

Folyadékok szerkezetvizsgálata röntgendiffrakcióval

Bevezetés

A folyadékok szerkezetét a bennük lévő egyes részecskék között fellépő fizikai kölcsönhatások alakítják ki. Döntő szerepük van az ionok egymás közötti, az ionok és oldószermolekulák, valamint az oldószermolekulák egymás közötti elektrosztatikus kölcsönhatásának. A molekulák között fellépő más erők (hidrogén-híd kötések, donor-akceptor és van der Waals kölcsönhatások) is jelentős szerepet játszanak a folyadék, illetve oldat szerkezetek kialakulásában.

Az oldatban a részecskék elrendeződése nem statikus, térben és időben folyamatosan változó. A diffrakciós kísérlet alapján meghatározott szerkezet értelmezéséhez meg kell különböztetnünk kétféle szerkezeti fogalmat [1]. Beszélhetünk „vibrationally averaged”, **V**, és „diffusionally averaged”, **D**, szerkezetekről. Az első (**V**) az egyes részecskék körüli lokális szerkezetek időbeli átlagértéke a részecskék rezgésidejét meghaladó időtartamra véve. Az így definiált szerkezetekben a részecskék translációt végeznek, kicserélődnek, a szerkezetek egymásba átalakulnak. A második (**D**) a **V** szerkezetek időbeli átlaga, és úgy is definiálható mint az egyidőben jelenlevő **V** szerkezetek térbeli átlagértéke. A röntgendiffrakciós kísérlet erről az utóbbiról nyújt információt.

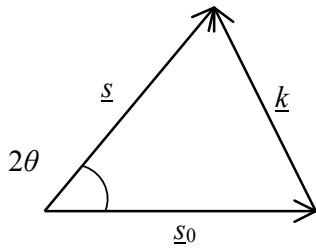
A diffrakciós módszerek „direkt szerkezetvizsgálati módszerekként” ismeretesek, mivel atomi ill. molekuláris szinten a részecskék térbeli eloszlásáról közvetlen információt nyújtanak, azaz a szerkezeti paraméterek közvetlenül a kísérletből kapott szerkezeti és páreloszlási függvényekből határozhatók meg. Más módszerek esetén, mint például a spektroszkópiai módszerek, a folyadékot alkotó részecskék felépítésével és a közöttük fellépő kölcsönhatásokkal szoros kapcsolatban álló, így még a szerkezettel viszonylag összefüggő tulajdonságokat vizsgálnak. Vannak olyan vizsgálati módszerek melyek segítségével áttételesen nyerhetők szerkezeti információk a különböző makro- vagy mikroszintű vizsgálatok eredményeképp, mint például termodinamikai tulajdonságok, vagy relaxációs jelenségek.

A diffrakciós vizsgálatok közös elve, hogy ha a mintán szóródó sugárzás hullámhosszát a részecsketávolságok nagyságrendjével összemérhetőnek ($0,5-20\text{\AA}$, $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$) választjuk meg, a szórt sugárzás intenzitásának szögfüggése olyan interferenciajáromlékot tartalmaz, amely a részecskék (molekulák, ionok, atomok) rövidebb-hosszabb távú rendezettségétől függ. A kívánt hullámhossz elérésére háromféle sugárzás alkalmas: röntgen-, neutron- és elektronsugárzás. Közülük a leggyakrabban és történetileg először alkalmazott módszer a röntgendiffrakció. Debye [2] és Ehrenfest [3] már 1915-ben megalkotta a folyadékokon történő röntgenszórás formalizmusát és 1930-ra már a kísérleti technika primitív formája is megvalósult [4]. Ennek ellenére a módszert még ma is csak a világon mindössze 8-10 kutatóhelyen alkalmazzák molekuláris folyadékok, illetve oldatok vizsgálatára. Neutrodiffrakciót, amely nagy beruházással járó, költséges üzemű kísérleteket igényel a világ 4-5 kutatócentrumában használnak ugyanerre a célra. A diffrakciós módszerek elterjedésének ütemét kétségtelenül lassítja az a tény, hogy a szerkezet folyadék halmazállapotban általában jóval kisebb rendezettséget mutat, mint egy kristályban. A folyadékok szerkezetmeghatározása igen nagy körültekintést igénylő és sokszor hosszadalmas munka: modellek alkotása, esetlegesen több modell kipróbálása és az eredményeknek más mérési adatokkal illetve elméleti információkkal történő összevetése esetenként több hónapig is eltarthat.

Definíciók, elméleti összefüggések

Központi fogalom a *szórócentrum*. A mérhető szórt röntgensugárzás a beeső sugárzás és az anyagban levő elektronok Coulomb-tere kölcsönhatásának az eredménye. A *független atomi szórócentrum* közelítés elég széles határok között alkalmazható. E szerint az elektronokat egyértelműen valamelyik atomhoz rendelvén, az atomi centrumokat meghatározott szóróképességgel jellemezzük. Fizikailag ezt a *szórásténező*, $f_a(k)$, (más néven szórási amplitudó vagy formfaktor) írja le pontosan, ahol a az atom típusát jelöli, k pedig a *szórási változó*, definíciója szerint a beeső és a szórt sugarak hullámszám vektora különbségének abszolút értéke (1. ábra)

$$k = |s - s_0| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (1)$$



$$|s| = |s_0| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$k = |k| = 2|s| \sin \frac{2\theta}{2} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$

1. ábra. A szórási változó definíciója.

Itt a θ a szórási szög fele, λ pedig a beeső sugár hullámhossza. Koherens (rugalmas szórás, nem változik meg a szórt részecske energiája) szórás esetén λ változatlan, k a szórási szög monoton függvénye a $0 \leq \theta \leq 90^\circ$ tartományban.

A szórási amplitúdó kiszámítása az atom elektronsűrűség-eloszlásának Fourier-transzformációjával történik, mely a részecskék kvantummechanikai leírásával számítható. Ha az elektronsűrűség-eloszlás jó közelítéssel gömbszimmetrikus, a szórási amplitúdó csak a k vektor abszolút értékétől függő, monoton csökkenő függvény lesz, amely $k \rightarrow 0$ esetben az elektronszámhoz, $k \rightarrow \infty$ esetben a 0-hoz tart.

Ha a független szórócentrum nem atom, hanem ion a szórási amplitúdót is a megfelelő ionra kell vonatkoztatni. A vizsgálandó folyadék vagy oldat komponensei számának csökkentése érdekében időnként célszerű az atomtól eltérő szórócentrumokat definiálni (pl. OH, CH, CH₂, CH₃, vagy többatomos ionok, nitrát szulfát stb.). Az oldat részecskéit független szórócentrumoknak tekintve, az eredő szórt hullám az egyes centrumokon szóródott hullámok szuperpozíciójából adódik:

$$A = \sum_{\alpha=1}^{\omega} \sum_{n=1}^{N_{\alpha}} f_{\alpha}(k) e^{-i(\mathbf{R}_{n\alpha}, k)} \quad (2)$$

Ebben az összefüggésben $f_{\alpha}(k)$ az adott szórócentrum szórási amplitúdója, amely az adott szórócentrum „szóróképességét” jellemzi, $\mathbf{R}_{i\alpha}$ az i -edik α típusú részecske helyvektorát jelöli. Az egyes szórási amplitúdók számításáról és táblázatba rendezett értékeiről gazdag irodalom áll a rendelkezésünkre. A gyakorlatban használt szórási változó értékeit célszerű analitikus formában előállítani, így olyan pontossággal határozhatjuk meg, amilyenre szükségünk van. Az α típusú részecske szórási amplitúdója:

$$f_{\alpha}(k) = \sum_{n=1}^4 a_{n\alpha} e^{-b_{n\alpha} \left(\frac{k}{4\pi}\right)^2} + c_{\alpha} \quad (3)$$

ahol a , b , c , paraméterek értékei az irodalomban megtalálhatók [5].

A röntgendiffrakciós formalizmus további megértéséhez néhány alapvető mennyiséget kell definiálnunk.

1. *Sztöchiometriai egység*: a folyadék akkora térfogata, amelyben mindenfajta szórócentrumból legalább 1 van. Ha a folyadékban m szórócentrum van, a sztöchiometriai egység térfogata pedig v akkor az átlagos részecskeszám-sűrűség, ρ_0 , megadható, mint:

$$\rho_0 = \frac{m}{v} = \frac{dL}{M} \left(\frac{1}{A^3} \right) \quad (4)$$

ahol L az Avogadro-szám, d folyadék tömegsűrűsége és M az oldat sztöchiometriai egységére vonatkoztatott molekulatömeg.

2. A szerkezetet a részecskék *térbeli eloszlásfüggvényeivel* lehet jellemezni. Elsőrendű eloszlásfüggvény megadja annak a valószínűségét, hogy egy részecskét a $r \cdot dr$ térfogatelemben találunk az r helyvektorral jellemzett pont körül, függetlenül a többi részecske helyzetétől. Másodrendű eloszlásfüggvény, azaz *párkorrelációs függvény*, adja meg annak a valószínűségét, hogy az r_1 illetve r_2 hely dr_1 illetve dr_2 környezetében egyidejűleg találjunk részecskét, függetlenül a többi részecske helyzetétől. A diffrakciós kísérletekkel a *párkorrelációs függvény* $g(\mathbf{r})$ határozható meg.

3. *Radiális eloszlásnak* nevezzük a

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) \quad (5)$$

eloszlást, amely a középponti részecskétől véve r és $r+dr$ távolság között található részecskék számát adja meg az r távolság függvényében.

4. *Integrális eloszlási függvény* (más néven futó koordinációs szám):

$$N(r) = \int_0^r D(r) dr \quad (6)$$

5. Ha az integrálás határai két konkrét, véges r_1 és r_2 érték akkor az így kijelölt koordinációs szférára vonatkozó *koordinációs szám* definíciójához jutunk.

$$C = \int_{r_1}^{r_2} D(r) dr \quad (7)$$

A röntgendiffrakciós kísérlet és adatfeldolgozás eredményeképpen az ú.n. *szerkezeti függvényhez*, $kh(k)$, jutunk, amely a teljes szórási intenzitásnak a szerkezettől függő része, a szórócentrumok lokális rendezettségéből adódó röntgensugar-interferencia járulékok szuperpozíciója.

A $kh(k)$ szerkezeti függvény egyszerűen, felfogható, mint α , β típusú részecskepárokra vonatkoztatott parciális szerkezeti függvények szuperpozíciója:

$$kh(k) = \sum_{\alpha\beta} c_{\alpha\beta}(k) \cdot kh_{\alpha\beta}(k), \quad (8)$$

ahol $c_{\alpha\beta}(k)$ az adott α , β típusú részecskepárokra vonatkoztatott súlyfüggvény, amely az adott részecskepár koncentrációjától és szórási amplitúdójától függ.

$$c_{\alpha\beta}(k) = (2 - \delta_{\alpha\beta}) x_\alpha x_\beta f_\alpha(k) f_\beta(k) \quad (9)$$

Az így bevezetett súlyfüggvény nagyságrendi viszonyai alapján gyakran elég jó pontossággal előre megmondható, hogy egy adott folyadékban egyes járulékok meghatározására van-e remény.

A (8) és (9) egyenletek, összevetéséből adódik:

$$kh_{\alpha\beta}(k) = 2 \int_0^\infty r^2 [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \frac{\sin kr}{r} dr \quad (10)$$

ahol $\delta_{\alpha\beta}$ a Kronecker-delta függvény; $\delta_{\alpha\beta} = 1$ ha $\alpha = \beta$ és $\delta_{\alpha\beta} = 0$ ha $\alpha \neq \beta$; x_α és x_β α , β típusú részecskék móltörtje; $g_{\alpha\beta}(r)$ a parciális párkorrelációs függvények, melyeket a megfelelő szerkezeti függvényekkel az inverz Fourier transzformáció köt össze.

A röntgenszórási intenzitás matematikai alakjának levezetése több helyen megtalálható [5]. A független atomi szórócentrumokra levezetett Debye formula [2] segítségével, melynek részleteit most mellőzzük, megmutatható, hogy a szerkezeti függvény az alábbi alakban írható fel:

$$kh(k) = 4\pi\rho_0 \sum_{\alpha\beta} (2 - \delta_{\alpha\beta}) x_\alpha x_\beta f_\alpha(k) f_\beta(k) \int_0^\infty r^2 [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \frac{\sin kr}{r} dr \quad (11)$$

A $kh(k)$ szerkezeti függvényt a párkorrelációs függvénnyel a Fourier-transzformáció kapcsolja össze.

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} kh(k) \sin(kr) dk \quad (12)$$

A röntgendiffrakciós kísérlet és adatfeldolgozás

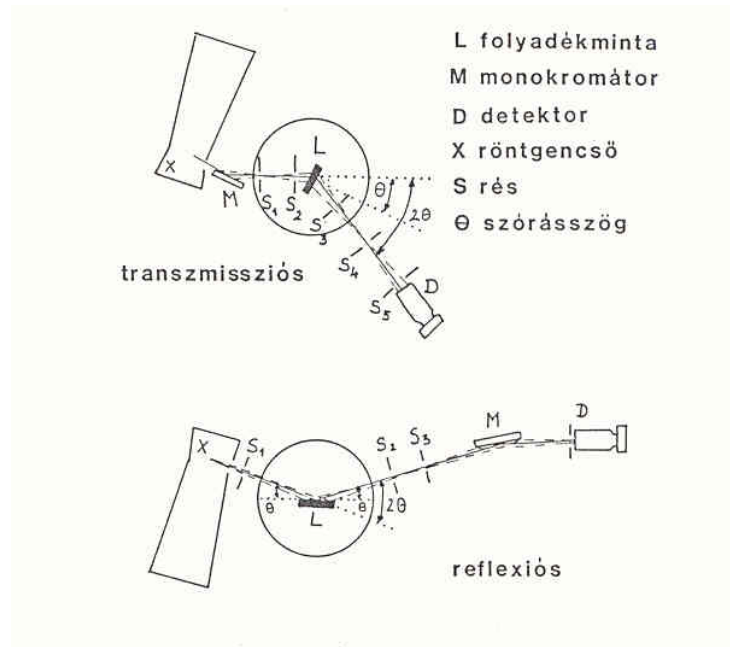
A folyadékok röntgendiffrakciós vizsgálatára alkalmazott mérési eljárásokban technikailag közös az, hogy alkalmas röntgengenerátorból nyert, monokromatikus primér sugarakat a vizsgált mintán szórátva, a szórt sugarak szögeloszlását mérik, majd az így kapott adatokat elektronikus úton feldolgozzák. Amennyiben a primér sugár nem monokromatikus (a monokromátor a szórt sugár útjában van) a mérések feldolgozásánál ezt külön figyelembe kell venni. A röntgendiffrakciós kísérleteket kétféle elrendezésben lehet végezni (2. ábra):

1. *transzmissziós* mérések: a röntgennyaláb a mintán áthalad, majd a detektorba érkezik.
2. *reflexiós* mérések: a röntgennyaláb a mintáról visszaverődik, és úgy érkezik a detektorba.

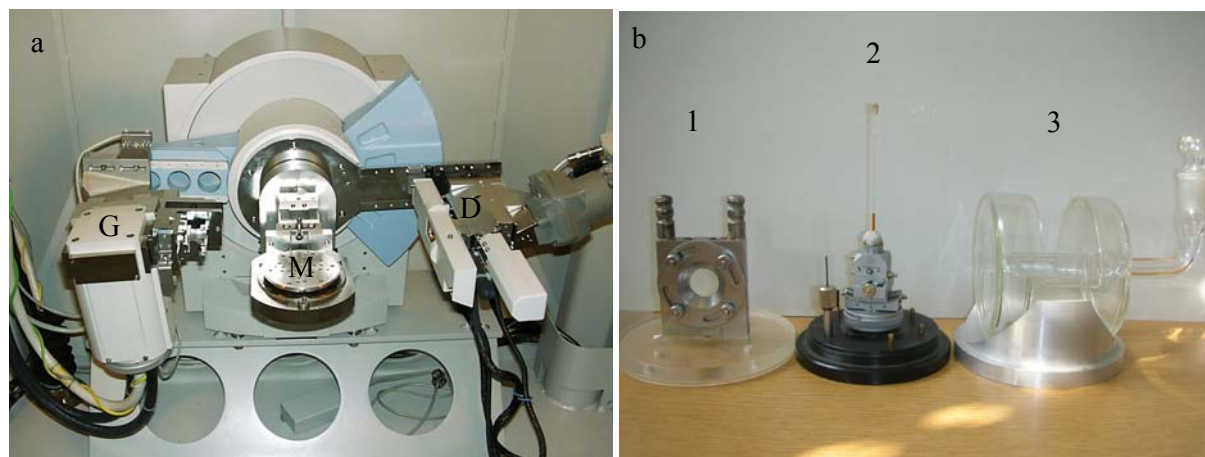
A 3. ábrán az MTA KK SZKI-ban működő röntgendiffraktométer fényképe látható. Ez a műszer mindkét mérési berendezéssel történő mérésre alkalmas. A különböző mérési berendezések esetén különböző típusú mintatartókat használunk, melyek a 3b. ábrán láthatók. Az **1**, **2** mintatartók transzmissziós mérési geometria esetén alkalmazhatók, míg a **3**. mintatartó reflexiós geometria esetén

használható. Az első (1) rozsdamentes acélból készült, párhuzamos ablakokkal ellátott, termosztálható kivetta. Az ablakok anyaga 0,08-0,1 mm vastag kvarc egykristály vagy 0,075 mm polietilén-tereftalát fólia. Nagyon kis mennyiségű (pl. drága) minták mérésére a 2. típusú mintatartó alkalmasabb. Ez egy 0,05 mm átmérőjű, 0,01 mm falvastagságú kvarc kapilláris mely egy goniométer fejben van rögzítve. A 3. mintatartó üvegből készült és rozsdamentes acél talapzaton van rögzítve, teteje polietilén-tereftalát fóliával borítható be.

A két módszer alkalmazásánál bizonyos előnyök, illetve hátrányok mutatkoznak. A transzmissziós módszer a kis, a reflexiós pedig a nagy szórási (θ) szögek mérési tartományában biztosít pontosabb mérési lehetőséget. A transzmissziós módszer a kis abszorpciójú folyadékoknál előnyösebb, mert nem kell számolni a reflexiós technikánál fellépő nagy behatolási mélységgel. A módszer további előnye, hogy kisebb mennyiségű mintára van szükség, és ha kisebb a folyadékvastagság, akkor a mérési idő is csökken.



2. ábra. A röntgendiffrakciós kísérlet elvi vázlatja kétféle mérési elrendezésben.



3. ábra. **a.** Mindkét mérési berendezésre alkalmas Philips X'Pert típusú diffraktométer. Bal oldalon a generátor (G), középen a mintatartó helye (M), jobb oldalon a detektor (D). **b.** Mintatartó típusok: transzmissziós méréshez (1, 2), reflexiós méréshez (3).

A mérési adatok feldolgozása során a nyers mérési adatokat bizonyos korrekcióknak kell alávetni, majd az önkényes egységekben kapott adatokat „abszolút” egységekbe kell átszámolni (normálás), ezután pedig a szórócentrumok független szórásának levonásával állítjuk elő a szerkezeti függvényt.

A transzmissziós és reflexiós mérési elrendezésnél alkalmazott korrekciók kissé eltérnek, ennek részletei az irodalomban fellelhetők [7]. Mindkét elrendezésnél egyaránt alkalmazott korrekciók:

Háttér-korrekció. Ez általában kicsiny, konstans vagy gyengén szögfüggő járulék, mely magába foglalja a levegő és a mintatartó szórását, valamint az elektronikus zajt. A korrekció mértéke külön méréssel határozható meg.

Polarizációs korrekció. A polarizálatlanak feltételezett beeső röntgensugarak polarizációja a következő egyenlettel írható le:

$$P(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cdot \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha}, \quad (13)$$

ahol α a használt monokromátor Bragg-reflexiójának szöge, θ a szórési szög.

Korrekció a minta teljes abszorpciójára. Ennek matematikai alakja a kétféle berendezésben eltérő, sőt a mintatartó geometriájától is függ. A bonyolult matematikai levezetéseket mellőzve, itt csak a korrekció végső alakjait adjuk meg.

Transzmissziós geometria:

$$A(\theta) = \frac{1}{\cos \theta} \exp\left[\mu t \left(1 - \frac{1}{\cos \theta}\right)\right], \quad (14)$$

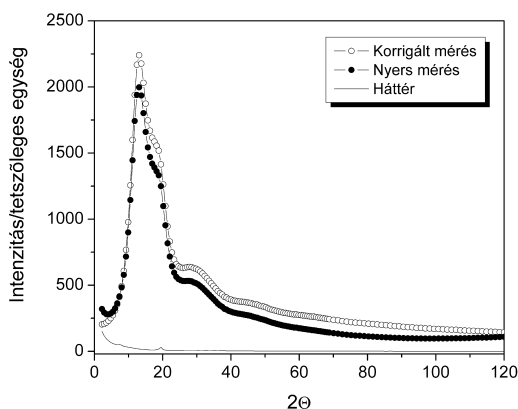
ahol μt a teljes minta abszorpciós együtthatójának és vastagságának szorzata.

Reflexiós geometria:

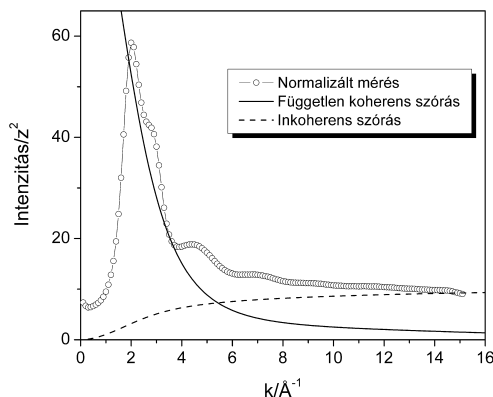
$$A(\theta) = 1 - \left[1 - \exp\left(-\frac{2\mu l}{\sin 2\theta}\right)\right] \frac{2\mu l}{\sin 2\theta}, \quad (14)$$

ahol l a behatolási mélység.

A fenti korrekciós lépések hatását a víz mérések esetén a 4. ábrán láthatjuk. A korigált intenzitásfüggvényt N normálási tényező segítségével számoljuk át abszolút skálára, vagyis a választott szórócentrumok és a sztöchiometriai egység által meghatározott egységekre (5. ábra). A normálás matematikai leírását Krogh-Moe és Norman dolgozták ki [8].



4. ábra. A nyers és korigált intenzitásfüggvény valamint a háttér a szórési szög függvényében a víz esetében.



5. ábra. Normalizált intenzitásfüggvény a víz esetében. A független koherens és inkoherens szórást levonjuk a normalizált intenzitásból és így kapjuk meg a szerkezeti függvényt.

A korigált és normalizált intenzitásból származtatjuk a szerkezeti függvényt:

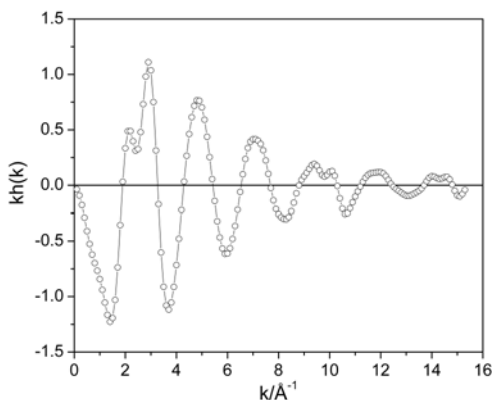
$$kh(k) = k \left[NI_{korr}(k) - \sum_{\alpha} x_{\alpha} f_{\alpha}^2(k) - \Phi(k) \sum_{\alpha} I_{\alpha}^{inc}(k) \right], \quad (8)$$

ahol a második tag a szórócentrumok független koherens szórása, a harmadik tag az inkoherens vagy Compton szórás, $\Phi(k)$ az ún. diszkriminátorfüggvény, N a normálási tényező. A független koherens szórás a rendelkezésünkre álló szórési amplitúdókból és móltörtekből számoljuk ki. Az inkoherens szórás is elméleti úton számolható és ehhez táblázatok állnak rendelkezésünkre, valamint a számítások igényének megfelelően analitikus formulákat határoztak meg Pálinkás és mtsai. [9]. A $\Phi(k)$ értéke 1

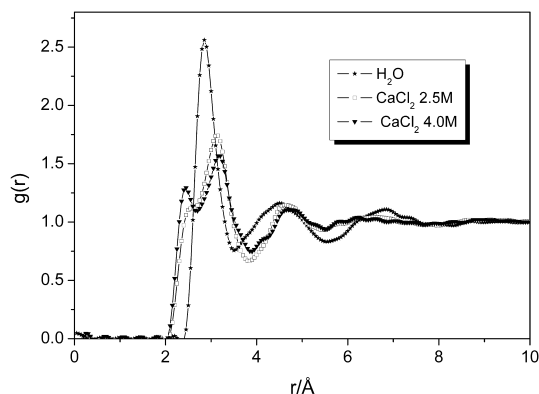
ha transzmissziós geometriát alkalmazunk és a monokromátor a primer sugár útjába kerül, reflexiós geometriánál, vagy ha a monokromátor a szórt sugár útjába kerül külön méréssel, kell meghatározni.

A fenti műveletek elvégzése után kapjuk meg a szerkezeti függvényt (6. ábra), melynek Fourier-transzformációjával állítjuk elő a párkorrelációs függvényt (7. ábra).

Mit látunk a párkorrelációs függvényen? A párkorrelációs függvény a röntgendiffrakciós mérések feldolgozásának végállomása. A párkorrelációs függvény úgy fogható fel, mint egy távolság-spektrum. Az egyes maximumok helyének azonosításával az átlagos részecske-részecske távolságot, a maximumok alatti területtől a koordinációs számmal arányos mennyiséget, a maximum felszélességéből pedig a távolság meghatározottságára, a kölcsönhatás erősségére vonatkozó információt nyerhetünk.



6. ábra. A víz szerkezeti függvénye.



7. ábra. A víz és két különböző koncentrációjú CaCl₂ oldat párkorrelációs függvénye.

A 7. ábrát megfigyelve érdekes szerkezeti információkat találhatunk. A víz párkorrelációs függvényén 2,8 Å-nél van egy csúcs, ez a víz hidrogénhidás szerkezetére utal, mert a vízmolekulák között az O-H...O kötés hossza 2,8 Å. Ha a vízben CaCl₂-t oldunk fel [10], és az oldatot vizsgáljuk, azt tapasztaljuk, hogy a 2,8 Å-nél található csúcs két kissebre hasad fel. Az egyik 2,4 Å-nél lesz, ez a járuléka a Ca-O járuléknak felel meg, vagyis a kalcium ionok és a víz közötti kölcsönhatás eredményezi. A második csúcs 3,15 Å-nél található, ehhez egyrészt az oldatban maradt nem koordinált vizek közötti másrészt a Cl-O, klorid ionok és a víz közötti kölcsönhatás ad járulékot. Ugyancsak megfigyelhető a koncentráció hatása a párkorrelációs függvényekre: a hígabb oldatban 2,4 Å-nél még csak egy váll található, mely a koncentráltabb oldatban élessé válik. Ennek oka, hogy töményebb oldatban a kalcium-oxigén kölcsönhatás járuléka nagyobb, mint hígabb oldatban. A második csúcs elmozdulása pontosan ellentétes a koncentráció hatására, mint az első csúcshoz, mely az oldatban levő nem koordinált vizek mennyiségének csökkenésével és a hidrogénhidak felszakadásával magyarázható. A megfelelő csúcsok alatti terület kiintegrálásából következtethetünk az egyes járulékokhoz tartozó koordinációs számokra, mely nem mindig egyszerű az átfedő járulékok miatt. A röntgendiffrakciós adatfeldolgozás nehézsége és szépsége abban rejlik, hogy az egyes járulékokat szétbontsuk és értelmezzük, és ezáltal egy átfogó szerkezeti képet kapunk a tanulmányozott rendszerről.

Irodalom

- [1] Eisenberg, Kauzmann, V. D., The Structure and Properties of Water, Oxford, Clarendon Press (1969).
- [2] Debye, P., Ann. Phys., 46, 809 (1915).
- [3] Ehrenfest, P. Proc. Acad. Sci., Amsterdam, 17, 1184 (1915).
- [4] Debye, P., Menke, K., Phys. Z., 31, 797 (1930).
- [5] a. International Tables for X-ray Crystallography, The Kynoch Press., 1974, Vol. 4.; b. Hajdu, F. Acta Cryst. A28, 250 (1972).

- [6] a. Hukins, D. W. L., X-ray diffraction by disordered and ordered systems, Pergamin press (1981); Klug, H. P., Alexander, L. E., X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, 2nd edition, Wiley (1974).
- [7] a. Hajdu, F., Pálinkás, G., J. Appl. Cryst., 5, 395 (1972); b. Levy, H.A.; Danford, M. D., Narten, A. H.; Oak Ridge National Laboratory Rep., Nr. 3960 (1966).
- [8] a. Krogh-Moe, K.; J. Acta Crystallogr. 2, 951 (1956); b. Norman, N, Acta. Cryst., 10, 370 (1957).
- [9] Pálinkás, G.; Radnai, T., Acta Cryst. A32, 666 (1976).
- [10] a. Megyes, T.; Grósz, T.; Radnai, T.; Bakó, I.; Pálinkás, G.; J. Phys. Chem. A. 108, 7261 (2004)
b. Megyes, T.; Bakó, I.; Bálint, S.; Grósz, T.; Radnai, T.; J. Mol. Liq. 129, 63 (2006).