искомой плоскостью на координатных осях, к трансляциям (единичным отрезкам) элементарной ячейки. Порядок определения индексов Миллера для любой кристаллографической плоскости следующий:



Отрезки на осях:

$1;\ \frac{1}{2};\ \frac{1}{2}$

Индексы плоскости:

$\frac{1}{1} = 1$

$\frac{1}{1/2} = 2$

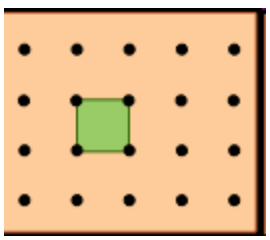
$\frac{1}{1/2} = 2$

1) выбирают начало координат (не в данной плоскости);
2) определяют точки пересечения плоскости с координатными осями, измеряют длины отрезков *m, n, p,* отсекаемых плоскостью на этих осях, в масштабе элементарной трансляции вдоль соответствующей оси;
3) находят обратные значения величин 1 */m, /n,* 1 */p*
4) приводят их к виду наименьших дробей с обшим знаменателем;
5) отбрасывают общий знаменатель и записывают полученные индексы Миллера *h, к, I* в круглых скобках (*hkl).*

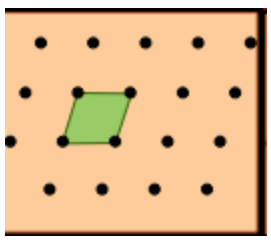
Если плоскость отсекает на координатных осях отрицательные отрезки, го над соответствующим индексом ставится знак минус.

Two-dimensional lattices

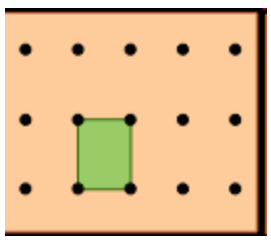
Two dimensional repeating patterns These are known mathematically as *two-dimensional lattices* or *nets*, and they provide a nice stepping-stone to the three-dimensional lattices of crystals. Given the almost-infinite variety of designs of these kinds, it may be surprising that they can be constructed from only one of five basic unit cells:



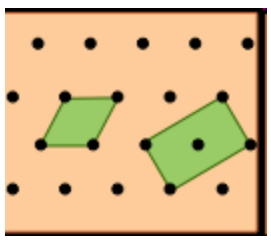
Square Lattice: $x = y$, 90° angles



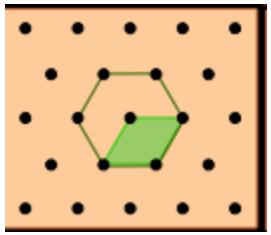
Parallelogram lattice $x \neq y$, angles < 90°



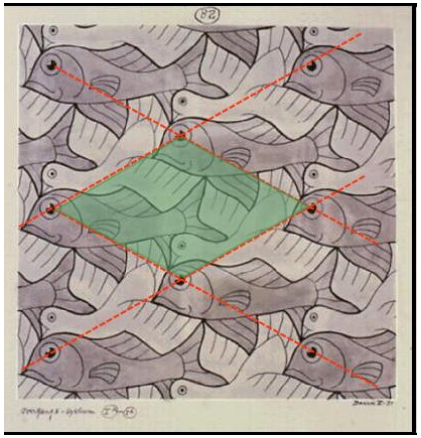
Rectangular lattice $x \neq y$, angles = 90°



Rhombic or **centered-rectangle** lattice: $x = y$, angles neither 60° or 90°;

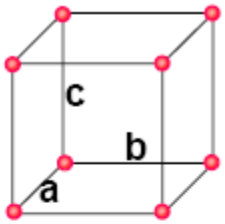


Hexagonal lattice (but unit cell is a rhombus with $x = y$ and angles 60°)

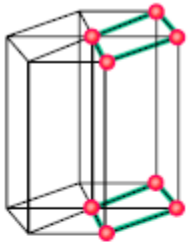


The work of the Dutch artist Maurits Escher (1888-1972).

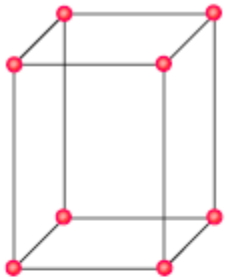
Типы кристаллических решеток



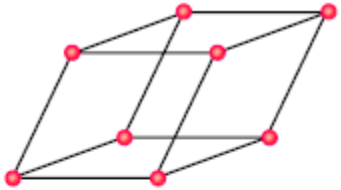
cubic
$a = b = c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$



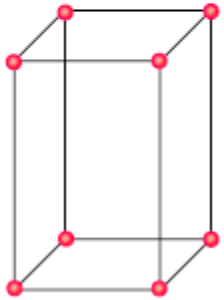
hexagonal
$a = b \neq c$
$\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$



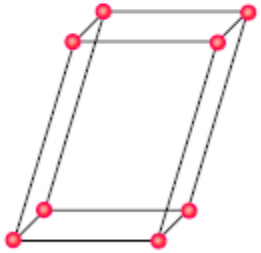
tetragonal
$a = b \neq c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$



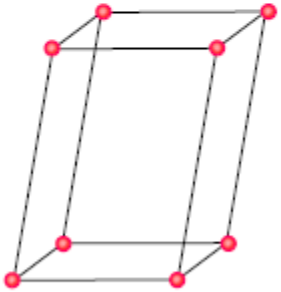
rhombohedral
$a = b = c$
$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$



orthorhombic
$a \neq b \neq c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$



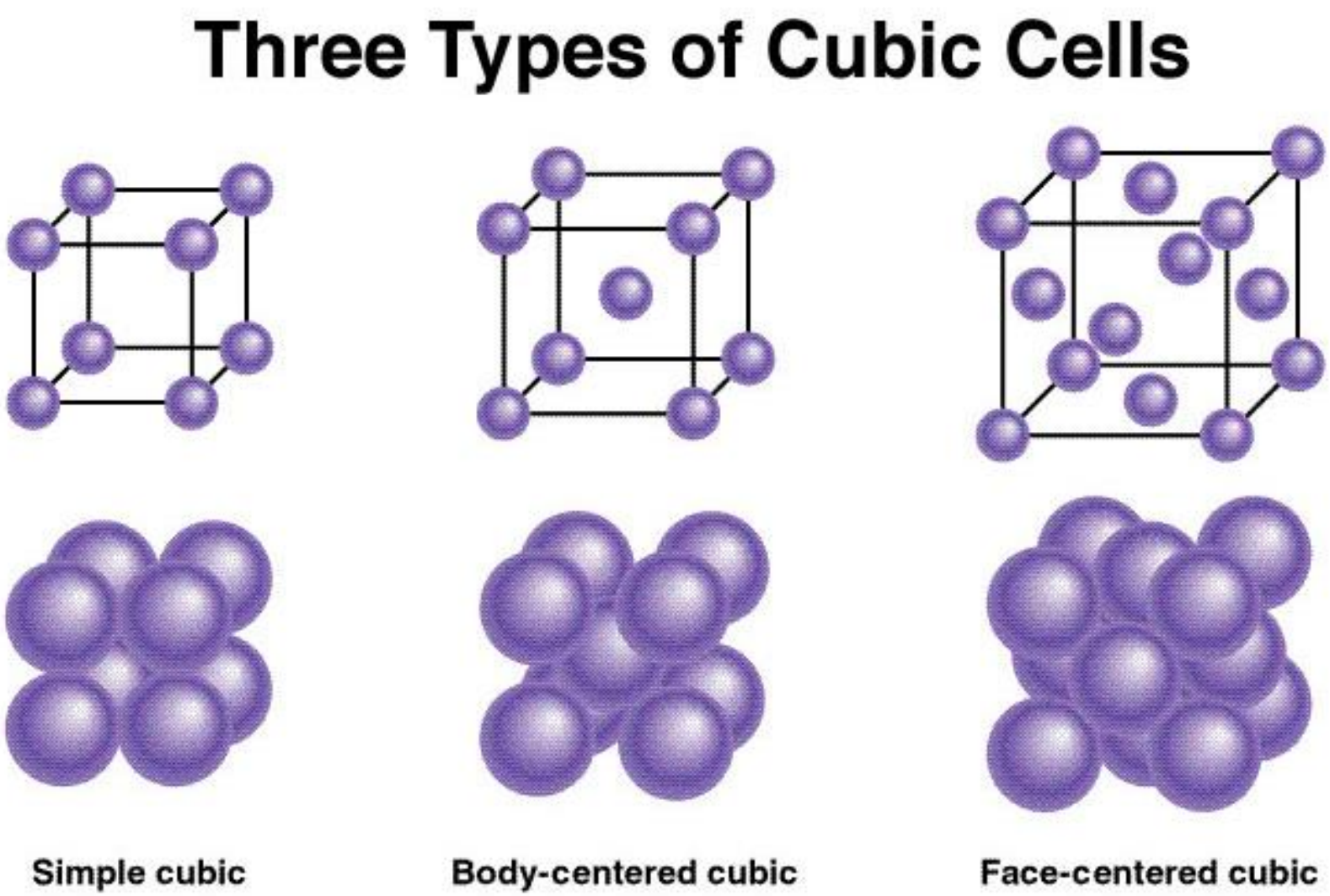
monoclinic
$a \neq b \neq c$
$\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$

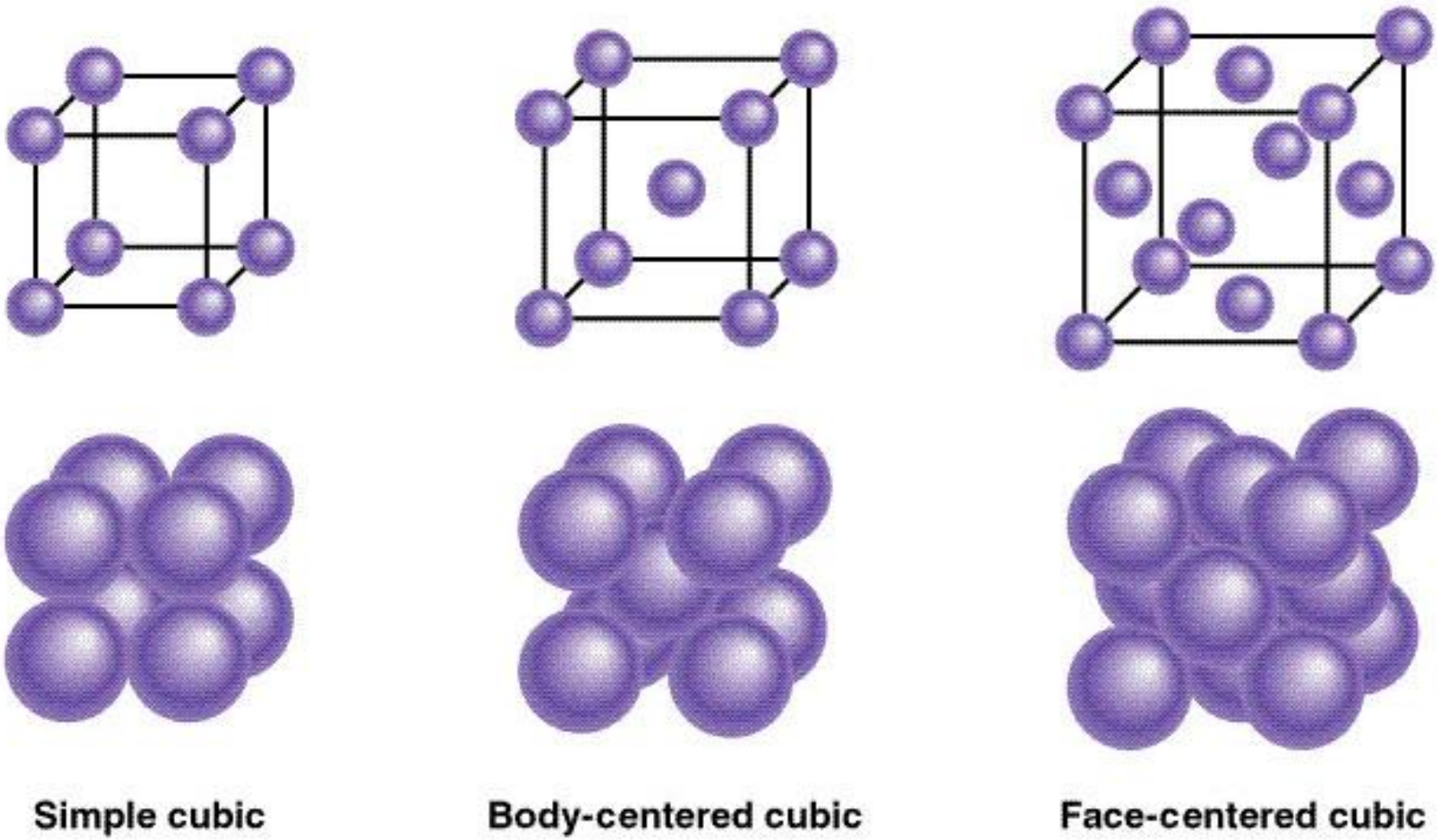


triclinic
$a \neq b \neq c$
$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$

В зависимости от геометрической симметрии (симметрии внешней формы) кристаллы могут быть разбиты на семь кристаллических систем. В таблице приведен список всех возможных в трехмерном пространстве кристаллических систем, а также *определяющие* элементы симметрии, т. е. элементы симметрии, наличие которых необходимо для отнесения кристалла к определенной кристаллической системе.

Типы кубических решеток





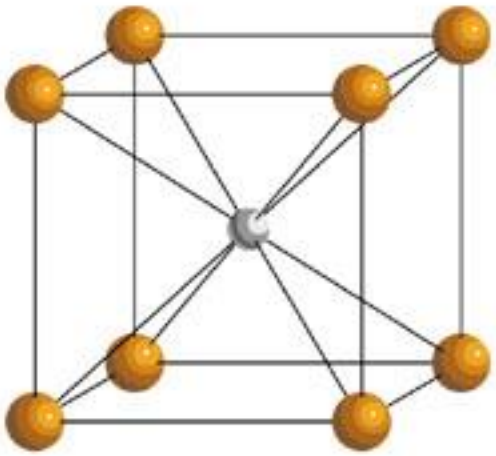
Simple cubic	Body-centered cubic	Face-centered cubic
1 atom/unit cell	2 atoms/unit cell	4 atoms/unit cell
(8 x 1/8 = 1)	(8 x 1/8 + 1 = 2)	(8 x 1/8 + 6 x 1/2 = 4)

Types of Crystals and General Properties

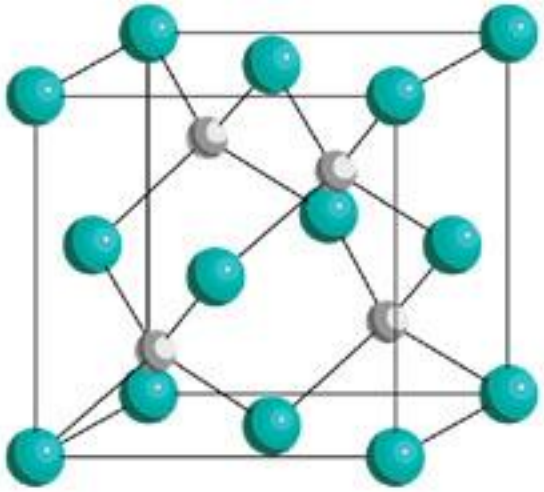
Type of Crystal	Forces Holding the units Together	General Properties	Examples
Ionic	Electrostatic attraction	Hard, brittle, high melting point, poor conductor of heat and electricity	LiF, MgO, NaCl, $CaCO_3$
Covalent	Covalent bond	Hard, high melting point, poor conductor of heat and electricity	C (diamond), SiO_2(quartz)
Molecular	Dispersion forces, hydrogen bonds, dipole-dipole forces	Soft, low melting point, poor conductor of heat and electricity	Ar, CO_2, I_2, H_2O
Metallic	Metallic Bond	Soft to hard, low melting point, poor conductor of heat and electricity	All metallic elements, for example, Na, Mg, Fe, Cu

Ionic Crystals

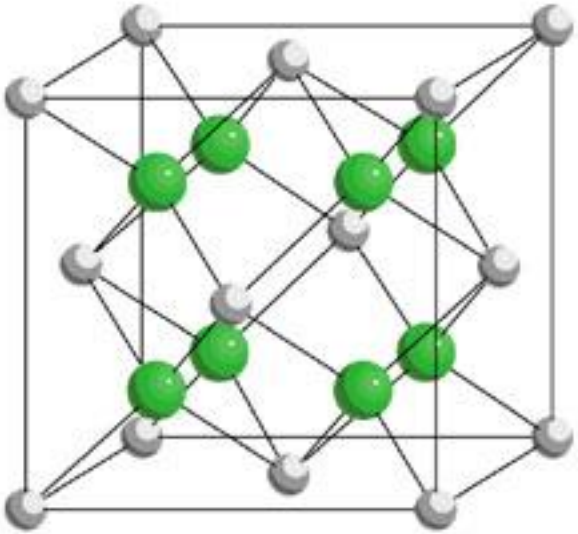
- Lattice points occupied by cations and anions
- Held together by electrostatic attraction
- Hard, brittle, high melting point
- Poor conductor of heat and electricity



CsCl



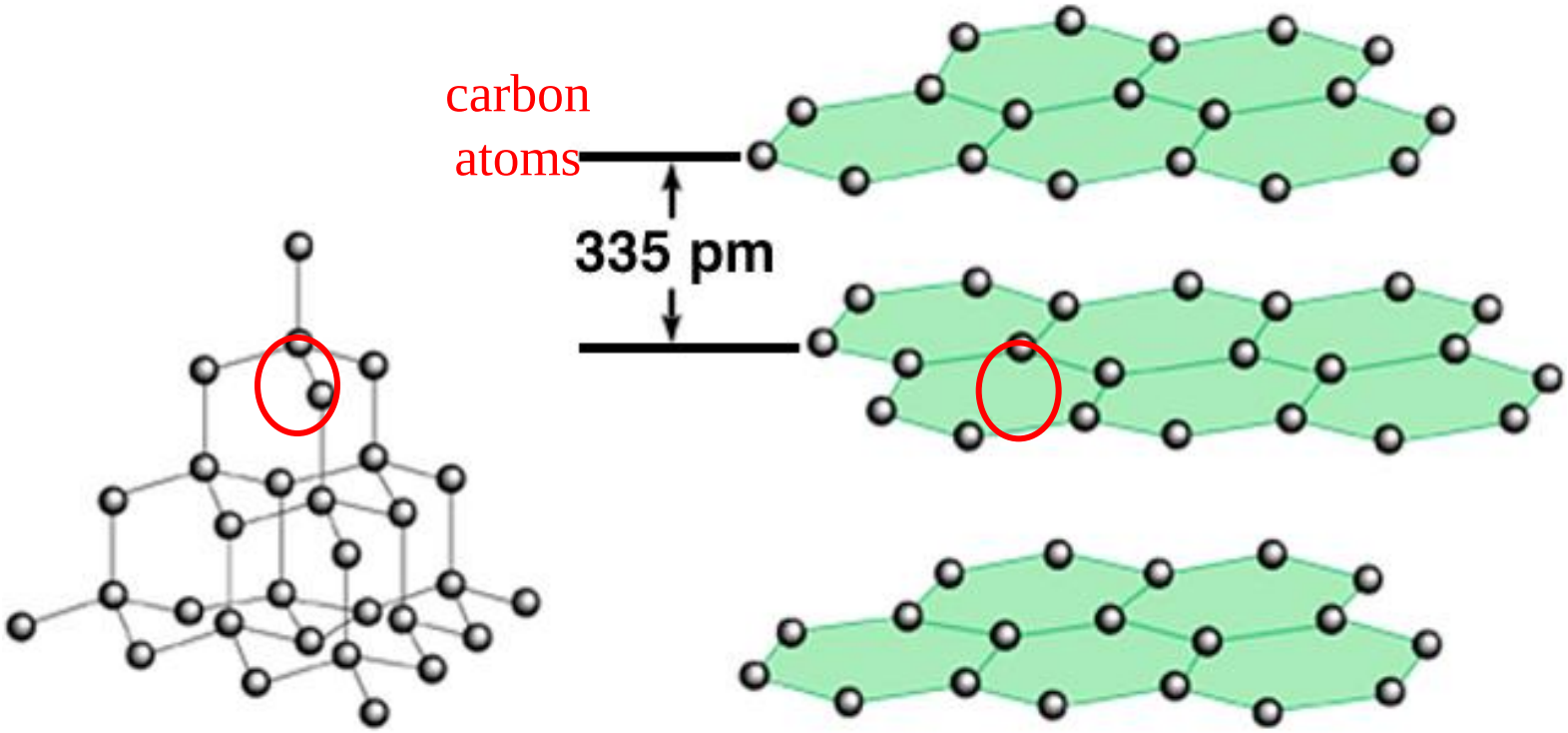
ZnS



CaF_2

Covalent Crystals

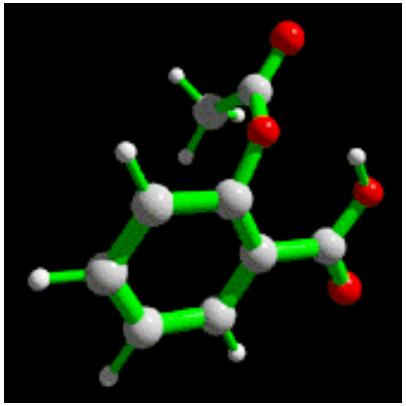
- Lattice points occupied by atoms
- Held together by covalent bonds
- Hard, high melting point
- Poor conductor of heat and electricity



diamond graphite

Molecular Crystals

- Lattice points occupied by molecules
- Held together by intermolecular forces
- Soft, low melting point
- Poor conductor of heat and electricity



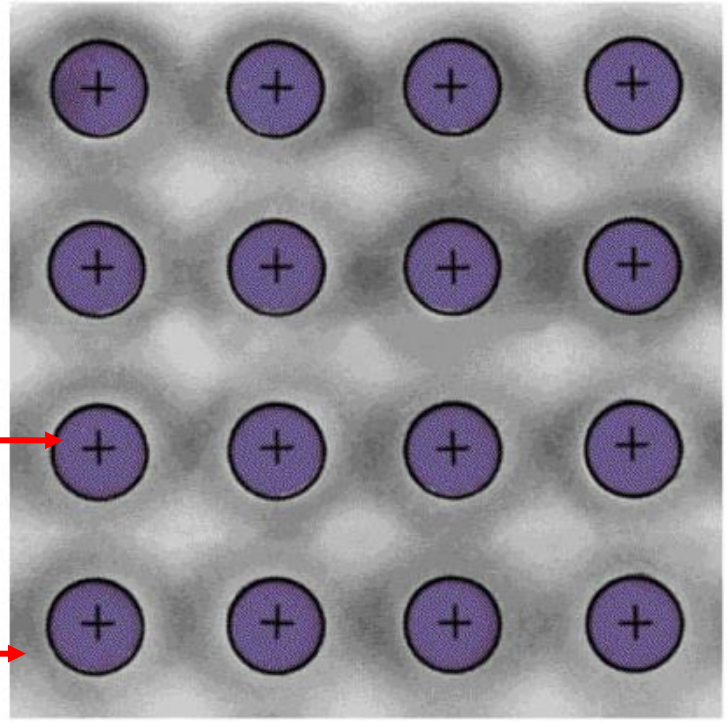
Metallic Crystals

- Lattice points occupied by metal atoms
- Held together by metallic bonds
- Soft to hard, low to high melting point
- Good conductors of heat and electricity

Cross Section of a Metallic Crystal

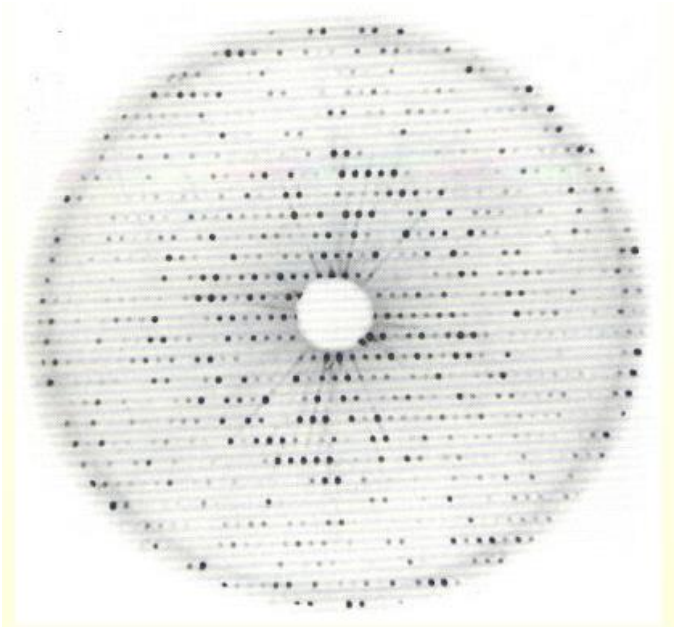
nucleus & inner shell e^-

mobile "sea" of e^-



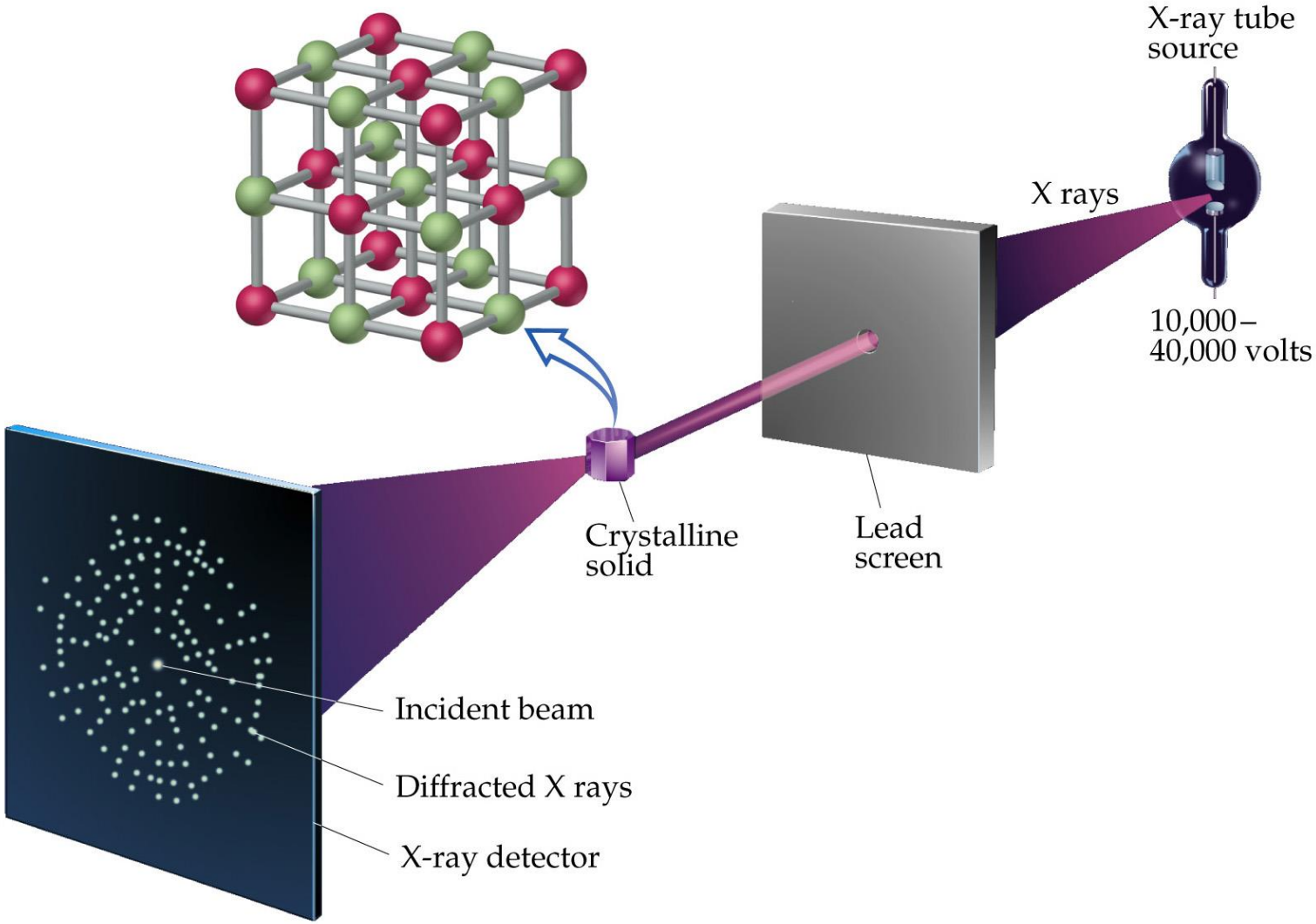
The Diffraction Pattern

- Crystals provide two things:
  1. Amplification: A single molecule will emit a very weak signal. 10^{10} molecules amplify the signal by 10^{10}
  2. Periodicity: The Diffraction pattern is related to the *Fourier Transform* of the electron density of the molecule
     - Fourier Transform assumes that the signal is periodic; the crystal lattice provides the periodicity



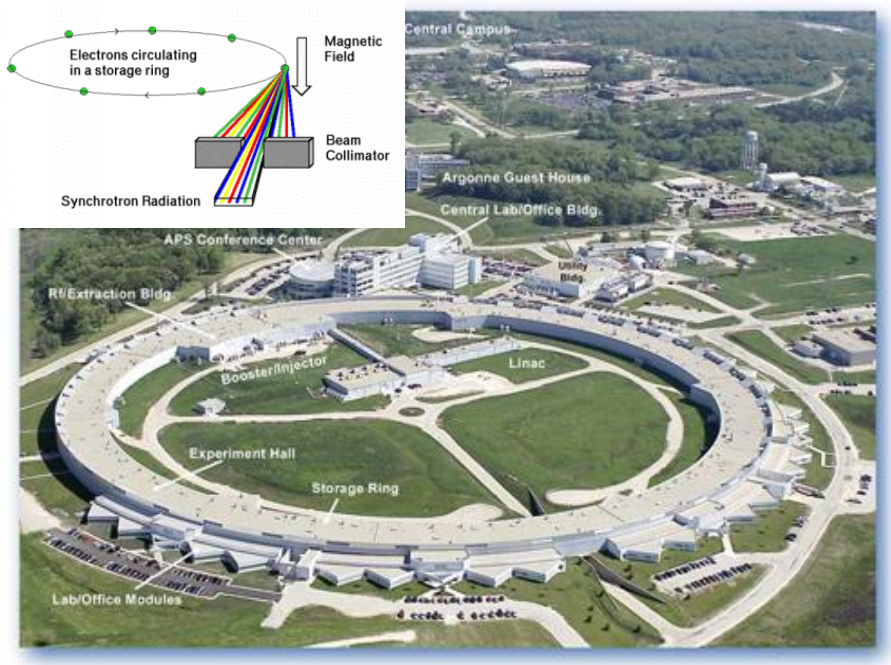
- In XRD, the detector records the position and intensity of each reflection
- The crystal is rotated several times to get a full sampling of the 3D reciprocal space
  - The reciprocal lattice
- By convention, each reflection is labeled by 3 integers, h,k,l, (called Miller Indices) representing the position of the reflection in the 3D reciprocal lattice

Data Collection



The angles at which x-rays are diffracted depends on the distance between adjacent layers of atoms or ions. X-rays that hit adjacent layers can add their energies constructively when they are “in phase”. This produces dark dots on a detector plate.

X-ray Data Collection at Synchrotron



A synchrotron is a particular type of cyclic particle accelerator in which the magnetic field (to turn the particles so they circulate) and the electric field (to accelerate the particles) are carefully synchronised with the travelling particle beam. The proton synchrotron was originally conceived by Sir Marcus Oliphant. The honor of being the first to publish the idea went to Vladimir Veksler, and the first electron synchrotron was constructed by Edwin McMillan.

$$\lambda(nm) = \frac{1240}{E(eV)}$$

A very powerful X-ray source

- Thousands or millions of times more powerful than laboratory sources
- Higher Resolution
- Sometimes proton positions can be resolved
- Works with smaller crystals
- Argonne National Laboratory: $\lambda \sim 0.5$ Å

Powder Diffraction

- Powder Diffraction is more aptly named polycrystalline diffraction
  - Samples can be powder, sintered pellets, coatings on substrates, engine blocks, …
- If the crystallites are randomly oriented, and there are enough of them, then they will produce a continuous Debye cone.
- In a linear diffraction pattern, the detector scans through an arc that intersects each Debye cone at a single point; thus giving the appearance of a discrete diffraction peak.

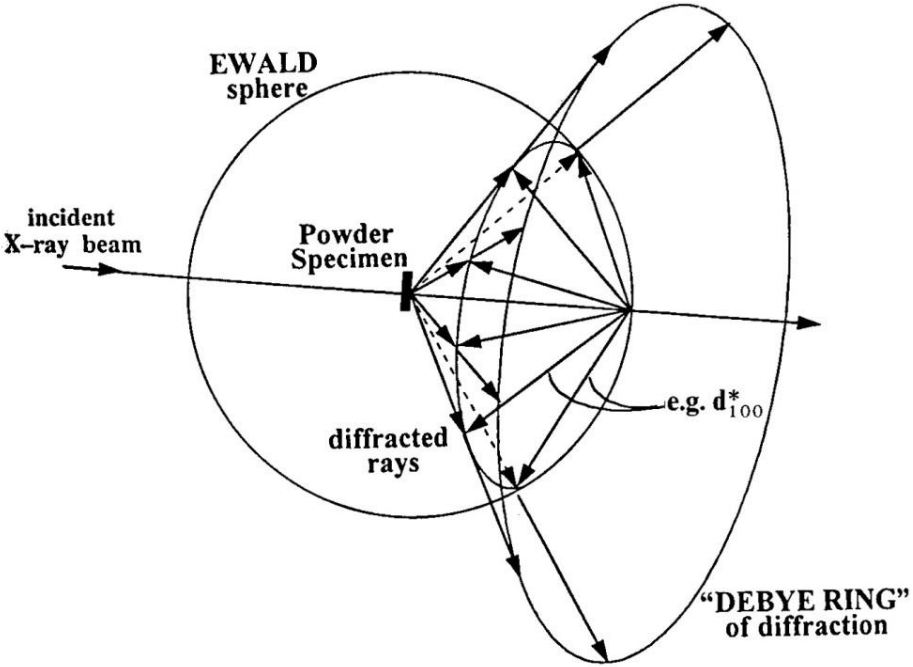
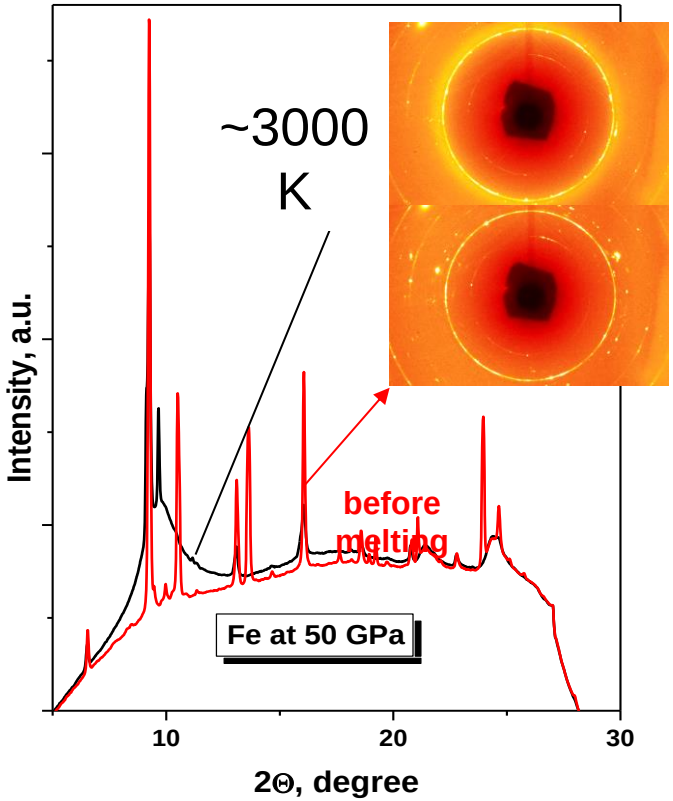


Figure 3.9. The intersection of $\mathbf{d}^*_{100}$ vectors from a powder with the Ewald sphere.

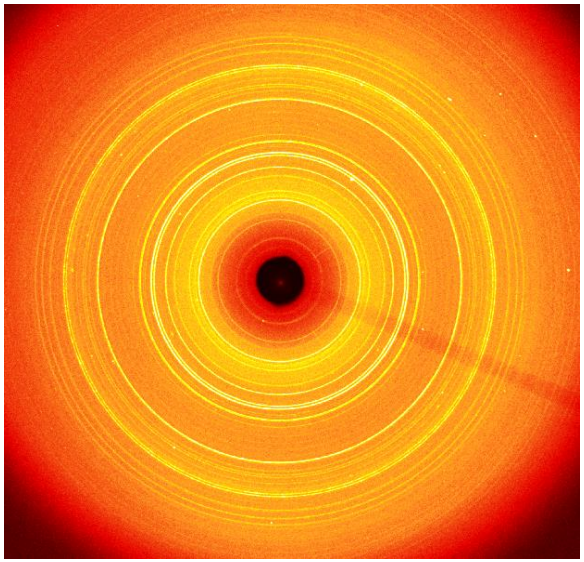


Shen, Prakapenka, Rivers, Sutton, *PRL*, 92. 185701, (2004)

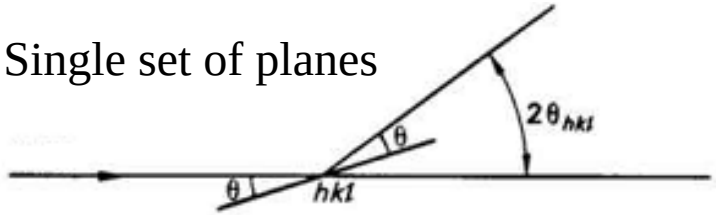
Powder Diffraction

Definition: Powder diffraction is a scientific technique using X-ray, neutron, or electron diffraction on powder or microcrystalline samples for structural characterization of materials.

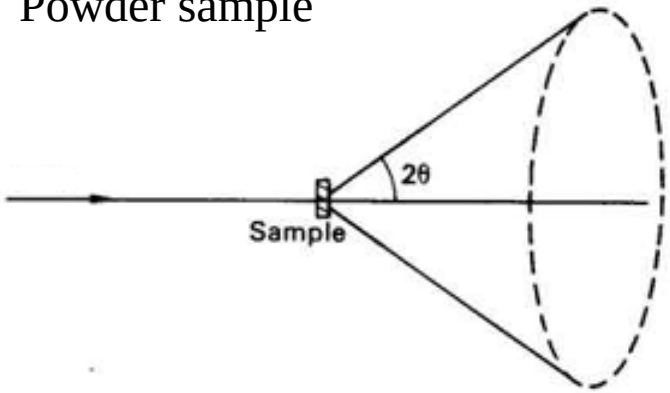
Ideally, every possible crystalline orientation is represented equally in a powdered sample. The resulting orientational averaging causes the three dimensional reciprocal space that is studied in single crystal diffraction to be projected onto a single dimension.



Single set of planes

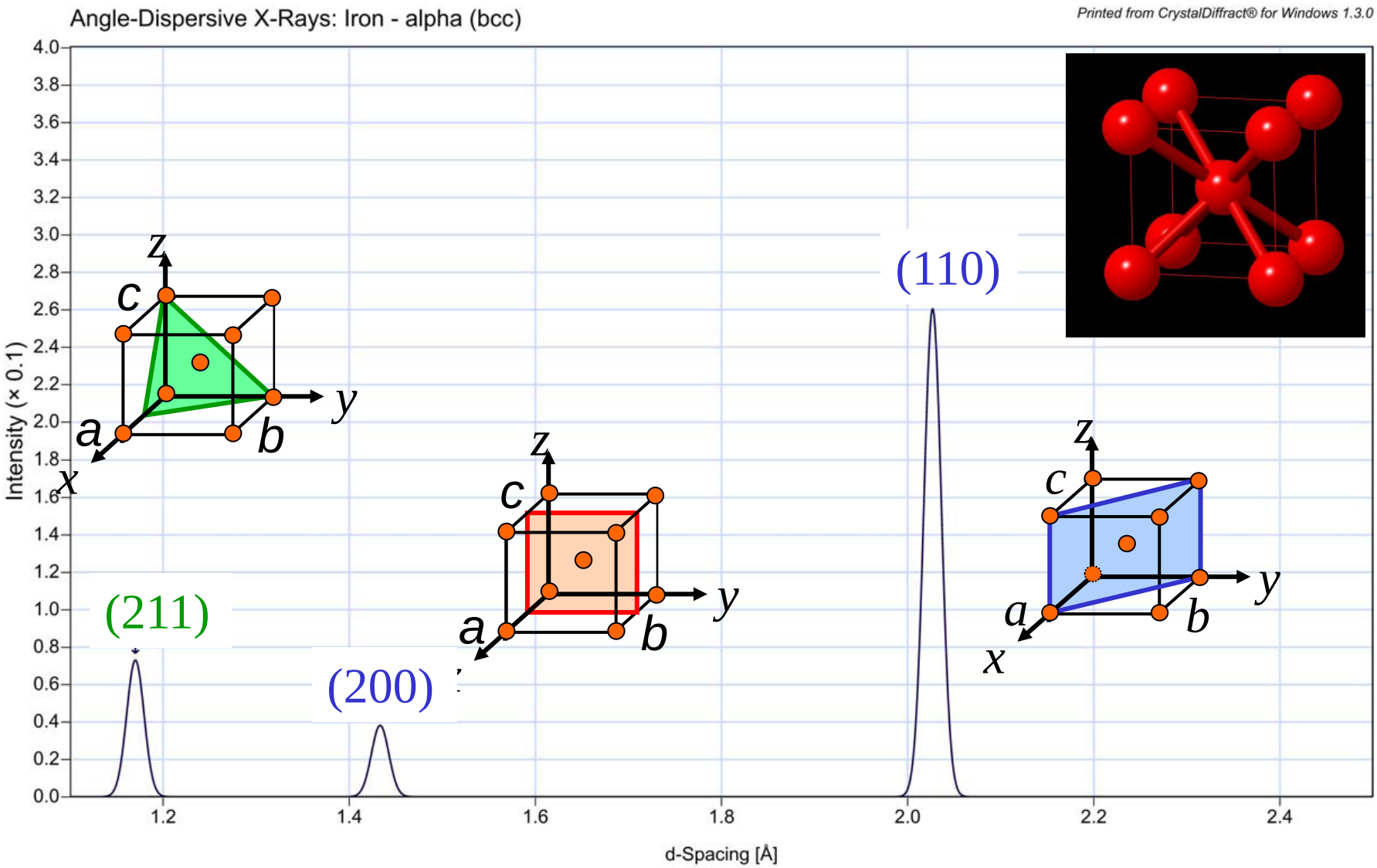


Powder sample

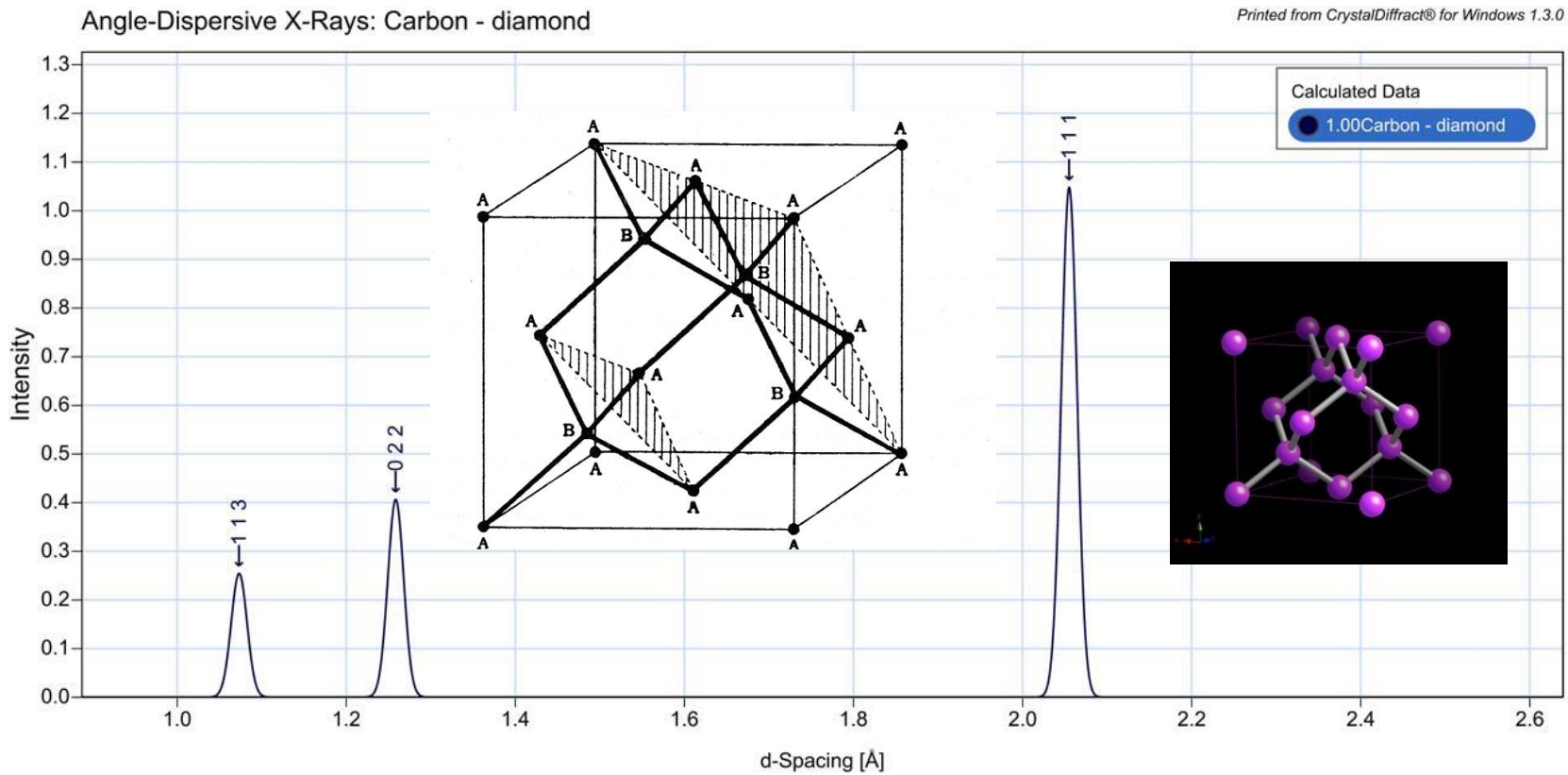


- Bragg planes act like mirrors
- Each reflection corresponds to a set of Bragg planes
- These planes are given indices (*h*,*k*,*l*) called Miller indeces.
- Recall that each reflection was also given an index

Powder Diffraction Pattern of α-iron (BCC)



Powder Diffraction Pattern of Diamond



ref no.	*h*	*k*	*l*	*d(hkl)*	I/Imax
1	1	1	1	2.05519	100.
2	0	2	2	1.25854	38.8
3	1	1	3	1.07329	24.3

$$a = d * \sqrt{(h^2+k^2+l^2)}$$

$\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}$	*a*
1.7321	3.5598
2.8284	3.5595
3.3166	*3.5597*

The lattice parameters a, b, c and d_{hkl}

The relationship between d and the lattice parameters can be determined geometrically and depends on the crystal system. When the unit cell axes are mutually perpendicular, the interplanar spacing can be easily derived.

Crystal system	**d_{hkl}, lattice parameters and Miller indices**
Cubic	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Orthorhombic	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal	$\boxed{\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3}\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}$

The expressions for the remaining crystal systems are more complex

Home Work

1. Definition of the crystal and unit cell (SO).

2. Derive Bagg's law (KK).

3. Describe three types of cubic unit cell (SO).

4. Definition of Miller indices (KK).

5. Describe Seven Crystal Systems (KK).