

Kisszögű röntgenszórás – (főként) elméleti bevezető, alapfogalmak

Wacha András

MTA Természettudományi Kutatóközpont

Tartalom

Bevezetés

- Egy kis történelem
- A szórás alapelve
- Kis- és nagyszögű szórás

Alapfogalmak

- Szórási kép és szórási görbe
- Szórási hatáskeresztmetszet
- Szórási változó
- Szórási kontraszt

A szerkezet-szórás kapcsolat alapvető összefüggései

- Kapcsolat a szerkezet és a szórás között
- A fázisprobléma
- Gömbszimmetrikus rendszerek
- A Guinier közelítés
- Többrészecske-rendszerek, méreteloszlás
- Hatványfüggvény-szórás: a Porod tartomány
- A pártávolság-eloszlásfüggvény

Összefoglalás

Tartalom

Bevezetés

Egy kis történelem

A szórás alapelve

Kis- és nagyszögű szórás

Alapfogalmak

Szórási kép és szórási görbe

Szórási hatáskeresztmetszet

Szórási változó

Szórási kontraszt

A szerkezet-szórás kapcsolat alapvető összefüggései

Kapcsolat a szerkezet és a szórás között

A fázisprobléma

Gömbszimmetrikus rendszerek

A Guinier közelítés

Többrészecske-rendszerek, méreteloszlás

Hatványfüggvény-szórás: a Porod tartomány

A pártávolság-eloszlásfüggvény

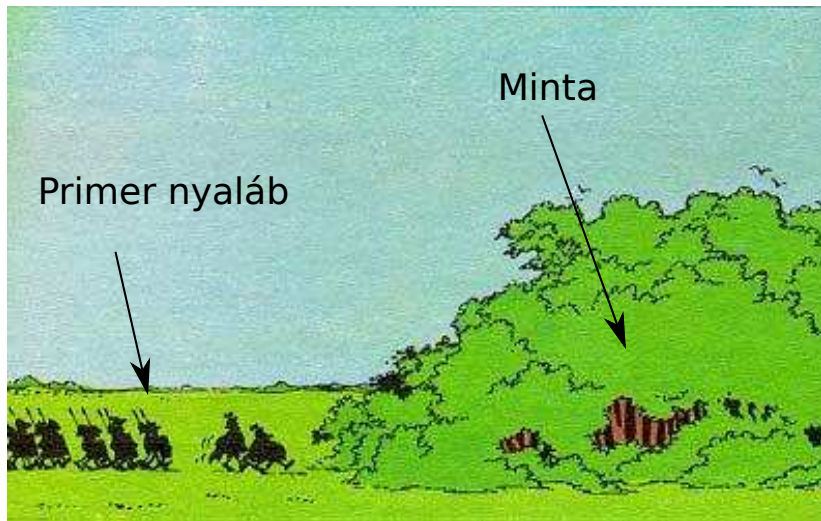
Összefoglalás

A (kisszögű) szórás története

- ▶ „Már az ókori görögök is...”
- ▶ Szórás: XVII-XIX. század (Huygens, Newton, Young, Fresnel...)
- ▶ Röntgensugárzás: 1895
- ▶ Röntgendiffrakció kristályokon: W.H. és W.L. Bragg (1912), M. von Laue, P. Debye, P. Scherrer... (-1930)
- ▶ Kisszögű szórás első megfigyelése: P. Krishnamurti, B.E. Warren (kb. 1930)
- ▶ Kisszögű röntgenszórás formalizmusa, elmélete: André Guinier, Peter Debye, Otto Kratky, Günther Porod, Rolf Hosemann, Vittorio Luzzati (1940-1960)



A szórás alapelve



A szórás alapelve

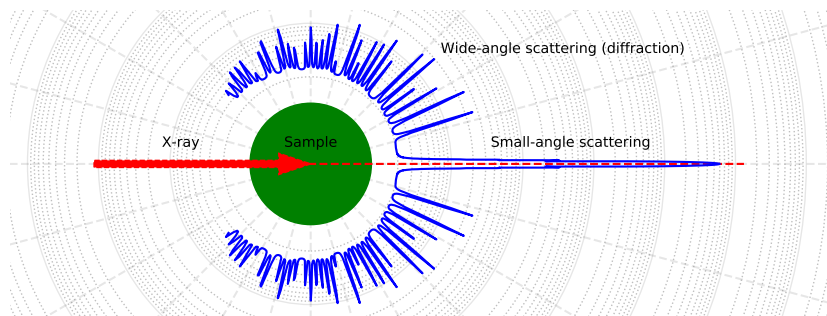


A szórás alapelve



SAXS vs. WAXS

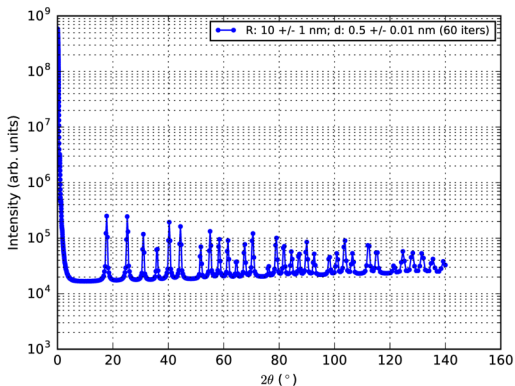
- ▶ A szórás alapelve: vizsgáló részecske → kölcsönhatás a szerkezettel → eltérülés → detektálás → szerkezetmeghatározás



- ▶ 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

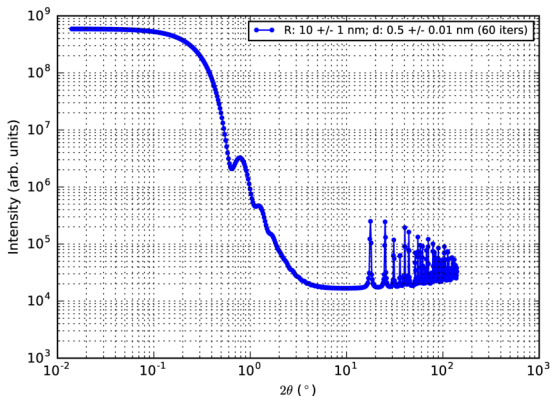
Gömb alakú nanokristály (sc) szórása:



- ▶ Nagyszögű szórás: a kristályszerkezet

Kis- és nagyszögű szórás

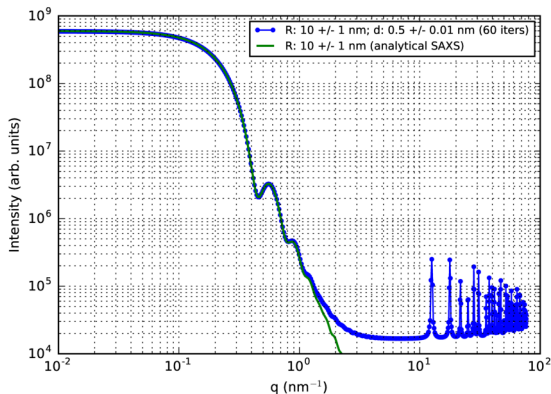
Gömb alakú nanokristály (sc) szórása:



- ▶ Nagyszögű szórás: a kristályszerkezet
- ▶ Kiszögű szórás: a krisztallit teljes mérete

Kis- és nagyszögű szórás

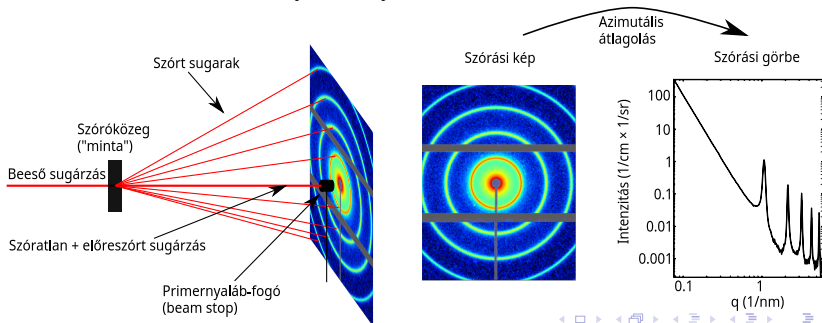
Gömb alakú nanokristály (sc) szórása:



- ▶ 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



Tartalom

Bevezetés

Egy kis történelem

A szórás alapelve

Kis- és nagyszögű szórás

Alapfogalmak

Szórási kép és szórási görbe

Szórási hatáskeresztmetszet

Szórási változó

Szórási kontraszt

A szerkezet-szórás kapcsolat alapvető összefüggései

Kapcsolat a szerkezet és a szórás között

A fázisprobléma

Gömbszimmetrikus rendszerek

A Guinier közelítés

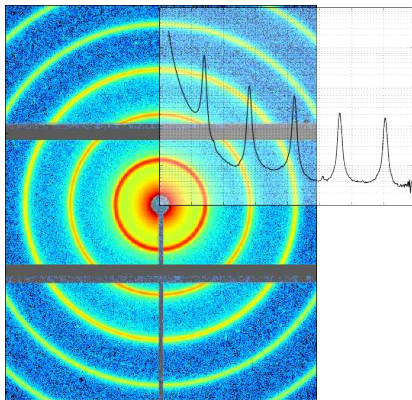
Többrészecske-rendszerek, méreteloszlás

Hatványfüggvény-szórás: a Porod tartomány

A pártávolság-eloszlásfüggvény

Összefoglalás

Szórési kép – szórési görbe



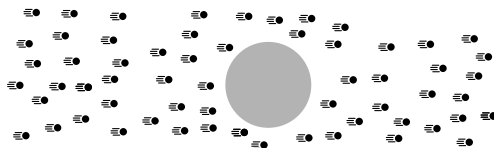
- ▶ Szórési kép: beütésszám-mátrix
 - ▶ A pixelek számértéke: a mérés ideje alatt beérkezett fotonok száma
 - ▶ Minden pixelnek megfelel egy szórési szög
- ▶ Szórési görbe
 - ▶ Ugyanaz az információ, könnyebben kezelhető formában
 - ▶ A szórési képből azimutális átlagolással:
 1. Az egy szórési szöghöz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

Szórési hatáskeresztmetszet



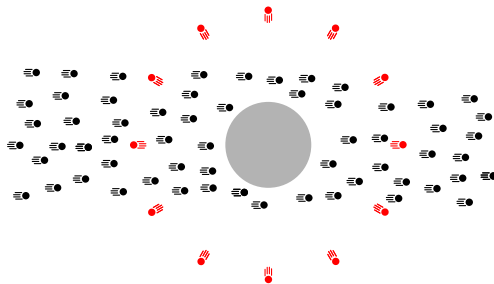
- ▶ A vizsgálandó minta (szóróközeg)

Szórási hatáskeresztmetszet



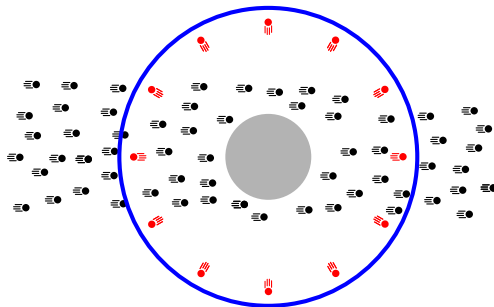
- ▶ A vizsgálandó minta (szóróközeg)
- ▶ Bejövő részecskeáramsűrűség: $j_{be} = N_{be}/(A \cdot t)$ [cm⁻² s⁻¹]

Szórási hatáskeresztmetszet



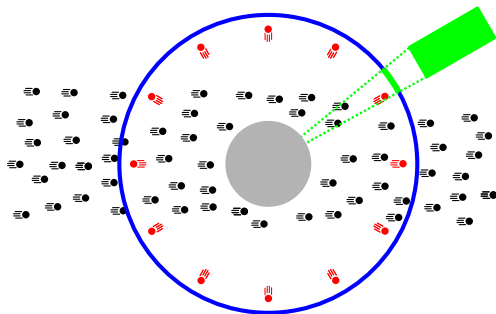
- ▶ A vizsgálandó minta (szóróközeg)
- ▶ Bejövő részecskeáramsűrűség: $j_{be} = N_{be}/(A \cdot t)$ $[\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}]$
- ▶ Teljes szórt részecskeáram: $I_{ki} = N_{ki}/t$ $[\text{s}^{-1}]$

Szórási hatáskeresztmetszet



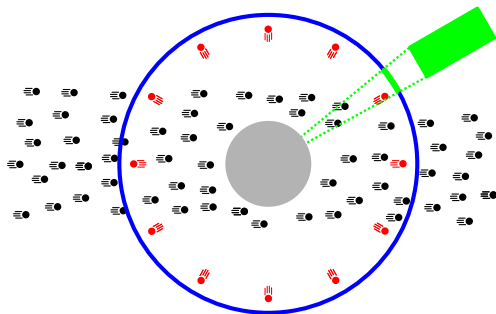
- ▶ A vizsgálandó minta (szóróközeg)
- ▶ Bejövő részecskeáramsűrűség: $j_{be} = N_{be}/(A \cdot t)$ $[\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}]$
- ▶ Teljes szórt részecskeáram: $I_{ki} = N_{ki}/t$ $[\text{s}^{-1}]$
- ▶ Szórási hatáskeresztmetszet: $\Sigma \equiv I_{ki}/j_{be} = A \cdot N_{ki}/N_{be}$ $[\text{cm}^2]$

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: $\Sigma \equiv I_{ki}/j_{be} = A \cdot N_{ki}/N_{be}$ $[\text{cm}^2]$
- ▶ differenciális szórási hatáskeresztmetszet: $d\Sigma/d\Omega$ $[\text{cm}^2 \text{sr}^{-1}]$

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: $\Sigma \equiv I_{ki}/j_{be} = A \cdot N_{ki}/N_{be}$ $[\text{cm}^2]$
- ▶ differenciális szórási hatáskeresztmetszet: $d\Sigma/d\Omega$ $[\text{cm}^2 \text{sr}^{-1}]$
- ▶ Normálva a mintatérfogatra: $\frac{d\sigma}{d\Omega} \equiv \frac{1}{V} \frac{d\Sigma}{d\Omega}$ $[\text{cm}^{-1} \text{sr}^{-1}]$

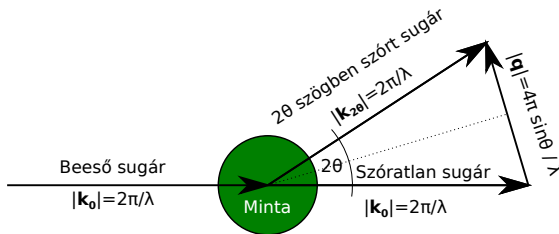
A szórási változó

- ▶ A szórási intenzitás természetes változója a szórási 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

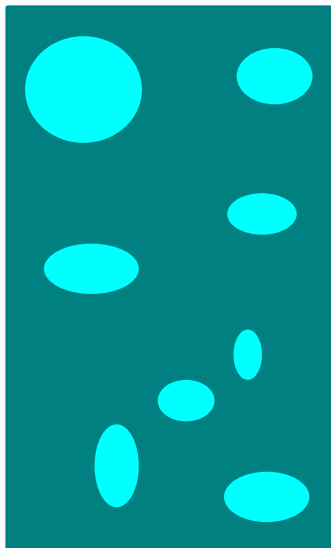
- ▶ A röntgensugarak elektronokon szóródnak
- ▶ Szórási kontraszt = relatív elektronsűrűség az átlaghoz képest
- ▶ A szórás szempontjából csak a relatív elektronsűrűség számít!
- ▶ Kis kontraszt: gyenge szórási jel.
 - ▶ Víz: $333.3 \text{ e}^-/\text{nm}^3$
 - ▶ SiO_2 nanorészecskék: 660-800 e^-/nm^3
 - ▶ Fehérjék: 400-450 e^-/nm^3
- ▶ Meghatározza:
 - ▶ Az anyag (tömeg)sűrűsége (pl. szilárd kopolimerek)
 - ▶ Nagyobb rendszámú elemek jelenléte
 - ▶ Oldószer választása (átlag elektronsűrűség)

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: $333.3 \text{ e}^-/\text{nm}^3$
 - ▶ 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)

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: $333.3 \text{ e}^-/\text{nm}^3$
 - ▶ 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)

Alapfogalmak összegzése

Intenzitás: vagy differenciális szórási hatáskeresztmetszet

- ▶ az egységnyi térfogatú mintára
- ▶ egységnyi idő alatt
- ▶ egységnyi keresztmetszeten beeső részecskék
- ▶ *hányad része szóródik a tér egy adott irányába*
- ▶ egységnyi térszögben?

Szórási változó (q): vagy impulzusátadás: a szögfüggés jellemzése.

- ▶ Nagysága $\propto \sin \theta \approx \theta$
- ▶ $\hbar \vec{q}$: a foton mekkora lendületet nyer a mintával való kölcsönhatásban

Szórási kontraszt: a minta egy adott térfogatának szórási képessége a környezetéhez képest.

- ▶ Röntgenszórás esetén ez a relatív elektronsűrűség

Tartalom

Bevezetés

- Egy kis történelem
- A szórás alapelve
- Kis- és nagyszögű szórás

Alapfogalmak

- Szórási kép és szórási görbe
- Szórási hatáskeresztmetszet
- Szórási változó
- Szórási kontraszt

A szerkezet-szórás kapcsolat alapvető összefüggései

- Kapcsolat a szerkezet és a szórás között
- A fázisprobléma
- Gömbszimmetrikus rendszerek
- A Guinier közelítés
- Többrészecske-rendszerek, méreteloszlás
- Hatványfüggvény-szórás: a Porod tartomány
- A pártávolság-eloszlásfüggvény

Összefoglalás

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:

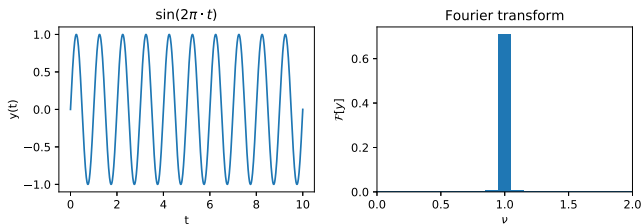
$$A(\vec{q}) = \iiint_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d^3\vec{r}$$

azaz az elektronsűrűség-függvény Fourier transzformáltja.

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

Kitérő: Fourier transzformáció

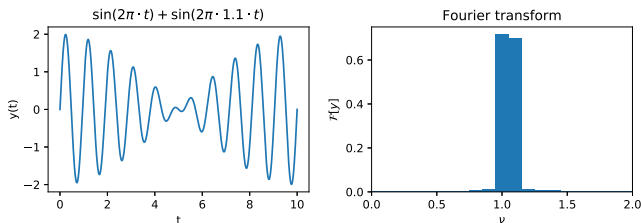
Alapkérdés: adott egy periodikus jel: milyen frekvenciájú?



- ▶ Fourier transzformálás: a frekvenciakomponensek meghatározása

Kitérő: Fourier transzformáció

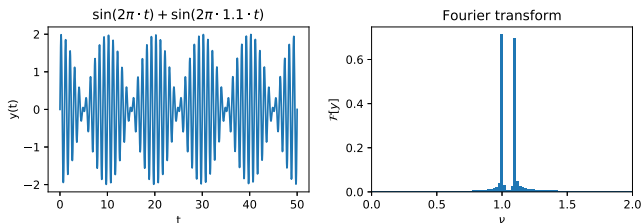
Alapkérdés: adott egy periodikus jel: milyen frekvenciájú?



- ▶ Fourier transzformálás: a frekvenciakomponensek meghatározása
- ▶ Több komponens is látható

Kitérő: Fourier transzformáció

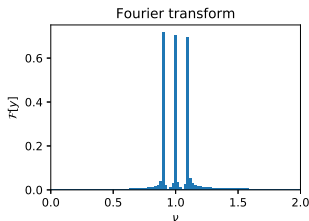
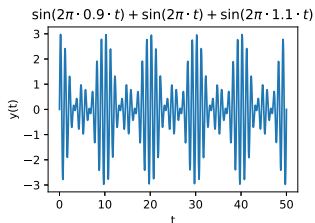
Alapkérdés: adott egy periodikus jel: milyen frekvenciájú?



- ▶ Fourier transzformálás: a frekvenciakomponensek meghatározása
- ▶ Több komponens is látható
- ▶ Hosszabb idő: jobb frekvenciafeloldás (Nyquist-Shannon tétel)

Kitérő: Fourier transzformáció

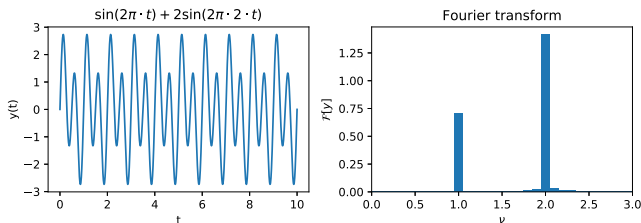
Alapkérdés: adott egy periodikus jel: milyen frekvenciájú?



- ▶ Fourier transzformálás: a frekvenciakomponensek meghatározása
- ▶ Több komponens is látható
- ▶ Hosszabb idő: jobb frekvenciafeloldás (Nyquist-Shannon tétel)
- ▶ Még több frekvencia

Kitérő: Fourier transzformáció

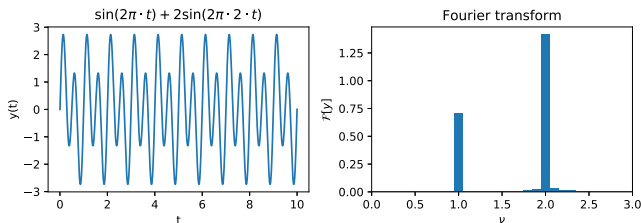
Alapkérdés: adott egy periodikus jel: milyen frekvenciájú?



- ▶ Fourier transzformálás: a frekvenciakomponensek meghatározása
- ▶ Több komponens is látható
- ▶ Hosszabb idő: jobb frekvenciafeloldás (Nyquist-Shannon tétel)
- ▶ Még több frekvencia
- ▶ A szinusztagok súlya is meghatározható

Kitérő: Fourier transzformáció

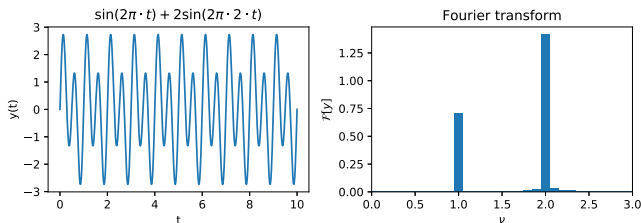
Alapkérdés: adott egy periodikus jel: milyen frekvenciájú?



- ▶ Fourier transzformálás: a frekvenciakomponensek meghatározása
- ▶ Több komponens is látható
- ▶ Hosszabb idő: jobb frekvenciafeloldás (Nyquist-Shannon tétel)
- ▶ Még több frekvencia
- ▶ A szinusztagok súlya is meghatározható
- ▶ A „fekete doboz belseje”: $F(\nu) = \int f(t)e^{-i\nu t} dt$

Kitérő: Fourier transzformáció

Alapkérdés: adott egy periodikus jel: milyen frekvenciájú?



- ▶ Fourier transzformálás: a frekvenciakomponensek meghatározása
- ▶ Több komponens is látható
- ▶ Hosszabb idő: jobb frekvenciafeloldás (Nyquist-Shannon tétel)
- ▶ Még több frekvencia
- ▶ A szinusztagok súlya is meghatározható
- ▶ A „fekete doboz belseje”: $F(\nu) = \int f(t)e^{-i\nu t} dt$
- ▶ Invertálható (de...): $f(t) = \frac{1}{2\pi} \int F(\nu)e^{i\nu t} d\nu$

A fázisprobléma

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

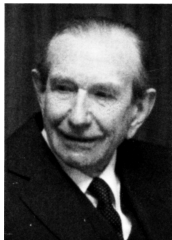
$$z = a + bi = Ae^{i\phi}$$

- ▶ Abszolútérték-négyzet:

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

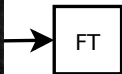
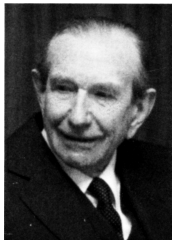
- ▶ **Hová tűnt a ϕ fázis?!**
- ▶ Mivel az amplitúdó nem mérhető, a szóróközeg szerkezete teljes mértékig nem rekonstruálható a szórásból.
- ▶ Más baj is van: az intenzitás nem mérhető a teljes \vec{q} -térben: az inverz Fourier-transzformáció nem lehet teljes

Mekkora a baj?



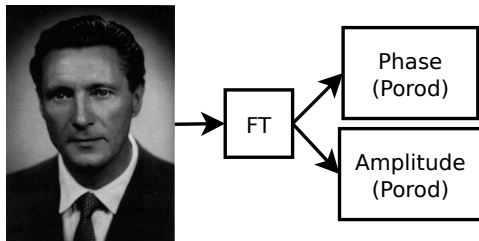
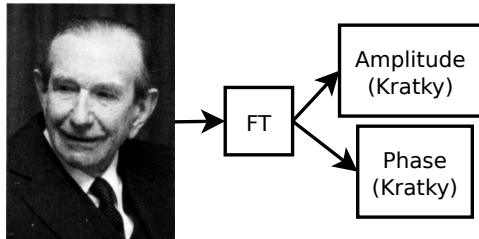
Idea from Saldin et. al. J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 10689-10707

Mekkora a baj?



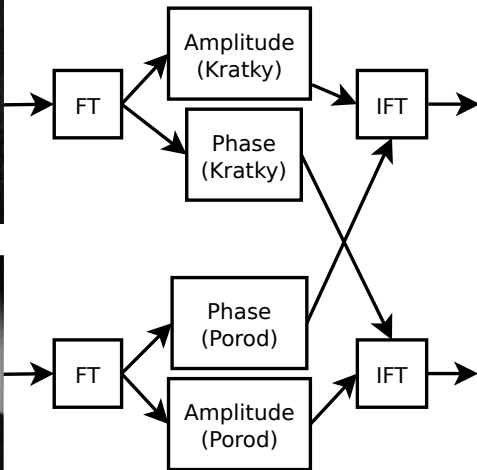
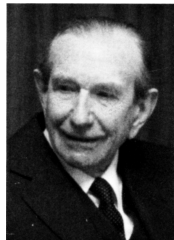
Idea from Saldin et. al. J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 10689-10707

Mekkora a baj?



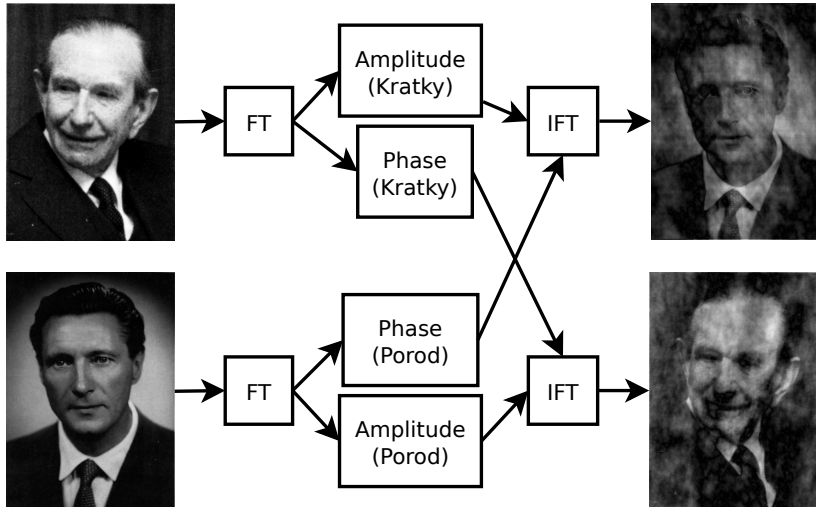
Idea from Saldin et. al. J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 10689-10707

Mekkora a baj?



Idea from Saldin et. al. J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 10689-10707

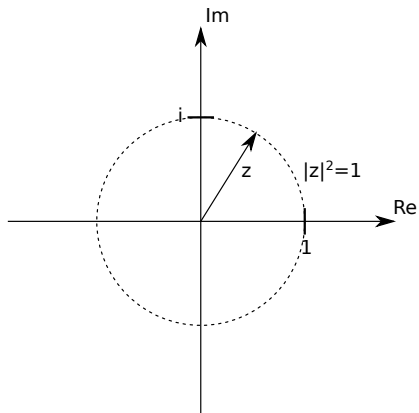
Mekkora a baj?



Idea from Saldin et. al. J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 10689-10707

- ▶ A fázis hordozza az információ túlnyomó részét!

Mekkora a baj?

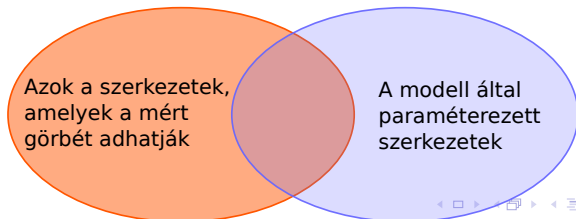


- ▶ A fázis hordozza az információ túlnyomó részét!
- ▶ A komplex számok körében a négyetgyökvonás nem egyértelmű (végtelen sok komplex szám van, aminek 1 az abszolútérték-négyzete)!

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)



Kitérő/Emlékeztető: gömbi koordinátarendszer

▶ Descartes: x, y, z

▶ Gömbi:

▶ $x = r \sin \theta \cos \varphi,$

▶ $y = r \sin \theta \sin \varphi,$

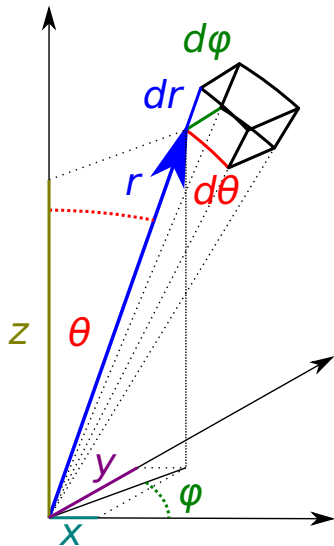
▶ $z = r \cos \theta$

▶ Térfogategyenlet:

$$dx dy dz = dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

▶ Integrál:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y, z) dx dy dz =$$
$$= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} f(r, \theta, \varphi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$



Gömb kisszögű szórása 1.

A szórt intenzitás általános képlete:

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

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 ρ_0 homogén elektronsűrűségű gömb (kisszögű) szórási intenzitását!

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 ρ_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:

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

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 ρ_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).

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 ρ_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:

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

Gömb kisszögű szórása 2.

A legbelső integrál könnyen elvégezhető:

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

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

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

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

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

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.

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:

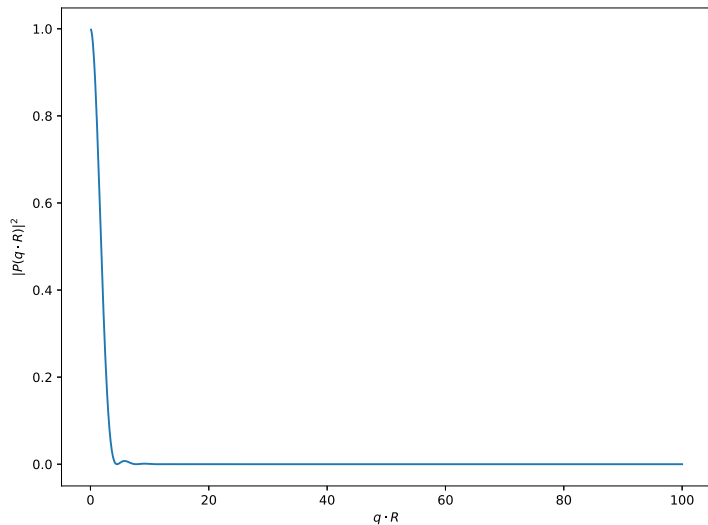
$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \rho_0 & \text{ha } |\vec{r}| \leq R \\ 0 & \text{egyébként.} \end{cases}$$

Az előbbi, intenzitásra kapott általános integrált elvégezve:

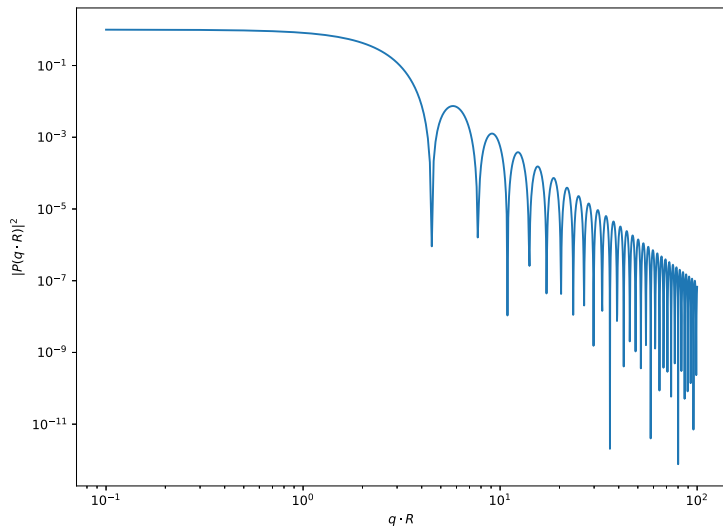
$$\begin{aligned} I_g(q) &= \left(\frac{4\pi\rho_0}{q^3} (\sin(qR) - qR \cos(qR)) \right)^2 \\ &= \rho_0^2 \left(\underbrace{\frac{4\pi R^3}{3}}_V \underbrace{\frac{3}{q^3 R^3} (\sin(qR) - qR \cos(qR))}_{P_g(qR)} \right)^2 \end{aligned}$$

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

Gömb kisszögű szórása 4.

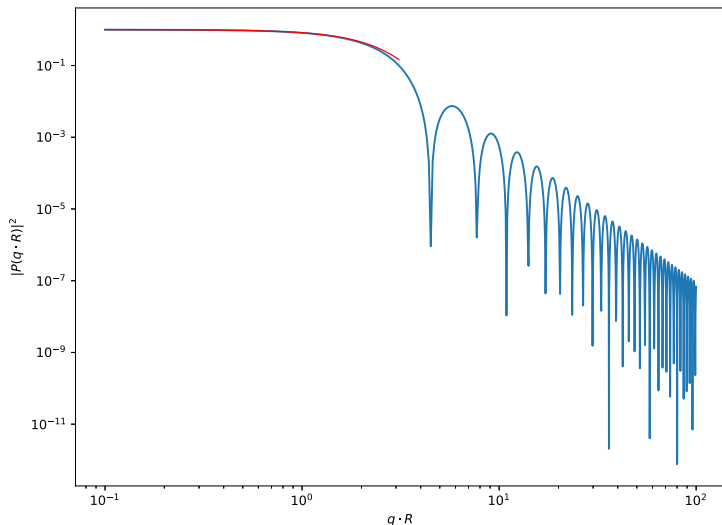


Gömb kisszögű szórása 4.



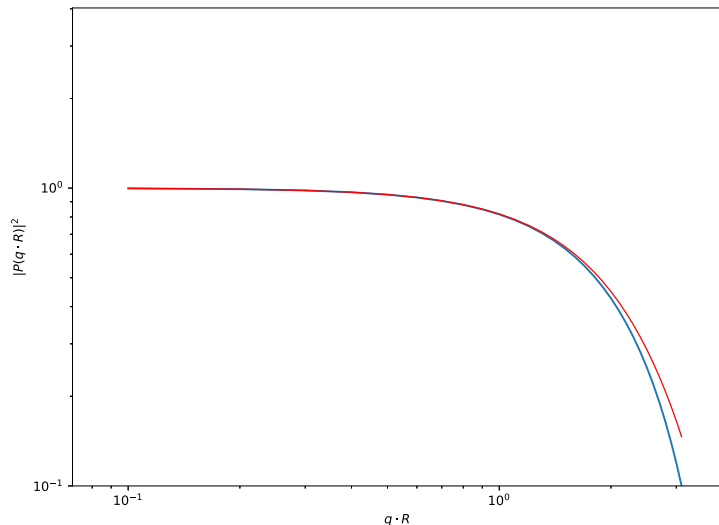
- ▶ Log-log ábrázolás kisszögű szórásnál célszerű

Gömb kisszögű szórása 4.



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

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:

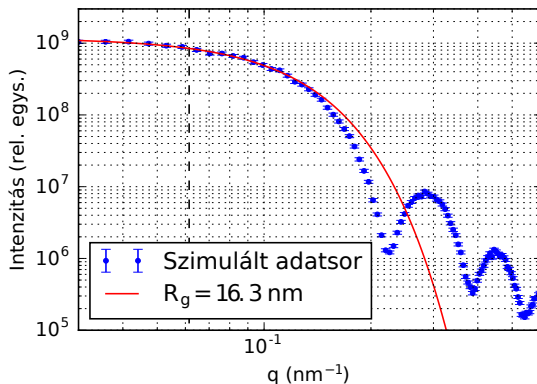
$$I(q \approx 0) = I_0 e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}}$$

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

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

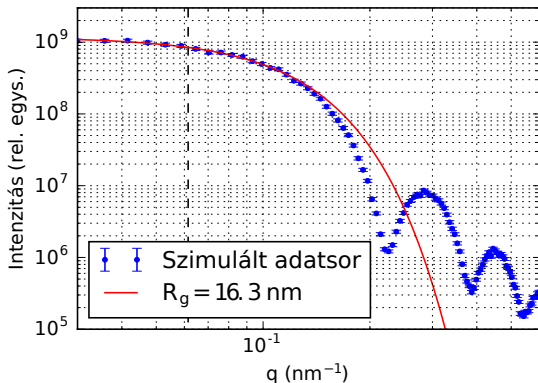
- ▶ Kapcsolat az alakparaméterek és R_g közt:
 - ▶ Gömb: $R_g = \sqrt{3/5}R$
 - ▶ Gömbhéj: $R_g = R$
 - ▶ Henger: $\sqrt{\frac{R^2}{2} + \frac{L^2}{12}}$
 - ▶ Lineáris polimerlánc: $Nb^2/6$
 - ▶ ...

Guinier plot



$$\blacktriangleright I \approx I_0 e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}}$$

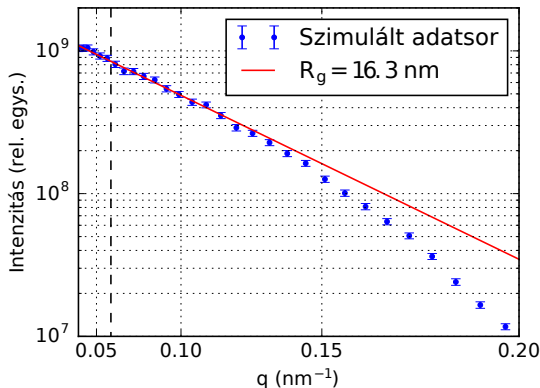
Guinier plot



$$\blacktriangleright I \approx I_0 e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}}$$

$$\blacktriangleright \ln I \approx \ln I_0 - \frac{R_g^2}{3} q^2$$

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:

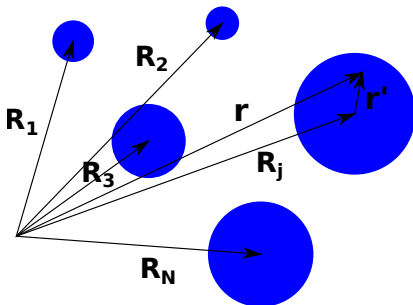
$$\begin{aligned} A(\vec{q}) &= \sum_j A_j(\vec{q}) \\ &= \sum_j A_{j,0}(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\vec{R}_j} \end{aligned}$$

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

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

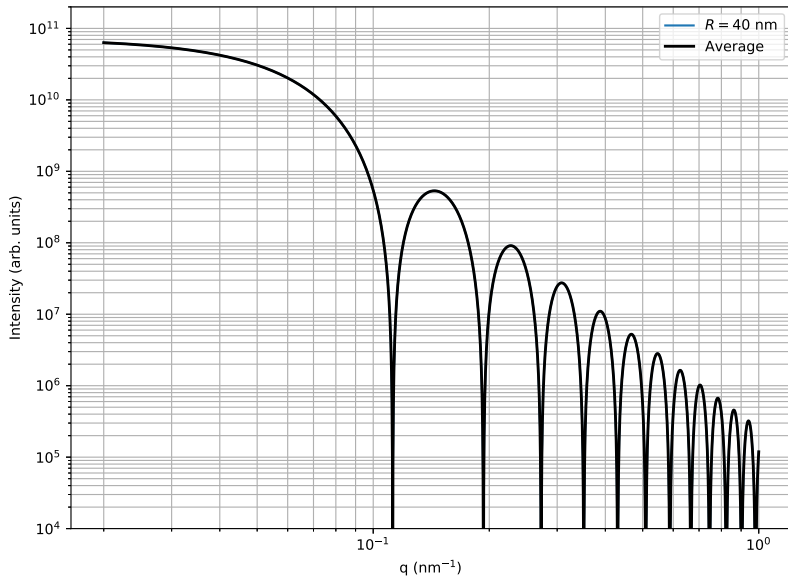
- ▶ Inkoherens összeg: az egyedi részecskék *intenzitása* adódik össze
- ▶ Kereszttagok: részecskék korrelált *relatív* helyzetéből fakadó interferencia
- ▶ Speciális eset: azonos, gömb alakú részecskék

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

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

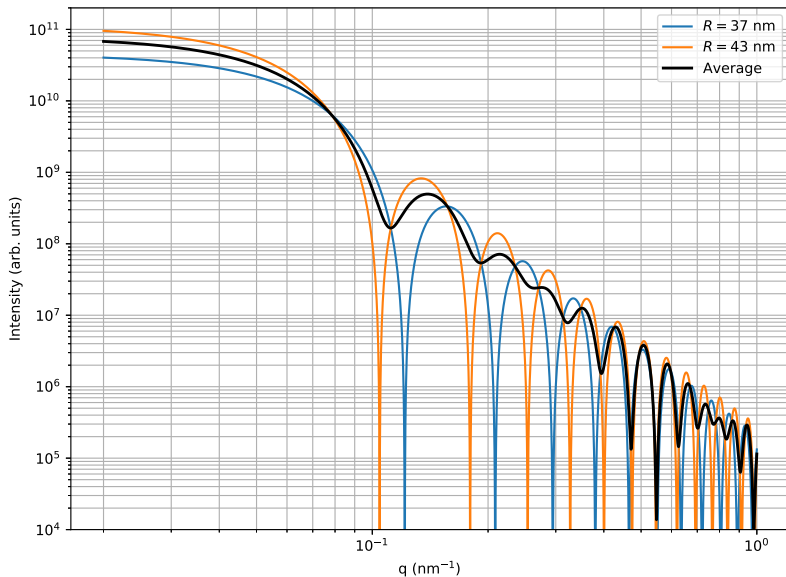
Méreteloszlás

A valóságban nincs teljesen monodiszperz rendszer



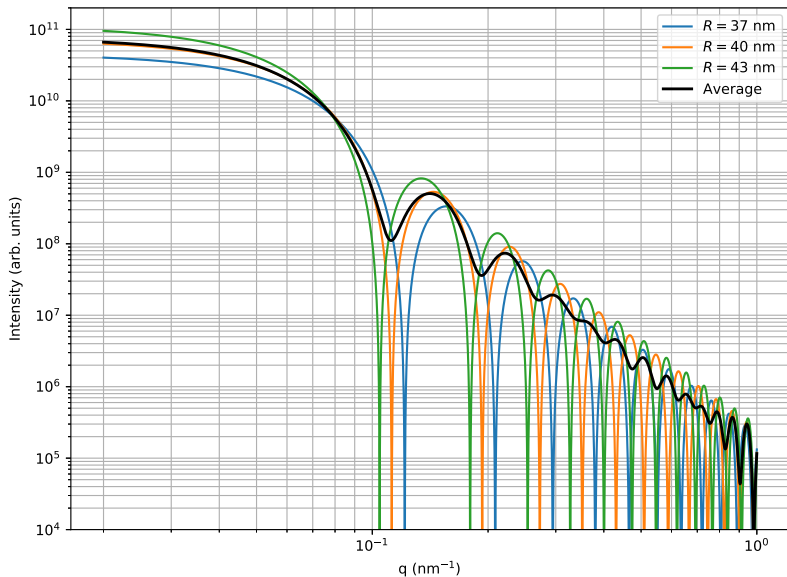
Méreteloszlás

A valóságban nincs teljesen monodiszperz rendszer



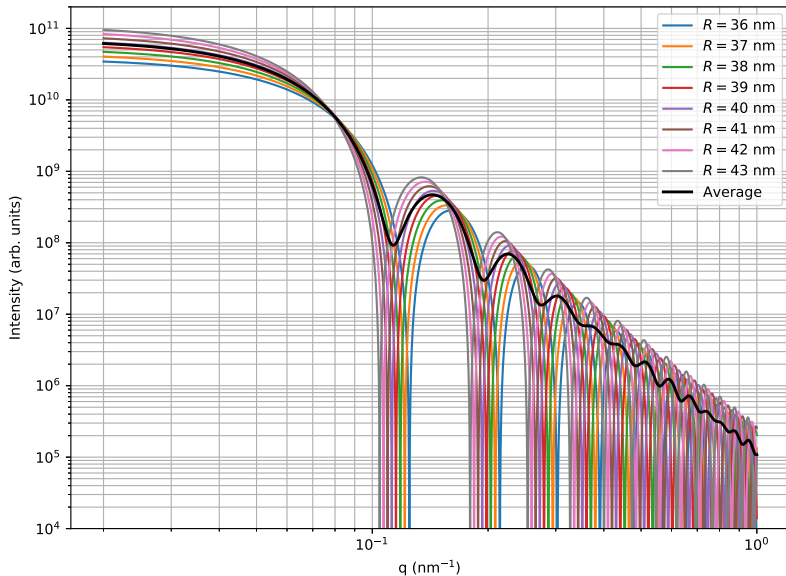
Méreteloszlás

A valóságban nincs teljesen monodiszperz rendszer



Méreteloszlás

A valóságban nincs teljesen monodiszperz rendszer



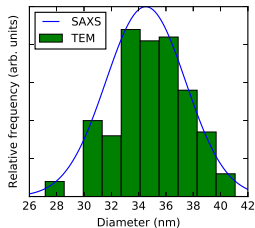
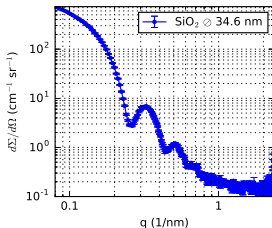
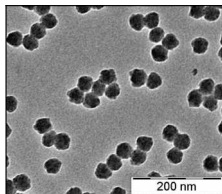
Enyhén polidiszperz nanorészecske szuszpenzió szórása

- ▶ Híg nanorészecske szuszpenzió szórása:

$$I(q) =$$

$$\underbrace{P^2(qR)}_{\text{formafaktor}}$$

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



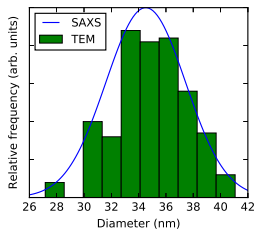
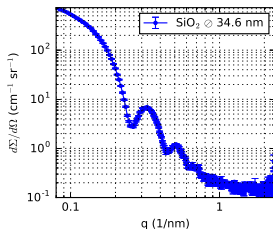
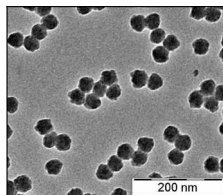
- ▶ Statisztikailag szignifikáns ($\approx 10^9$ részecske 1 mm^3 térfogatban)
- ▶ Egzakt méretek jól jellemezhető bizonytalansággal (SI „traceability”)

Enyhén polidiszperz nanorészecske szuszpenzió szórása

- ▶ Híg nanorészecske szuszpenzió szórása:

$$I(q) = \underbrace{V_R^2}_{\text{térfogat}} \cdot \underbrace{P^2(qR)}_{\text{formafaktor}}$$

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



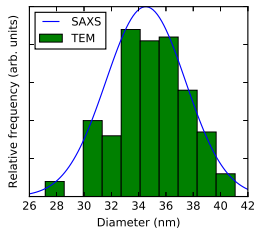
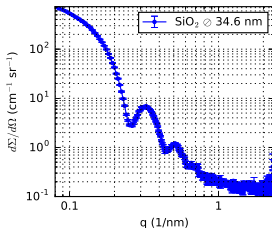
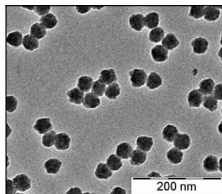
- ▶ Statistikailag szignifikáns ($\approx 10^9$ részecske 1 mm^3 térfogatban)
- ▶ Egzakt méretek jól jellemezhető bizonytalansággal (SI „traceability”)

Enyhén polidiszperz nanorészecske szuszpenzió szórása

- ▶ Híg nanorészecske szuszpenzió szórása:

$$I(q) = \underbrace{\rho_0^2}_{\text{kontraszt}} \cdot \underbrace{V_R^2}_{\text{térfogat}} \cdot \underbrace{P^2(qR)}_{\text{formafaktor}}$$

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



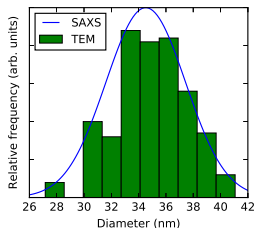
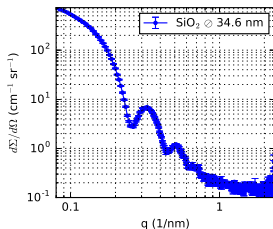
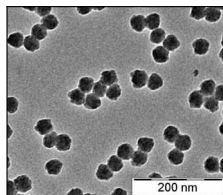
- ▶ Statisztikailag szignifikáns ($\approx 10^9$ részecske 1 mm^3 térfogatban)
- ▶ Egzakt méretek jól jellemezhető bizonytalansággal (SI „traceability”)

Enyhén polidiszperz nanorészecske szuszpenzió szórása

- ▶ Híg nanorészecske szuszpenzió szórása:

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

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



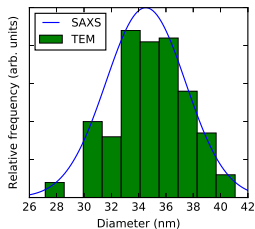
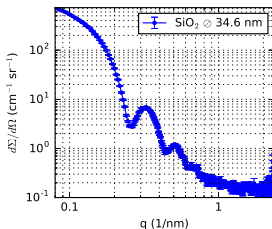
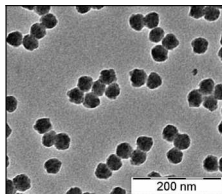
- ▶ Statistikailag szignifikáns ($\approx 10^9$ részecske 1 mm^3 térfogatban)
- ▶ Egzakt méretek jól jellemezhető bizonytalansággal (SI „traceability”)

Enyhén polidiszperz nanorészecske szuszpenzió szórása

- ▶ Híg nanorészecske szuszpenzió szórása:

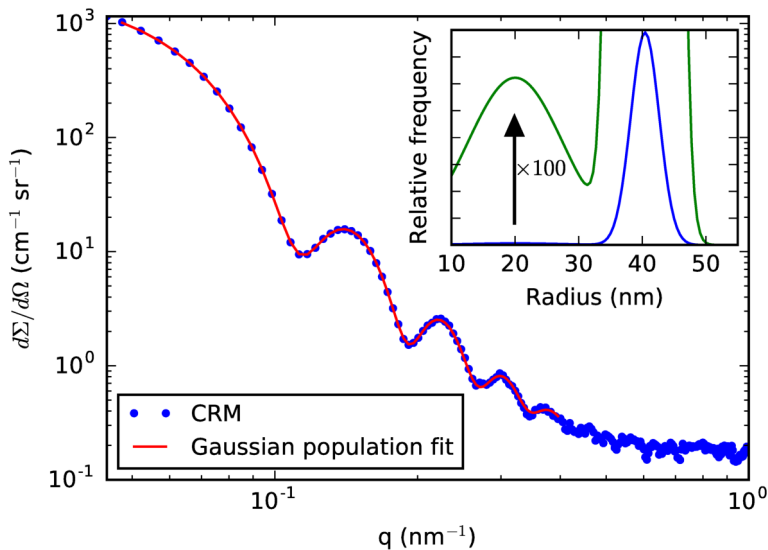
$$I(q) = \int_0^{\infty} \underbrace{\mathcal{P}(R)}_{\text{méreteloszlás}} \cdot \underbrace{\rho_0^2}_{\text{kontraszt}} \cdot \underbrace{V_R^2}_{\text{térfogat}} \cdot \underbrace{P^2(qR)}_{\text{formafaktor}} dR$$

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



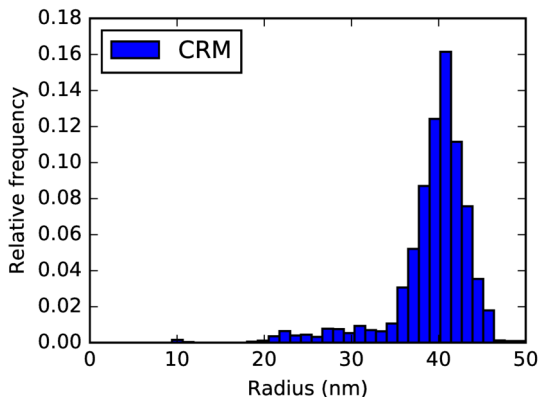
- ▶ Statisztikailag szignifikáns ($\approx 10^9$ részecske 1 mm^3 térfogatban)
- ▶ Egzakt méretek jól jellemezhető bizonytalansággal (SI „traceability”)

Kétmódusú nanorészecske-eloszlás

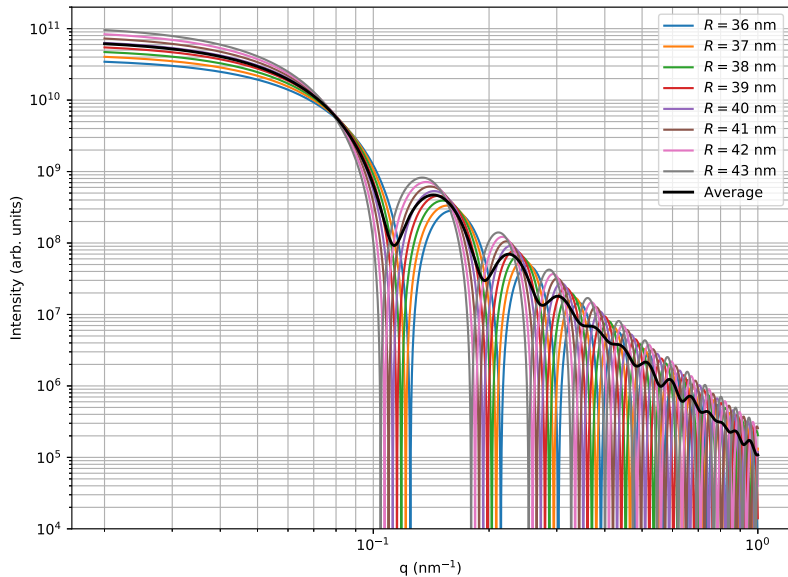


Modell-független leírás

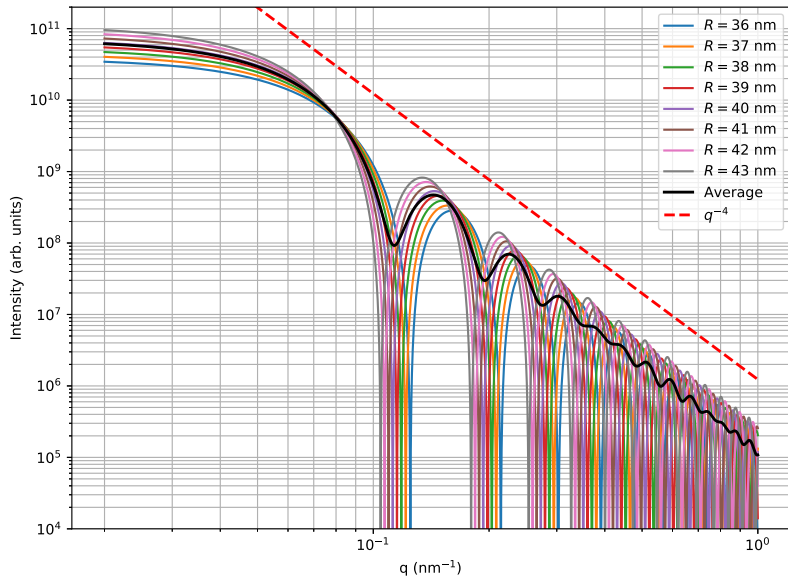
- ▶ A modellillesztésnél használt $\mathcal{P}(R)$ eloszlásfüggvény hisztogram-alakban
- ▶ Sokparaméteres modell \Rightarrow „túlillesztés” veszélye



Hatványfüggvény-viselkedés



Hatványfüggvény-viselkedés



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 (Θ -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...

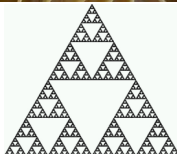


Günther Porod

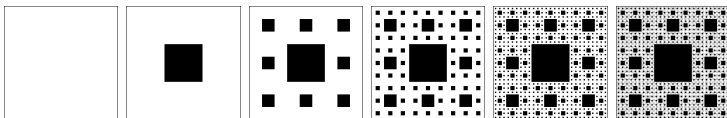
Günther Porod (1919 - 1984)

Kitérő: fraktálok

- ▶ Önhasznó rendszerek: többféle nagyításban is ugyanolyan szerkezeti tulajdonságokat mutatnak.
- ▶ Fraktál tulajdonságú nanorendszerek:
 - ▶ Aktív szén
 - ▶ Pórusos ásványok
 - ▶ Durva (nem sima) felületek
- ▶ Jellemzés: Hausdorff-dimenzió (fraktáldimenzió)



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)?

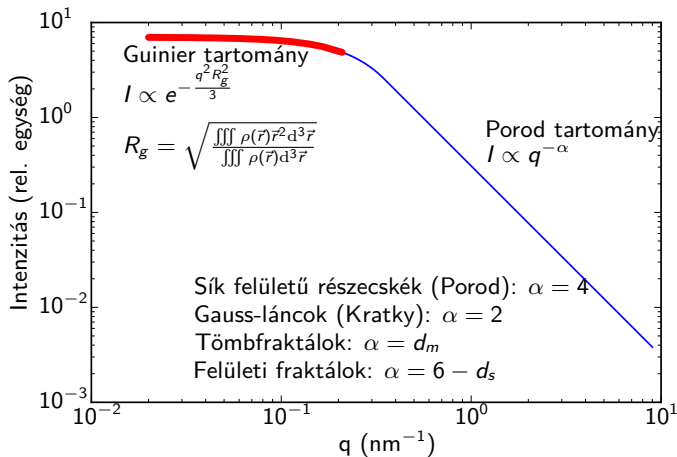
$$a = 1/3^n \rightarrow n = -\log_3 a$$

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

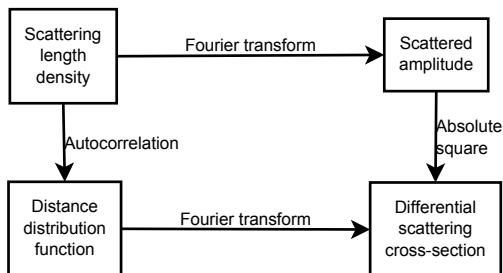
- ▶ A Sierpiński-szőnyeg fraktáldimenziója: $\ln 8 / \ln 3 \approx 1.8928 < 2$
- ▶ Egyszerű négyzet esetén:

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

Fraktáldimenzió szórásgörbén

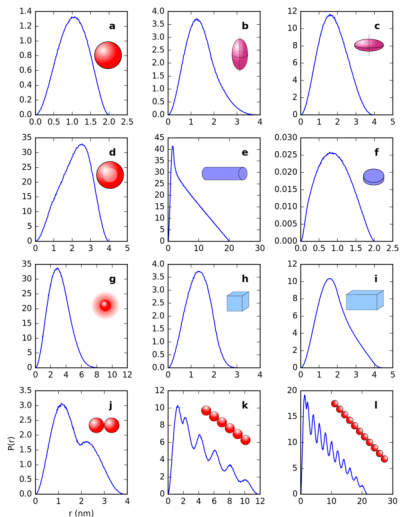
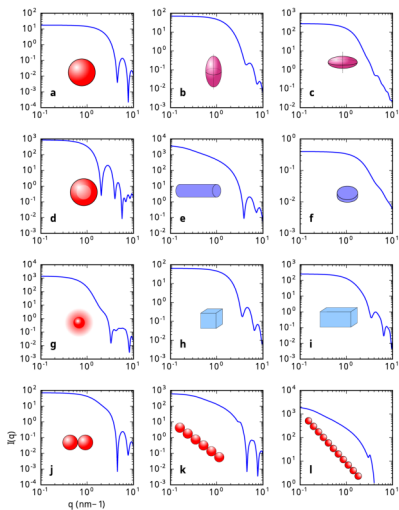


A pártávolság-eloszlásfüggvény – vissza a valós térbe



- ▶ 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



Tartalom

Bevezetés

- Egy kis történelem
- A szórás alapelve
- Kis- és nagyszögű szórás

Alapfogalmak

- Szórási kép és szórási görbe
- Szórási hatáskeresztmetszet
- Szórási változó
- Szórási kontraszt

A szerkezet-szórás kapcsolat alapvető összefüggései

- Kapcsolat a szerkezet és a szórás között
- A fázisprobléma
- Gömbszimmetrikus rendszerek
- A Guinier közelítés
- Többrészecske-rendszerek, méreteloszlás
- Hatványfüggvény-szórás: a Porod tartomány
- A pártávolság-eloszlásfüggvény

Összefoglalás

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)
- ▶ Túl bonyolult rendszereken nem alkalmazható
- ▶ Átlagértékek: nincs mód a kis mennyiségben jelenlévő szerkezeti formák detektálására

Összefoglalás, kitekintés

Összefoglalás

- ▶ Szórásos szerkezetvizsgálat
- ▶ Intenzitás, szórási változó, szórási kép, szórási görbe
- ▶ Fourier-transzformáció, abszolútérték-négyzet, fázisprobléma
- ▶ Homogén gömb szórása, Guinier közelítés, Porod közelítés
- ▶ Nanorészecskék méreteloszlása

Következő előadások témái:

- ▶ A kisszögű szórás mérése: berendezés, praktikus dolgok
- ▶ Különböző anyagi rendszerek: periodikus minták, önrendező lipid rendszerek (micellák, kettősrétegek), fehérjék, polimer-oldatok, fázisszeparált polimerek: konkrét mérési eredményekre támaszkodva
- ▶ Mérési óra!

Köszönöm a figyelmet és a kitartást!

