Saint-Petersburg State University

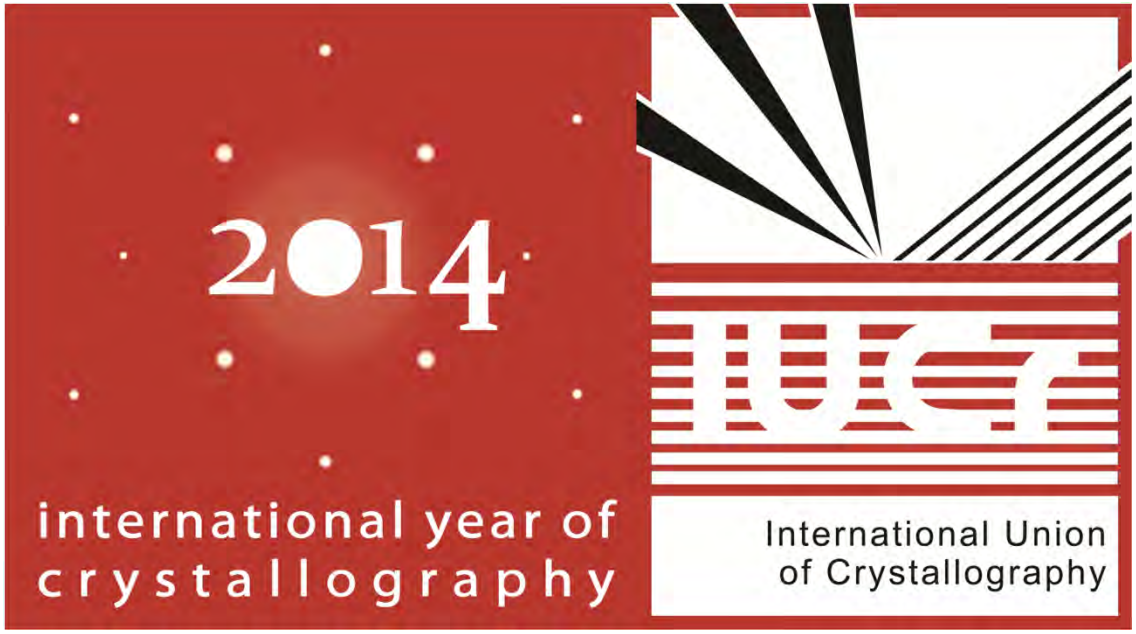
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

тема лекции:
Рентгенография

Гуржий В.В.

2021

Международный год кристаллографии



Международный год кристаллографии

Организация Объединенных Наций A/RES/66/284

Генеральная Ассамблея

Distr.: General
12 July 2012

Шестьдесят шестая сессия
Пункт 14 повестки дня

Резолюция, принятая Генеральной Ассамблеей 3 июля 2012 года

[*без передачи в главные комитеты (A/66/L.51 and Add.1)*]

66/284. Международный год кристаллографии

признавая, что понимание человеком материальной природы окружающего мира основывается, в частности, на нашем знании кристаллографии,

подчеркивая, что изучение и прикладное использование кристаллографии играют исключительно важную роль в борьбе с такими вызовами, как болезни и экологические проблемы, позволяя получить данные о структуре белков и низкомолекулярных соединений, подходящих для разработки лекарственных препаратов, крайне важных для медицины и общественного здравоохранения, а также для решения проблем загрязнения растений и почвы,

признавая, что с кристаллографией мы сталкивается повсеместно в своей повседневной жизни, в разработке современных лекарственных препаратов, в областях нанотехнологии и биотехнологии, и что кристаллография лежит в основе разработки всех новых материалов — от зубной пасты до компонентов самолетов,

принимая во внимание важное значение научных достижений в области кристаллографии, подтвержденное тем, что Нобелевская премия 23 раза присуждалась за исследования в этой области, и то, что кристаллография по-прежнему представляет собой плодородную почву для новых и многообещающих фундаментальных исследований,

принимая также во внимание отмечаемое в 2014 году столетие зарождения современной кристаллографии и признание того, что она является самым действенным инструментом определения структуры вещества,

сознавая, что 2014 год открывает возможности для развития международного сотрудничества в рамках празднования шестьдесят пятой годовщины основания Международного союза кристаллографии,

1. *постановляет* провозгласить 2014 год Международным годом кристаллографии;

3. *рекомендует* всем государствам-членам, системе Организации Объединенных Наций и всем другим действующим лицам воспользоваться проведением Международного года кристаллографии для содействия принятию на всех уровнях мер, направленных на повышение уровня осведомленности общественности о значимости кристаллографии и поощрения широкомасштабного доступа к новым знаниям и мероприятиям в области кристаллографии.

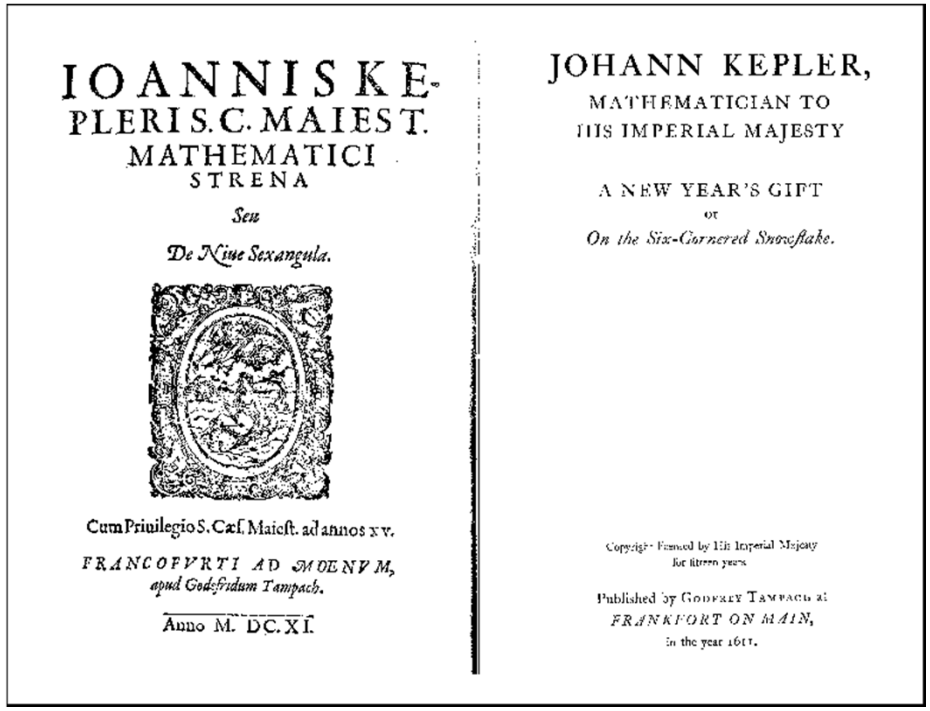
http://daccess-dds-ny.un.org/doc/UNDOC/GEN/N11/475/88/PDF/N1147588.pdf?OpenElement

Международный год кристаллографии

Международный год кристаллографии отмечает два события:

400-летний юбилей открытия И. Кеплером (1611 г.) гексагональной симметрии кристаллов льда, что положило начало глубоким исследованиям симметрии материи,

а также 100-летнюю годовщину открытия дифракции рентгеновских лучей, которая позволила детально изучать кристаллическое вещество.



IOANNIS KEPLERI S.C. MAIEST. MATHEMATICI STRENA

Seu

De Nive Sexangula.

Cum Priuilegio S. Cæs. Maiest. ad annos XV.

FRANCOFVRTI AD MOENVM, apud Godefridum Tampach.

Anno M. DC. XI.

JOHANN KEPLER, MATHEMATICIAN TO HIS IMPERIAL MAJESTY

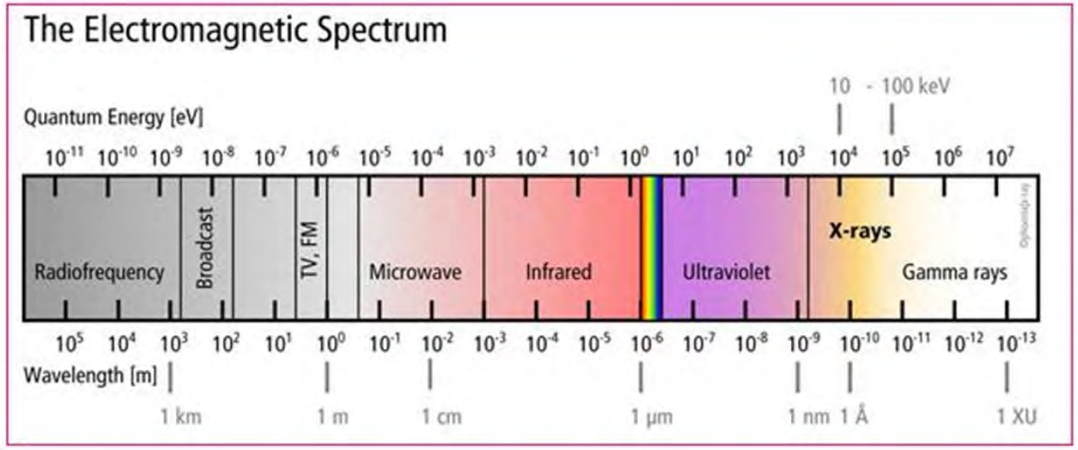
A NEW YEAR'S GIFT or *On the Six-Cornered Snowflake.*

Copyright Granted by His Imperial Majesty for fifteen years

Published by GODFREY TAMPACH at *FRANKFORT ON MAIN,* in the year 1611.

Рентгеновское излучение

Излучение было открыто Рентгеном в 1895 г. Изучая экспериментально катодные лучи (поток электронов, излучаемый катодом), он заметил, что находившийся вблизи включенной катодно-лучевой трубки картон, покрытый платиносинеродистым барием, $Ba[Pt(CN)_4]$, начинает светиться в темноте. Серия последующих экспериментов показала, что Рентген открыл новый тип излучения, которое он назвал X-лучами.



Вильгельм Конрад Рентген (1845-1923)

Рентгеновское излучение

Свойства рентгеновских лучей:

поглощение лучей зависит от порядковых номеров атомов материала – Pt или Pb поглощали лучи сильнее, чем Ag или Cu, а поглощение Al было совсем незначительным;

вызывают фотохимические реакции (подобно видимому свету);

вызывают люминесценцию (свечение) некоторых химических соединений (свечение во время облучения – флуоресценция, свечение после облучения - фосфоресценция);

вызывают ионизацию нейтральных атомов или молекул (попадая на заряженные объекты, приводили к их разряду – ионизация молекул воздуха под влиянием лучей создавала повышенную проводимость среды);

Рентгеновское излучение

Свойства рентгеновских лучей:

испытывают рассеяние на различных материальных предметах (обусловлено электронами рассеивающей среды);

отражение (при нормальном падении на «зеркало» коэффициент отражения оказывается слишком мал, то есть лучи практически не отражаются, а только поглощаются или проходят сквозь зеркало; при увеличении угла падения коэффициент отражения растет);

интерференция (усиление или ослабление отраженных лучей) и дифракция (появление отклоненных лучей, распространяющихся под определенными углами к первичному пучку).

Рентгеновское излучение

Рентгеновское излучение было известно и до наблюдений Рентгена.

1887 г. – Никола Тесла зафиксировал в дневниковых записях результаты исследования лучей и даже предположил опасность их длительного воздействия на организм;

Рентген использовал в экспериментах трубку, разработанную И. Гитторфом и В. Круксом, в описании экспериментов которых также упоминалось это излучение;

подобные же эксперименты проводили Г. Герц и Ф. Ленард,

но никто из них не придал особого значения сделанным ими открытию и не опубликовал своих результатов.

Рентгеновское излучение

По этой причине Рентген не знал о сделанных до него открытиях и открыл лучи независимо.

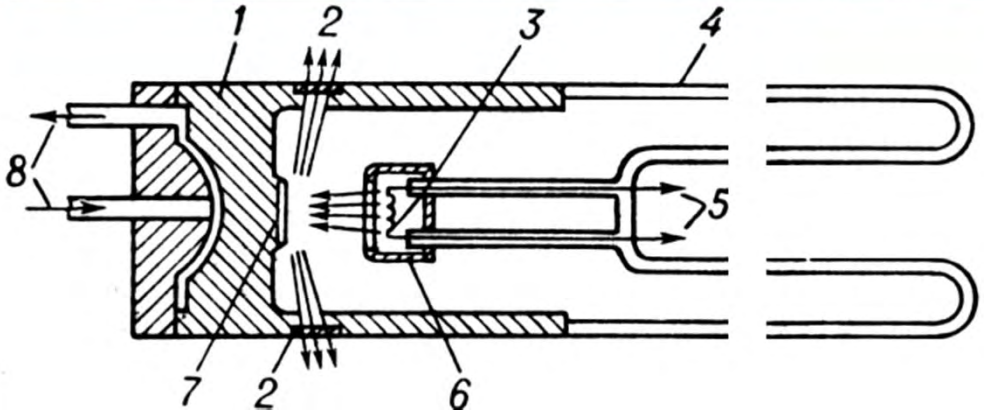
Рентген занимался Х-лучами около года и опубликовал о них три статьи, в которых было исчерпывающее описание новых лучей, а термин «рентгеновское излучение» ввел ученик Рентгена А.Ф. Иоффе в 1896 г.

Сотни работ его последователей за следующие 12 лет не внесли практически ничего нового, на что Рентген, потерявший интерес к этому излучению уже где-то через год говорил: «Я уже всё написал, не тратьте зря время».

Сделанная В.К. Рентгеном в 1896 г. фотография (рентгенограмма) руки Альберта фон Кёликера.

Рентгеновское излучение

Двухфокусная трубка
обр. 1896 г.



В современных моделях в качестве изолятора используют стекло или керамику

Рентгеновское излучение

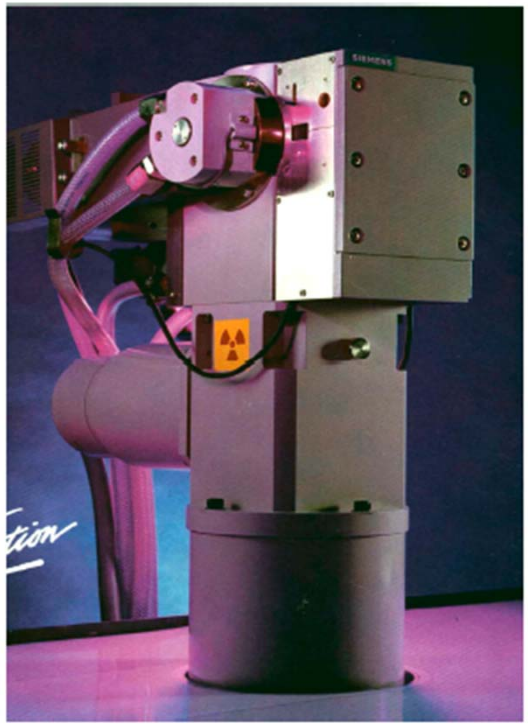
Двухфокусная трубка
обр. 1896 г.

Катод – вольфрамовая нить;

Анод – пластина из Cu, Co, Ni, Mo, Cr,...

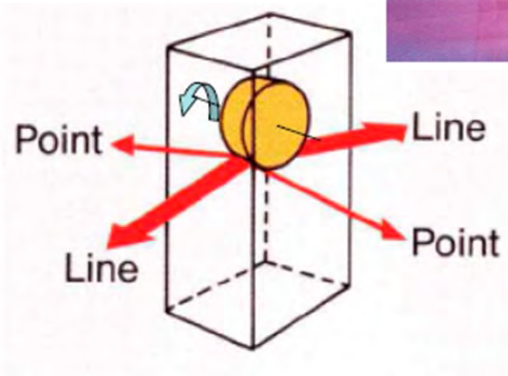
Рентгеновское излучение

Источник излучения с «вращающимся анодом»
Мощность до ~ 30-35 кВт



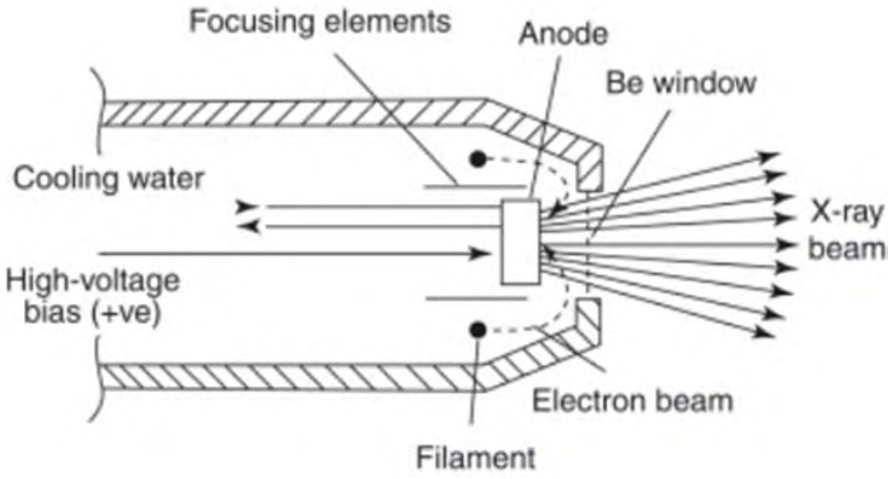
Обычный режим работы отпаянной трубки:
U = 40-50 кВ
I = 30-45 мА

Мощность (рассеиваемая)
~ 1.5-2 кВт

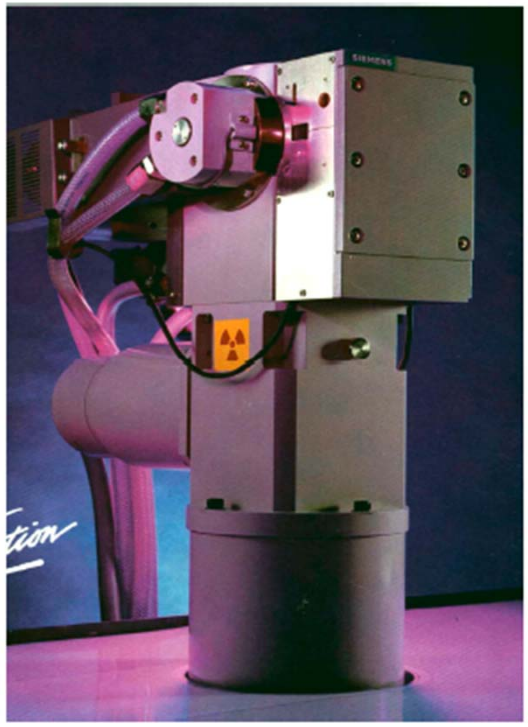


St.Petersburg State University

Рентгеновское излучение

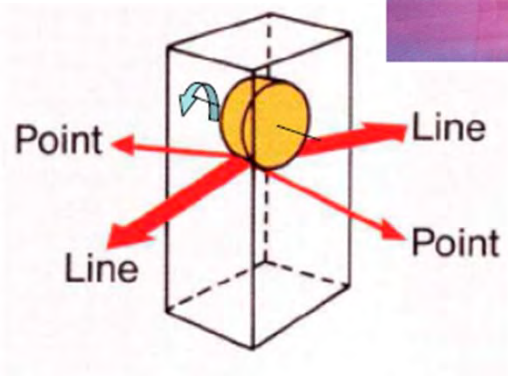


Источник излучения с «вращающимся анодом»
Мощность до ~ 30-35 кВт



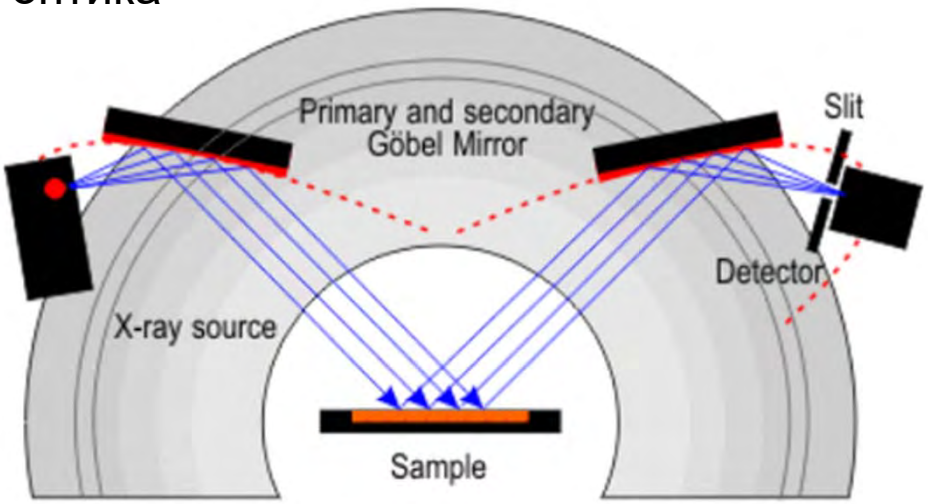
Обычный режим работы отпаянной трубки:
U = 40-50 кВ
I = 30-45 мА

Мощность (рассеиваемая)
~ 1.5-2 кВт



Рентгеновское излучение

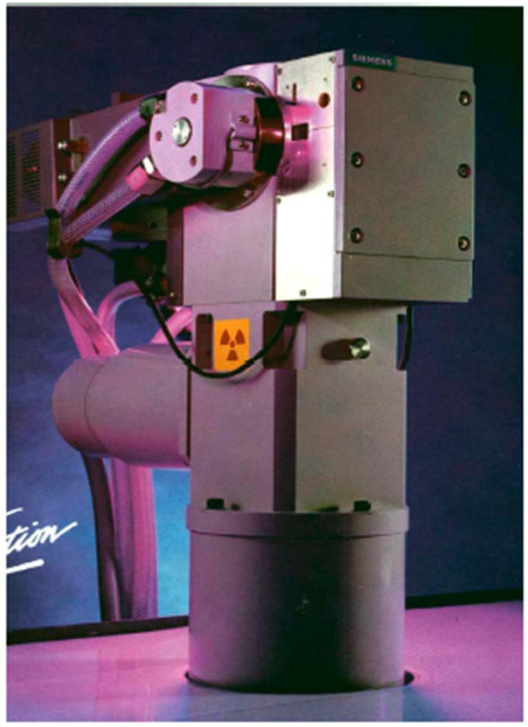
Микрофокусные трубки + рентгеновская оптика

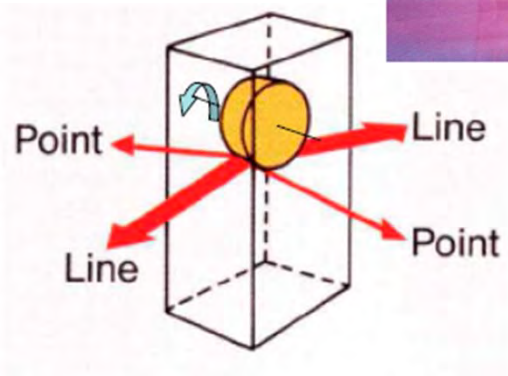


Режим работы микрофокусной отпаянной трубки:
U = 40-50 кВ
I = 0.5-1 мА

Мощность ~ 40-50 Вт

Источник излучения с «вращающимся анодом»
Мощность до ~ 30-35 кВт



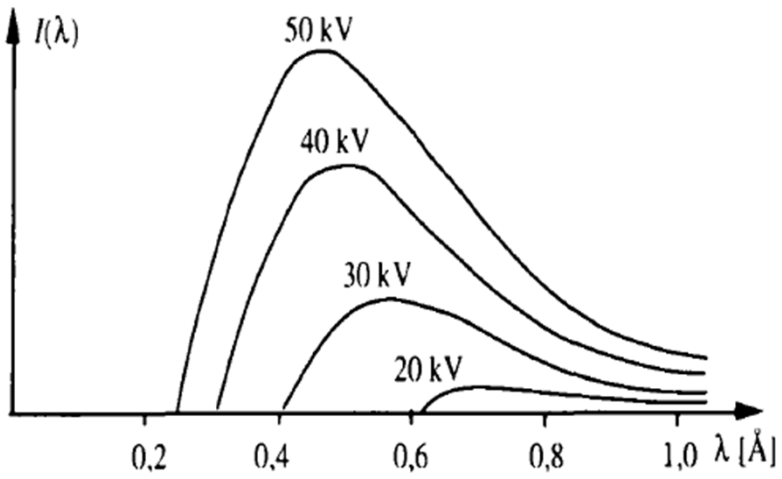


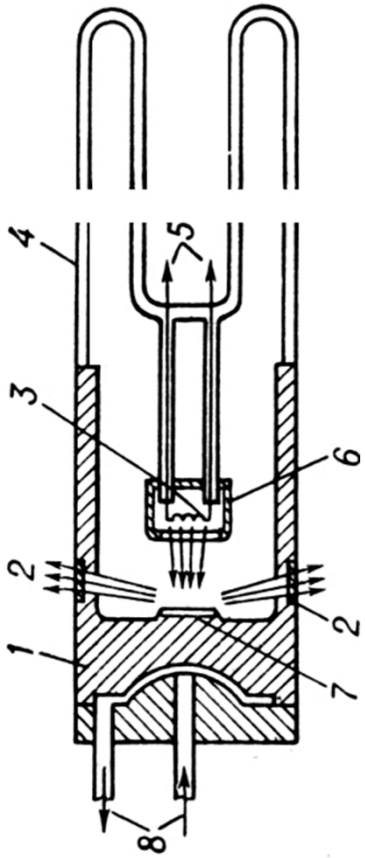
St.Petersburg State University

Рентгеновское излучение

Электроны, испущенные катодом, ускоряются под действием разности электрических потенциалов между анодом и катодом и ударяются об анод, где происходит их резкое торможение.

При этом за счёт торможения происходит генерация излучения рентгеновского диапазона.



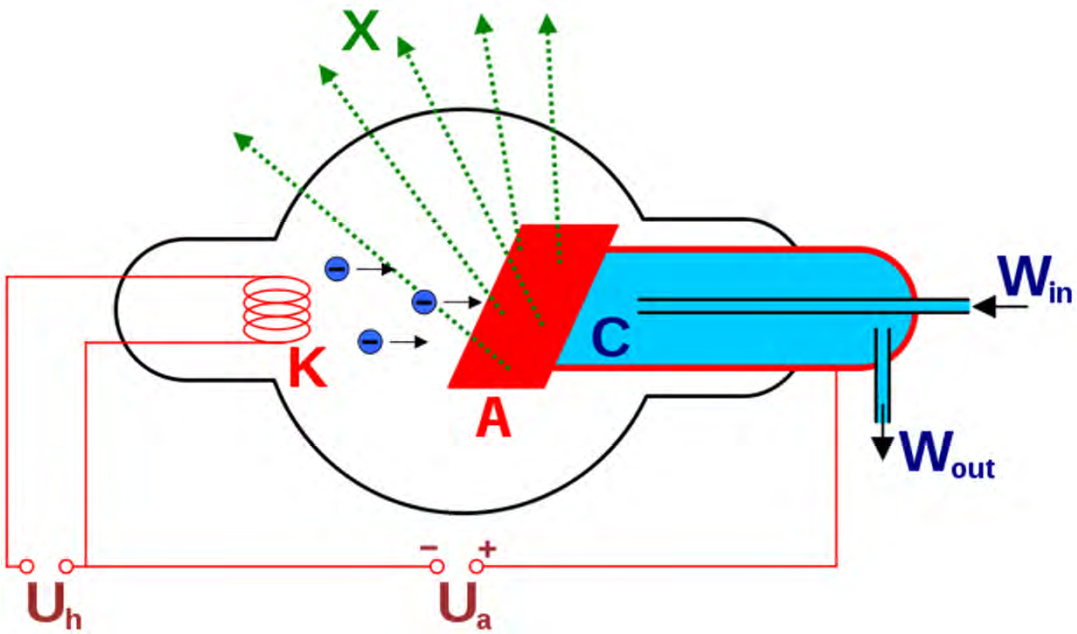


$$\lambda[A] = \frac{12.4}{E[кэВ]}$$

St.Petersburg State University

Рентгеновское излучение

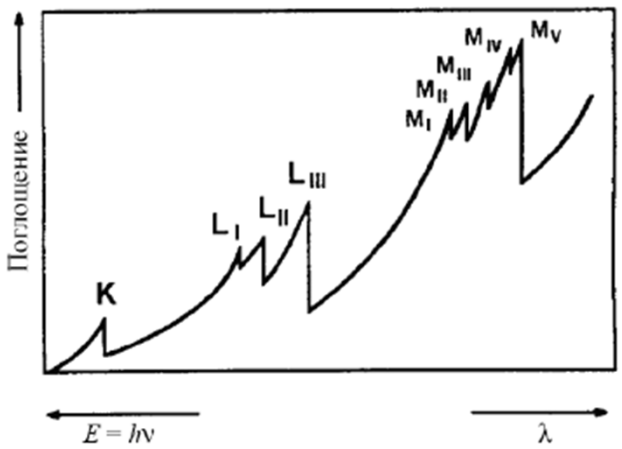
В процессе ускорения-торможения лишь около 1-2% кинетической энергии электрона идёт на рентгеновское излучение, 98-99% энергии превращается в тепло.

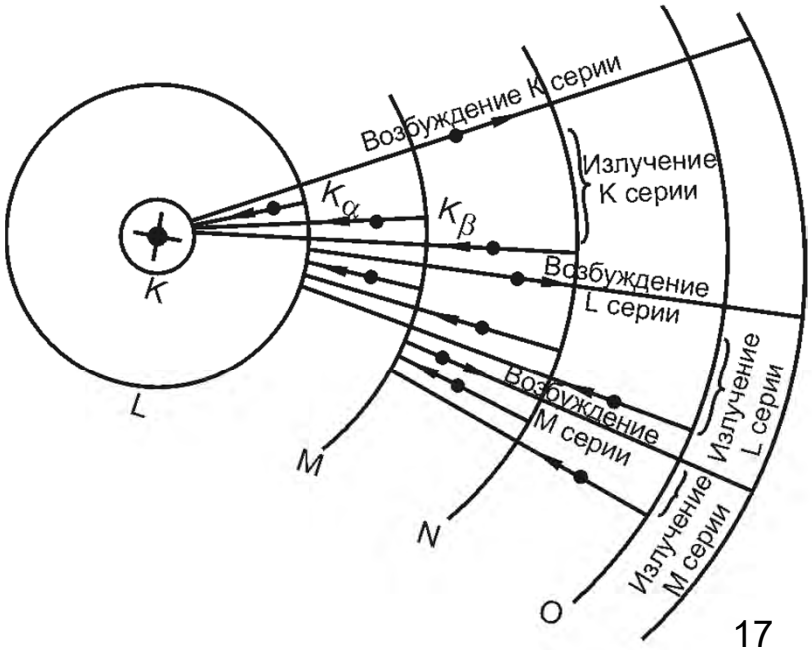


Рентгеновское излучение

Одновременно (при некоторой «критической» разности потенциалов электроны в трубке приобретают высокие энергии и) может происходить выбивание электронов из внутренних электронных оболочек атомов анода.

Пустые места в оболочках занимаются другими электронами атома. При этом испускается дискретные кванты в виде рентгеновского излучения с характерным для материала анода спектром энергий (характеристическое излучение).

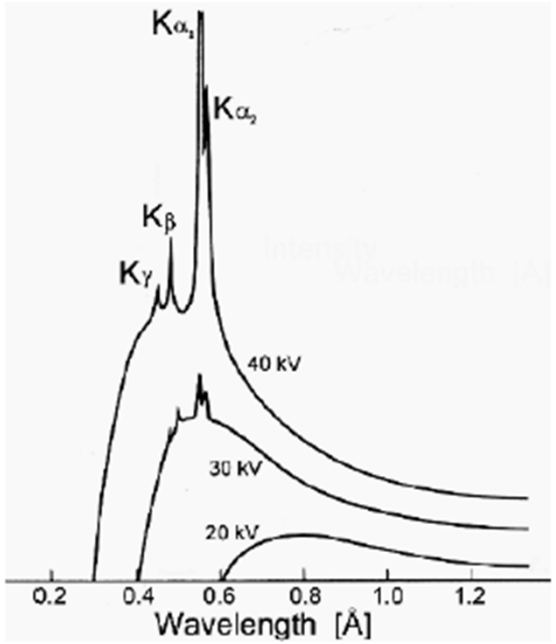


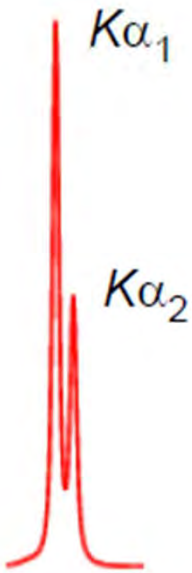


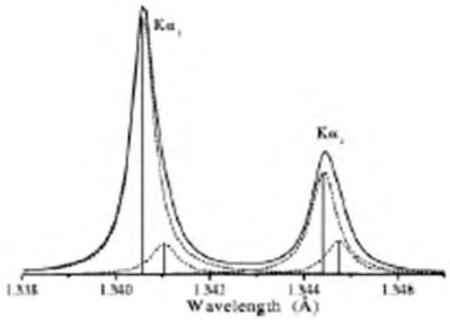
Рентгеновское излучение

Одновременно (при некоторой «критической» разности потенциалов электроны в трубке приобретают высокие энергии и) может происходить выбивание электронов из внутренних электронных оболочек атомов анода.

Пустые места в оболочках занимаются другими электронами атома. При этом испускается дискретные кванты в виде рентгеновского излучения с характерным для материала анода спектром энергий (характеристическое излучение).







Интенсивности линий внутри каждой серии связаны между собой определенным образом:

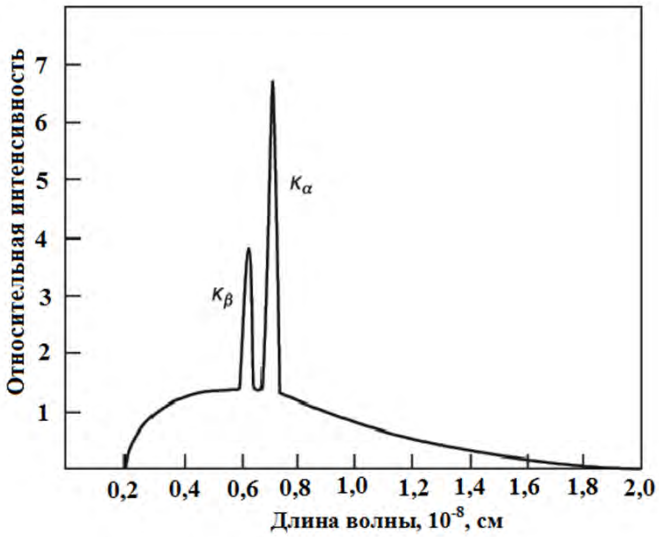
Например, для Cu *K*-серии:

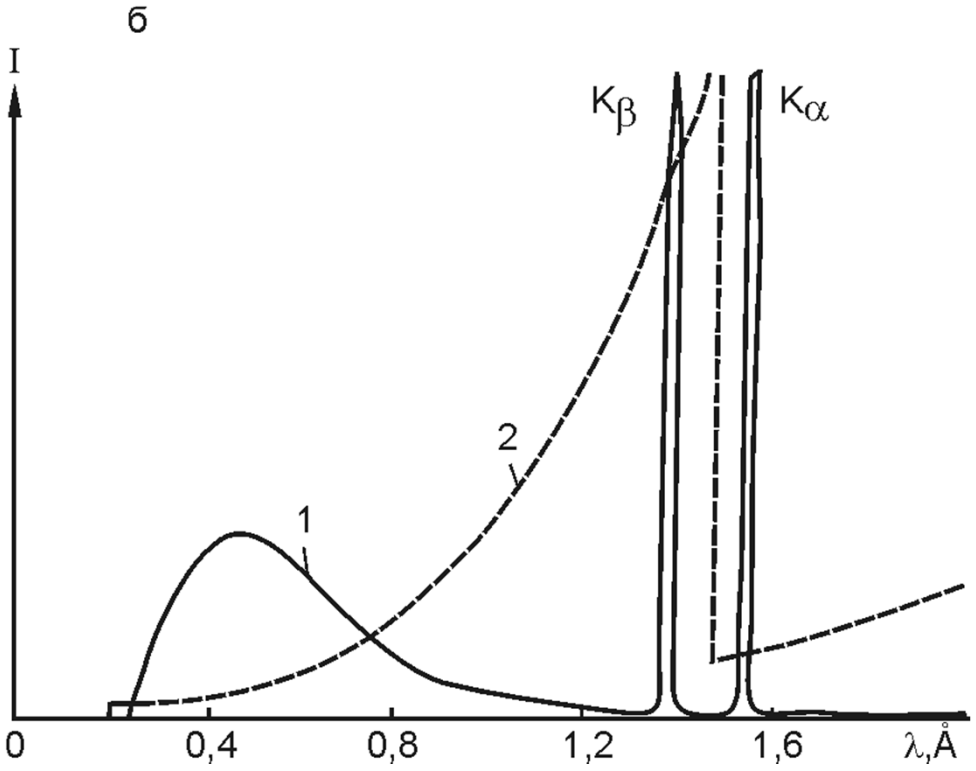
$I\alpha_1 : I\alpha_2 : I\beta_1 \approx 10:5:2$

St.Petersburg State University

Рентгеновское излучение

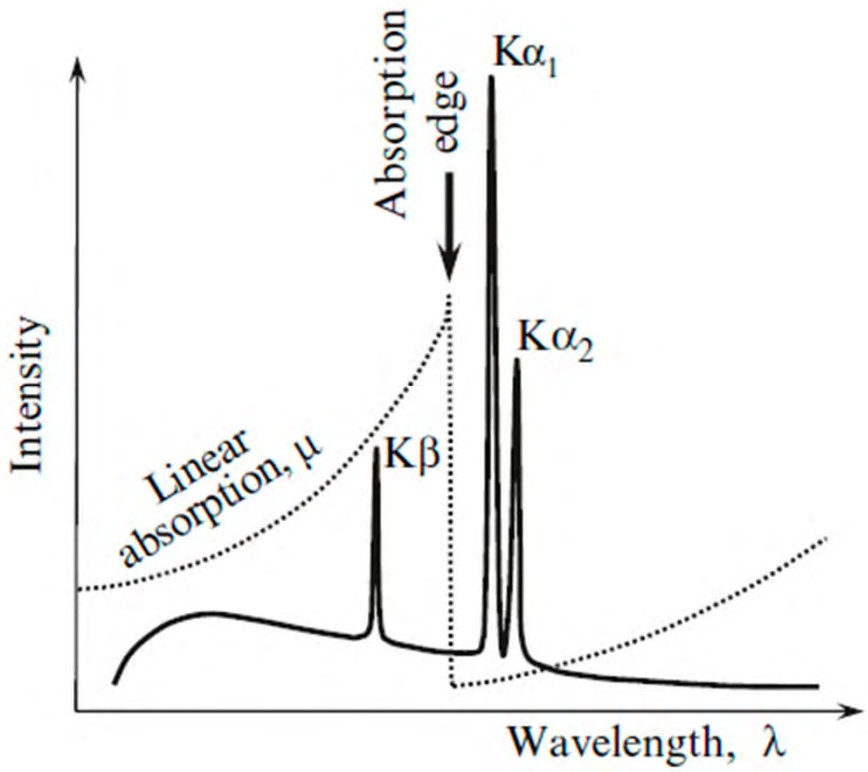
Для получения однородного рентгеновского излучения используют специальные фильтры. Ослабление излучения зависит от материала и толщины фильтра, а наличие скачка поглощения дает возможность получать селективно-поглощающие фильтры.

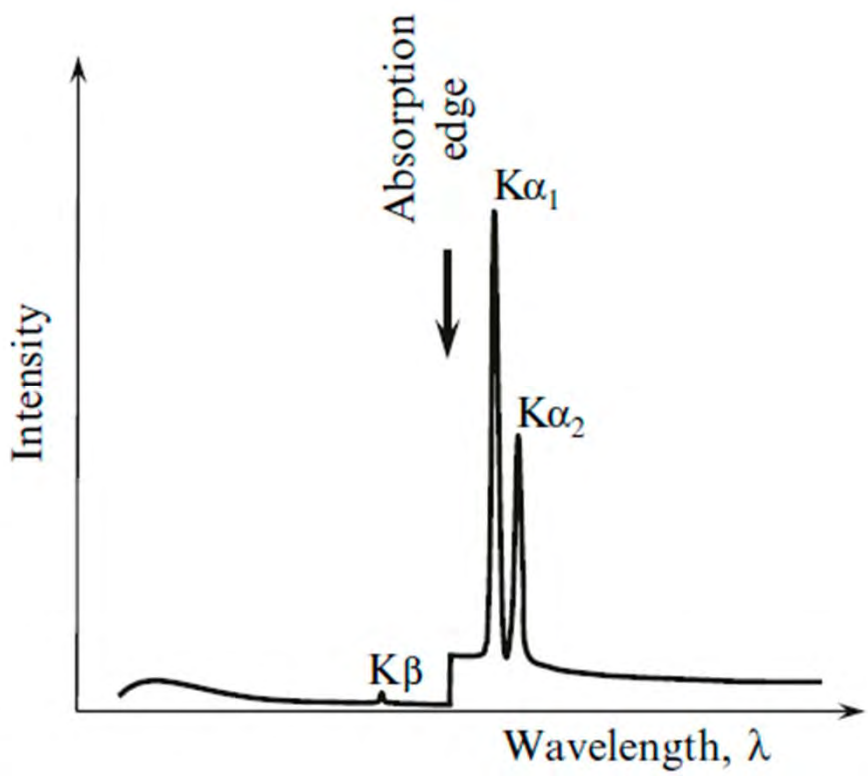




Рентгеновское излучение

Для получения однородного рентгеновского излучения используют специальные фильтры. Ослабление излучения зависит от материала и толщины фильтра, а наличие скачка поглощения дает возможность получать селективно-поглощающие фильтры.





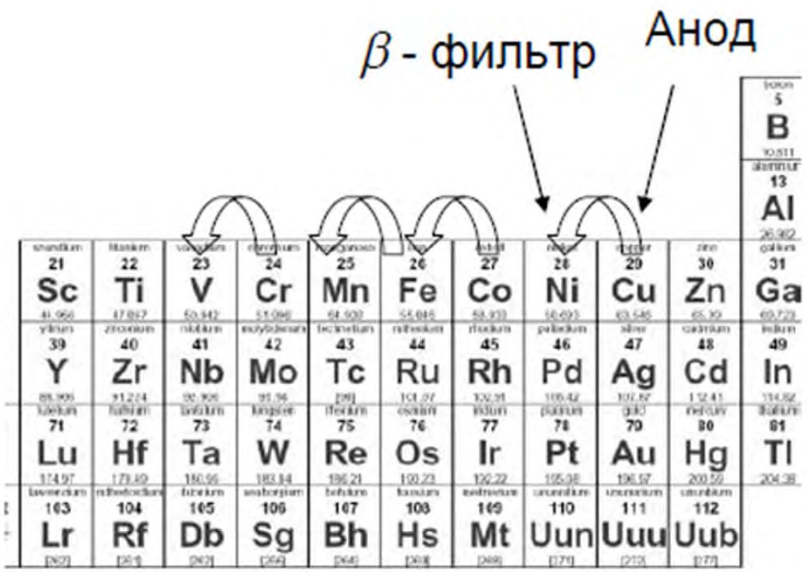
Рентгеновское излучение

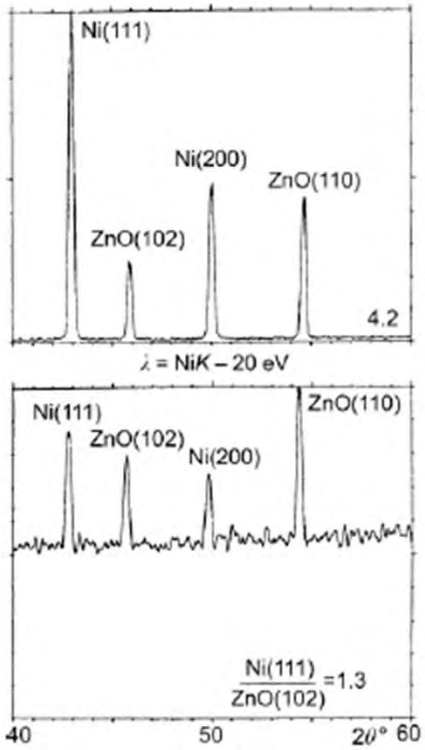
Одной из причин резкого возрастания фона на рентгенограмме является вторичное (флуоресцентное) излучение, возникающее, когда энергия характеристического излучения анода рентгеновской трубки достаточна для выбивания электрона с К - уровня исследуемого материала. Эффект наблюдается всегда, когда порядковый номер вещества анода на 2 - 3 и более единиц выше порядкового номера образца.

Для съемки можно использовать анод, порядковый номер материала которого намного превышает порядковый номер самого тяжелого элемента, входящего в состав образца (флуоресцентное излучение будет, но от него можно легко избавиться – поставить фильтр перед детектором).

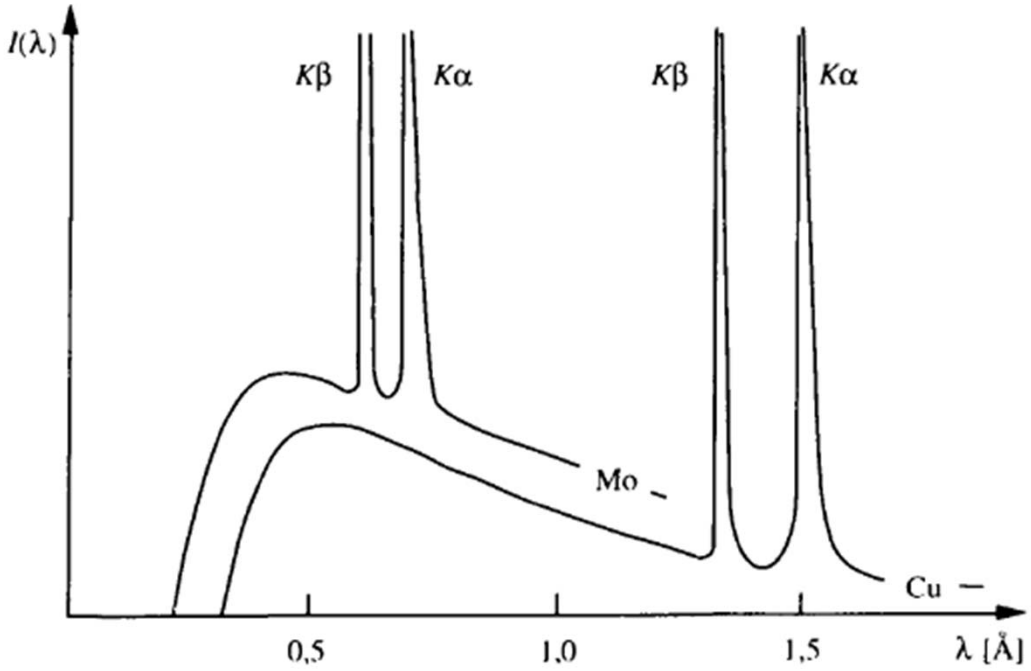
Рентгеновское излучение

Материал анода	Длины волн K - излучения (A)			Материал β - фильтра	Флуоресцирующие элементы
	α_1	α_2	β		
Cu	1.54051	1.54433	1.39217	Ni	Fe, Co, Sm - Gd
Co	1.78892	1.79278	1.62075	Fe	Cr, Mn, La - Sm
Fe	1.93597	1.93991	1.75653	Mn	V, Cr, Ba - Nd
Cr	2.28962	2.29351	2.08480	V	Ti, I - Ba
Mo	0.70926	0.71354	0.63225	Zr	Sr, Y





Рентгеновское излучение



Мягкое рентгеновское излучение характеризуется наименьшей энергией фотона и частотой излучения (и наибольшей длиной волны), а жёсткое рентгеновское излучение обладает наибольшей энергией фотона и частотой излучения (и наименьшей длиной волны).

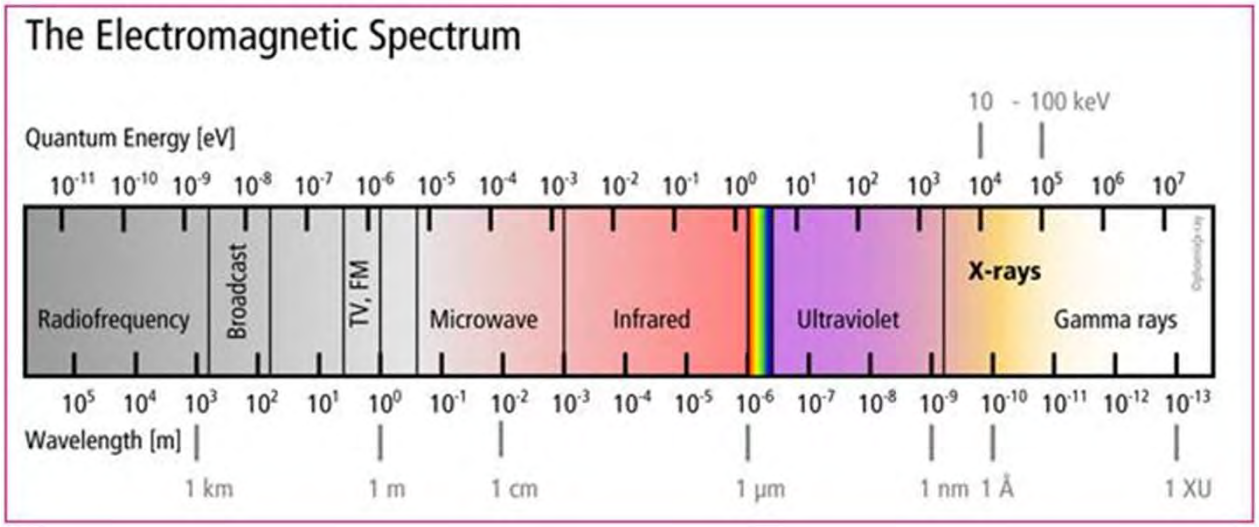
Длины волн (λ) K_α(Mo) = 0.71 Å, K_α(Cu) = 1.54 Å.

Дифракция рентгеновских лучей

Макс фон Лауэ
(1879-1960)

Открыл дифракцию на кристаллах (1912)

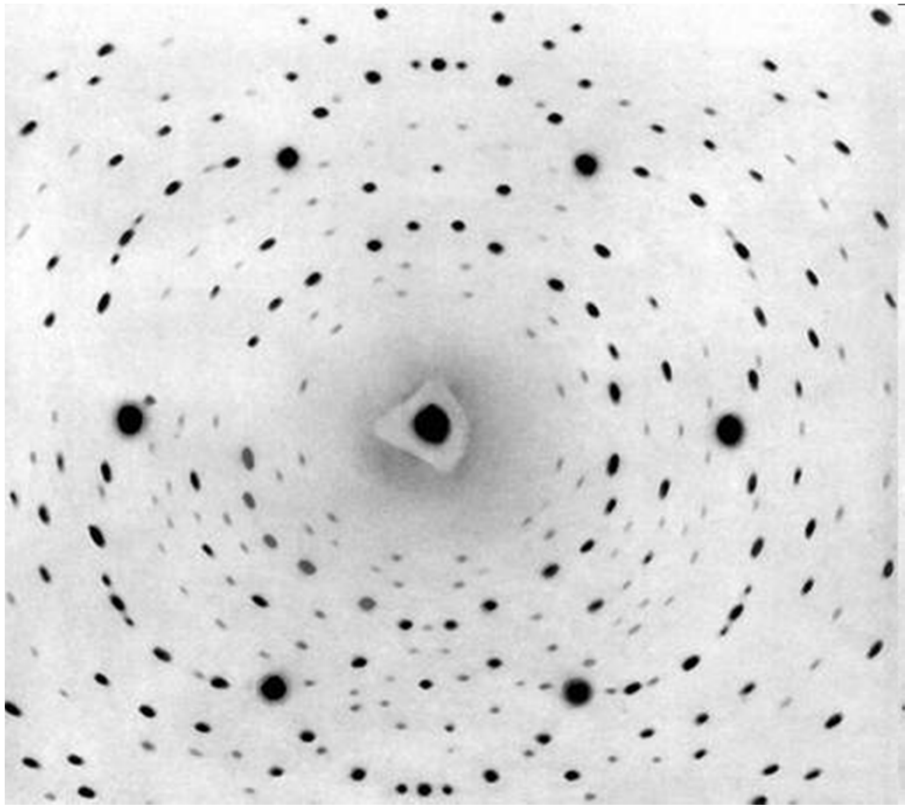
Если рентгеновское излучение является электромагнитными волнами, то кристалл будет вести себя как трехмерная дифракционная решетка



St.Petersburg
State University

Дифракция рентгеновских лучей

Направив пучок рентгеновских лучей на неподвижный кристалл, Лауэ зарегистрировал фотопластинке дифракционную картину, которая состояла из большого числа закономерно расположенных пятен. Каждое пятно — след дифракционного луча, рассеянного кристаллом.



Лауэграмма кристалла берилла

Дифракция рентгеновских лучей

Направив пучок рентгеновских лучей на неподвижный кристалл, Лауэ зарегистрировал фотопластинке дифракционную картину, которая состояла из большого числа закономерно расположенных пятен. Каждое пятно — след дифракционного луча, рассеянного кристаллом.

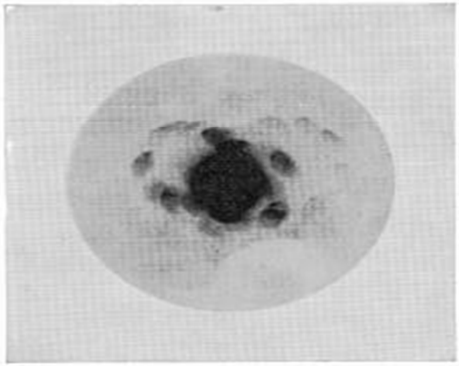


Fig. 4–4(1). Friedrich & Knipping's first successful diffraction photograph.

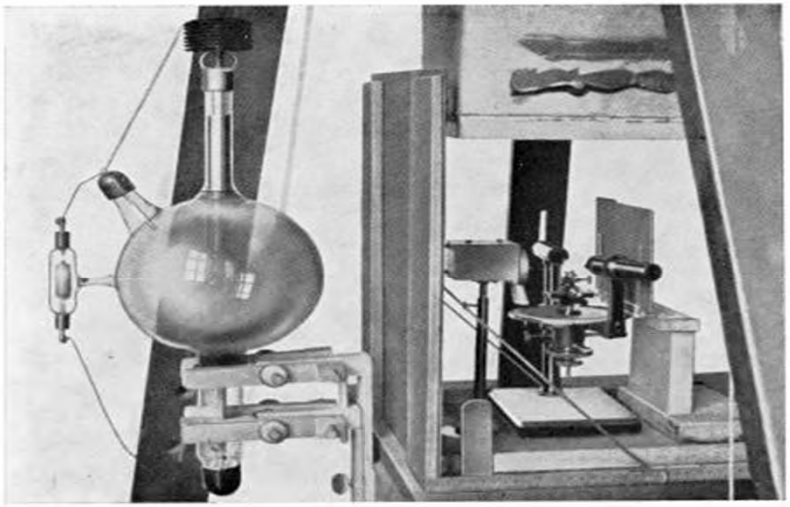
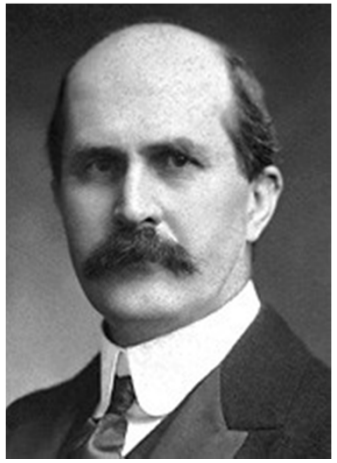
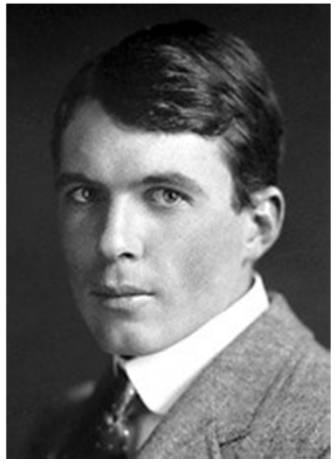


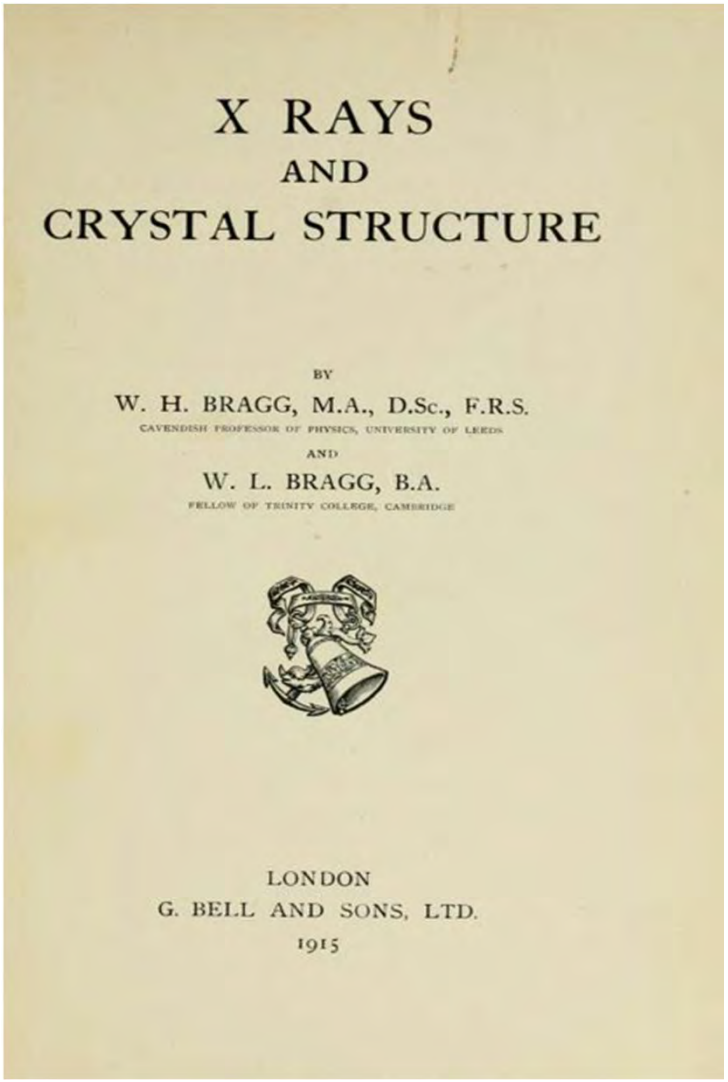
Fig. 4–4(2). Friedrich & Knipping's improved set-up.

Дифракция рентгеновских лучей

В 1913 году У. Г. Брэгг и У. Л. Брэгг впервые исследовали атомные структуры простейших кристаллов с помощью рентгеновских дифракционных методов.







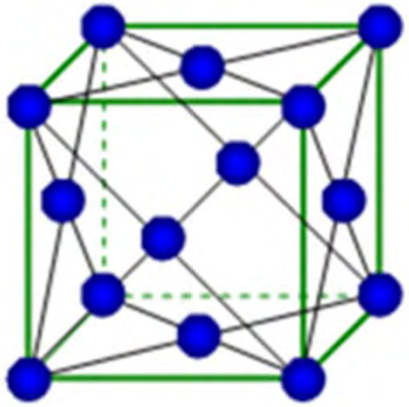
X RAYS
AND
CRYSTAL STRUCTURE

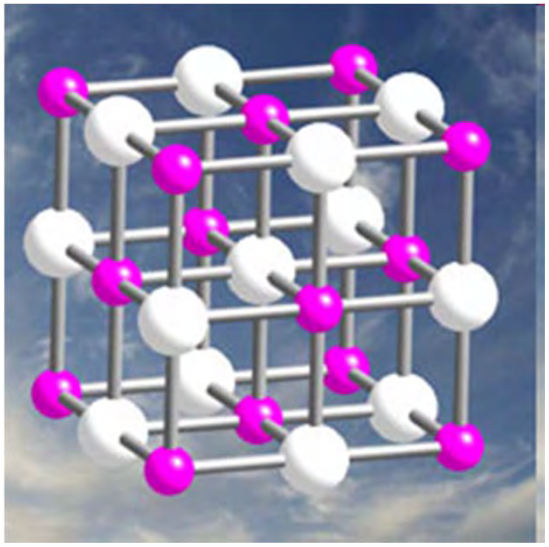
BY
W. H. BRAGG, M.A., D.Sc., F.R.S.
CAVENDISH PROFESSOR OF PHYSICS, UNIVERSITY OF LEEDS
AND
W. L. BRAGG, B.A.
FELLOW OF TRINITY COLLEGE, CAMBRIDGE

LONDON
G. BELL AND SONS, LTD.
1915

Дифракция рентгеновских лучей

В 1913 году У. Г. Брэгг и У. Л. Брэгг впервые исследовали атомные структуры простейших кристаллов с помощью рентгеновских дифракционных методов.





Поваренная соль - NaCl

Дифракция рентгеновских лучей

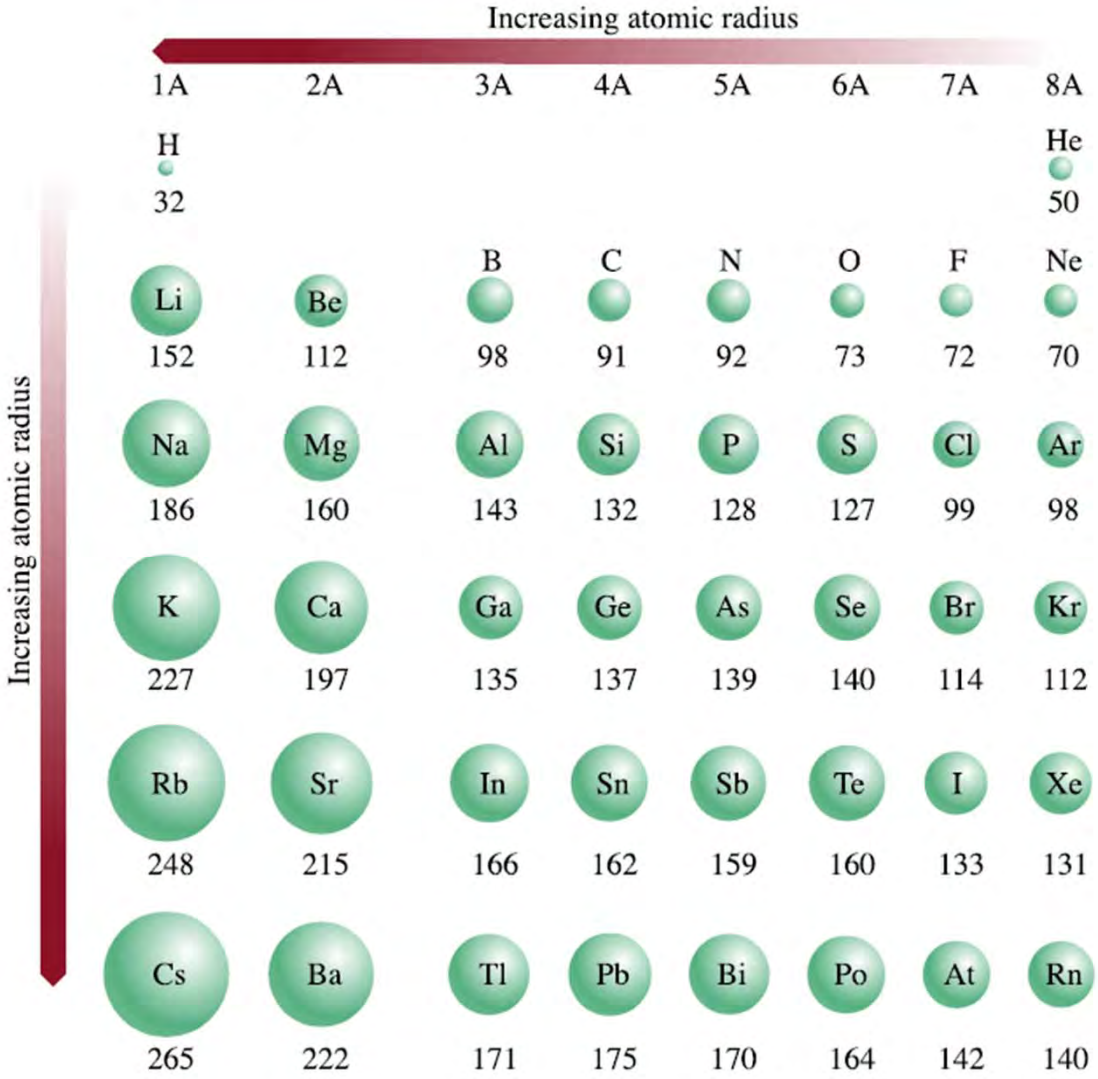
Дифракция рентгеновских лучей

К середине 1920-х были расшифрованы структуры более сложных соединений – силикатов.

Благодаря работам Бреггов было определено положение атомов, межатомные расстояния.

Это позволило У.Л. Бреггу (сыну) предложить первую систему эффективных радиусов атомов для половины известных тогда элементов

Дифракция рентгеновских лучей



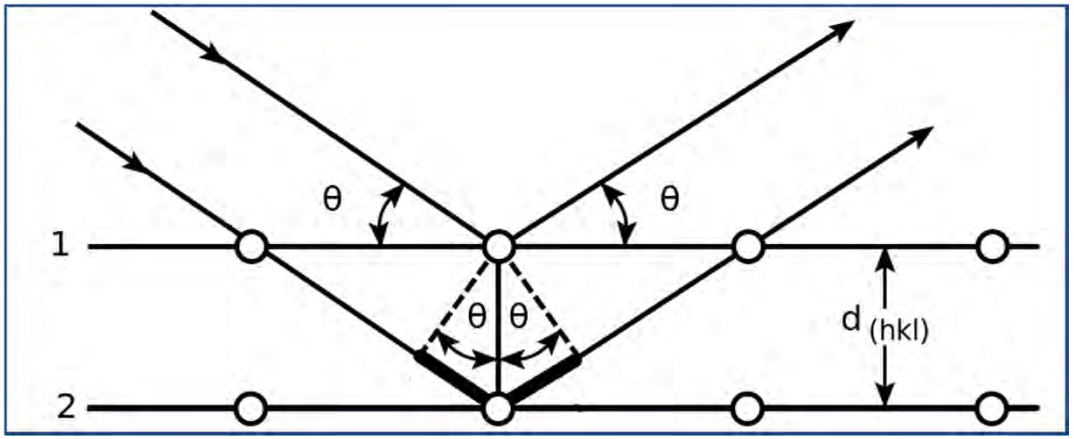
St.Petersburg State University

Дифракция рентгеновских лучей

Кристалл – совокупность атомных плоскостей *hkl*, на которых дифрагируют рентгеновские лучи.

«Выходить» из кристалла будут только лучи, усиливающие друг друга (разность хода лучей, отраженных соседними плоскостями, должна быть кратна целому числу длин волн).

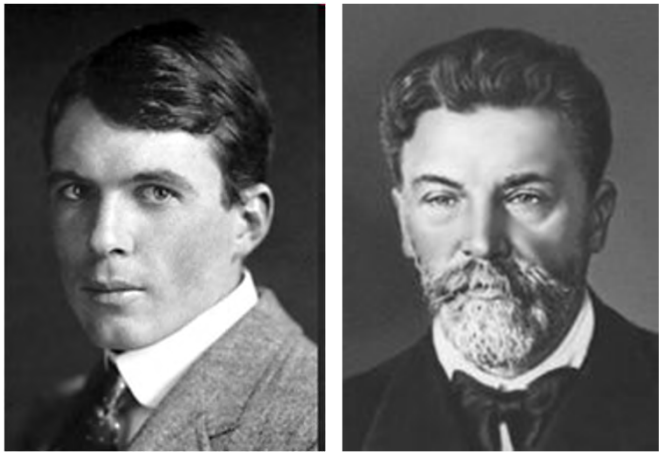
Условие Брэгга – Вульфа (основное уравнение рентгеновской дифрактометрии) определяет положение максимумов дифракции, связывая межплоскостное расстояние, длину волны первичного пучка и угол отражения.



Дифракция рентгеновских лучей

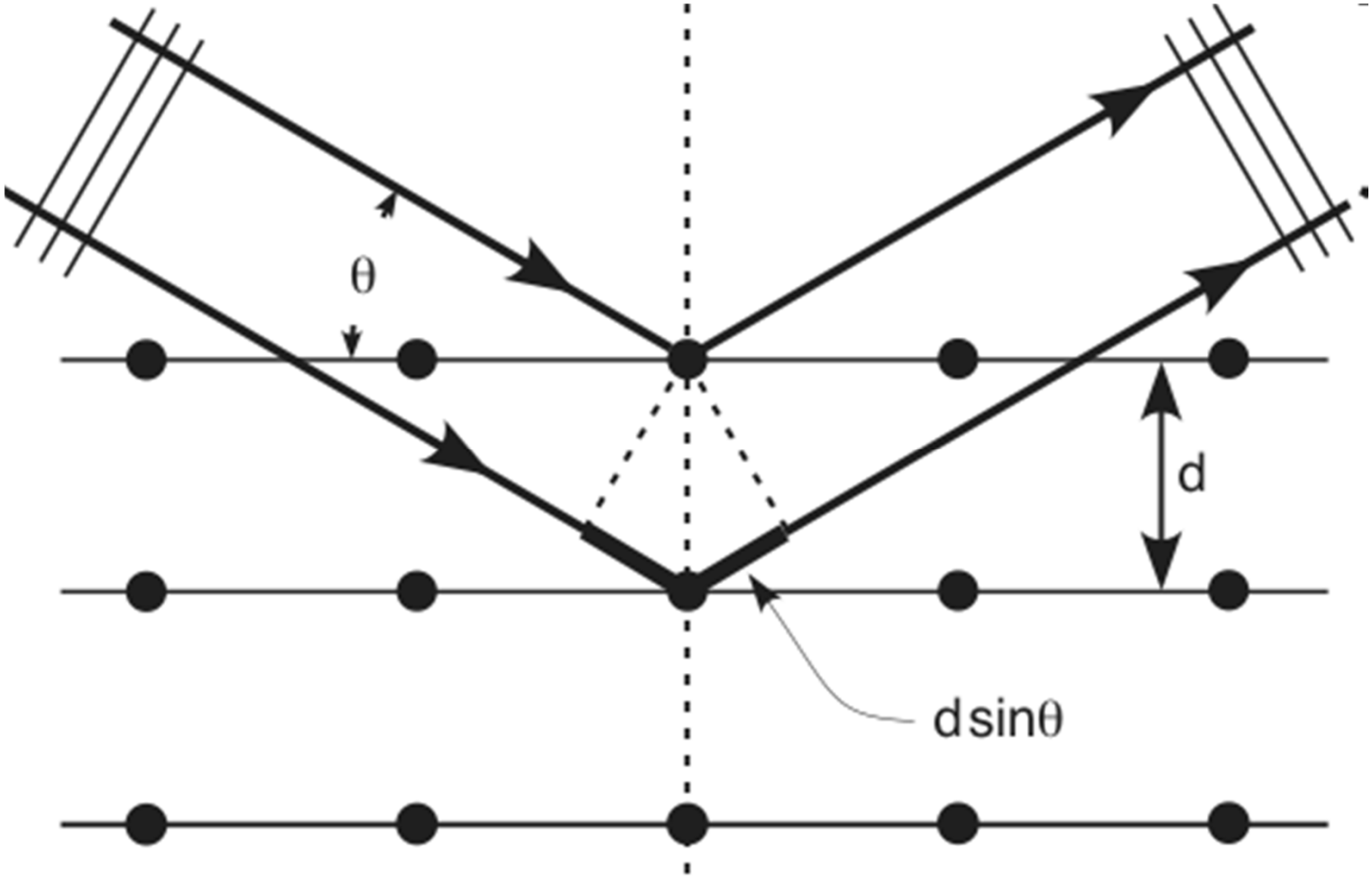
Условие выведено в 1913 независимо У.Л. Брэггом и Г.В. Вульфом.

Условие Брэгга – Вульфа (основное уравнение рентгеновской дифрактометрии) определяет положение максимумов дифракции, связывая межплоскостное расстояние, длину волны первичного пучка и угол отражения.



Сэр Уильям Лоуренс Брэгг (1890-1971) и
Георгий Викторович Вульф (1863-1925)

Уравнение Брегга-Вульфа



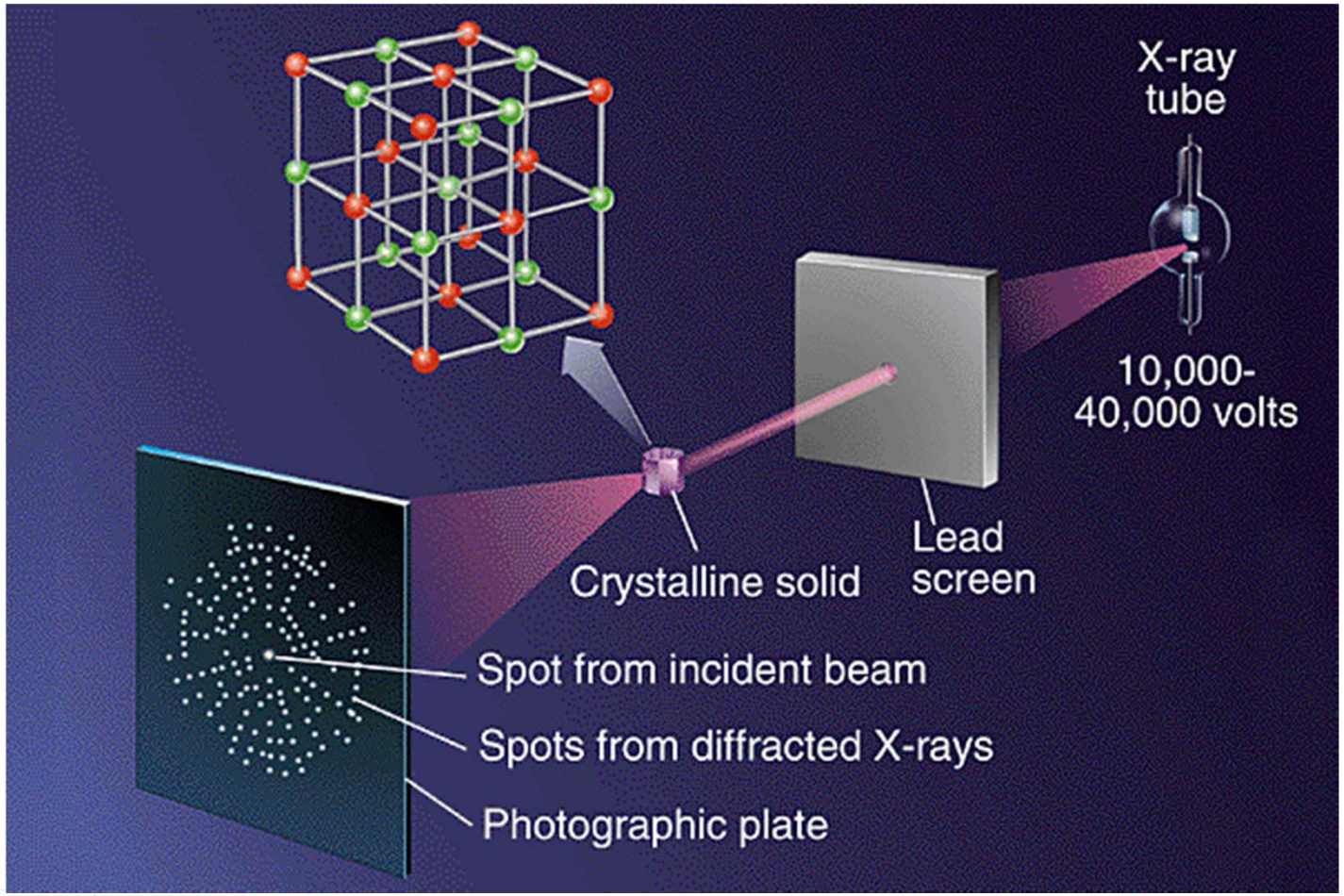
Уравнение Брэгга-Вульфа (условие дифракции): $n\lambda=2d\sin\theta$

Дифракция рентгеновских лучей

- Уравнение Брэгга-Вульфа: $n\lambda=2d\sin\theta$
- θ - угол отражения (измеряется экспериментально)
- d - межплоскостное расстояние (основной источник информации о веществе)
- λ – длина волны (известна, зависит от анода)
- n – порядок отражения (сколько длин волн, укладывается в разность хода лучей, «отраженных» соседними плоскостями)
- пример: плоская сетка 100 (*hkl*) – n = 2, тогда символ рентгеновского отражения будет 200 (*hkl*), n = 3 – 300 (*hkl*).

Дифракция рентгеновских лучей

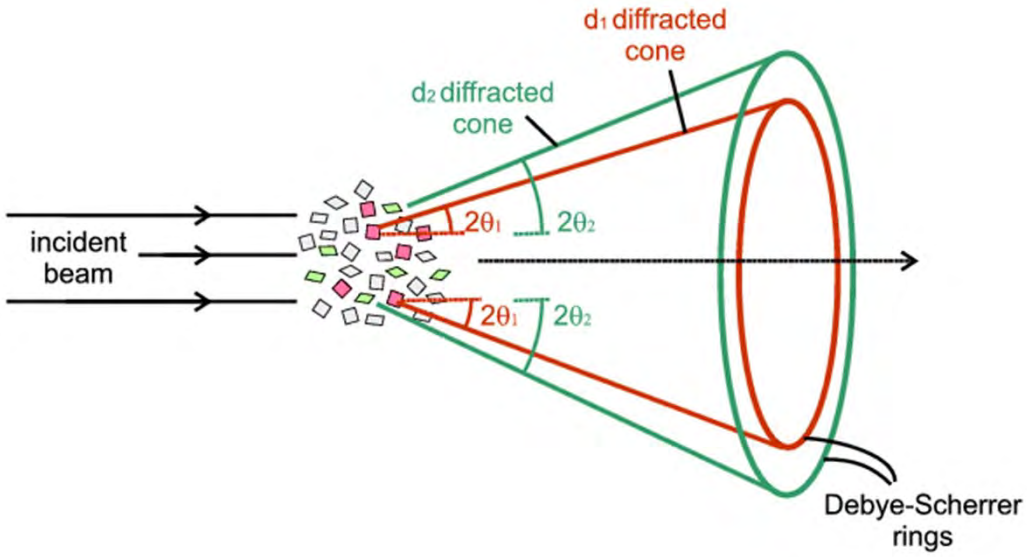
Рентгеновская дифрактометрия началась со структурных исследований отдельных крупных монокристаллов.

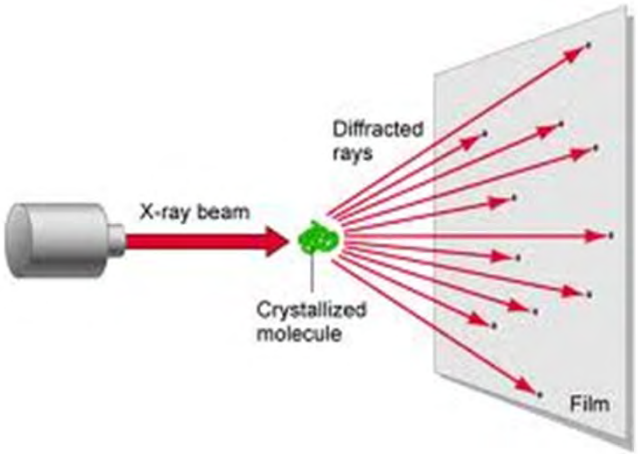


Дифракция рентгеновских лучей

Вторым главным направлением (по типу исследуемых объектов) является порошковая рентгенография, или рентгенография поликристаллов.

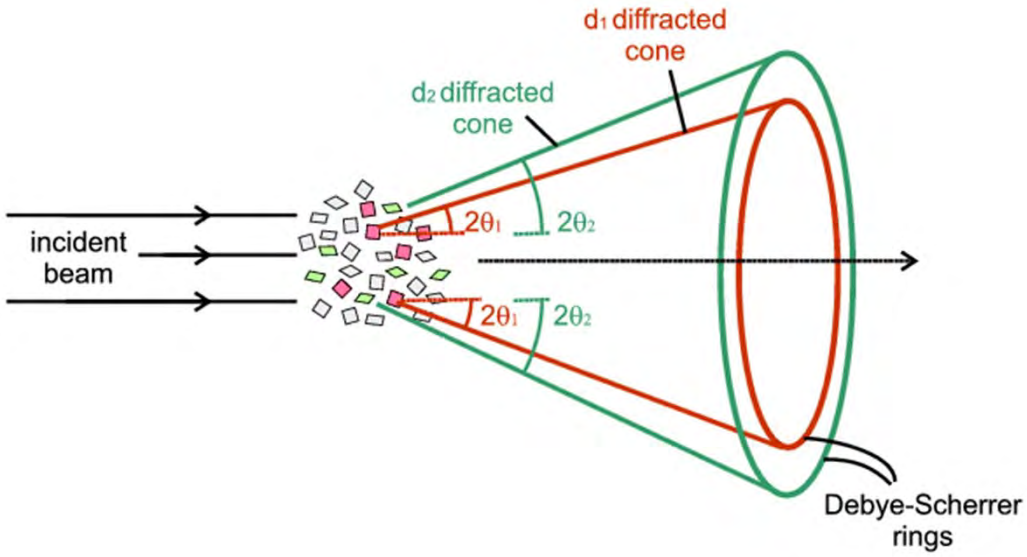
Метод получения дифракционной картины от поликристаллического препарата разработан в 1916 г. в Германии Петером Дебаем и Паулем Шеррером

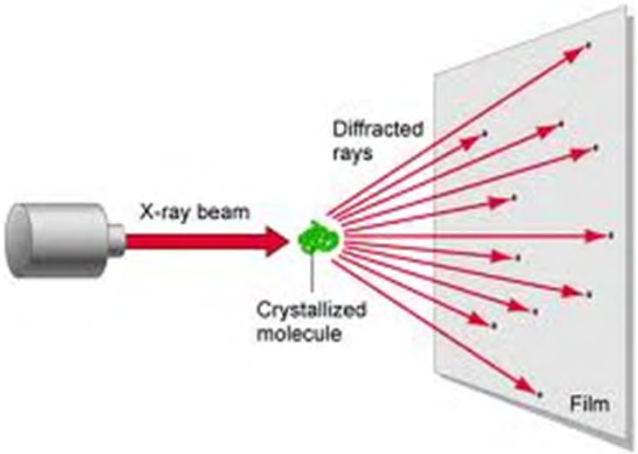




Дифракция рентгеновских лучей

Среди множества атомных плоскостей в зернах препарата найдутся такие, для ориентировки которых будет выполнятся условие Брэгга – Вульфа.

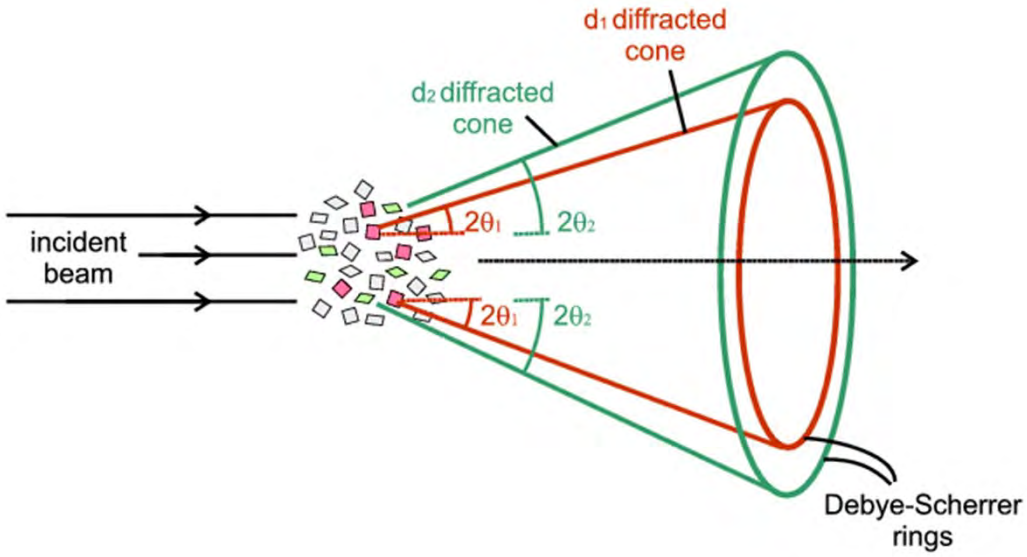


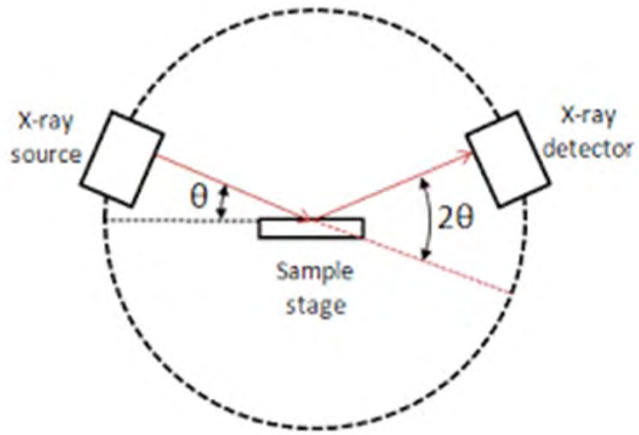


Дифракция рентгеновских лучей

Угол между такими плоскостями и первичным пучком обозначается θ, тогда угол между дефрагированными лучами и первичным пучком будет равен 2θ.

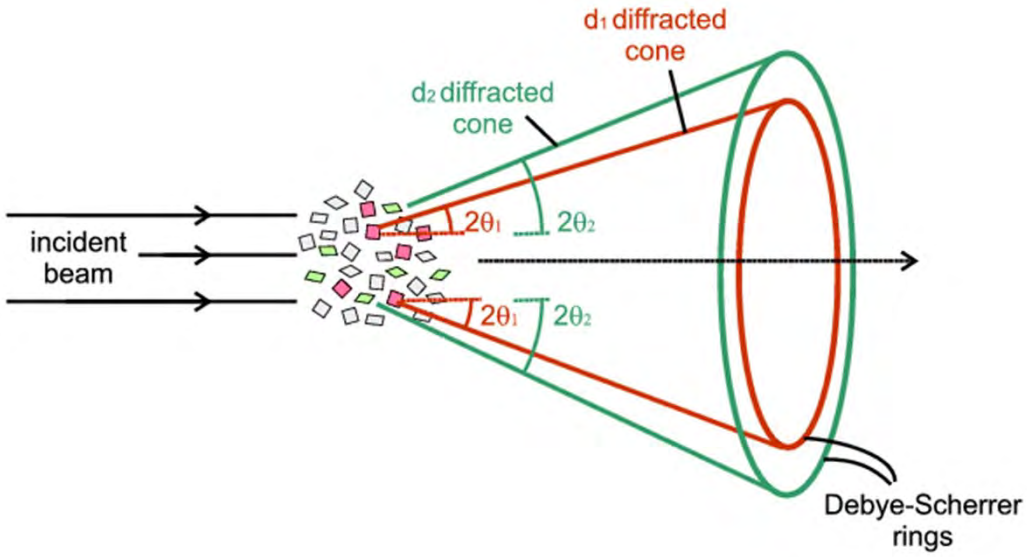
Но условие Брэгга – Вульфа может также выполняться для систем плоскостей наклонных к плоскости чертежа, но также составляющих угол θ с первичным пучком.

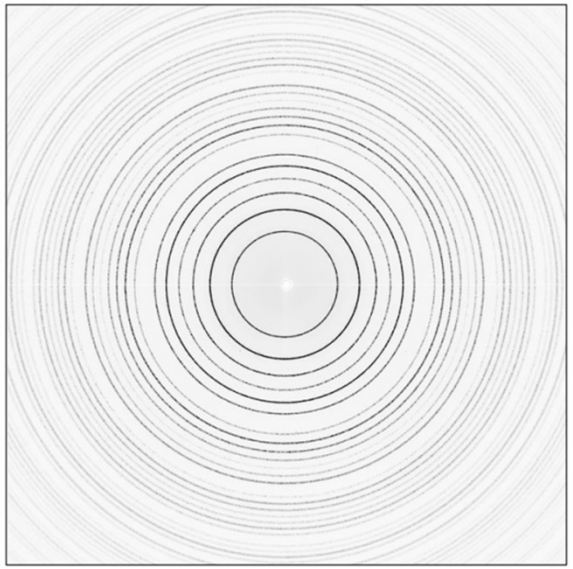




Дифракция рентгеновских лучей

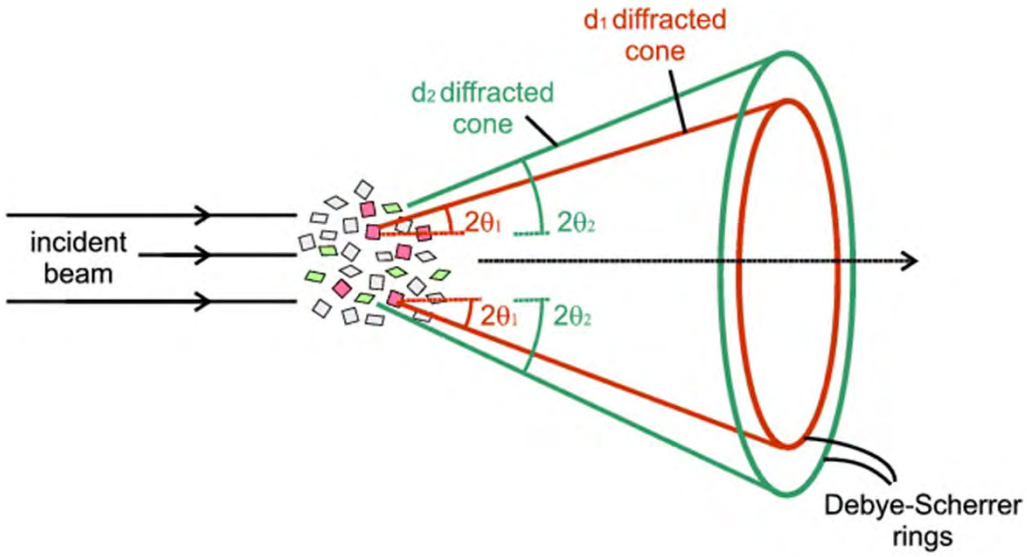
Кроме того, для увеличения числа плоскостей, по отношению к которым было бы справедливо уравнение Брэгга – Вульфа, образец с порошком вращается. Это приводит к созданию конуса из дифрагированных лучей с углом полураствора 2θ (первичный пучок совпадает с осью конуса). Учитывая большое количество отражающих положений – результатом является система коаксиальных конусов.

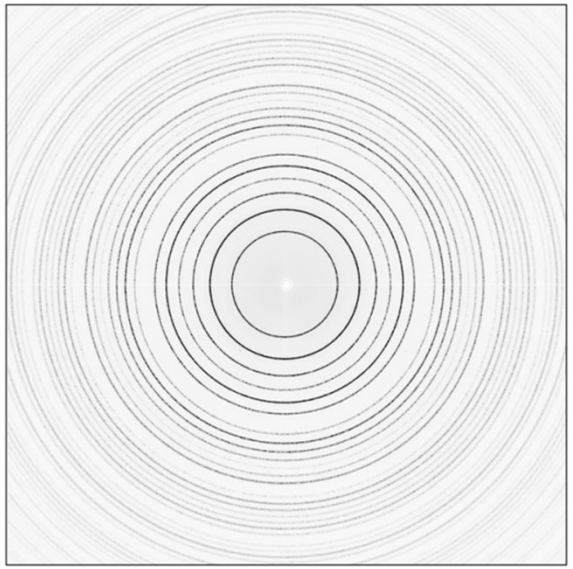




Дифракция рентгеновских лучей

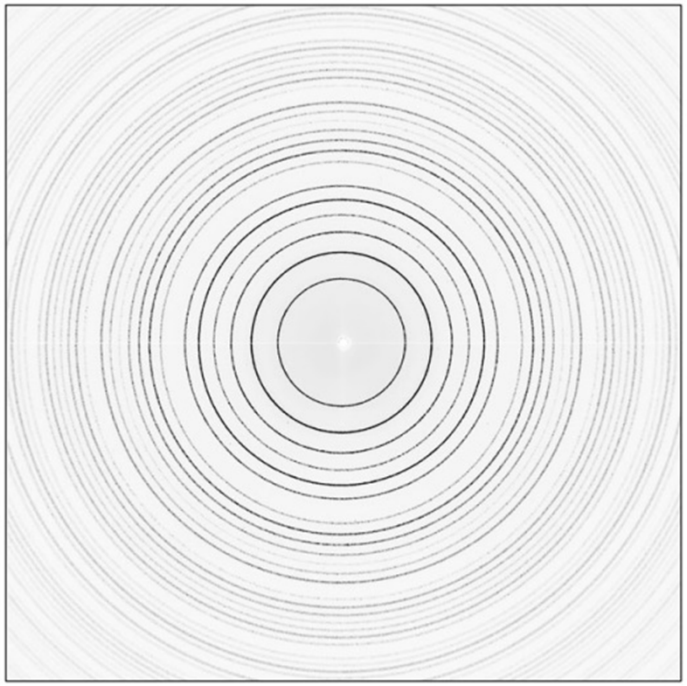
При этом $2\theta < 180°$, т.е. $\theta < 90°$. Это означает, что фиксироваться будут рефлексы от плоскостей, у которых $1/d_{hkl} < 2/\lambda$ или $(d_{hkl})_{min} = \lambda/2$.

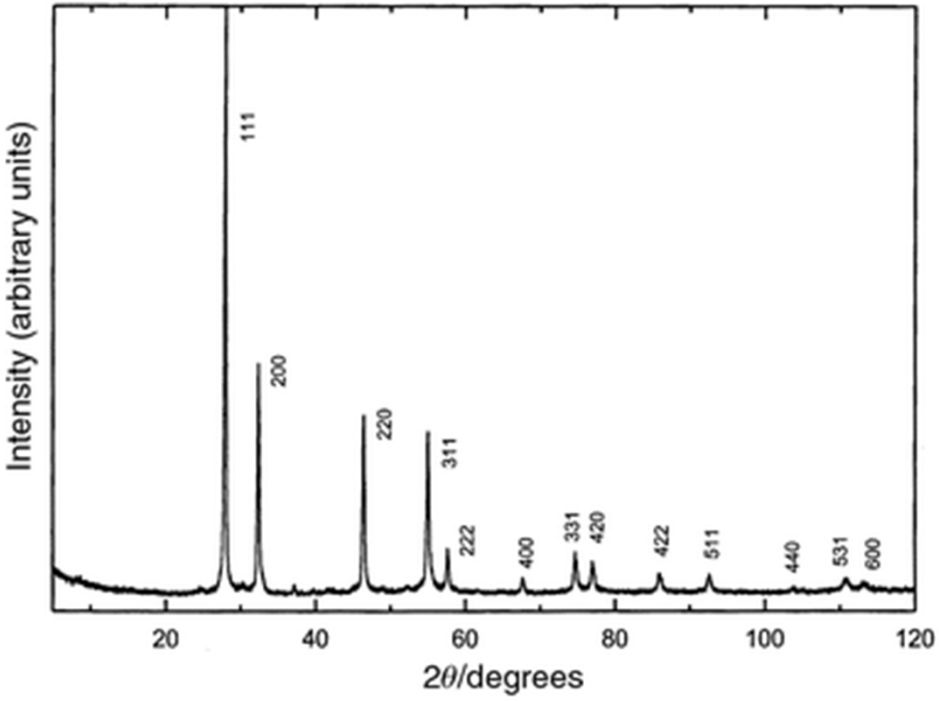




Дифракция рентгеновских лучей

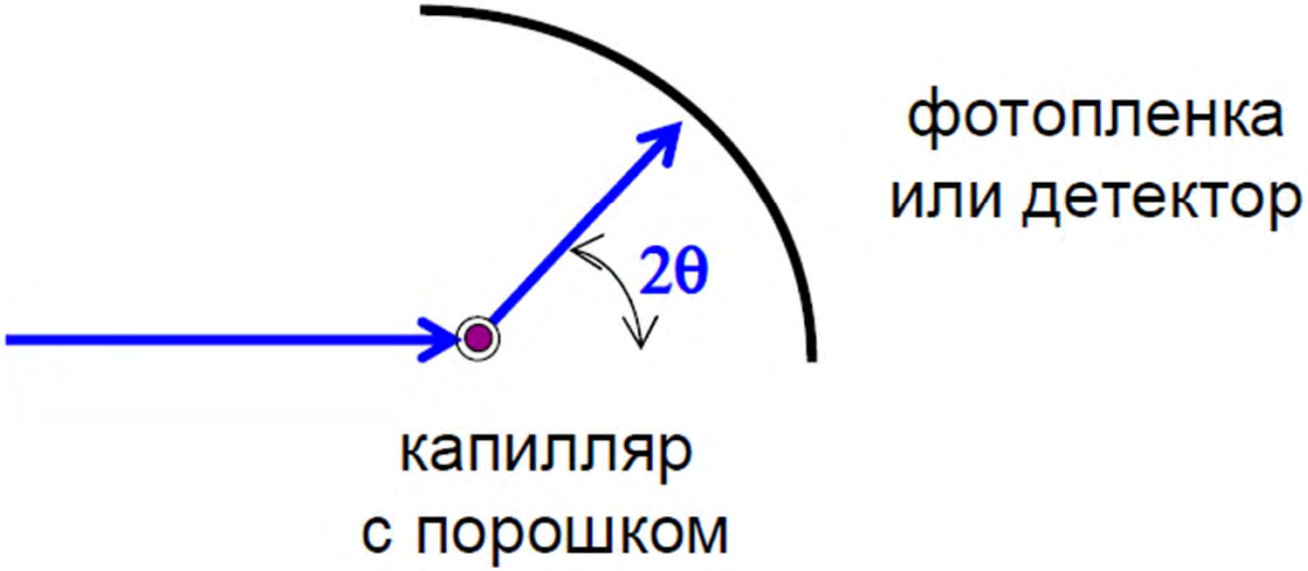
При этом $2\theta < 180°$, т.е. $\theta < 90°$. Это означает, что фиксироваться будут рефлексы от плоскостей, у которых $1/d_{hkl} < 2/\lambda$ или $(d_{hkl})_{min} = \lambda/2$.





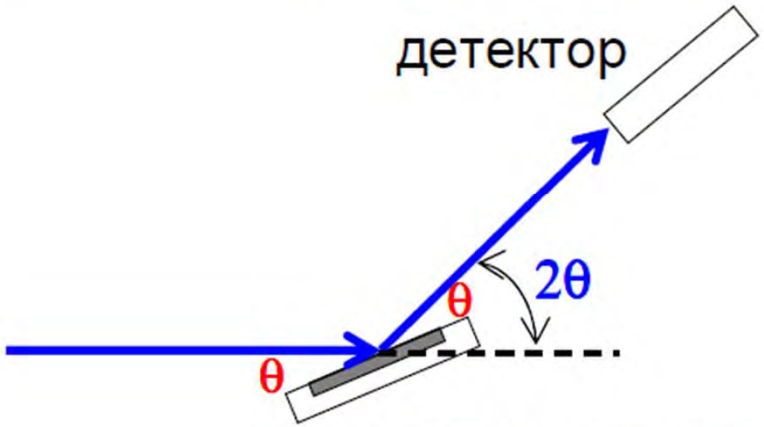
Дифракция рентгеновских лучей

На пропускание (по Дебаю – Шереру)

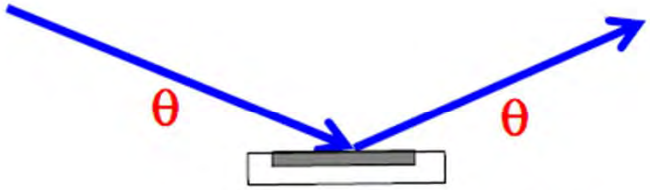


Дифракция рентгеновских лучей

На отражение (по Бреггу – Брентано)



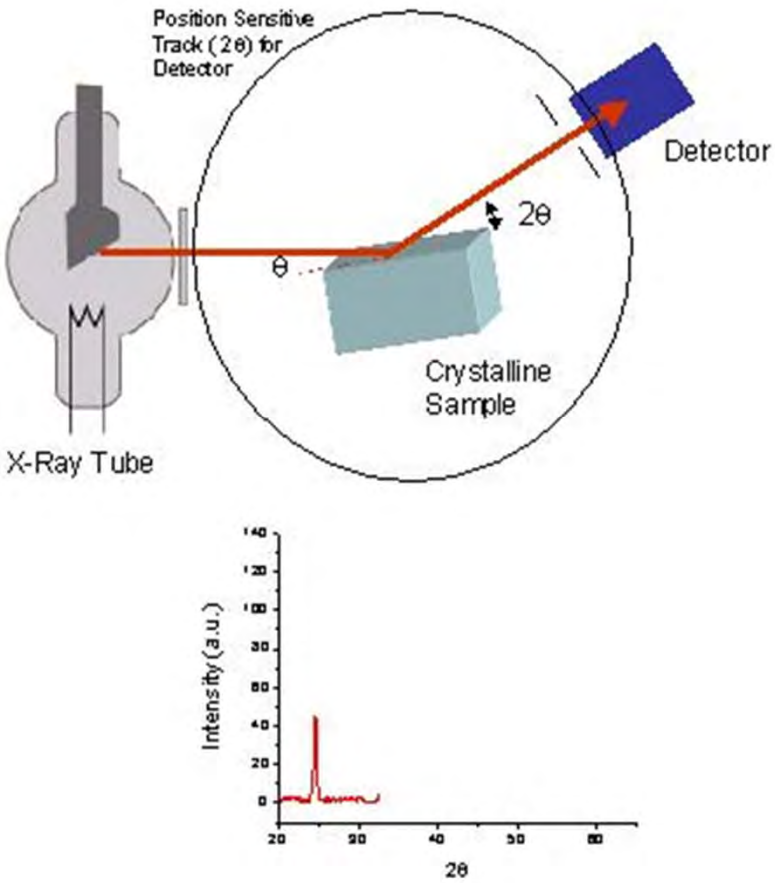
кювета с порошком

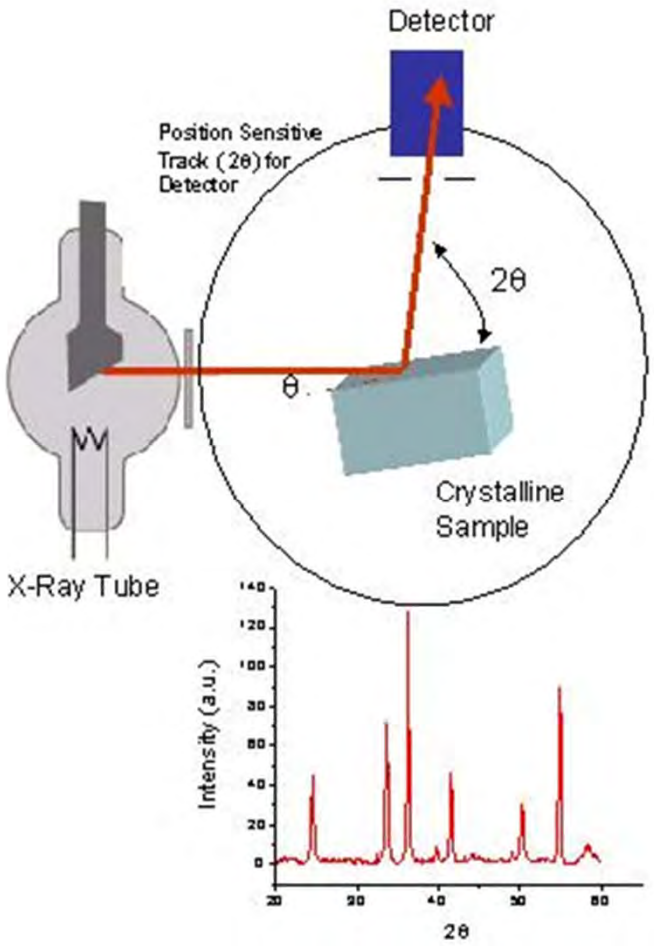


кювета

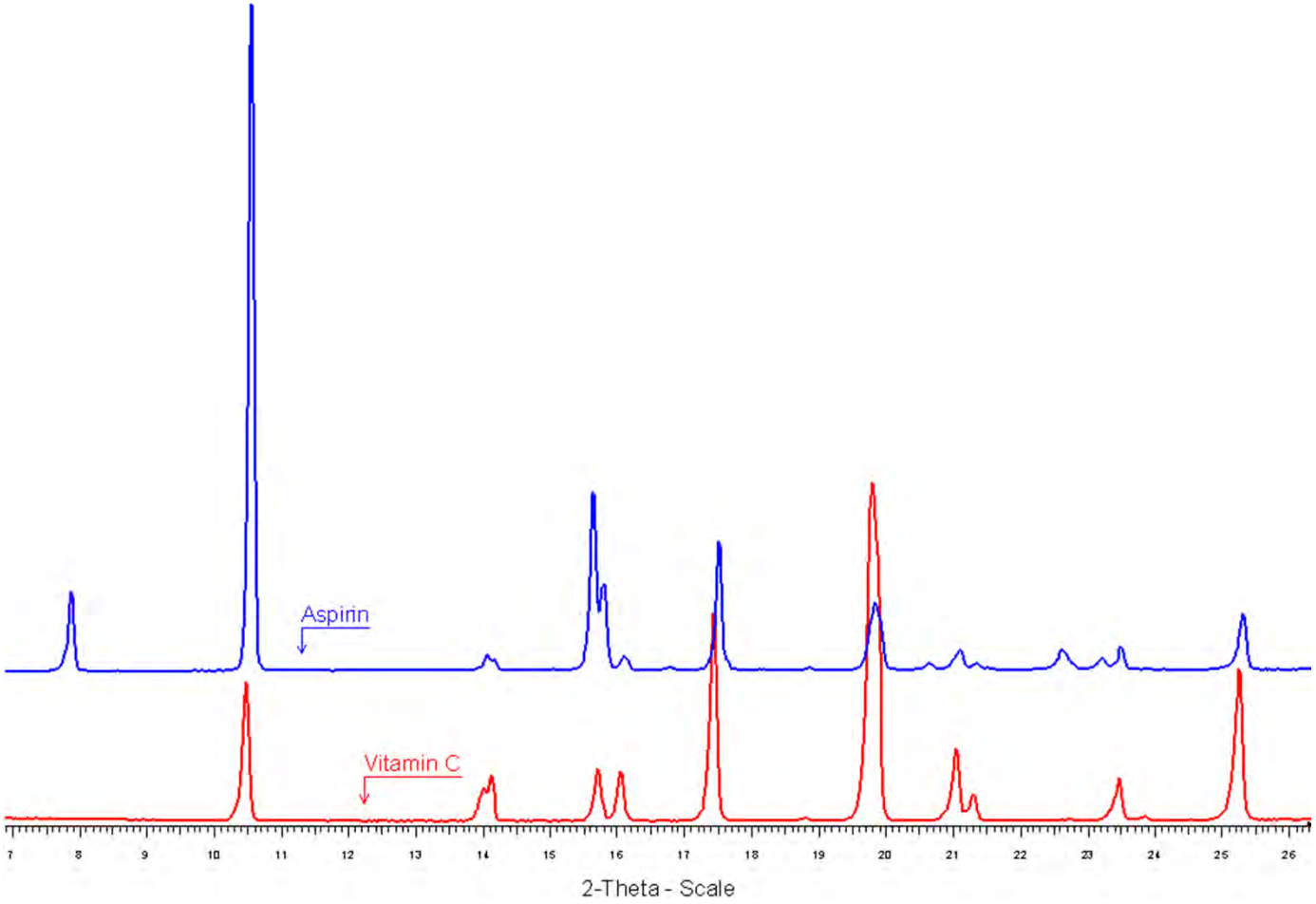
геометрия θ – θ

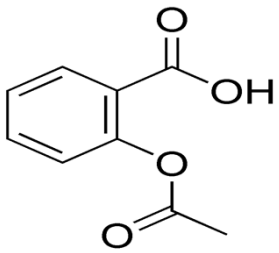
Дифракция рентгеновских лучей

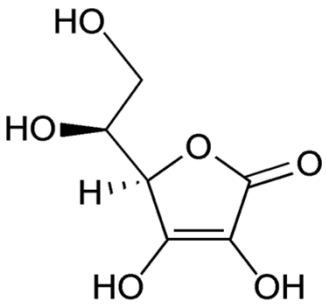




Дифракция рентгеновских лучей







Нобелевские премии

X-лучи (X-ray)

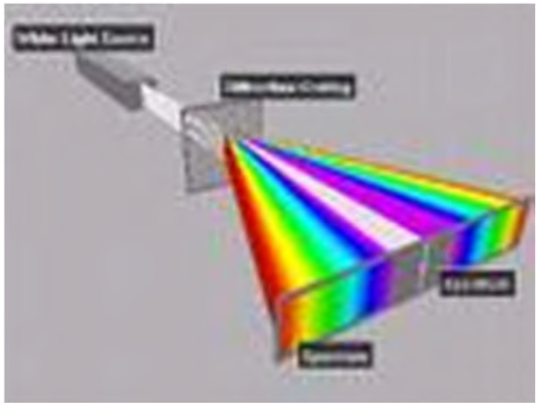
Вильгельм Конрад Рентген

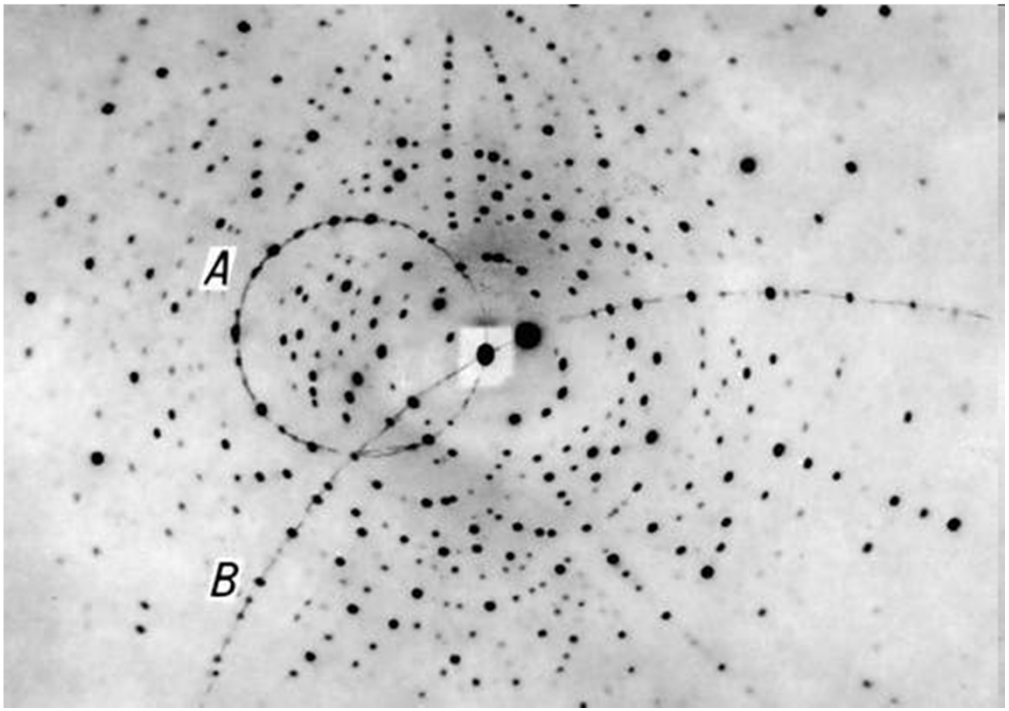
1901 Нобелевская премия по физики за открытие рентгеновских лучей

St.Petersburg State University

Нобелевские премии

Макс фон Лауэ



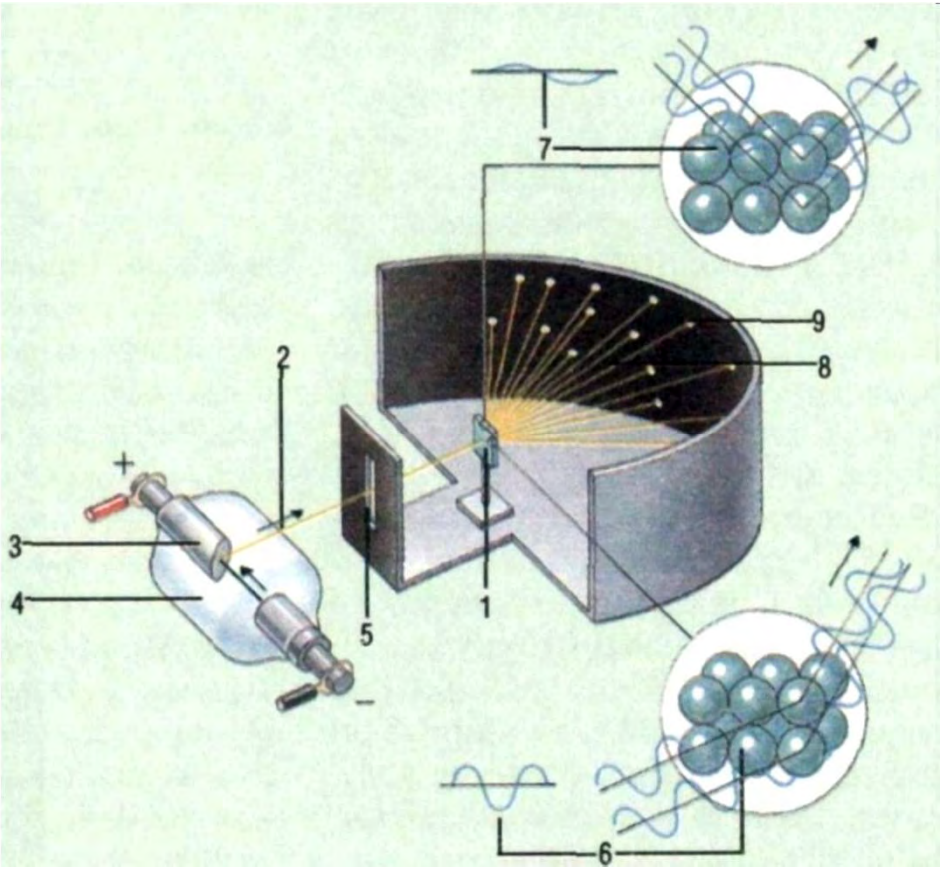


1914 Нобелевская премия по физике за открытие дифракции рентгеновских лучей на кристаллах

St.Petersburg State University

Нобелевские премии

сэр Уильям Генри Брэгг
сэр Уильям Лоуренс Брэгг

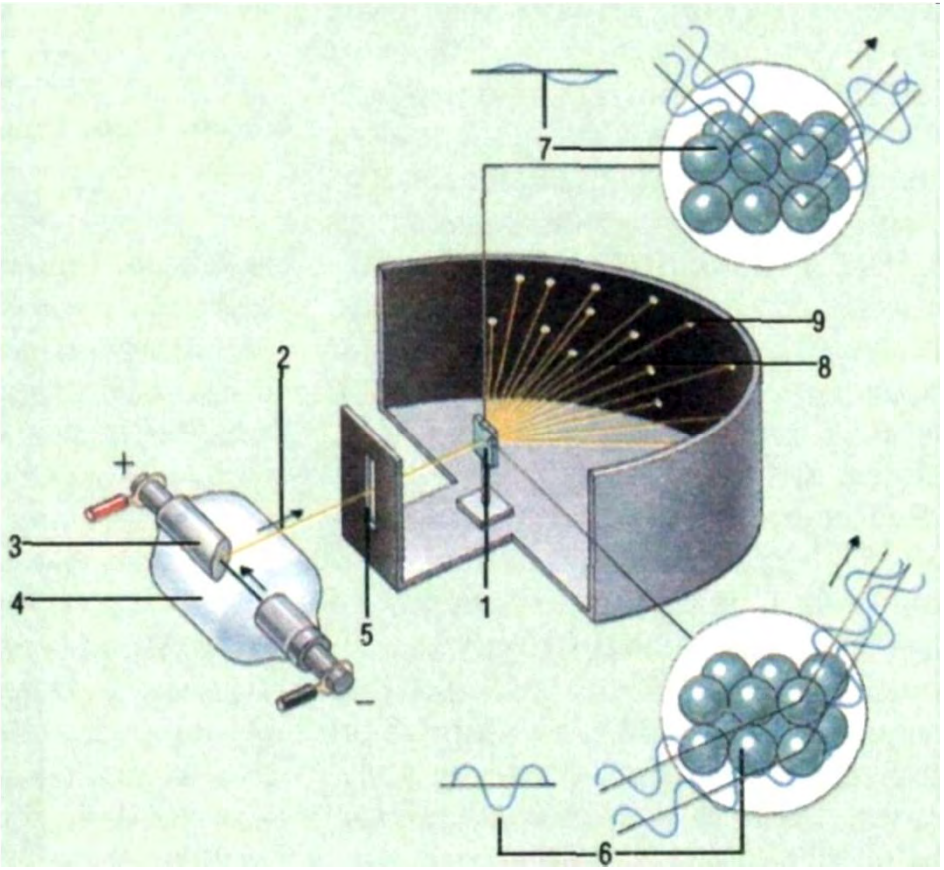


1915 Нобелевская премия по физике за исследование кристаллов рентгеновскими лучами

St.Petersburg State University

Нобелевские премии

Сотрудник У.Л. Брегга по Манчестерской лаборатории Г. Липсон впоследствии сделал замечание, что «изучение Х-лучей оказалось весьма благодатным для вылавливания нобелевских премий и надо только знать, где их ловить».

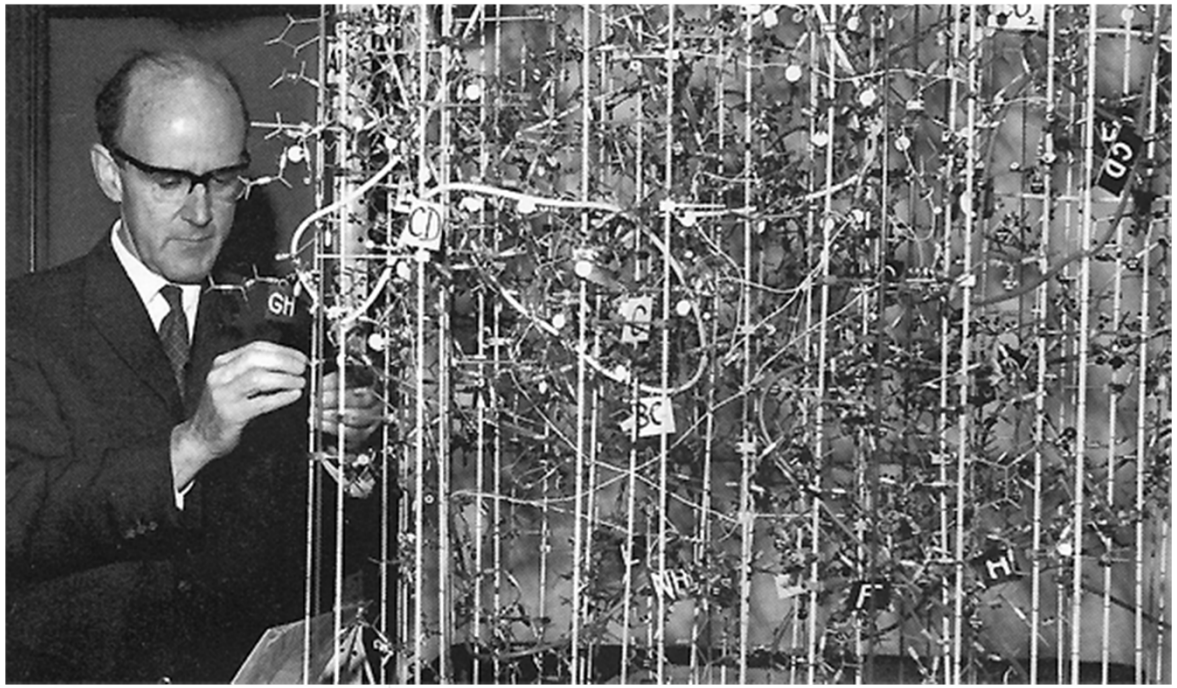


St.Petersburg State University

Нобелевские премии

Why water boils at 100ºC and methane at -161ºC; why blood is red and grass is green; why diamond is hard and wax is soft; why graphite writes on paper and silk is strong; why glaciers flow and iron gets hard when you hammer it; how muscles contract; how sunlight makes plants grow and how living organisms have been able to evolve into ever more complex forms…? The answers to all these problems have come from structural analysis.

Июль 1996 Колледж Черчилля, Кембридж



Макс Перуц (1914-2002)

рядом с моделью молекулы гемоглобина

St.Petersburg State University

Современное развитие

Установка прибора РФА “CheMin” на марсоход

Curiosity Rover, 2013

Современное развитие

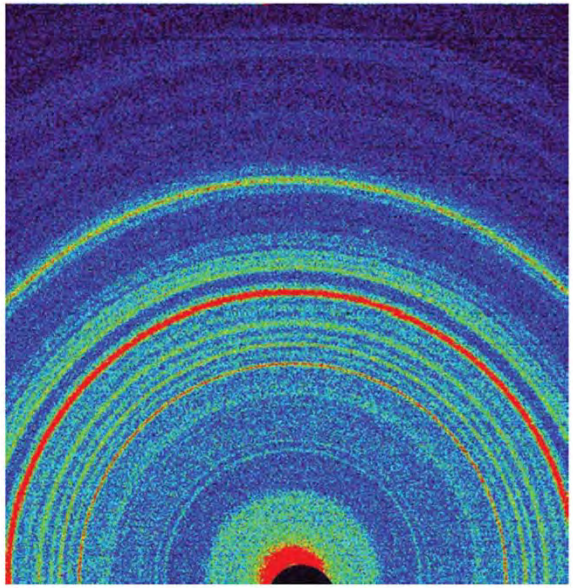
IUCrJ
ISSN 2052-2525
MATERIALS | COMPUTATION

The first X-ray diffraction measurements on Mars

David Bish,[a*] David Blake,[b] David Vaniman,[c] Philippe Sarrazin,[d] Thomas Bristow,[b] Cherie Achilles,[a] Przemyslaw Dera,[e] Steve Chipera,[f] Joy Crisp,[g] R. T. Downs,[h] Jack Farmer,[i] Marc Gailhanou,[j] Doug Ming,[k] John Michael Morookian,[g] Richard Morris,[k] Shaunna Morrison,[h] Elizabeth Rampe,[k] Allan Treiman[l] and Albert Yen[g]

Table 2
Mineralogy of the John Klein and Cumberland mudstones (wt%).

With the exception of values <1 %, all values have been rounded to the nearest unit.

Mineral	John Klein	Cumberland
Plagioclase	22	22
Fe-forsterite	3	1
Augite	4	4
Pigeonite	6	8
Orthopyroxene	3	4
Magnetite	4	4
Anhydrite	3	1
Bassanite	1	1
Sanidine	1	2
Quartz	0.4†	0.1†
Hematite	0.6†	1
Ilmenite		0.5†
Akaganeite	1	2
Pyrite	0.3†	
Pyrrhotite	1	1
Phyllosilicate	22	18
Amorphous	28	31

argue against this explanation (*e.g.* Bish *et al.*, 2003). The presence of poorly ordered phyllosilicates in both John Klein and Cumberland supports alteration involving liquid water, although the persistence of a significant amorphous component (~30%) in both of these samples suggests either that interactions with liquid water were not long lived or that the hydrous minerals in these samples formed elsewhere and were later transported.