

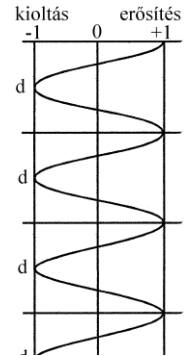
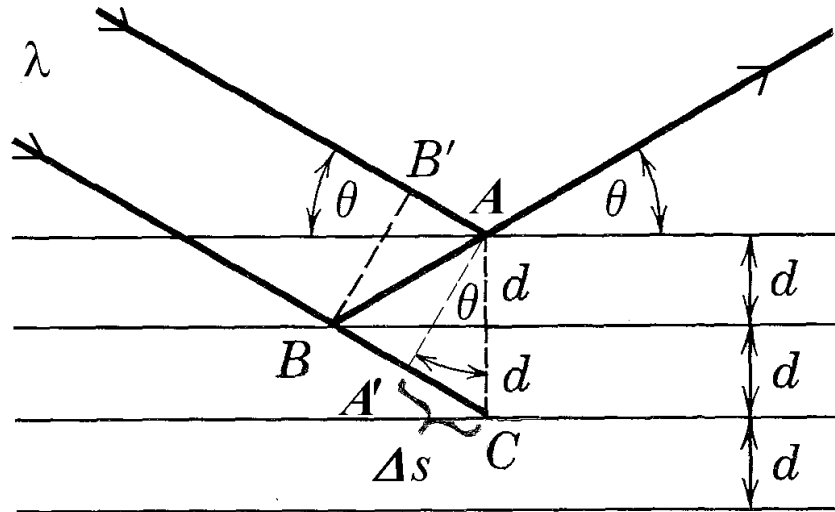
Sugárzás és anyag
köölcsönhatásán alapuló
módszerek

Diffrakciós módszerek

- Hullámok (fény, elektron, neutron) elhajlása
- Huygens-elv: hullámfelület minden pontja elemi hullámok kiindulópontja is.
- Huygens-Fresnel-elv: a hullámtérben megfigyelhető hatást az adott hullámfelületből kiinduló koherens elemi hullámok interferenciája határozza meg. Ha a hullámok útjába a hullámhosszal összemérhető réssel ellátott akadályt teszünk, a hullámok behatolnak abba a térbe is, ami eredetileg az akadály által árnyékolva van – ilyenkor tapasztalható az elhajlás, azaz a diffrakció.

Diffrakció kristályokon

- Diffrakció (hullámok elhajlása és interferenciája) alapfeltétele: $\lambda_{\text{rtg}} \sim d_{\text{rács}}$



- Bragg-egyenlet: az interferáló hullámok útkülönbsége egyezzen meg azok hullámhosszának egész számú többszörösével:

$$\Delta s = n \lambda = 2 d \sin \theta$$

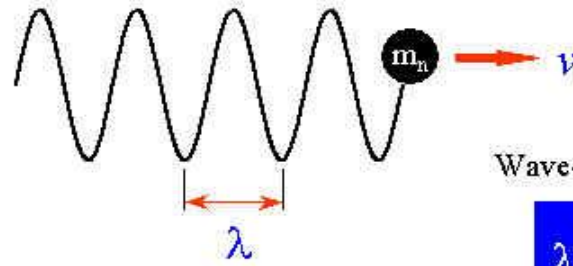
λ a beeső sugarak hullámhossza (nm),

$n = 1, 2, 3, \dots$, kis egész számok (ált. $n=1$ -nek tekintjük),

d az elhajlást okozó síkok jellemző távolsága (nm),

θ a visszaszóró sík és a beeső sugárzás által bezárt szög

The Neutron



Wave-particle duality

$$\lambda = \frac{h}{m_n v}$$

de Broglie
(1924)

$$m_n = 1.674 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\text{Thus: } \lambda \sim 10^{-10} \text{ m}$$

$$E \sim k_B T$$

+ Neutrons scattered by nucleus

⇒ isotopic substitution - labelling

$$b_H = -3.74 \times 10^{-15} \text{ m}$$

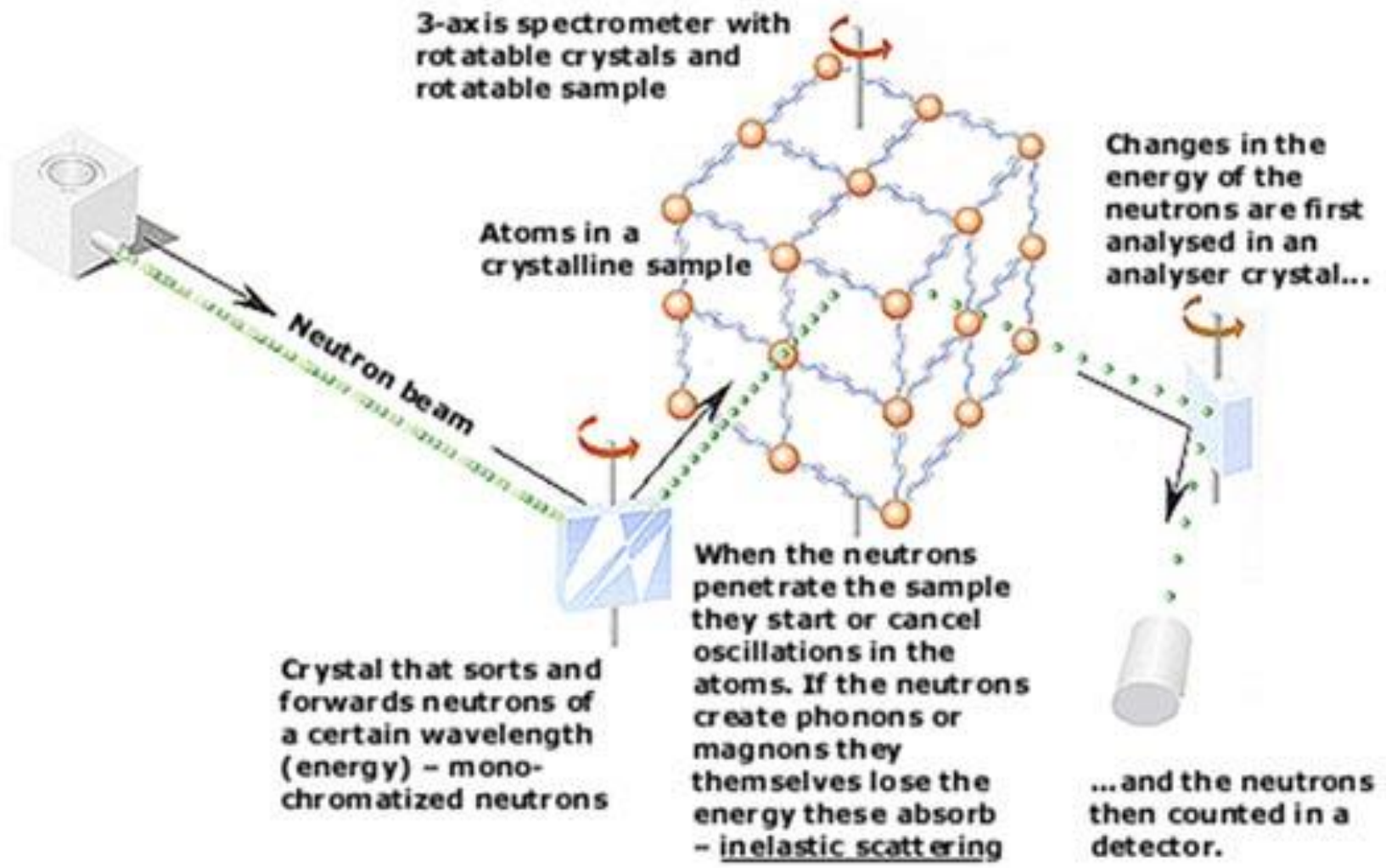
$$b_D = +6.67 \times 10^{-15} \text{ m}$$

+ Neutrons highly penetrating & non-destructive

⇒ complex sample environment
repetitive measurements

- Very Expensive

⇒ nuclear reactors or spallation sources



Röntgendiffrakció

- Kölcsönhatás az elektronokkal
- Behatolási mélység 10^4 nm
- A hatáskeresztmetszet nő a tömegszámmal: kis tömegszámú anyagok nehezen elemezhetők, a szükséges intenzitású sugárzás roncsolhatja a szerkezetet.

Neutrodiffrakció

- Kölcsönhatás a maggal
- Tömbfázis analitikája
- A hatáskeresztmetszet nem nő a tömegszámmal: kis tömegszámú anyagok elemzése kedvezőbb
- Neutron kölcsönhatásba lép a mágneses térrel, az ettől származó jel összemérhető a magtól származóval: egyszerre két információ
- A neutronszórás amplitúdója abszolút egységekben mérhető, a magra és a mágneses térre kapott adatok kvantitatíven összemérhetők más módszerek eredményeivel.

Neutronok kölcsönhatásba lépnek:

az atommaggal

a páratlan elektronok által keltett mágneses térrel.

Szerkezeti és mágneses rendezettségéről adnak információt.

A szórás lehet:

rugalmas (elasztikus): a neutronok kölcsönhatásba lépnek a maggal vagy az elektromágneses térrel, de nem hoznak létre gerjesztett állapotot, vagyis az emittált neutron energiája megegyezik a belépő neutronéval.

Rugalmatlan (nem-elasztikus): a neutronok gerjesztett állapotot vagy mágneses relaxációt hoznak létre. A gerjesztés során a neutron energiája csökken, a relaxációból pedig a neutron energiát nyer, tehát energiája nő.

- 1994. évi fizikai Nobel-díj: C. G. Shull és B. N. Brockhouse
- Lassú neutronok használhatók kondenzált anyagok vizsgálatára. A neutronok hullámhossza összemérhető az atomi léptékekkel a kondenzált fázisokban, kinetikus energiájuk pedig összevethető az anyagok dinamikus folyamatainak kinetikus energiájával. Tipikus neutronfluxus a neutrondiffrakciós berendezésekben: $10^7/s$ - $10^8/s$.
- A magerők nagyon kis hatótávolsága miatt a neutronok szóródását nem a rendszám határozza meg, hanem az izotóponként is eltér. Így a neutronszórást izotópcserével befolyásolhatjuk (lásd H-D).

Neutronszóráson alapuló módszerek

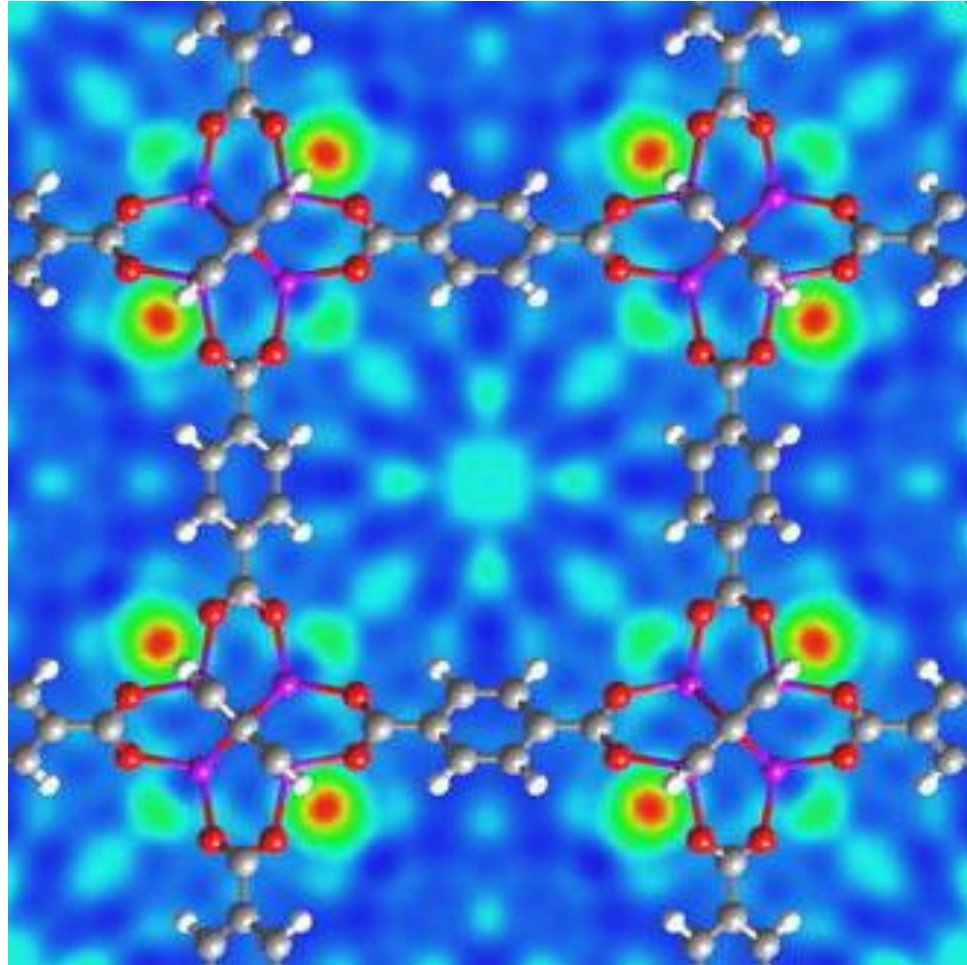
- Kondenzált anyagok, szilárd testek, folyadékok, lágy rendszerek, biológiai objektumok mikroszkópikus tulajdonságainak vizsgálata
- Műszaki alkalmazások: roncsolásmentes anyagvizsgálat
- A kondenzált rendszerek mikro- és mezoszkópikus szerkezete és kölcsönhatásai.
- **Fázisátalakulások vizes oldatokban:** a vizes oldatok szerkezete függ a víz és az oldott molekulák közötti kölcsönhatástól.
 - Az ionos oldatok szerkezete: aggregátumok keletkezése és felbomlása pl. a hőmérséklet függvényében
 - Fázisátalakulás: a gyorsított rendezetlen rendszerből kristályos állapotba való átmenet folyadékfázison keresztül történik.
 - Vízben oldott amfifil molekulák (ionos fejrész és az ehhez kapcsolódó, hidrofób tulajdonságokat mutató szénhidrogén láncból). Felületaktív anyagok: egy bizonyos kritikus koncentráció (CMC) felett micellákat képeznek. Az aggregációs szám hatványtörvény szerint függ a szénhidrát láncok hosszától.

- **Lágy anyagok**

- A polimer gélek mint modell objektumok a víz transzportjának tanulmányozására a molekuláris biológiában fontos szerepet játszó komplex rendszerekben. Kiszögű szórás kísérletek azt mutatják, hogy a gél szerkezet komplex hálózatnak tekinthető, amelyben a polimer láncokkal összekapcsolt molekuláris keresztkötések által közvetített sűrűség-sűrűség korreláció 50 nm-nél nagyobb távolságokra terjed. Rugalmatlan szórással sikerült felderítenünk diffúziós viselkedésüket, azaz a molekulák random vándorlását a vízben. A vízmolekulák kölcsönhatása a töltött polimer láncokkal erősebbnek bizonyult magasabb polimer koncentrációnál, és a diffúzió oszcilláló viselkedésének első részeként volt értelmezhető.
- A folyadékkristályos (LC) kompozit rendszerek: képernyők. A kompozitok többségében a folyadékkristályt polimer mátrixban diszpergálják vagy megfordítva, kis mennyiségű polimert kevernek folytonos LC mátrixba (LC/Polymer/Gél Rendszerek). Az utóbbi időben intenzíven kutatják a szervetlen rendszereket is, amelyekben a folyadékkristály folytonos porózus aerogélben van beágyazva vagy nematikus LC-be kis mennyiségű szilika részecskét töltenek. Kiszögű neutronszórás kimutatta a szmektikus szerkezet orientációs stabilizálódását a folyadékkristály mátrixban.

- **Fém és kompozit rendszerek:** a kálium buborékok morfológiájának kutatása adalékolt volfrám huzalok sorozatán (izzólámpák). A buborékok alakja közvetlenül megfigyelhető a kétdimenziós helyzetérzékeny detektorral felvett. Az izzólámpa gyártásban használt W huzal minták a dróthúzás után erős anizotrópiát mutattak, amely a közbelső hőkezelés után is megőrződött kisebb mértékben, és csak a teljes kihőkezelés után tűnt el teljesen.
- **Ipari defektoszkópia:** alumínium alapú kompozit anyagból készült, helikopter motorban használt turbinalapátok. A SANS minta jól definiált szerkezetet mutatott ki, tükrözve az alumíniumba ágyazott szálak méretét és a köztük való távolságot. Kifejezett különbség van az ép és a meghibásodott turbinalapátok nano-textúrái között.

Zn-alapú nano-kalitkák hidrogén tárolására



Kisszögű neutronszórás (SANS)

- Hasonló a kisszögű röntgenszóráshoz (SAXS) és a fényszórás technikához.
- Jelentősége:
 - a szórás drámai mértékben megváltozik a fázisátmenetekenél (kritikus opaleszcencia),
 - Számos anyagnak ill. biológiai rendszernek vannak olyan komplex szerkezeti egységei, amelyek illeszkednek a szórásos technikák által elérhető mérettartományhoz. A módszerrel számos értékes tudományos és technikai információt (méret, alak, stb.) nyerhetünk, pl. kémiai aggregációról, anyaghibákról, felületaktív anyagokról, kolloidokról, ferromágneses anyagokról, ötvözetek szegregációjáról, polimerekről, fehérjékről, biológiai membránokról, vírusokról, riboszómákról, makromolekulákról.

- Neutronnyalábot bocsátunk a mintára, mely lehet vizes oldat, szilárd anyag, por vagy kristály. A neutronok rugalmasan szóródnak a törésmutató nanométeres tartományban észlelhető megváltozása miatt, amely a neutron és a mag kölcsönhatása miatt jön létre. Mivel az atommagok nagy sűrűségűek, méretük a neutronnal összemérhető, minden atommal történik kölcsönhatás.

- Első közelítésben a törésmutató közvetlen kapcsolatban van a szórási hosszal (szórásvektor), vagyis a neutron és az adott mag közötti kölcsönhatás erősségével.

$$\bar{Q} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta$$

Különböző elemek szórási hossza (10^{-12} cm)

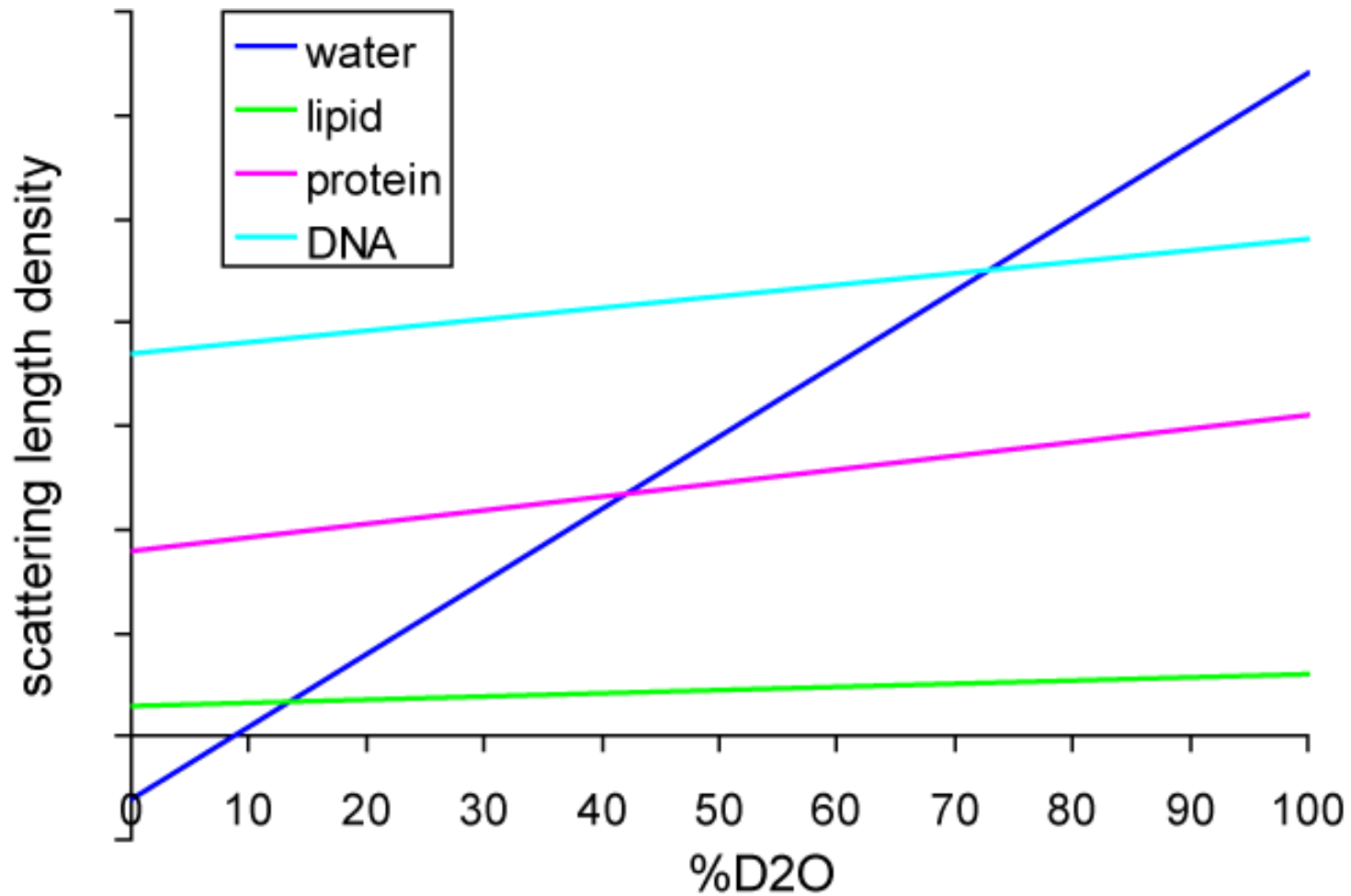
| H | D | C | N | O | P | S |
|---------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|
| -0.3742 | 0.6671 | 0.6651 | 0.940 | 0.5804 | 0.517 | 0.2847 |

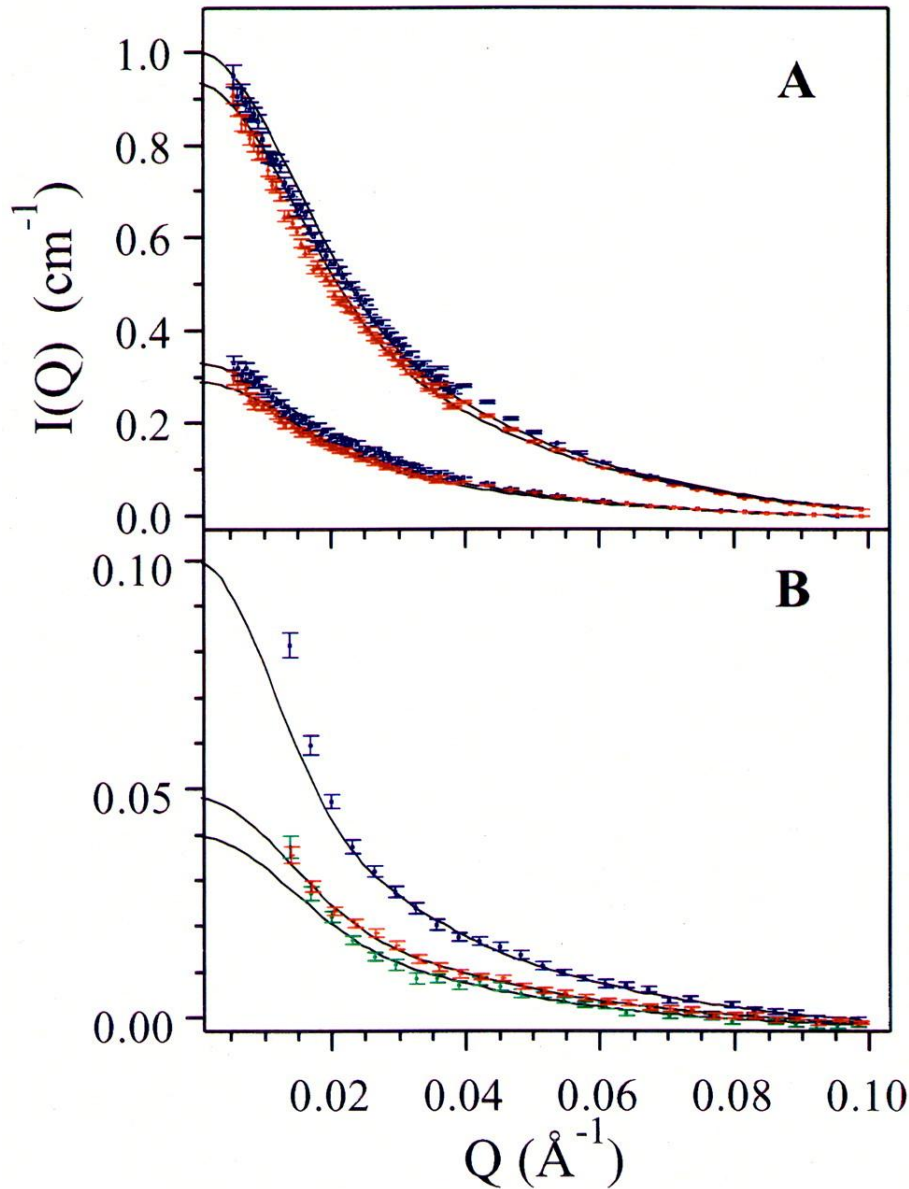
- H-D: H negatív a szórási hossz, ami azt jelenti, hogy a H-ről szóródó neutronok 180 fokkal eltérnek az egyéb atomokról szóródóktól.
- SANS a neutron szórási szögének meghatározásához kollimált nyalábot használ, amely alacsonyabb jel/zaj viszont eredményez azon adatok esetén, amelyek a minta viszonylag távoli térrészében ($\sim 1 \mu\text{m}$ alatt) uralkodó tulajdonságokról adnak információkat. Ennek növelésére használják az ultra kisszögű neutronszórást (USANS), ill. a spin-echo kisszögű neutronszórást (SESANS), így $10 \mu\text{m}$ -re növelhető a vizsgálható tartomány.

SANS biológiai alkalmazásai

- A hidrogén szórási tulajdonsága, különösen a deutériummal összehasonlítva. A biológiai rendszerekben a hidrogén-deutérium csere minimális hatással van a mintára, de igen nagy hatással van a szórásra.
- A biológiai minták általában oldódnak vízben, így hidrogénjeik cserélhetnek az oldószerben levő deutérium atomokkal. Mivel egy molekula eredő szórása az összes komponens szórásából adódik össze, a H:D aránytól függ. Bizonyos H₂O:D₂O-aránynál a molekula szórása egyenlő lesz az oldószer szórásával, ilyen módon a szórási görbék az oldószer szórásával korrigálhatók, a tiszta molekula szórására kapunk információt. Pl. proteineknél ez az arány 40-45% D₂O, ennél a pontnál a molekula és az oldószer szórása megkülönböztethetetlen.
- A H és D ellentétes szórásiránya miatt egy rendszer különböző komponensei megkülönböztethetők. Ez rugalmatlan szórásbeli különbségeket okozhat, pl. a DNS és a fehérjék között, vagy a különböző nyomjelzett vegyületek között. Pl. megtalálhatunk egyetlen fehérjét több deutériummal jelzett fehérje között.

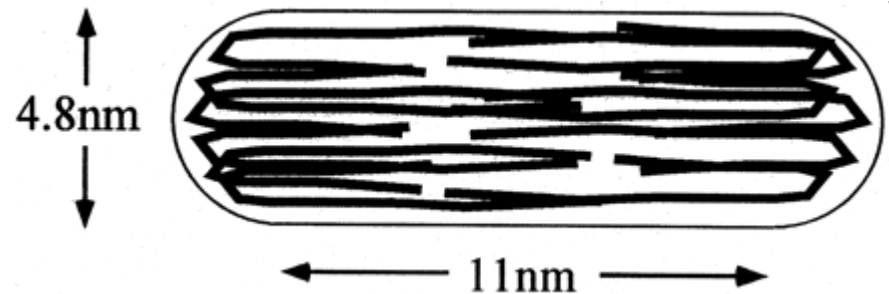
Biológiai makromolekulák szórása a D₂O koncentráció függvényében





Amyloid- β -protein szál micellaszerű intermedierje (SANS)

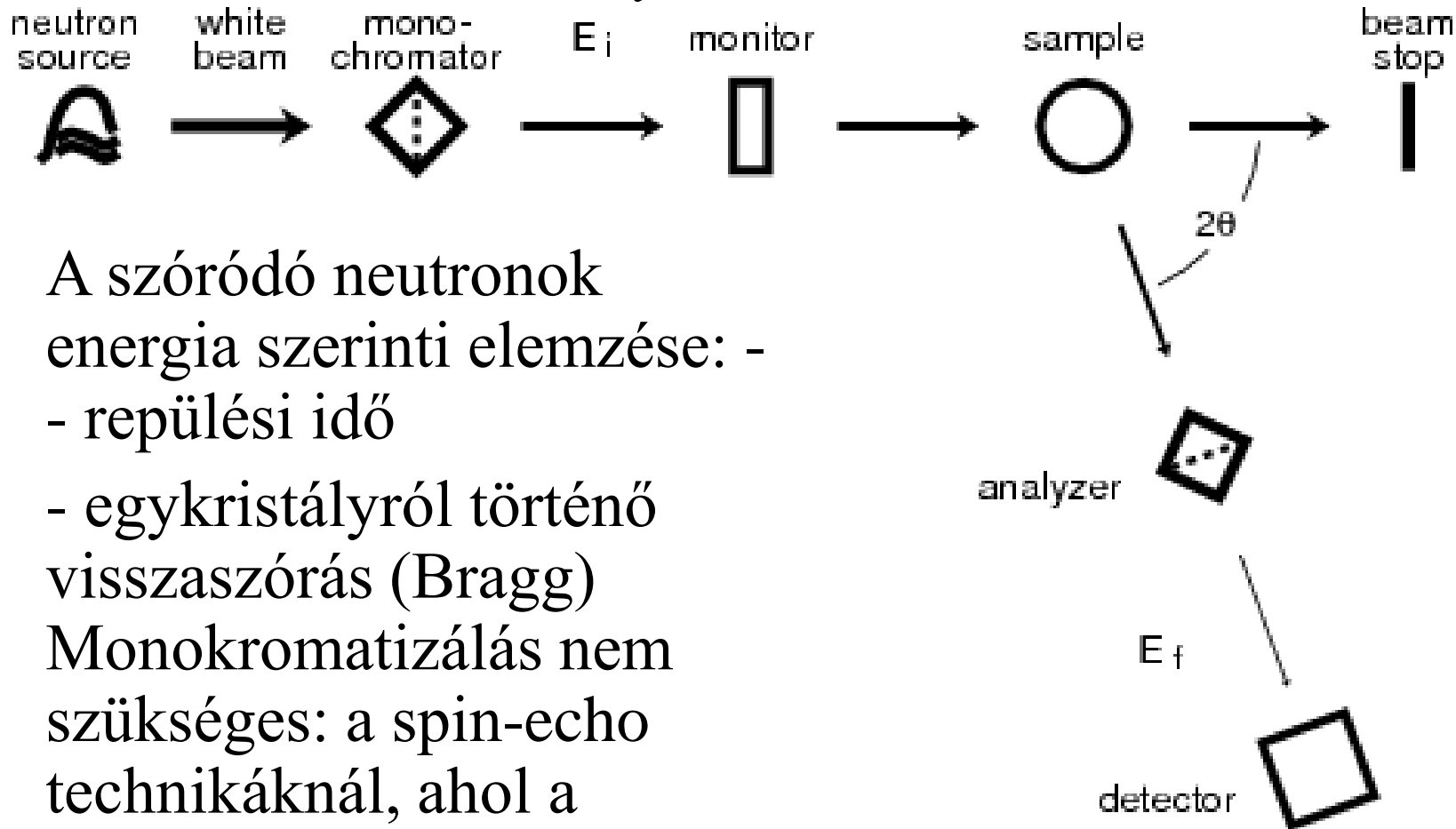
SANS szórásgörbe: (A) $c_0 = 5.0$ mg/ml (top data points) and 2.2 mg/ml (bottom data points). The solid lines correspond to the theoretical fit for a spherocylinder. Data at 10.9°C (blue) and at 4°C (red) are fitted separately. (B) $I(Q)$ for the second set of samples with lower concentrations: blue, $c_0 = 0.60$ mg/ml; red, $c_0 = 0.40$ mg/ml; green, $c_0 = 0.31$ mg/ml.



Nem-elasztikus neutronszórás

- Kondenzált anyagok vizsgálata: az atomi ill. molekuláris mozgások, valamint a mágneses és kristálytér gerjesztésének vizsgálatára. Nem-elasztikus szórás, tehát eltérés van a beeső és a szóródó neutronok kinetikus energiájában. Az eredményeket a dinamikus szórási faktorként ($S(q, \omega)$) adják meg (más néven nem-elasztikus szórási törvény), ritkábban dinamikus szuszceptibilitásként ($\chi(q, \nu)$), ahol q szórási vektor a beeső és a távozó hullám vektorának különbsége, $h\nu$ a minta által kiváltott energiaváltozás. Ha az eredményeket a rezgésszám (ν) függvényében ábrázoljuk, akkor a spektroszkópiai technikákban szokásos módon kezelhetők az eredmények.

Monokromatikus neutronnyaláb



A szóródó neutronok energia szerinti elemzése: -

- repülési idő

- egykristályról történő visszaszórás (Bragg)

Monokromatizálás nem szükséges: a spin-echo technikáknál, ahol a neutronok amplitúdóját és kvantummechanikai fázisállapotát használják ki.

Radioanalitika foton-gerjesztéssel: röntgenfluoreszcencia analízis

- Gerjesztő forrással a vizsgálandó minta elemeinek egy belső, K- vagy L-héjáról ütünk ki egy elektront. A keletkező lyuk egy magasabb energiájú héjon lévő elektronnal pótlódik, közben a két elektronhéj közti energiakülönbség karakterisztikus röntgenfotonok formájában sugárzódik ki. Az így keletkezett karakterisztikus röntgensugárzás energiáját mérve következtethetünk a minta elemösszetételére, a sugárzás intenzitását mérve pedig az egyes elemek mennyiségére kapunk információt.
- A röntgensugárzás gerjesztése megvalósítható töltött részecskék illetve elektromágneses sugárzás segítségével (röntgencsővel vagy radioaktív izotóppal). A gerjesztés akkor következik be, ha a gerjesztő részecske energiája meghaladja az adott elektron kötési energiáját.

Gerjesztés

- A röntgen- illetve gamma-sugárzás intenzitása a fotoelektromos abszorpció, rugalmas vagy rugalmatlan szóródás miatt csökken az alábbi összefüggés szerint:

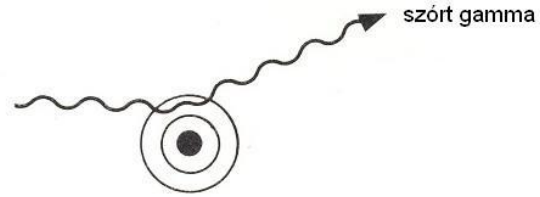
$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \rho d} = I_0 e^{-\mu d}$$

ahol I : a sugárzás intenzitása l vastagságú és ρ sűrűségű, azaz d felületi sűrűségű anyagon történő áthaladás után,
 I_0 : a sugárzás kezdeti intenzitása,
 μ : az abszorbeáló anyag tömegabszorpciós koefficiense a beeső sugárzásra vonatkozóan.

A gerjesztés szempontjából leglényegesebb a fotoelektromos effektus, melynek valószínűsége a kötési energiával növekszik, tömegabszorpciós együtthatója az abszorbeálódó kvantum energiájának valamint az abszorbeáló elem rendszámának nem folytonos függvénye. Két abszorpciós él között viszont egyenesen arányos a rendszám ötödik és fordítva arányos a beeső sugárzás energiájának 3,5-edik hatványával.

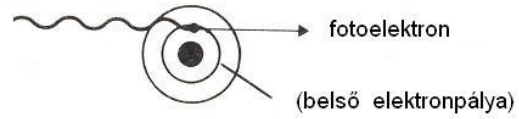
KOHERENS SZÓRÁS

$$\sigma_{coh} \propto Z^2/E_\gamma$$



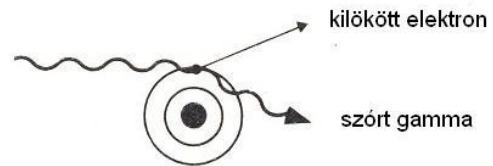
FOTOELEKTROMOS HATÁS

$$\sigma_{phot} \propto Z^5/E_\gamma^{3,5}$$



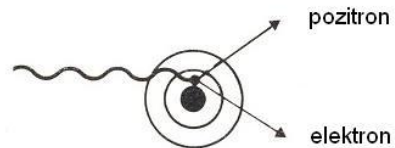
COMPTON-EFFEKTUS

$$\sigma_{Comp} \propto Z/E_\gamma$$



PÁRKELTÉS

$$\sigma_{pair} \propto Z^2/E_\gamma$$



Gerjesztés

A gerjesztő foton kölcsönhatásba léphet a héjelektronnal, és energiáját átadja annak. A gerjesztő foton energiája részben az elektron eltávolítására, részben az eltávozó elektron kinetikus energiájára fordítódik.

$$E_k = h\nu^0 - E_i$$

ahol

E_k az elektron kinetikus energiája a kölcsönhatás után

E_i az elektron kötési energiája

$h\nu^0$ a gerjesztő foton kölcsönhatás előtti energiáját jelenti. A folyamat lejátszódásának akkor van jelentős valószínűsége, ha a gerjesztő-foton energiája összemérhető az elektron kötési energiájával. Ennek legnagyobb valószínűsége a K- és L-héjak esetén van.

Gerjesztő források:

röntgenső

Cd-109: 22-25 keV

I-125: 27-31 keV

Am-241: 60 keV

Minőségi analízis: Moseley-törvény

Az elektron kilökésével létrejött elektronhiányos állapot kétféleképpen szűnhet meg. Az egyik lehetőség az elektronhéj átrendeződése, amelyet karakterisztikus röntgensugárzás kilépése kísér. A röntgensugárzás hullámszáma (ν^*) az ismert Moseley-törvénnyel írható le:

$$\nu^* = R_y (Z - 1)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

R_y a Rydberg-állandó,

Z a rendszám,

n és m pedig az elektronátmenetet létrehozó elektronhéjak főkvantumszáma.

Másik lehetséges út, hogy az átrendeződés során felszabaduló energia nem karakterisztikus röntgensugárzásként lép ki, hanem arra fordítódik, hogy az elektronhéjból további elektronokat lökjön ki. Ez az Auger-effektus. Kisebb rendszámoknál az Auger-effektus, nagyobb rendszámoknál a karakterisztikus röntgensugárzás kedvezményezett.

Mennyiségi analízis

A mennyiségi analízis alapja, hogy monokromatikus (E_0 energiájú), jól kollimált gerjesztő sugárzás és homogén minta esetén a kibocsátott primer fluoreszcens sugárzás intenzitása arányos:

$$I_i = S_i C_i \frac{1 - e^{-d \left(\frac{\mu_{s,E_0}}{\sin \Psi_{1eff}} + \frac{\mu_{s,i}}{\sin \Psi_{2eff}} \right)}}{\frac{\mu_{s,E_0}}{\sin \Psi_{1eff}} + \frac{\mu_{s,i}}{\sin \Psi_{2eff}}}$$

S_i : az i . elemre vonatkozó érzékenység, adott tiszta elem tömegegységre vonatkozó intenzitását fejezi ki,

C_i : az i . elem koncentrációja a mintában,

d : a minta vastagsága g/cm^2 -ben,

μ_{s,E_0} és $\mu_{s,i}$: a minta tömegabszorpciós koefficiense a gerjesztő sugárzásra és az i . elem karakterisztikus röntgensugárzására vonatkoztatva cm^2/g -ban,

Ψ_{1eff} és Ψ_{2eff} : az effektív beesési és a detektálási szög a minta felületéhez viszonyítva.

A röntgenfluoreszcenciás analízis mennyiségi kiértékelésének lehetőségei

| | | |
|---------------------------|---|----------------------------------|
| KISÉRLETI MÓDSZEREK | Kompenzációs módszerek | Külső standard módszer |
| | | Belső standard módszer |
| | | Addíciós módszer |
| | | Hígítási módszer |
| | | Kétszeres hígítási módszer |
| | | Vékonyréteg módszer |
| | Abszorpciós-korrektív módszerek | Szórt sugárzás módszer |
| | | Emissziós-transzmissziós módszer |
| Elemi érzékenység módszer | | |
| MATEMATIKAI MÓDSZEREK | Alapvető paraméterek módszere | |
| | Numerikus mátrixhatás korrekciós módszerek | |
| | Monte Carlo Könyvtár legkisebb négyzetek módszere | |

Mátrixhatás

A legtöbb esetben az analizálandó elem karakterisztikus röntgensugárzásának intenzitása és a koncentráció között a kapcsolat nem egyenes arányosság. Ennek oka, hogy mintánkban nem csupán a vizsgálni kívánt elem, hanem a minta mátrixának elemei is gerjesztődnek, mely a vizsgálandó elem intenzitását kétféleképp befolyásolhatják.

1. Pozitív abszorbensű mátrix: a gerjesztő és karakterisztikus röntgensugárzásra vonatkozó tömegabszorpciós koefficiense nagyobb, mint az analizálandó elem ugyanezen sugárzásokra vonatkozó tömegabszorpciós koefficiense. A lineáris kalibrációhoz várt intenzitásokhoz képest kisebb intenzitás értékeket kapunk az analizálandó elemre. A mátrix átlagrendszáma nagyobb, mint a vizsgálandó elemé.
2. Negatív abszorbensű mátrix: a gerjesztő és karakterisztikus röntgensugárzásra vonatkozó tömegabszorpciós koefficiense kisebb, mint az analizálandó elem ugyanezen sugárzásokra vonatkozó tömegabszorpciós koefficiense. A lineáris kalibrációhoz várt intenzitásokhoz képest nagyobb intenzitás értékeket kapunk az analizálandó elemre. A mátrix átlagrendszáma kisebb, mint a vizsgálandó elemé.

Mátrixhatás

A mátrixhatás magyarázatára több elmélet is létezik párhuzamosan. Az egyik például az, hogy a karakterisztikus röntgensugárzás áthatolóképessége $< 50 \mu\text{m}$, így ezt a felületi réteget vizsgáljuk. Ez a rétegvastagság pedig függvénye a minta átlagrendszámanak.

A kalibráció futását befolyásolhatja még az úgynevezett belső gerjesztési effektus is.

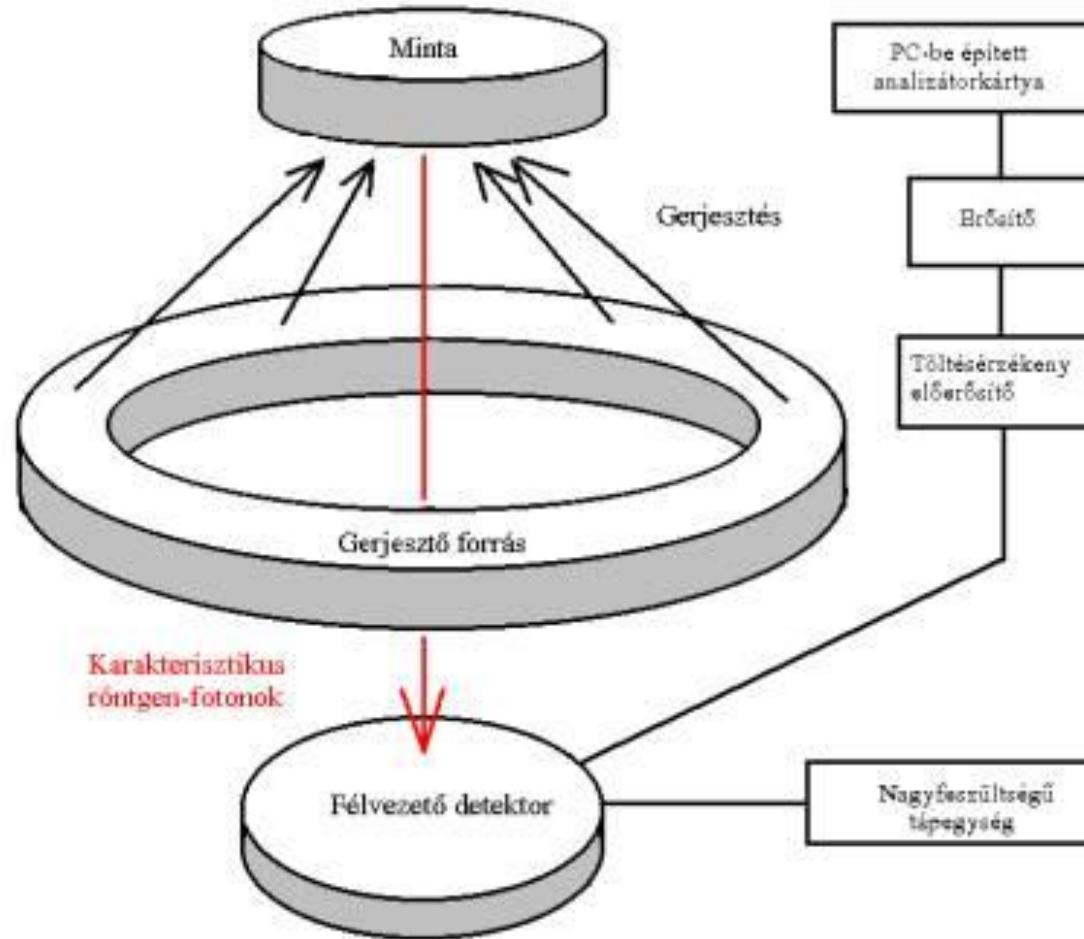
Ekkor a vizsgálandó elemet az elsődleges gerjesztő forráson kívül, a mátrixban esetlegesen jelenlevő nagyobb rendszámú elemek karakterisztikus röntgensugárzása is gerjeszti, aminek köszönhetően nagyobb intenzitás értéket kapunk, mintha, csupán primer gerjesztés történe.

A rugalmas és rugalmatlan szórási folyamatok értékes információkat szolgáltatnak a mátrixról.

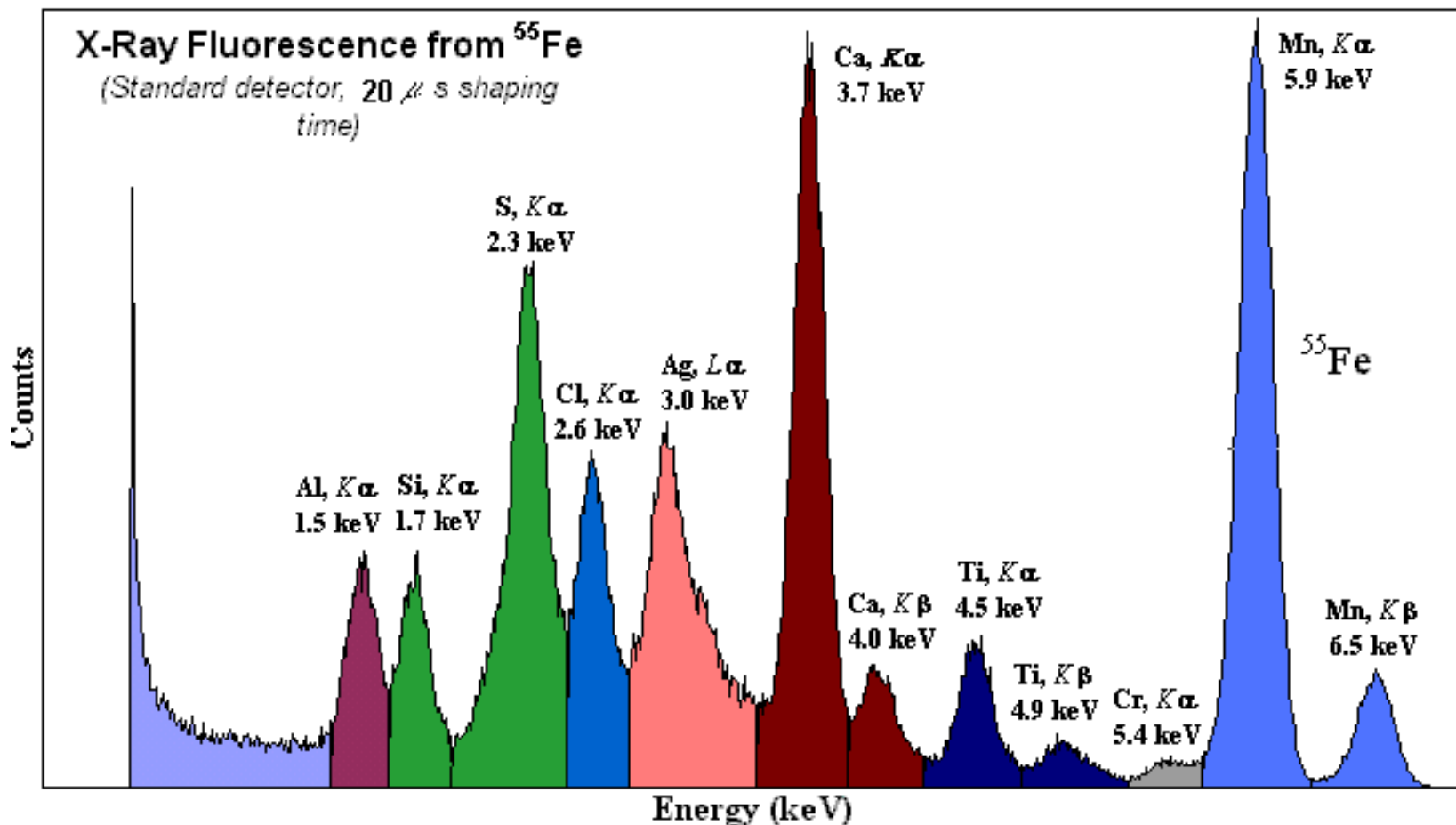
Alkalmazási terület

- Roncsolásmentes, ill. roncsolással koncentrált minták
- Ca-tól, ill. vákuumban Na-tól U-ig
- ppm-től 100 %-ig

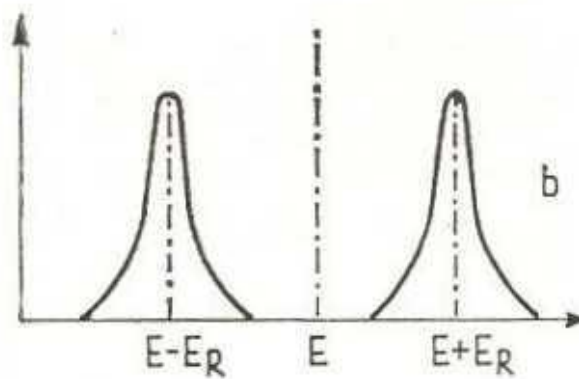
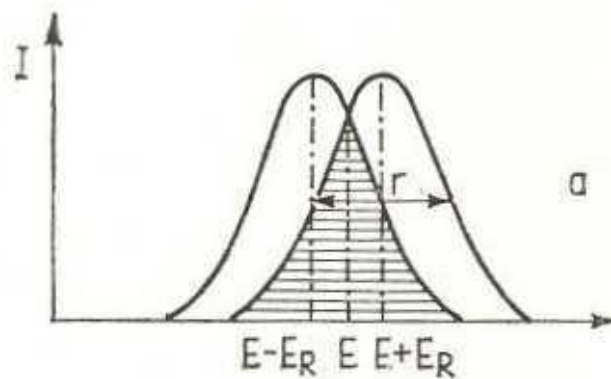
Mérőberendezés

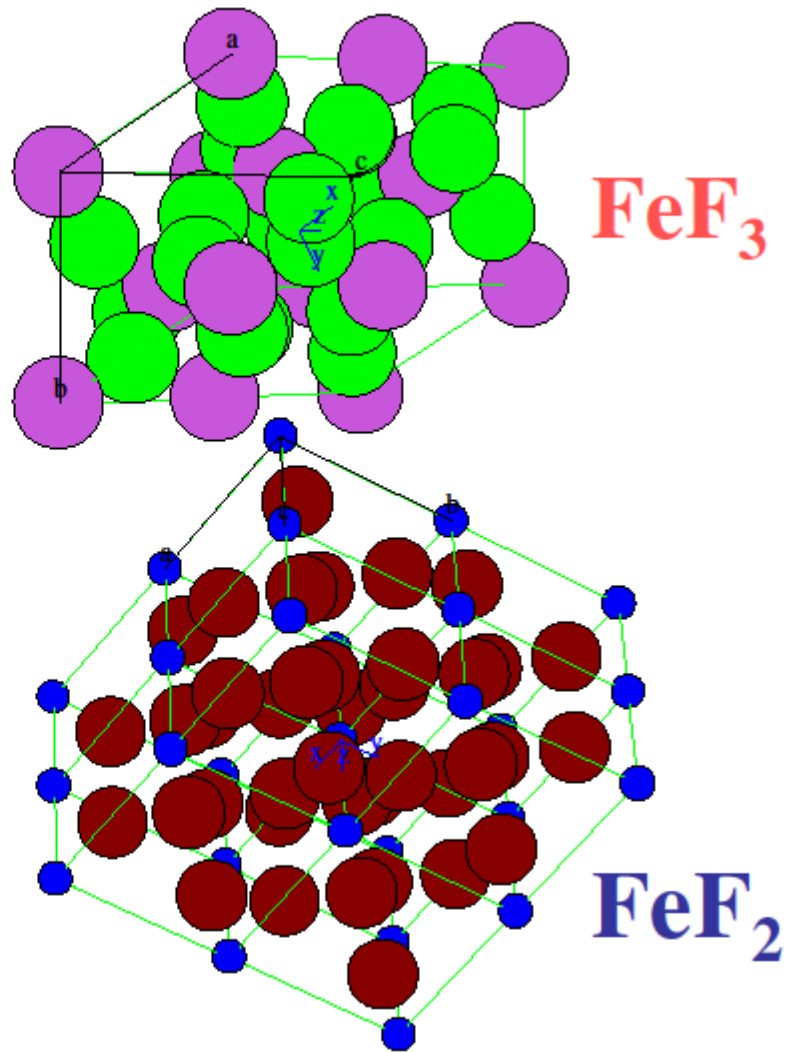
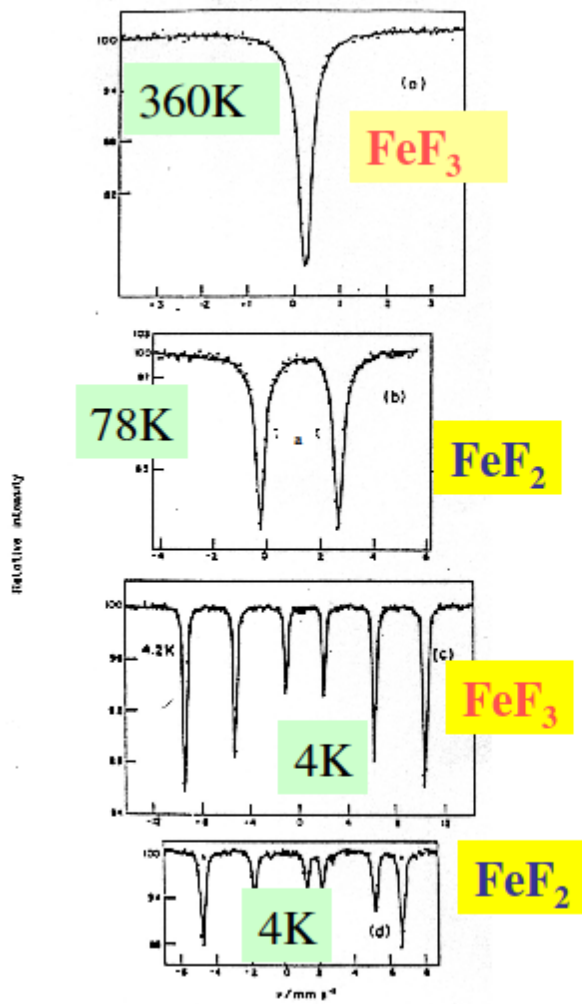


Marson járt Pathfinder műholdon működtetett RFA berendezés által felvett spektrum



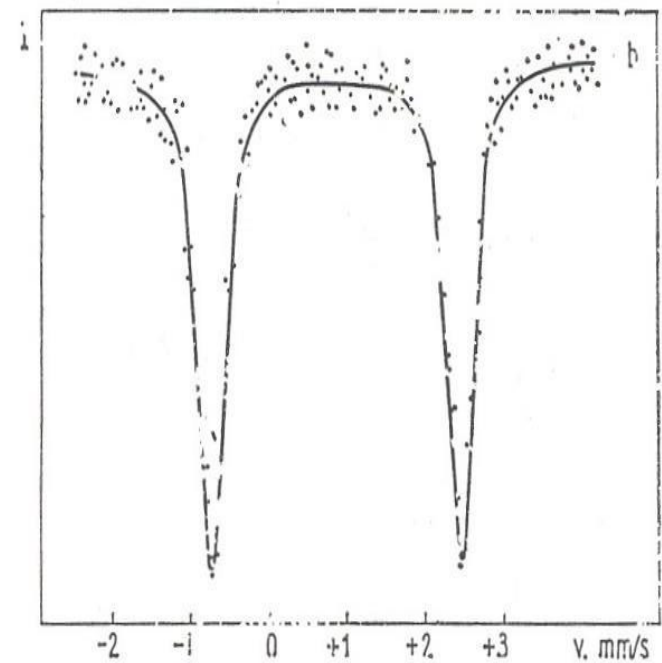
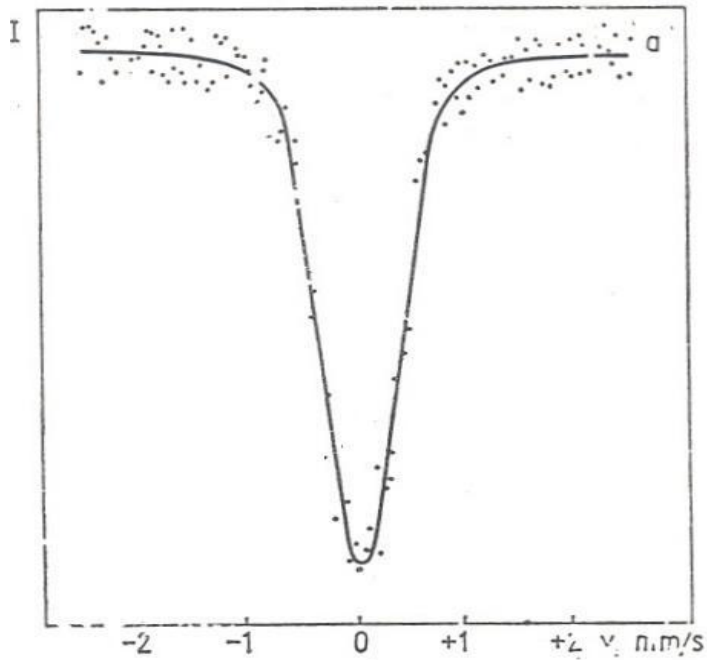
Magrezonancia-abszorpció: Mössbauer-effektus



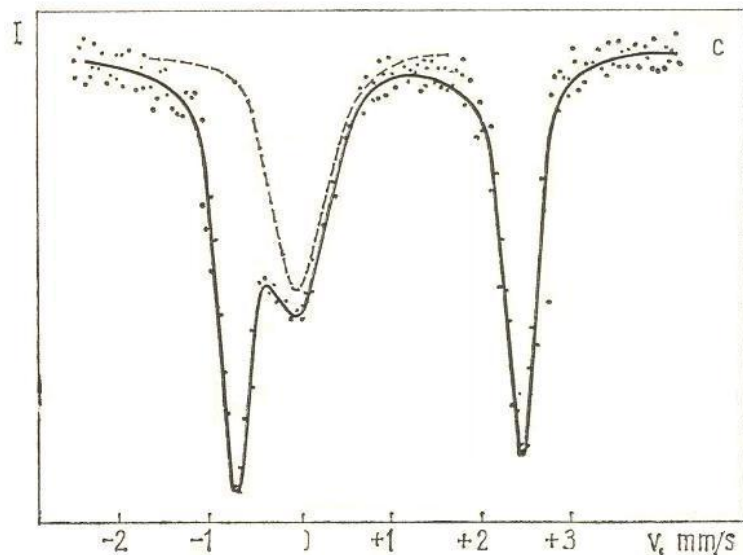


- Vas(III) a FeF_3 –ban szimmetrikus környezetben van, elektron-konfiguráció $3d^5$, nagy spin - szinglet
- Vas(II) a FeF_2 –ben aszimmetrikus kémiai környezetben van, elektron-konfiguráció $3d^6$. Az aszimmetrikus környezet kölcsönhatásba lép a mag elektromos kvadrupólus momentumával - dublet.
- Alacsony hőmérsékleten belső mágneses tér alakul ki, ami mágneses felhasadást okoz (Zeeman-effektus) - szextet.

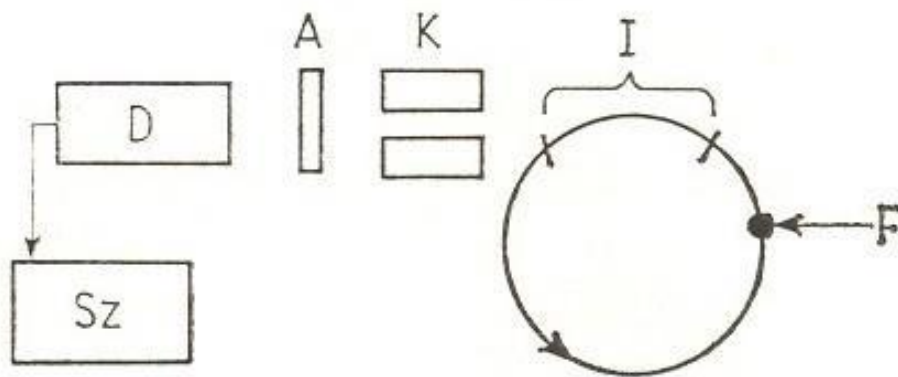
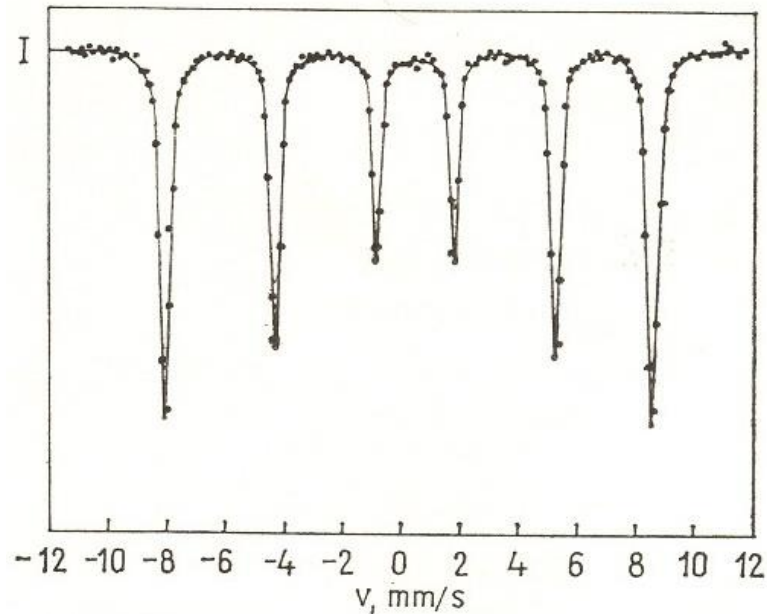
Fe(III)- és Fe(II)-szulfát Mössbauer-spektruma



Ferri- és ferro-szulfát



Mágneses felhasadás



Sz: számláló

D: detektor

A: abszorbens (minta)

K: kollimátor

F: sugárforrás

I: vizsgálati ív