

Kolloid rendszerek vizsgálata kisszögű röntgenszórással

1. Az elhajlás általános elmélete

A szórással történő szerkezetvizsgálat lényege, hogy egy λ hullámhosszúságú sugárnyaláb (esetünkben röntgennyaláb) egy ismeretlen belső szerkezetű anyagra esik, ahonnan kölcsönhatás után kilép. A nyaláb egy része irányváltoztatás nélkül továbbhalad, a sugár másik része pedig szóródik. Ezek az elhajlást szenvedett sugárnyalábok interferálnak, ha a vizsgált anyagban valamilyen szabályosság van (a szerkezeti elemek periodikusan helyezkednek el). Ez a jelenség a diffrakció.

A diffrakció első elméleti leírása Braggtól származik. Ez azt a speciális esetet írja le, amikor a vizsgált szerkezet kristályszerű periodicitással rendelkezik és a minta egy adott kristálysíkjára egy adott (θ -val jelölt) szög alatt beeső röntgennyaláb ugyanekkor szög alatt visszaverődve érkezik a detektorba (ld. 1. ábra). Könnyen belátható (az úthosszkülönbség és a hullámszám viszonyát fölírva), hogy a konstruktív interferencia (azaz a maximális hullámerősítés) feltétele a következő:

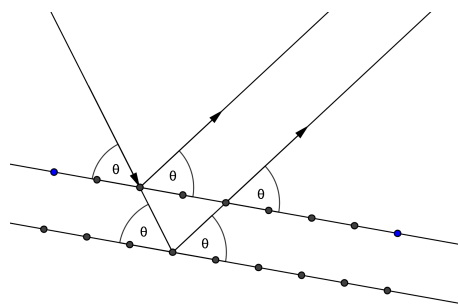
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Ez a Bragg-egyenlet. Nem tökéletes kristályokon vagy amorf anyagokon a tökéletes hullámerősítés lehetetlen, éles elhajlási csúcsok nem figyelhetőek meg.

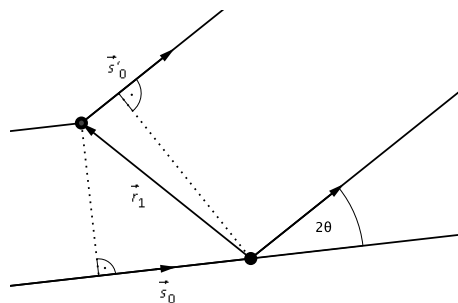
A szórás általános elmélete Lauétól származik. Az alap gondolat az, hogy a szóródás a rácspontokon történik. Tekintsünk két ilyen szórócentrumot, melyeket az \mathbf{r}_1 vektor köt össze (2. ábra). Tekintsük az egy szórócentrumon szórt hullám gömbhullámnak, azaz amplitúdója t időpontban, a szórócentrumtól x távolságra a következőképpen írható föl:

$$A = A_I \sin \left(\omega t - 2\pi \frac{x}{\lambda} \right) \quad (2)$$

ahol ω a hullám körfrekvenciája (monokromatikus hullámot feltételezünk), λ a hullámhossza, A_I pedig



1. ábra. Bragg diffrakció



2. ábra. Laue-szórás

az amplitúdó abszolútértéke. Ha a forrástól a detektorig vezető út hossza R_0 , akkor az 1 és 2 centrumon áthaladó sugarak amplitúdója:

$$A_1 = A_I \sin\left(\omega t - 2\pi \frac{R_0 + \mathbf{r}_1(\mathbf{s}'_0 - \mathbf{s}_0)}{\lambda}\right) \quad (3)$$

$$A_2 = A_I \sin\left(\omega t - 2\pi \frac{R_0 + \mathbf{r}_2(\mathbf{s}'_0 - \mathbf{s}_0)}{\lambda}\right) \quad (4)$$

Az úthosszkülönbségeknek a centrumok közti távolságvektorból való fölrírásához az \mathbf{s}_0 és az \mathbf{s}'_0 egység hosszúságú irányvektorokat alkalmaztuk.

Most bevezetjük az $\mathbf{s} = \frac{\mathbf{s}'_0 - \mathbf{s}_0}{\lambda}$ szórási vektort. Ennek szemléletes jelentést adhatunk, ha belegendolunk, hogy a hullámszámvektorok: $\mathbf{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda}\mathbf{s}_0$ valamint $\mathbf{k}'_0 = \frac{2\pi}{\lambda}\mathbf{s}'_0$. Ezek vektori különbsége $\Delta\mathbf{k} = 2\pi \frac{\mathbf{s}'_0 - \mathbf{s}_0}{\lambda}$, ami a most definiált szórási vektor 2π -szerese. A szórási vektor hossza pedig geometriai megfontolások miatt $s = |\mathbf{s}| = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$. Mivel pedig az úthosszkülönbség a szórást meghatározó három adattól (\mathbf{s}_0 , \mathbf{s}'_0 , λ) külön-külön nem függ, csak az \mathbf{s} -nak definiált kombinációjuktól, ezzel a mennyiséggel fogjuk a továbbiakban jellemezni a szórt intenzitás szögfüggését.

Az eredő amplitúdót az egyes centrumokon szórt hullámok amplitúdójának összege adja meg:

$$A = A_I \sum_i \sin\left(\left[\omega t - 2\pi \frac{R_0}{\lambda}\right] - 2\pi \mathbf{r}_i \mathbf{s}\right) \quad (5)$$

Az elektromágneses hullámok klasszikus elmélete szerint az intenzitás (az a mennyiség, amellyel arányos a detektorokon észlelhető beütésszám) egyszerűen az amplitúdó négyzete:

$$I(\mathbf{s}) = A_I^2 \left\{ \sum_i \sin\left(\left[\omega t - 2\pi \frac{R_0}{\lambda}\right] - 2\pi \mathbf{r}_i \mathbf{s}\right) \right\} \left\{ \sum_j \sin\left(\left[\omega t - 2\pi \frac{R_0}{\lambda}\right] - 2\pi \mathbf{r}_j \mathbf{s}\right) \right\} \quad (6)$$

Az előbbi kifejezés

$$I(\mathbf{s}) = A_I^2 \sum_i \sin(a + b_i) \sum_j \sin(a + b_j) \quad (7)$$

alakú. Felhasználva a

$$\sin(a + b) = \cos a \sin b + \sin a \cos b \quad (8)$$

azonosságot, az intenzitásra a következő képletet kapjuk:

$$\begin{aligned} I(\mathbf{s}) &= A_I^2 \left(\sin^2 a \sum_i \sum_j \cos b_i \cos b_j + \cos^2 a \sum_i \sum_j \sin b_i \sin b_j \right) + \\ &+ A_I^2 \sin a \cos a \left(\sum_i \sum_j \cos b_i \cos b_j + \sum_i \sum_j \sin b_i \sin b_j \right) \end{aligned} \quad (9)$$

Mivel a hullám sok periódusára átlagolunk, felhasználhatjuk a következő összefüggéseket:

$$\overline{\sin^2 a} = \frac{1}{2} \quad (10)$$

$$\overline{\cos^2 a} = \frac{1}{2} \quad (11)$$

$$\overline{\sin a \cos a} = 0 \quad (12)$$

Így végül az intenzitásra a következő kifejezést kapjuk:

$$\begin{aligned} I(\mathbf{s}) &= \frac{A_I^2}{2} \left(\sum_i \sum_j \cos b_i \cos b_j + \sum_i \sum_j \sin b_i \sin b_j \right) = \\ &= I_I \left(\sum_i \sum_j \cos b_i \cos b_j + \sum_i \sum_j \sin b_i \sin b_j \right) \end{aligned} \quad (13)$$

Most pedig megmutatjuk, hogy az amplitúdót az alábbi alakban is használhatjuk:

$$A' = \underbrace{A'_I \sum_j e^{-2\pi i \mathbf{r}_j \mathbf{s}}}_{\text{}} \quad \text{ahol } A'_I = \sqrt{I_I} \quad (14)$$

Komplex amplitúdó esetén az intenzitás $I(\mathbf{s}) = |A'(\mathbf{s})|^2 = A'(\mathbf{s})^* \cdot A'(\mathbf{s})$, amit kifejtve megkapjuk a (13) képletet:

$$\begin{aligned} I &= I_I \sum_i e^{ib_i} \sum_j e^{-ib_j} = I_I \sum_i (\cos b_i + i \sin b_i) \cdot \sum_j (\cos b_j - i \sin b_j) = \\ &= I_I \left(\sum_i \sum_j \cos b_i \cos b_j + \sum_i \sum_j \sin b_i \sin b_j \right) \end{aligned} \quad (15)$$

A röntgenfotonok szóródása az elektronokon történik (ennek részletes tárgyalása szilárdtestfizika órán fog szerepelni), tehát ha bevezetjük az elektronok időre átlagolt sűrűségét és a szummát integrállá alakítjuk, az alábbi összefüggést kapjuk:

$$\underline{\underline{A(\mathbf{s}) = \sqrt{I_I} \int \rho(\mathbf{r}) \cdot e^{-2\pi i \mathbf{r} \mathbf{s}} \, d\mathbf{r}}} \quad (16)$$

Megjegyzés:

1. az ilyen alakú műveleteket (valamilyen $f(\mathbf{r})$ függvény és $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ összeintegrálva egy adott tértartományra) a matematikában Fourier-transzformációnak nevezzük.
2. Ha a (16) kifejezést egy darab atomra írjuk fel (melyben az elektronsűrűség közel gömbszimmetrikus), akkor természetesen az adott atomon szórt röntgennyaláb szórási amplitúdóját nyerjük, amit *atomi szórási tényezőnek* nevezünk.

2. Egyenletes elektronsűrűségű, R sugarú gömb szórása

Vegyünk egy R sugarú gömböt, amin belül az elektronsűrűség állandó (a továbbiakban ρ_0), rajta kívül pedig nulla. Ekkor a (16) képlet a következő módon alakul:

$$\begin{aligned} \frac{A(\mathbf{s})}{A'_I} &= \int \rho(\mathbf{r}) e^{-2\pi i \mathbf{r} \mathbf{s}} \, d\mathbf{r} = \rho_0 \int_{V_{\text{gömb}}} e^{-2\pi i \mathbf{r} \mathbf{s}} \, d\mathbf{r} = \\ &= \rho_0 \int_0^R \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-2\pi i \mathbf{r} \mathbf{s}} r^2 \sin \theta \, d\phi \, d\theta \, dr \end{aligned} \quad (17)$$

ahol az utolsó egyenlőségénél áttértünk az integrálásban polárkoordinátákra.

Ezután beírjuk a skalárszorzat értékét ($\mathbf{rs} = rs \cos \theta$) és integrálunk ϕ szerint:

$$\begin{aligned} \frac{A(\mathbf{s})}{A'_I} &= 2\pi\rho_0 \int_0^R \int_0^\pi e^{-2\pi i r s \cos \theta} r^2 \sin \theta \, d\theta \, dr = -2\pi\rho_0 \int_0^R \int_{-1}^1 e^{-i2\pi r s u} r^2 \, du \, dr = \\ &= 2\pi\rho_0 \int_0^R r^2 \frac{e^{i2\pi r s} - e^{-i2\pi r s}}{i2\pi r s} \, dr = 4\pi\rho_0 \int_0^R r \frac{\sin(2\pi s r)}{2\pi s} \, dr \end{aligned} \quad (18)$$

A felső sorban az $u = \cos \phi$ helyettesítést alkalmaztuk. Most már csak egy parciális integrálás van hátra, és megkapjuk az egyenletes elektronsűrűségű gömb atomi szórási tényezőjét:

$$\begin{aligned} \frac{A(\mathbf{s})}{A'_I} &= 4\pi\rho_0 \left[-\frac{r \cos(2\pi s r)}{(2\pi s)^2} + \frac{\sin(2\pi s r)}{(2\pi s)^3} \right]_0^R = \\ &= 4\pi\rho_0 \frac{\sin(2\pi s R) - 2\pi s R \cos(2\pi s R)}{(2\pi s)^3} \end{aligned} \quad (19)$$

Mint az már szerepelt, a fenti kifejezés négyzete adja a gömb által különböző s irányokba szórt intenzitás értékét¹. Tehát ha adott egy szórási görbe (azaz a fentiekben már elméletileg levezetett $I(s)$ függvény), ami aprószemcsés rendszerről készült, a fenti összefüggés alapján meg tudjuk határozni a szemcsék átlagos sugarát, ha gömb alakú szemcséket feltételezünk. Ebből a képletből azonban nehéz a sugarat visszaszámolni, ezért egy közelítő formulát alkalmazunk.

3. A Guinier-közelítés

Induljunk ki a (18) kifejezésből, és tételezzük fel, hogy $2\pi s R \ll 1$. Ekkor az alábbi sorfejtést kihasználva

$$\frac{\sin(2\pi s r)}{2\pi s r} \approx 1 - \frac{(2\pi s r)^2}{3!} \quad (20)$$

és kiintegrálva kapjuk, hogy

$$\frac{A(\mathbf{s})}{A'_I} \approx \rho_0 \frac{4}{3} \pi R^3 \left(1 - \frac{2\pi^2 s^2 R^2}{5} \right) \approx \rho_0 \frac{4}{3} \pi R^3 e^{-\frac{2\pi^2 s^2 R^2}{5}} \quad (21)$$

Itt felhasználtuk, hogy kis x értékekre $e^{-x} \approx 1 - x$.

Az előbbi kifejezés négyzete adja az intenzitást, aminek természetes alapú logaritmus:

$$\ln I(s) = \ln(\text{const.}) - \frac{4\pi^2}{5} R^2 s^2 \quad (22)$$

Tehát ha $\ln(I)$ -t ábrázoljuk s^2 függvényében, egy

$$m = -\frac{4\pi^2 R^2}{5} \quad (23)$$

¹Figyeljük meg, hogy izotróp gömb esetén eltűnik a szórt intenzitásnak \mathbf{s} irányától való függése! Izotróp vizsgálándó szerkezet szórasi képének vizsgálatakor tehát elég csak egy egydimenziós detektorral, egy egyenesszakasz mentén fölvenni a szórt intenzitást.

meredekségű egyenest kapunk. A képletben szereplő R -ből meghatározhatjuk az R_g Guinier²-féle sugarat, amivel a szóró részecskéket általában jellemezni szoktuk:

$$R_g = \sqrt{\frac{3}{5}}R \quad (24)$$

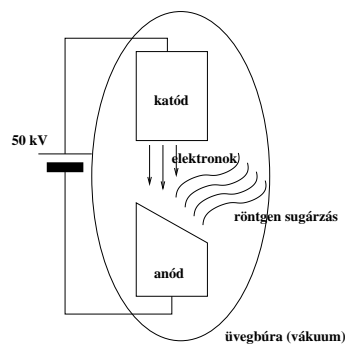
Ezt azért szokás bevezetni, mert első közelítésben a (21) képletbe R_g -t írva az a gömbtől eltérő alakú részecskékre is alkalmazható. A Guinier-sugár általános definíciója:

$$R_g^2 = \frac{1}{V} \int_{\text{térfogat}} r^2 dV \quad (25)$$

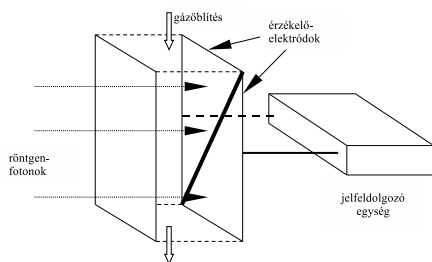
4. A kísérleti berendezés működése

A vizsgálathoz szükséges sugárzást egy röntgenső segítségével állítjuk elő, amelynek sematikus rajza a 3. ábrán látható.

Működési elve a következő: A katód és az anód közé nagyfeszültséget kapcsolunk, aminek hatására elektronok válnak le a katódról és gyorsulni kezdenek az anód felé. A becsapódás után az elektronok gerjesztik az anód anyagát, ami a rekombináció (az elektronszerkezet újra alapállapotba jutása) során karakterisztikus röntgensugárzást bocsát ki. Ezzel a sugárzással végezzük a mérést. Fontos tudnunk azonban, hogy a röntgenső spektruma (a kibocsátott sugárzás fotonjainak hullámhossz szerinti eloszlása) nem csak ezekre az anód anyagára jellemző éles csúcsokat tartalmazza. Az elektronok lassulása során keletkező ún. fékezési sugárzás egy folytonos járulékot ad a spektrumhoz. Ennek azonban – mérésünk szempontjából – nincs jelentősége, mert a fékezési sugárzás intenzitása nagyságrendekkel kisebb a karakterisztikus csúcsokénál³. A laborban levő cső anódjának anyaga Cu, aminek K_α sugárzásának hullámhossza $1,5418 \text{ \AA}$ ($10 \text{ \AA} = 1 \text{ nm}$).



3. ábra. A röntgenső sematikus rajza



4. ábra. A detektor sémája

A szórás kép meghatározásához helyérzékeny gázdetektort használunk, melynek érzékelő eleme két háromszög alakú fémlap, melyek egymáshoz illetve téglalapot adnak, kis hézaggal az egyik átlóban. A lemezek közé nagyfeszültség van kapcsolva. A beérkező röntgenfotonok ionizálják a detektort kitöltő gáz részecskéit, s az így előálló elektronok és kationok a megfelelő előjelű töltéssel rendelkező lap felé kezdenek gyorsulni, újabb töltött részecskéket eredményezve a gáz részecskéivel való ütközések során. A lemezekre végeredményképpen megérkező ion-lavinát a jelfeldolgozó egység áram-impulzus formájában észleli, s a két áramimpulzus közt eltelt idő

²ejtsd: 'günyié'

³Ennek ellenére bizonyos esetekben, amikor kifejezetten folytonos spektrumú sugárzásra volt szükség, használták már a fékezési sugárzást is.

különbségből meghatározza a becsapódás helyének függőleges koordinátáját. Ezt a koordinátát csatornaszám formájában adja meg: azaz egy egész számot kapunk 0 és 1023 között. Maga a detektor egy közel 6 mm-es szakaszt képes tehát felbontani 2^{10} - 2^{12} részre.

5. Mérési feladat

Határozzuk meg egy aktívszén mintában a szóróegységek átlagos méretét!

Az aktívszénről azt kell tudni, hogy az kristallitokból (azaz közelítőleg gömbszimmetrikus, 10 nm alatti átlagos átmérőjű grafitrészecskékből) áll. A kristallitok között kémiai kapcsolatok teszik szilárdá az anyagot, ugyanakkor a kristallitok közötti üregek adják az aktívszénnek összetett, mikro-, mezo- és makropórusokból álló pórusrendszerét.

Az aktívszén minta meghatározásához egy helyérzékeny gázdetektort használunk, ami az egyes pozíciókra (csatornákra) jutó beütésszámot detektálja. A konkrét mérés elvégzése előtt azonban szükségünk van néhány információra: hol van a 0° -nak megfelelő pozíció a detektoron (másképp fogalmazva: melyik csatornára esik a röntgennyaláb közepe), valamint milyen széles egy pixel (=csatorna)? Ezeket az adatokat egy jól ismert, kalibrációs minta mérése során nyerjük. Az AgSt (ezüst-sztearát) minta szórési képét vesszük fel, aminek diffrakciós csúcsai több rendben jelennek meg, ezek egymástól azonos (csatornaszámban mért) távolságban különböznek. Tehát az $n = 1$ rendhez (lásd a Bragg-egyenletet) tartozó csúcs távolsága fele az $n = 2$ rendhez tartozó csúcs távolságának. Továbbá a mintában $d = 48,68 \text{ \AA}$ periódustávolság van. Ezen adatok, valamint az első- és második csúcsok maximumhelyeinek (csatornaszámban leolvasva) ismeretében a csatornaszélesség kalibrációját elvégezhetjük, ha azt is figyelembe vesszük, hogy a minta-detektor távolság 20 cm.

Az AgSt mintát a mérendő aktívszén mintára cseréljük, és annak szórását mérjük. Az ezüst-sztearát mérésekor meghatározott primer nyaláb-csatornaszám valamint a csatornaszélesség ismeretében a csatornaszámot, mint az intenzitásfüggvény független változóját s -re számítjuk át. Végül az intenzitás logaritmusát s^2 függvényében ábrázoljuk, így a Guinier-sugár a meredekségből számítható. A közelítés elvégzése után ellenőrizzük a feltétel teljesülését!