

Метод малокутового розсіювання рентгенівських променів. Кореляційна функція та функція розподілу. Застосування методу для дослідження морфології наносистем

Малокутове розсіювання рентгенівських променів (МРРП) – експериментальний метод, в якому досліджується структура наносистем через розсіювання рентгенівських променів зразками в околі прямого рентгенівського пучка.

1. Фізичні основи методу МРРП

Розглядаючи фізичні принципи МРРП, перш за все необхідно з'ясувати два питання:

- як пов'язаний розмір кристала, що когерентно розсіює **рентгенівські промені (РП)**, з розмірами вузлів оберненої ґратки цього кристала;
- чому саме нульовий вузол варто залучати до розгляду розсіювання РП при дослідженні наносистем.

Нагадаємо, що трійка базисних векторів **оберненої ґратки** $(\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3)$ будується через вектори трансляції **прямої ґратки** $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$:

$$\vec{b}_1 = \frac{[\vec{a}_2, \vec{a}_3]}{\vec{a}_1[\vec{a}_2, \vec{a}_3]}, \vec{b}_2 = \frac{[\vec{a}_3, \vec{a}_1]}{\vec{a}_1[\vec{a}_2, \vec{a}_3]}, \vec{b}_3 = \frac{[\vec{a}_1, \vec{a}_2]}{\vec{a}_1[\vec{a}_2, \vec{a}_3]} \quad (1)$$

Нехай система прямокутних кристалітів (блоків когерентного розсіювання – БКР) розмірами (D_1, D_2, D_3) когерентно розсіює РП (рис. 1а). Тоді вузол оберненої ґратки також матиме форму прямокутного паралелепіпеду, але його розміри в оберненому просторі (рис.1б)

$$D_1^* = 1 / D_1, D_2^* = 1 / D_2, D_3^* = 1 / D_3 \quad (2)$$

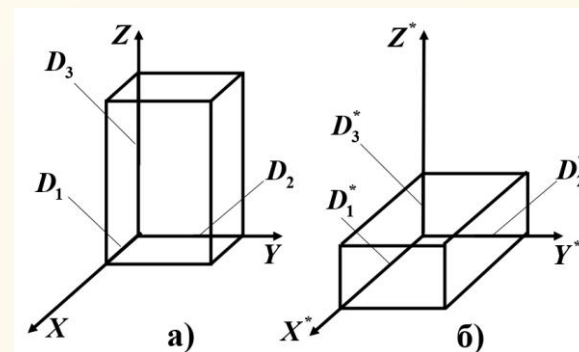


Рис. 1

Об'єм вузла оберненої ґратки ΔV^* обернений до розмірів БКР : $\Delta V^* = 8 / D_1 D_2 D_3 = 8 / V_{БКР}$.
Отже, при зменшенні розмірів мікрокристалів, з яких побудовані зразки, вузли оберненої ґратки уширюються.

Розглянемо загальну умову виникнення структурних максимумів. Із курсу Теорії розсіювання РП та методів рентгеноструктурного аналізу відомо, що структурний максимум (hkl) спостерігається в напрямку оберненої ґратки, для якого вектор розсіювання збігається з відповідним вектором оберненої ґратки

$$\vec{S} = \vec{G}_{hkl} \quad (3)$$

де $\vec{S} = (\vec{n} - \vec{n}_0) / \lambda$ - вектор розсіювання, $\vec{G}_{hkl} = 1 / d_{hkl}$ - вектор оберненої ґратки для сімейства площин (hkl) , d_{hkl} - міжплощинна відстань.

Умова (3) ілюструється побудовою Евальда (рис.2). Нульовий вузол та вузол $[[hkl]]^*$ потрапляють на сферу Евальда, отже, згідно з (3) для сімейства площин (hkl) буде спостерігатися максимум в напрямку \vec{G}_{hkl} . Вузли зображені помітно уширеними, щоб підкреслити малі розміри БКР. Як відомо, уширенню вузла відповідає уширення рентгенівського максимуму $\Delta(2\theta)$, за яким можна визначити середні розміри БКР $\langle D_{hkl} \rangle$ в напрямку, перпендикулярному до сімейства (hkl) - формула Шеррера:

$$\langle D_{hkl} \rangle = \frac{\lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta} \quad (4)$$

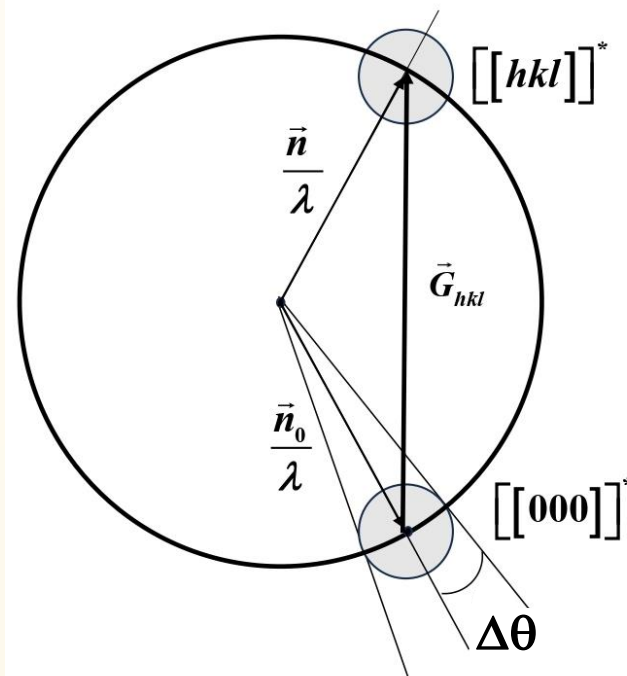


Рис. 2

Здавалося б, за формулою (4) можна визначати розміри частинок за уширенням **будь-якого** максимуму. Однак, уширення $\Delta(2\theta)$ залежить не тільки від розмірів БКР, а ще від залишкових мікронапруг, які можуть виникати у зразках. Виявляється, єдиний вузол, який нечутливий до мікронапруг - нульовий вузол $[[000]]^*$. Тому для дослідження розмірів та форми частинок, з яких складаються зразки, зручно визначати розподіл РП, які розповсюджуються в напрямку первинного променю і розсіюються нульовим вузлом.

Оцінімо, в якому діапазоні кутів $\Delta\theta$ може відбуватися розсіювання частинками розмірами, наприклад, $\langle D_{hkl} \rangle \approx 2$ нм (рис. 2.) З формули (4) для малих кутів ($\cos \theta \approx 1$) та випромінення міді ($K\alpha(Cu) = 0,154$ нм) $\Delta\theta \approx 2^\circ$. Для різних систем діапазон кутів може досягати 4 - 5°. На рис. 3 наведено типовий вигляд залежності інтенсивності розсіяного випромінення від кута для системи біологічних молекул.

Отже, зміст **МРРП** - отримання інформації про **розміри та форму частинок** зразка **неруйнівним** рентгенівським методом за **розподілом інтенсивності** розсіяного рентгенівського випромінення в **околі декількох градусів від прямого пучка**.

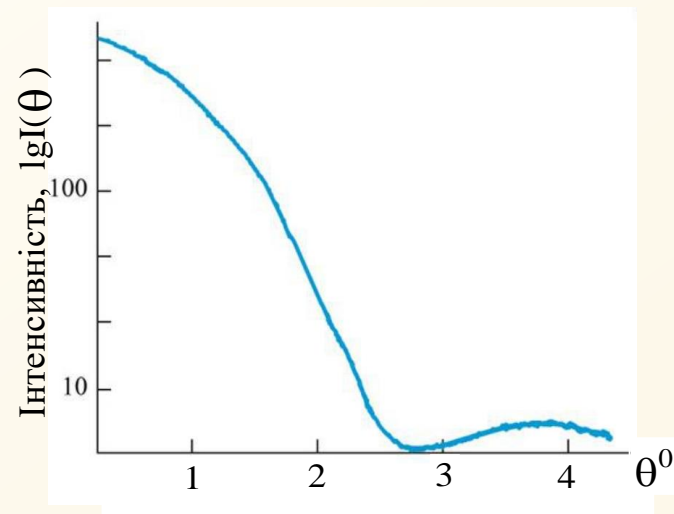


Рис. 3

2. Кореляційна функція та функція розподілу

В курсі Теорії розсіювання РП та методів рентгеноструктурного аналізу вводиться така важлива характеристика структури кристалів, як **структурна амплітуда (форм-фактор)** кристалу:

$$F(\mathbf{HKL}) = \frac{E_{cell}(\mathbf{HKL})}{E_{oe}} = \int_{V_{cell}} \rho(\vec{r}) e^{2\pi i(\mathbf{Hx} + \mathbf{Ky} + \mathbf{Lz})} dV \quad (4)$$

Він показує, у скільки разів амплітуда вторинної хвилі, розсіяної елементарною коміркою в напрямку максимуму HKL, відрізняється від амплітуди вторинної хвилі, розсіяної одним вільним електроном. У (4) $\rho(\vec{r})$ - функція розподілу електронної густини в комірці, інтегрування виконується по об'єму елементарної комірки.

Відомо також, що **інтенсивність рентгенівського максимуму**, яка вимірюється експериментально, залежить від **квадрату структурної амплітуди**:

$$I(\mathbf{HKL}) = A(\lambda, \theta, \mu, n) |F(\mathbf{HKL})|^2 \quad (5)$$

$A(\lambda, \theta, \mu, n)$ - відомий для даного експерименту множник. Отже, за експериментально визначеними інтенсивностями максимумів $\{I(\mathbf{HKL})\}$ можна визначити набір $\{|F(\mathbf{HKL})|^2\}$.

Узагальнимо цей результат на випадок розсіювання рентгенівських променів в довільному напрямку, який задається вектором розсіювання \vec{S} . Врахуємо, що величина в експоненті набуває вигляду $(\mathbf{Hx} + \mathbf{Ky} + \mathbf{Lz}) = \vec{S} \cdot \vec{r}$. Тоді вираз (4) можна представити як:

$$F(\vec{S}) = \int_{V_{cell}} \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}} dV \quad (6)$$

Величина, комплексно спряжена з (6):

$$F^*(\vec{S}) = \int_{V'_{cell}} \rho(\vec{r}') e^{-2\pi i \vec{S} \vec{r}'} dV' \quad (7)$$

Отримаємо модуль квадрату структурної амплітуди як добуток (6) та (7):

$$|F(\vec{S})|^2 = F(\vec{S}) F^*(\vec{S}) = \int_{V_{cell}} \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{S} \vec{r}} dV \int_{V'_{cell}} \rho(\vec{r}') e^{-2\pi i \vec{S} \vec{r}'} dV' = \iint_{VV'} \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') e^{2\pi i \vec{S}(\vec{r} - \vec{r}')} dV dV' \quad (8)$$

Введемо міжатомний вектор $\vec{R} = \vec{r}' - \vec{r}$, який з'єднує центри, що розсіюють в точках \vec{r}, \vec{r}' .
Тоді:

$$|F(\vec{S})|^2 = \iint_{VV'} \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r} + \vec{R}) e^{2\pi i \vec{S} \vec{R}} dV dV' \quad (9)$$

В інтегралі (9) виділимо функцію

$$P(\vec{R}) = \int_{V_r} \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r} + \vec{R}) dV_r \quad (10)$$

Інтегрування проводиться по об'єму елементарної комірки за змінними \vec{r} . Функція (10) отримала назву **функції Паттерсона** або **функції міжатомних векторів**. Ця функція **відмінна від нуля** тільки в тому випадку, коли на **кінцях міжатомного вектора \vec{R}** **дійсно** знаходяться центри, що розсіюють. Тобто, визначивши функцію Паттерсона, можна визначити сукупність міжатомних відстаней $\{\vec{R}\}$, які відповідають реальній конфігурації атомів у зразку.

Повертаючись до рівняння (9) з урахуванням (8), можна записати:

$$|F(\vec{S})|^2 = I(\vec{S}) \cdot \underbrace{\frac{1}{A(\lambda, \theta, \mu, n)}}_B = \int_{V_R} P(\vec{R}) e^{2\pi i \vec{S} \vec{R}} dV_R \Rightarrow I(\vec{S}) = B \int_{V_R} P(\vec{R}) e^{2\pi i \vec{S} \vec{R}} dV_R \quad (11)$$

Інтегрування також виконується по об'єму елементарної комірки, але змінними є міжатомні вектори \vec{R} .

Для того, щоб перейти від інтенсивності у виразі (11) до **інтенсивності**, яка **експериментально реєструється**, необхідно врахувати той факт, що в **некристалічних системах центри, що розсіюють** розташовані, як правило, **хаотично**, отже, і кути в скалярних добутках $\vec{S} \cdot \vec{R}$ також змінюються хаотично. Тому у виразі (11) необхідно усереднити інтенсивність по усім напрямкам в оберненій ґратці:

$$I_{\text{exper}}(\vec{S}) = \langle I(\vec{S}) \rangle_{\Omega} = B \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega=0}^{4\pi} I(\vec{S}) d\Omega = B \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega=0}^{4\pi} \int_{V_R} P(\vec{R}) e^{2\pi i \vec{S} \vec{R}} dV_R d\Omega \quad (12)$$

де $d\Omega$ - елемент тілесного кута в оберненій ґратці.

Після усереднення отримаємо **основний вираз** для інтенсивності малокутового розсіювання, яка реєструється експериментально:

$$I_{\text{exper}}(\vec{S}) = \langle I(\vec{S}) \rangle_{\Omega} = 4\pi B \int_0^{\infty} \left\{ \frac{1}{4\pi} \int_{\omega=0}^{4\pi} P(\vec{R}) d\omega \right\} \frac{\sin(2\pi SR)}{2\pi SR} R^2 dR \quad (13)$$

У (13) $d\omega$ - елемент тілесного кута у прямому просторі.

Вираз у фігурних дужках (14) називають кореляційною функцією:

$$\gamma(R) = \frac{1}{4\pi} \int_{\omega=0}^{4\pi} P(\vec{R}) d\omega \quad (14)$$

Кореляційна функція - це усереднена по усім напрямкам у прямому просторі імовірність знаходження частинок на певних взаємних відстанях.

Повертаючись до (13), запишемо:

$$I_{\text{exper}}(\vec{S}) = 4\pi B \int_0^{\infty} \gamma(R) \frac{\sin(2\pi SR)}{2\pi SR} R^2 dR \quad (15)$$

Можна також ввести функцію розподілу частинок за відстанями:

$$K(R) = \gamma(R) 4\pi R^2 \quad (16)$$

її фізичний зміст – імовірність відшукування частинки у будь-якій точці на поверхні сфери радіусом R .

Виконавши з (15) зворотне Фур'є-перетворення, отримаємо вираз, який дозволяє визначити кореляційну функцію за експериментально визначеним розподілом інтенсивності малокутового рентгенівського розсіяння:

$$\gamma(R) = \frac{1}{2\pi^2 B} \int_0^{\infty} I_{\text{exper}}(\vec{S}) \frac{\sin(2\pi SR)}{2\pi SR} S^2 dS \quad (17)$$

3. Застосування методу для дослідження морфології наносистем

МРРП широко застосовується для дослідження морфології наносистем різної природи: полімерів, твердих нанокомпозитів з різними нанонаповнювачами (нанотрубки, квантові ями, нанонитки), гелів та емульсій наносистем, побудованих з складних органічних молекул тощо.

Загальна схема МРРП-експерименту представлена на (рис. 4). Пучок рентгенівського випромінення від джерела проходить через монохроматор і потрапляє на зразок. Розсіяні промені прямого пучка реєструються рентгеночутливою матрицею і отриманий розподіл інтенсивності $I_{exper}(\vec{S})$ використовується для побудови кореляційної функції та функції розподілу. З використанням ряду програмних пакетів на основі експериментально отриманих залежностей $\gamma(S), K(S)$ синтезуються можливі структурні конфігурації досліджуваних наносистем. Приклади таких досліджень наведені на рис. 5, рис.6.

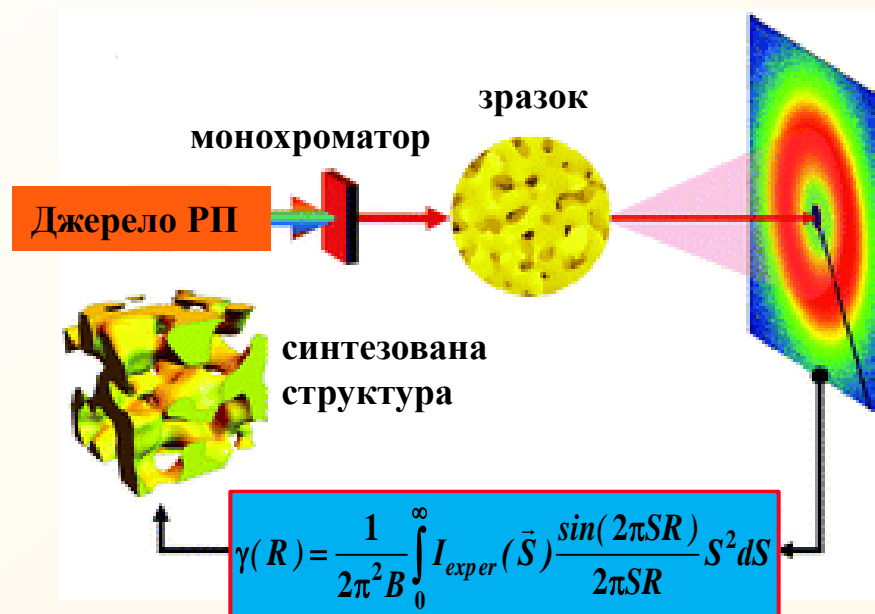


Рис. 4

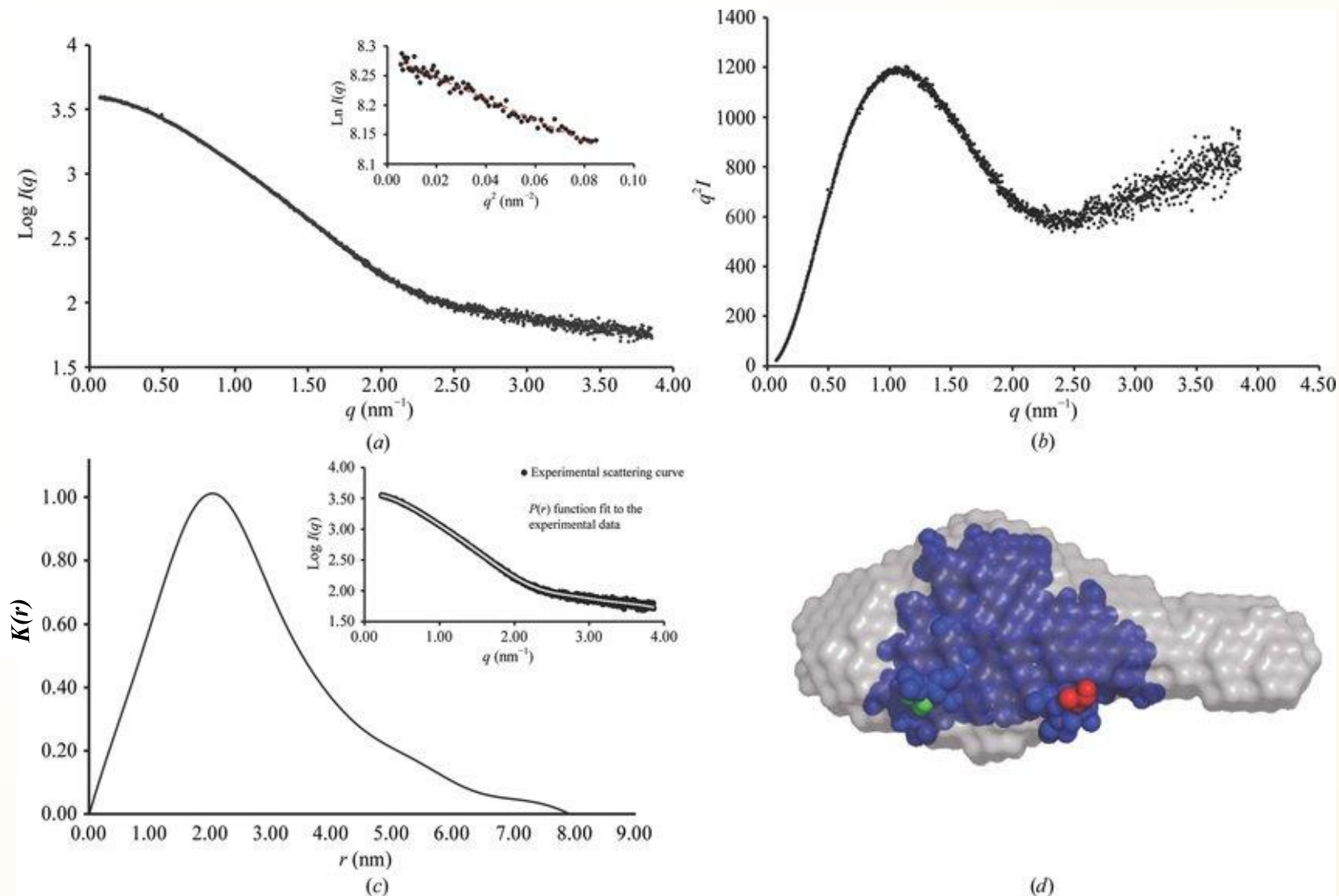


Рис. 5. Результати дослідження структури **протеїнів**. На цьому рисунку і далі вектор розсіювання S позначений як q

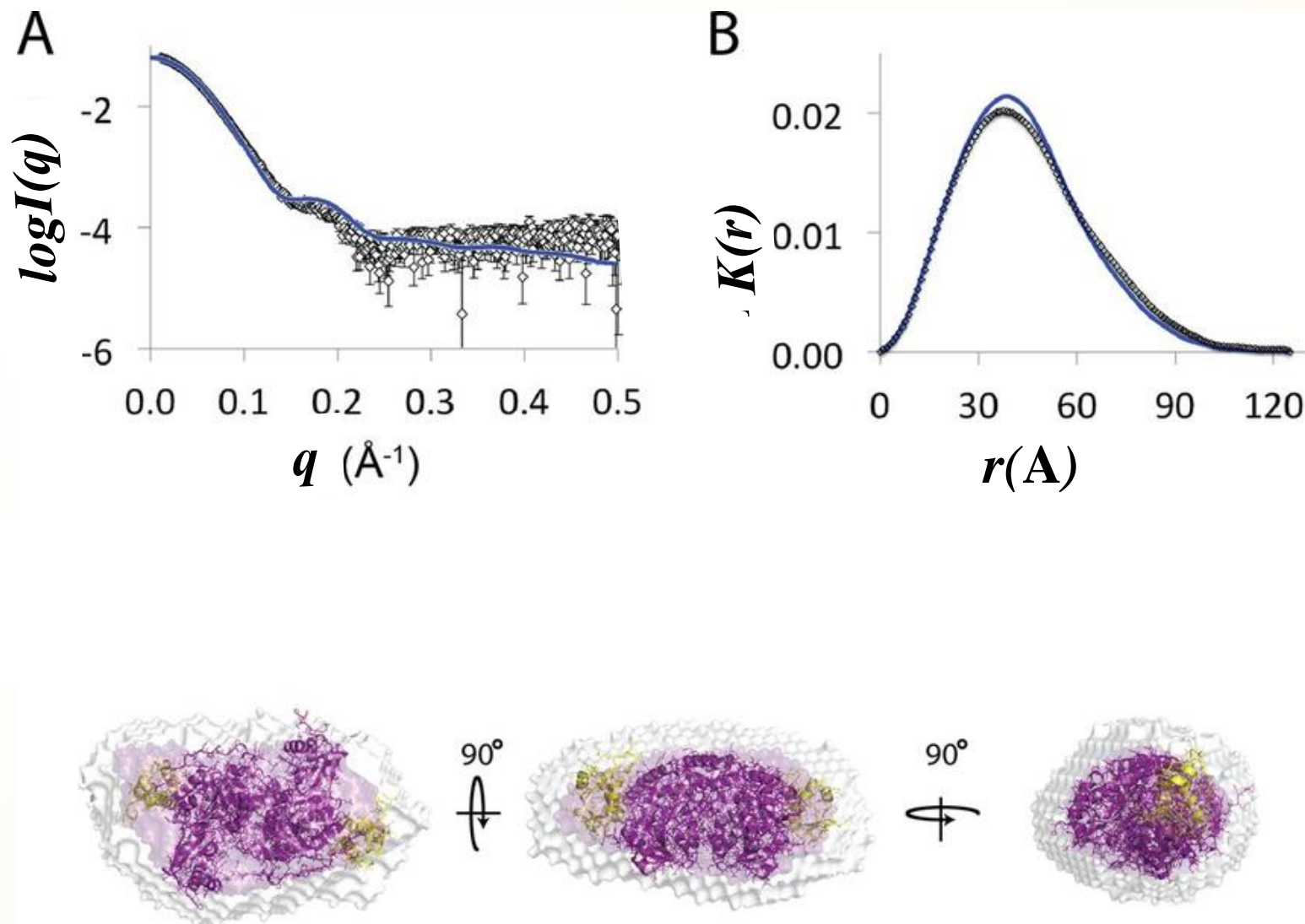


Рис. 6. Результати дослідження структури складних **органічних молекул**. Синя лінія на графіку А – синтезована на основі отриманої моделі структури