

Ю.Л.Словохотов

**Кристаллохимия**  
**(строение кристаллических веществ**  
**и материалов)**

Курс лекций для студентов химического факультета МГУ

**Введение**

Кристаллы – это бесконечные периодические структуры, составленные из атомов

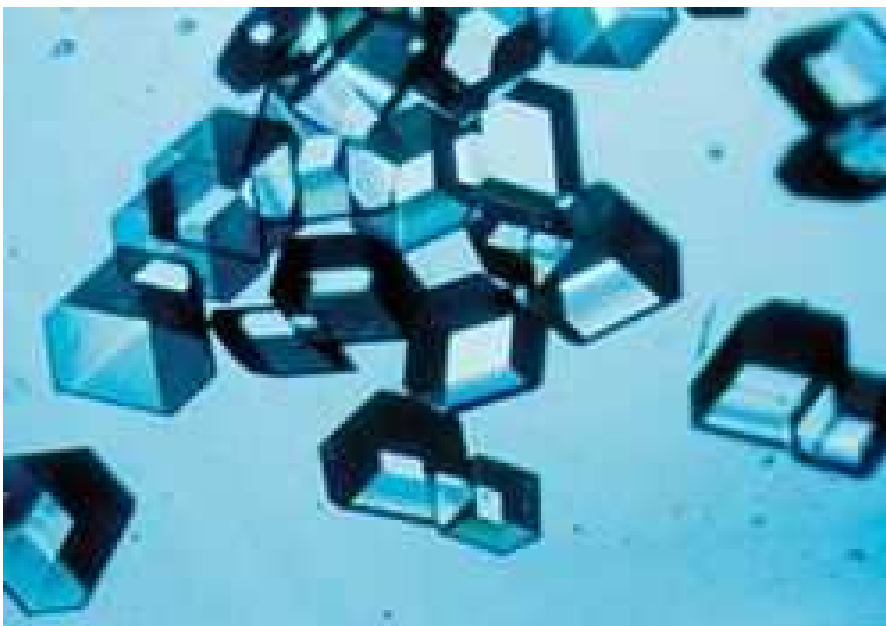
Они могут быть одномерными (цепочки), двумерными (слои, пленки) и трехмерными (то, что обычно и называют кристаллами)

**Кристаллохимия – наука об атомном строении кристаллов и его влиянии на физико-химические свойства кристаллических веществ**

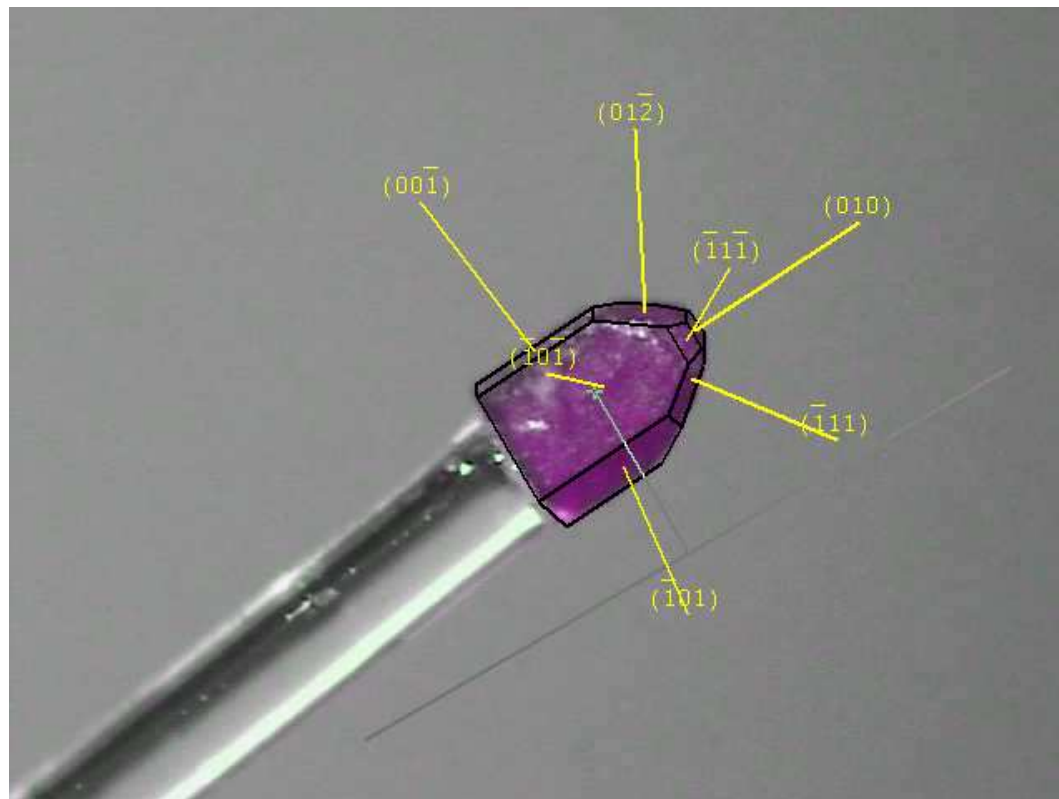
# Какими бывают кристаллы



Природный кварц ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>)



Инсулин



Монокристалл на стеклянном  
волокне (размеры 0.1 – 0.3 мм);  
обозначены индексы граней

*S.Lindeman, Marquette University, USA*

**БАЗОВЫЙ КУРС КРИСТАЛЛОХИМИИ**

**кристаллография**

наноматериалы

Физическая  
кристаллография  
(кристаллофизика)

кристаллохимия

Супрамолекулярная  
химия

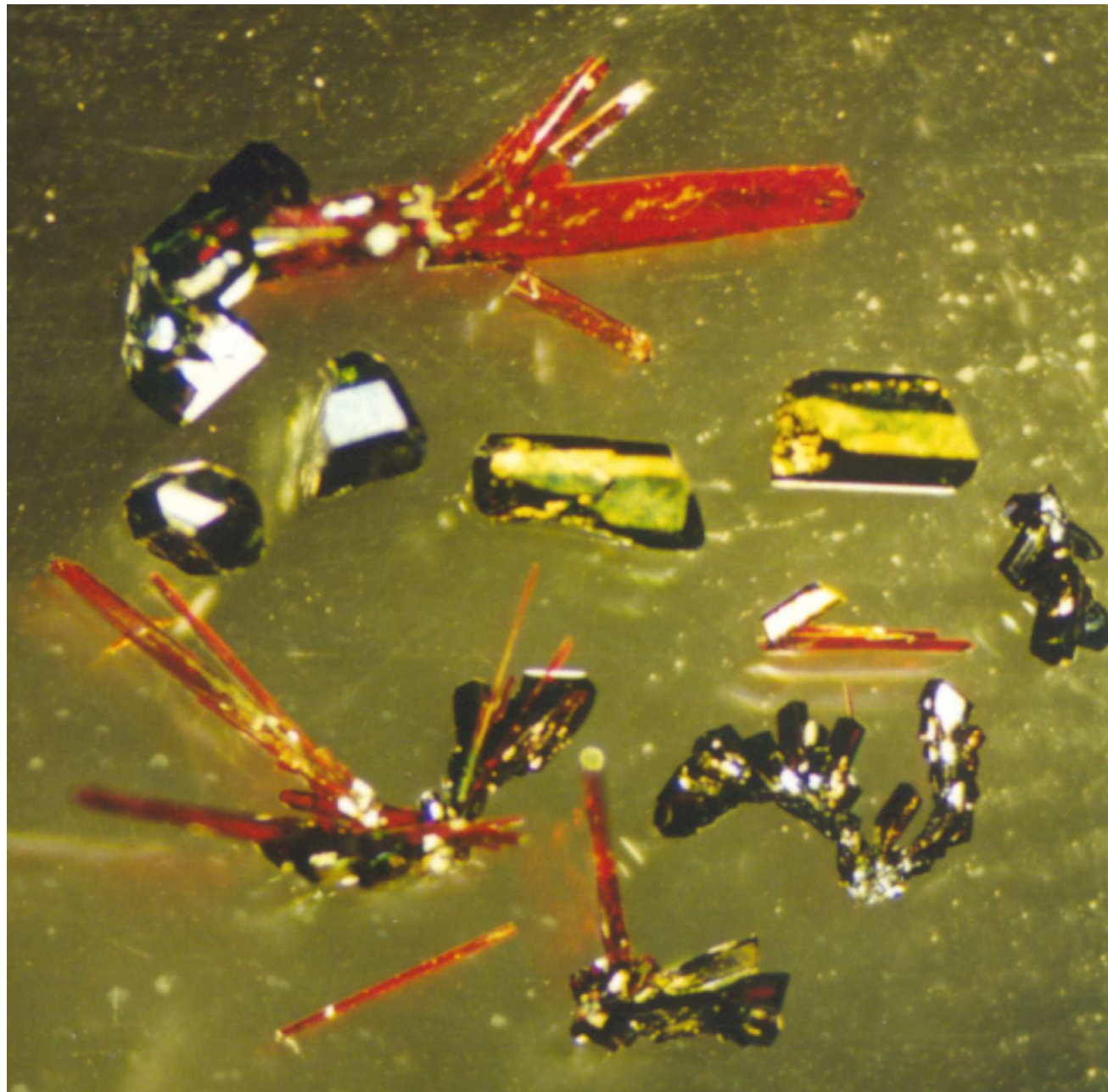
И так далее

Геометрическая кристаллография

**ФТТ**

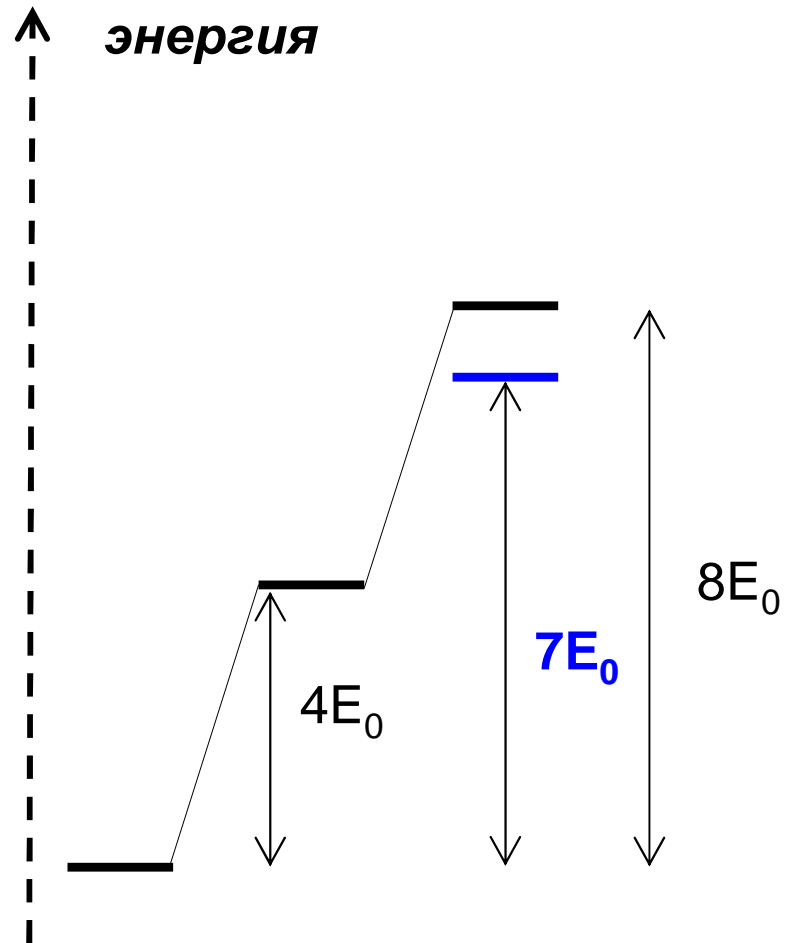
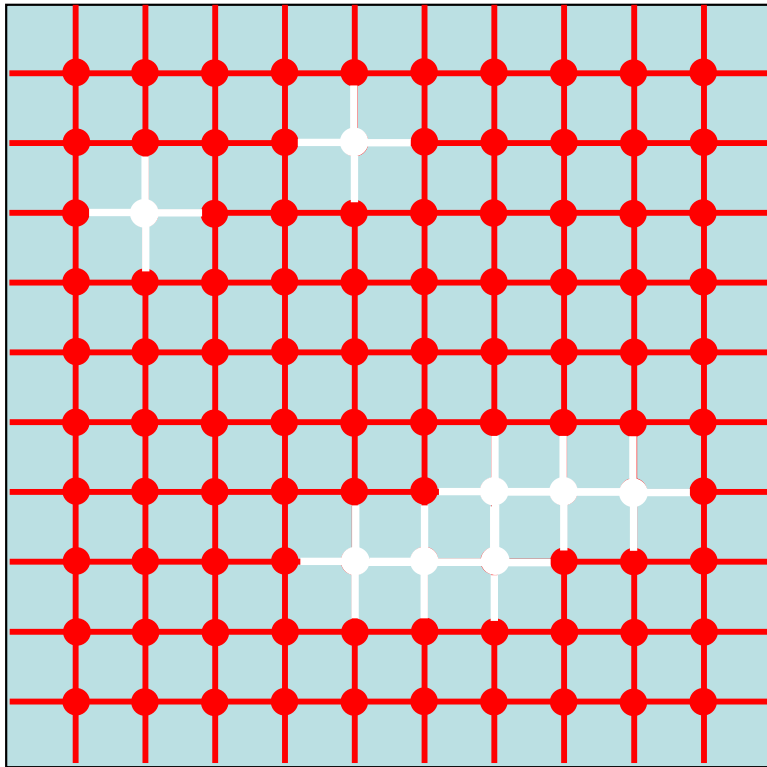
**Дифракционные методы**

Кристаллы 1,1-дициано-4-(4-диметиламинофенил)-  
1,3-бутадиена под микроскопом

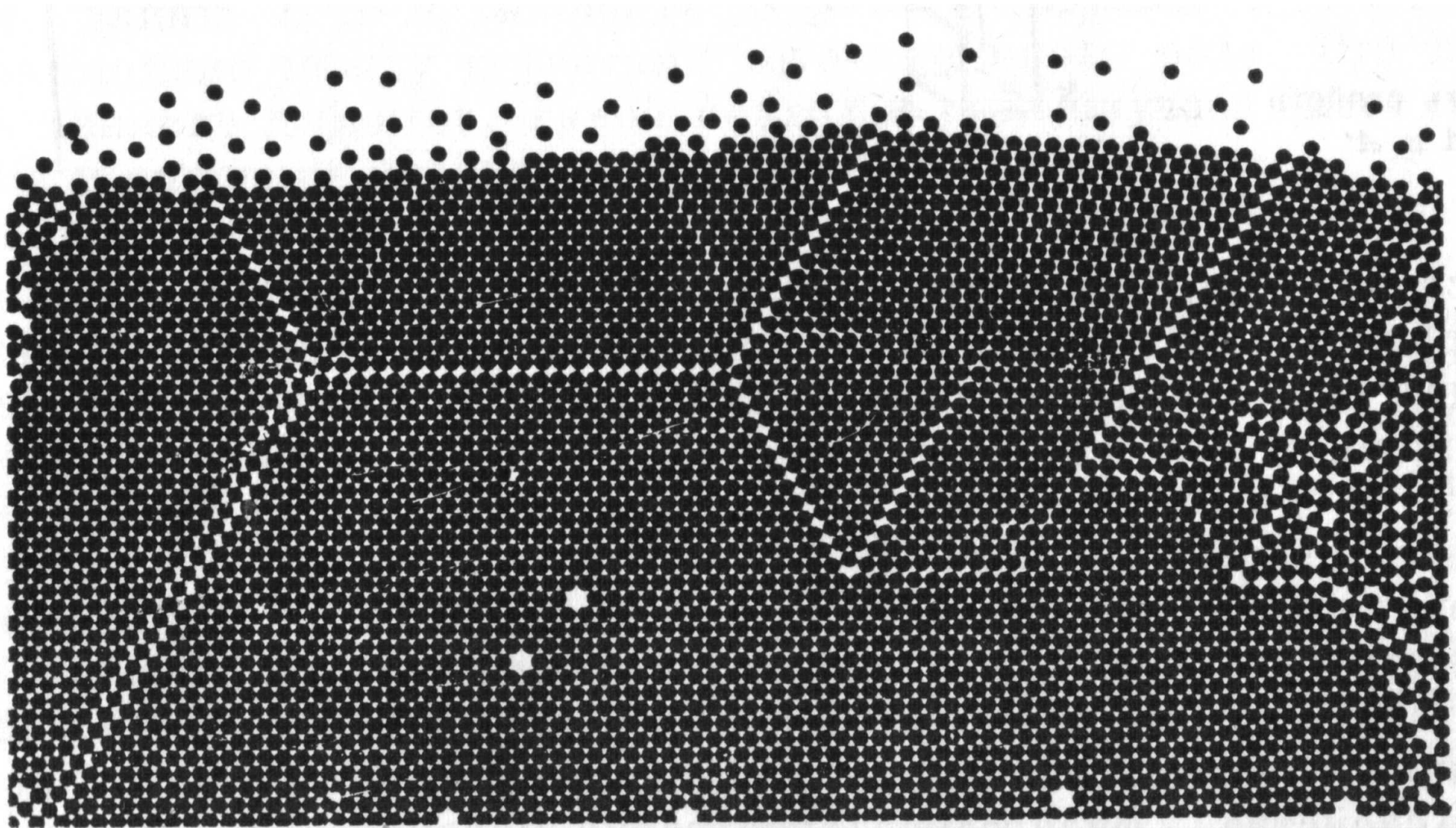


Мозаичное строение кристалла: домены  
средние размеры домена ~100-1000 нм  
границы доменов: сетка дислокаций

# «Притяжение» дефектов в кристалле

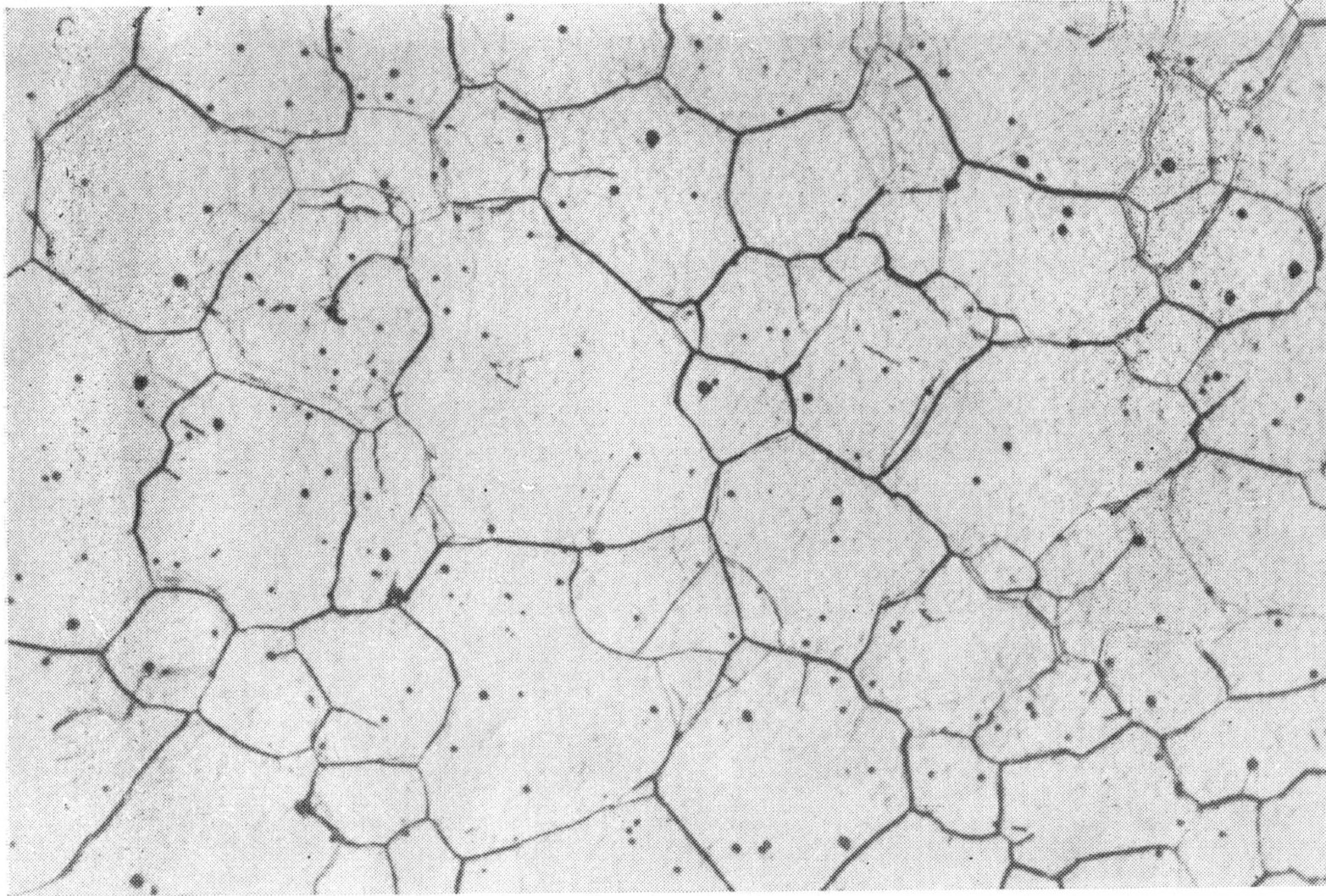


# Дефекты и дислокации в модельном кристалле



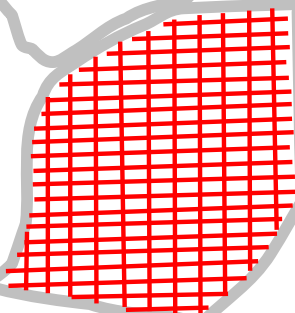


## Дислокации и домены в стальной пластинке



Б.К.Вайнштейн, «Современная кристаллография», т.1, стр. 14

**Домены в кристалле  
немного разориентированы**



**внутренность домена:  
почти идеальный кристалл**

**Идеальный кристалл –  
это дифракционная решетка,  
составленная из атомов, с кратчайшим  
периодом  $\geq 0.2 - 0.3$  нм (  $2 - 3 \text{ \AA}$  )**

**Атомное строение кристаллов  
(кристаллические структуры)  
можно исследовать по картине рассеяния  
излучения с длиной волны  $\sim 0.1$  нм ( $1 \text{ \AA}$ ):  
пучка фотонов, нейтронов или электронов**

химфак МГУ  
осень 2009 г.

Лекция №1

# Рентгеновское излучение

# Излучение = поток микрочастиц

Элементарные частицы, пучки которых используются в приложениях  
(нейтрино в приложениях не используется)

Частица	Символ	Масса покоя, МэВ	Заряд	Спин	Среднее время жизни
фотон	$\gamma$	0	0	1	$\infty$
<del>нейтрино</del>	<del><math>\nu</math></del>	<del><math>\approx 0</math></del>	<del>0</del>	<del><math>1/2</math></del>	<del><math>\infty</math></del>
электрон	$e^-$	0.511	-1	$1/2$	$\infty$
позитрон	$e^+$	0.511	+1	$1/2$	$\infty$
мюон	$\mu$	106.0	-1	$1/2$	$2.6 \cdot 10^{-6}$ с
протон	$p$	938.3	+1	$1/2$	$\infty$
нейтрон	$n$	939.6	0	$1/2$	$\approx 15$ мин.

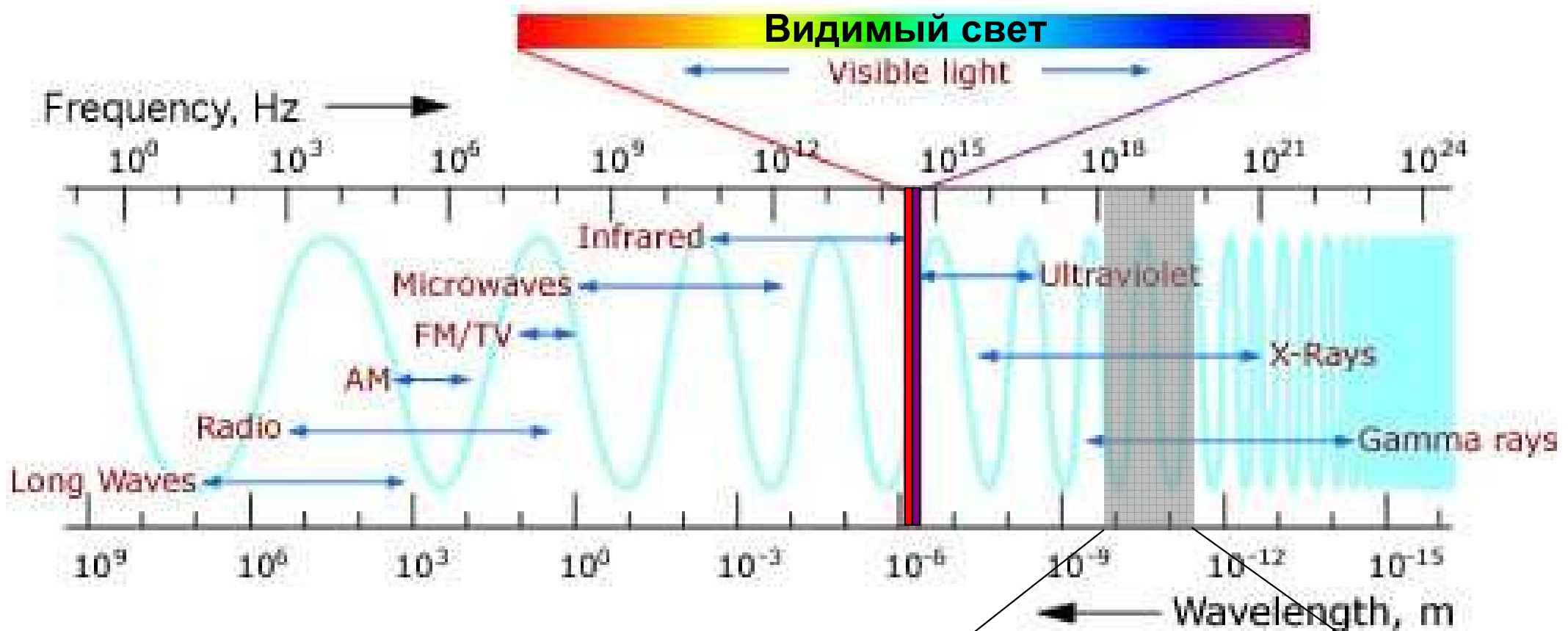
$$E = mc^2$$

Взаимопревращения элементарных частиц

$n \rightarrow p + e^- + \nu_e$       распад нейтрона

$e^- + e^+ \rightarrow k\gamma$       ( $k = 1 - 3$ ) аннигиляция  
и многое другое

# Спектр электромагнитного излучения



**«наша» область  
рентгеновского излучения**

# Рентгеновское излучение

Жесткое (коротковолновое) электромагнитное излучение

$\lambda \sim 5 - 0.5 \text{ нм}$   
( $50 - 5 \text{ \AA}$ )

мягкое  
рентгеновское  
излучение

$\lambda \sim 100 - 1 \text{ пм}$   
( $1 - 0.01 \text{ \AA}$ )

$E \sim 10 - 200 \text{ кэВ}$

жесткое  
рентгеновское  
излучение

$E \sim 300 - 3000 \text{ эВ}$

$$\lambda(\text{\AA}) \approx 12.40 / E(\text{кэВ})$$

ВУФ: вакуумный  
ультрафиолет

Рентгеновское излучение  
мягкое    Ж Е С Т К О Е

$\gamma$ -излучение  
 $E > 0.5 - 1 \text{ МэВ}$

# 1895: Вильгельм Конрад Рентген, открытие X-лучей



1896, Вихерт и Стоукс:  
X-лучи - очень короткие  
электромагнитные волны

1907, Вин: оценка длины волны  
рентгеновского излучения  $\sim 10^{-8}$  см

1910, Лауэ: уравнения для “атомных”  
2D- и 3D-дифракционных решеток

1912, Фридрих и Книппинг:  
первая дифрактограмма



# Источники рентгеновского излучения

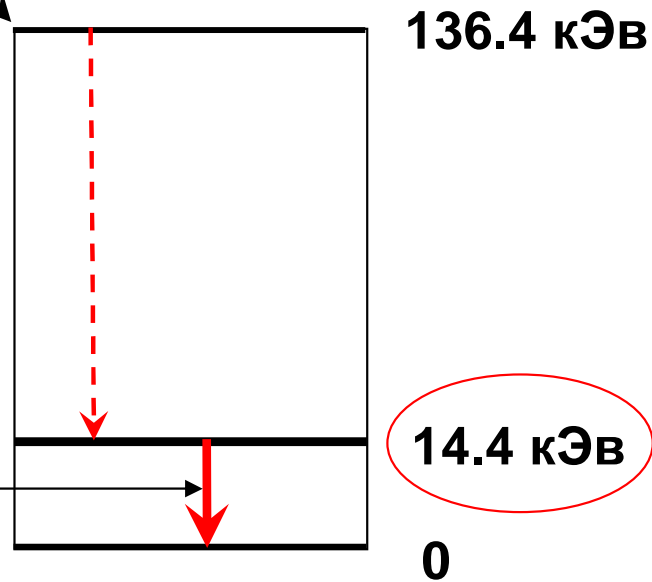
1. Радиоактивные изотопы ( $\gamma$ -излучатели)
2. Рентгеновские трубки: (а) с неподвижным анодом  
(б) с вращающимся анодом
3. Ускорители легких частиц, лазеры на свободных электронах (СИ: синхротронное излучение)

# Гамма-излучатели: мессбауэровские изотопы



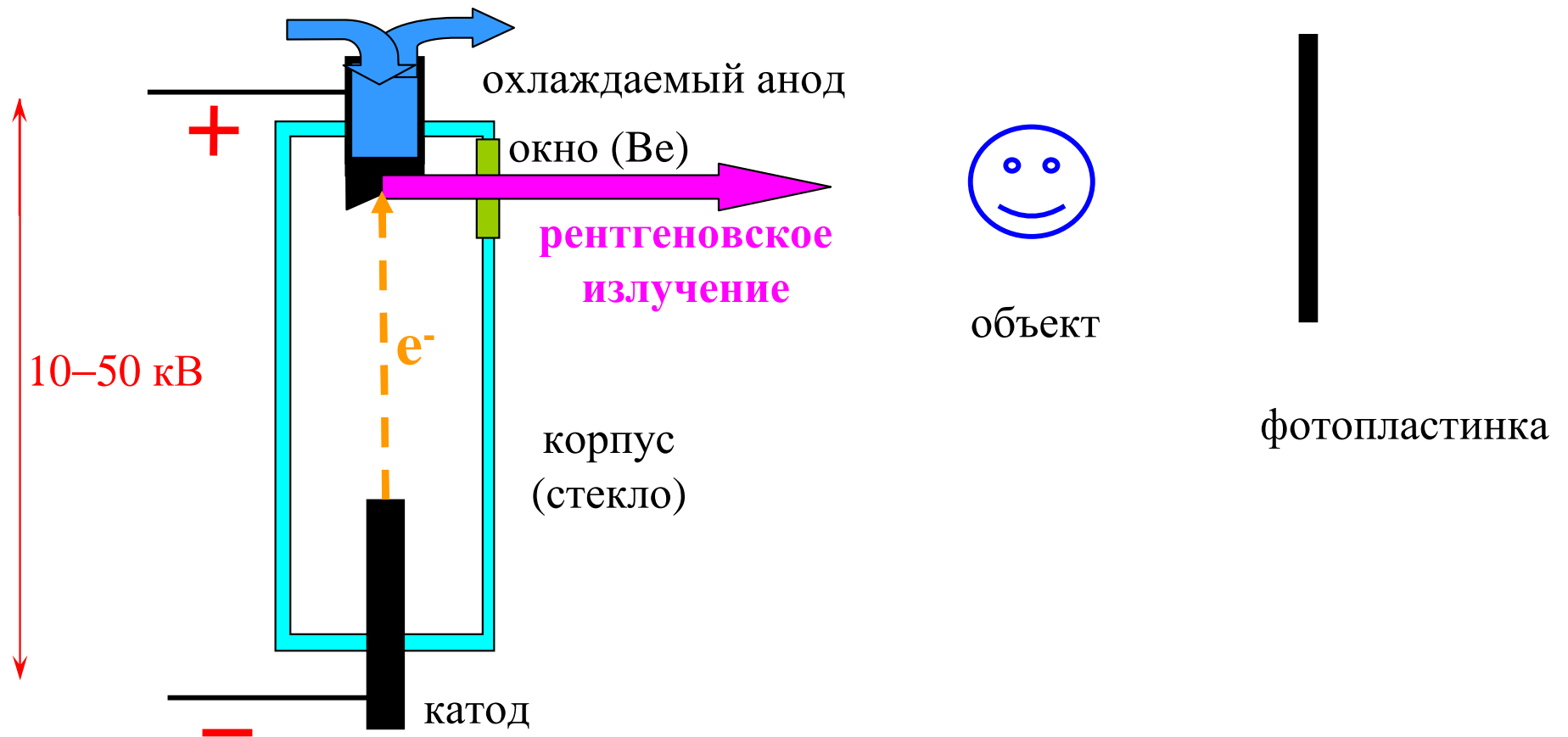
К-захват

Основная компонента  
 $\gamma$ -излучения долгоживущего  
квантового уровня в ядре  $^{57}\text{Co}$



лежит в обычном диапазоне  
энергии рентгеновского излучения

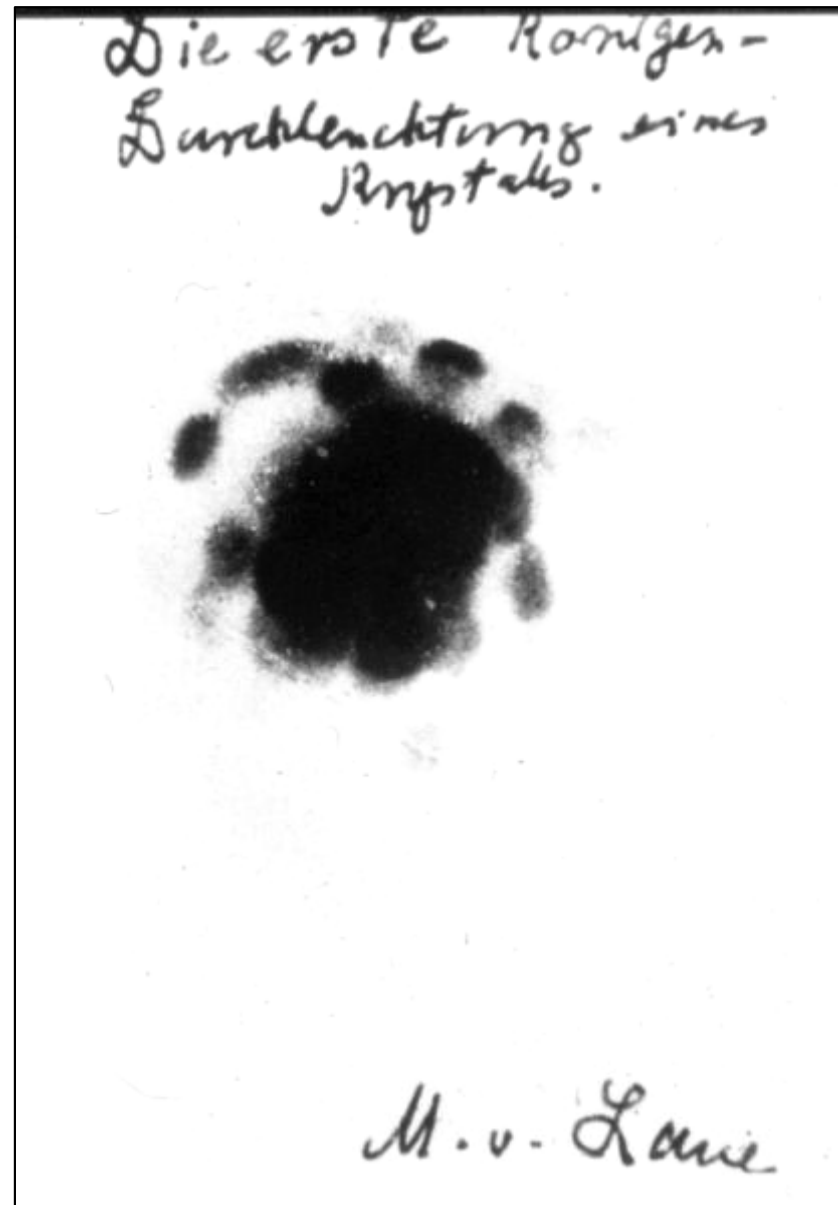
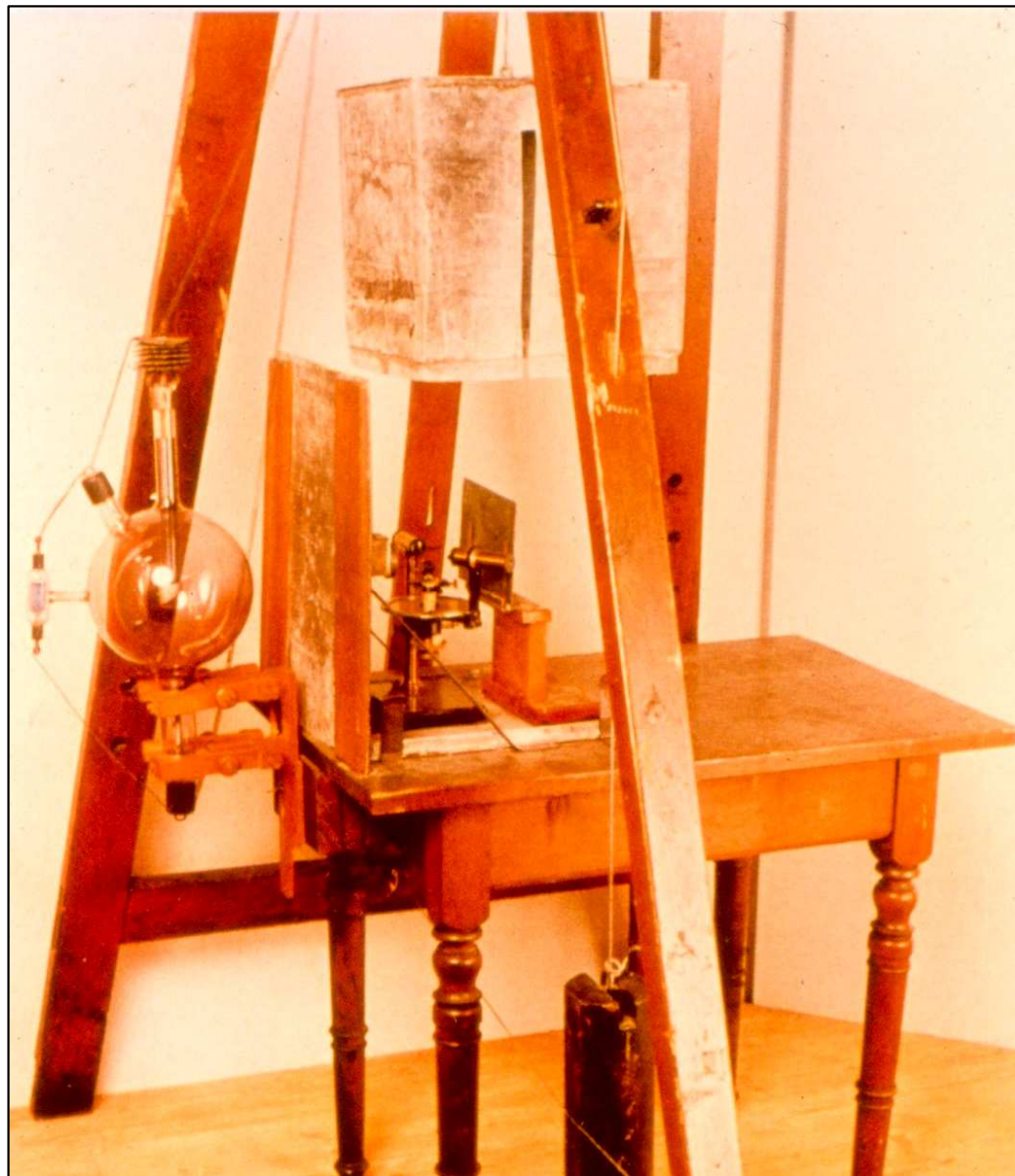
# Рентгеновская трубка (схема)



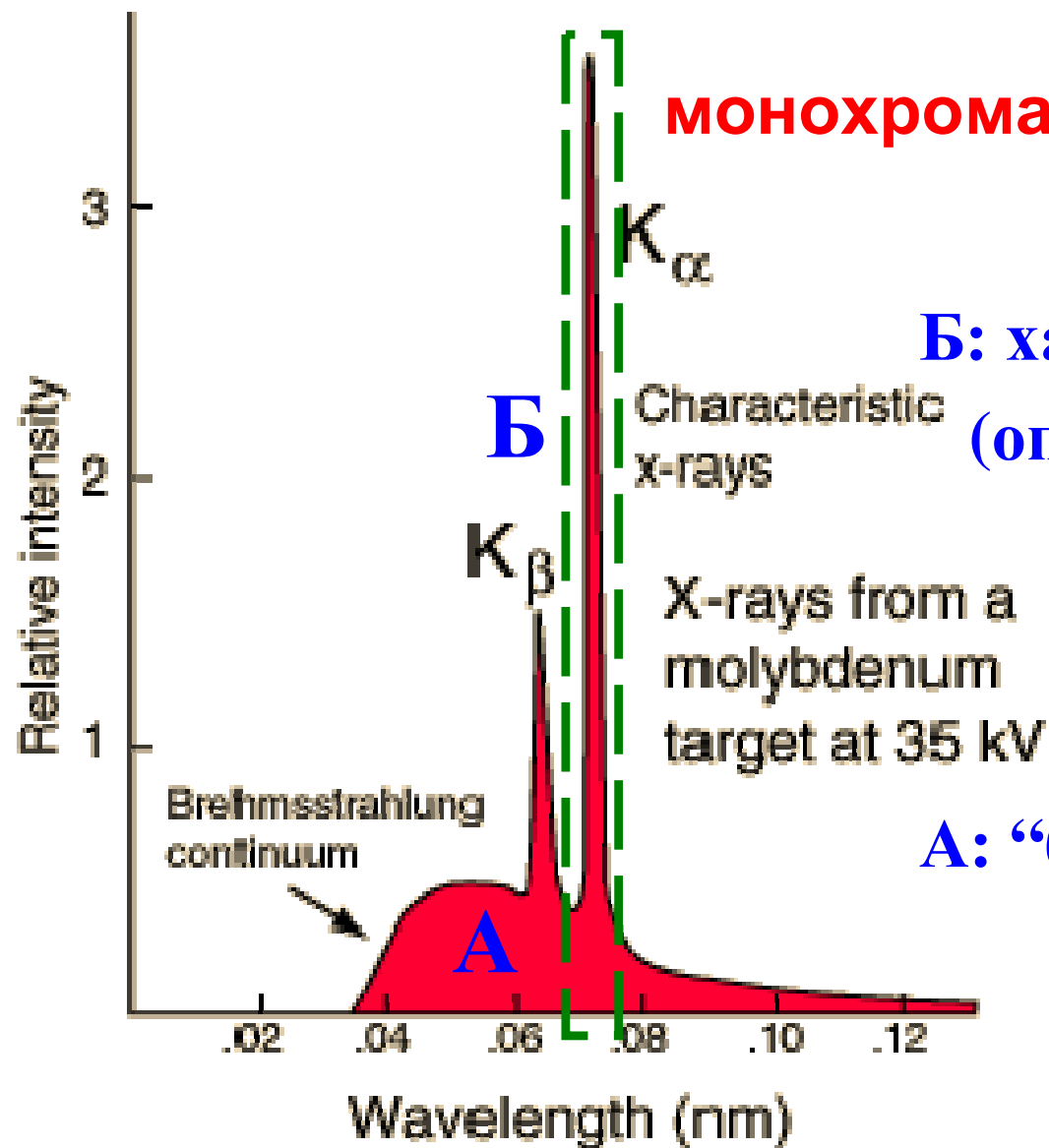
# Один из первых рентгеновских снимков



# Первая рентгеновская установка (1912г.) и первая дифрактограмма кристалла медного купороса



# Спектр излучения трубки с Мо-анодом (схема)

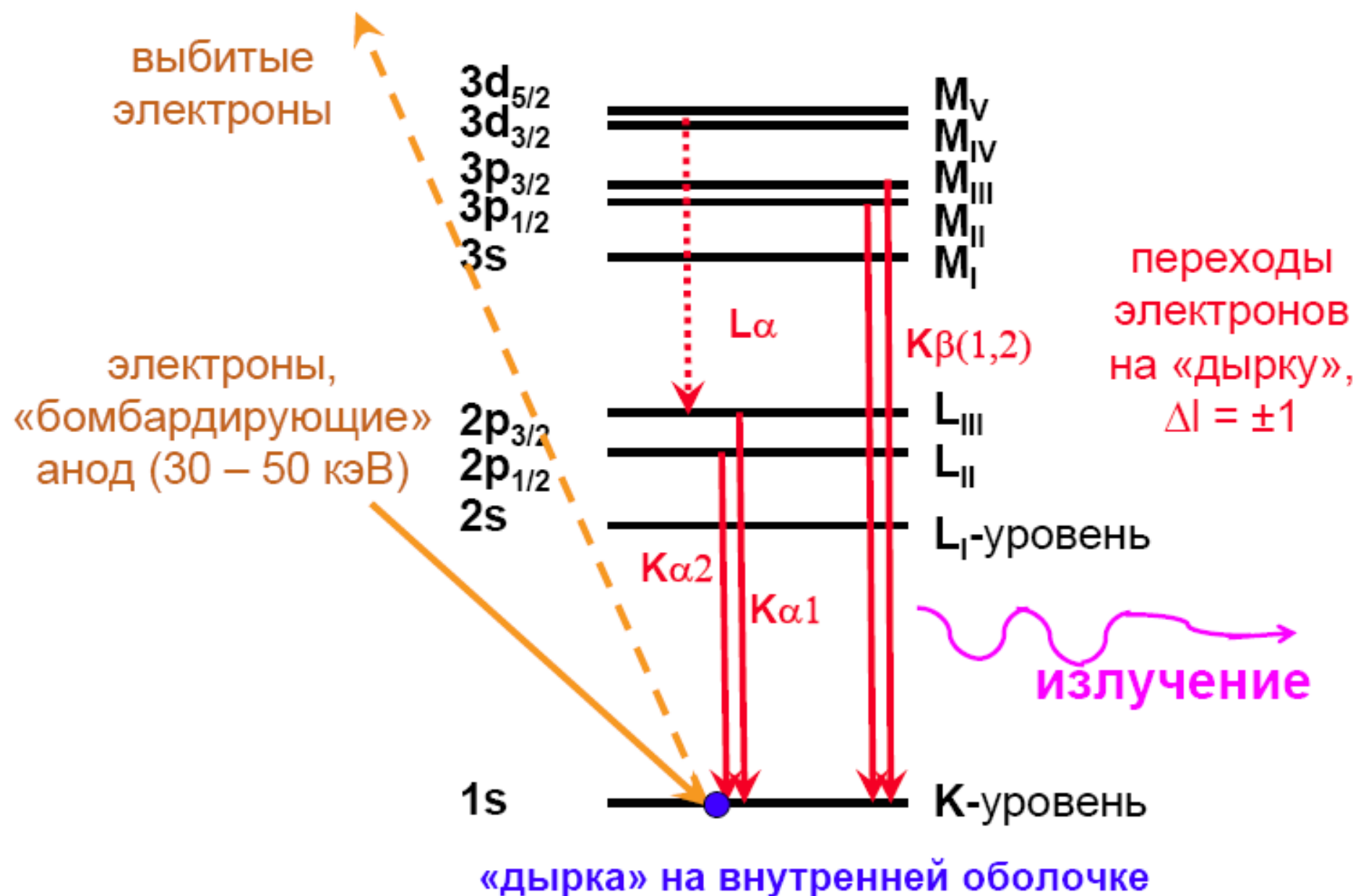


**монохроматор: выделение K $\alpha$ -линии**

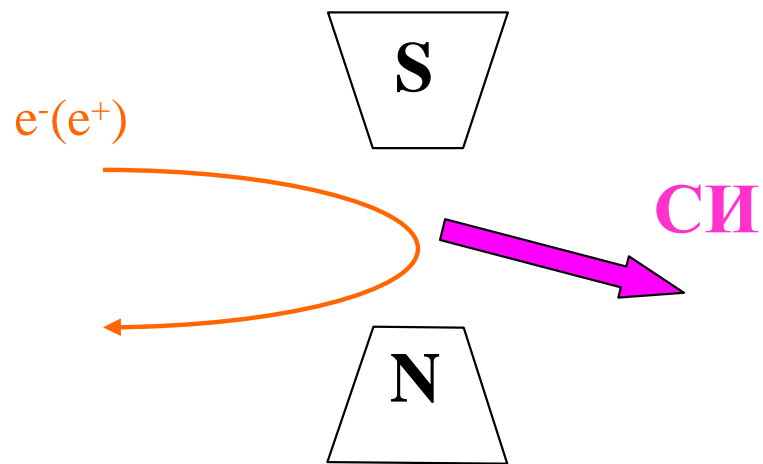
**Б: характеристическое излучение  
(определяется составом анода)**

**А: “белое” тормозное излучение  
(непрерывный спектр)**

# Линии характеристического излучения трубки



# Синхротронное излучение (СИ)



$$\gamma = E / (m_0 c^2) \sim 10^3 - 10^4$$

(соотношение Лоренца)

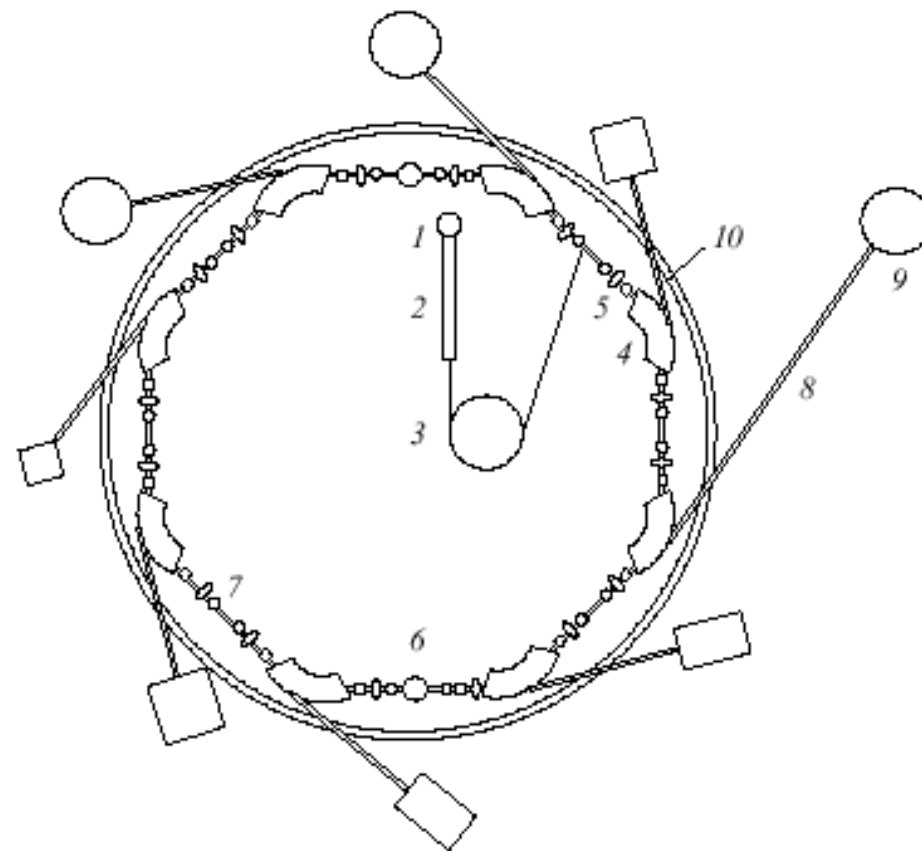
ультрарелятивистские электроны

энергия пучка электронов 1-10 ГэВ

электронный ток 50-500 мА

время жизни пучка ~2-200 час

интенсивность СИ ~  $\gamma^4$



1,2 - линейный ускоритель (*linac*)

3 - предускоритель (*booster*)

4-7 - накопительное кольцо

4 - поворотный магнит

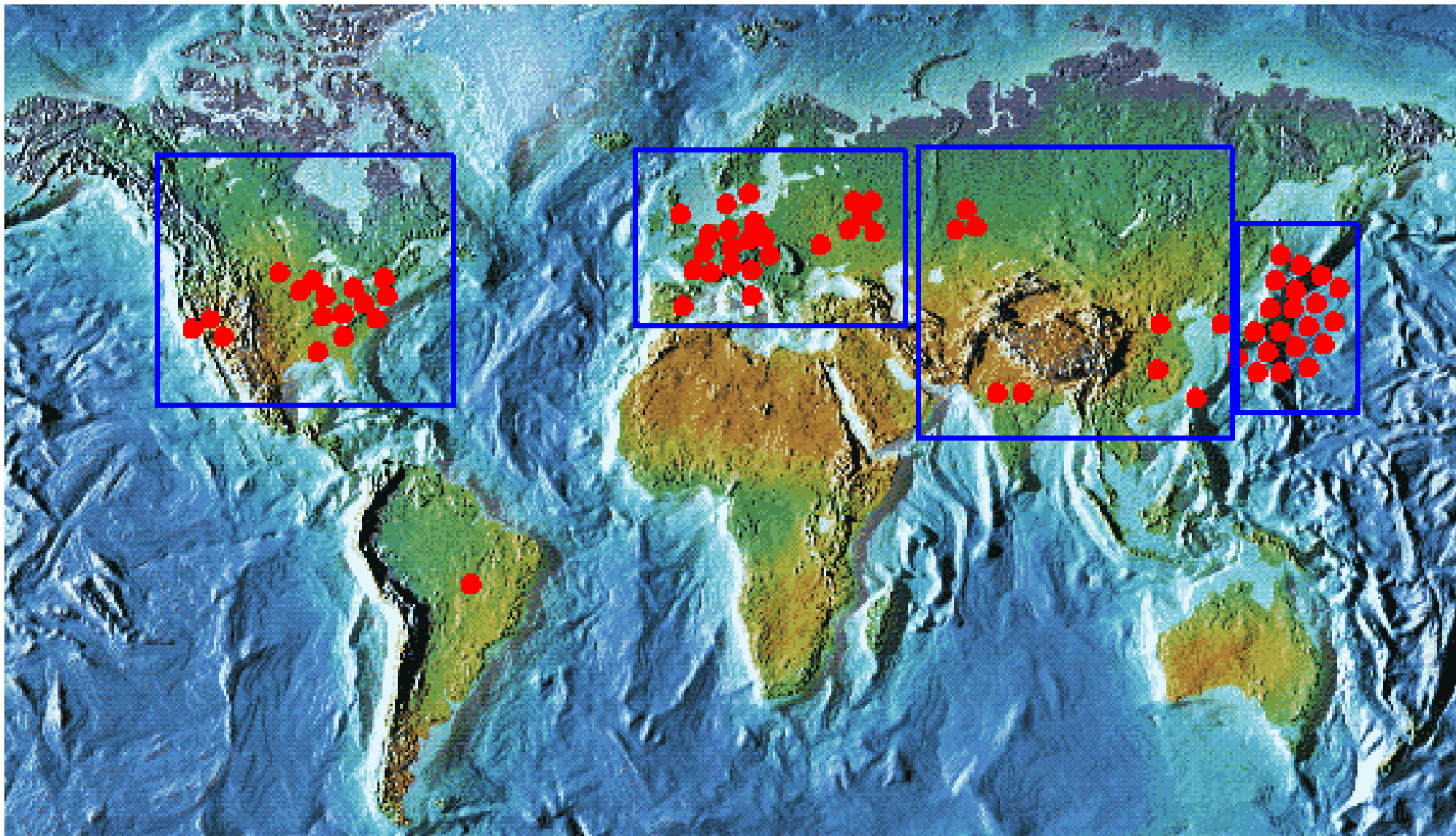
8 - канал СИ

9 - экспериментальная станция

10 - стена биозащиты

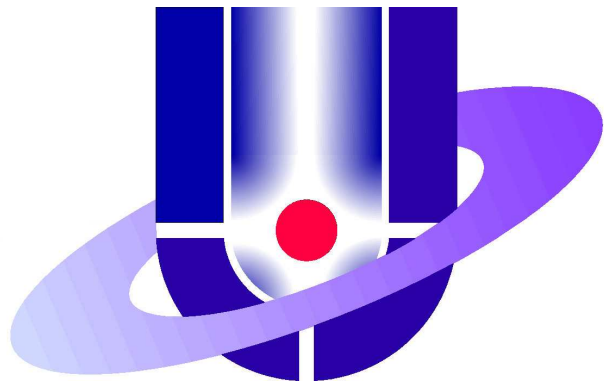


# Мировые источники СИ



**Центр СИ в Гренобле:  
European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)**





# РОССИЙСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

*Курчатовский центр  
синхротронного излучения  
и нанотехнологий*



123182,  
Москва,  
пл. Курчатова, 1  
Тел.: (095) 196 72 57  
Факс: (095) 196 75 38  
E-mail:  
[korchuganov@kcsr.kiae.ru](mailto:korchuganov@kcsr.kiae.ru)

# Состав комплекса КЦСИ

## 1. ЛУ - форинжектор

$E = 80 - 100 \text{ МэВ}$

$I = 0.2 \text{ А}$

$\Delta E/E = 0.005$

$T < 15 \text{ нс}$

$F_{\text{rep}} = 1 \text{ Гц}$

## 2. Накопитель

Сибирь-1

$E = 450 \text{ МэВ}$

$I = 0.2 - 0.3 \text{ А}$

$C = 8.68 \text{ м}$

$B = 1.5 \text{ Т}$

$T_0 = 29 \text{ нс}$

$T_{\text{rep}} = 25 \text{ с}$

## 3. Накопитель

Сибирь-2

$E = 2500 \text{ МэВ}$

$I = 0.3 \text{ А}$

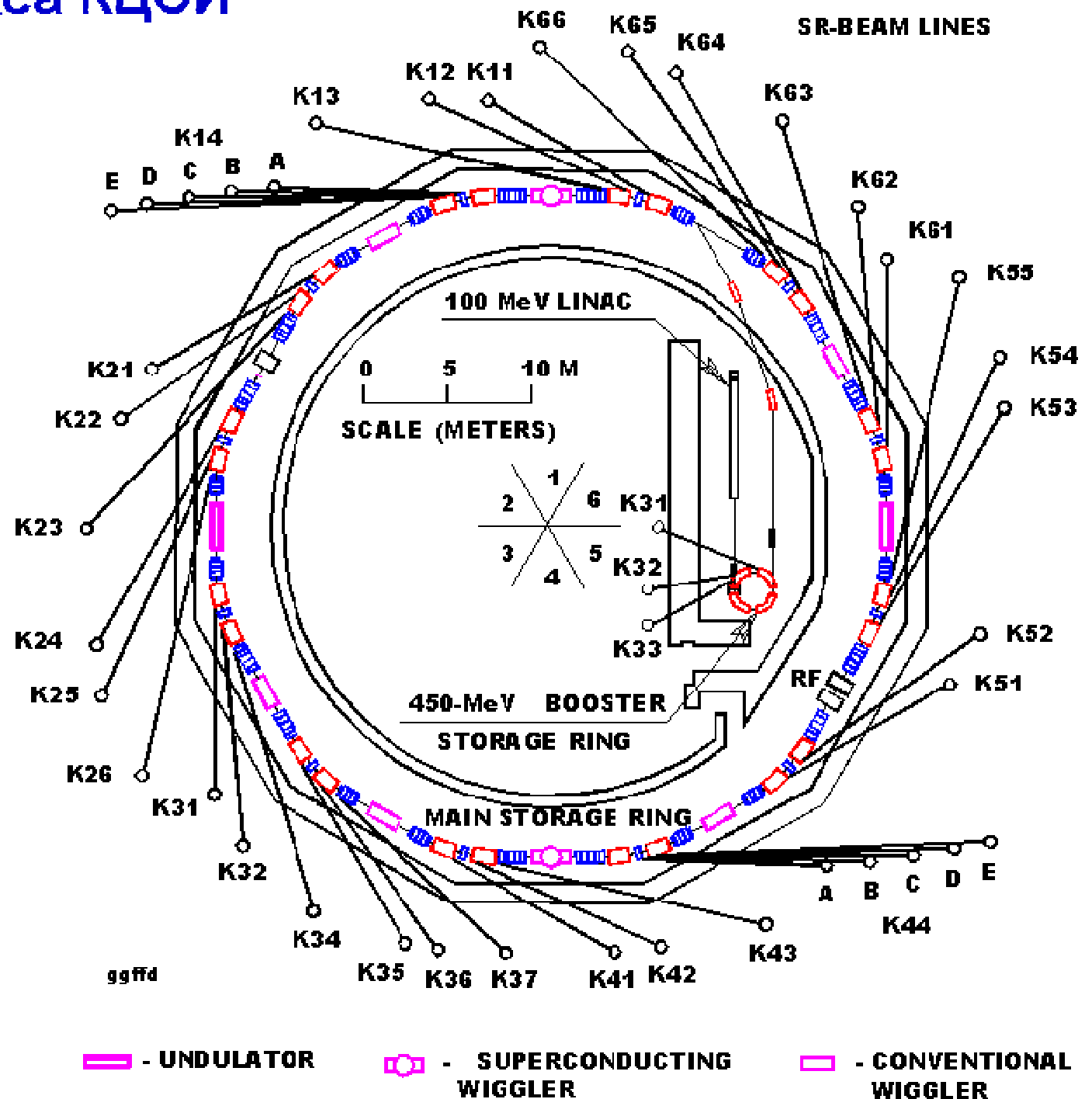
$C = 124.13 \text{ м}$

$B = 1.7 \text{ Т}$

$T_0 = 414 \text{ нс}$

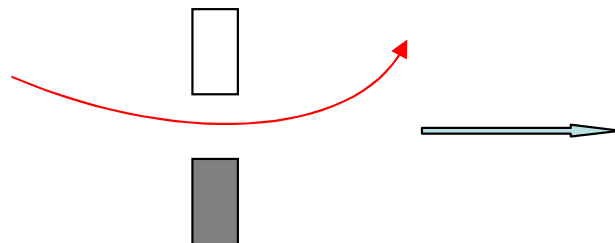
$\tau = 5 \text{ часов}$

## 4. Two electron transfer lines

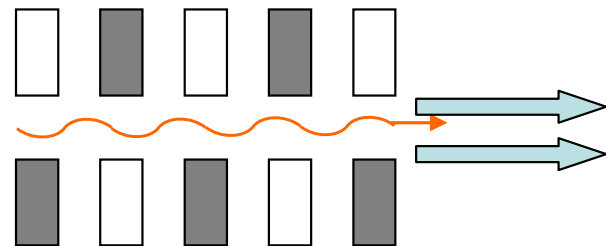


# Источники СИ в накопительном кольце

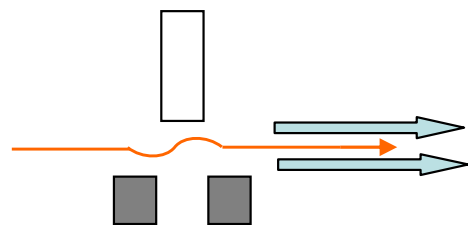
Поворотный магнит



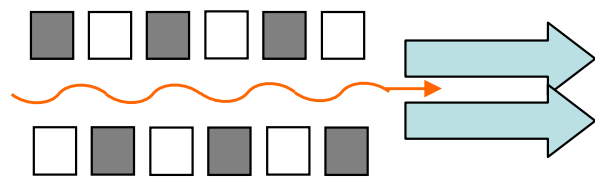
Виглер (“змейка”)



Шифтер



Ондулятор

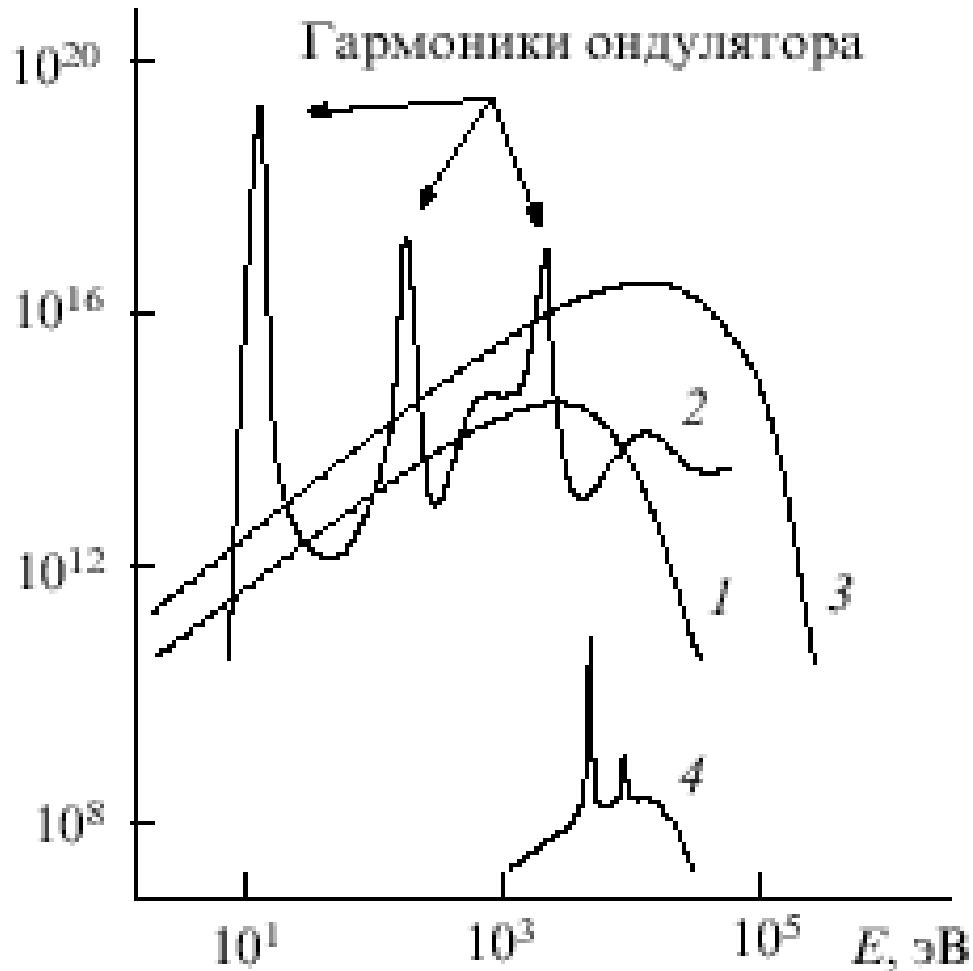


СИ

# ИК-лазер на свободных электронах Новосибирск, Центр фотохимии, 2004 г.

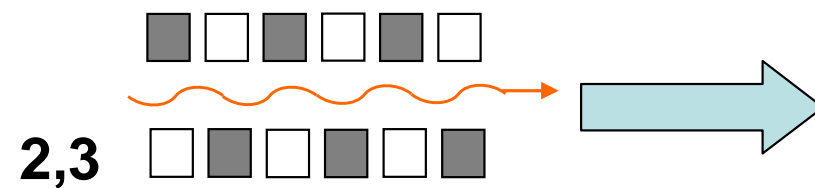
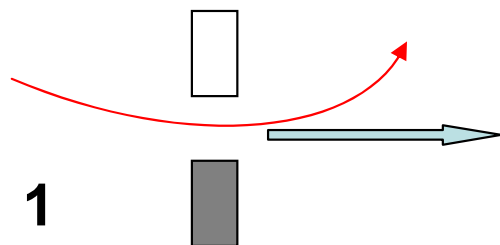


# Уникальные свойства СИ



- Очень высокая интенсивность
- Непрерывный спектр
- Поляризация
- Модулированный пучок
- Частичная когерентность  
(источники 3-го и 4-го поколения)

1. спектр поворотного магнита
2. спектр ондулятора
3. спектр виглера
4. спектр рентгеновской трубки



# Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом

- Упругое рассеяние
- Неупругое рассеяние
- Поглощение за счет возбуждения электронов
- Поглощение за счет возбуждения ядер
- Рождение электрон-позитронных пар ( $\gamma$ -излучение)

**Сечение процесса  $\sigma_i$  [ $\text{см}^2$ ]**: отношение частоты событий [ $1/\text{с}$ ] к плотности потока возбуждающих частиц [ $1/\text{с}\cdot\text{см}^2$ ].

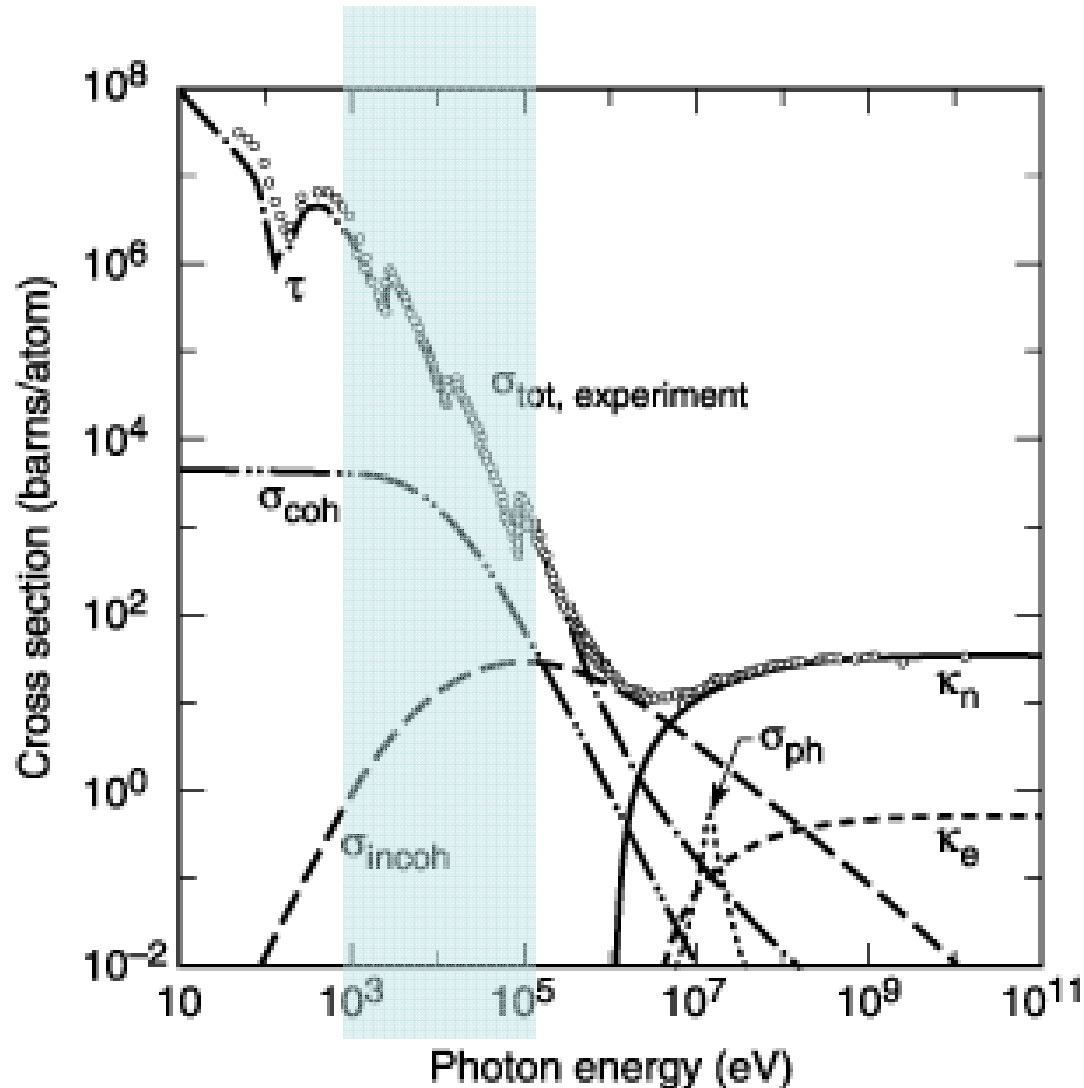
Для процессов взаимодействия рентгеновских фотонов с веществом используется единица **барн =  $10^{-24}$   $\text{см}^2$**



# Сечения различных процессов для Pb

J. Kirz, in *X-ray Data Booklet, ALS, p. 3-4*

наша область



$\sigma_{\text{tot}}$  - полное сечение взаимодействия

$\tau$  - фотоионизация (электронное поглощение)

$\sigma_{\text{coh}}$  - упругое рассеяние (томсоновское)

$\sigma_{\text{incoh}}$  - неупругое рассеяние (комптоновское)

$\sigma_{\text{ph}}$  - ядерное поглощение

$\kappa_n$  - создание электрон-позитронных пар на ядрах

$\kappa_e$  - рождение электрон-позитронных пар ( $E_\gamma > 1.1$  МэВ)

# Виды взаимодействия рентгеновского излучения с веществом и методы на их основе

## **I. Упругое рассеяние**

- 1) Микроскопия и спектромикроскопия
- 2) Рентгеновская дифрактометрия (монокристаллическая, порошковая; Лауэ-дифракция)
- 3) Рентгеновская голография

## **II. Поглощение за счет возбуждения электронов**

- 1) Рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS, XAFS, EXAFS)
- 2) Рентгенофлуоресцентная спектроскопия
- 3) Рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)
- 4) РФЭС с угловым разрешением
- 5) Фотоэлектронная голография

## **III. Неупругое рассеяние**

- 1) Эффект Комптона
- 2) Рассеяние с возбуждением колебаний
- 3) Рамановское рентгеновское рассеяние

## **IV. Аномальное рассеяние**

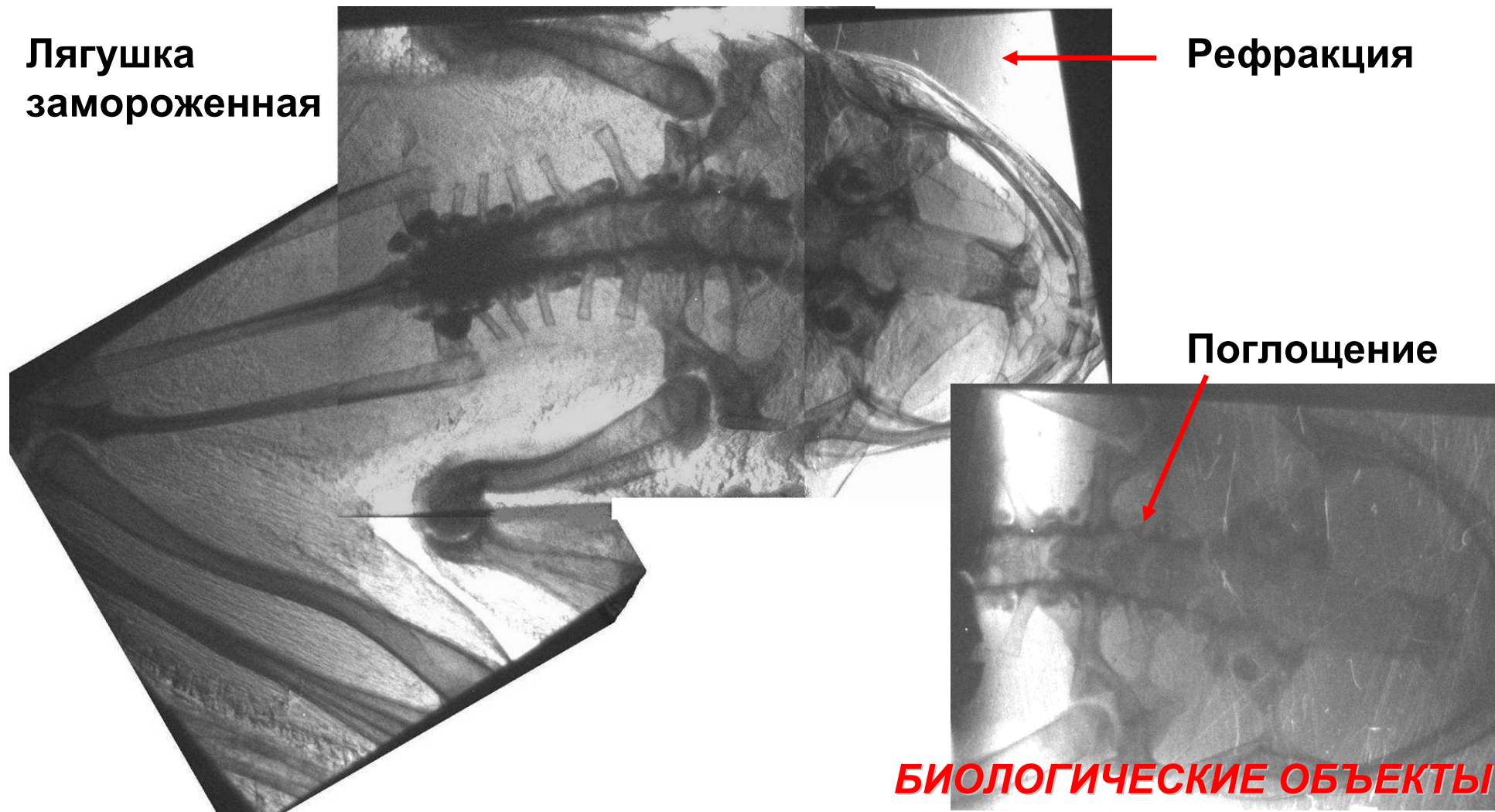
Станция комплексной медицинской диагностики  
«МЕДИАНА», Курчатовский центр СИ

РЕФРАКЦИОННАЯ РАДИОГРАФИЯ

Лягушка  
замороженная

← Рефракция

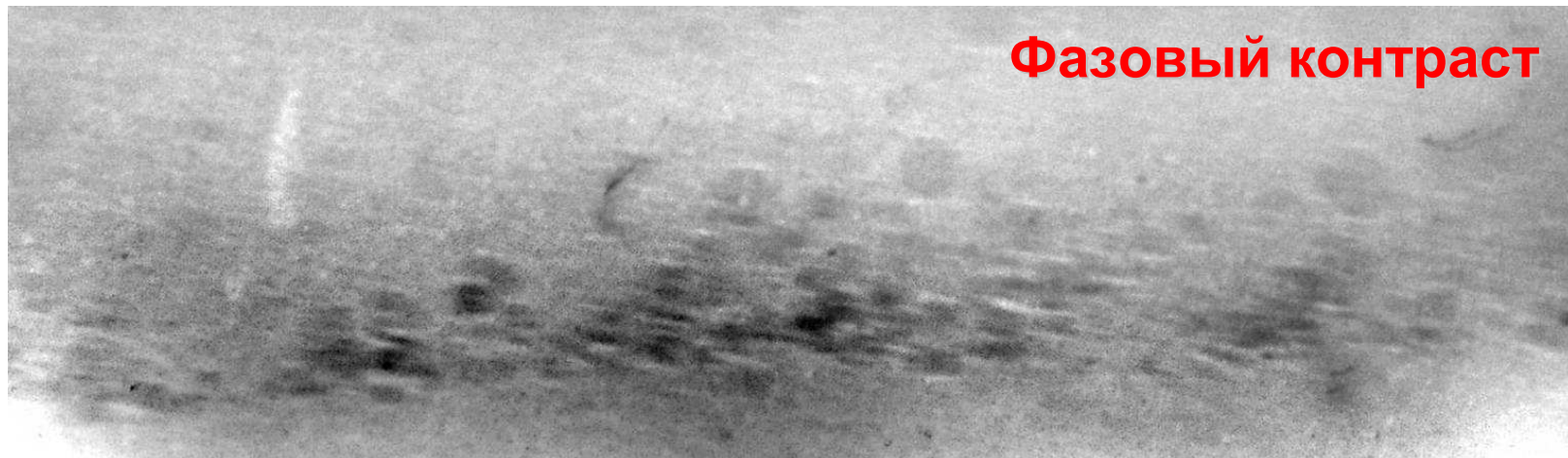
Поглощение



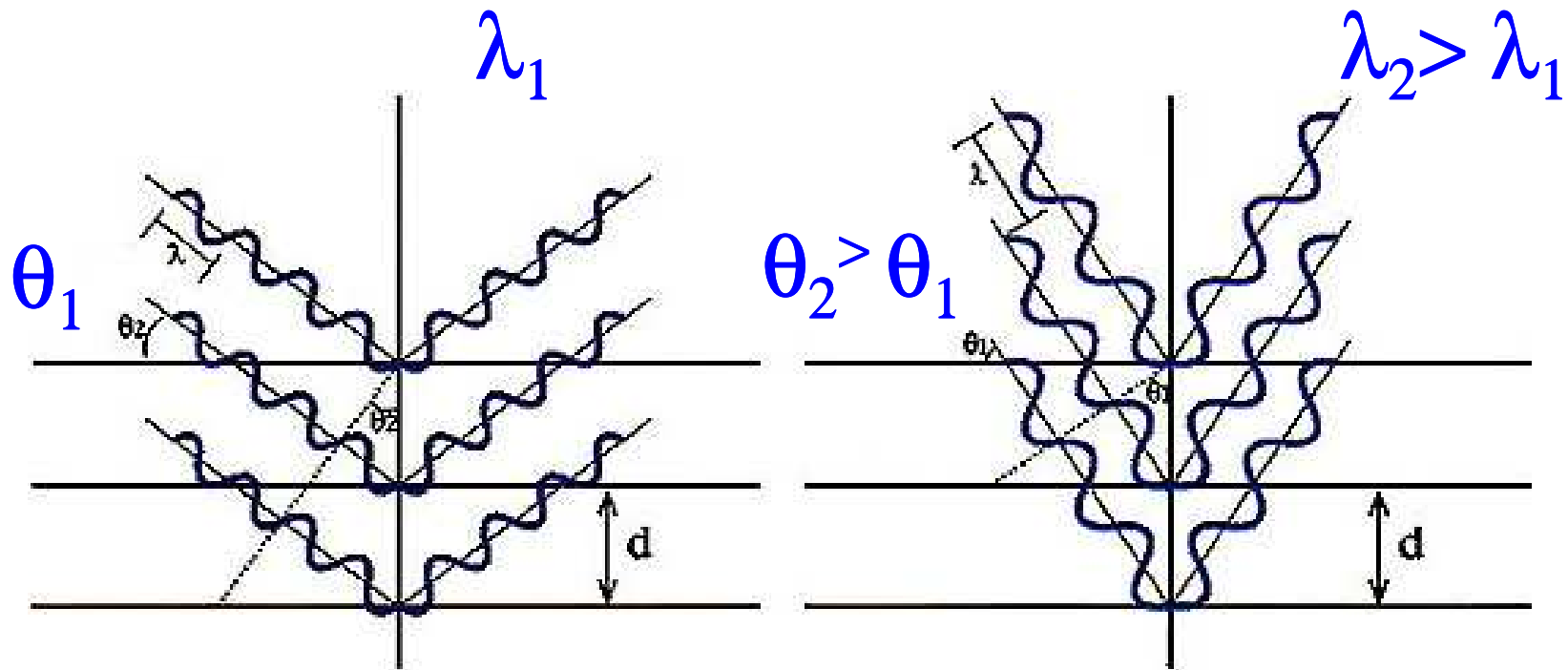
**БИОЛОГИЧЕСКИЕ ОБЪЕКТЫ**

# ФАЗОКОНТРАСТНАЯ РАДИОГРАФИЯ

Объект: сварной шов в сплаве Ti-Zr(2%).



# Брегговское рассеяние “белого” рентгеновского пучка на монокристалле



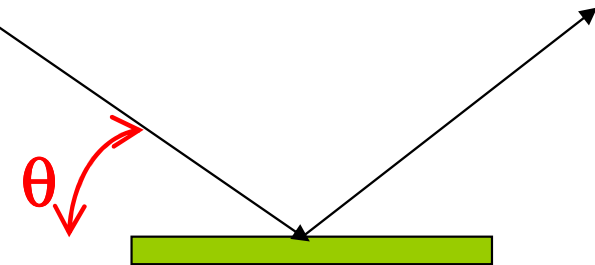
$$2d \sin \theta = n\lambda$$

# Брегговские монохроматоры

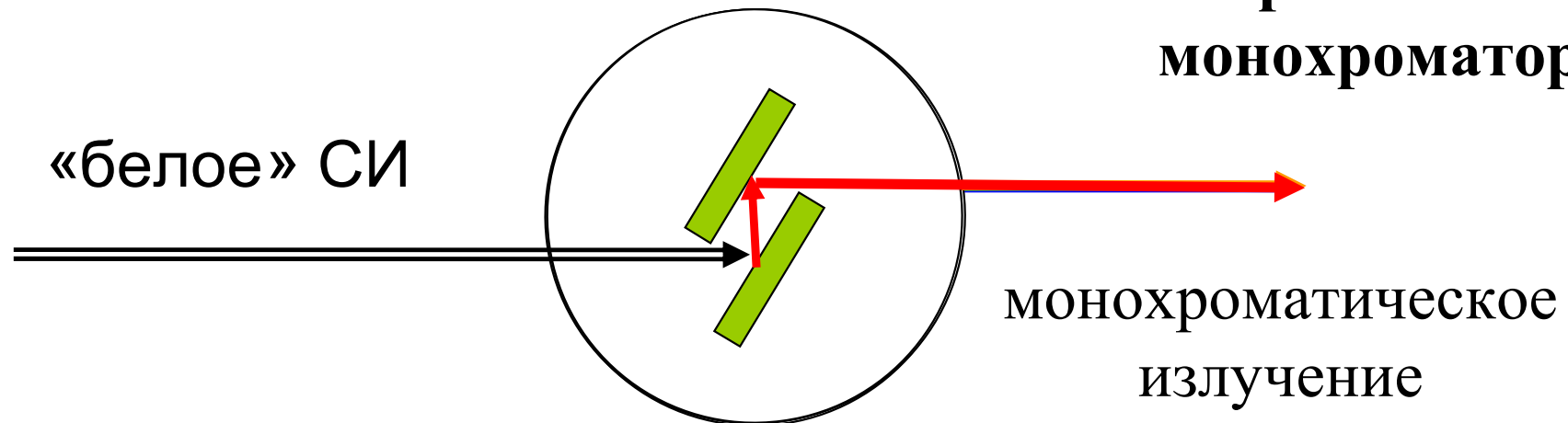
$$2d \sin \theta = n\lambda$$

излучение  
рентгеновской  
трубки

*K $\alpha$ -линия*

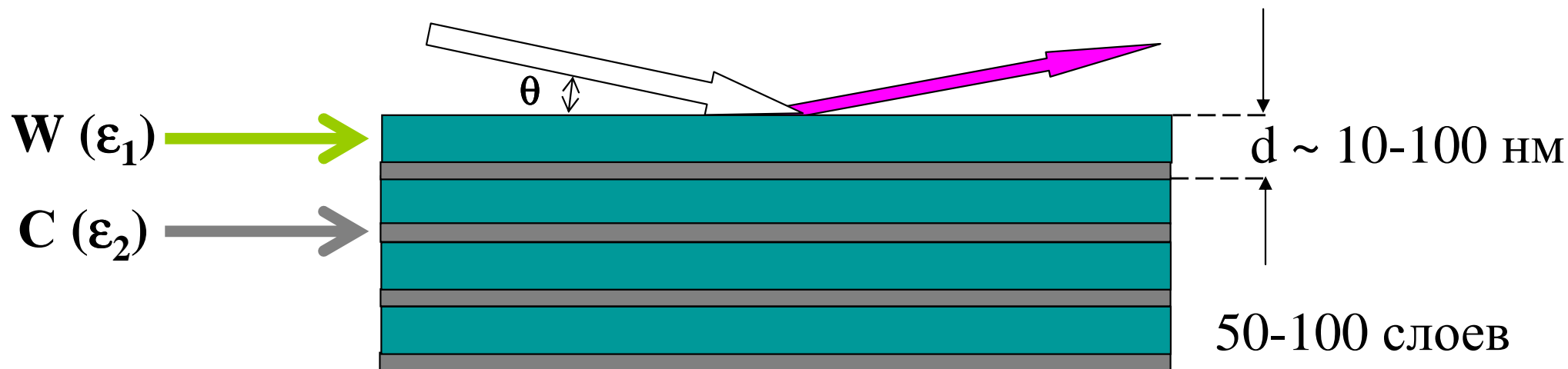


кристалл-  
монохроматор



два параллельных монокристалла Si(111)

# Многослойные рентгеновские зеркала: искусственные периодические 1D-наноструктуры



Модифицированная формула Брегга:

$$2d \sin \theta = A(\epsilon_1, \epsilon_2) n \lambda,$$

(множитель  $A$  зависит от состава слоев)

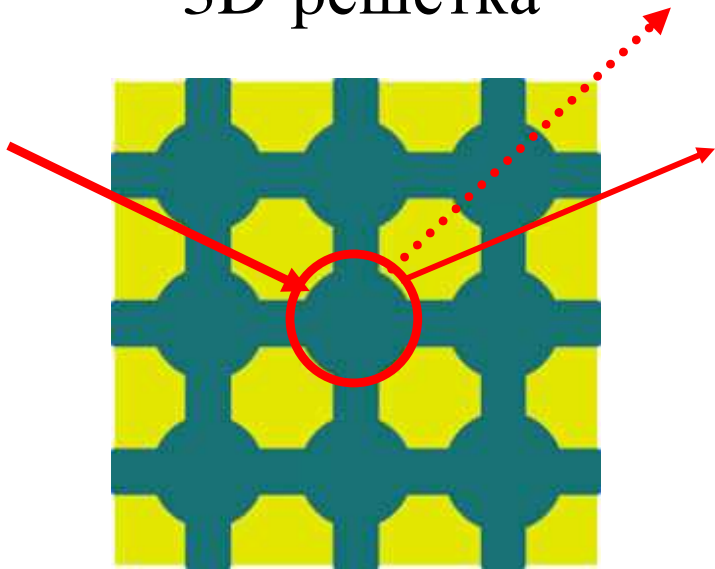
Угол  $\theta \sim 1-2^\circ$

# Фотонные кристаллы: дифракция видимого света

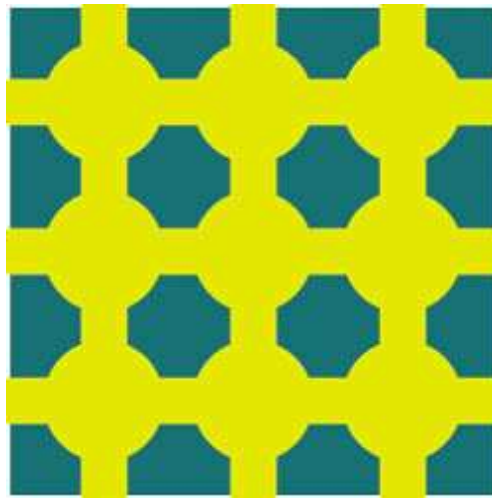
$$2d \sin \theta = n\lambda$$

( $d \sim 300-700$  нм)

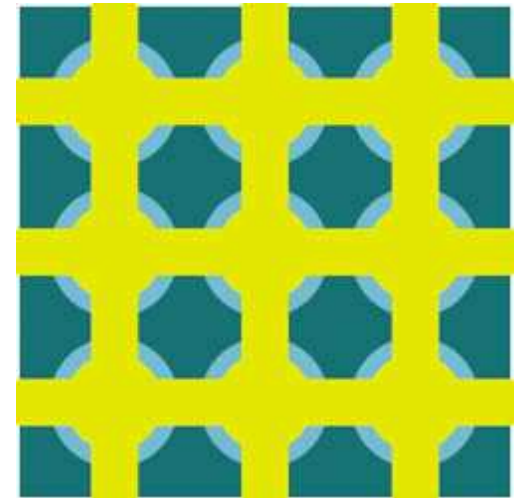
искусственная  
3D-решетка



3D-решетка  
из пустот

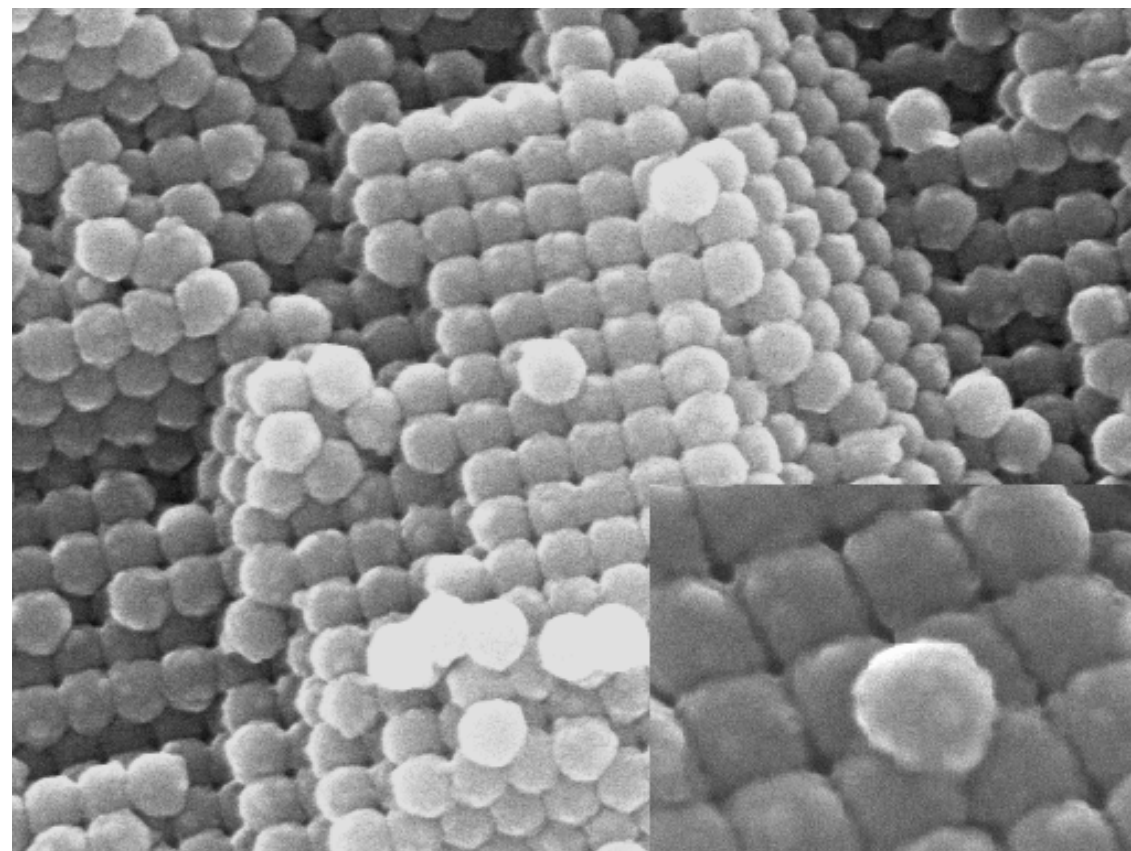
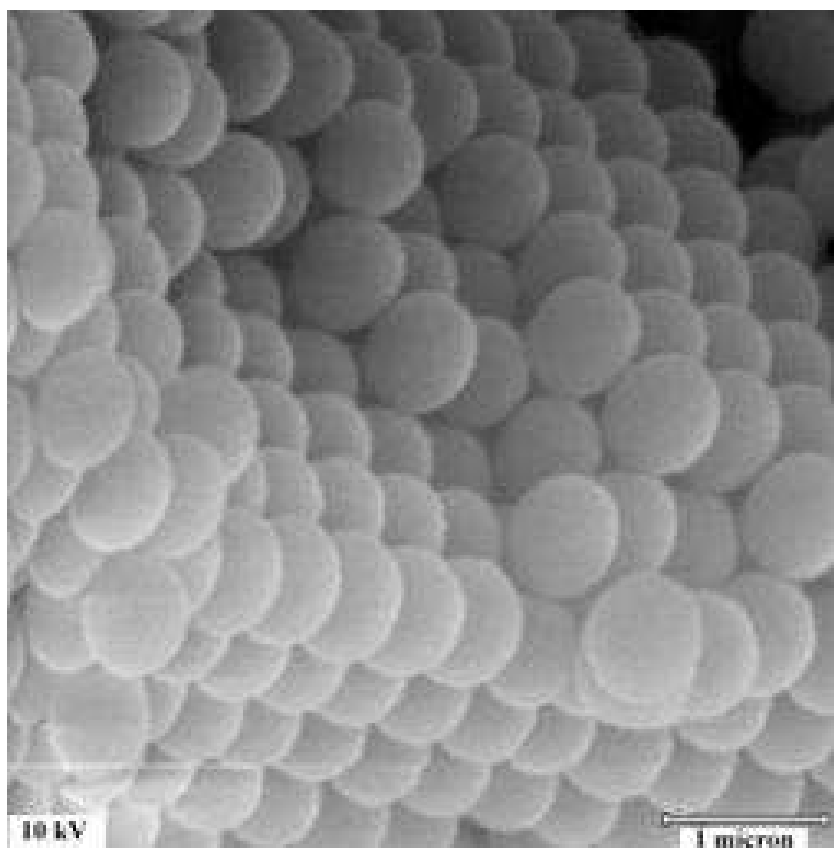


модифицированные  
пустоты



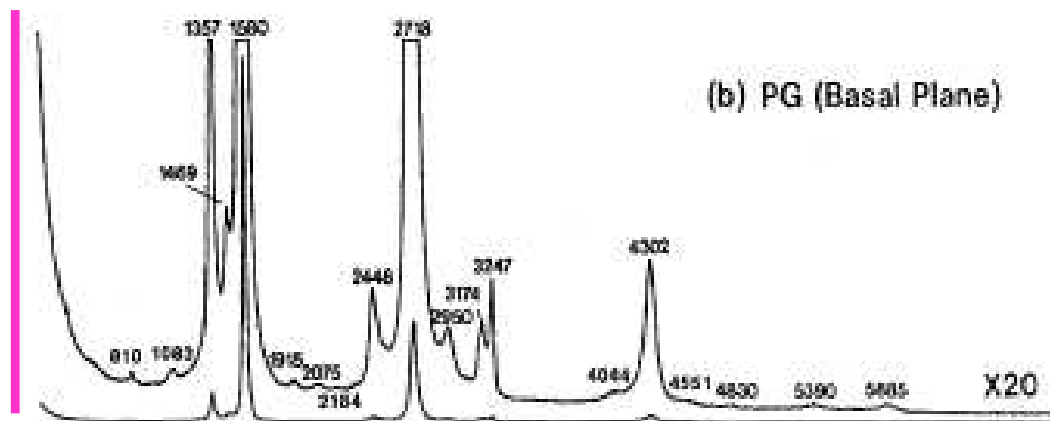


# Фотонные кристаллы из монодисперсного $\text{SiO}_2$



# Неупругое рассеяние фотонов

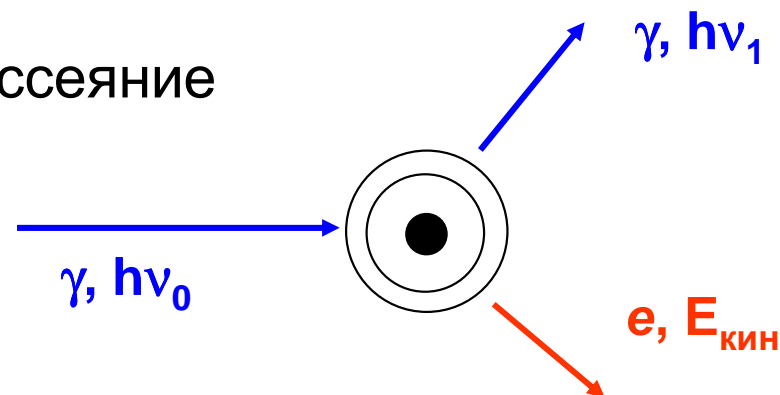
1. Видимая область: рамановская спектроскопия (КР)



КР пиролитического графита  
Возбуждение: **лазер,  $\lambda=488$  нм**  
Ось абсцисс: сдвиг  $|\Delta\nu|$  полосы поглощения за счет возбуждения колебаний

2. Рентгеновская область: комптоновское рассеяние

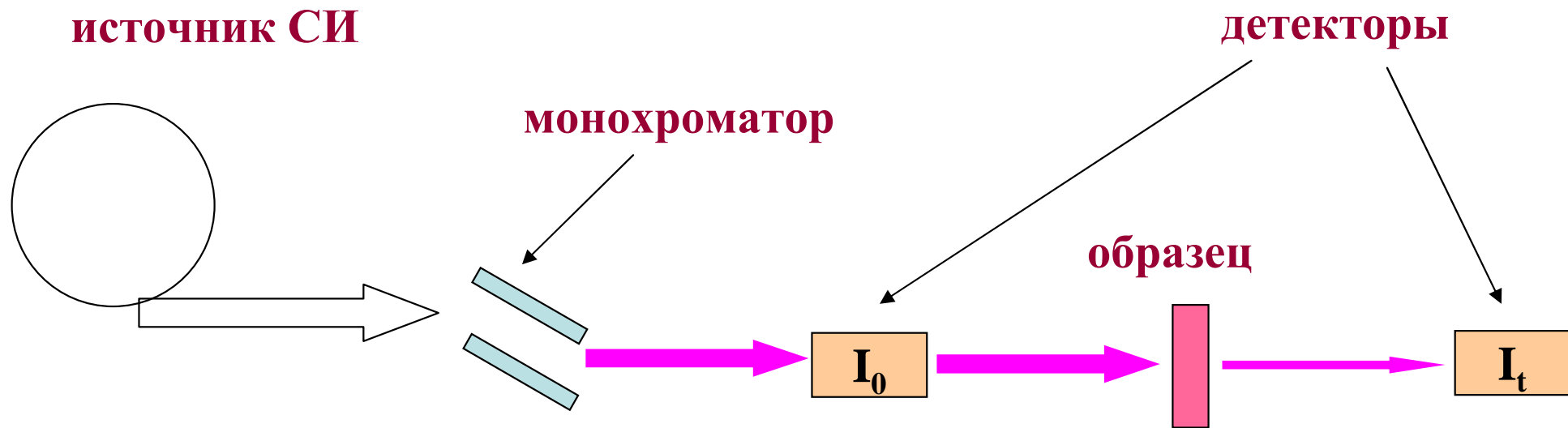
$$h\nu_1 = h\nu_0 - E_{\text{связ}} - E_{\text{кин}}$$



3. Комптоновское рассеяние лазерного света на встречном пучке релятивистских электронов: источник рентгеновского излучения



# Рентгеновская спектроскопия поглощения (X-ray Absorption Spectroscopy: **XAS**)

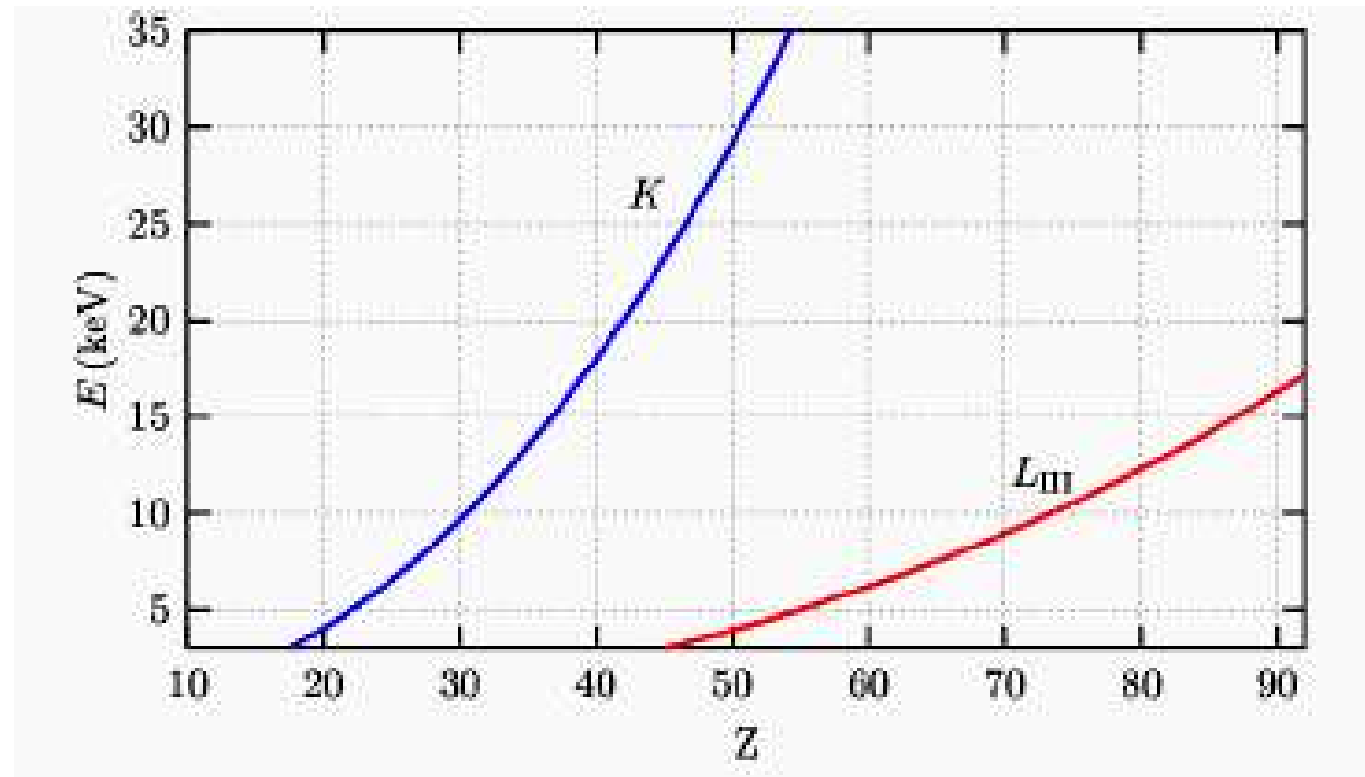


коэффициент поглощения

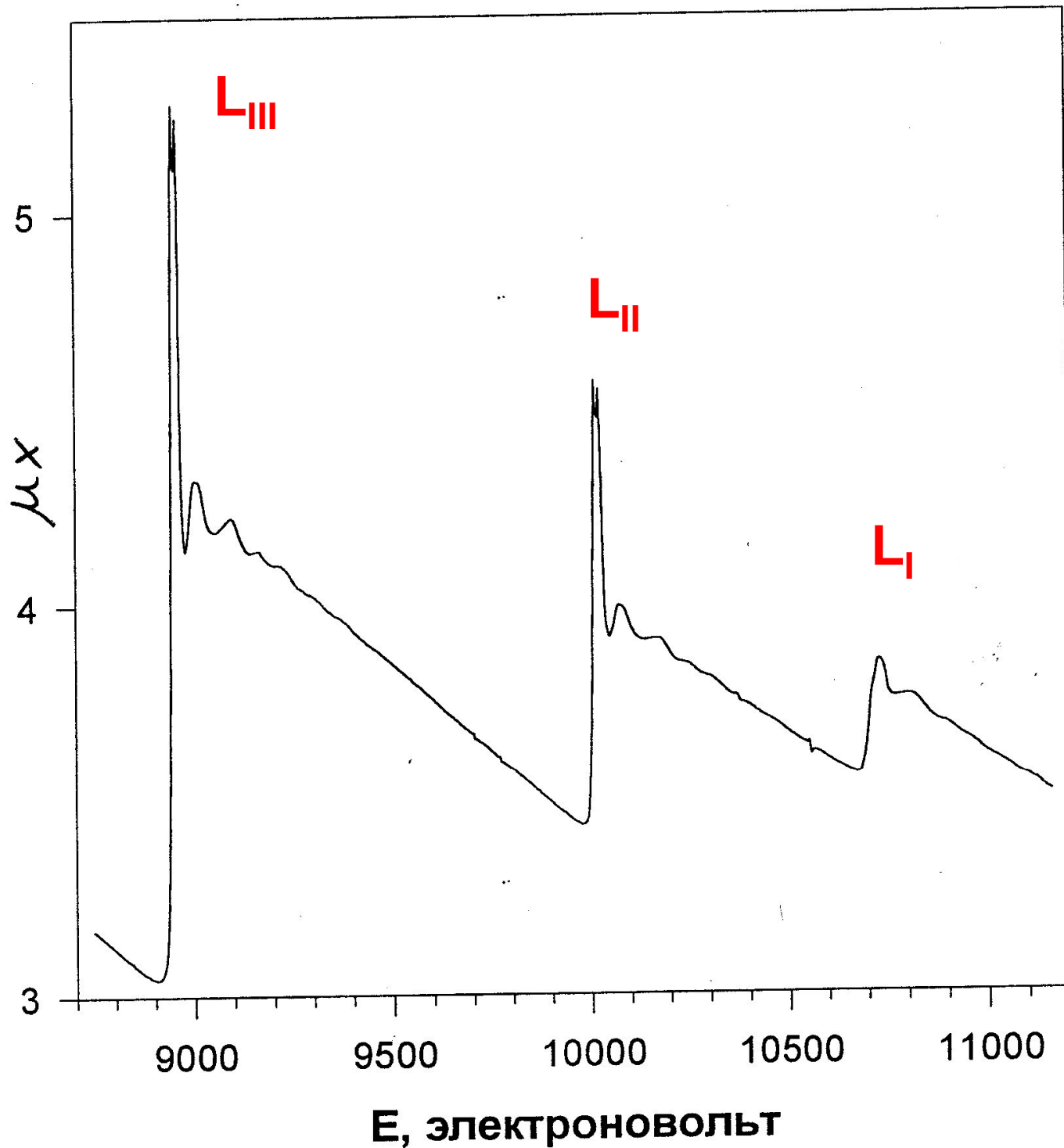
$$\mu \sim \ln(I_0/I_t)$$

# Края поглощения

- К-края (возбуждение/отрыв  $1s$  -электронов)
- $L_3$ -края (возбуждение/отрыв  $2p_{3/2}$  - электронов)



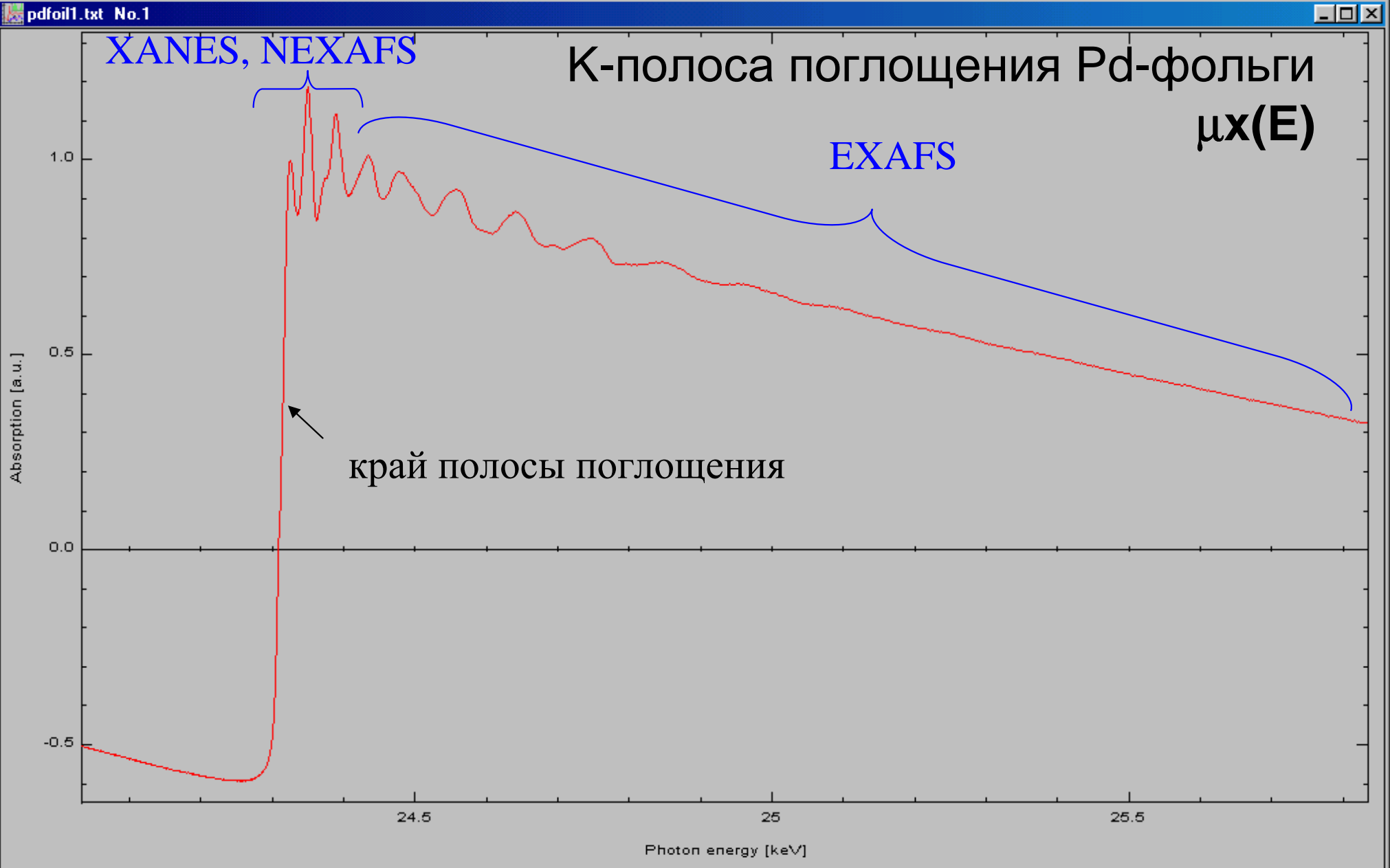
**L-края Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>**  
(обозначен  
«дырочный»  
уровень)

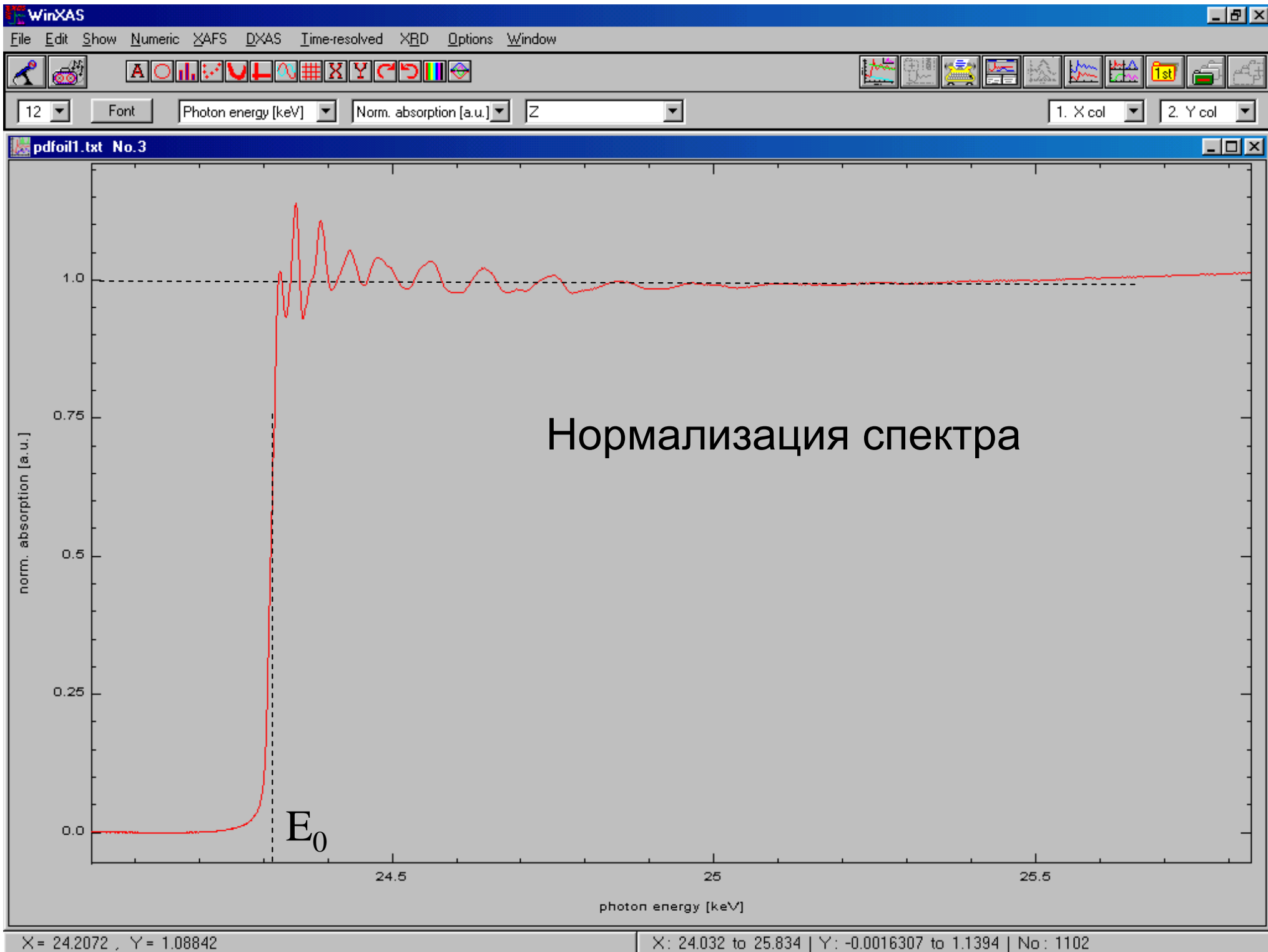


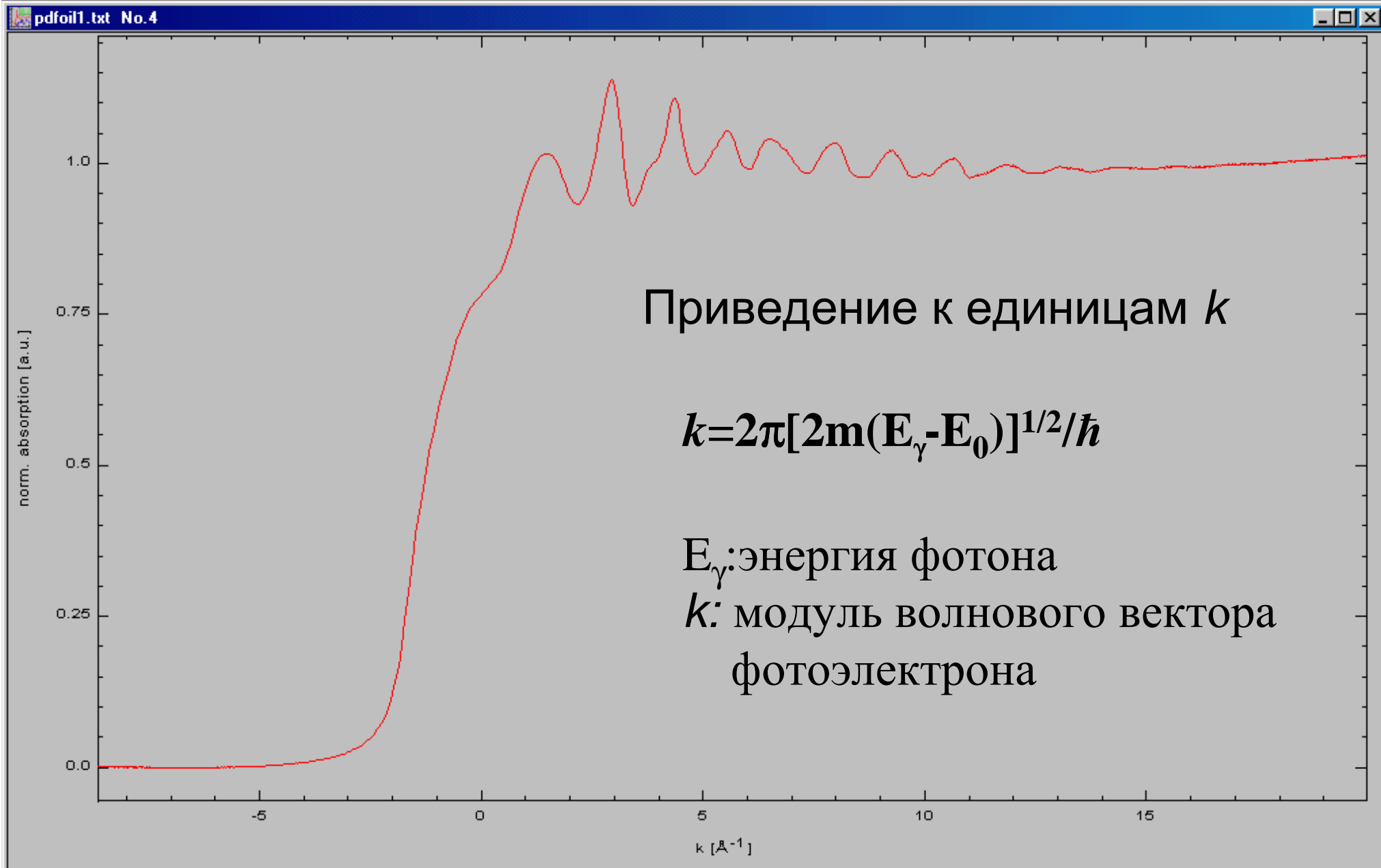
—  $2p_{3/2}$  ( $L_{III}$ )

—  $2p_{1/2}$  ( $L_{II}$ )

—  $2s_{1/2}$  ( $L_I$ )







Приведение к единицам  $k$

$$k = 2\pi[2m(E_\gamma - E_0)]^{1/2}/\hbar$$

$E_\gamma$ : энергия фотона

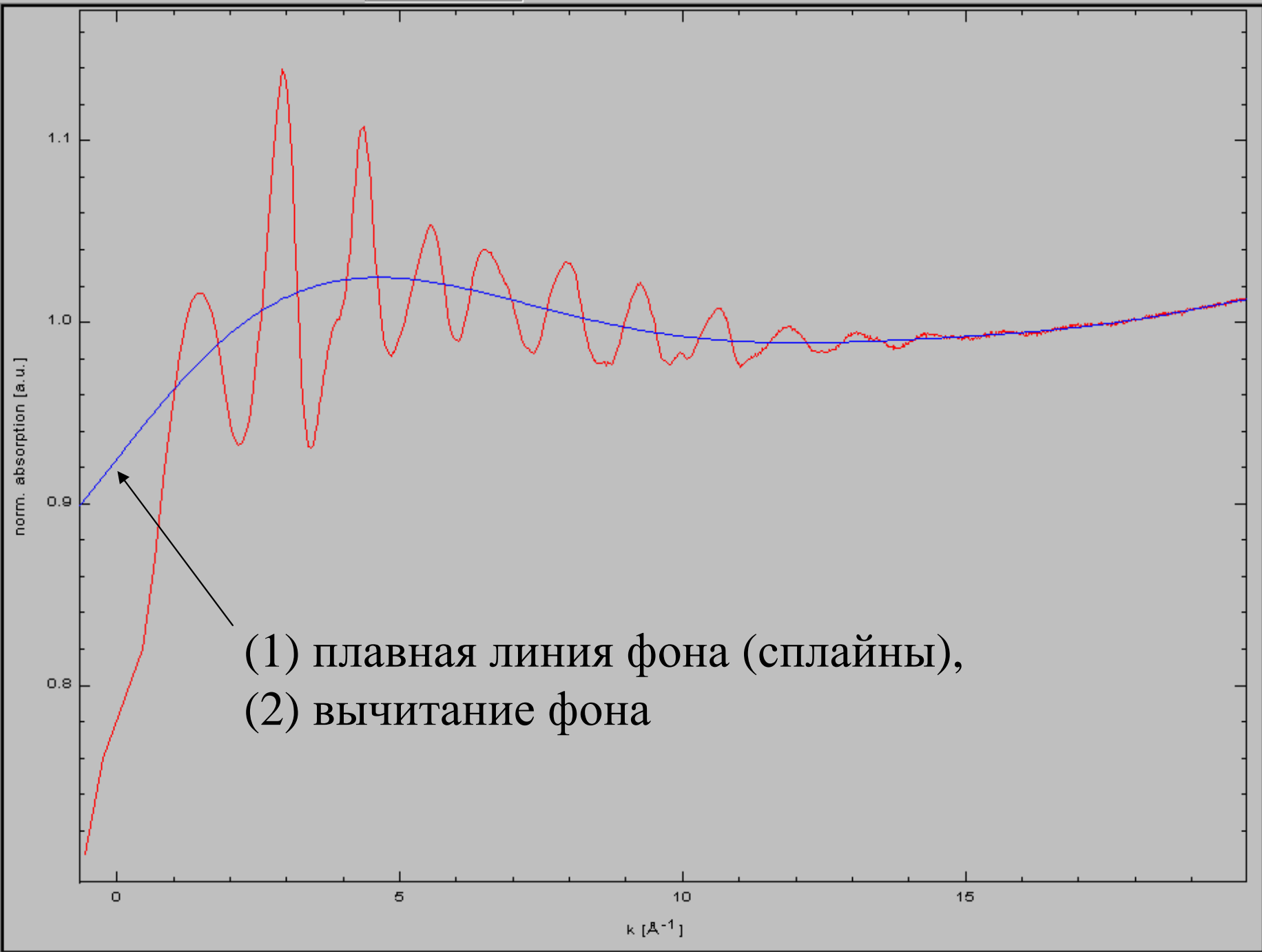
$k$ : модуль волнового вектора фотоэлектрона



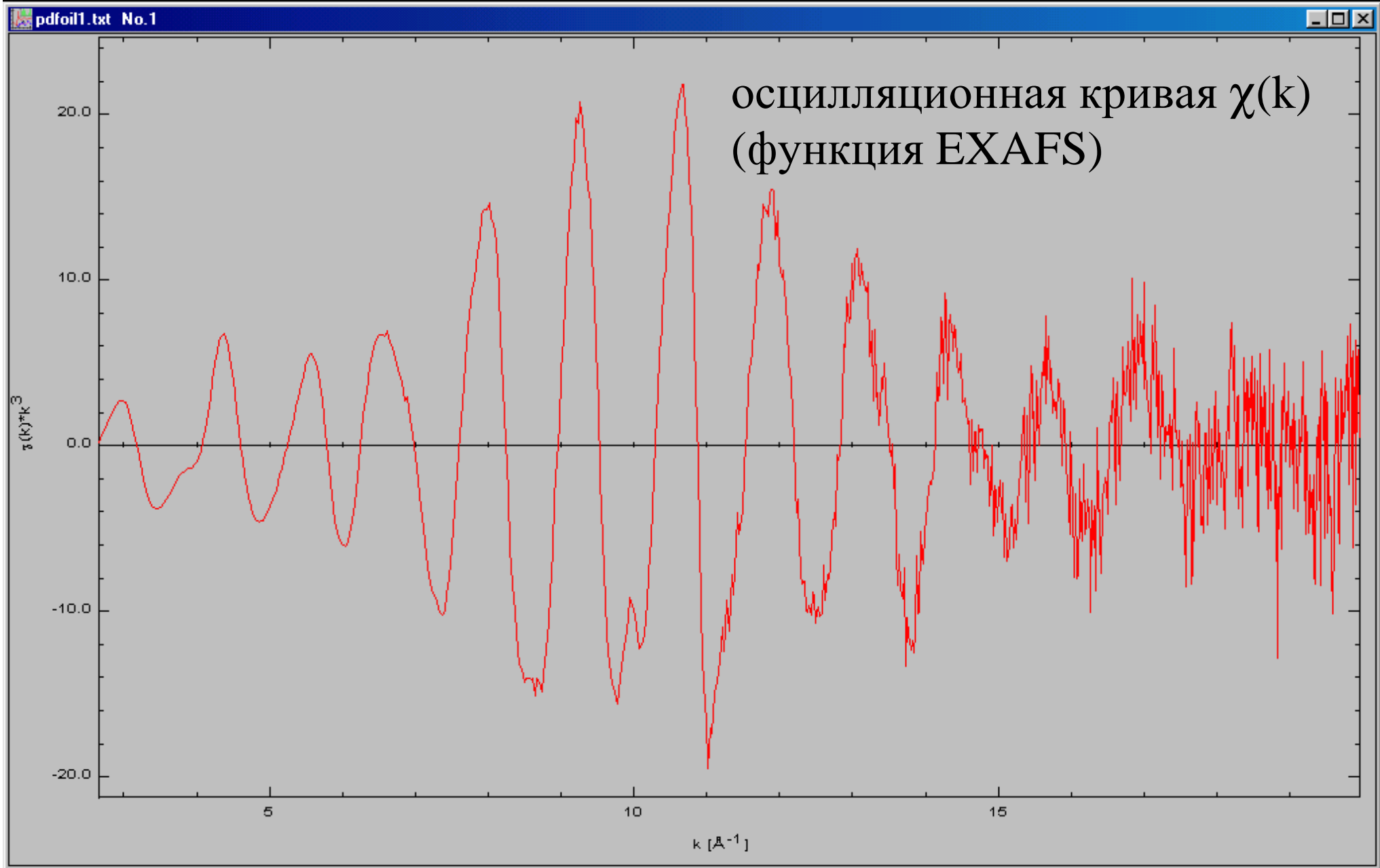
set border for atomic absorption

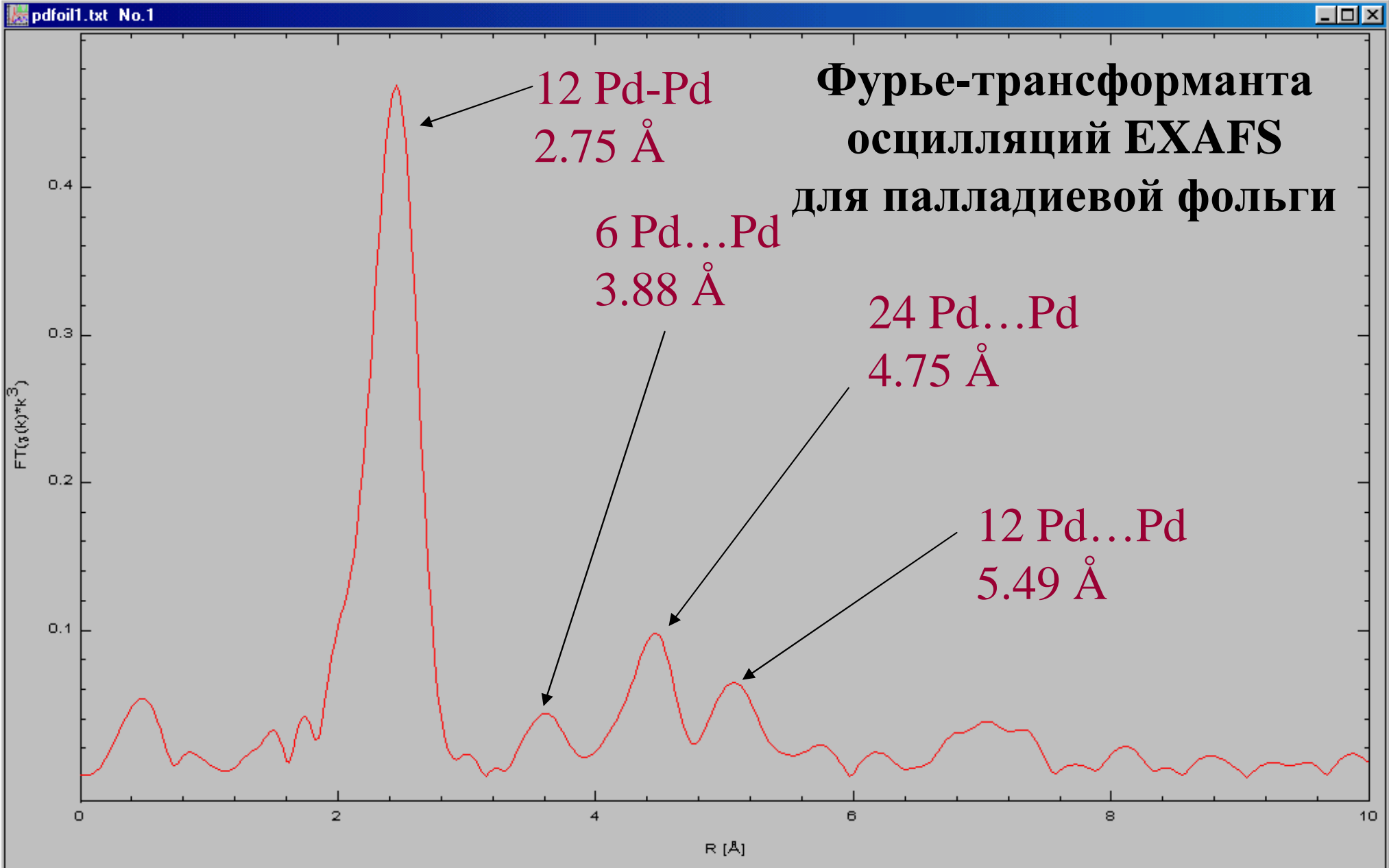
left border: -0.66898336    right border: 19.951795    X - position: -7.9728835    Y - position: 0.98933789    Step Fit: 0.05

degree: 7  
k weight: 3  
Parameters  
mue\_0-Fit  
Show  
Back  
OK  
Cancel

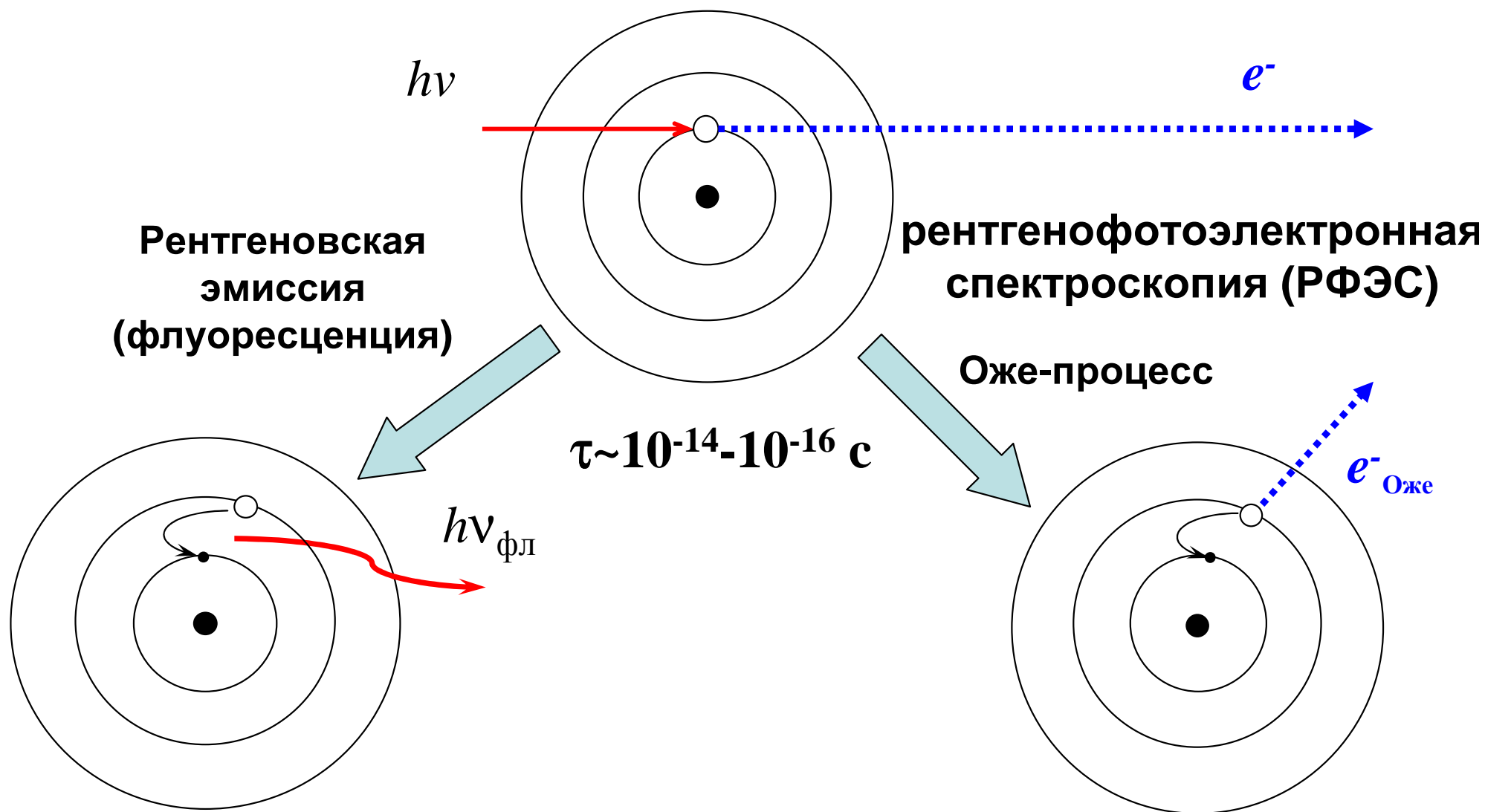


(1) плавная линия фона (сплайны),  
(2) вычитание фона



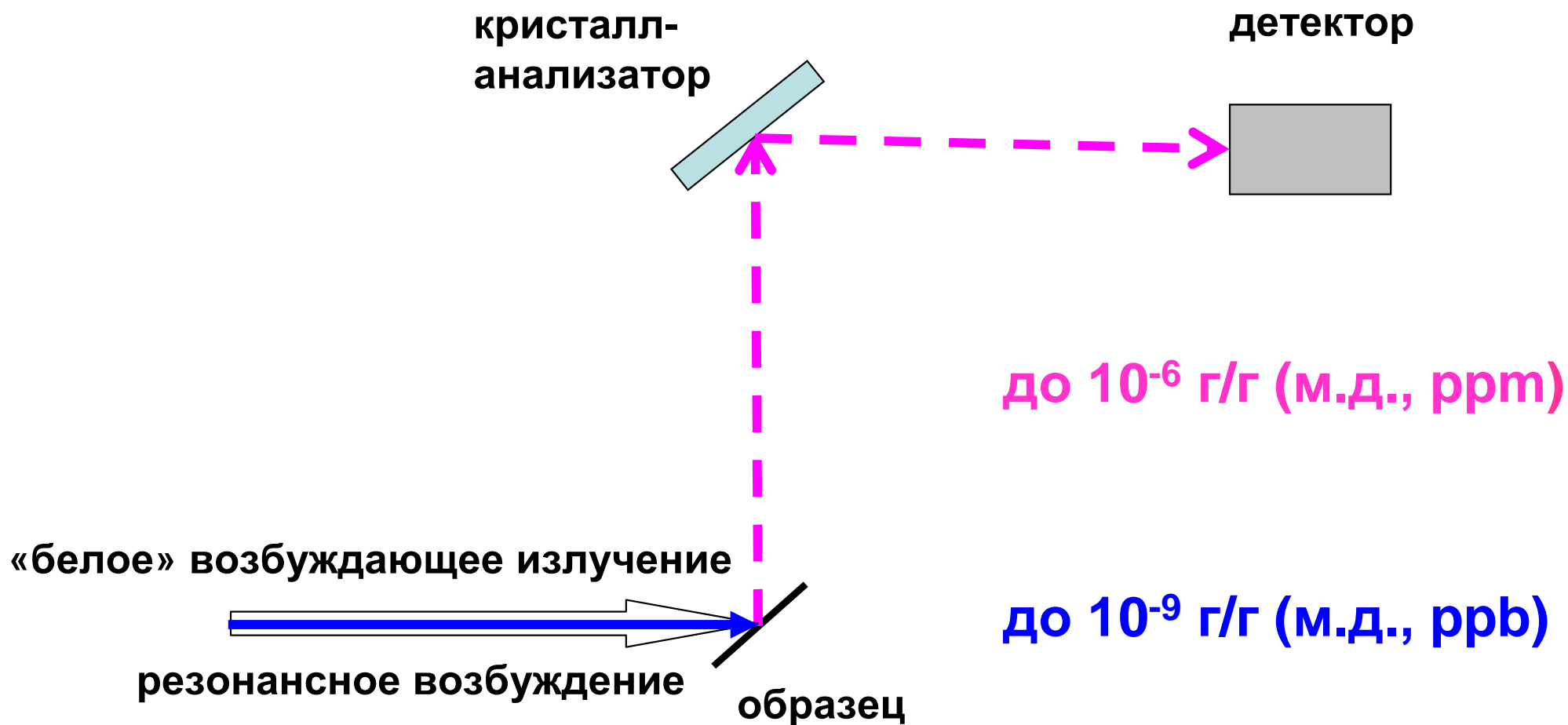


# Фотоионизированный атом: рентгеновский терм



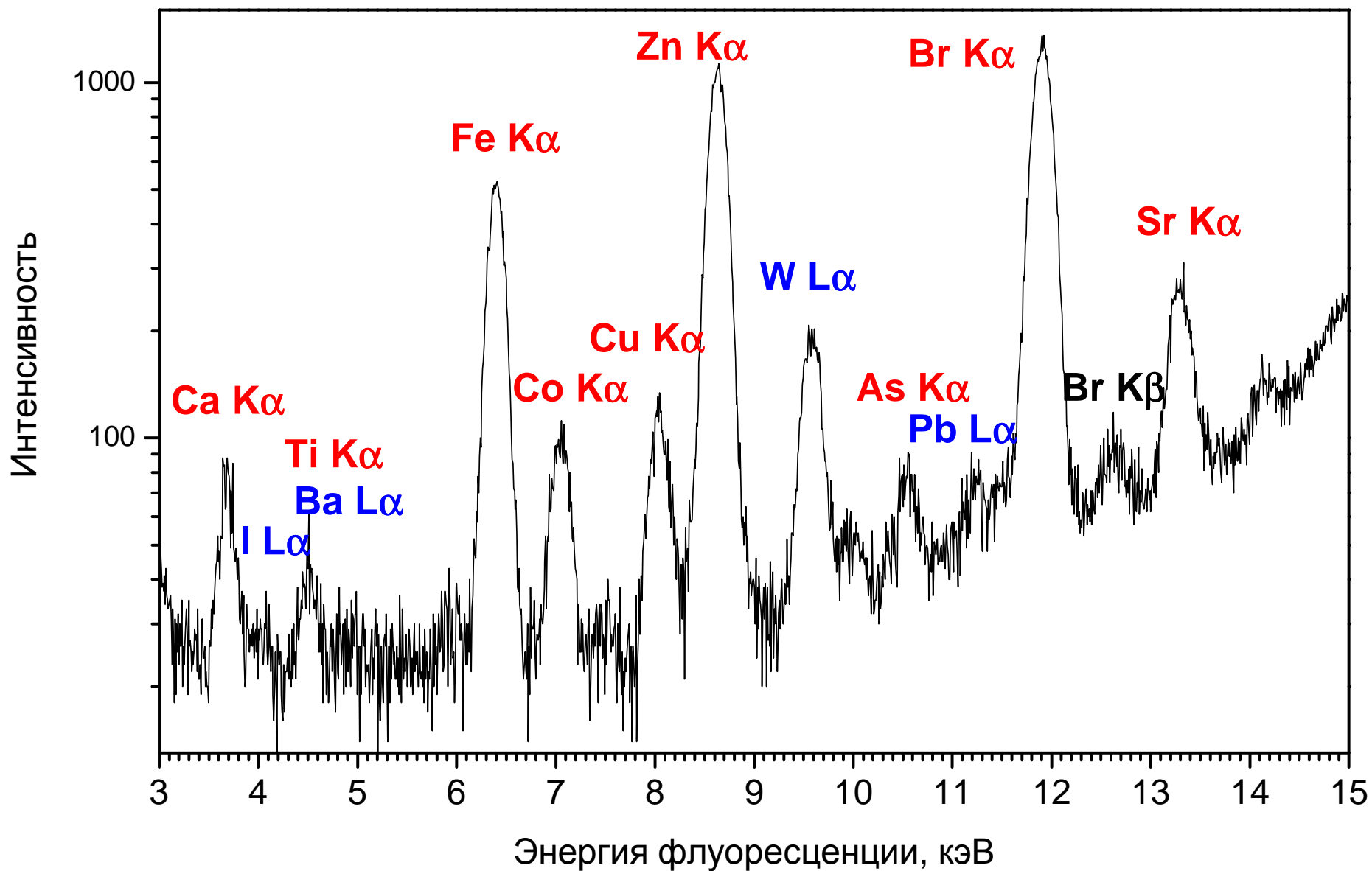
Рентгеноэмиссионная спектроскопия,  
рентгенофлуоресцентный анализ

# Схема рентгенофлуоресцентного спектрометра



**рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)**

# Рентгенофлуоресцентный спектр почечного камня



# РФА лунного грунта в Сибирском центре СИ

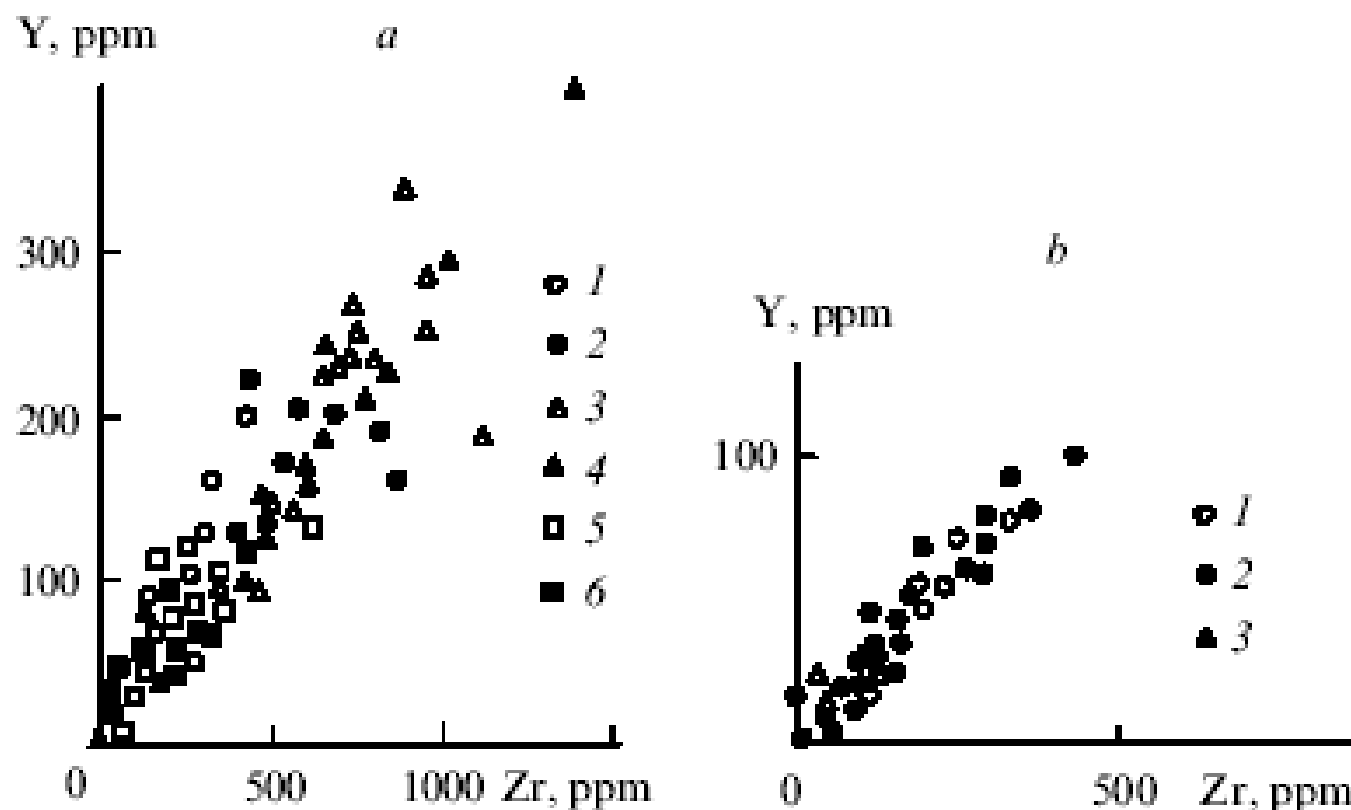
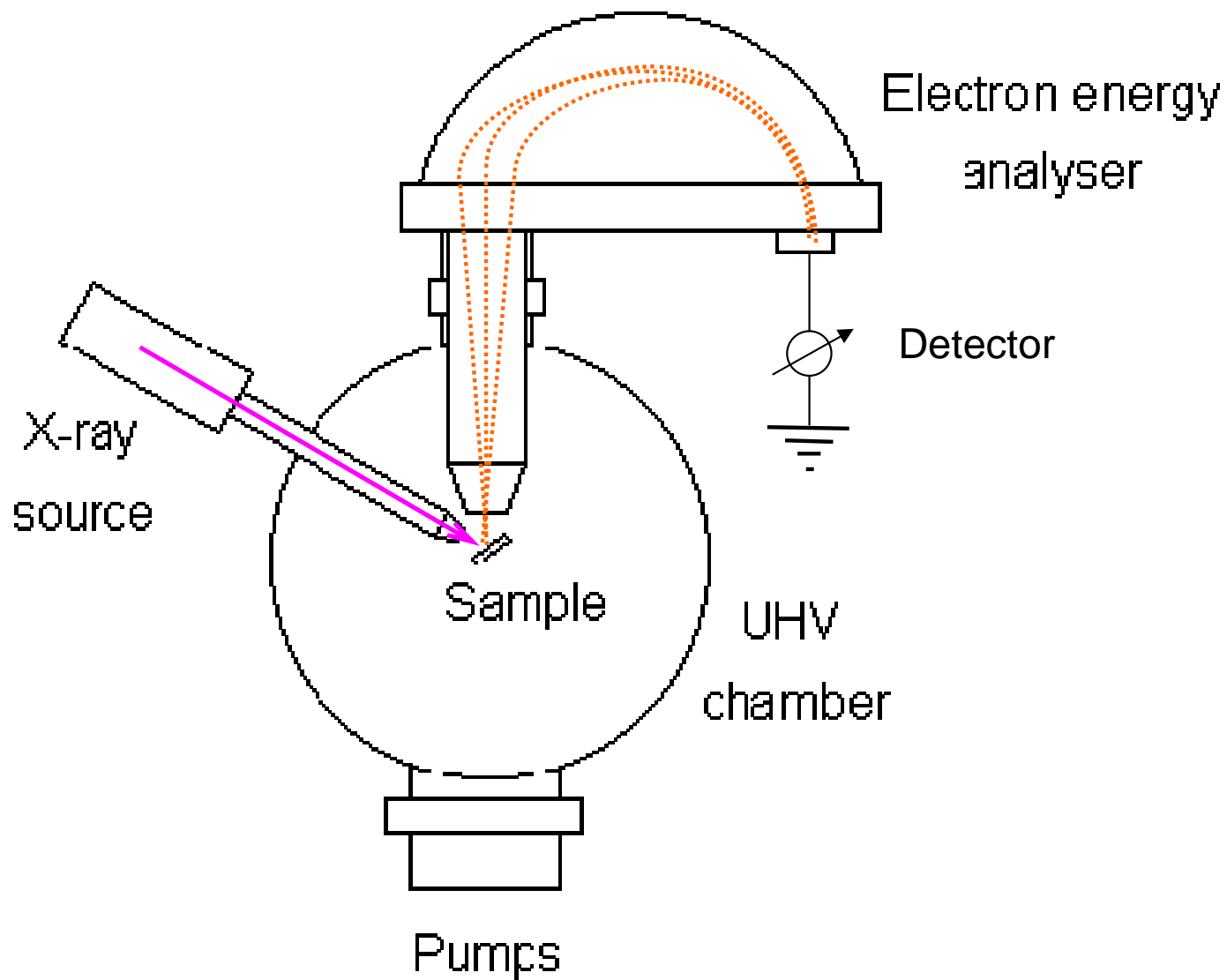


Рис. 12. Корреляция между содержанием иттрия и циркония в образцах лунного грунта, полученного в космических экспедициях «Аполло» (a) и «Луна» (b) по данным рентгенофлуоресцентного анализа.<sup>66</sup>

a: 1 — Apollo-11, 2 — Apollo-12, 3 — Apollo-14, 4 — Apollo-15, 5 — Apollo-16, 6 — Apollo-17; b: 1 — Луна-16, 2 — Луна-20, 3 — Луна-24.

L.N.Tarasov, A.F.Kudryashova, A.A.Ulyanov, V.B.Baryshev,  
K.V.Zolotarev. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **405**, 590  
(1998)

# Схема рентгенофотоэлектронного спектрометра





# «Обзорный» РФЭС-спектр образца

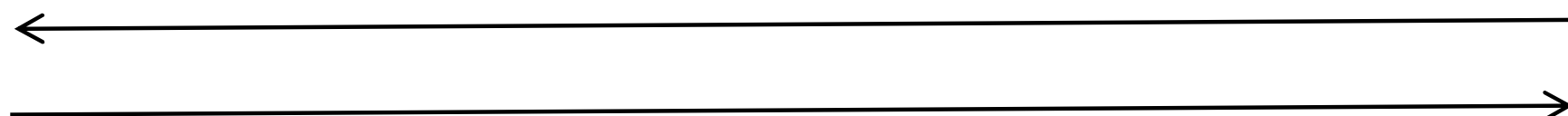
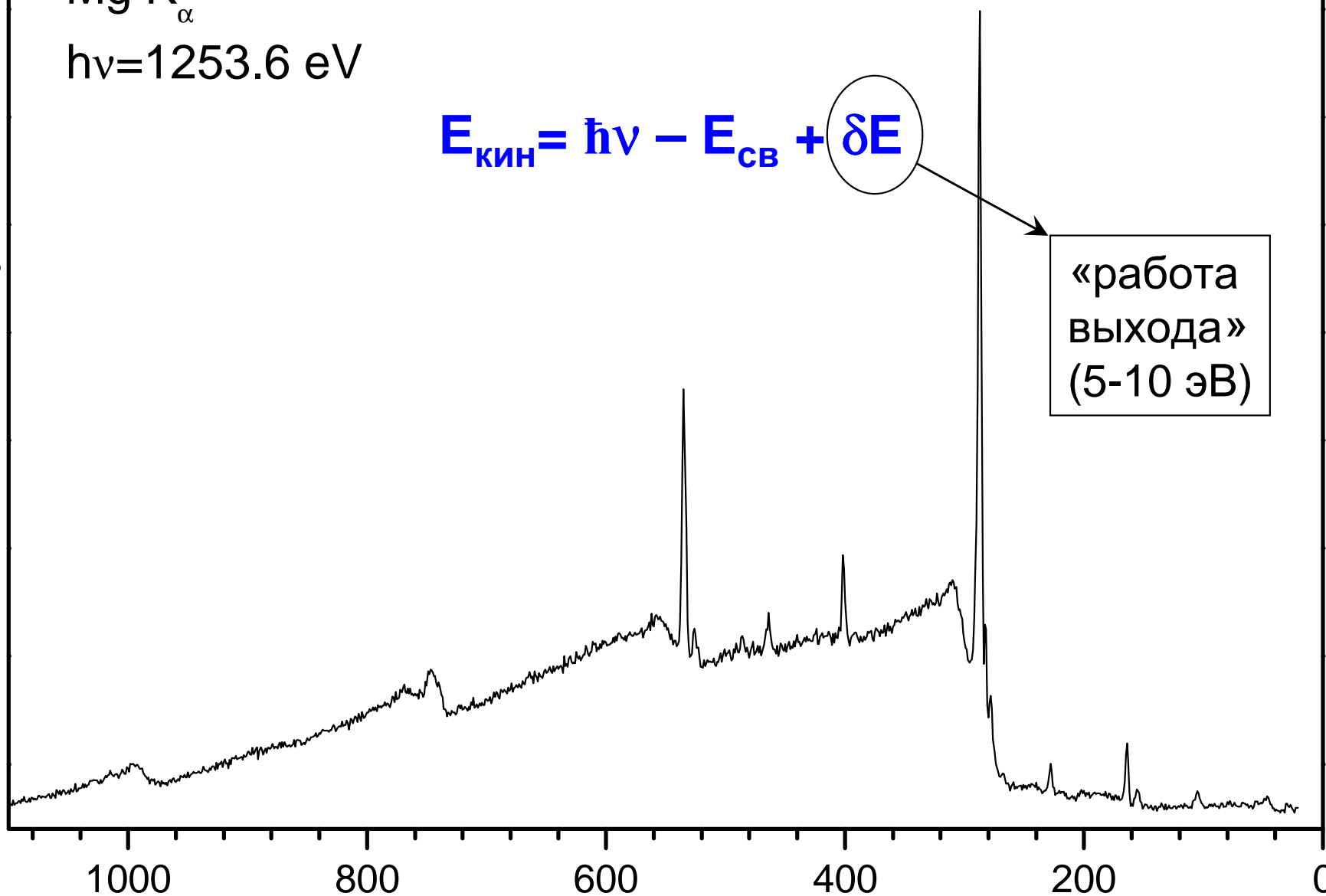
Mg  $K_{\alpha}$

$h\nu = 1253.6 \text{ eV}$

$$E_{\text{кин}} = h\nu - E_{\text{св}} + \delta E$$

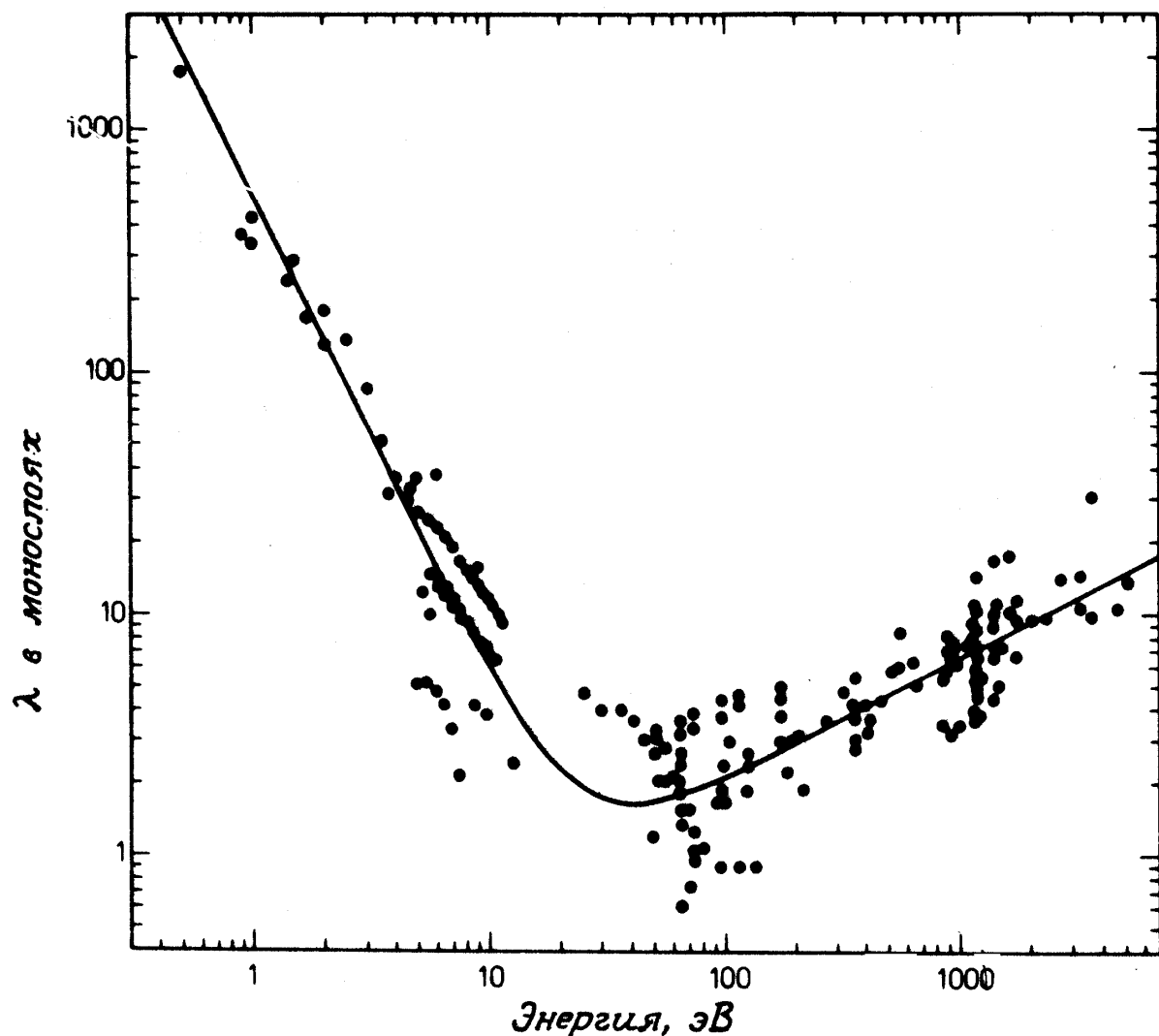
«работа  
выхода»  
(5-10 эВ)

Интенсивность, усл. ед.



Кинетическая энергия электронов

# "Универсальная кривая"

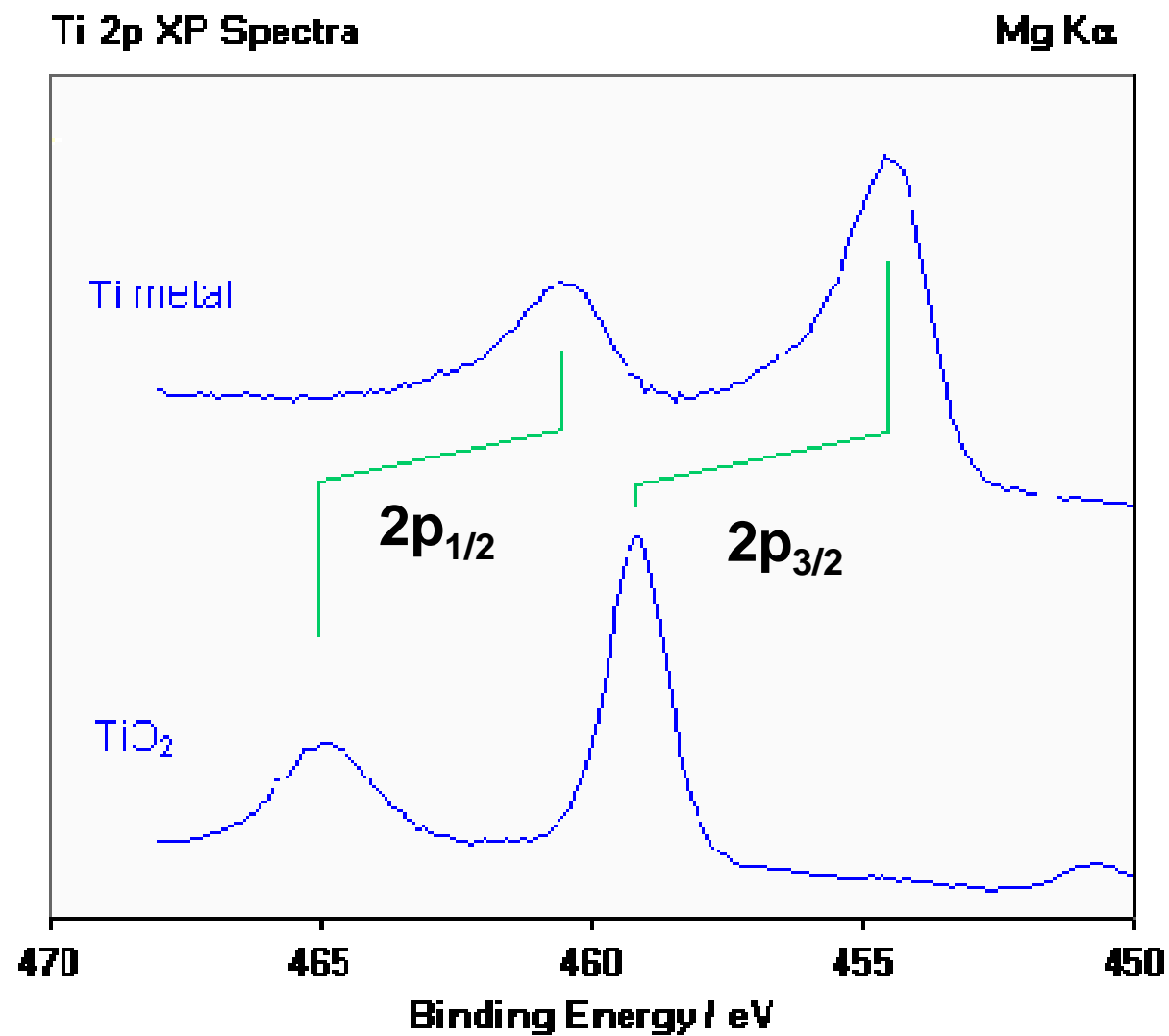


**IMFP** - inelastic mean free path

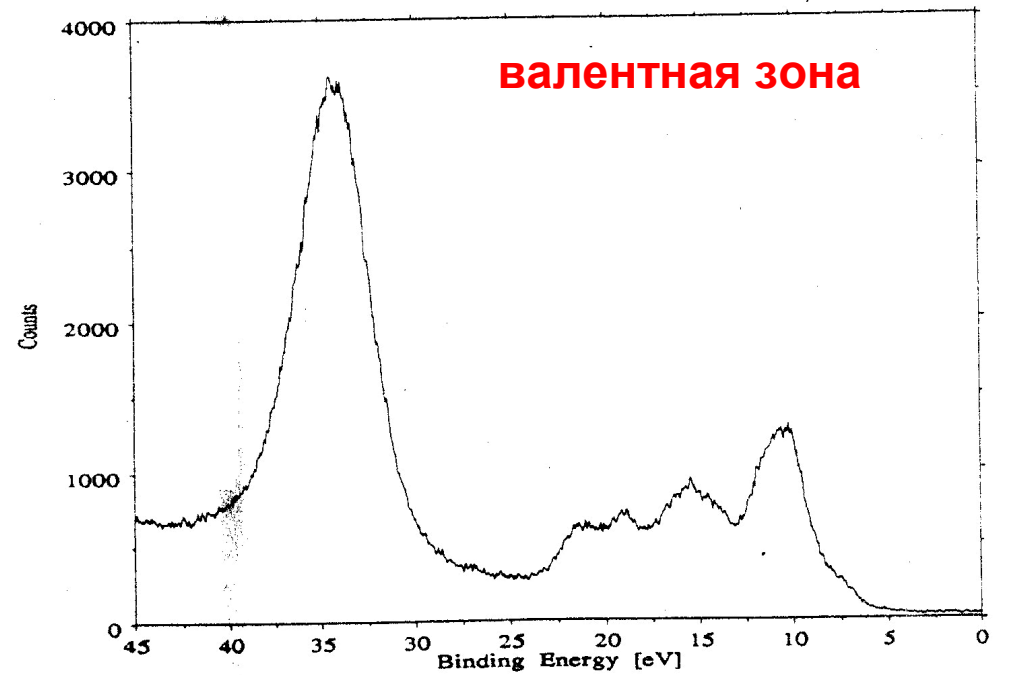
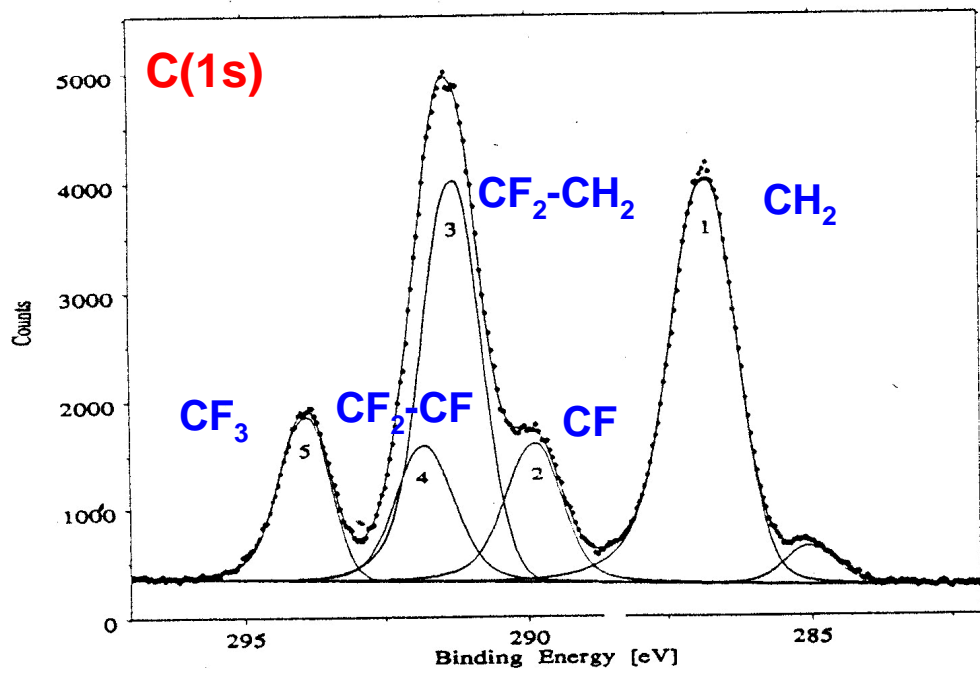
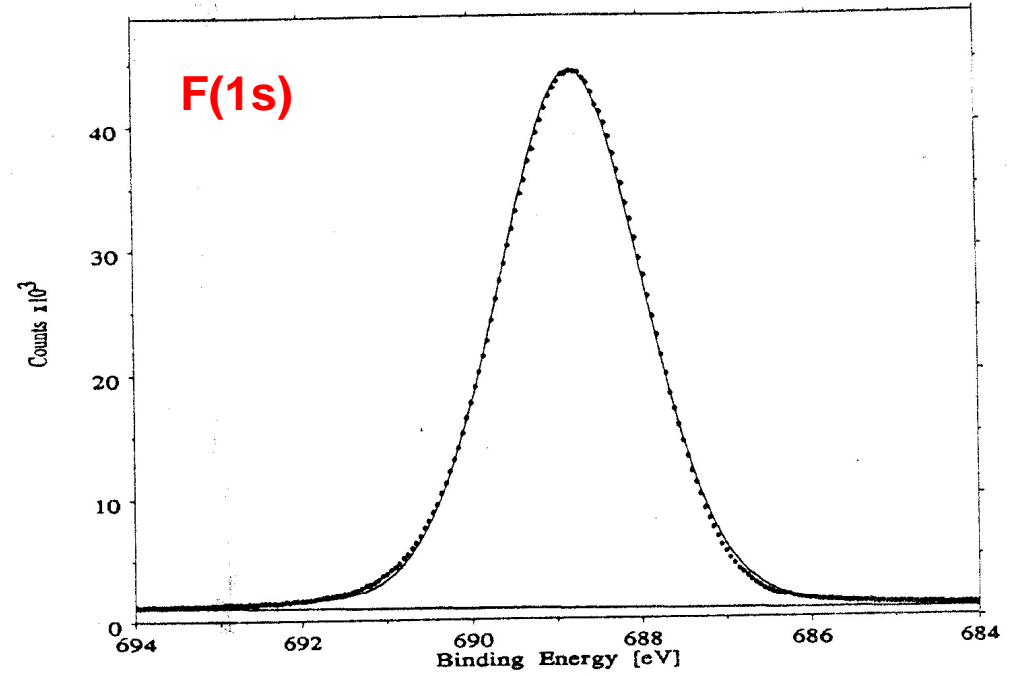
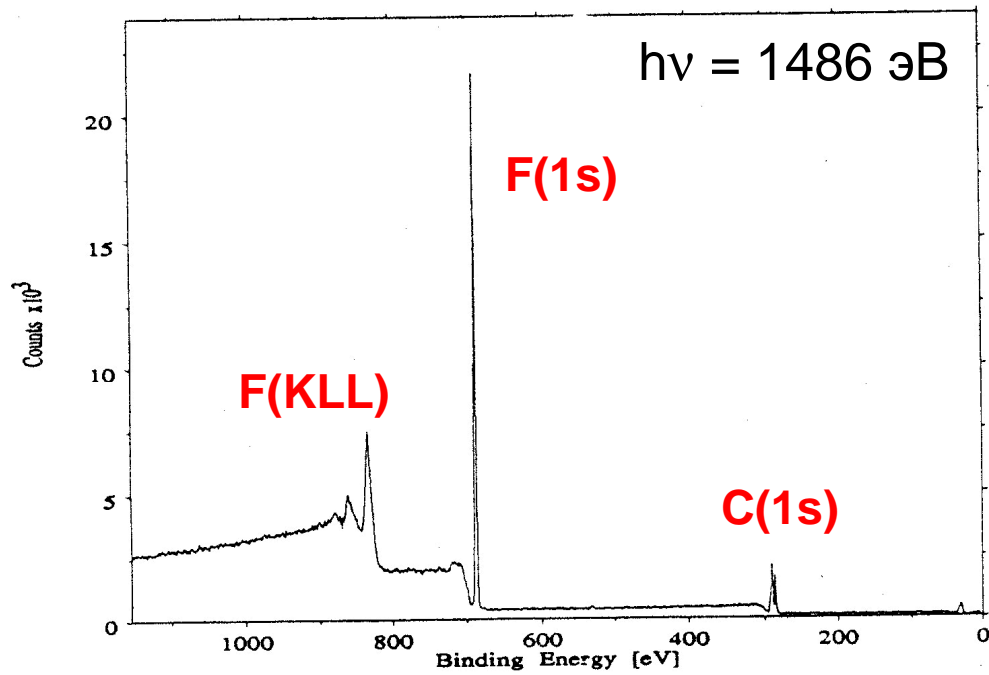
Средняя длина свободного пробега электрона до неупругого соударения

**Глубина исследования образца в РФЭС:  
5 – 10 атомных слоев**

# Химический сдвиг 2p-дублета в РФЭС



# РФЭС витона: сополимера $[-CF(CF_3)-CF_2-]_x[-CF_2-CH_2-]_y$



# Литература по материалу этой лекции

1. Г.В.Фетисов *Синхротронное излучение. Методы исследования структуры вещества*, М., Физматлит, 2007.
2. Г.М.Жидомиров (ред.) *Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел. EXAFS-спектроскопия*, Новосибирск, Наука, 1988
3. Л.Н Мазалов. *Рентгеновские спектры и химическая связь*. Новосибирск: Наука, 1982
4. Л.Н.Мазалов, Рентгеноэлектронная спектроскопия и ее применение в химии, *Соросовский образовательный журнал*, Химия, 2000
5. Я.В.Зубавичус, Ю.Л.Словохотов, Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях, *Усп. химии*, 70 (2001), 429-463.