ΑΡΧΕΣ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Νικόλαος Ε. Ζαφειρόπουλος

Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας των Υλικών,

Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

ΣΚΕΔΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

- Θεωρία με παραδείγματα
- Συμβατικές μέθοδοι σκέδασης (οργανολογία)
- Ακτινοβολία Συγχρότρου (οργανολογία και παραδείγματα)

ΣΚΕΔΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Τι είναι οι ακτίνες Χ;

Πρόκειται για ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μικρό μήκος κύματος και υψηλή ενέργεια

$$E=h\nu$$

ΣΚΕΔΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Αλληλεπίδραση της ύλης με τις ακτίνες Χ

- Καμία αλληλεπίδραση
- Μετατροπή σε θερμότητα
- Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο
- Φθορισμός
- Παραγωγή ηλεκτρονίων Auger
- Σκέδαση Compton
- Σύμφωνη σκέδαση (Coherent Scattering)
- Απορρόφηση

Οι ακτίνες Χ αλληλεπτιδρούν μόνο με τα ηλεκτρόνια!!!!

ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Η σκέδαση προέρχεται από την αλληλεπίδραση κυμάτων με την ύλη. Υπάρχουν 4 βασικά είδη σκέδασης ανάλογα με το είδος της κυματικής ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται:

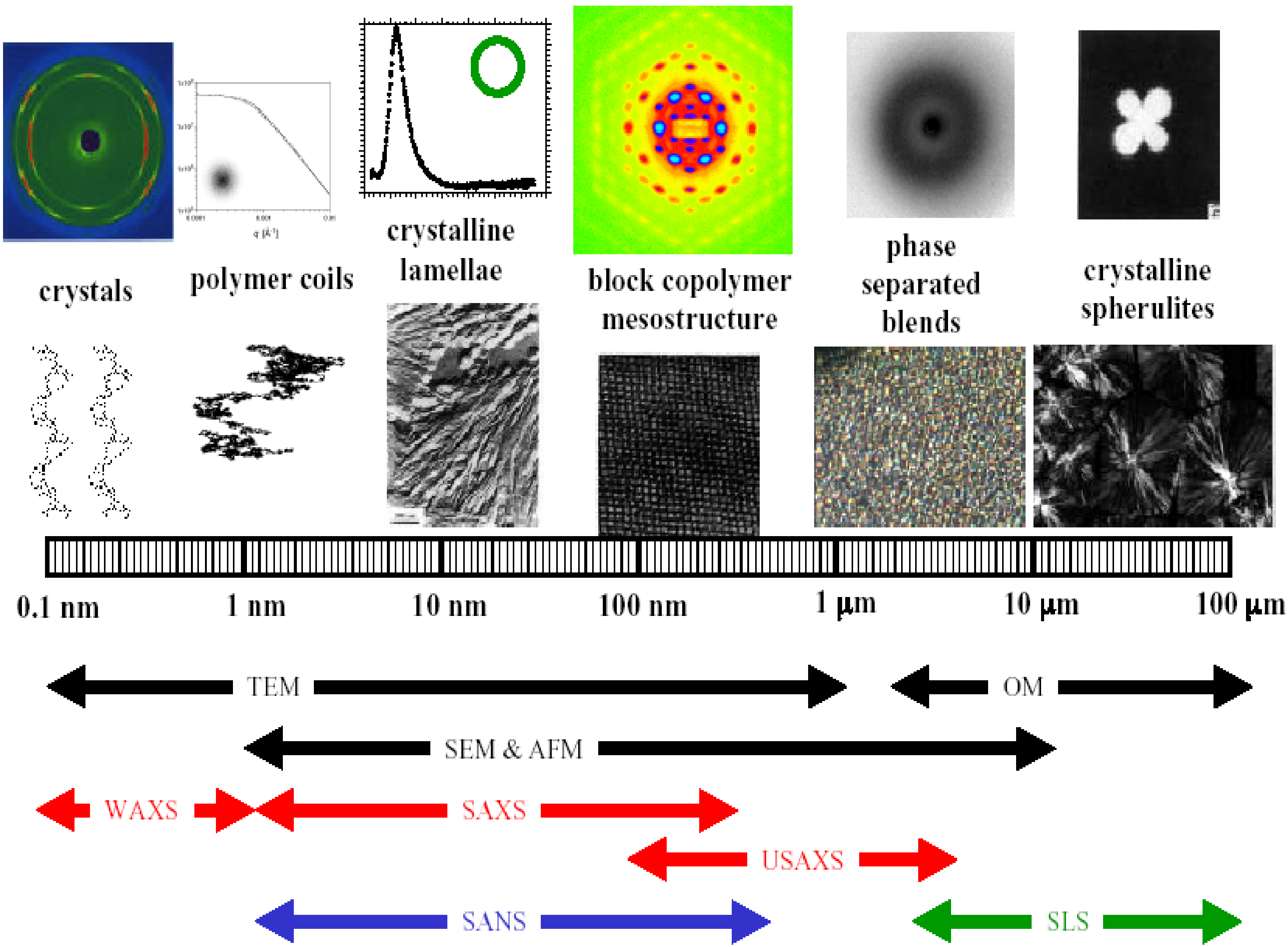
Σκέδαση ακτινών Χ → (ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρόνια)

Σκέδαση ηλεκτρονίων → (ηλεκτρονιακά κύματα που αλληλεπτιδρούν με τα ηλεκτρόνια)

Σκέδαση νεττρονίων → (κύματα νετρονίων που αλληλεπτιδρούν με τον ατομικό πυρήνα)

Σκέδαση φωτός → (ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που πολώνεται από την ύλη (διάθλαση))

Probing Polymer Length Scales



ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ FOURIER

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(k) e^{2\pi i k x} dk$$

$$F(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-2\pi i k x} dx$$

Ολοκληρωτικοί συναρτησιακοί μετασχηματισμοί .

Οι μετασχηματισμοί Fourier μπορούν να οριστούν και για περισσότερες της μιας διάστασης ανάλογα.

ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ FOURIER

Μία συνάρτηση f(x) δύναται να μετασχηματιστεί κατά Fourier εάν:

•Υπάρχει διακριτός αριθμός ασυνεχειών και η συνάρτηση είναι τμηματικά συνεχής

•Η παράγωγος της συνάρτησης είναι επίσης τμηματικά συνεχής

•Το ολοκλήρωμα $\int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx$ συγκλίνει.

ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ FOURIER

Οι μετασχηματισμοί Fourier δύνανται υπό προϋποθέσεις να επεκταθούν έτσι ώστε να μπορούν να εφαρμοστούν και σε ασυνεχείς συναρτήσεις καθώς επίσης και σε αποκλίνοντα ολοκληρώματα (Scwartz 1951, Hosemann 1956)

Σε τέτοιες περιπτώσεις τα ολοκληρώματα υπολογίζονται με χρήση μεθόδων Ασυμπτωτικής Ανάλυσης

ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ FOURIER

Υπάρχει μία εξαιρετικά σημαντική ιδιότητα των μετασχηματισμών Fourier που καλείται

ΣΥΝΕΛΙΞΗ

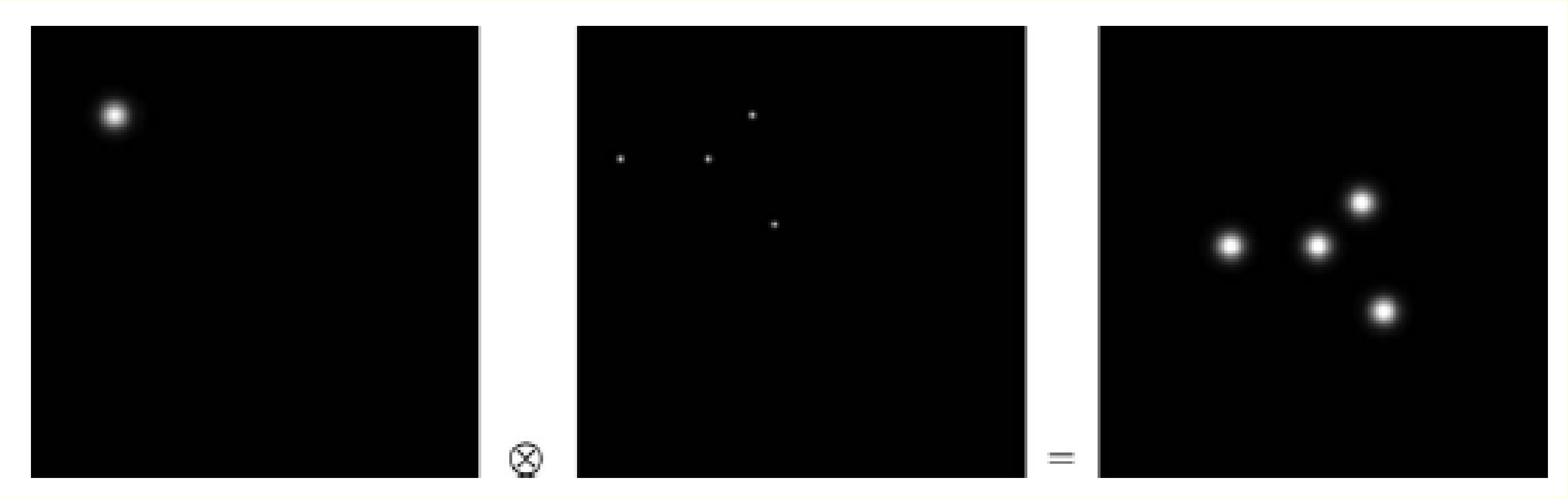
$$f * g = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) g(\tau - x) e^{-2\pi i k x} dx d\tau$$

Η συνέλιξη στην ουσία εκφράζει την μεταβολή της συνάρτησης f(x) ως προς τη μεταβολή της συνάρτησης g(x)

ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ FOURIER

Ωραία αλλά πως μπορεί απεικονιστεί αυτό?

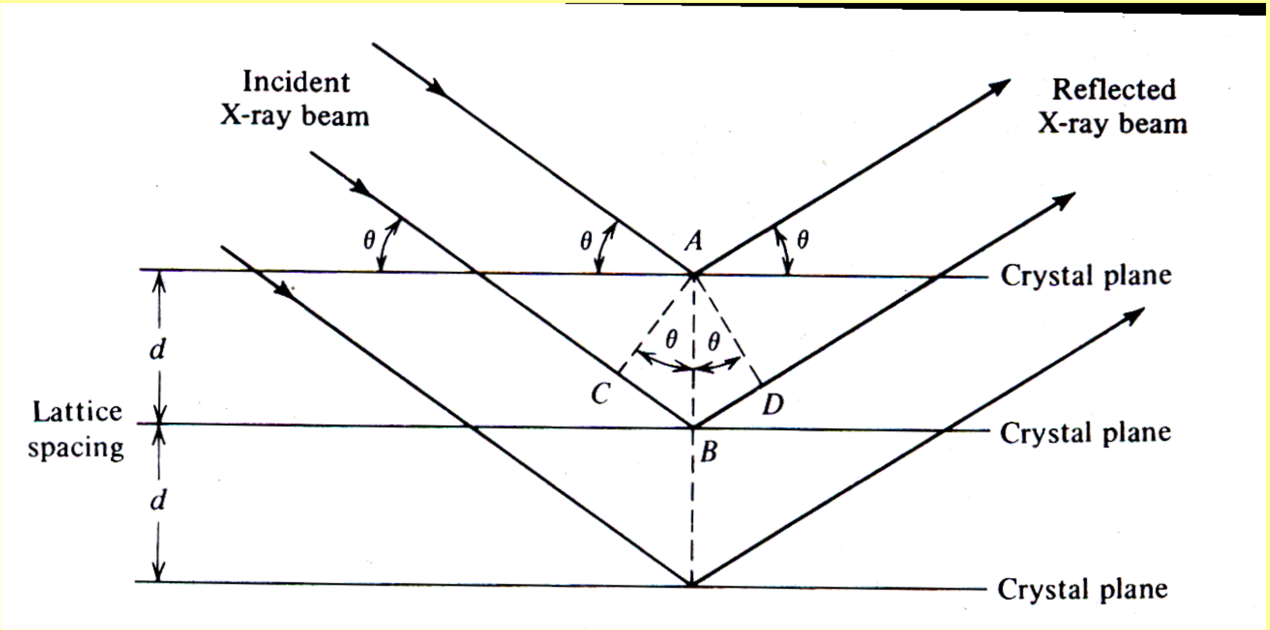
Παρακάτω δίνεται η συνέλιξη μιας δυσδιάστατης Γκαουσιανής με 4 δυσδιάστατες συναρτήσεις Dirac.



ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Ο νόμος του Bragg

$$n\lambda=2d\sin(2\theta/2)$$



ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Η σκέδαση γενικά λαμβάνει χώρα μέσω της συμβολής κυμάτων που σκεδάζονται από ένα αντικείμενο. Για τις ακτίνες Χ κάθε ηλεκτρόνιο αποτελεί την πηγή ενός σκεδαζόμενου κύματος.

Όταν η ενέργεια ενός φωτονίου ακτινών Χ είναι πολύ μεγαλύτερη σε σύγκριση με την ενέργεια ιονισμού ενός ηλεκτρονίου σε ένα άτομο, όλα τα ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται σαν να ήταν ελεύθερα. Αυτό όμως δεν ισχύει για πολύ βαριά άτομα!

Όλα τα δευτερογενή (σκεδαζόμενα) κύματα θα έχουν την ίδια ένταση.

Σκέδαση ακτινών Χ από δεσμευμένο ηλεκτρόνιο (Thompson)

$$I = \frac{I_o e^4}{m_e^2 c^4 r^2} \cdot \underbrace{\frac{1+\cos^2 2\vartheta}{2}}_{\text{Παράγοντας πόλωσης}}$$

ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

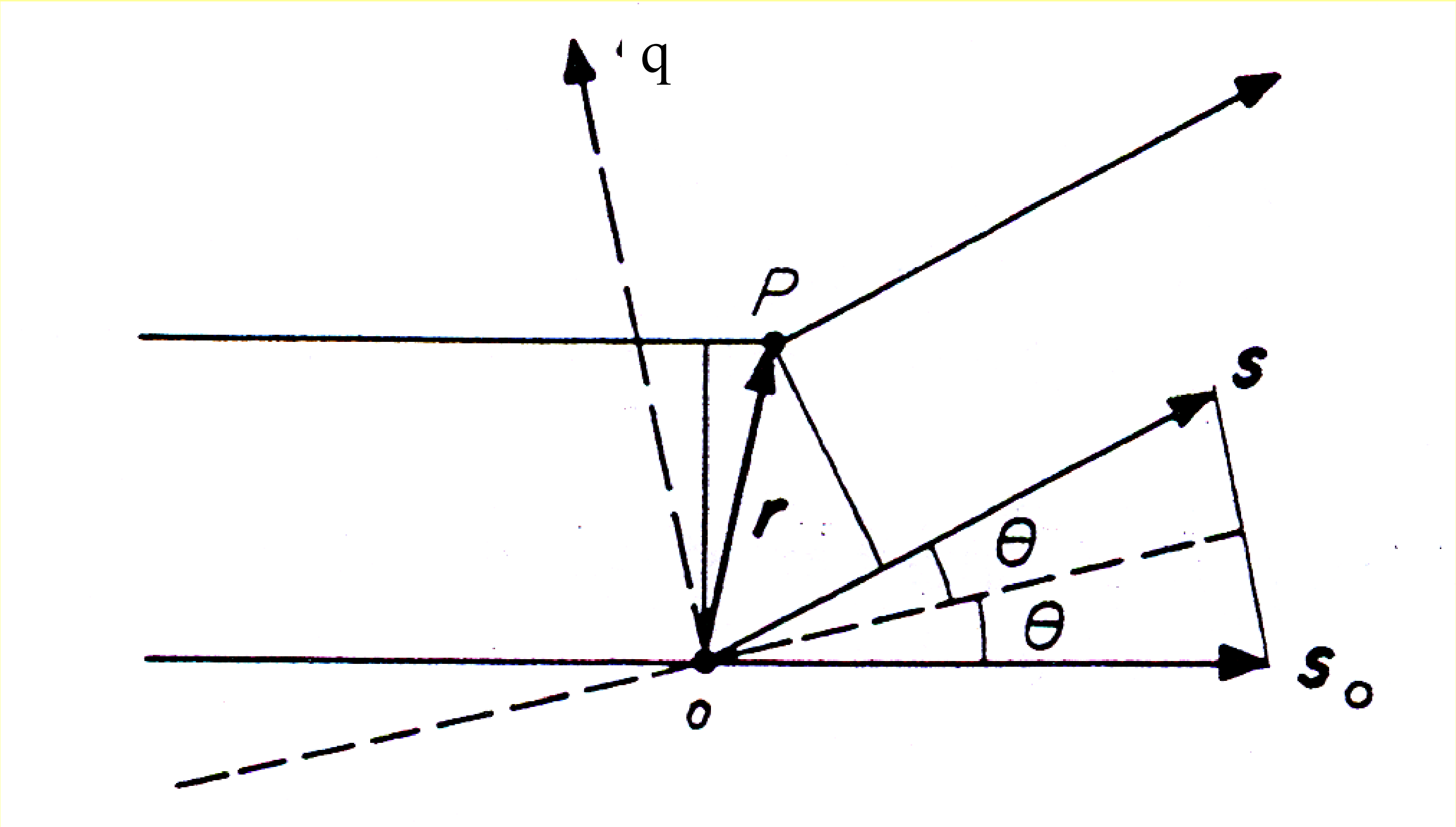
Τα σκεδαζόμενα κύματα είναι ως επί το πλείστον σύμφωνα σε μικρές γωνίες (i.e. Αυτό σημαίνει ότι τα μέτρα των κυμάτων προστίθενται απλώς και η προκύπτουσα ένταση είναι το τετράγωνο του αθροίσματος όλων των προστιθέμενων μέτρων)

Τα σκεδαζόμενα κύματα σε μια τέτοια περίπτωση διαφέρουν μόνο ως προ την φάση φ, η οποία εξαρτάται από τη θέση των ηλεκτρονίων στο χώρο.

Το φ είναι 2π/λ φορές η διαφορά μεταξύ της οπτικής ατραπού και ενός αυθαίρετου σημείου αναφοράς στο χώρο.

Τα σκεδαζόμενα κύματα μπορούν να συμβολιστούν καλύτερα από τη μιγαδική μορφή τους : $e^{i\varphi}$

ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΣΚΕΔΑΣΗΣ



Η διαφορά διεύθυνσης μεταξύ των σημείων O και P είναι $-r(s-s_o)$, και η φάση δίνεται ως $\varphi=-(2\pi/\lambda)r(s-s_o)$. Αυτό μπορεί να γραφεί καλύτερα ως $\varphi=-qr$. Το διάνυσμα $(s-s_o)$ κείται συμμετρικά ως προς την προσπίπτουσα και τη σκεδαζόμενη δέσμη, και το μέτρο του είναι ίσο με $2\sin\theta$. Ως εκ τούτου το διάνυσμα q έχει την ίδια διεύθυνση και το μέτρο του είναι ίσο με $4\pi/\lambda\sin\theta$!

ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Το διανυσματικό γινόμενο qr υποδηλώνει ότι μόνο ο παράγοντας r στο q είναι σχετικός με τη φάση. Ως εκ τούτου, όλα τα σημεία σε ένα κάθετο επίπεδο στο q θα έχουν την ίδια φάση!

Ας ορίσουμε τώρα την έννοια της πυκνότητας ηλεκτρονίων ρ(r). Αυτό είναι απαραίτητο διότι ένα μόνο ηλεκτρόνιο είναι αδύνατο να εντοπιστεί! Η πυκνότητα ηλεκτρονίων είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου.

Μία μονάδα όγκου dV στη θέση r θα περιέχει ρ(r)dV ηλεκτρόνια. Οπότε για ολόκληρο τον ακτινοβολούμενο όγκο ισχύει ότι:

$$F(q) = \iiint \rho(r) e^{-iqr} dV$$

ΑΥΤΗ Η ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΕΙΝΑΙ Ο ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΟΣ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ FOURIER ΤΗΣ ρ(r)!!!!!!

ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Η ένταση της ακτινοβολίας είναι το απόλυτο τετράγωνο του F:

$$I(q) = FF^* = \iiint \iiint \rho(r_1)\rho(r_2)e^{-iq(r_1-r_2)}dV_1dV_2$$

Αυτή η σχέση είναι και πάλι ένας μετασχηματισμός Fourier, και αφορά μόνο τη σχετική απόσταση (r_1-r_2) για κάθε ζεύγος σημείων. Προς απλοποίηση των πράξεων μπορεί να πραγματοποιηθεί η ολοκλήρωση σε δύο στάδια: Αρχικώς ως προς όλα τα ζεύγη σημείων με ίση σχετική απόσταση, και κατόπιν ως προς όλες τις σχετικές αποστάσεις συμπεριλαμβάνοντας και τον παράγοντα της φάσης.

ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Το πρώτο στάδιο είναι μία ολοκλήρωση που ονομάζεται αυτοσυσχέτιση (autocorrelation). Είναι πρακτικά η συνέλιξη της ηλεκτρονιακής πυκνότητας ως προς τον εαυτόν της

$$\widetilde{\rho}^{2}(r) = \iiint \rho(r_1)\rho(r_2)dV_1$$

Με το $r = r_1 - r_2$ να είναι σταθερό!

Η αυτοσυσχέτιση έχει σημαντικές ιδιότητες! Κάθε ζεύγος ηλεκτρονίων με σχετική απόσταση r μπορεί να παρασταθεί με ένα μόνο σημείο στο χώρο της διαφοράς που καλείται επίσης αντίστροφος χώρος. Η πυκνότητα αυτών των σημείων θα δίνεται τότε από το $\rho^2(r)$. Αφού κάθε σημείο μετριέται εις διπλούν (στα r και –r) είναι εμφανές πως υπάρχει συμμετρία στον αντίστροφο χώρο ακόμα και αν δεν υφίσταται συμμετρία στον πραγματικό χώρο!

ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Το δεύτερο στάδιο αποτελείται από μία ολοκλήρωση στον αντίστροφο χώρο:

$$I(q) = \iiint \widetilde{\rho}^2(r) e^{-iqr} dV$$

Και αυτή η σχέση είναι ένα μετασχηματισμός Fourier! Η κατανομή της έντασης στο q (αντίστροφος χώρος) προσδιορίζεται αποκλειστικά από τη δομή του αντικειμένου και προσδιορίζεται από τη συνάρτηση της αυτοσυσχέτισης του αντικειμένου!

Τα κύρια συμπεράσματα είναι ότι υπάρχει αντίστροφη συσχέτιση μεταξύ του πραγματικού και του χώρου q, που ουσιαστικά υποδηλοί ότι μεγάλο r θα καταλήγει σε μικρό q. Συνεπεία αυτού σώματα με μεγάλο μέγεθος θα σκεδάζουν σε μικρές γωνίες!!!!

ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Ας ασχοληθούμε τώρα με ένα σύστημα που έχει τις ακόλουθες ιδιότητες:

1. Είναι ισότροπο
2. Δεν υπάρχει περιοδικότητα δομής σε μεγάλο εύρος (καμία συσχέτιση μεταξύ δύο απομακρυσμένων σημείων)

Σε αυτήν την περίπτωση ο παράγοντας φάσης e^{-iqr} δύναται να αντικατασταθεί από τον κάθε μέσο όρο για όλες τις διευθύνσεις του r!

$$\langle e^{-iqr} \rangle = \sin(qr)/qr$$

Τότε :

$$I(q) = \int 4\pi r^2 \tilde{\rho}^2(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr$$

ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

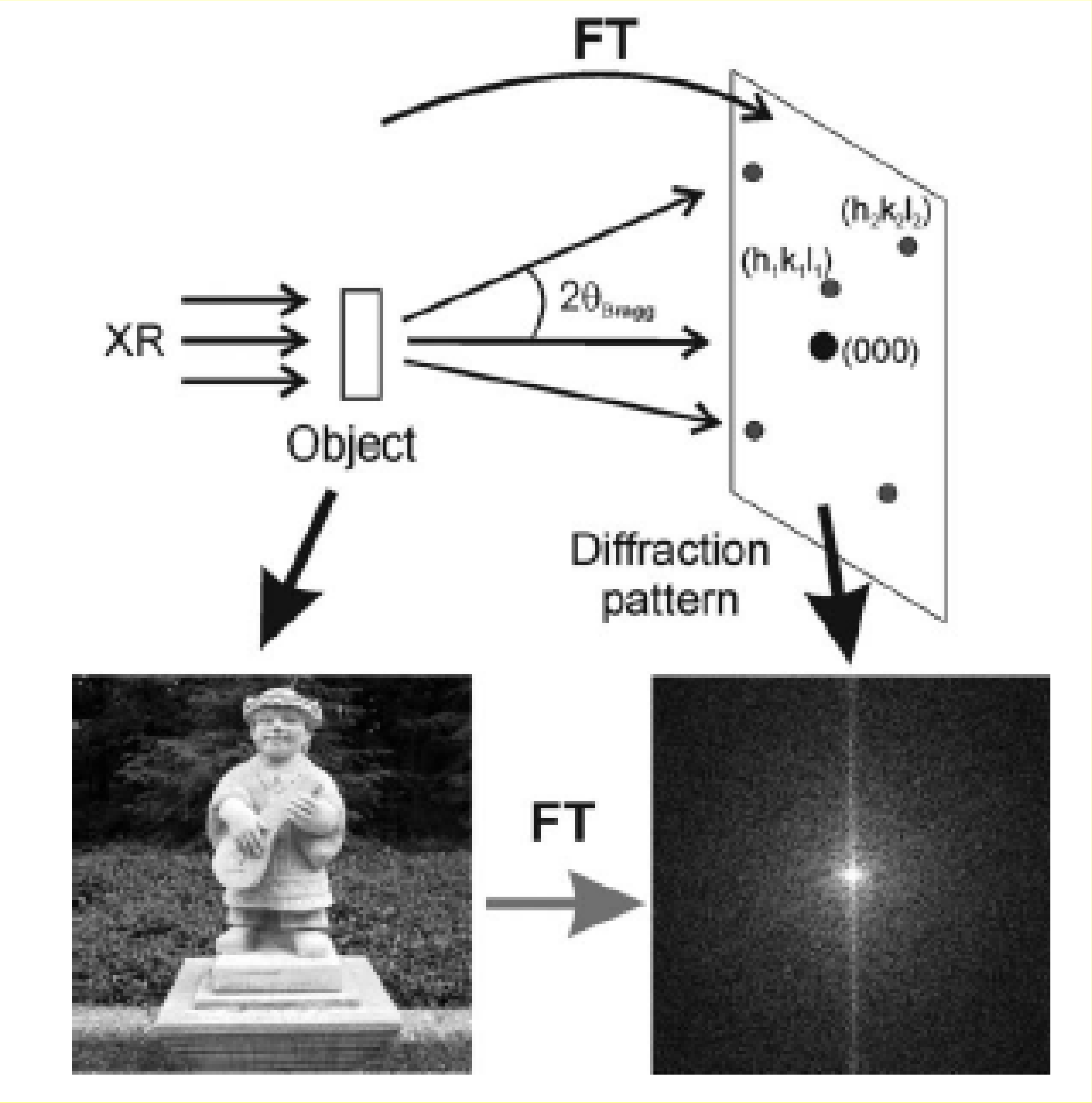
Μπορεί επίσης να δειχθεί ότι υπάρχει ένα ολοκλήρωμα το οποίο συμβολίζεται ως Q και το οποίο παραμένει αμετάβλητο ανεξάρτητα από το τι συμβαίνει στο σύστημα (προσανατολισμός, ανισοτροπία, κλπ.)

Το μέγεθος QT ορίζεται ως:

$$Q = \int_0^\infty I(q) q^2 dq$$

ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Καλά όλα αυτά αλλά τι πρακτικά συμβολίζει ο μετασχηματισμός Fourier ;!



ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Fast Fourier Transform (FFT)

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$F(k_x, k_y) = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) e^{-i\left(k_x x + k_y y\right)} \partial x \partial y \quad \text{κανονικός}$$

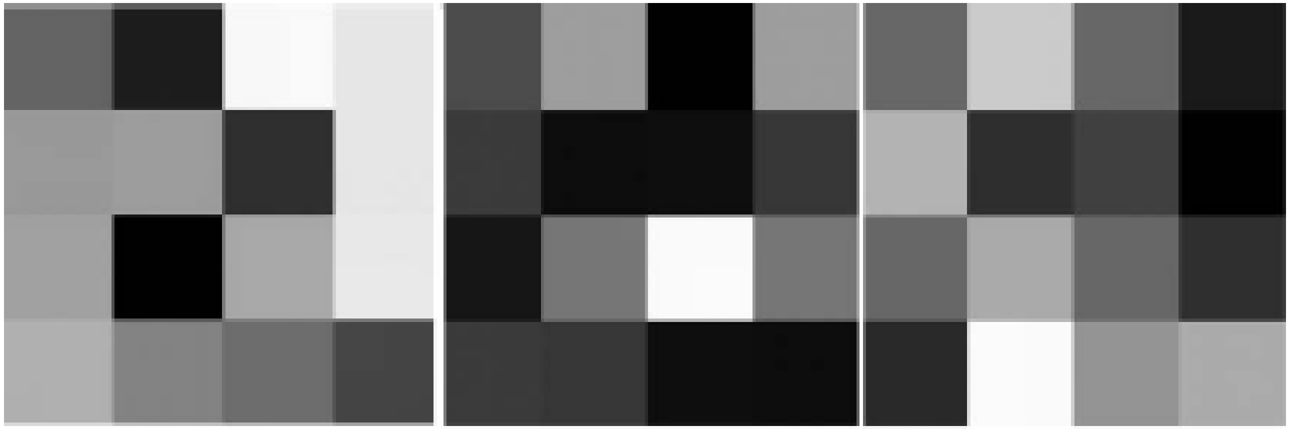
$$F(k_x, k_y) = \sum_{n=0}^{N-1}\sum_{m=0}^{M-1} f_{nm} e^{-i\left(k_x \frac{n}{N} x + k_y \frac{m}{M} y\right)} \quad \text{διακριτός}$$

Ο διακριτός αλγόριθμος μειώνει τον αριθμό των υπολογισμών σε σημαντικό βαθμό (για N σημεία από $2N^2$ σε $2\log_2 N$)

ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Πως λειτουργεί όμως?

Ας πάρουμε μία εικόνα 4x4 pixel (a)



(a) (b) (c)

Ας αναθέσουμε μία τιμή σο κάθε pixel μεταξύ 0 (μαύρο) and 255 (λευκό)

$$I(n, m) = \frac{1}{N^2} \sum_{h=-N/2}^{N/2-1} \sum_{k=-N/2}^{N/2-1} F(h, k) \exp[-(2\pi i/N)(hn + km)].$$

	n			
m	0	1	2	3
0	127	46	255	241
1	176	179	70	241
2	183	5	190	243
3	196	157	136	94

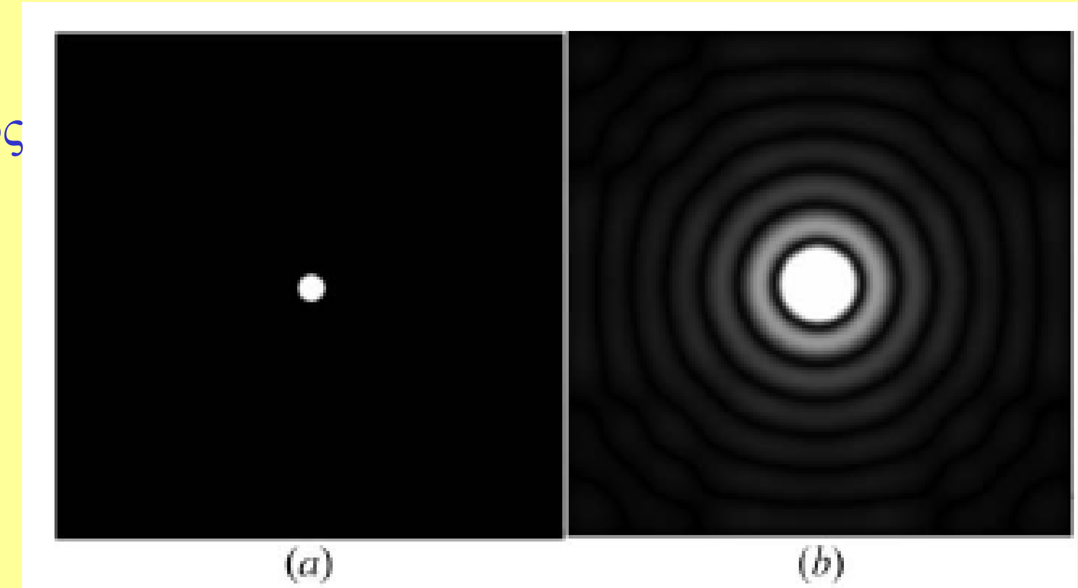
΄Στον πίνακα φαίνονται οι αποδοθείσες τιμές (a)

	h			
k	−2	−1	0	1
−2	313 + 0i	−301 + 434i	41 + 0i	−301 − 434i
−1	−30 + 255i	*4 − 89i*	*48 − 83i*	*−246 − 3i*
0	127 + 0i	*31 + 432i*	**2539 + 0i**	*31 − 432i*
1	−30 − 255i	*−246 + 3i*	*48 + 83i*	*4 + 89i*

Στον πίνακα φαίνονται οι τιμές μετά τον μετασχηματισμό Fourier της εικόνας (a) [τιμές των pixel της εικόνας (b)], προσέξτε τη συμμετρία στο (h,k) =(0,0)

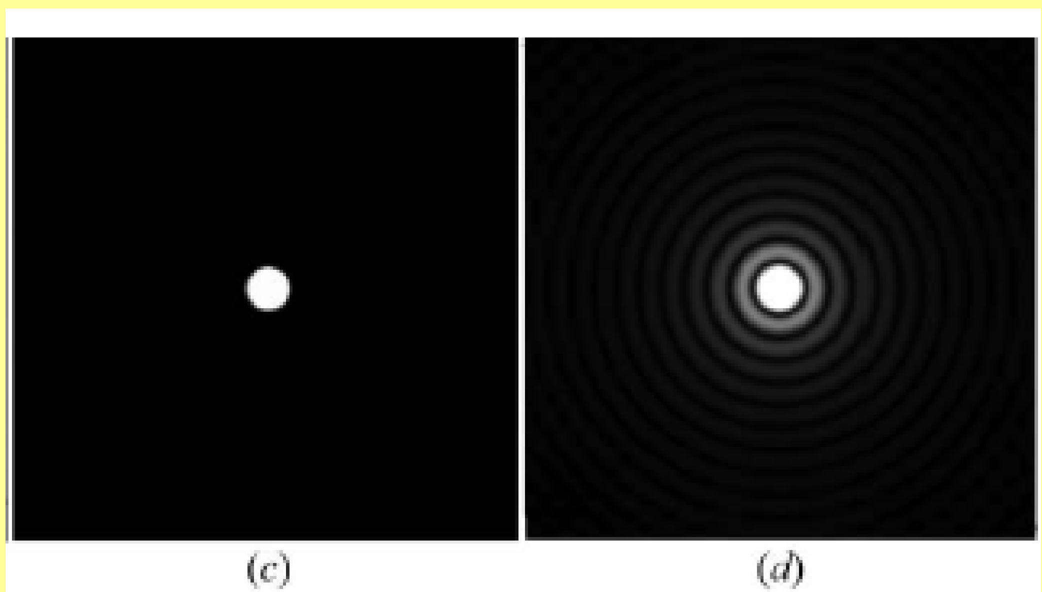
ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Πραγματικός χώρος



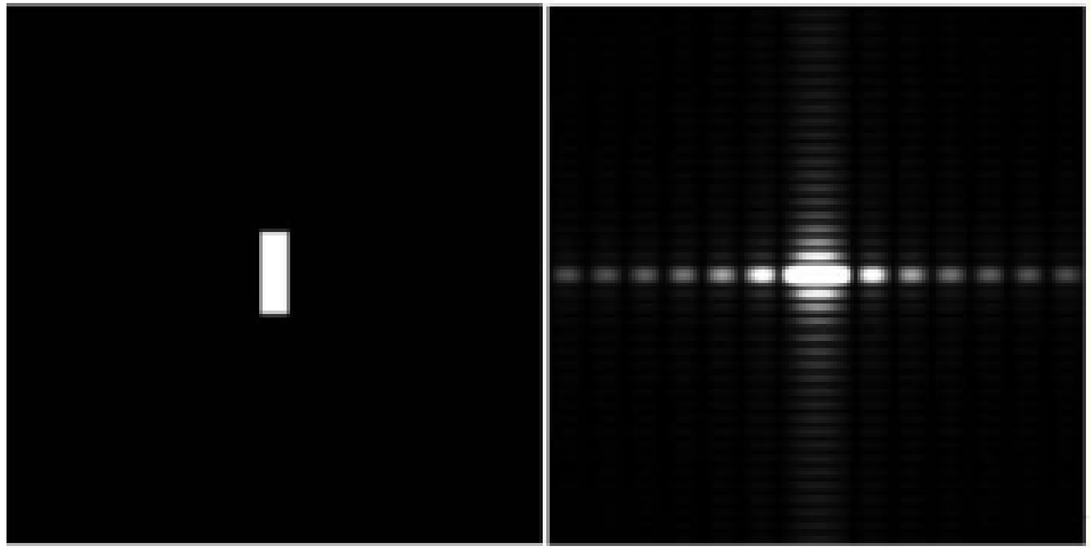
FT (αντίστροφος χώρος)

Πραγματικός χώρος

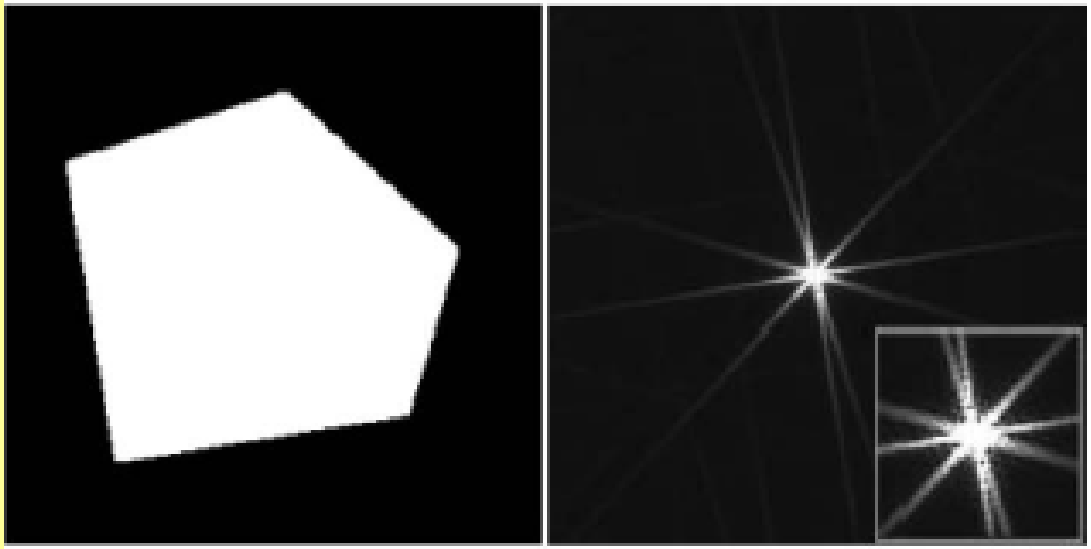


FT (αντίστροφος χώρος)

ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ



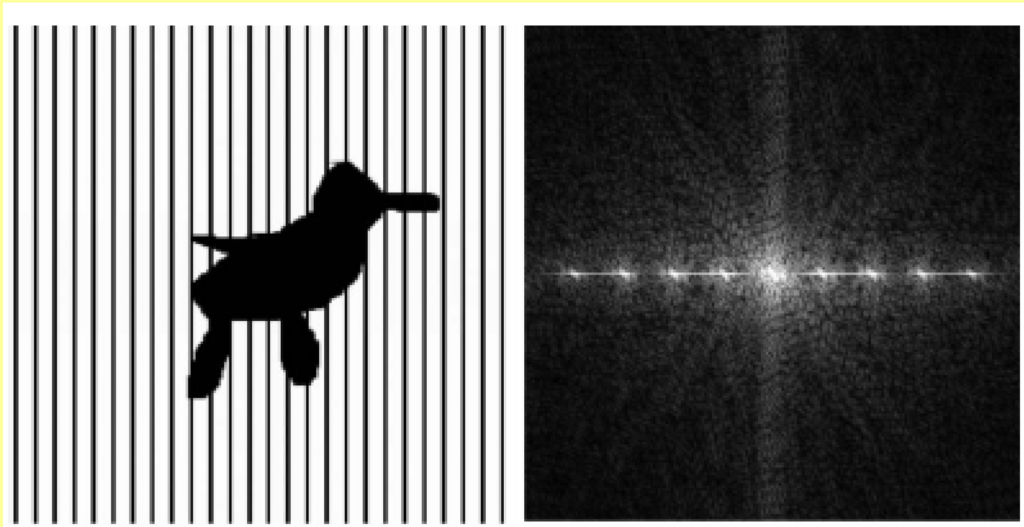
(e) (f)



(g) (h)

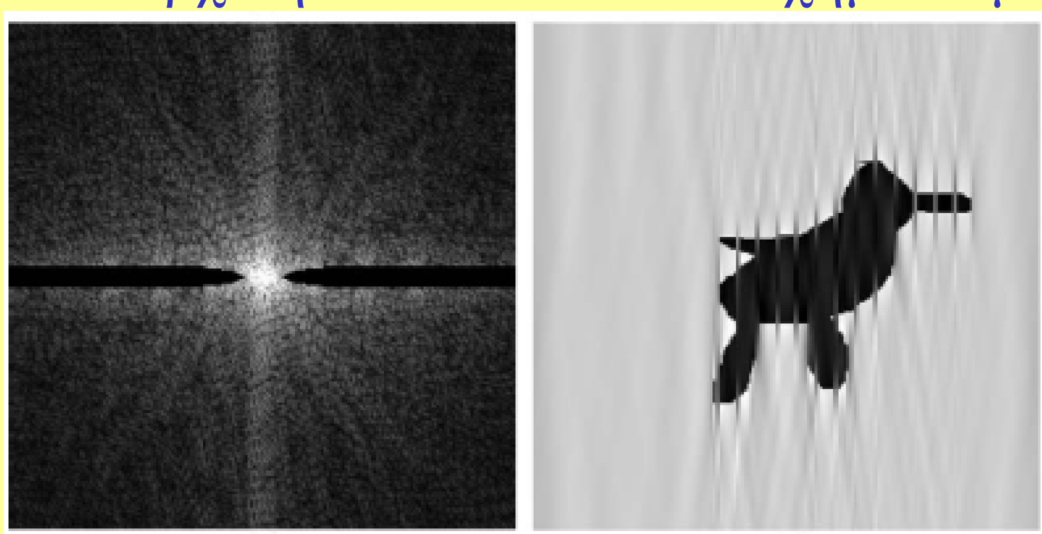
ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Ένα παράδειγμα το πουλί στο κλουβί → Μπορούμε να απελευθερώσουμε το πουλί



(a) (b)

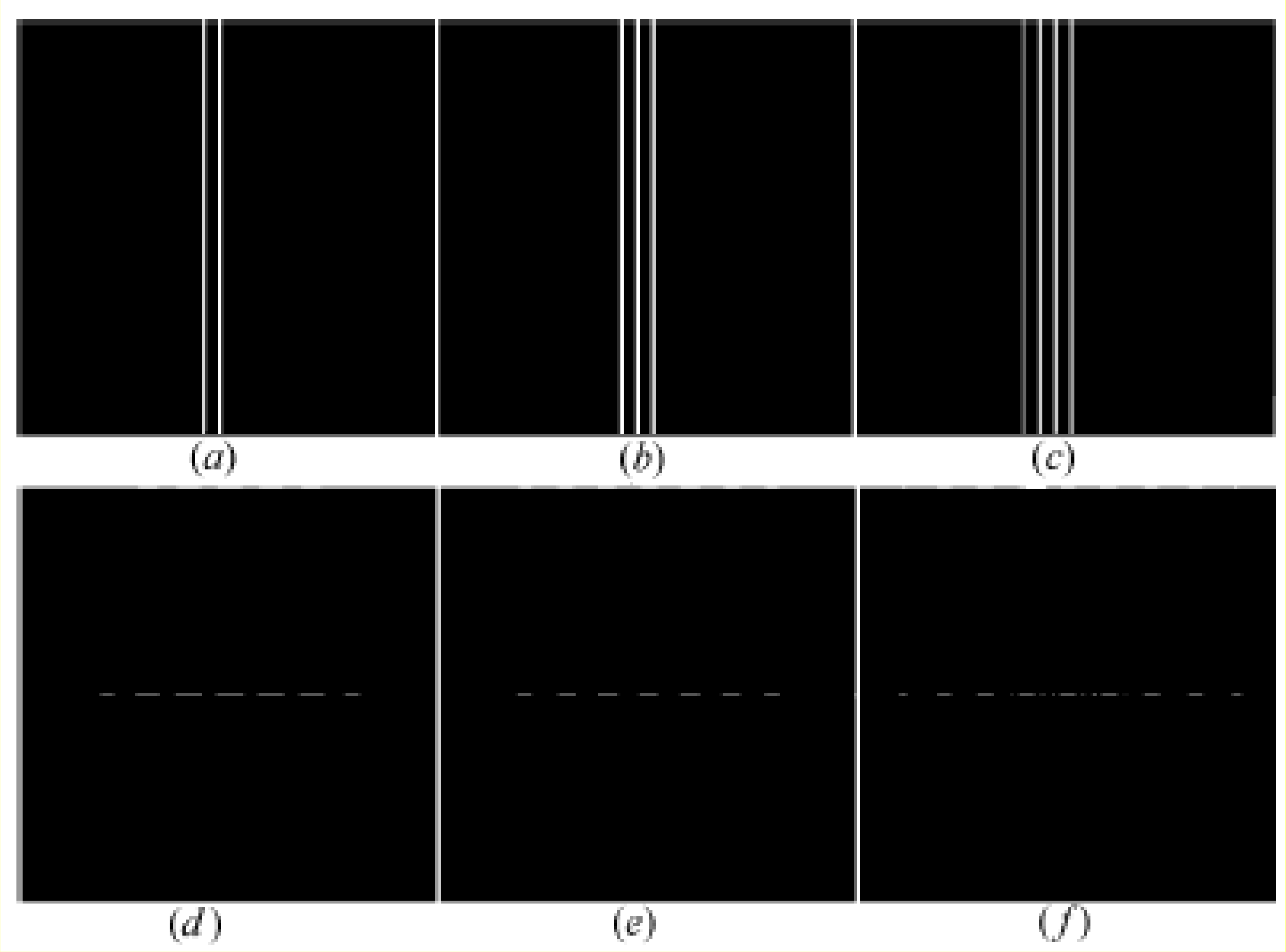
Αρχική εικόνα → Μετασχηματισμός Fourier

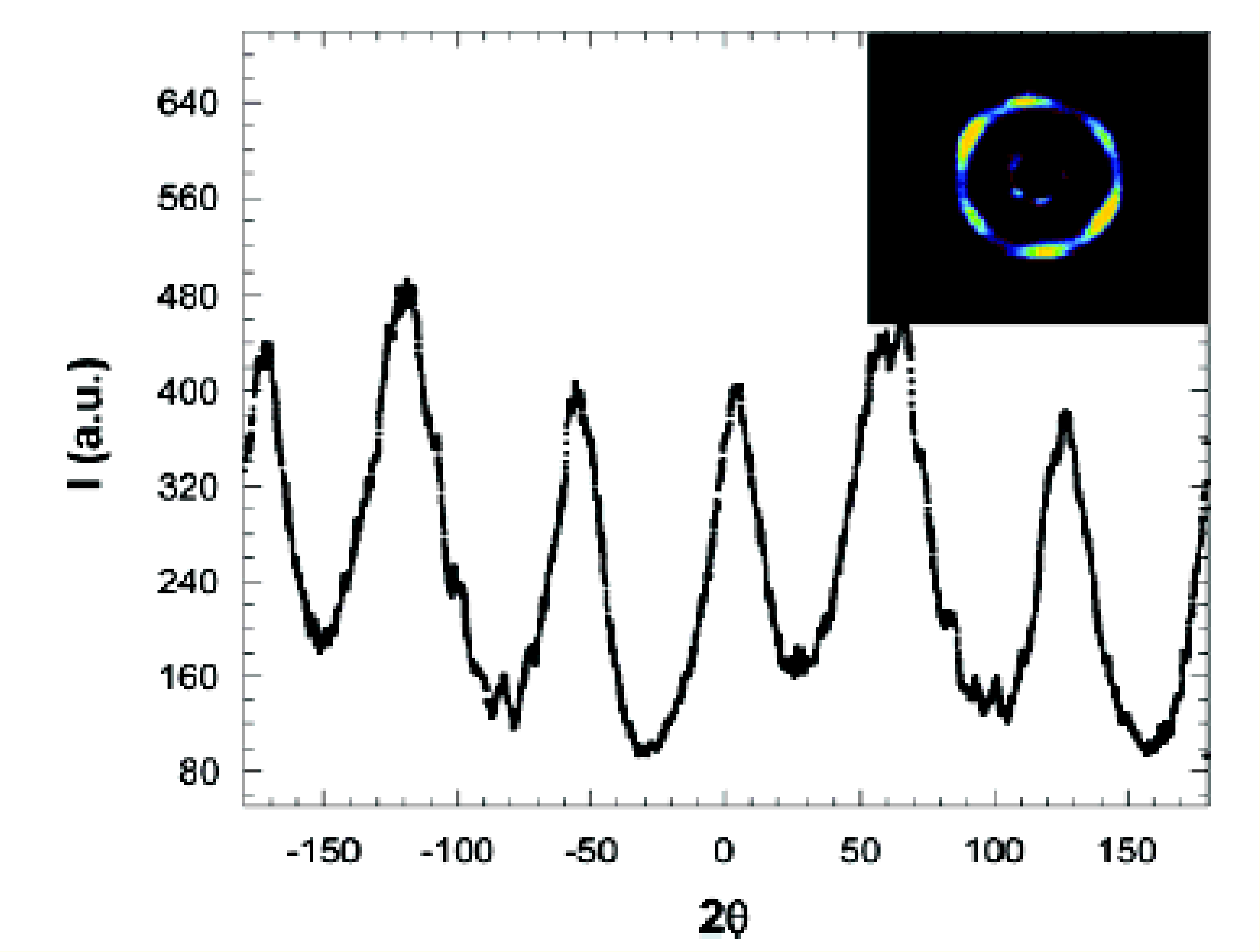


(c) (d)

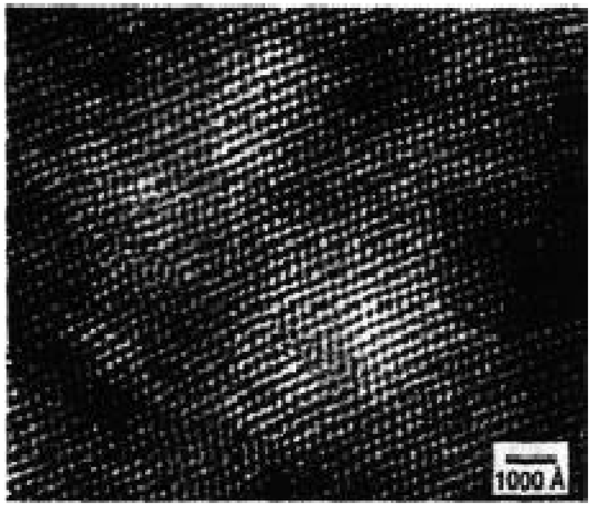
ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Περί γραμμών και πλεγμάτων → δημιουργώντας μέγιστα υψηλής τάξης

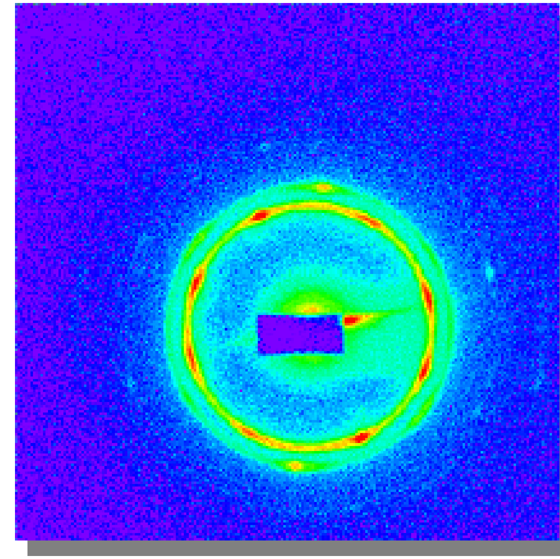


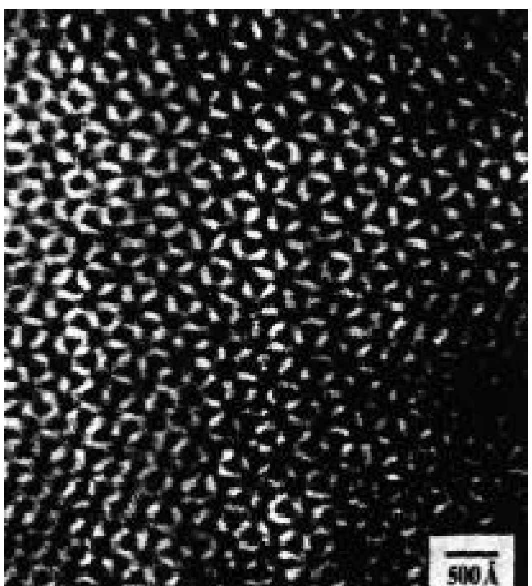


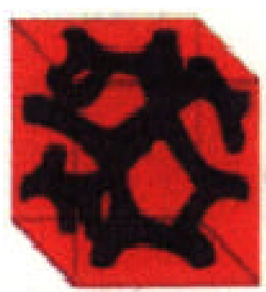
Εξαγωνικώς διατεταγμένοι κύλινδροι ενός ABA συσταδικού συμπολυμερούς με POSS

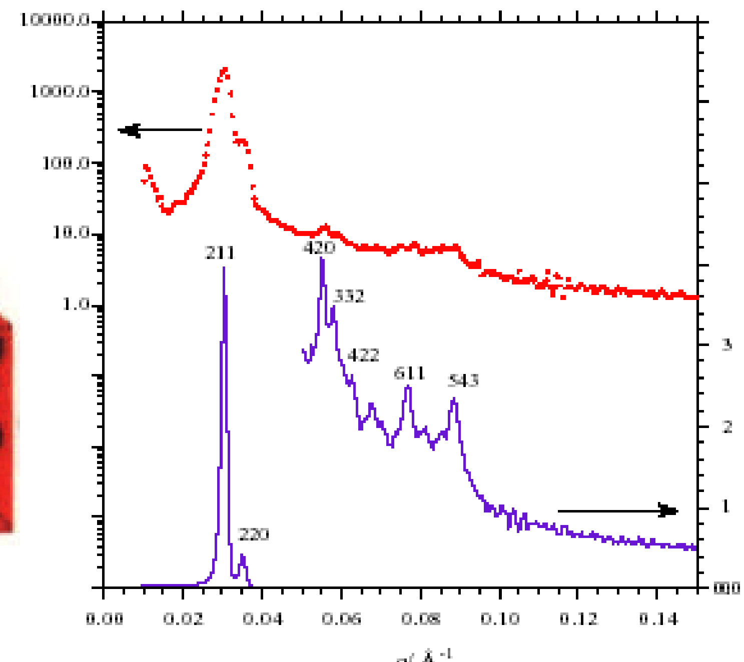


Ia3d Gyroid





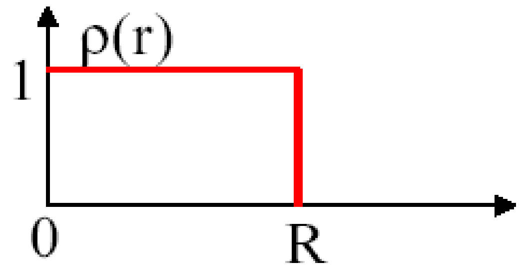




Khandpur et al Macromolecules 1995

ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

From factor of a solid sphere



$$A(q) = 4\pi \int_0^\infty \rho(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr = 4\pi \int_0^R \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr$$

r

$$= \frac{4\pi}{q} \int_0^R \sin(qr)\, r dr =$$

$$\boxed{\left(\int f' g \, dx = [fg] - \int f g' \, dx \right)}$$

(partial integration)…

$$= \frac{4\pi}{q} \left(- \frac{R \cos qR}{q} + \left[\frac{\sin qr}{q} \right]_0^R \right)$$

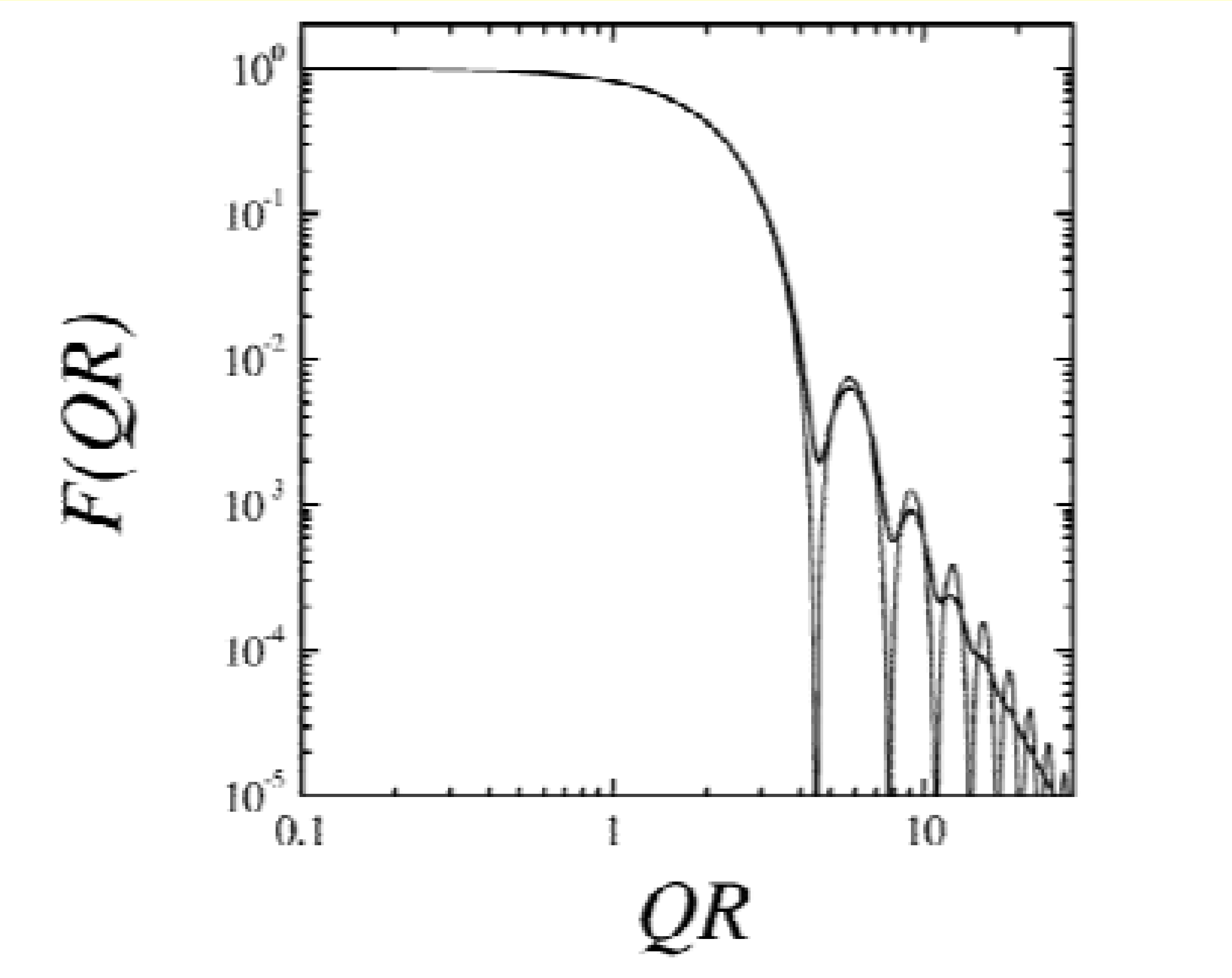
$$= \frac{4\pi}{q} \left(- \frac{R \cos qR}{q} + \frac{\sin qr}{q^2} \right)$$

$$= \frac{4\pi}{q^3} (\sin qR - qR \cos qR)$$

$$= \frac{4}{3}\pi \; R^3 \frac{3[\sin(qR) - qR\cos(qR)]}{(qR)^3}$$

spherical Bessel function

ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ



Η επίδραση της πολυδιασποράς στον παράγοντα μορφής → Τα μέγιστα είναι λιγότερο εμφανή σε δείγματα με πολυδιασπορά σχήματος.

ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Σφαίρες σε πλέγμα →Σε αυτήν την περίπτωση εκτός από τη συνεισφορά του σχήματος των σφαιρών στη σκέδαση πρέπει να λάβουμε υπόψιν και τη σκέδαση που προκαλείται από την θέση των σφαιρών στο χώρο (δομημένα συστήματα).

Ας υποθέσουμε ότι οι σφαίρες είναι σε χωροκεντρωμένο κυβικό σύστημα (bcc).

$$A(Q) = (\Delta\rho)\sum_{h,k,l} \exp\left(ia \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \vec{Q}\right) \int_{\text{sphere}} \exp(iQr)$$

Όπου α είναι η βασική απόσταση του πλέγματος.

Από την κλασσική φυσική είναι γνωστό ότι ο μετασχηματισμός Fourier του BCC δίνει FCC πλέγμα (εδροκεντρωμένο)

ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Τότε λοιπόν ο παράγοντας δομής γίνεται:

$$S(q) \propto N\sum_{h,k,l}\delta(q_o h - q_x)\delta(q_o k - q_y)\delta(q_o l - q_z)$$

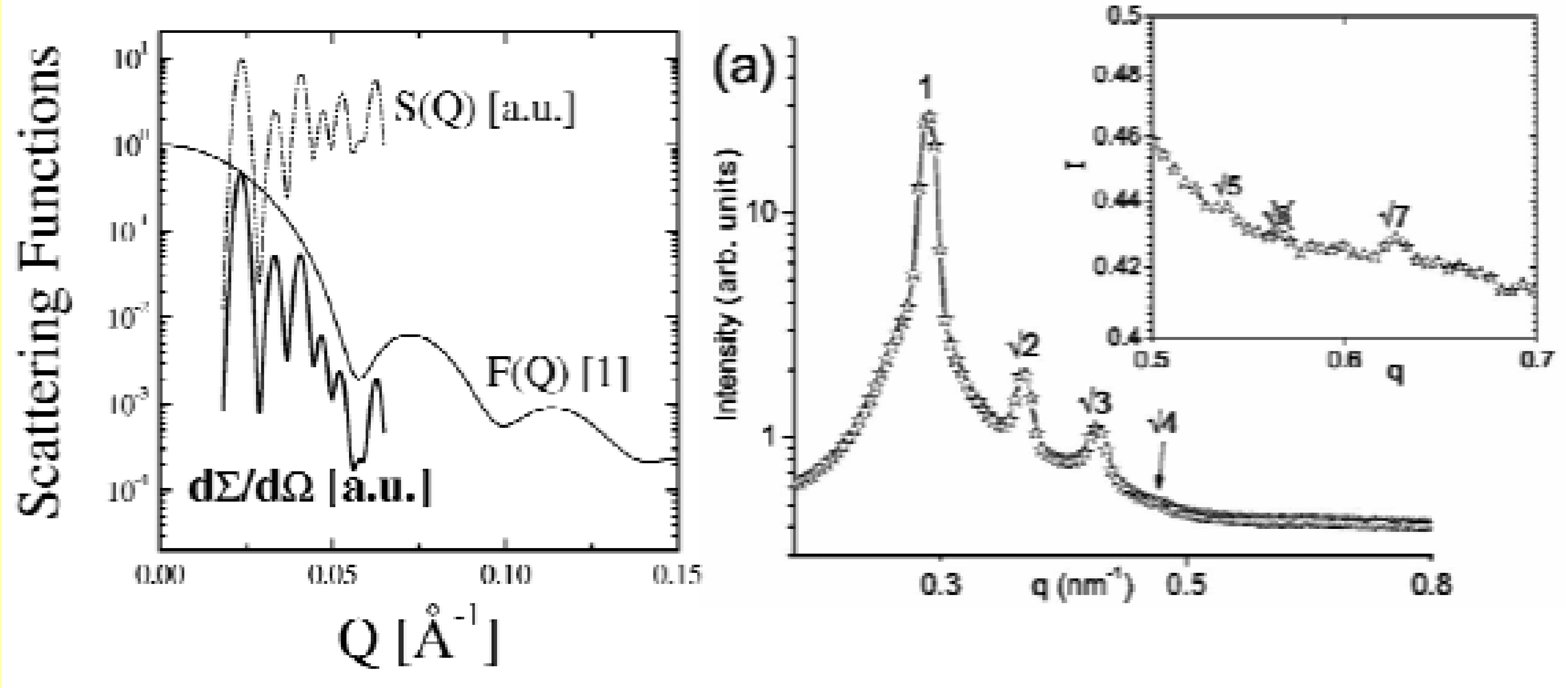
$$q_o = \frac{2\pi}{a}$$

$$\delta = \begin{cases} 0 \rightarrow x \neq 0 \\ \infty \rightarrow x = 0 \end{cases}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x)dx = 1$$

ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Ένα παράδειγμα: PS-PI συσταδικό συμπολυμερές διαλυμένο σε σκουαλένιο (εκλεκτικός διαλύτης για το PI). → Το PS σχηματίζει σφαίρες σε μία μήτρα PI-σκουαλενίου.

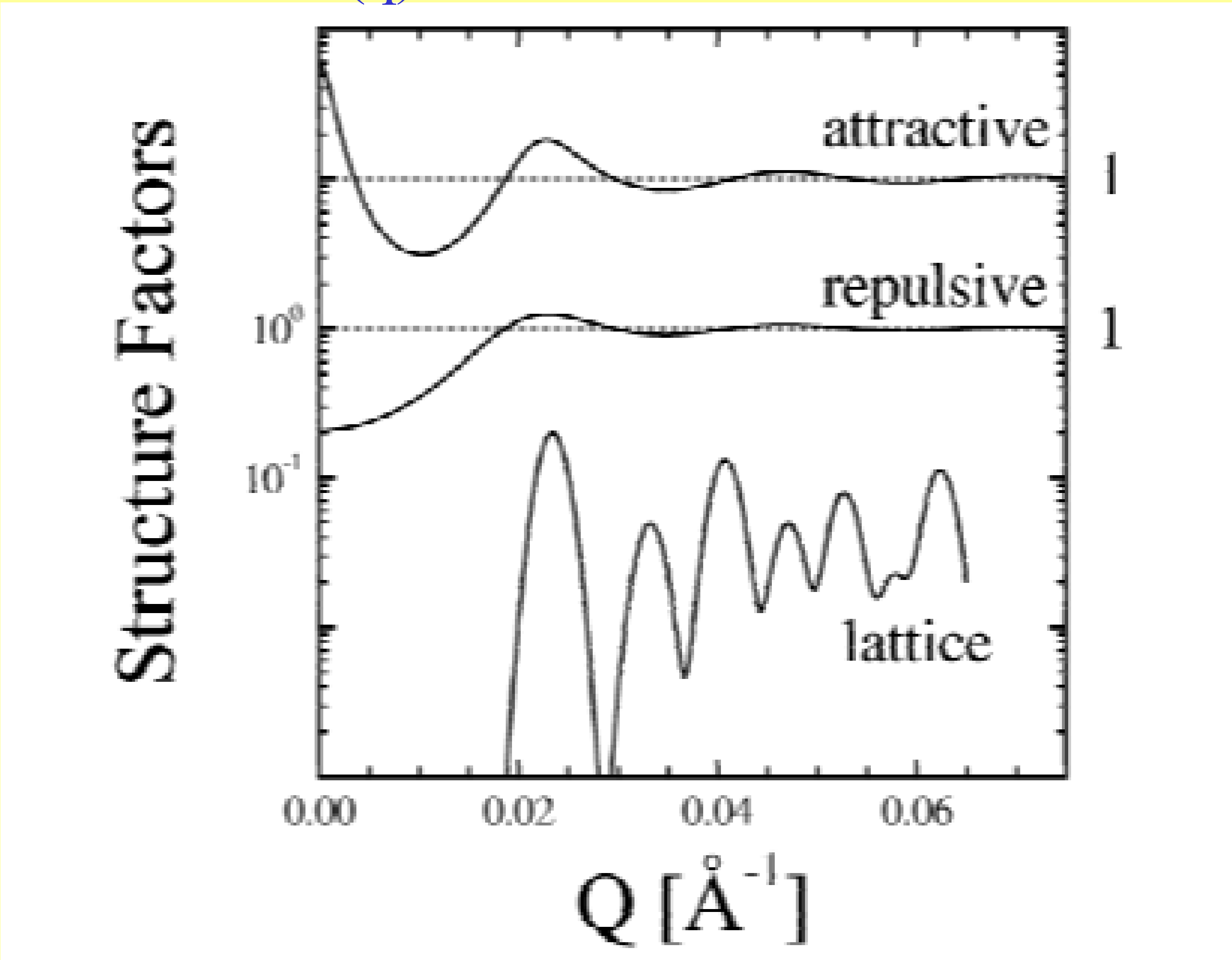


Θεωρητικοί υπολογισμοί για α=380Å^{-1} and R=80 Å

Πειραματικά δεδομένα → 7 κορυφές είναι παρούσες.

ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Τρεις είναι οι πλέον διαδεδομένοι παράγοντες δομής που χρησιμοποιούνται στη χαλαρή ύλη: Πλέγμα (πολύ δυνατή απώθηση), ασθενής απώθηση, και ελκτικό. Μη συσχετισμένα συστήματα (άμορφα) δίνουν πάντα S(q)=1



ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Τι γίνεται με μη σφαιρικά συστήματα; Για σωματίδια-σκεδαστές με μη σφαιρική συμμετρία η σκεδαζόμενη ένταση μπορεί να υπολογιστεί μόνο αριθμητικά υποθέτοντας κάποια μορφή συμμετρίας. Σε αυτή την περίπτωση ο παράγοντας φάσης μπορεί να αντικατασταθεί από το cos(qr):

$$F(q) = \int \rho \cos(qr)\, dV$$

ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Προσέγγιση Guinier

$$I(q) = (\Delta n_e)^2 e^{-q^2 R_g^2 / 3}$$

Δn_e είναι ο αριθμός της περίσσειας των ηλεκτρονίων, αφού μόνο η περίσσεια (αντίθεση-contrast) προκαλεί σκέδαση.

Η προσέγγιση Guinier ισχύει μόνο όταν το γινόμενο qR_g είναι λιγότερο από 1, και βρίσκει εφαρμογή σε ένα σημαντικό αριθμό συστημάτων

Για σφαιρικά σωματίδια έχουμε $R_g=\sqrt{(3/5)}R$

ΘΕΩΡΙΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Ο νόμος του Porod

$$\lim_{q\to\infty} I(q) = (\Delta n_e)^2 S \frac{2\pi}{q^4}$$

Όπου S είναι η ολική επιφάνεια του σωματιδίου

Ο νόμος του Porod ισχύει σχεδόν σε όλα τα συστήματα ανεξαρτήτως σχήματος σκεδαστών, τάξης δομής κλπ.

Αποκλίσεις από το νόμο της 4ης δύναμης οφείλονται σε δύο φαινόμενα: Στις διαχυμένες διεπιφάνειες ή σε δομές fractal.

ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Ανισότροπα σωματίδια: Ράβδοι

Η συνεισφορά του σχήματος στην σκεδαζόμενη ένταση μπορεί να ‘σπάσει’σε 2 μέρη:

1. Στον αξονικό παράγοντα (συνεισφορά μήκους)
2. Στον παράγοντα κάθετης τομής (cross section) (συνεισφορά διαμέτρου)

Ο αξονικός παράγοντας:

$$I_L(q) = L^2 \int_0^\infty \left(\frac{\sin(qL\cos(\varphi)/2)}{qL\cos(\varphi)/2} \right)^2 d\cos(\phi) = L\frac{\pi}{q}$$

Με το φ να είναι η γωνία μεταξύ του επιμήκη άξονα της ράβδου και του ανύσματος σκέδασης q

ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Η συνεισφορά του παράγοντα κάθετης τομής είναι:

$$I_c(q) = \left(A\Delta\rho\right)^2 \left(2\frac{J_1(qR)}{qR}\right)^2$$

Η συνολική ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας για τη ράβδο είναι:

$$I(q) = I_L(q) I_c(q)$$

Σε πολλές περιπτώσεις το $I_c(q)$ μπορεί να προσεγγιστεί από μία εκθετική συνάρτηση παρόμοια με την προσέγγιση Guinier. Έχουμε λοιπόν:

$$I_c(q) = L \cdot \pi \frac{(A \cdot \Delta\rho)^2}{q} \cdot e^{-\frac{(R_g \cdot q)^2}{2}}$$

$$R = \sqrt{2} R_g$$

ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Ανισότροπα σωματίδια: Δίσκοι

Η συνεισφορά του σχήματος στην σκεδαζόμενη ένταση μπορεί να ‘σπάσει’ πάλι σε 2 μέρη :

1. Ο παράγοντας πάχους
2. Ο παράγοντας κάθετης τομής

Η συνεισφορά της κάθετης τομής είναι:

$$I_c(q) = A\frac{2\pi}{q^2}$$

ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Η συνεισφορά του πάχους είναι:

$$I_T(q) = \left(T\Delta\rho\right)^2 \left(\frac{\sin(qT/2)}{qT/2}\right)^2$$

Οπότε η ολική ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας του δίσκου είναι :

$$I(q) = I_T(q) I_c(q)$$

Σε πολλές περιπτώσεις το $I_T(q)$ μπορεί επίσης να προσεγγιστεί από μία εκθετική συνάρτηση παρόμοια με την προσέγγιση Guinier.
Οπότε:

$$I(q) = 2\pi \frac{A}{q^2}\left(T\Delta\rho\right)^2 \cdot e^{-(R_g \cdot q)^2}$$

$$T = \sqrt{12} R_g$$

ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Strategy -modelling

Structure $\rho(\vec{r})$

$\downarrow$ Fourier transform

Scattering amplitude $A(\vec{q})$

$\downarrow$ Square

Scattering intensity $|A(\vec{q})|^2$

$\downarrow$ Orientational+ensemble average

Scattering cross section $\frac{d\sigma}{d\Omega}(q)$

$\downarrow$ Instrumental smearing

Measured scattering intensity $I(q)$

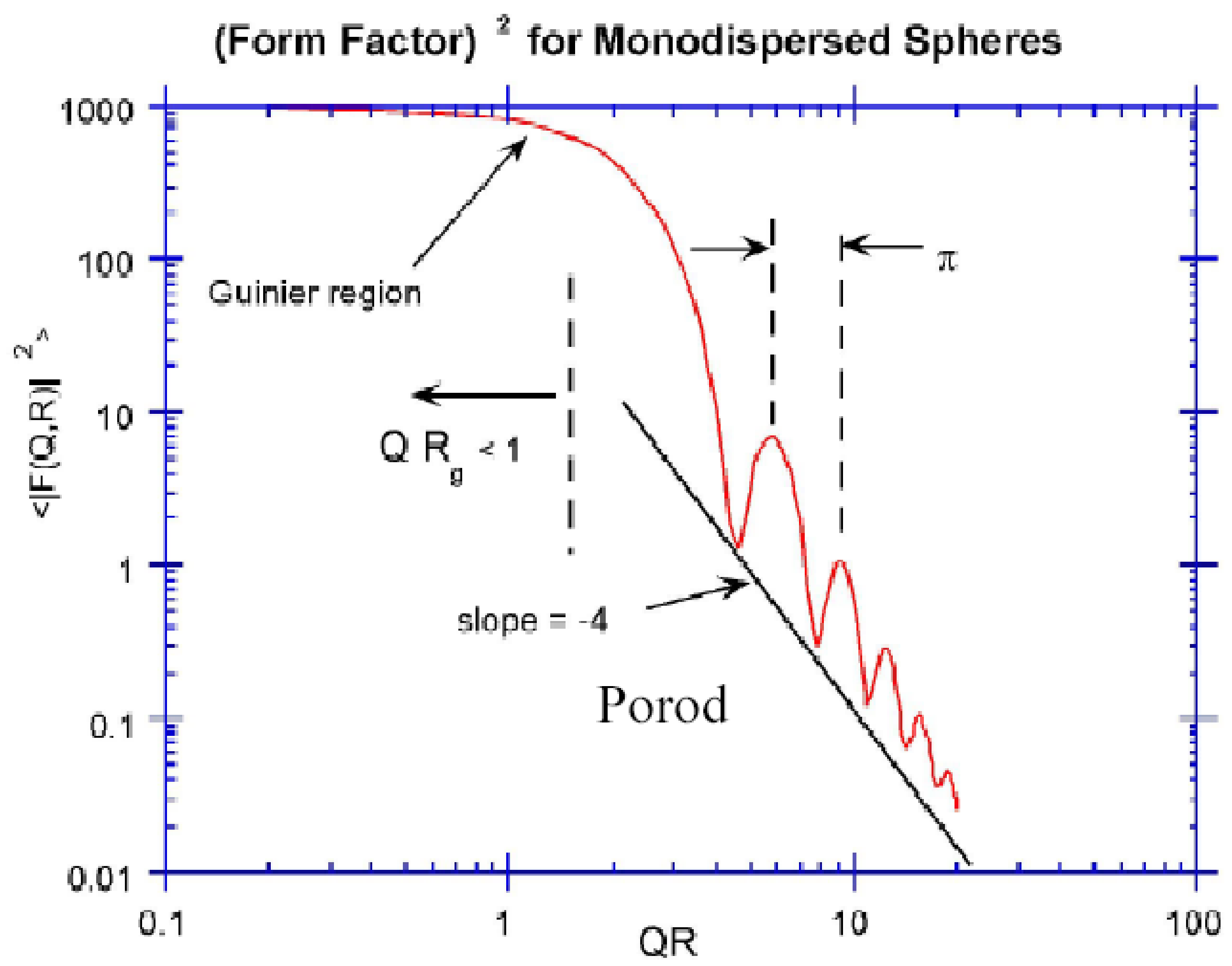
?

Yes,
sometime,
by IFT and
sqare-root
deconvolution

(cf. Glatter)

ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Form factor of sphere



ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Μία πιο γενική προσέγγιση: Ο ενοποιημένος νόμος του Beaucage

Η βασική αρχή του ενοποιημένου μοντέλου βασίζεται στην ντίληψη ότι η ολική καμπύλη σκέδασης μπορεί να περιγραφεί από το άθροισμα δύο παραγόντων: Ενός παράγοντα τύπου Guinier, και ενός παράγοντα τύπου Porod.

$$I(q) \cong \underbrace{Ge^{-q^2 R_g^2/3}}_{\text{Guinier}} + \underbrace{B\left(erf^3(qR_g/\sqrt{6})/q\right)^P}_{\text{Porod}}$$

Η προσέγγιση αυτή έχει το εξής χαρακτηριστικό. Ο παράγοντας δύναμης επηρεάζεται από τη γυροσκοπική ακτίνα R_g πράγμα το οποίο στην περίπτωση του νόμου Porod δεν ιχύσει.

ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Το μοντέλο του Beaucage μπορεί να επεκταθεί ούτως ώστε να ισχύει και για συστήματα πολλαπλής ιεραρχικής δομής με αυτοομοιότητα (δομές fractal):

$$I(q) \cong \sum_{i=1}^{n} G_i e^{-q^2 R_{g_i}^2/3} + B_i e^{-q^2 R_{g(i+1)}^2/3} \left(erf^3 (qkR_{g_i}/\sqrt{6})/q \right)^{P_i}$$

Το μοντέλο μπορεί επίσης να επεκταθεί για να συμπεριλάβει και συνεισφορές συμβολής (συστήματα με τάξη δομής). Σε τέτοιες περιπτώσεις η συνολική ένταση είναι $I_{tot}(q)=I(q)*S(q)$ με $S(q)$ να είναι ο παράγοντας δομής.

Το μοντέλο ισχύει επίσης και για ανισότροπα σωματίδια (ράβδοι, δίσκοι, κ.λ.π.) με την προϋπόθεση ότι δεν υπάρχει μακροσκοπικός προσανατολισμός στο σύστημα (ισότροπο σύστημα. Σε περίπτωση μακροσκοπικού προσανατολισμού το μοντέλο δεν ισχύει (π.χ. Νανοσύνθετα με νανοσωλήνες άνθρακα, νανοσύνθετα με φυλλοειδή νανοσωματίδια, κ.λ.π.)

ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

Ένας τυπικός παράγοντας δομής για νανοσωματίδια είναι:

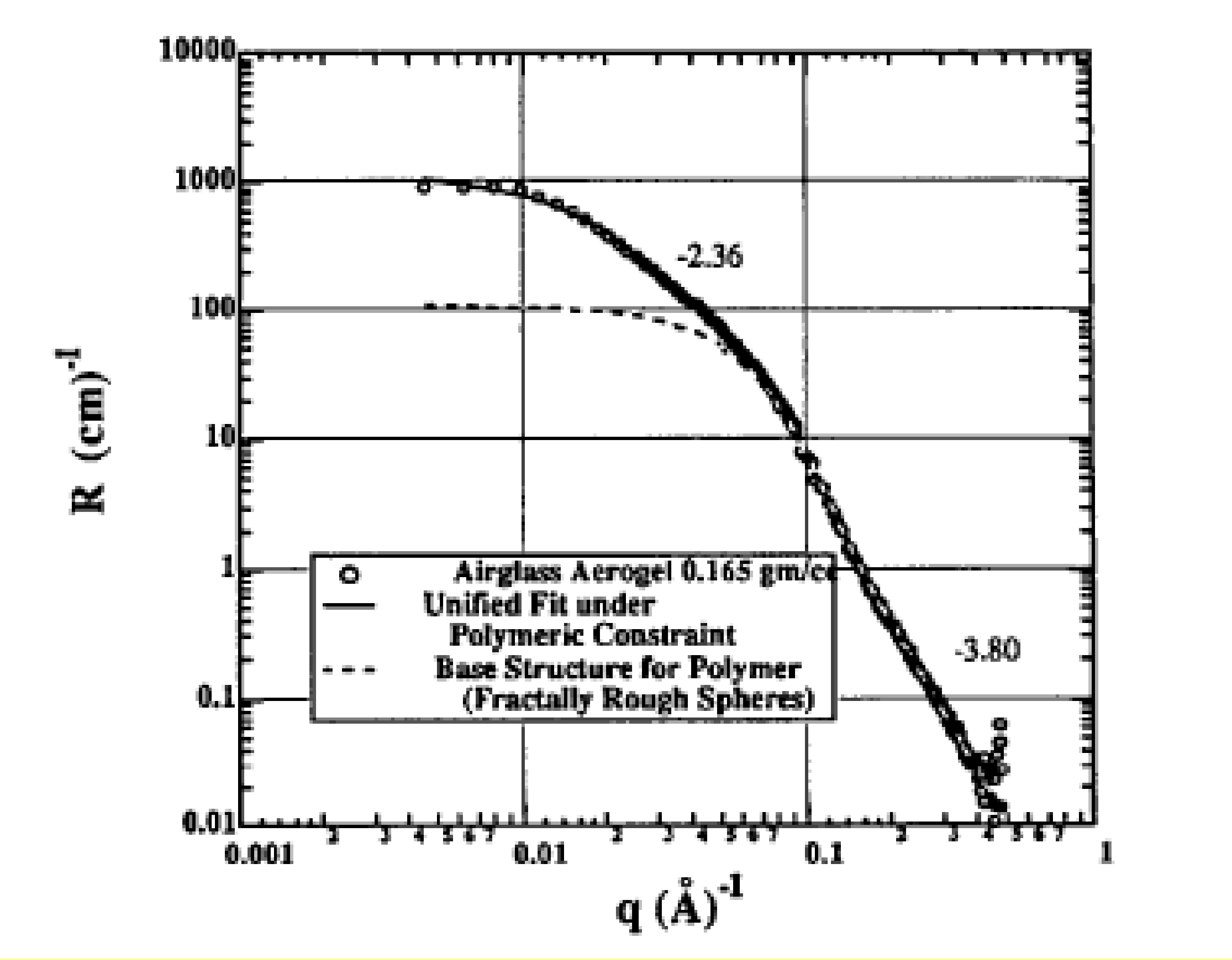
$$S(q) = \frac{1}{1 + k\,\theta(q)}$$

$$\theta(q) = 3\,\frac{\sin(qd) - qd\,\cos(qd)}{(qd)^3}$$

k: παράγοντας στοίβαξης **d: μέση απόσταση μεταξύ των σωματιδίων**

ΘΕΩΡΊΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ

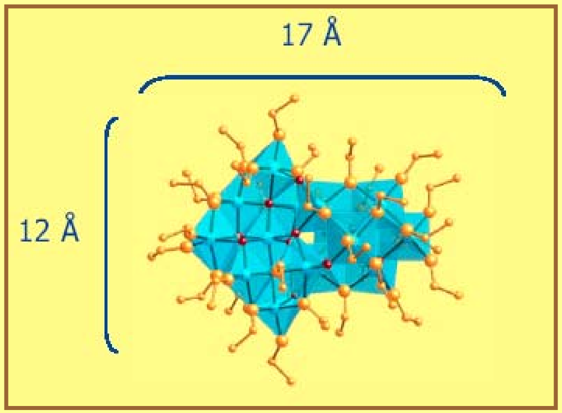
Ένα παράδειγμα: νανοσωματίδια αερόπηγμα πυριτίας

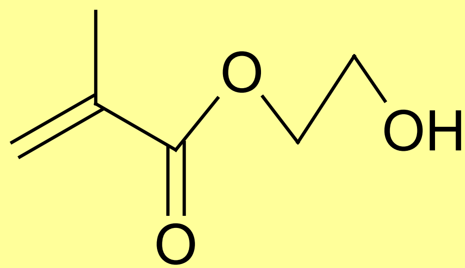


ΕΝΑ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ: ΝΑΝΟΫΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Τρανσαλκόοληση (EtOH 64:1 mol σε τολουένιο

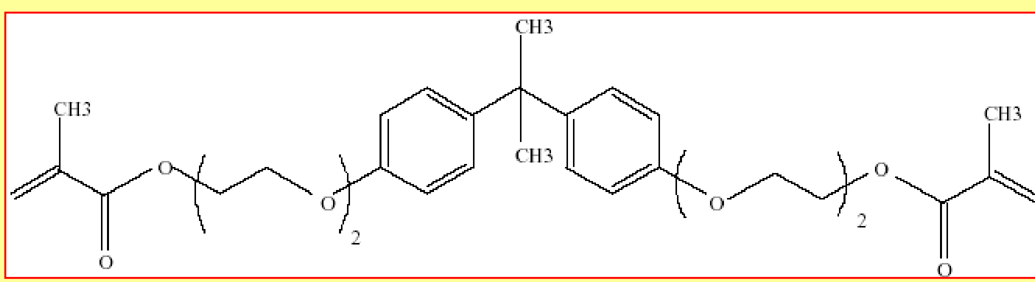
$Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32} \longrightarrow$ Ti-oxo-core με 8 αλκοξειδικές ομάδες





HEMA

$Ti_{16}O_{16}(OCH_2CH_3)_{24}(OCH_2CH_2\text{-}OC(O)\text{-}C(CH_3){=}CH_2)_8$



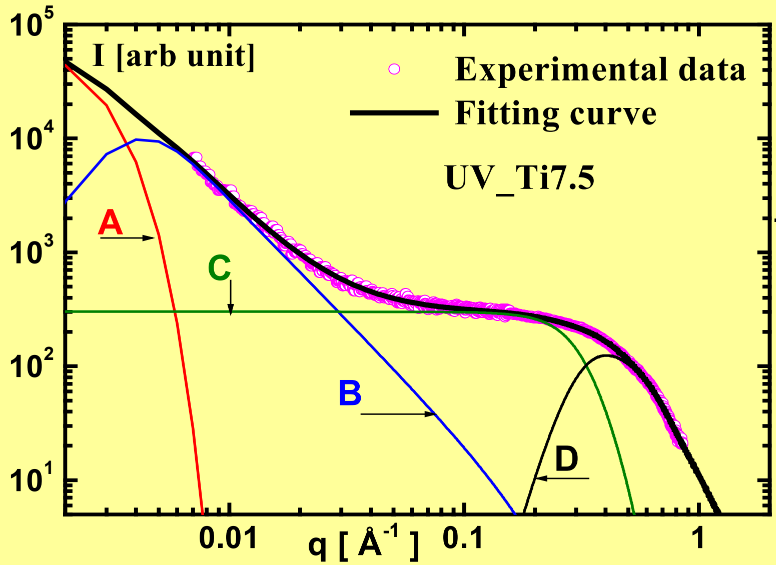
Matrix BisEMA –
Tetraethoxylated Bisphenol A Dimethacrylate

Chem. Comm., 20, 2005, 2600- 2602

Υβριδικά με Ti-oxo clusters

Δείγμα	CD540	HEMA	Εκκινητής		Ti cluster	Μετατροπ ή
Όνομα	g (wt%)	g (wt%)	Τύπος	g (wt%)	g (wt%)	%
UV_CDHEMA μήτρα	2.56 (62.0)	1.28 (31.0)	Darocur	0.16 (4.0)	-	98.3
UV_Ti2.5	2.49 (62.3)	1.25 (31.2)	Darocur	0.16 (4.0)	0.10 (2.5)	97.0
UV_Ti5.0	2.43 (60.7)	1.21 (30.3)	Darocur	0.16 (4.0)	0.20 (5.0)	96.1
UV_Ti7.5	2.36 (59.0)	1.18 (29.5)	Darocur	0.16 (4.0)	0.30 (7.5)	91.3

Υβριδικά με Ti-oxo clusters



Μοντέλο περιγραφής των καμπυλών σκέδασης: Μοντέλο του Beaucage.

- 2 δομικά επίπεδα.
- *Οι μεγάλες δομές στα μικρά q αποτελούνται από μικρότερες δομές στα μεγάλα q.*

Προσομειώσεις Η/Υ:

- *Προσομείωση της διαδικασίας ανάπτυξης συσσωματωμάτων*
- *Υπολογισμός της διάστασης fractal*

$$I(q) = \underbrace{G_1 \exp\left(-\frac{q^2 Rg_1^2}{3}\right)}_{A} + \underbrace{B_1 \exp\left(-\frac{q^2 Rg_2^2}{3}\right)\left[\frac{\left(\mathrm{erf}\left(qRg_1/\sqrt{6}\right)\right)^3}{q}\right]^{p1}}_{B} + \left\{\underbrace{G_2 \exp\left(-\frac{q^2 Rg_2^2}{3}\right)}_{C} + \underbrace{B_2\left[\frac{\left(\mathrm{erf}\left(qRg_2/\sqrt{6}\right)\right)^3}{q}\right]^{p2}}_{D}\right\} S(q)$$

(A) + (B): 1ο επίπεδο δομής – Μεγάλη δομή

(C) + (D): 2ο επίπεδο δομής – Μικρές δομές

$S(q) = \frac{1}{1 + k\,\theta(q)}$ **: συντελεστής συσχέτισης μεταξύ των σωματιδίων μικρής δομής (Rg_2)**

$$\theta(q) = 3\frac{\sin(qd) - qd\ \cos(qd)}{(qd)^3}$$

d: μέση απόσταση σωματιδίων

k: παράγοντας στοίβαξης

Macromolecules, 38, **2005**, 6068-6078

Υβριδικά με Ti-oxo clusters

- Rg_1 μέγεθος μεγάλων συσσωματωμάτων

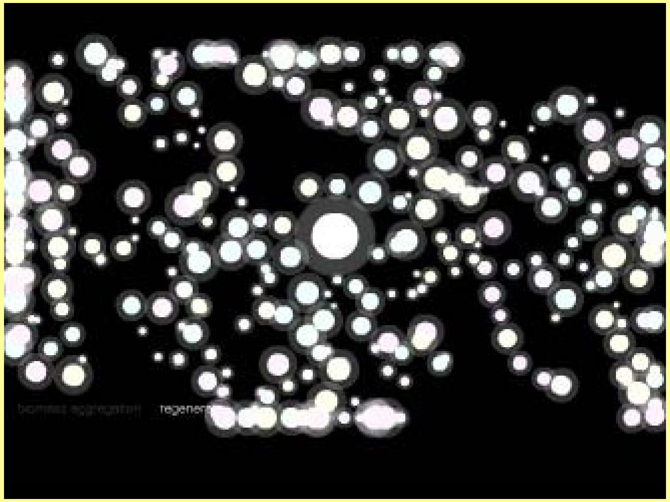
Πτώση του εκθέτη δύναμης ($-P_1$) and ($-P_2$): $P_1 > 0$ and $P_2 > 0$

Δίνει πληροφορίες σχετικά με πυκνά και συμπαγή συσσωματώματα ή για συσσωματώματα με ανοικτές δομές.

Titanium cluster content	Power law exponent P_1 Large structure	Radius of gyration Rg_2 [Å]	Power law exponent P_2 small structure	Packing factor k	Correlation distance d [Å]
2.5 wt(%)	2.17	6.5	4	0.74	17.5
5 wt(%)	2.42	6.9	4	0.8	18.0
7.5 wt(%)	2.1	7.13	4	0.9	18.2

Παράδειγμα προσομείωσης συσσωμάτωσης με DLA

- Διάσταση Fractal $d_f > 2.5$



❖ Σχηματισμός συσσωματωμάτων τιτανίου με ανοικτή δομή.

❖ Το εύρος της ανοικτής δομής είναι μεγαλύτερο για τα Ti 5 wt%

❖ Το μέγεθος της μεγάλης δομής είναι > 100 nm

❖ Θεωρώντας ότι οι μικρές δομές είναι σφαιρικές:

$$d_2 = 2\sqrt{5/3}\ Rg_2 \approx 16.9 \text{ to } 18.5\ \text{Å}$$

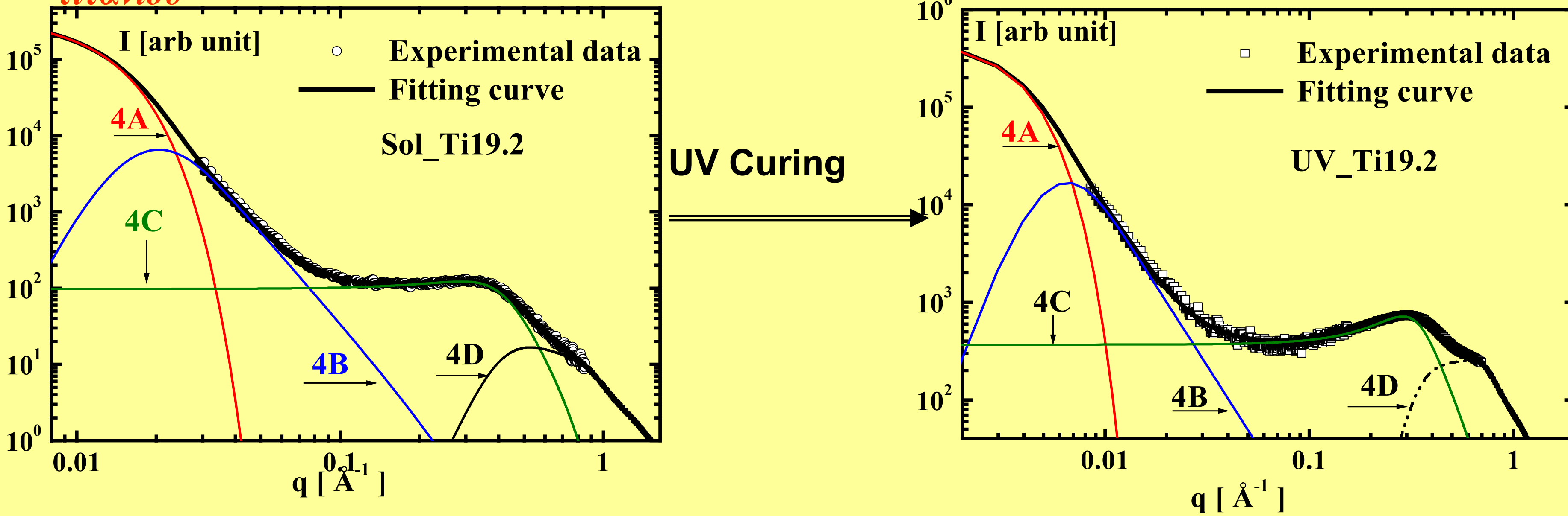
❖ Πρωτεύον σωματίδια με οξεία διεπιφάνεια.

❖ Πολύ ασθενής συσχέτιση μεταξύ των μικρών σωματιδίων.

Macromolecules, 38, **2005**, 6068-6078

Υβριδικά με Ti-oxo clusters

Δομικα χαρακτηριστικά συσσωματωμάτων για υψηλότερα κλάσματα βάρους νανοσωματιδίων τιτανίου

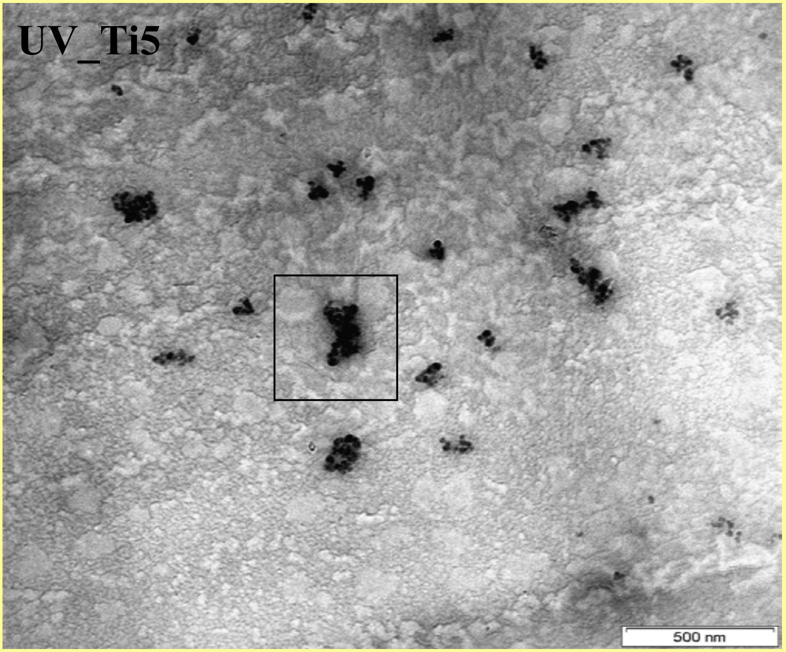


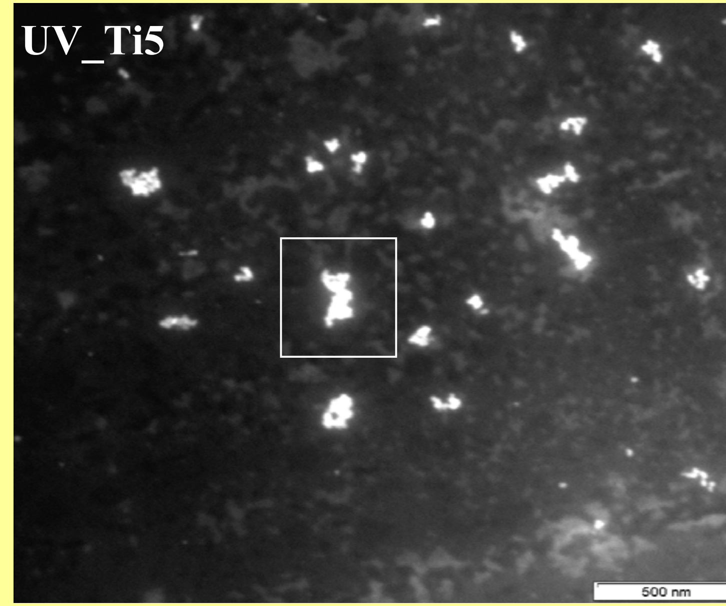
Sample name	Power law exponent P_1 Large structure	Radius of gyration Rg_2 [Å]	Power law exponent P_2 small structure	Packing factor k	Correlation distance d [Å]
Sol_Ti19.2	3.9	5.18	4	2.13	13.8
UV_Ti19.2	3.26	5.31	4	2.82	16.5

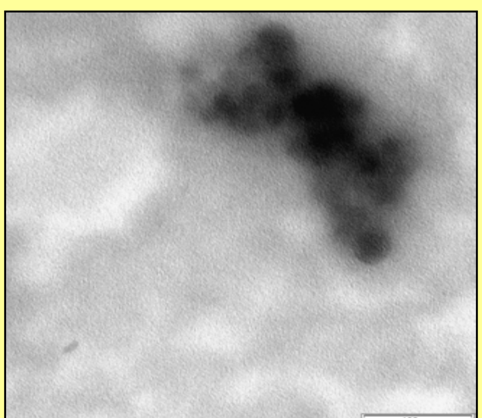
Τα συσσωματώματα τιτανίου είναι συμπαγή και πυκνά με τραχείες επιφάνειες στα δείγματα UV_Ti19.2: $P_1 > 3$

Υβριδικά με Ti-oxo clusters-TEM

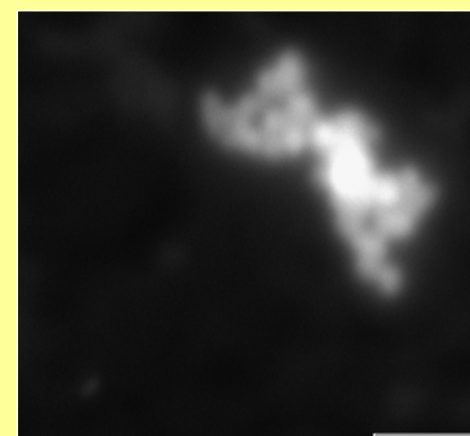
(TEM and EFTEM)





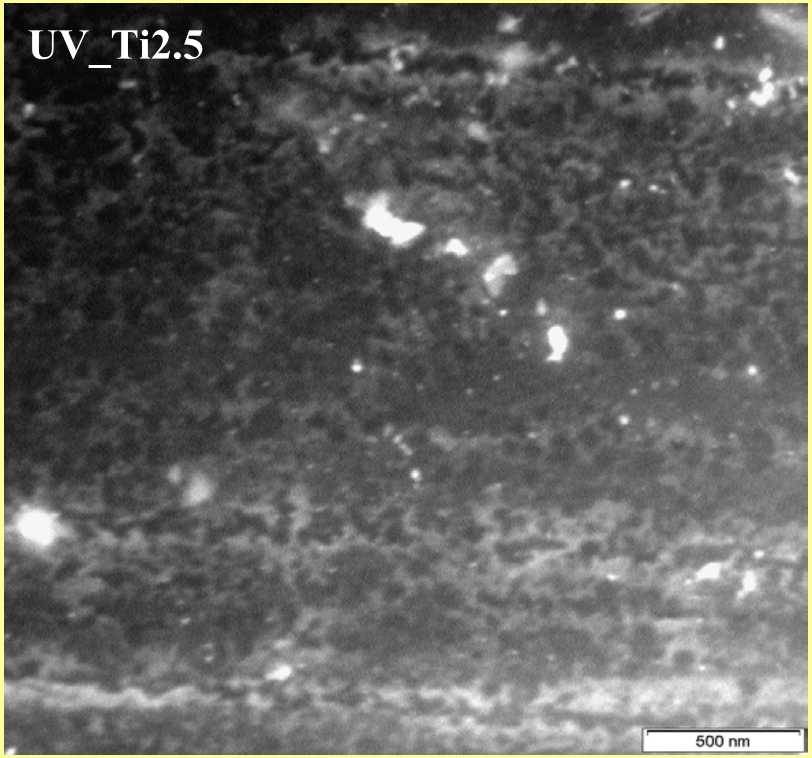


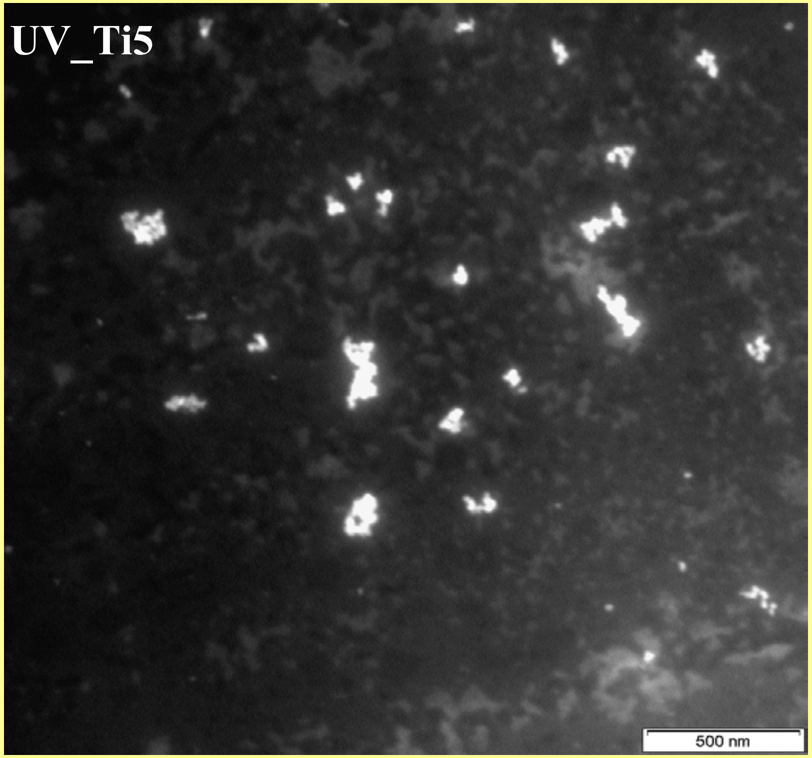
Οι μελανές περιοχές στις μικροφωτογραφίες αντιστοιχούν στα νανοσωματίδια τιτανίου.



Macromolecules, 38, **2005**, 6068-6078

Υβριδικά με Ti-oxo clusters





Η αύξηση του κλάσματος βάρους του τιτανίου από 2.5 σε 5 wt% οδηγεί σε εμφανή μείωση του αριθμού των μικρών συσσωματωμάτων.

Macromolecules, 38, **2005**, 6068-6078