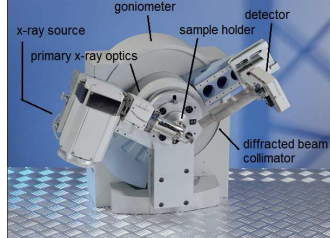


# A kisszögű kamerák fajtái

- ▶ Diffraktométer
  - ▶  $\theta$  pontonkénti mérés  $\rightarrow$  hosszú mérési idő
  - ▶ Jól meghatározott feloldás
- ▶ Vonalfókuszú Kratky-kamera
  - ▶ nagy intenzitás
  - ▶ vonalfókusz-elkenődés (smearing)
- ▶ Pontfókuszú (pinhole) kamera
  - ▶ alacsony torzítás
  - ▶ könnyen átépíthető
  - ▶ egyszerű elv
- ▶ ...



# Meghatározó paraméterek

Cél: gyengén szóró minták mérése rövid idő alatt

## Röntgennyaláb

- ▶ Nagy fluxus
- ▶ Párhuzamos (divergencia  $\ll 1$  mrad)
- ▶ Monokromatikus ( $\Delta\lambda/\lambda$ )

## Szögfeloldás

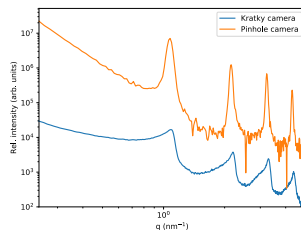
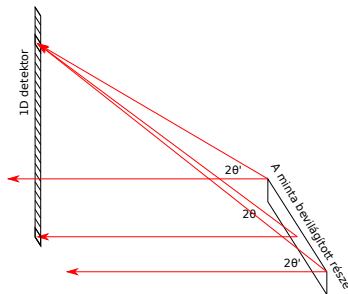
- ▶ Minta-detektor távolság
- ▶ A detektor mérete
- ▶ Egy pixel mérete

## Zaj

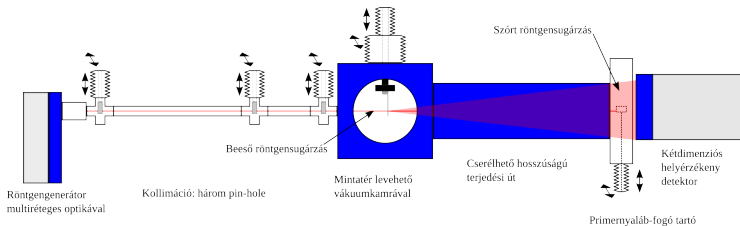
- ▶ A detektor zaja
- ▶ Parazita szórás (röntgenforrásból származik, de nem a mintáról szóródik)
- ▶ Külső sugárzások

# Vonalfókuszú Kratky-kamera

- ▶ Kompakt, kis helyet foglal el
- ▶ 1D helyérzékeny detektor
- ▶ Fix minta-detektor távolság
- ▶ Nincs mozgó alkatrész
- ▶ Kratky-féle kollimációs blokk
- ▶ Tipikus nyálábméret:  $2\text{-}3\text{ cm} \times <1\text{ mm}$
- ▶ Nagyobb intenzitás a mintán, de a vonalfókusz-geometria miatt elkenődés
- ▶ Utólagos numerikus korrekció kell



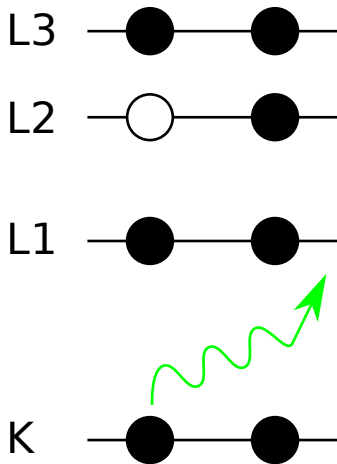
# Pontfókuszú kamera



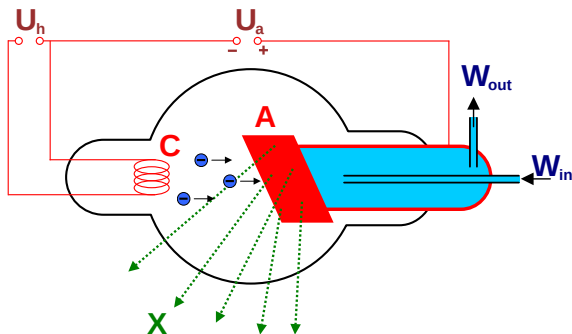
- ▶ Kisméretű nyaláb (<math><1\text{ mm}</math>), alacsony divergencia
- ▶ Változtatható minta-detektor távolság: hangolható szögtartomány
- ▶ Az elkenődés minimális, általában nincs szükség korrekcióra
- ▶ Könnyű beállítás (a Kratky blokkhoz képest)
- ▶ Nagyobb területigény, de sokkal több lehetőség
- ▶ Nem (csak) „rutin” berendezés

# Karakterisztikus röntgensugárzás

- ▶ Elektronháj gerjesztése nagyenergiájú részecskével
- ▶ A gerjesztett elektron szabaddá válik és kilép
- ▶ A kiütött elektron helyét magasabb energiaszintről származó elektron tölti be
- ▶ Az elektron kötési energia különbsége foton formájában távozik
- ▶ Karakterisztikus sugárzás: a foton  $h\nu = hc/\lambda$  energiája az elektronhéjak kötési energiáinak különbsége
- ▶ A gerjesztő részecske energiája legyen nagyobb, mint a kötési energia!
- ▶  $\Rightarrow$  A foton energiája kisebb, mint a gerjesztő részecskéé

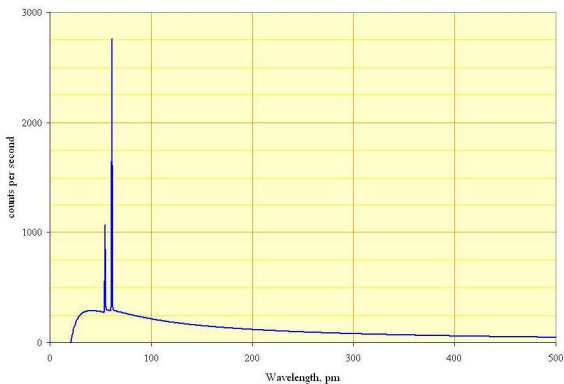


# A röntgencső működése



- ▶ Katód (C): izzított fémspirál, elektronok lépnek ki
- ▶  $U_a$ : gyorsító feszültség (40-100 kV): az elektronok gyorsulnak az anód felé
- ▶ Anód (A): becsapódó elektronok karakterisztikus sugárzást (X) okoznak
- ▶ Az anód hűtéséről gondoskodni kell! ( $W_{in}$ ,  $W_{out}$ )

# A röntgenső spektruma



- ▶ Csúcsok: karakterisztikus sugárzás
- ▶ Folytonos alapvonal: fékezési sugárzás („Bremsstrahlung”)

## Fékezési sugárzás

- ▶ Gyorsuló töltés elektromágneses sugárzást bocsát ki
- ▶ A teljes kisugárzott teljesítmény ha a gyorsulás a sebességgel párhuzamos:

$$P_{a\parallel v} = \frac{q^2 a^2 \gamma^6}{6\pi\epsilon_0 c^3}; \quad \vec{\beta} = \vec{v}/c; \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

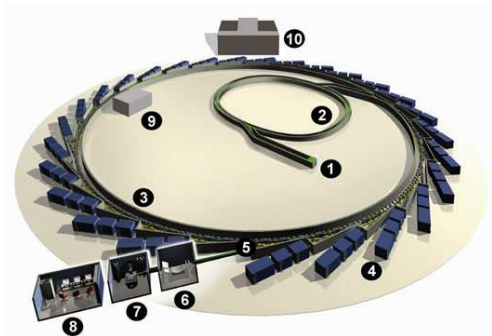
- ▶ Az elektronok a röntgencső anódjában lassulnak  $\Rightarrow$  sugároznak!
- ▶ Körpályán mozgó töltött részecskék sebessége változik, mert iránya változik  $\Rightarrow$  centripetális gyorsulás
- ▶  $\Rightarrow$  körpályán mozgó töltött részecske elektromágneses sugárzást bocsát ki.
- ▶ **Hol találkozunk körpályán mozgó töltött részecskékkel?**



# A szinkrotronsugárzás

Körpályán mozgó töltött részecskék tangenciális irányú elektromágneses sugárzása

1. Elektronágyú és lineáris gyorsító (linac)
2. Előgyorsító (booster)
3. Tárológyűrű (storage ring)
4. Mérőcsarnok
5. Nyaláb kivezetés (beamline)
6. Optikai kabin (optics hut): tükrök, monokromátor stb.
7. Mérőkabin (experiment hut)
8. Irányító helyiség



# A tárológyűrű

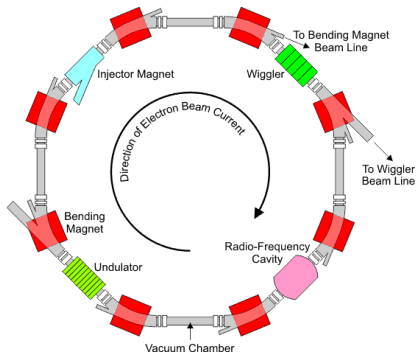
Vákuumkamra:  $< 10^{-8}$  mbar

**RF cavity:** a kisugárzott energia visszapótlása

**Injektor mágnes:** elnyelődött elektronok pótlása az előgyorsítóból

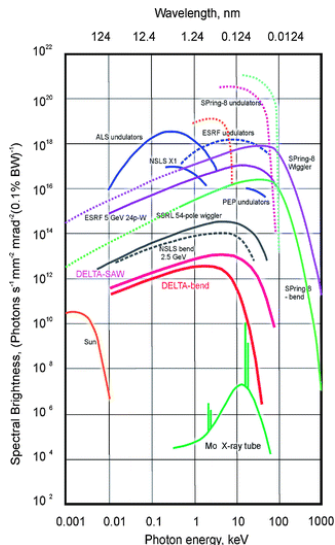
**Eltérítő mágnesek:** körpálya biztosítása, sugárzás generálása

**Wigglerok és undulátorok:** periodikusan elhelyezett mágnesek, nagy intenzitású sugárzás generálása



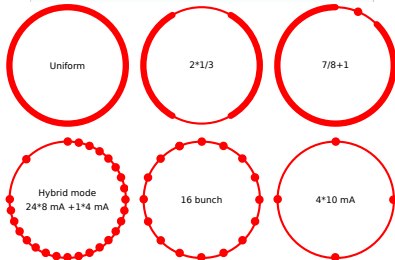
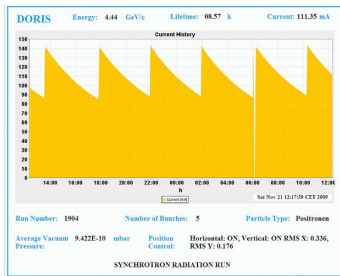
# Sugárzás előállítása szinkrotron tárológyűrűben

- ▶ A töltött részecskék (általában elektronok) a gyűrűben csomókban keringenek: a szinkrotron *pulzált sugárforrás*
- ▶ Az elveszett energia visszapótlása és a csomók sűrítése: RF üregek/rezonátorok
- ▶ Eltérítő mágnes: Lorentz-erő
- ▶ Wiggler: sok eltérítő mágnes egymás után
- ▶ Undulátor: az egymás utáni periódusokban előállított sugárzás konstruktív interferenciája



# A szinkrotronsugárzás időstruktúrája

- ▶ A szinkrotronsugárzás intenzitása időben nem tekinthető állandónak
- ▶ Hosszú távon: az elnyelődött részecskék pótlása
  - ▶ Szakaszos visszapótlás („injection”)
  - ▶ Folyamatos visszapótlás („top-up mode”)
- ▶ Rövid távon: az elektronok elosztása a kör kerülete mentén
  - ▶ Időfeloldásos mérések
  - ▶ Pumpa-próba kísérletek



## A szinkrotronsugárzás előnyei

Nagy intenzitás: Rövid mérési idő,  
helyfeloldás

Pulzált sugárzás: időfeloldás

Hangolható hullámhossz: ASAXS

## Mérési idő pályázat

1. Mérési idő pályázat írása:  
tudományos téma, relevancia,  
miért kell szinkrotron hozzá...
2. Pályázat elbírálása
3. Sikeres pályázat: mérési idő  
igénylés/ütemezés
4. Utazás, mérés (ált. 1-5 nap)
5. Hazatérés, mérési adatok (több  
GB) kiértékelése
6. „da capo al fine”

## A labor SAXS előnyei

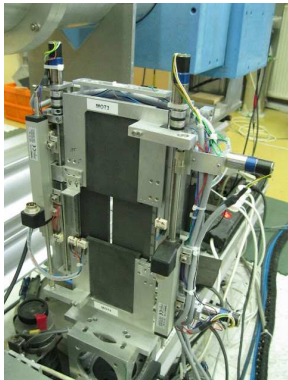
- ▶ Nagy rendelkezésre állás  
(mindig ott van)
- ▶ Hangolható, átépíthető  
berendezés
- ▶ Ugyanaz a kamera, csak a  
forrás más
- ▶ Kémiai laboratórium,  
mintapreparáció helyben
- ▶ Lassú a mérés de sok  
„beamtime” áll rendelkezésre
- ▶ Szinkrotronos mérések  
előkészítése
  - ▶ Jobb mérési idő pályázat
  - ▶ Minták előzetes vizsgálata:  
„biztosra megyünk”

# Kollimáció - miért szükséges?

- ▶ A röntgensugárzás szórási hatáskeresztmetszete nagyon kicsi
  - ▶ a szóratlan sugárzás legalább 1000-szeres intenzitású!
- ▶ A direkt (szóratlan) sugárzás:
  - ▶ károsíthatja a detektort („kiégeti”)
  - ▶ globális kiolvasású detektor „nem ér rá” a szórt sugárzás mérésére
- ▶ A szórt sugárzástól meg kell különböztetni a szóratlan sugárzást
  - ▶ Primernyaláb-fogó (beam stop)
  - ▶ Párhuzamos, kis keresztmetszetű nyaláb
- ▶ A nyaláb formálása:
  - ▶ Optikai elemekkel: tükrök, kapillárisok, röntgenlencsék
  - ▶ „faragás” résekkel

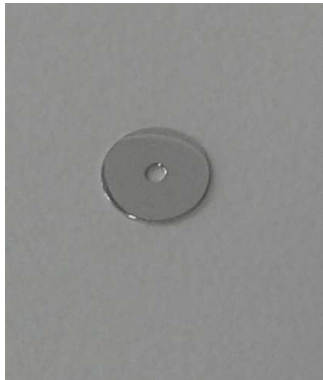
# Rések / pinhole-ok

## Állítható rendszer



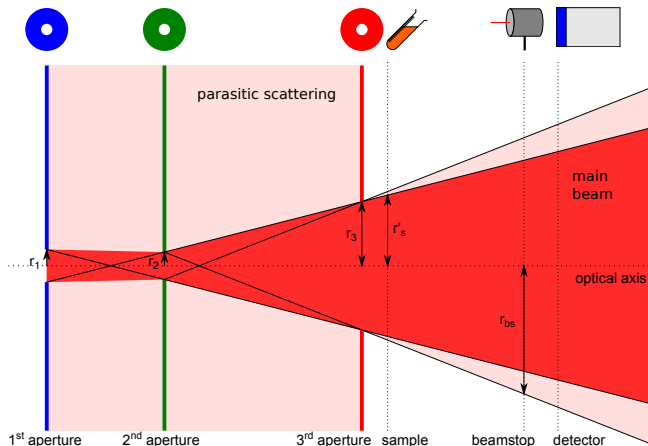
- ▶ Két irányban változtatható méret
- ▶ Téglalap alak

## Pinhole-ok



- ▶ Egyszerű / költséghatékony
- ▶ Kör alak

# Háromapertúrás kollimáció



Az apertúrák szerepei:

1. Belépő nyaláb mérete
2. Divergencia és nyalábméret limitálása
3. Parazita szórás kiszűrése



# Mintakörnyezet

## Mintakörnyezet

- ▶ A levegőnek erős kisszögű szórása van
  - ▶ **Vákuum**
  - ▶ Hélium, hidrogén ( $\Delta\rho$  kicsi)
  - ▶ Végső soron levegőben, ameddig muszáj
- ▶ *In situ* mérések lehetősége
  - ▶ Hőmérséklet
  - ▶ Nyírás
  - ▶ Mágneses tér
  - ▶ Keverés

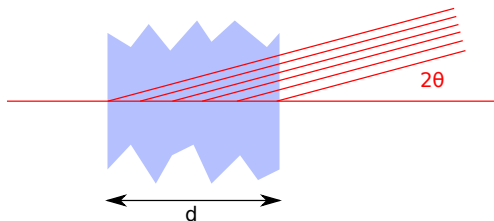
## A CREDO berendezés mintaigénye

**Önhordó minta:** a nyaláb keresztmetszeténél nagyobb, homogén vastagságú lap

**Folyadék:** vákuum-álló mintatartóban (üveg/kvarc kapilláris).  $>20 \mu\text{l}$

**Por:** ha lehet, ne (részecskék határfelületi (Porod) szórása sokszor dominál)

# Ideális mintavastagság



- ▶ A szóródó és a szórtatlan sugarak is részben elnyelődnek
- ▶ Lambert-Beer törvény:  $I(d) = I_0 e^{-\mu d} = I_0 T$
- ▶ Szórási intenzitás:  $I(q, d) \propto I_0 e^{-\mu d} d$
- ▶ A szórási intenzitás maximuma:  $\frac{\partial I(q, d)}{\partial d} = 0$

$$\frac{\partial e^{-\mu d} d}{\partial d} = -e^{-\mu d} \mu d + e^{-\mu d} = 0$$

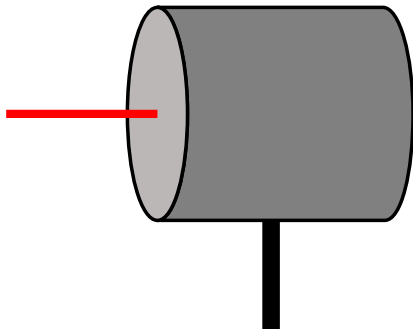
$$1 = \mu d$$

$$d = \boxed{1/\mu}$$

- ▶ Víz:  $1/\mu \approx 1 \text{ mm}$  Cu  $K\alpha$  sugárzásnál (8048 keV, 0.15418 nm)

# Beamstop

- ▶ A mintán szóratlanul továbbhaladó nyaláb elnyelése
- ▶ Szóratlan sugárzás intenzitása  $\gg$  szórt sugárzás intenzitása
- ▶ Célok:
  1. A detektor kímélése
  2. A minta után levő alkatrészek szórásának elkerülése
- ▶ Tömör / féligáteresztő



# Detektor

- ▶ A szórt sugárzás szögfüggésének észlelése
- ▶ Energiafeloldás ↔ **helyfeloldás**
- ▶ Követelmények:
  - ▶ Jó helyfeloldás (kisméretű pixelek, minimális pixel cross-talk)
  - ▶ Linearitás (alacsony intenzitás, nagy intenzitás arányos jeleket adjon)
  - ▶ Számlálási sebesség
  - ▶ Zajmentes
  - ▶ Torzításmentes
  - ▶ Szenzor mérete

## ▶ Gyakori típusok

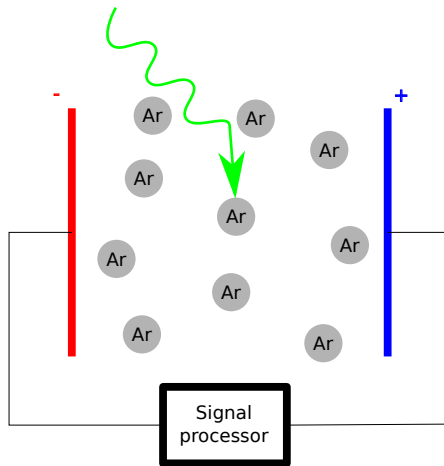
Gáztöltésű számlálók: linearitás, alacsony zaj,  
energiaszelektivitás, lassú, globális kiolvasás, nagy  
pixelméret, öregszik

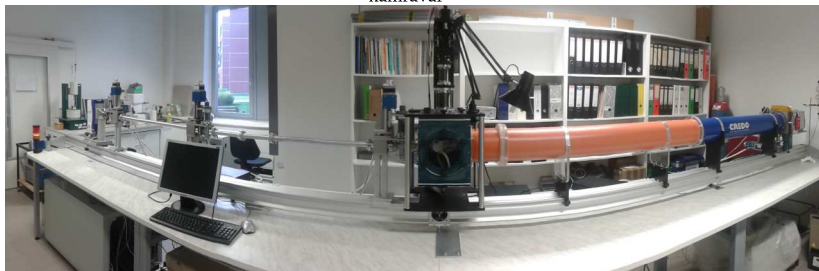
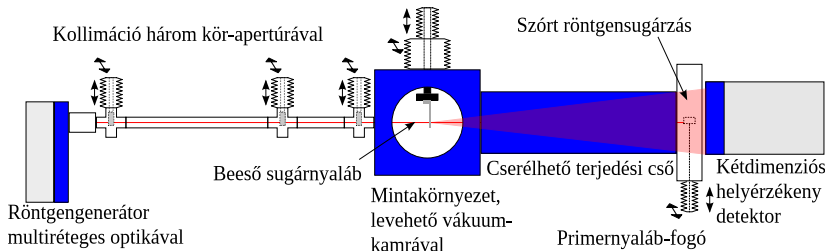
CCD detektorok: gyors kiolvasás, kicsi pixelméret, nagy elektronikus  
zaj

CMOS detektorok: gyors kiolvasás, gyakorlatilag zajmentes, drága  
Image plate: Linearitás, lassú kiolvasás, körülményes kezelés,  
öregszik

# A proporcionális számláló működése

1. Gáztöltésű számlálókamra
2. A bejövő röntgenfoton ionizál (primer ionizáció)
3. Kationok és elektronok gyorsulnak a megfelelő elektród irányába
4. Másodlagos ionizáció
5. Töltéssokszorozódás
6. Ion- és elektronlavinák becsapódása
7. Rekombináció, áramimpulzusok
8. Impulzus nagyság  $\propto h\nu$
9. Áramimpulzusok detektálása





# CREDO

- ▶ GeniX<sup>3D</sup> Cu ULD röntgencső (30 W,  $\lambda = 0.154$  nm, divergencia  $< 0.4$  mrad HW20%M)
- ▶ Pilatus-300k hibrid pixel CMOS detektor (619  $\times$  478 pixel, 172  $\mu$ m, zajmentes, pixelenkénti független 20 bites számlálók)
- ▶ 3-pinhole kollimáció
- ▶ Motorvezérelt mintatartó, pinhole, primernyaláb-fogó
- ▶ Saját fejlesztésű, automatizált mérésvezérlő program
  - ▶ Berendezés vezérlése
  - ▶ Szükséges korrekciók elvégzése a szórási képeken



<https://credo.ttk.mta.hu>

## B1 („JUSIFA“)



- ▶ Jülich's **User-dedicated Scattering Facility**
- ▶ Deutsches Elektronensynchrotron (DESY), Hamburg
- ▶ DORIS III tárológyűrű
- ▶ ASAXS (anomális kisszögű szórás) dedikált mérőhely
- ▶ Gabriel MWPC, Pilatus-300k, Pilatus-1M detektorok
- ▶ \*1989 - † 2012



# Egy „tipikus” SAXS mérés menete

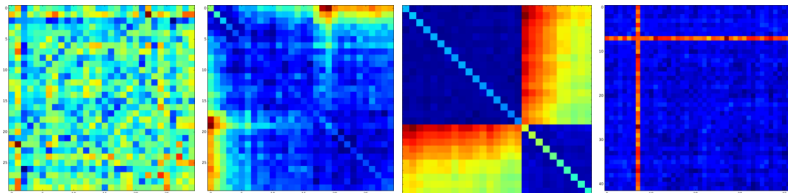
1. A berendezés bekapcsolása, röntgenső melegítése (45 perc)
2. A geometria optimalizálása (30-45 perc)
  - ▶ Minta-detektor távolság, beamstop méret  $\Rightarrow$  legkisebb  $q$  érték
  - ▶ Pinhole méretek és a köztük levő távolság kiválasztása: ne legyen parazita szórás, maximális legyen a mintára eső intenzitás
3. Mintaelőkészítés, kapillárisba töltés (1/2-2 óra, erősen minta- és darabszámfüggő)
  - ▶  $\approx 1$  mm bórszilikát kapillárisok
  - ▶ Lezárás: kétkomponensű ragasztó / forrasztás
4. Mérés előkészítés: mintapozíciók keresése, transzmisszió mérése (30-45 perc)
5. Automatikus mérési sorozat: pár óra / „overnight”
  - 5.1 Háttér (sötétáram, üres nyaláb)
  - 5.2 Referencia minták ( $q$ ,  $d\sigma/d\Omega$ )
  - 5.3 Minták
  - 5.4 Ismétlés...

## Egy hosszú helyett sok rövid

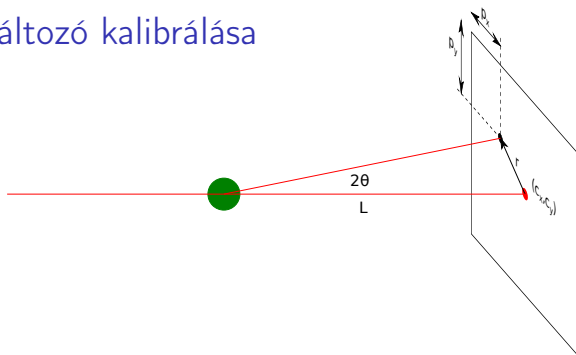
Kevés hosszú expozíció helyett érdekesebb sok kicsit végezni:

- ▶ Időfeloldásos kisszögű mérések (TRSAXS)
- ▶ Referencia minták sűrű újramérése
- ▶ Minták és berendezés stabilitása
- ▶ Hibás expozíciók kizárása statisztikai tesztekkel

$$\Delta_{jj'} = \begin{cases} \sum_k (I_j(q_k) - I_{j'}(q_k))^2 & \text{ha } j \neq j' \\ \langle \Delta_{jj} \rangle_{j \neq j} & \text{ha } j = j' \end{cases}$$



## A szórás változó kalibrálása



- ▶ Cél: a szórás kép minden  $(p_x, p_y)$  pixeléhez megadni a hozzá tartozó  $q$  értéket
- ▶ Ha a szórtan nyaláb dőfspontja a detektoron  $(c_x, c_y)$ , egy pixel oldalhossza  $h$ , és  $L$  a minta-detektor távolság:

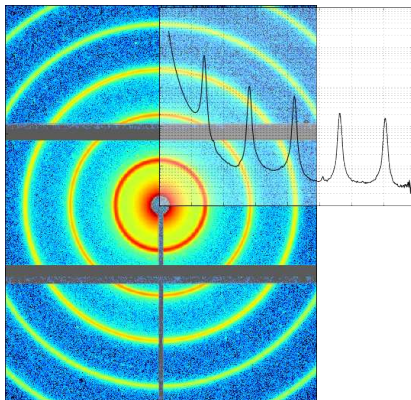
$$2\theta = \tan^{-1} \frac{r}{L}; \quad r = h\sqrt{p_x^2 + p_y^2} \quad \rightarrow$$

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \left( \frac{1}{2} \tan^{-1} \left( \frac{h\sqrt{p_x^2 + p_y^2}}{L} \right) \right)$$

- ▶  $\lambda$  és  $h$  általában ismert  $\rightarrow L$  meghatározható

# A szórási változó kalibrálása

- ▶ Az abszolút minta-detektor távolság „vonalzóval” nem könnyen mérhető
- ▶ Kalibrációs minta: ezüst-sztearát, ezüst-behenát, SBA15, LaB<sub>6</sub>, tripalmitin. . .
  - ▶ nagy intenzitású, éles csúcsok a vizsgált szögtartományban
  - ▶ hőmérsékletfüggetlen
  - ▶ stabil szerkezet
- ▶ A minta-detektor távolság kalibrációjának elve:
  - ▶ Ismert csúcspozíciók  $q$ -ban ( $q_i$ )
  - ▶ Mért csúcspozíciók *pixelben* ( $p_i$ )
  - ▶  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \left( \underbrace{\frac{1}{2} \tan^{-1} (ph/L)}_{2\theta} \right)$   
függvény illesztése  $\rightarrow L$



# Ha nincs kalibrált anyagunk...

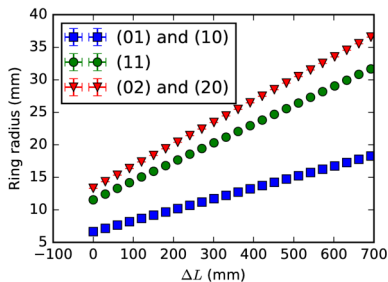
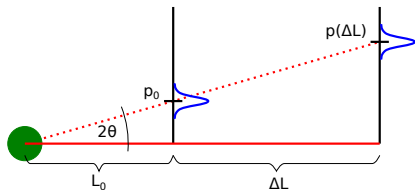
- ▶  $L$  nem mérhető, de ismert  $\Delta L$ -lel eltolható
- ▶ A csúcs „vándorlásából”  $L$  megadható:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \left( \frac{1}{2} \underbrace{\tan^{-1} \frac{ph}{L + \Delta L}}_{2\theta} \right)$$

- ▶ Átalakítva:

$$\underbrace{\frac{1}{h} \tan \left( 2 \sin^{-1} \left( \frac{q\lambda}{4\pi} \right) \right)}_A (L + \Delta L) = p$$

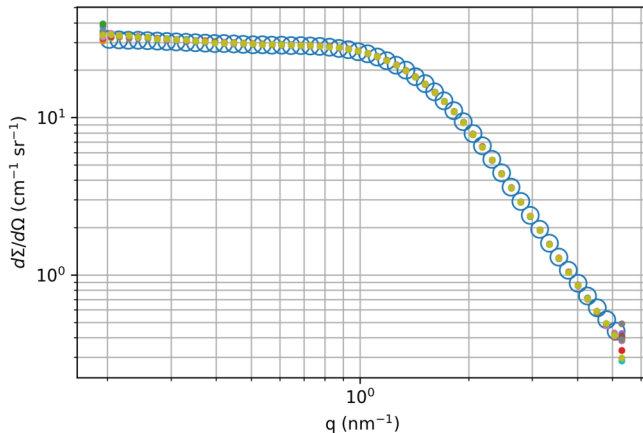
- ▶  $p = A \cdot \Delta L + B$  illesztésből  $L$  és  $q$
- ▶  $\lambda$  és  $h$  (pixelméret) ismeretében
- ▶  $\Delta L$  pontos mérésével



# A szórási intenzitás kalibrálása

- ▶ Cél: a szórási intenzitás kifejezése abszolút intenzitásegységekben
- ▶ Függetlenül:
  - ▶ Minta vastagsága
  - ▶ Nyalábintenzitás
  - ▶ Detektor kvantumhatásfoka
  - ▶ Mérési geometria
- ▶ Sok effektust nem tudunk mérni!
- ▶ Referencia minta
  - ▶ Megfelelően erős szórás
  - ▶ „Lapos” szórási görbe (nem érzékeny a  $q$  bizonytalanságára)
  - ▶ A szórás ismert abszolút egységekben
    - ▶ Más módszerrel mérve (pl. glassy carbon, lupolen)
    - ▶ Elméleti úton ismert (pl. víz, nanorészecske szuszpenzió)
- ▶ A referencia minta a többi mintával azonos körülmények közötti mérése → skálázási faktor

# Intenzitáskalibráció üveges szénnel



Megfelelően korrigált szórási görbék esetén a skálázási faktor a nyalábintenzitás reciproka!