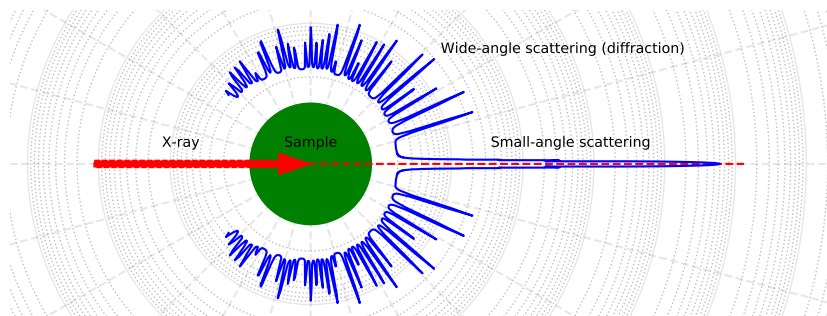


# SAXS vs. WAXS

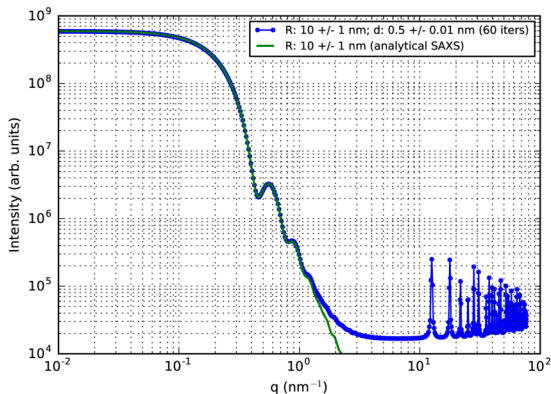
- ▶ A szórás alapelve: vizsgáló részecske → kölcsönhatás a szerkezettel → eltérülés → detektálás → szerkezetmeghatározás



- ▶ Szórás mérése: különböző irányokba eltérült sugárzás „nagysága”
- ▶ Erős előre szórt sugárzás (logaritmikus skála!)
- ▶ Nagyszögű szórás: Bragg-egyenlet (ld. előző óra)
- ▶ Kiszögű szórás: . . .

# Kis- és nagyszögű szórás

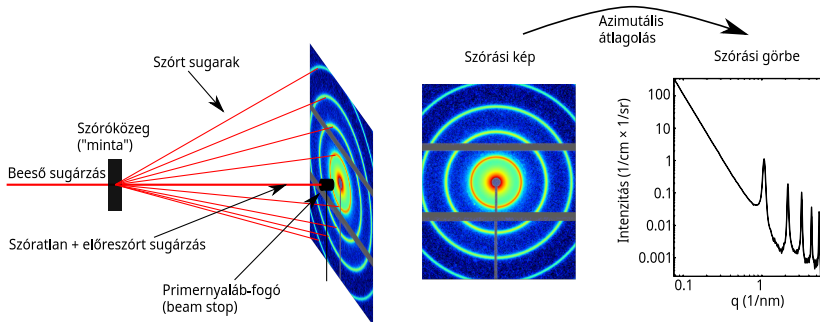
Gömb alakú nanokristály (sc) szórása:



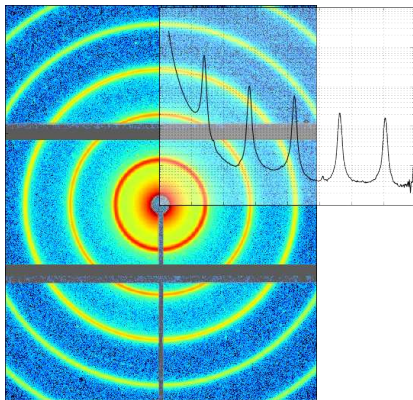
- ▶ Nagyszögű szórás: a kristályszerkezet
- ▶ Kiszögű szórás: a kristallit teljes mérete
- ▶ Kiszögű szórás nem lát az atomi méretskálán: homogén és diszkrét szerkezet ekvivalens

# Kisszögű szórás

- ▶ Small-Angle X-ray Scattering – SAXS
- ▶ Röntgensugarak *rugalmas* szórása elektronokon
- ▶ Mérés: „intenzitás” a „szórási szög” függvényében.
- ▶ Eredmény: elektronsűrűség-inhomogenitások az 1-100 nm-es méretskálán
- ▶ De: a mérési eredmények indirektek, bonyolultan értelmezhetőek (☹)
- ▶ Tipikus mérési körülmények:
  - ▶ Transzmissziós mérési elrendezés
  - ▶ Nagy intenzitású, közel pontfókuszú nyaláb
  - ▶ Kétdimenziós, helyérzékeny detektor

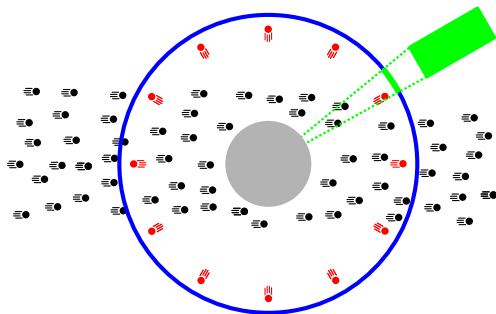


# Szórési kép – szórési görbe



- ▶ Szórési kép: beütésszám-mátrix
  - ▶ A pixelek számértéke: a mérés ideje alatt beérkezett fotonok száma
  - ▶ Minden pixelnek megfelel egy szórási szög
- ▶ Szórési görbe
  - ▶ Ugyanaz az információ, könnyebben kezelhető formában
  - ▶ A szórési képből azimutális átlagolással:
    1. Az egy szórási szöghöz tartozó pixelek csoportosítása
    2. Az intenzitások átlagolása
  - ▶ Ordináta: intenzitás („beütésszám”)
  - ▶ Abszcissza: szórési változó („a középponttól való távolság”)

# Szórási hatáskeresztmetszet



- ▶ A vizsgálandó minta (szóróközeg)
- ▶ Bejövő részecskeáramsűrűség:  $j_{be} = N_{be}/(A \cdot t)$   $[\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}]$
- ▶ Teljes szórt részecskeáram:  $I_{ki} = N_{ki}/t$   $[\text{s}^{-1}]$
- ▶ Szórási hatáskeresztmetszet:  $\Sigma \equiv I_{ki}/j_{be} = A \cdot N_{ki}/N_{be}$   $[\text{cm}^2]$
- ▶ *differentiális szórási hatáskeresztmetszet*:  $d\Sigma/d\Omega$   $[\text{cm}^2 \text{ sr}^{-1}]$
- ▶ Normálva a mintatérfogatra:  $\frac{d\sigma}{d\Omega} \equiv \frac{1}{V} \frac{d\Sigma}{d\Omega}$   $[\text{cm}^{-1} \text{ sr}^{-1}]$

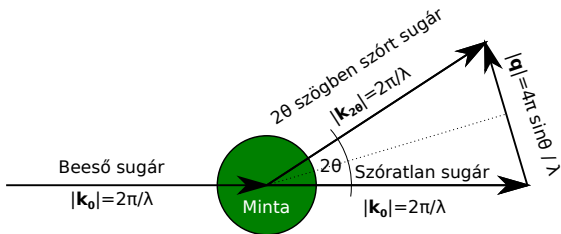
# A szórési változó

- ▶ A szórési intenzitás természetes változója a szórési vektor:

$$\vec{q} \equiv \vec{k}_{2\theta} - \vec{k}_0 \quad \left[ \vec{s} \equiv \vec{S}_{2\theta} - \vec{S}_0 = \vec{q}/(2\pi) \right]$$

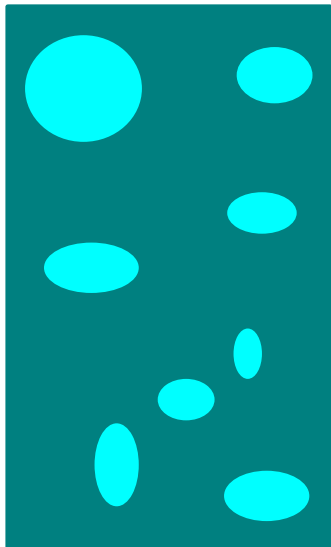
azaz a szórt és a beeső sugárzás hullámszám-vektorainak különbsége.

- ▶ [Hullámszámvektor: a terjedés irányába mutat, nagysága  $2\pi/\lambda$ ]
- ▶ Fizikai jelentése: az az impulzusmennyiség, amelyet a röntgensugár a mintán való szóródáskor nyer ( $\rightarrow$  „momentum transfer”)



- ▶ Nagysága:  $q = |\vec{q}| = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda} \approx 4\pi \theta / \lambda$  (kis szögek)  $[s = 2 \sin \theta / \lambda]$
- ▶ Bragg-egyenlet:  $q = 2\pi n/d$   $n \in \mathbb{Z}$   $[s = n/d]$

# A szórási kontraszt



- ▶ A röntgensugarak elektronokon szóródnak
- ▶ Szórási kontraszt = relatív elektronsűrűség az átlaghoz képest
- ▶ A szórás szempontjából csak a relatív elektronsűrűség számít!
- ▶ Kis kontraszt: gyenge szórási jel.
  - ▶ Víz:  $333.3 \text{ e}^-/\text{nm}^3$
  - ▶  $\text{SiO}_2$  nanorészecskék:  $660\text{-}800 \text{ e}^-/\text{nm}^3$
  - ▶ Fehérjék:  $400\text{-}450 \text{ e}^-/\text{nm}^3$
- ▶ Meghatározza:
  - ▶ Az anyag (tömeg)sűrűsége (pl. szilárd kopolimerek)
  - ▶ Nagyobb rendszámú elemek jelenléte
  - ▶ Oldószer választása (átlag elektronsűrűség)

# Kapcsolat a szerkezet és a szórás között

- ▶ Sugárzás szóródása az elektronok sűrűség-inhomogenitásain  $\Rightarrow$  szerkezet jellemzése a relatív elektronsűrűség-függvénnyel:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \bar{\rho}$$

(a továbbiakban  $\rho(\vec{r})$  alatt ezt értjük!)

- ▶ A szóróközeg által szórt sugárzás amplitúdója:

$$A(\vec{q}) = \iiint_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d^3\vec{r}$$

azaz az elektronsűrűség-függvény Fourier transzformáltja.

- ▶ A mérhető mennyiség **csak az intenzitás**:  $I = |A|^2$



# A fázisprobléma

- ▶ A Fourier-transzformáció invertálható (?!): a szóróközeget a szórási amplitúdó egyértelműen jellemzi
- ▶ Komplex mennyiség:

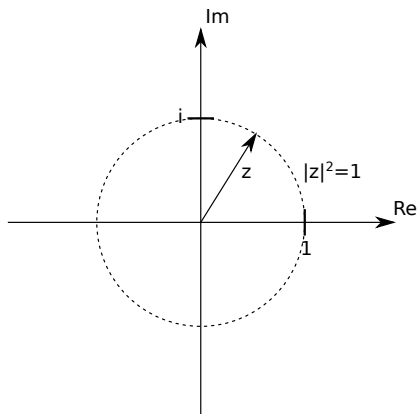
$$z = a + bi = Ae^{i\phi}$$

- ▶ Abszolútérték-négyzet:

$$|z|^2 = z \cdot z^* = Ae^{i\phi} \cdot Ae^{-i\phi} = A^2$$

- ▶ **Hová tűnt a  $\phi$  fázis?!**
- ▶ Mivel az amplitúdó nem mérhető, a szóróközeg szerkezete teljes mértékig nem rekonstruálható a szórásból.
- ▶ Más baj is van: az intenzitás nem mérhető a teljes  $\vec{q}$ -térben: az inverz Fourier-transzformáció nem lehet teljes

## Mekkora a baj?

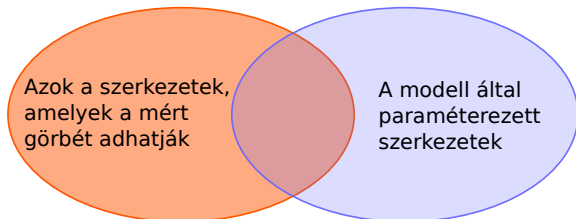


- ▶ A fázis hordozza az információ túlnyomó részét!
- ▶ A komplex számok körében a négyetgyökvonás nem egyértelmű (végtelen sok komplex szám van, aminek 1 az abszolútérték-négyzete)!

# Mit lehet tenni? / Baj ez egyáltalán?

Különböző szerkezetű minták szórása is lehet megkülönböztethetetlen

1. Megoldás: „robosztus” paraméterek számítása (ld. később)
  - ▶ Guinier sugár
  - ▶ Hatványfüggvény-exponens
  - ▶ Porod-térfogat
  - ▶ ...
2. Megoldás: modellillesztés
  - ▶ Adott paraméterekkel jellemzett modell-sokaságból kiválasztani azt, melynek szórása a legjobban stimmel
  - ▶ Megfelelően szűk sokaság felett  $\rho(\vec{r}) \leftrightarrow I(\vec{q})$  hozzárendelés egyértelmű
  - ▶ **A priori ismeretek, más mérési módszerek eredményei rendkívül hasznosak!**
3. A fázis „kitalálása” (krisztallográfia) vagy mérése (holográfia)



# Gömb kisszögű szórása 1.

A szórt intenzitás általános képlete:

$$I(\vec{q}) = \left| \iiint \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d^3\vec{r} \right|^2$$

Számítsuk ki egy  $R$  sugarú, belsejében  $\rho_0$  homogén elektronsűrűségű gömb (kisszögű) szórási intenzitását!

Izotrop objektum elektronsűrűség-függvénye:  $\rho(\vec{r}) = \rho(|\vec{r}|) = \rho(r)$ . Ekkor az integrál gömbi koordinátarendszerben könnyebben elvégezhető:

$$I(\vec{q}) = \left| \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\infty} dr r^2 \rho(r) \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta e^{-i|\vec{q}|\cdot|\vec{r}| \cos \theta} \right|^2$$

ahol a gömbi koordinátarendszer  $z$  iránya úgy lett megválasztva, hogy  $\vec{q}$ -val párhuzamos legyen (megtehető, mert  $\rho(\vec{r})$  gömbszimmetrikus). Az integrálban  $u = \cos \theta$  változócserevel:

$$I(\vec{q}) = \left| \underbrace{\int_0^{2\pi} d\phi}_{2\pi} \int_0^{\infty} r^2 \rho(r) dr \int_{-1}^1 du e^{-iqru} \right|^2$$

## Gömb kisszögű szórása 2.

A legbelső integrál könnyen elvégezhető:

$$\int_{-1}^1 du e^{-iqru} = \left[ \frac{1}{-iqr} e^{-iqr u} \right]_{-1}^1$$

Kihasználva, hogy  $e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi$ :

$$\frac{1}{-iqr} [e^{-iqr} - e^{iqr}] = \frac{1}{iqr} [2i \sin(qr)] = \frac{2 \sin(qr)}{qr}$$

azaz

$$I(\vec{q}) = I(q) = (4\pi)^2 \left| \int_0^R \rho(r) r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr \right|^2.$$

- ▶ Izotrop rendszer esetén a szórási intenzitás nem függ a szórási vektor irányától, csak nagyságától.
- ▶ Izotrop (pontosabban  $\rho(\vec{r}) = \rho(-\vec{r})$  szimmetriájú) szóróközeg szórási amplitúdója valós

## Gömb kisszögű szórása 3.

Homogén gömb elektronsűrűség-függvénye:

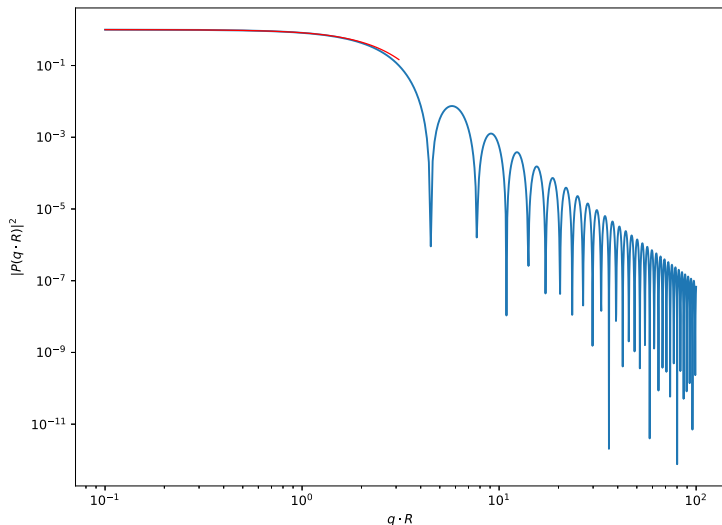
$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \rho_0 & \text{ha } |\vec{r}| \leq R \\ 0 & \text{egyébként.} \end{cases}$$

Az előbbi, intenzitásra kapott általános integrált elvégezve:

$$\begin{aligned} I_g(q) &= \left( \frac{4\pi\rho_0}{q^3} (\sin(qR) - qR \cos(qR)) \right)^2 \\ &= \rho_0^2 \left( \underbrace{\frac{4\pi R^3}{3}}_V \underbrace{\frac{3}{q^3 R^3} (\sin(qR) - qR \cos(qR))}_{P_g(qR)} \right)^2 \end{aligned}$$

- ▶ A szórási intenzitás a lineáris méret hatodik hatványával skálázódik ( $I \propto V^2 \propto R^6$ )

## Gömb kisszögű szórása 4.



- ▶ Log-log ábrázolás kisszögű szórásnál célszerű
- ▶  $qR < 1$  közelítése:  $I \approx e^{-\frac{q^2 R^2}{5}}$  (Guinier)

# A Guinier közelítés

- ▶ André Guinier: híg nanorészecske/nanoszemcse szuszpenziók szórási görbéjének kezdeti szakasza Gauss-görbe lefutású
- ▶ Általában:

$$I(q \approx 0) = I_0 e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}}$$

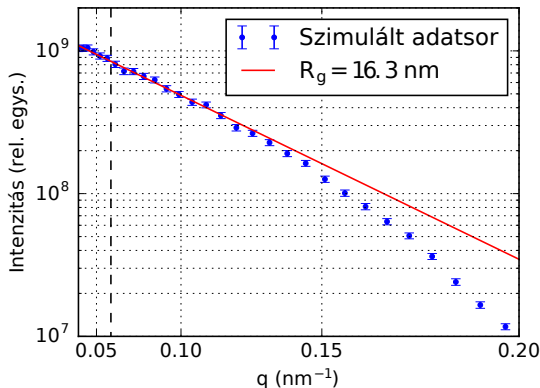
- ▶ Girációs (inercia-, Guinier-) sugár: a szóró objektum lineáris méretét jellemzi. Definíciója:

$$R_g \equiv \sqrt{\frac{\iiint_V r^2 \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r}}{\iiint_V \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r}}}$$

- ▶ Kapcsolat az alakparaméterek és  $R_g$  közt:
  - ▶ Gömb:  $R_g = \sqrt{3/5}R$
  - ▶ Gömbhéj:  $R_g = R$
  - ▶ Henger:  $\sqrt{\frac{R^2}{2} + \frac{L^2}{12}}$
  - ▶ Lineáris polimerlánc:  $Nb^2/6$
  - ▶ ...



# Guinier plot



- ▶  $I \approx I_0 e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}}$
- ▶  $\ln I \approx \ln I_0 - \frac{R_g^2}{3} q^2$
- ▶  $\ln I - q^2$ : elsőfokú függvény
- ▶ Guinier közelítés érvényességének vizuális ellenőrzése

# A Guinier közelítés érvényessége

- ▶ A Guinier közelítés alkalmazható *nagyjából monodiszperz* részecskerendszerekre is (ld. következő diák)
- ▶ Nagyjából gömb alakú részecskénél általában  $qR_g \lesssim 3$
- ▶ Anizotrop részecskénél  $qR_g \lesssim 0.7$
- ▶ Fölfelé görbül („smiling Guinier”): a részecskék közötti effektív vonzó kölcsönhatás (aggregáció)
- ▶ Lefelé görbül („frowning Guinier”): a részecskék közötti effektív taszító kölcsönhatás
- ▶ Fehérjénél majd részletesebben. . .



André Guinier (1911 - 2000)

# A polidiszperzitás hatása

Több részecskéből álló rendszer:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j \rho_j(\vec{r} - \vec{R}_j)$$

Szórási amplitúdó:

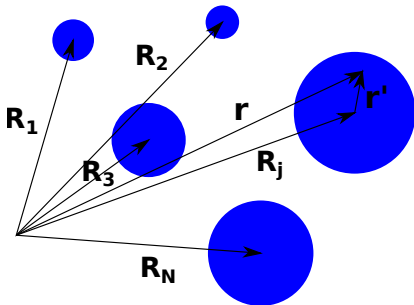
$$\begin{aligned} A(\vec{q}) &= \sum_j A_j(\vec{q}) \\ &= \sum_j A_{j,0}(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\vec{R}_j} \end{aligned}$$

Intenzitás:

$$\begin{aligned} I(\vec{q}) &= A(\vec{q})A^*(\vec{q}) \\ &= \sum_j \sum_k A_j(\vec{q})A_k^*(\vec{q}) e^{i\vec{q}(\vec{R}_k - \vec{R}_j)} \end{aligned}$$

Elektronsűrűség-függvény eltolása  $\vec{R}$  vektorral:

$$A_{\text{eltolt}}(\vec{q}) = A_0(\vec{q})e^{-i\vec{q}\vec{R}}$$



# Többrészecske-rendszer

$$I(\vec{q}) = \sum_j \sum_k A_j(\vec{q}) A_k^*(\vec{q}) e^{i\vec{q}(\vec{R}_k - \vec{R}_j)} = \underbrace{\sum_j I_j(\vec{q})}_{\text{inkoherens}} + \underbrace{\sum_j \sum_{k \neq j} A_j(\vec{q}) A_k^*(\vec{q}) e^{i\vec{q}(\vec{R}_k - \vec{R}_j)}}_{\text{interferencia tag}}$$

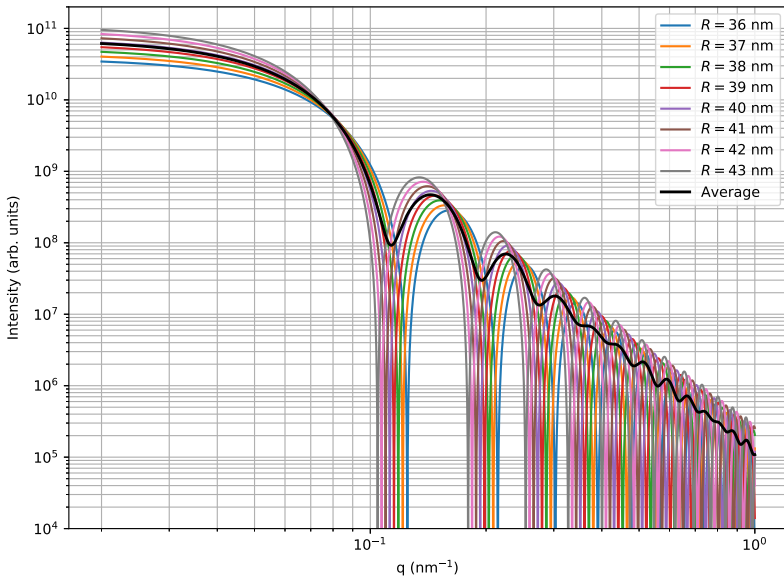
- ▶ Inkoherens összeg: az egyedi részecskék *intenzitása* adódik össze
- ▶ Kereszttagok: részecskék korrelált *relatív* helyzetéből fakadó interferencia
- ▶ Speciális eset: azonos, gömb alakú részecskék

$$I(q) = \rho_0^2 V^2 P_g(qR)^2 N \underbrace{\left\{ 1 + \frac{2}{N} \sum_j \sum_{k>j} \cos(\vec{q}(\vec{R}_k - \vec{R}_j)) \right\}}_{N \cdot S(q)}$$

- ▶ Szerkezeti tényező (struktúrafaktor): az egyedi részecskék relatív elrendeződésétől függ csak, az alaktól nem.
- ▶ Korrelálatlan rendszer:  $S(q) = 1$ . **Ellenkező esetben a Guinier-tartomány torzul!**

# Méreteloszlás

A valóságban nincs teljesen monodiszperz rendszer

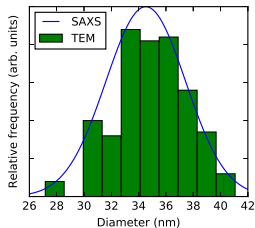
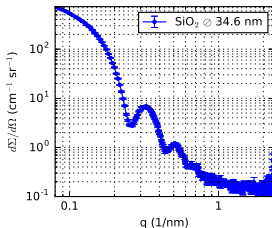
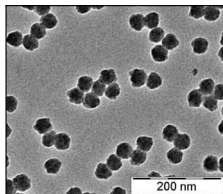


# Enyhén polidiszperz nanorészecske szuszpenzió szórása

- ▶ Híg nanorészecske szuszpenzió szórása:

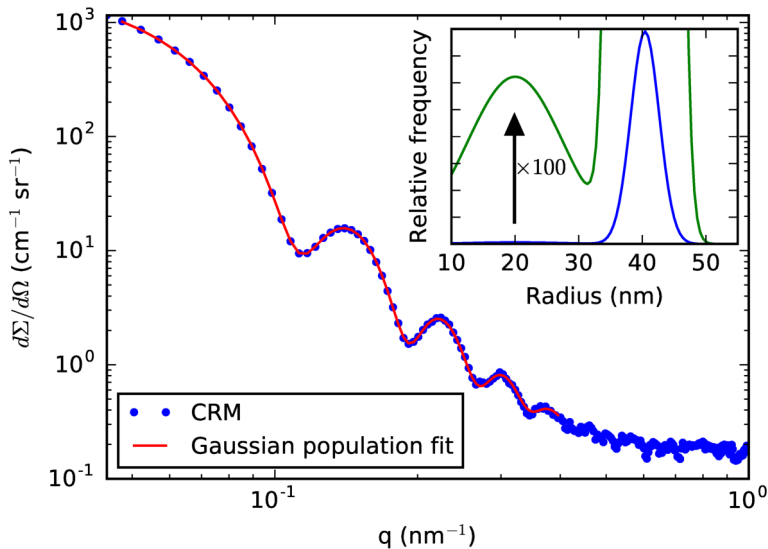
$$I(q) = \int_0^{\infty} \underbrace{\mathcal{P}(R)}_{\text{méreteloszlás}} \cdot \underbrace{\rho_0^2}_{\text{kontraszt}} \cdot \underbrace{V_R^2}_{\text{térfogat}} \cdot \underbrace{P^2(qR)}_{\text{formafaktor}} dR$$

- ▶ A részecskék alakjának ismeretében a szórési görbe illesztésével a méreteloszlás-függvény meghatározható.



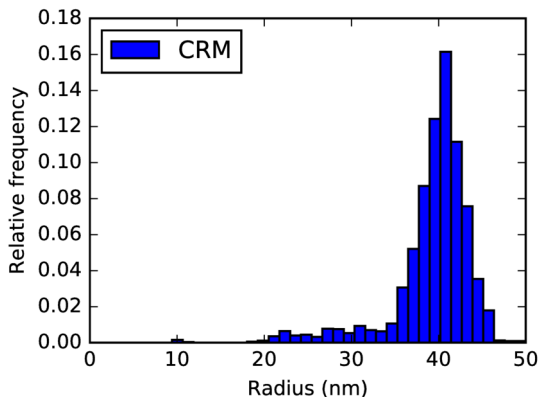
- ▶ Statisztikailag szignifikáns ( $\approx 10^9$  részecske  $1 \text{ mm}^3$  térfogatban)
- ▶ Egzakt méretek jól jellemezhető bizonytalansággal (SI „traceability”)

# Kétmódusú nanorészecske-eloszlás



# Modell-független leírás

- ▶ A modellillesztésnél használt  $\mathcal{P}(R)$  eloszlásfüggvény hisztogram-alakban
- ▶ Sokparaméteres modell  $\Rightarrow$  „túlillesztés” veszélye





# A Porod tartomány

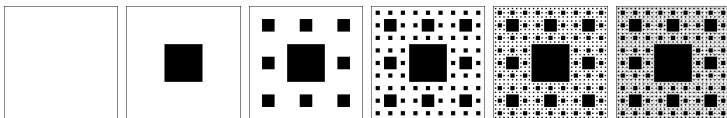
- ▶ Szórási görbéken sokszor találkozunk hatványfüggvény-szerű lecsengéssel:  
 $I \propto q^{-\alpha}$ .
- ▶ Sima felületű részecskék:  
 $I(q \rightarrow \infty) \propto \frac{S}{V} q^{-4}$ : fajlagos felület!
- ▶ Nemelágazó polimerek oldatai:
  - ▶ Ideális oldószer ( $\Theta$ -oldat):  
Gauss-statisztikát követő véletlen bolyongás:  $I(q) \propto q^{-2}$
  - ▶ Rossz oldószer: önvonzó véletlen bolyongás:  $I(q) \propto q^{-3}$
  - ▶ Jó oldószer: önelkerülő véletlen bolyongás:  $I(q) \propto q^{-3/5}$
- ▶ Felületi és térfogati fraktálok...



*Günther Porod*

Günther Porod (1919 - 1984)

# Fraktáldimenzió



- ▶ A Sierpiński-szőnyeg területének mérése különböző méterrudakkal
- ▶ A méterrudak harmadolásával:

Méterrud hossza	1	1/3	1/9	...	$3^{-n}$
Területegységek száma	1	8	64	...	$8^n$

- ▶ A Hausdorff-dimenzió: hogyan skálázódik a lefedéshez szükséges területegységek száma ( $A$ ) a méterrud hosszával ( $a$ )?

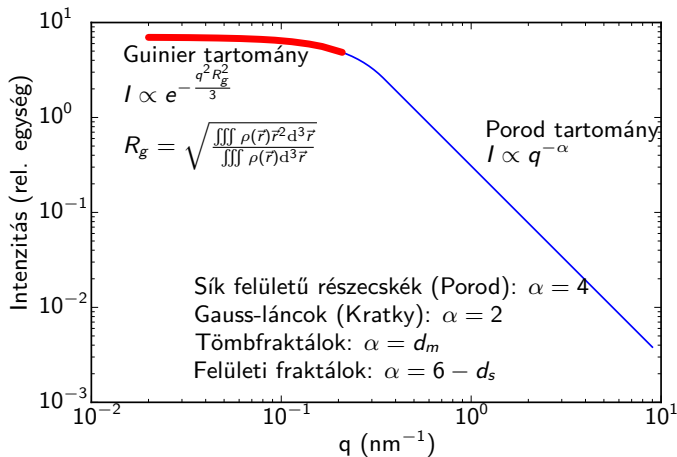
$$a = 1/3^n \rightarrow n = -\log_3 a$$

$$A = 8^n = 8^{-\log_3 a} = 8^{-\frac{\log_8 a}{\log_8 3}} = a^{\log_8 3} = a^{\frac{\ln 3}{\ln 8}} = a^{-d}$$

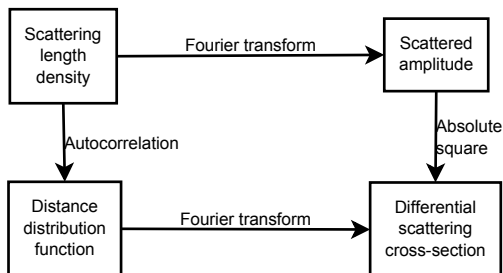
- ▶ A Sierpiński-szőnyeg fraktáldimenziója:  $\ln 8 / \ln 3 \approx 1.8928 < 2$
- ▶ Egyszerű négyzet esetén:

$A = a^{-2}$ , azaz a fraktáldimenzió ugyanaz, mint az euklideszi

# Fraktáldimenzió szórásgörbén

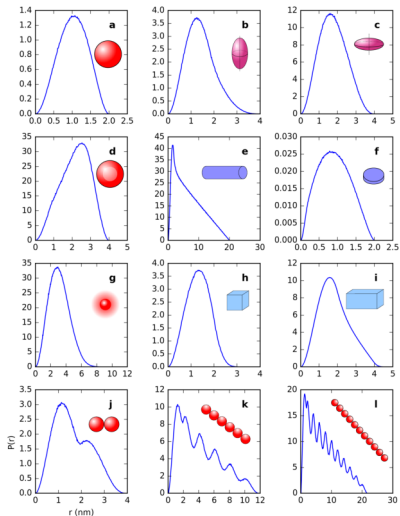
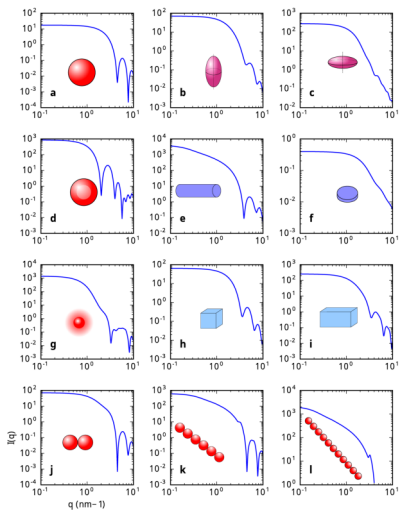


# A pártávolság-eloszlásfüggvény – vissza a valós térbe



- ▶ Az intenzitás és az elektronsűrűség-függvény között másik út is van
- ▶ A  $p(r)$  pártávolság-eloszlásfüggvény (pair distance distribution function, PDDF) az elektronsűrűség önkorrelációja.
- ▶  $p(r) = \mathcal{F}^{-1} [I(q)]$  valós térbeli információ

# Néhány geometriai alak PDDFje



# Összefoglalás – A szórás-kísérletek előnyei és hátrányai

## Előnyök

- ▶ Statisztikailag szignifikáns átlagértékek
- ▶ Egyszerű mérési elv
- ▶ Méretskálák szétválása
- ▶ Kvantitatív eredmények, SI definíciókra visszavezethetően

## Hátrányok

- ▶ Nem képszerű, indirekt mérési eredmények → bonyolult kiértékelés
- ▶ Nem egyértelmű szerkezeti információ (fázisprobléma)
- ▶ Átlagértékek: nincs mód a kis mennyiségben jelenlévő szerkezeti formák detektálására