

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond
Füüsika Instituut

Kaspar Roosalu

**Väikeste nurkade röntgenhajumise meetodi arendamine ja
kasutamine nanoosakeste karakteriseerimiseks**

Magistritöö

Juhendaja: TÜFI vanemteadur HUGO MÄNDAR

Tartu 2012

Sisukord

1	Sissejuhatus	4
2	Kirjanduse ülevaade	6
2.1	Hajumise eksperiment	6
2.2	Diferentsiaalne hajumisristlõige	7
2.3	Diferentsiaalne hajumisristlõige ja proovi struktuur	8
2.4	Kalibreerimine absoluutskaalasse	10
2.5	Hajumisandmete põhilised töötlustapid.....	13
2.5.1	Fooni, neeldumise korrektsioon	14
2.5.2	Piluefekti korrektsioon	15
2.5.3	Absoluutsesse skaalasse viimine	16
3	Mõõteseadmed.....	17
3.1.1	KRM-1 ja SmartLab	17
3.1.2	Liikuv pilu	18
3.1.3	1D detektor Mythen 1k, kaamera aken ja primaarkiire löikaja	19
3.1.4	Proovihoidja	21
4	Eksperimentaalne osa	23
4.1	Liikuv pilu	23
4.1.1	Lupolen.....	24
4.2	Hajumiseksperimendid	25
4.2.1	Ti(OBu) ₄	25
4.2.2	SnO ₂ ja Y ₂ O ₃	26
4.2.3	Süsiniku nanoosakesed.....	28
4.2.4	PtO ja PdO.....	29
4.2.5	Kulla kolloidosakesed	30
4.2.6	Valgu uuringud.....	31
	Arutelu.....	32

Kokkuvõte	35
Tänuavaldused.....	37
Development and Application of Small Angle X-ray Scattering for Characterization of Nanoparticles.....	38
Kasutatud kirjandus.....	40

1 Sissejuhatus

Väikeste nurkade hajumise meetodite (SAS – i.k. Small Angle Scattering) alguseks võib lugeda 1936. aastat, kui prantsuse füüsik André Guinier märkas oma röntgenkaamera juures, et mõned proovid hajutavad tugevalt kiirgust väikeste nurkade suunas, teised aga mitte. Selgus, et tugevalt hajutavad mittehomogeensed materjalid terasuurusega 10-100 nm. Peagi leiti ka matemaatiline seos, nn. Guinier' lähend, hajumiskõvera kuju ja tera suuruse vahel (Guinier, 1939). Avastus pälvis tähelepanu, kuna esimene kommertsiaalne elektronmikroskoop ilmus alles mõne aasta pärast. 1948. aastal teostas Bruno Zimm valguse hajumise eksperimente absoluutses skaalas, ning määras polüstüreeni molekulmassi lahjas lahuses (Zimm, 1948). Samal aastal viis Donald J. Hughes läbi väikeste nurkade neutronhajumise katsed. Neljakümnendate lõpus disainis Otto Kratky esimese kaubandusliku väikeste nurkade röntgenhajumise kaamera, mis leiab tänaseni laialdaselt kasutust. Koos Günther Porod' tugeva teoreetilise panusega oli viiekümnendate lõpuks väikeste nurkade hajumisele vundament rajatud.

Väikeste nurkade röntgenhajumise meetodit (SAXS – i.k. Small Angle X-ray Scattering) kasutatakse ainete struktuuri uurimisel põhiliselt läbiva kiire režiimis. Objektile suunatakse röntgenkiir ja registreeritakse objekti läbinud kiire intensiivsuse jaotust primaarkiire lähedal, tavaliselt Braggi nurga θ piirides 0.05° kuni 5° . Kuna röntgenkiirguse hajumine aines toimub elektronidelt, siis sobivad analüüsiks materjalid, kus esineb elektrontiheduse muutused vahemikus mõnest kuni 100 nanomeetrini. Kasutades eriti väikeste nurkade röntgenhajumist (USAXS), on võimalik uurida osakesi kuni suurusteni mõned mikromeetrid (14). Sellele kriteeriumile vastab väga lai valik erinevaid proove - kolloidlahused, polümeerid, makromolekulid lahustes, savid, metallid. Analüüsi tulemusel määratakse molekulide, osakeste või pooride keskmine suurus, kuju, osakese ja lahuse eralduspinna karedus, ning ka osakeste suurusjaotust. Lisaks nanostruktuursete parameetrite määramisele võimaldab SAXS hinnata lahuses makromolekulide molekulmassi täpsusega 10%, mis on enamasti piisav valkude oligomerisatsiooni astme määramiseks (15).

Aastal 1980 hangiti Tartu Ülikoolile väikeste nurkade röntgenhajumise SAXS seade KRM-1. Seadet praktiliselt ei saadud kasutada, sest esiteks puudusid sobivad proovid. Teiseks, andmetöötlus oli keeruline ilma võimsa arvutustehnika ja tarkvarata. Kolmandaks, sai tollal hajumiskõveraid registreerida vaid graafiliselt paberlindile. Hoolimata nendest puudustest võib leida viimase kahekümne aasta SAXS alasest kirjandusest mitmeid

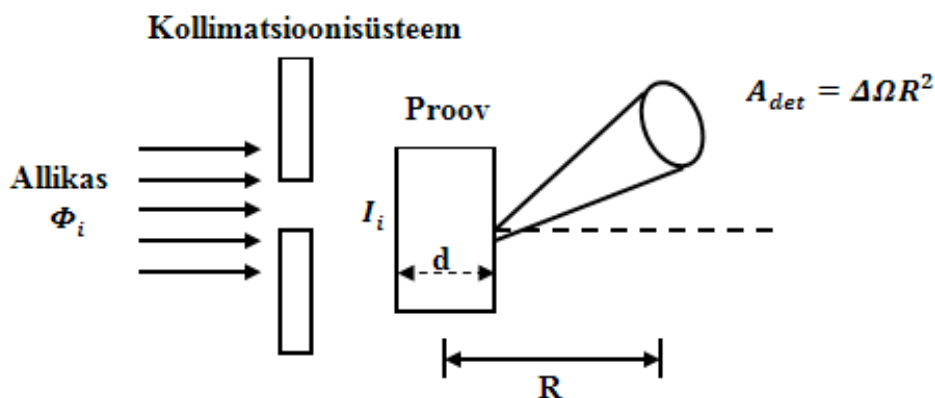
huvitavaid töid selle kaamera rekonstrueeritud versiooni kasutamisest polümeeride (Ginsburg, et al., 2001), fullereeni C60 (Ginzburg, et al., 2005), polüuretaani (Shilov, et al., 1987), n-butanoolis olevate Zr butoksiidi tetrameeride (Kanazhevskii, et al., 2006), nanostruktuurse teemandi (Butenko, et al., 2000) orgaanika-anorgaanika polümeer-komposiitide (Mamunya, et al.) uurimisel.

Käesoleva töö eesmärkideks on esiteks seadme KRM-1 täiustamine eesmärgiga saada täpne, kiire ja mugav röntgenhajumise kaamera, suudab hajumiskõvera registreerimisele lisak määrata suurused, osakeste hajumisristlõike arvutamiseks. Teiseks SAXS analüüsimetoodika väljatöötamine nanoosakeste uurimiseks seadmel KRM-1. Kolmandaks, analüüsimetoodika kontrollimine erinevate materjaliklasside jaoks.

2 Kirjanduse ülevaade

2.1 Hajumise eksperiment

Vaatleme järgnevalt tüüpilist hajumise eksperimenti. Joonisel 1 on kujutatud proovi paksusega d , millele langeb kollimeeritud kiirgus lainepikkusega λ_i . Suurem osa pealelangevast kiirgusest läbib proovi ilma vastasmõjuta, osa kiirgusest neeldub proovis. Teatud osa kiirgusest interakteerub prooviga, ning hajub nurga all 2θ . Hajumiseksperimentis vaatleme hajunud kiirguse intensiivsuse I sõltuvust nurgast 2θ ja kaugusel R mingi kiirgustundliku detektoriga. Registreeritud hajumiskõver sisaldab olulist informatsiooni proovi struktuuri kohta. Näiteks röntgenkiirte kasutamisel on väikeste nurkade all hajunud kiirguse intensiivsuse nurksõltuvus määratud hajutavate osakeste suuruse ja väliskuju poolt, suurte nurkade all aga osakeste sisestruktuuri ehk aatomstruktuuri poolt. Seetõttu saame vastavat intensiivsuse jaotust uurides teha kindlaks hajutava osakese ehitust kirjeldavad füüsikalised parameetrid.

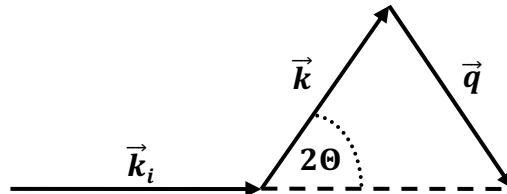


Joonis 1. Hajumiseksperimenti põhimõtteskeem. Pealelangeva kiirguse voog Φ_i , intensiivsus I_i , proov paksusega d , kaugusel R asub detektor kiirgustundliku ava pindalaga $A_{det} = \Delta\Omega R^2$.

Sageli esitatakse hajunud intensiivsuse jaotus sõltuvalt hajumisnurgast θ või 2θ . Viimane kannab difraktsioonianalüüsi korral nimetust difraktsiooninurk. Hajumiskõverate võrdlemiseks, mis võivad olla mõõdetud erinevaid kiirguse lainepikkusi, nurkvahemikke, detektori kauguseid või isegi teisi kiirguse liike kasutades, on mugavam kasutada hajunud

kiirguse intensiivsuse sõltuvust hajumisvektorist \vec{q} . Hajumisvektor \vec{q} on hajunud kiirguse lainevektori mooduliga $|\vec{k}|$ ja hajumisnurgaga 2θ seotud järgmiselt:

$$q = |\vec{q}| = 2 \cdot |\vec{k}| \cdot \sin \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \theta. \quad (1)$$



Joonis 2. Hajumisvektori \vec{q} graafiline definitsioon. \vec{k}_i ja \vec{k} on pealelangeva ja hajunud kiirguse lainevektorid, kusjuures $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$.

2.2 Diferentsiaalne hajumisristlõige

Diferentsiaalne hajumisristlõige on füüsikaline suurus, mis seob hajumiseksperimendis mõõdetud intensiivsuse $I = f(2\theta)$ proovi füüsikaliste parameetritega. Hajumiseksperimendis võrdleme pealelangeva kiirguse intensiivsust I_i nurga 2θ all hajunud kiirguse intensiivsusega I , mida kaugusel R registreerib detektori kiirgustundlik element pindalaga $A_{det} = \Delta\Omega R^2$ (joonis 1). Hajunud ja pealelangeva kiirguse intensiivsuste suhe annabki meile proovi **diferentsiaalse hajumisristlõike** ruuminurga kohta, mida tähistatakse järgmiselt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I \cdot R^2}{I_i}. \quad (2)$$

Selle ühikuks on cm^2 . Normeerides selle suuruse proovi ruumalaga, saame diferentsiaalse hajumisristlõike ühikulise proovi ruumala kohta, mida nimetatakse hajumisteepikkuse tiheduseks ning tähistatakse järgmiselt:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega'} \quad (3)$$

ja ühikuks saame cm^{-1} . Suurus $d\Sigma/d\Omega$ näitab, milline on tõenäosus, et pealelangeva kiirguse kvant hajub ühikulisest proovi ruumalast ruuminurka $d\Omega$. See on analoogne valguse hajumisest tuntud Rayleigh suhtega. $d\Sigma/d\Omega$ iseloomustab kvantitatiivselt proovi ja kiirguse vahelist interaktsiooni ja sisaldab kogu informatsiooni proovi struktuuri kohta. Sageli väljendatakse absoluutset intensiivsust ka elektronhajumise ühikutes. Selleks normeeritakse

hajumistee pikkuse tihedus ühe elektroni hajumisristlõike suhtes. Saadud suurust võib tähistada kui $\frac{I_{s.a.u.}}{V}$ ning arvutada valemist

$$\frac{I_{s.a.u.}}{V} = \frac{d\Sigma}{d\Omega} \frac{1}{r_{el}^2} \quad (4)$$

kus r_{el} on elektroni klassikaline raadius (Thomsoni raadius, $r_{el} = 2.818 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$). SAXS analüüsidel on andmetöötuse esimeses etapis eesmärgiks määrata hajumisristlõike sõltuvus hajumisvektorist. Sellealane vastav teoreetiline ülevaade on esitatud järgnevas osas.

2.3 Diferentsiaalne hajumisristlõige ja proovi struktuur

Vaatame kiirguse hajumist proovi aatomitelt mille asendit kirjeldavad positsioonid r_i ja mille koguarv osakeses on N (Lindner, 2002). Proovile langev tasalaine interakteerub iga aatomiga i . Summaarne hajunud kiirgus on aatomitelt saabuvate sfääriliste lainete interferentsi tulemus, mille saab esitada igalt aatomilt lähtuva kiirguse lainefunktsioonide summana:

$$A(\vec{q}) \propto \sum_N b_i e^{-i\vec{q}\vec{r}_i}, \quad (5)$$

kus b_i on i -nda aatomi poolt hajutatud kiirguse osa ning sõltub hajumiseksperimenti tüübist. Röntgenkiirguse korral toimub hajumine aatomi elektronidelt. Kuna väikeste nurkade hajumiseksperimentis uuritavad vahekaugused on palju suuremad aatomite vahelistest kaugustest, siis võime summa valemis (5) asendada integraaliga üle hajutava osakese ruumala:

$$A(\vec{q}) \propto \int_V \rho(\vec{r}_i) e^{-i\vec{q}\vec{r}_i} dr. \quad (6)$$

Suurust $\rho(\vec{r}_i) = \sum b_i/V$ nimetatakse **hajumistiheduse jaotuseks**. Neutronite korral on $\rho(\vec{r}_i)$ seotud hajumistee pikkuse tihedusega, nähtaval valgusel aga murdumisnäitajaga n ning röntgenkiirguse korral elektrontihedusega ρ_{el} .

Vaadeldes n nanoosakest (igähes N aatomit) positsioonidel r_k mingis keskkonnas, siis kõikidelt osakestelt hajunud laine summaarne amplituud avaldub järgmiselt:

$$F(\vec{q}) \propto \sum_k A_k(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\vec{r}_i}. \quad (7)$$

Keskmistades selle üle kõigi orientatsioonide ning korrutades valemi (7) kaaskompleksiga (sest eksperimendis me registreerime intensiivsust mitte laine amplituudi) saame diferentsiaalse hajumisristlõike funktsioonina hajumisvektorist:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) \propto \langle F(\vec{q})\overline{F(\vec{q})} \rangle = \langle \sum_i \sum_j b_i b_j e^{-i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle. \quad (8)$$

Elastset hajumist vaadeldes eeldame, et iga hajutava osakese paari juures mängib rolli vaid nende suhteline positsioon (jätame arvestamata mitmekordse hajumise, neeldumise ja mitteelastse hajumise) (Lindner, 2002). Sellisel juhul saab valemi (8) esitada järgmiselt:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) \propto (\rho - \langle \rho \rangle)^2 \int_V P(r) e^{-iqr} dV, \quad (9)$$

kus ρ on osakeste hajutamistihedus, $\langle \rho \rangle$ keskkonna hajutamistihedus. $\rho - \langle \rho \rangle$ on hajutavate osakeste **kontrast** ümbritseva keskkonna suhtes, mis iseloomustab kiirguse ja aine vahelise interaktsiooni tugevust. Kontrast avaldub röntgenkiirguse korral järgmiselt:

$$\rho - \langle \rho \rangle = \left(\frac{\sum_i Z_i}{V} - \frac{\sum_j Z_j}{V} \right) r_{el}, \quad (10)$$

kus $\sum_i Z_i$ on hajutavate osakeste elektronide arv ja $\sum_j Z_j$ keskkonna (näiteks puhverlahus) elektronide arv mingis proovi ruumalas V . r_{el} on klassikaline elektroni raadius.

Tegur $P(r)$ on nanoosakese kuju- ja struktuurfaktori korrutis. Kujufaktor võtab arvesse osakese kuju ja struktuurfaktor kirjeldab hajutavate osakeste vahelisest paiknemist proovis ja selle korrapära. Struktuurfaktor avaldub sellisel juhul, kui uuritavas proovis tekib interferents üksikutelt hajutavatelt osakestelt lähtuvate lainete vahel. Selline olukord esineb siis, kui proovi kontsentratsioon osakeste suhtes on suur. Seetõttu püütakse struktuurfaktori ilmnemise vältimiseks hoida SAXS eksperimentides osakeste kontsentratsioon võimalikult väike (tavaliselt alla 10%).

Järgnevalt me eeldame, et uuritavad osakesed jaotuvad proovis isotroopselt, sellisel juhul tuleb keskmistada hajuv kiirguse intensiivsus üle kõigi võimalike hajutava osakese orientatsioonide, mis annab summaarse hajunud kiirguse intensiivsuse järgmisel kujul (Glatter, et al., 1982):

$$I(q) \propto \int_0^{\infty} \frac{r^2 \sin(qr) \gamma(r)}{qr} dr, \quad (11)$$

kus $\gamma(r)$ nimetatakse korrelatsioonifunktsiooniks.

Kui funktsioon $\gamma(r)$ on normeeritud üle osakese ruumala, siis iseloomustab see tõenäosust, et kaks punkti proovis, mille vahemaa on r , asuvad hajutava osakese sees. Ruumala järgi normeeritud $\gamma(r)$ funktsiooni nimetatakse paaride jaotusfunktsiooniks $p(r)$:

$$p(r) = \frac{4\pi r^2 \gamma(r)}{V}, \quad (12)$$

Kuna paaride jaotusfunktsiooni kuju järgi on võimalik hinnata ja määrata hajutava osakese kuju, siis seda funktsiooni kasutatakse sageli SAXS analüüside tulemuste esitamisel. Kolmas oluline parameeter, mis sageli arvutatakse SAXS uuringutes, on hajutava osakese inertsiraadius R_g . Eeldades, et hajutavad osakesed on sfäärilised, saab hajunud kiirguse intensiivsuse muutuse sõltuvalt argumendist q nulli lähedal esitada järgmise lähendusega:

$$I(q) = \left(1 - \frac{R_g^2 q^2}{3} + \delta\right) I(0) \quad (13)$$

kus R_g^2 on hajutava osakese inertsiraadius ehk ruutkeskmine kaugus osakese massikeskmest. δ on lähenduse jääkviga (Glatter, et al 1982). Esimeses lähenduses saab valemi (13) kirja panna kujul (arvestades eksponentsiaalfunktsiooni Taylori rittaarenduse esimesi liikmeid):

$$I(q) = e^{-\frac{R_g^2 q^2}{3}} I(0). \quad (14)$$

Võttes siin mõlemast poolest logaritmi, saame sirge võrrandi, mille tõusust on võimalik määrata R_g^2 :

$$\text{Log}(I(q)) = -\frac{R_g^2 q^2}{3} + \text{Log}(I(0)). \quad (15)$$

Näiteks sfäärilise osakese puhul on inertsiraadiuse ja diameetri järgmine vahel on seos:

$$R_g^2 = \frac{3R^2}{5}. \quad (16)$$

2.4 Kalibreerimine absoluutskaalasse

Absoluutne kalibreerimine seob hajumiseksperimendis mõõdetud intensiivsuse proovi diferentsiaalse hajumisristlõikega. Kui kalibreerimata hajumisandmetest on võimalik määrata osakese keskmist kuju ja mõõtmeid, siis kalibreeritud andmetest saab määrata näiteks osakeste molekulaarmassi, piklike osakeste korral massi ühikulise pikkuse kohta, planaarsete puhul massi ühikulise pindala kohta ning erinevate faaside ruumalade suhteid (Glatter, et al., 1982 lk 151-157). Valemist (2) on näha, et hajumisandmete absoluutsesse skaalasse viimiseks

on vaja teada proovile langeva kiirguse intensiivsust. See aga jääb mitmeid suurusjärke kõrgemale kasutatavate detektorite tööpiirkonnast. Primaarkiire intensiivsuse mõõtmiseks on välja töötatud mitmeid kaudseid meetodeid, mis omakorda jagunevad primaarseteks ja sekundaarseteks.

Primaarmedodid põhinevad täielikult karakteriseeritud tehnika rakendamises ning võimaldavad leida otse primaarkiire intensiivsuse. Lihtsaimaks neist on kiirguse nõrgendamine neeldumise teel detektorile sobiva intensiivsuseni. Luzzati kasutas selleks nikkelfooliumist pakette (Luzzati, 1960). Sellises nõrgendajas peab olema iga fooliumileht individuaalselt kalibreeritud, kuna paketti ladudes liituvad neeldumistegurite vead. Suurem ebameeldivus selle tehnika juures on rangelt monokromaatse kiirguse nõue, tingituna pöörvõrdelisest sõltuvusest lainepikkuse ja neeldumisteguri vahel.

Polükromaatse kiirguse puhul (näiteks ilma monokromaatorita röntgentorust saadav) saab primaarkiirt nõrgendada täpselt karakteriseeritud mehhaanilise süsteemiga, ning mõõta tavalise detektoriga. Üheks selliseks meetodiks on nõrgendamine rotaatori meetodil (Kratky, O, 1964). Primaarkiire ette asetatakse kiiresti pöörlev aukudega ketas. Kiirgus jõuab allikast detektorini vaid siis, kui kettas olev ava läbib primaarkiire tasandit. Teades ketta avade summaarset pindala ja primaarkiire ristlõikepindala ketta tasandis, saab nende suhtest arvutada välja süsteemi nõrgendusteguri. Rotaatori miinusteks on suhteliselt keeruline konstruktsioon ja tehnilised probleemid väikeste avade (suurusjärg 1 μm^2) valmistamise ning pindala määramine juures.

Rotaatori puudustest ajendatuna töötati välja liikuva pilu (MS) meetod (Stabinger, et al., 1978), kus primaarkiire teele paigaldatakse kaks kiire tasandiga risti olevat pilu. Üks neist, laiusega L_r , asub registreerimistasandi ees. Teine, laiusega L_f , asub röntgentoru fookuse lähedal ning liigub kiirusega v üle kogu kiire kõrguse. Primaarkiire intensiivsus ühikulise kõrguse kohta P_0 avaldub järgmiselt:

$$P_0 = \frac{N \cdot v}{L_r \cdot L_f}, \quad (17)$$

kus N on pilu liikumise ajal registreeritud summaarne loenduste arv. Proovile langenud kiirguse summaarse intensiivsuse saamiseks tuleb P_0 korrutada läbi kiire integraalse kõrgusega detektori tasandis. Liikuva piluga on kerge määrata ka proovide neeldumist.

Selleks mõõdetakse proovihoidjas olevat proovi läbinud kiirguse intensiivsus P_{sb} analoogselt primaarkiire omale ning proovi läbilaskvustegur arvutatakse valmist:

$$T_{sb} = \frac{P_{sb}}{P_0}. \quad (18)$$

Liikuva pilu meetod on piisavalt kiire kasutamaks seda laboris rutiinselt hajumisandmete absoluutsesse skaalasse viimiseks ning proovide ja puhvrite neeldumise määramiseks.

Kiirguse nõrgendamise abil absoluutse intensiivsuse määramine eeldab alati vastava kalibreeritud aparatuuri olemasolu (rotaator, MS). Selliste vahendite puudumisel on võimalik viia absoluutset kalibreerimist läbi proovide abil, mille diferentsiaalset hajumisristlõiget on võimalik arvutada proovi füüsikalistest parameetritest. Üheks võimaluseks on mõõta hajumist puhastelt vedelikelt, mille diferentsiaalne hajumisristlõige $q = 0$ juures on otseselt seotud nende isotermilise kokkusurutavusega X_T (Guinier, et al., 1955):

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(0) = \rho n_e^2 r_{el}^2 (\rho kT) X_T, \quad (19)$$

kus ρ on hajutavate osakeste (vedelikes molekulid) kontsentratsioon, n_e elektronide arv hajutaja kohta, r_{el} on elektroni Thomsoni raadius, k Boltzmanni konstant ning T absoluutne temperatuur. Mõõtes ära puhta vedeliku hajumiskõvera ning korrigeerides seda erinevate foonide ja neeldumise suhtes, saame horisontaalse sirge. Selle sirge keskmise intensiivsuse ja arvutatud vedeliku diferentsiaalse hajumisristlõike suhe annab meile kalibreerimisteguri. Sama seadmega registreeritud suvalise proovi hajumiskõverat (fooni ja neeldumise suhtes korrigeeritud) selle teguriga läbi korrutades, saame tulemuseks absoluutse intensiivsuse skaalas hajumiskõvera. Kuna vedelikud on nõrgad hajutajad, siis tuleb sellise kalibreerimise jaoks andmeid koguda kuni 50 tundi (Dreiss, et al., 2005), mis muudab selle meetodi kõlbmatuks igapäevaseks kasutamiseks.

Teine võimalus kalibreerimiskonstandi määramiseks on vaadata hajumist kahefaasilistelt terava piirpinnaga süsteemidelt. Üheks selliseks on näiteks räni kolloidosakesed vees (Dreiss, et al., 2005). Porod' seaduse kohaselt kahaneb sellistes süsteemides diferentsiaalne hajumisristlõige suurte q väärtuste juures pöördvõrdeliselt q neljanda astmega (Porod, 1951), ehk me saame diferentsiaalse hajumisristlõike piirväärtuse sellisel juhul esitada järgmiselt:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right) q^4 = 2\pi \frac{S}{V} \Delta \rho^2 \varphi (1 - \varphi), \quad (20)$$

kus S ja V on vastavalt osakeste pindala ja ruumala, $\Delta\rho^2$ kontrast valemist (10) ja φ osakeste ruumala osa proovis. Eksperimentaalse diferentsiaalse hajumisristlõike piirväärtuse saame lugeda välja Porod' graafikult ($I \cdot q^4 = f(q)$). Kirjeldatud meetodi miinuseks on suur viga, mis tuleb osakeste ruumala ja tiheduse määramatusest ning Porod' kõvera tõlgendamisest. Teisalt on nanoosakestelt saadav signaal mitu suurusjärku tugevam puhaste vedelike omast, ning mõõtmisajad on vaid tundides kümnete asemel. Võrreldes punktkollimaatoritega on pilukollimaatoritega kaameratel kogumisajad veel kordi väiksemad.

Eelnevaga kirjeldatud meetodite kõrval eksisteerivad ka sekundaarmedid, mis seisnevad mõne tugevalt hajutava materjali kalibreerimises primaarmedi abil. Laialdasemalt on sekundaaretalonidena kasutust leidnud klaassüsinik (Zhang, et al., 2009) ning lupolen (Kratky, et al., 1966). Kalibreerimiseks registreeritakse etalonaine hajumiskõver ja valitakse sealt teatud kindla q väärtuse q_C juures üks kalibreerimispunkt intensiivsusega $I_{C,q}$. Samas määratakse ka etalonainet läbinud kiirguse intensiivsus ühikulise primaarkiire kõrguse kohta P_C . Edasi saab välja arvutada etalonainele iseloomuliku kollimatsioonist ja lainepikkusest sõltumatu kalibreerimisteguri KT :

$$KT = \frac{I_C(q_C)R}{AP_C}, \quad (21)$$

kus R on mõõtmiseks kasutatud kaamera raadius ning A primaarkiire pindala detektori tasandis. KT näol on sisuliselt tegemist kaamera raadiuse suhtes normeeritud etalonaine diferentsiaalse hajumisristlõikega kindla q -väärtuse juures. Etaloni abil mõne uuritava aine hajumiskõvera $I_S(q)$ (puhvri suhtes korrigeeritud) absoluutsesse skaalasse viimiseks saame kasutada siis valemit:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = KT \frac{I_S(q)}{I_C(q_C)} \frac{T_C}{RT_S}, \quad (22)$$

kus T_S ja T_C on vastavalt proovi ja etalonaine läbilaskvused.

Käesolevas töös on leidnud kasutust kaks eelpool mainitud meetodit. Kasutatud on liikuvat pilu, et kontrollida varemvalmistatud lupoleni proovi (Roosalu, 2010) kalibratsiooni.

2.5 Hajumisandmete põhilised töötlusetapid

Hajumiseksperimendist saadud algandmed vajavad enne edasist kvantitatiivset analüüsi korrigeerimist. 1D detektorist loetud andmed vajavad konverteerimist hajumisvektori skaalasse, arvestades seadme geometriat ja detektori parameetreid. Selle sammuga saab

tavaliselt hakkama detektorit juhtiv tarkvara. Edasi tuleb hajumiskõverat korrigeerida puhvri hajumise, kaamera ja detektori fooni ning neeldumise suhtes. Punktkollimatsiooniga kaamera puhul on selle etapi tulemuseks puhta uuritava aine hajumiskõver. Pilukollimatsiooni korral järgneb veel piluefekti korrigeerimine. Seejärel saab andmetele rakendada juba mõningast kvantitatiivset analüüsi, näiteks arvutada hajutavate osakeste inertsiraadiust (Guinier, et al., 1955) ja hinnata kuju. Põhjaliku analüüsi jaoks peab siiski andmed viima absoluutsesse skaalasse. Järgnevalt esitatakse korrigeerimise olulisemate etappide selgitused põhjalikumalt.

2.5.1 Fooni, neeldumise korrigeerimine

Selleks, et saada puhta uuritava aine hajumiskõverat, tuleb registreeritud hajumisandmetel eemaldada kõik uuritavatele hajutajatele mittekuuluv signaal ehk foon. Selleks on:

- kollimatsioonisüsteemi ja kaamera sisepindadelt hajunud ning peegeldunud kiirgus – kaamera foon;
- detektori termiline müra ja kosmiline kiirgus – detektori pimefoon;
- puhvrist või küvetist lähtuv signaal.

Erinevate foonide osatähtsuse hindamiseks võib tuua näite käesolevas töös kulla kolloidosakeste mõõtmisest. Kõige väiksema panuse neist kolmest andis detektori pimefoon, mida mõõdeti suletud röntgentoru aknaga. Detektori Mythen 1K (detektorist täpsemalt punktis 3.1.3) puhul oli see suurusjärgus 10^{-3} cps (loendust sekundis). Kaamera KRM-1 foon täisvõimsusel on suurusjärgus 10^{-1} cps. Puhvi hajumine on suurusjärgus 0.12 cps, ning keskmine kullaosakeste signaal 3.5 cps. Selleks, et mõõta osakestelt hajunud intensiivsust väiksema standardhälbega, kui on puhvri hajumise intensiivsus, tuleks osakestelt hajuvat signaali koguda aja t jooksul, mis peab rahuldama tingimust:

$$t > \frac{I_S}{I_{BG}^2}, \quad (23)$$

kus I_{BG} on fooni intensiivsus, mis peab olema väiksem proovi hajumise standardhälbest. Näiteks, kui proov annab intensiivsuse 3.5 cps, siis täpsuse 0.1 cps saamiseks, peab mõõtma proovi hajumist koguaajaga vähemalt 350 sekundit.

Foonide lahutamisel proovi hajumiskõverast, tuleb arvestada proovi ja puhvri läbilaskvusi T , mis on defineeritud järgmiselt:

$$T = \frac{I_t}{I_0}, \quad (24)$$

kus I_0 on proovile (puhvri) langenud ja I_t proovi (puhvrit) läbinud kiirguse intensiivsus. Puhta uuritava aine hajumiskõvera $I_s(q)$ saamiseks kasutatakse järgmist valemit (King, 1999):

$$I_s(q) = \frac{1}{T_s} \{ [I_{sb}(q) - BG] - T_b [I_b(q) - BG] \}, \quad (25)$$

kus $I_{sb}(q)$ on proovi hajumiskõver, T_b on puhvri läbilaskvus, $I_b(q)$ puhvri hajumiskõver ning BG koosneb detektori pimefoonist ja kaamerafoonist. T_s on puhta proovi läbilaskvus, mis leitakse valemist

$$T_s = \frac{T_{sb}}{T_b}, \quad (26)$$

kus T_{sb} tähistab proovi läbilaskvust. Valem (24) kehtib vaid juhul, kui proovi ja puhvri paksused on samad, vastasel juhul tuleb T_{sb} ja T_b normeerida samale paksusele.

2.5.2 Piluefekti korrektsioon

Pilukollimatsiooniga kaameratel mõõdetud hajumiskõveratel esineb primaarkiire lõplikest mõõtmetest tingitud intensiivsuse laialimäärimise efekt. Joonfookusest saanud primaarkiirt võib vaadelda kui mitut üksteise kõrval asetsevat punktfookusega kiirt. Piluefekt seisneb siis kõikidelt kiirtelt saanud intensiivsuste integreerimises üle reaalse primaarkiire profiili. Selline hajunud kiirguse intensiivsuse laialimäärimise efekt sõltub nii primaarkiire kõrgusest, kui ka laiuusest. Piluefekti arvesse võtmiseks on kaks põhimõttelist võimalust. Esiteks võib määritud hajumiskõvera lähendamisel rakendada simuleeritud kõverale laialimäärimise algoritme (Glatter, et al., 1993) Teiseks, lahendada integraalvõrrand, kus tundmatuks on punktfookuse hajunud intensiivsuse jaotus registreerimistasandis (Strobl, 1970). Selle tulemusel saadakse punktkollimaatorile vastav intensiivsus $I_{point}(q)$. Käesolevas töös on kasutatud viimast meetodit korrektsiooniks.

2.5.3 Absoluutsesse skaalasse viimine

Läbiva kiirguse geometrias ja pilukollimatsiooniga kaamerate juures tuleb hajunud kiirguse $I_s(q)$ (ühikuks on kvante sekundis) absoluutsesse skaalasse kalibreerimisel lähtuda järgmisest valemist (Stribeck, 2007):

$$\frac{J(s)}{V} = \frac{R}{r_e^2 \lambda d T_s H L} \frac{I_s(q)}{P_0}, \quad (27)$$

kus R on kaamera raadius, d on proovi paksus, L on pilu pikkus detektori tasandis, H on sama pilu integraalne laius. $\frac{J(s)}{V}$ (ühikuks on e.u./nm⁴) on piluefekti kohta korrigeerimata hajumistepikkuse tihedus eksponeeritava proovi ruumala kohta. Praktilistes arvutustes me lähtume töös (Strobl, 1970) esitatud teooriast mille kohaselt absoluutse intensiivsus saadakse järgmisest valemist (ühikuks on e.u./nm³):

$$I_s(q) = I_{point}(q) \frac{R^2}{P_0 L d r_e^2} \cdot I_s(q) = I_{point}(q) \frac{R^2}{P_0 L d r_e^2}. \quad (28)$$

Selles valemis on kasutatud piluefekti suhtes korrigeeritud intensiivsust $I_{point}(q)$ (ühikuks on kvante sekundis pindala ühiku kohta), mis saadakse mõõdetud intensiivsusest töös (Strobl, 1970) kirjeldatud meetodil.

3 Mõõteseadmed

Väikeste nurkade hajumiseksperimentis kiiritatakse uuritavat proovi kollimeeritud röntgenkiirega. Proov asub goniomeetri pöördeteljel ning sellelt hajunud kiirgust registreeritakse detektoriga. Proovi ja detektori vahelist kaugust nimetatakse kaamera raadiuseks. 0D detektori puhul on hajunud kiirguse nurksõltuvuse registreerimiseks vajalik detektori nihutamine või pööramine ümber goniomeetri telje 1D ja 2D detektori kasutamisel registreeritakse kogu kiirguse nurksõltuvus detektorit liigutamata.

3.1.1 KRM-1 ja SmartLab

Käesolevas töös on hajumiseksperimentide läbiviimiseks kasutatud kahte röntgenseadet. Vanem neist, joonkollimatsiooniga KRM-1 (foto 1), kasutas algselt NaI:Tl stsintillatsioon detektorit, mis sai töö käigus asendatud moodsa 1D detektoriga Mythen 1K. Koordinaaditudliku detektori kasutuselevõtmisega kaasnes vajadus kaamerale konstrueerida suure pindalaga väljundaken ning primaarkiire püüdja. Seadme KRM-1 kiirgusallikaks kasutati vaskanoodiga röntgenkiire toru BSV-29. Toru maksimaalne võimsus on 1.5 kW, kuid mõõtmistel oli töörežiimiks valitud 25 mA/36 kV. Röntgentoru kiirgus kollimeeriti kolmest pilust koosneva süsteemiga. Absoluutse intensiivsuse määramise eksperimentiks oli röntgentoru ja kaamera vahele paigaldatud liikuva pilu seade, mille ehitust on täpsemalt kirjeldatud punktis 3.1.2.

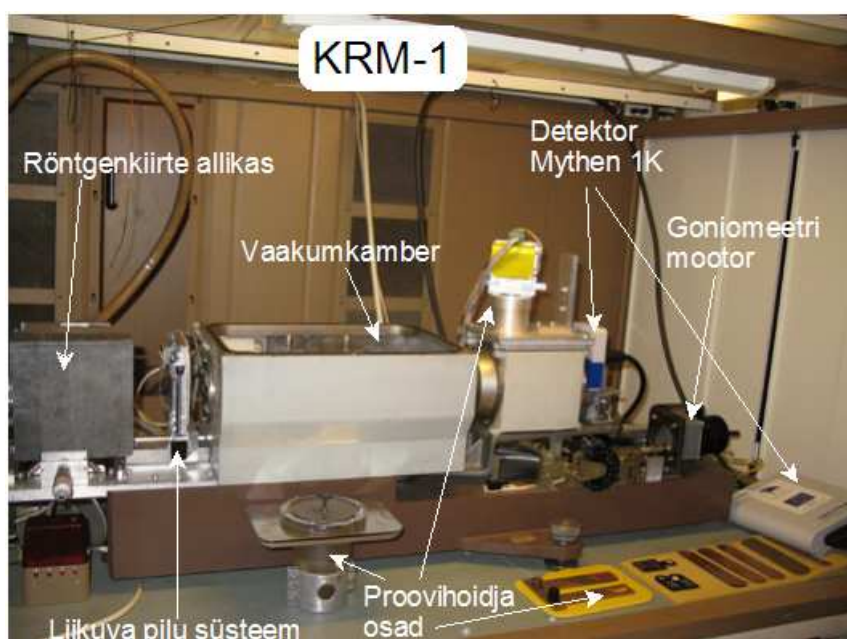
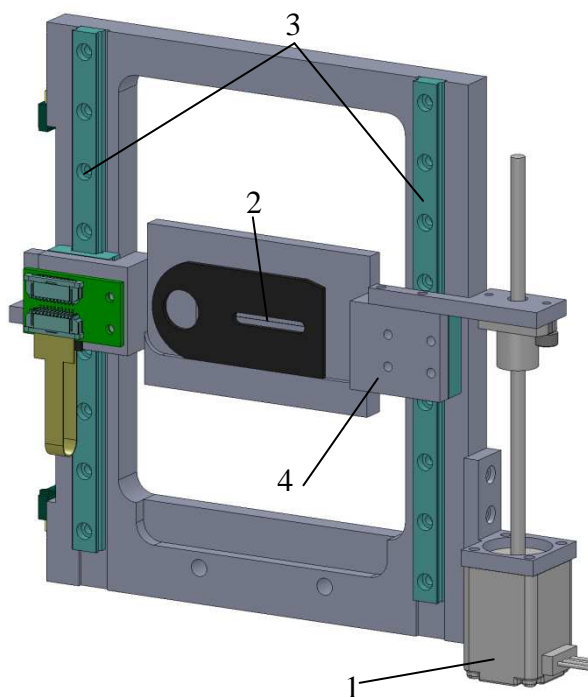


Foto 1. SAXS kaamera üldvaade koos olulisemate komponentidega

Uus, 2011 aastal hangitud Rigaku röntgenseade SmartLab (SL) on võimeline röntgendifraktsiooni ja röntgenpeegelduse analüüside kõrval teostama ka SAXS mõõtmisi. SmartLabil on 9kW pöörleva anoodiga kiirusallikas ning kõrglahutusega röntgenoptika. Kiirguse registreerimine käib SAXS režiimis stsintillatsioonidetektoriga.

Mõlemal seadmel on sarnane kaameraraadius, SL raadius on 320 mm ning KRM-1 raadius on 319 mm. SL-i eeliseks on suur kiirguse intensiivsus, kuid puudub võimalus absoluutse intensiivsuse määramiseks. KRM-1 enamus kiiretest asub vaakumis. Sobiva proovi korral võib selle ka vaakumisse asetada. Oluliseks parameetriks SAXS mõõtmistel on minimaalne registreeritav hajumisnurk, mis on vanemal seadmel 0.08° , uuemal 0.13° . Mida väiksem on mõõdetav hajumisnurk, seda suuremaid hajutavaid osakesi saab seadmega uurida.

3.1.2 Liikuv pilu



Joonis 3. 3D mudel töös kasutatud liikuvast pilust. Välja on toodud põhilised osad: 1 – mootor, 2 – pilu, 3- siidid, 4 – kelk.

Töös kasutatud liikuva pilu seade on meie labori originaalne konstruktsioon (joonis 3). Seade ehitati selliselt, et pilu võiks primaarkiirt varjamata paikneda nii kiirest ülal- kui ka allpool. Pilu kelgu nihutamiseks on kasutatud 1.8° pöördesammuga mootorit, mis koos 0.3048 mm keermesammuga annab teoreetiliseks minimaalseks lahutuseks $15.24 \mu\text{m}$. Seadme ühe siini peal on optiline skaala kelgu sees paikneva positsioonianduri jaoks, mis võimaldab meil reaalajas kontrollida pilu asendit. Mootorit juhib firma Trinamic kontroller TMCM-102, mille külge on ühendatud ka seadme positsiooniandur, ning kaks piirlüliti. Seade võib töötada nii arvuti poolt

juhitavana kui ka autonoomses režiimis kontrollerisse laetud programmi alusel. Seadme käivitamisel viib kontroller automaatselt läbi piirlülite otsimise, ning määrab pilu absoluutse positsiooni. Nõnda on primaarkiire ja pilu asukohad raudvaraliselt seotud ning primaarkiire

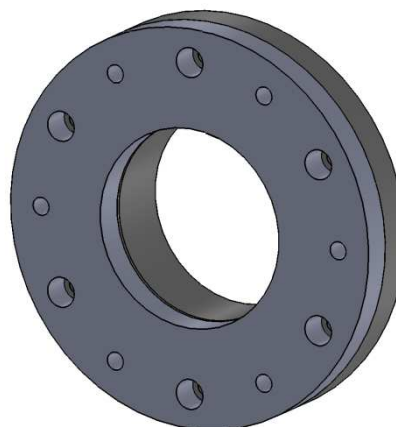
skaneerimiseks pole vaja selle piirkonda enne igat mõõtmist määrata. Seadme külge käivad standardsed pilud nelja väikese neodüümmagneti abil.

Liikuva pilu seade on paigutatud röntgentoru ja kaamera esimese pilu vahele. Selline asetus nõudis toru kaamerast eemale viimist, mistõttu langes primaarkiire intensiivsus proovi asukohas, kuid seda kompenseerib järgmises punktis kirjeldatud 1D detektori kasutamine.

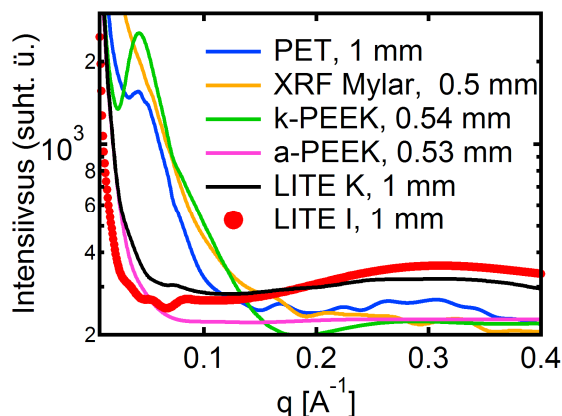
3.1.3 1D detektor Mythen 1k, kaamera aken ja primaarkiire lõikaja.

Seadmel KRM-1 originaalis kasutati NaI:Tl stsintillatsioon detektorit 50 μm diskrimineeriva piluga. Hajumiskõvera registreerimiseks pidi seega muutma detektori ja primaarkiire vahelist nurka väikese sammu kaupa, ning igas punktis kogumisaja vältel hajunud kiirguse mõõtma. Summaarne kogumisaeg sõltub seega sammu pikkusest, mõõdetavast nurkvahemikust ning kogumisajast punktis. Kogumisaegade vähendamiseks võeti kaamera juures kasutusele firma Dectris 1D detektor Mythen 1K. Registreerivateks elementideks on 1280 pikslit (vastupingestatud ränidiodid) laiusega 50 μm ning kõrgusega 8 mm. Kiirguse mõõtmisel on ühe kaadri maksimaalseks pikkuseks 400 sekundit.

Detektor paigaldati proovist 319 mm kaugusele, kus teoreetiliselt avaneb proovilt detektorile vaade nurga 11.3° all. Selle vahemiku maksimaalseks kasutamiseks eemaldati kaameralt detektori pilu ja selle hoidja, ning asendati see 50 mm diameetriga õhukesest polümeerkilest aknaga. Kile fikseerimiseks valmistati alumiiniumist raam (joonis 4), kuhu vahele pressiti kummitihendi abil aknamaterjal, mille valikul lähtuti kahest kriteeriumist.



Joonis 4. Kaamera akna 3D mudel.



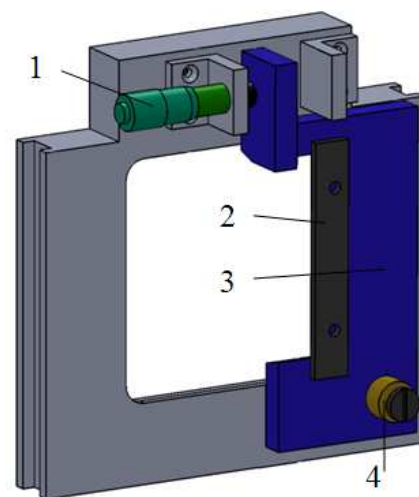
Graafik 1. Akna materjali kandidaatide hajumiskõverad.

Esiteks peab materjal andma minimaalset parasiithajumist röntgenkiirguse käes. Siin lähtuti valikul varasematest mõõtmistest NaI:Tl stsintillatsioon detektoritega, mille tulemused on toodud graafikul 1. Parima tulemuse annab siin kile LITE I (Lipp-Terler, polüeterimiid), kus väikeste nurkade juurde hajunud kiirguse intensiivsus on kõige madalam. Hajumise juures mängib tähtsat rolli kile struktuur. On näha, et poolkristallilised kiled (PET, k-PEEK) annavad väikeste nurkade juures isegi hajumismaksimumi. a-PEEK (a=amorfne) annab küll suuremate q väärtuste juures madala fooni, kuid primaarkiire läheduses on see siiski kõrgem LITE-I hajumisest. Kilede omadused on välja toodud tabelis 1.

Kile	Tüüp	struktuur	Paksus [μm]	μ [cm^{-1}]	Tootja, päritolu
a-PEEK	PEEK	amorfne	9	6.4	Lipp-Terler
k-PEEK	PEEK	poolkristallilised	8	6.4	Victrex
Lite I	PEI	amorfne	50	6.5	Lipp-Terler
Lite K	PEEK	amorfne	50	6.3	Lipp-Terler
XRF kile	pole teada	pole teada	5-6	9.3	Konstanz
Lavsaan	PET	pole teada	10-15	9.1	Kiiev

Tabel 1. Erinevate kilede parameetrid. PEEK - polüeter eeterketoon, PEI – polüeterimiid, PET – polüetüleentereftalaat, μ - lineaarne neeldumiskoeffitsient.

Teiseks oluliseks kriteeriumiks on aknamaterjali vastupidavus mehhaanilisele pingele, mis tekivad kaamera sees oleva vaakumi ja väliskeskkonnast õhurõhkude erinevusest. Selle hindamiseks lähtuti lihtsast loogikast. 50 mm diameetriga aknale rakendub 1 atm suuruse rõhkude erinevuse korral jõud umbes 200 N. 50 μm paksuse akna korral tekib siis kile kinnituskohas materjalis pinget 25 N/mm^2 . Tootja on lubanud maksimaalseks pingeks enne materjali plastset deformatsiooni 90 N/mm^2 (LITE GMBH). Selle arutuskäigu juures on jäetud arvestamata kile kumerdumisest tingitud väikest pindala suurenemist, kuid selle mõju kilele jääb autori hinnangul jõuvaru piiridesse. Kokkuvõtte otsustati kile LITE-I kasuks aknamaterjalina.



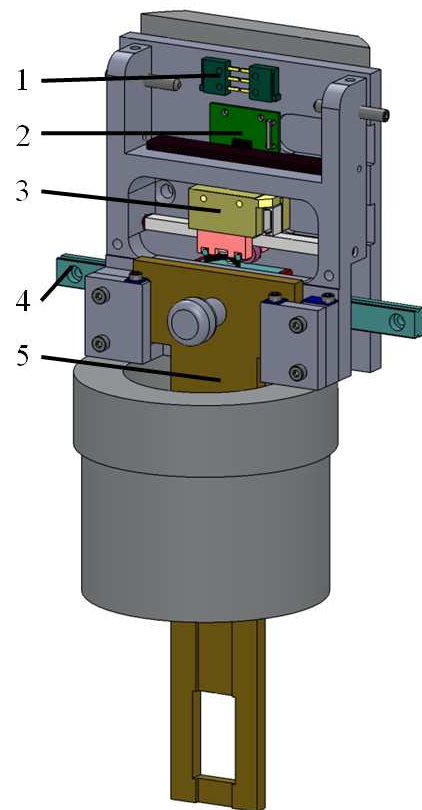
Joonis 5. Primaarkiire püüdja. 1 – mikromeeter, 2 – pilu serv, 3 – õlg, 4 – pöördetelg.

Viimane detektori kasutusele võtmiseks vajalik täiendus kaamera juures oli primaarkiire püüdja (joonis 5), mille eesmärgiks on takistada proovi läbinud primaarkiire

jõudmist detektorini. Kuigi primaarkiir on proovi poolt nõrgendatud, on see siiski piisavalt tugev, et kahjustada detektorit. Püüdjä konstrueeriti selliselt, et seda oleks võimalik kassetina paigutada varem röntgenfilmide jaoks mõeldud pesasse. Konstruksioonilt on tegemist monoliitse alumiiniumist raamiga, millele on muudetava nurgaga pilu serv. Nurga muutmine on vajalik pilu serva viimiseks paralleelseks primaarkiire tasandiga. Nõnda saab lõigata ära maksimaalselt primaarkiirt ja selle läheduses olevat fooni ning jätta alles proovilt hajunud kiirgust. Praegust konstruktsiooni kasutades tuleb hajumisandmete mõõtmiseks pöörata detektorit koos primaarkiire püüdjaga sellise goniomeetri nurga juurde, kus primaarkiir lõigatakse täielikult ära.

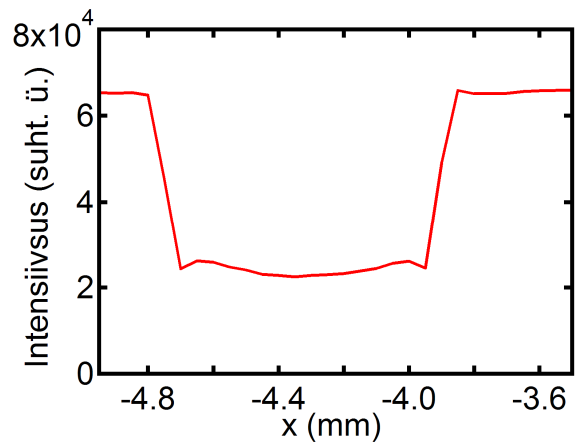
3.1.4 Proovihoidja

Kapillaaris mõõdetavate proovide mugavaks käsitlemiseks ning mõõtmiseks, konstrueeriti proovihoidja (joonis 6), mis mahutab korraga kuni kolm kapillaari ning võimaldab nende nihutamist primaarkiire tasandiga ristavas suunas. See tähendab, et vastava tarkvara olemasolul on võimalik kolme proovihoidjas asuva kapillaari järjestikune automaatne mõõtmine. Hoidja nihutamine on realiseeritud lineaarse piesomootori abil, ning tagasisidet saadakse magnetiliselt positsiooniandurilt. Seadme kasutatav positsioneerimise täpsus on 1 μm . Lisaks proovide vahetamisele võimaldab seade määrata ka kapillaaride läbimõõtu. Selleks skaneeritakse kapillaare üle primaarkiire ning jälgitakse primaarkiire nõrgenemist sõltuvalt proovihoidja koordinaadist. Primaarkiire otseseks vaatamiseks peab seda enne detektorini jõudmist nõrgendama. Seda saab teha näiteks liikuva piluga, kui see positsioneerida primaarkiire keskele. Kapillaari (koos prooviga) skaneerimisest saadud intensiivsuse sõltuvus positsioonist on toodud graafikul 2. Kapillaari liikumisel primaarkiirele toimub esmalt järsk langus intensiivsuses, mis



Joonis 6 Kapillaarihoidja ning nihutaja. 1 – piiramislülid, 2 – positsiooniandur, 3 – piesomootor, 4 – siin, 5 – kapillaari hoidja.

on tingitud sellest, klaasi paksus kapillaari servades on primaarkiirele suurem kui keskosas. Edasi liikudes väheneb klaasi neeldumise osatähtsus, ning tavaliselt toimub väike intensiivsuse kasv. Seda efekti ei esine väga tugevalt neelavatel proovidel ning see on viiteks, et proov on liialt kontsentreeritud. Edasi, kapillaari keskosa suunas liikudes, kasvab proovi paksus ning väheneb kiirguse intensiivsus, mille miinimumis asub proovi tšenter.



Graafik 2. Primaarkiire intensiivsuse sõltuvus kapillaari asukohast. Prooviks on süsiniku nanoosakeste kolloidlahus.

4 Eksperimentaalne osa

Käesoleva peatüki esimeses osas on käsitletud absoluutse intensiivsuse määramisega seotud eksperimente ning aparatuuri kasutamise meetodeid. Liikuva pilu abil tehakse kindlaks primaarkiire absoluutne intensiivsus ning kalibreeritakse selle abil lupolen etalon. Testitakse ka vee hajumisest määratud absoluutse intensiivsuse võimalusi.

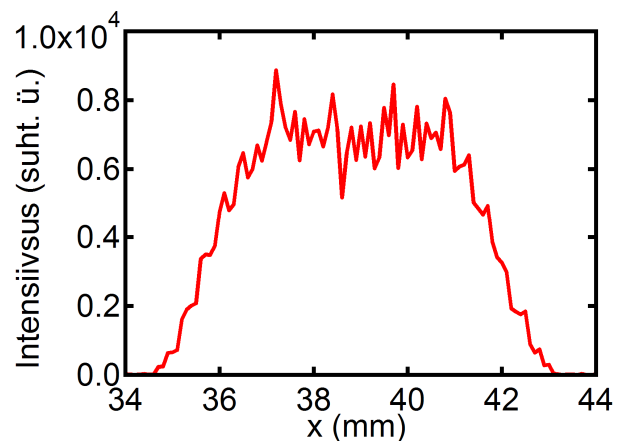
Kõik absoluutse intensiivsusega seonduvad eksperimendid selles töös on läbi viidud seadmel KRM-1. Järgnevalt on esitatud tulemused primaarkiire intensiivsuse määramisest liikuva piluga ja lupoleeni konstandi kontrollimisest.

4.1 Liikuv pilu

Primaarkiire absoluutse intensiivsuse määramiseks liikuva piluga tuleb esmalt kindlaks määrata primaarkiire asukoht liikuva pilu suhtes. Kuna pilu on võimalik täielikult kiire eest ära viia, siis võib vae skaneerimispiirkonna kasutamine osaliselt või täielikult suunata nõrgendamata primaarkiire detektorile. Arusaadavalt viib see valede mõõtmistulemusteni ning võib kahjustada detektorit, kui selle ette pole paigaldatud horisontaalset pilu

õõtmispiirkonna määramiseks liiguti 0.1 mm sammude kaupa üle eeldatava primaarkiire asukoha. Igas punktis registreeriti kiirguse intensiivsust 1 sekundi vältel. Skaneerimise tulemused on toodud graafikul 3.

Primaarkiire absoluutse intensiivsuse mõõtmise eksperimenti viidi läbi kahes modifikatsioonis. Esiteks, töös (Stabinger, et al., 1978) kirjeldatud meetodil liikuva piluga L_f röntgentoru fookuse ning statsionaarse piluga L_r detektori tasandis. Teiseks, ilma statsionaarse piluta, arvestades valemis kasutatud pilu laiuseks detektori piksli kõrgust $L_d = 8\text{mm}$. Pilude laiusteks määrati optilise mikroskoobiga vastavalt $L_r = 0.103\text{mm}$ ja $L_f = 0.052$. Piluga skaneeriti üle primaarkiire edasi-tagasi ($i = 2$) vahemikus 33-46 mm kiirusega $v = 0.0813\text{ mm/s}$. Mõõtmise ajaks tuli nii 320 sekundit, mis mahub veel ära ühe detektori kaadri sisse ning on piisavalt lühike aeg, et mõõtmist rutiinselt teostada.

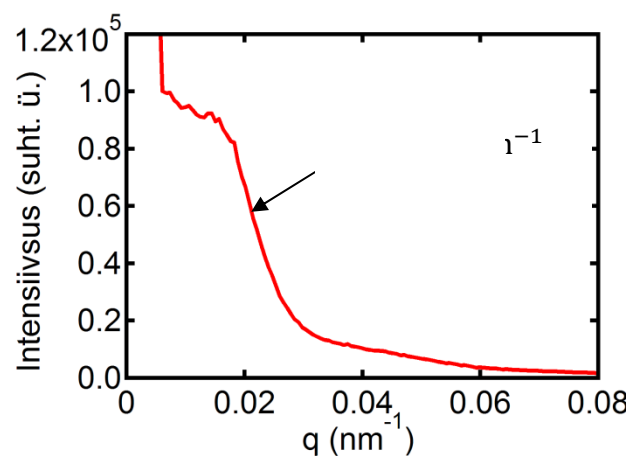


Graafik 3. Liikuva piluga leitud primaarkiire profiil. Sammu pikku 0.1 mm, mõõtmisaeg punktis 1s. Toodud välja vaid primaarkiire piirkond.

Ilma statsionaarse piluta detektori ees määrati summaarseks loenduste arvuks $N = 7.52 * 10^6$, mis annab meile valemi (17) abil primaarkiire intensiivsuseks $P_{0,L_d} = 7.35 * 10^5 s^{-1} m^{-1}$. Statsionaarse piluga detektori ees mõõdeti $N = 10.08 * 10^4$ ning saadi $P_{0,L_r} = 7.65 * 10^5 s^{-1} m^{-1}$. 4% erinevus võib olla tingitud primaarkiire intensiivsuse muutusest ajas, pilulaiuste määramise veast või detektori surnud ajast ning vajab edasist põhjalikumat uurimist.

4.1.1 Lupolen

Varasema töö käigus (Roosalu, 2010) valmistatud lupolenist etalonaine konstandi kontrollimiseks kasutati eelmises punktis kirjeldatud liikuva pilu meetodit, et määrata lupoleni läbinud kiirguse intensiivsus kiire ühikulise kõrguse kohta. Selleks asetati lupolen kiire teele, ning määrati proovi läbinud kiirguse intensiivsus primaarkiire ühikulise kõrguse kohta $P_C = 2.8 * 10^5 s^{-1} mm^{-1}$. Edasi registreeriti 1600 sekundise kogumisajaga



Graafik 4. Lupoleni hajumiskõver.

lupoleni hajumiskõver, mis on näha graafikul 4. Etaloni kalibreerimispunktiks varasemas töös määratud $2\theta = 0.3^\circ$ ehk $q = 0.214 \text{ nm}^{-1}$ ning selles punktis leiti hajunud kiirguse intensiivsuseks $I_c = \frac{57000 \text{ loendust}}{1600s} = 35.625 \text{ cps}$. Pilu laiuseks ja kõrguseks kasutati detektori piksli mõõtmeid ehk 8 mm ja 0.05mm, kaamera raadiuseks 319 mm. Asendades suurused valemisse (21), saame etaloni kalibreerimiskonstandi $KT = 0.101$, mille suhteliseks määramatuseks $\pm 15.8\%$. See suurus erineb varasemast ($KT = 0.128 \pm 9.8\%$), kuid mahub siiski määramatuse piiridesse. Suurima panuse annavad veale liikuva pilu ja horisontaalse pilu ($\pm 4\mu\text{m}$) ning detektori piksli laiuse ($\pm 3\mu\text{m}$) määramatused.

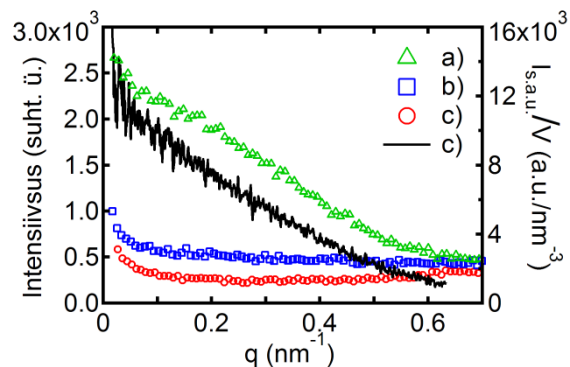
4.2 Hajumiseksperimendid

Järgnevas osas on välja toodud valik erinevate proovide hajumiseksperimentide tulemusi ning analüüse. Kõik proovid on mõõdetud Mark 50 kapillaarides (Hilgenberg GmbH), mille paksused on individuaalselt täpsustatud üle röntgenkiire skaneerides. Rigaku SmartLab'il mõõdetud proovide analüüsimiseks on kasutatud Rigaku NANO-Solver tarkvara, mis arvutab ka osakeste diameetritele normeeritud läbimõõdu dispersiooni S . Seadmel KRM-1 kogutud andmed on töödeldud Igor Pro makroga Irena (Ilavsky, et al., 2009).

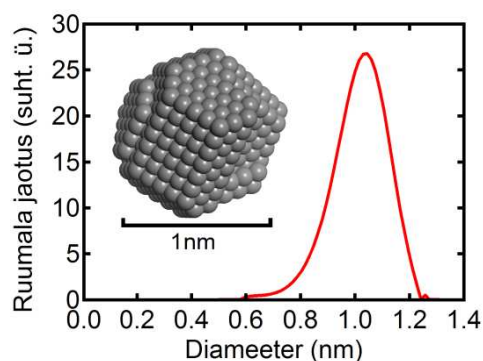
4.2.1 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$

Titaan(IV)oksiidist fiibrite tõmbamiseks kasutatud $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ SAXS analüüside eesmärgiks oli tuvastada TiO_2 nanoosakeste kuju ja suurus prekursoraines. Proovideks olid puhas $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ja osaliselt hüdrolüüsitud $\text{Ti}(\text{OBu})_4$. Proovide prepareerimisel kasutati solvendina heptaani. Hajumiskõverad on toodud graafikul 5, kust on näha, et puhas $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ annab vedelikele omast horisontaalset hajumissignaali, ning hüdrolüüsitud proov annab tugevat hajumissignaali viidates nanoosakeste olemasolule. Puhtas titaan(IV)butoksiidis osakesi ei tuvastatud. Hüdrolüüsitud proovi kõverate analüüsil leiti osakeste keskmiseks suuruseks **1.0 nm**, **S = 22%**. Ruumala jaotus ning osakese mudel on toodud graafikul 6.

Titaan butoksiidi sool-geel lahuste uurimise tulemused on vormistatud käsikirjana töös: K.Hanschmidt, T.Tätte, I.Hussainova, M.Part, H.Mändar, K.Roosalu, I.Chasiotis "Optimization of the Mechanical



Graafik 5. Hüdrolüüsitud TiOBu_4 a), puhas TiOBu_4 b) ning heptaani hajumiskõverad. c) on absoluutsesse skaalasse viidud piluefekti suhtes korregeeritud hüdrolüüsitud TiOBu_4 hajumiskõver (mõõdetud seadmel KRM-1).



Graafik 6. Osakeste ruumalajaotus hüdrolüüsitud proovis. 3D mudel esitab programmiga DAMMIN (ATSAS pakett) arvutatud osakese keskmise kuju.

Strength of Titania Microfibers Fabricated by Direct Drawing”, ja mis on kavas saata k.a. juunis avaldamiseks ajakirjale „Material Science and Engineering B“

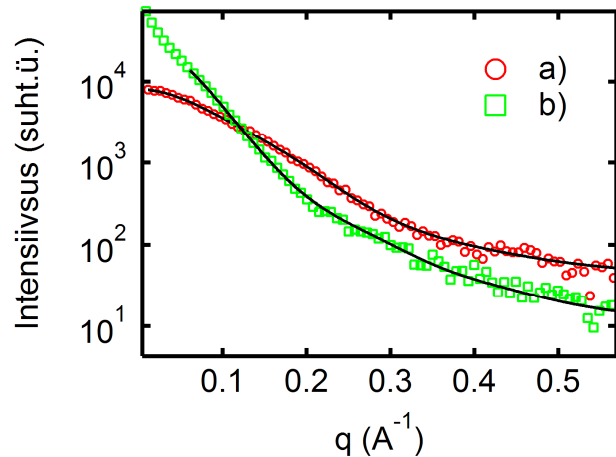
4.2.2 SnO₂ ja Y₂O₃

Järgnevad proovid olid valmistatud tegemaks kindlaks prekursorainete kõrgel temperatuuril ja rõhul (kinnises paksuseinalises klaasampullis) töötlemise mõju SnO₂ ja Y₂O₃ primaarosakese suurusele. SnO₂ proovi prekursoriks oli tinaoksiidi nanoosakeste kolloidlahus. Y₂O₃ proovi prekursoriks oli ütrium(III)butoksiidi lahus toluenis. Proove kuumutati 230° C juures 24 tundi. Proovide mõõtmine toimus seadmel SL.

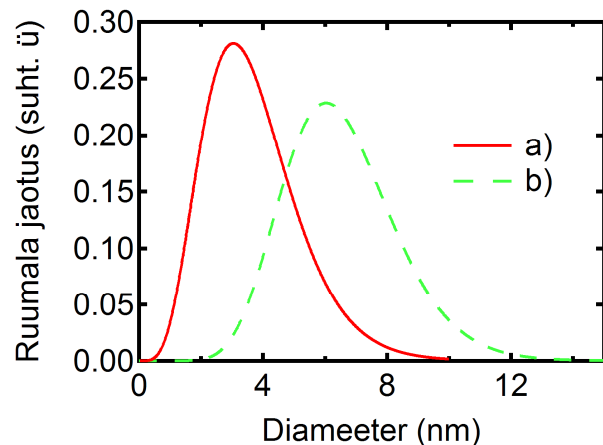
SnO₂ prekursori kapillaari paksuseks määrati **0.89 mm** ning läbilaskvuseks **0.34**. Kuna kuumutatud proov oli geelistunud, siis ei olnud võimalik seda kapillaari panna, ning mõõtmine viidi läbi kahe lavsaanikile vahel. Proovi paksuseks oli orienteeruvalt 1mm.

Graafikul 7 on toodud SnO₂ proovide hajumiskõverad. Kuumutatud proovi kõveral on näha intensiivsuse kasv väikeste q väärtuste juures, mis viitab hajutajate suurenemisele. Suurenemist kinnitab hajumiskõverate lähendamine sfääriliste osakeste mudeliga, mille tulemusel saadud ruumala jaotusfunktsioonid on näha graafikul 8. Prekursori ning kuumutatud proovi keskmiseks diameetriks määrati vastavalt **3.7 nm** ning **6.5 nm**.

Y₂O₃ prekursori ning kuumutatud proovi kapillaaride paksusteks määrati vastavalt **0.70 mm** ja **0.63 mm** ning läbilaskvusteks vastavat **0.68** ja **0.67**. Puhvri kapillaari paksuseks **0.70 mm** ning läbilaskvuseks **0.68**. Prekursori hajumiskõveralt (graafik 9) saab teha järelduse,

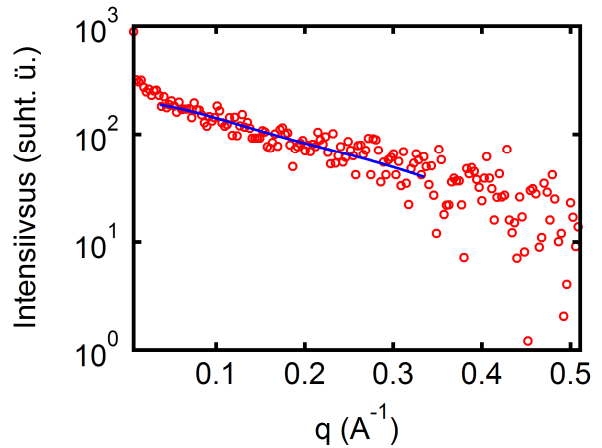


Graafik 7. Hajumiskõverad SnO₂ prekursori a) ja kuumutatud SnO₂ b) jaoks. Pideva joonega on tähistatud lähendus sfääriliste osakeste mudeliga.

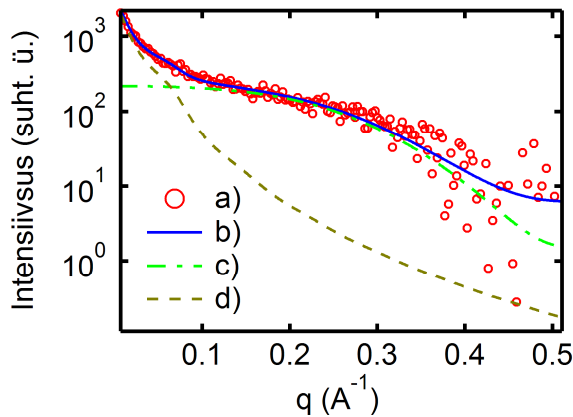


Graafik 8. a) SnO prekursor, keskmine diameeter 3.7 nm, dispersioon 42%, b) kuumutatud SnO keskmine diameeter 6.5 nm, dispersioon 28%.

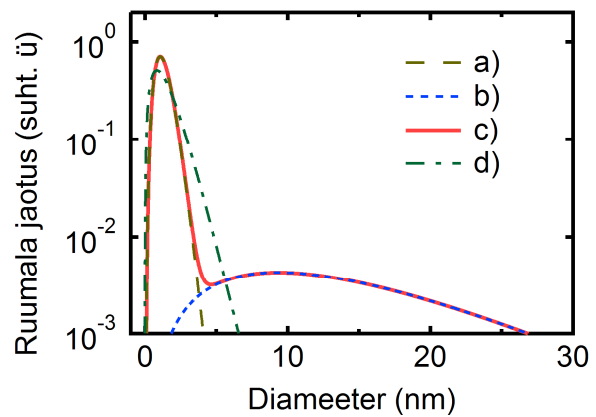
et tegemist ei ole puhta molekulaarse lahusega, mis peaks andma konstantset hajumist üle mõõdetud q piirkonna. See võib olla põhjustatud osalisest hüdrolyüsist Y_2O_3 -ks õhuniiskuse või mitte piisavalt kuivade lahustite tõttu. Osakese suuruseks algaines arutati **1.5 nm** dispersiooniga (S) **65%**. Kuumutatud proovi kõverat (graafikul 10) ei õnnestunud lähendada vaid ühelt osakeste fraktsioonilt hajuva kiirgusega. Seepärast lisati algaines leitud osakestele veel teine, suurem, fraktsioon, mille keskmiseks läbimõõduks leiti **14.5 nm**, **S = 60%**. Esimese fraktsiooni keskmine diameeter kahanes lähendamise käigus **1.3 nanomeetrini (S = 43%)**. Mahu järgi oli suuremaid osakesi kuumutatud proovis **8%**. Y_2O_3 osakeste ruumalajaotused on toodud graafikul 11.



Graafik 9. $Y(OBu)_3$ prekursori hajumiskõver. Ringidega tähistatud eksperimentaalsed andmed, pideva joonega lähendusmudelile vastav kõver.



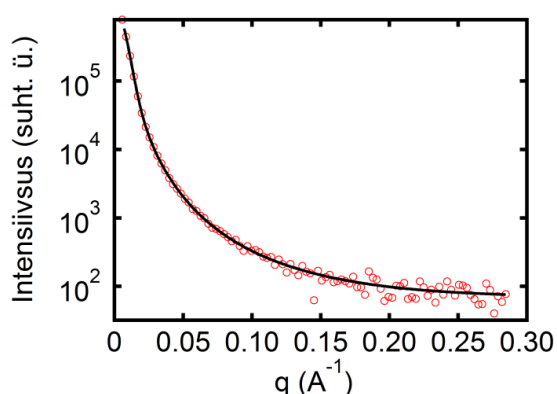
Graafik 10. Eksperimentaalne hajumiskõver a) ja selle lähendused kuumutatud $Y(OBu)_3$ jaoks: b) kogu hajumiskõverale, c) fraktsioonile 1, d) fraktsioonile 2.



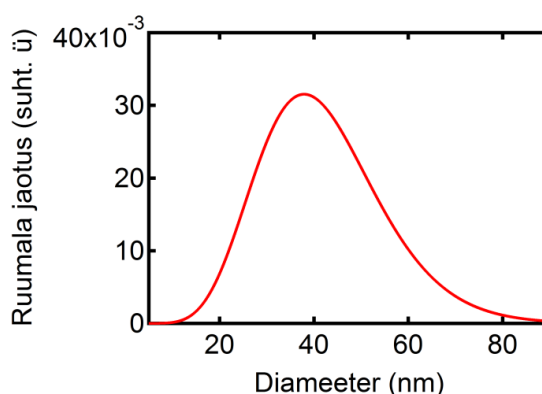
Graafik 11. Y_2O_3 osakeste ruumalajaotus: d) algaines; kuumutatud proovis: a) fraktsioon 1, b) fraktsioon 2, c) summaarne jaotus.

4.2.3 Süsiniku nanoosakesed

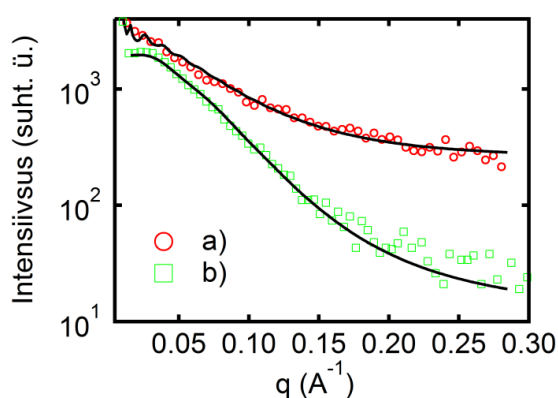
Süsiniku nanosakeste proovid olid valmistatud TÜ Tehnoloogiainstituudis. 5-metüülresortsinoolist ja formaldehüüdist polükondensatsiooni (Pérez-Caballero, et al., 2008) reaktsiooni teel valmistatud süsiniku nanoosakeste kolloidlahus vees. Uuriti kolme proovi seadmel SmartLab. Proovi 5MR-FA hajumiskõver on toodud graafikul 12 ning ruumalajaotus graafikul 13. Graafikul 14 on toodud II partii süsiniku nanoosakeste 5MRC2 ja 5MRC6 hajumiskõverad ning graafikul 15 vastavad ruumalajaotused. Proovi 5MRC2 osakeste keskmiseks diameetrikaks arvutati 3.6 nm dispersiooniga 35% ning proovi 5MRC6



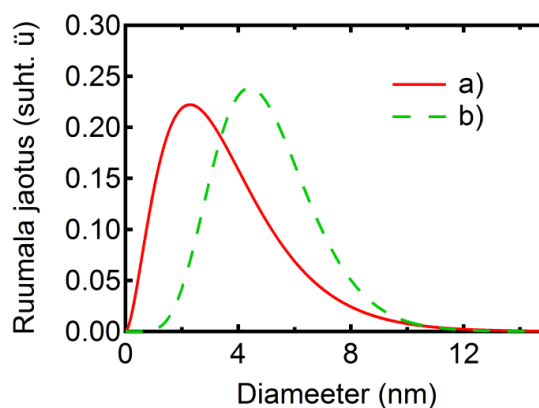
Graafik 12. Proovi 5MR-FA süsiniku nanoosakeste hajumiskõver. Ringidega on tähistatud mõõdetud hajumisandmed (näidatud iga neljas punkt), pideva joonega lähendus.



Graafik 13. Proovi 5MR-FA süsiniku nanoosakeste ruumalajaotus läbimõõdu järgi. Osakeste keskmine läbimõõt 42 nm, dispersioon 35%.



Graafik 14 Süsiniku nanoosakeste hajumiskõverad. a) 5MRC2, b) 5MRC6. Pideva joonega näidatud lähendus.



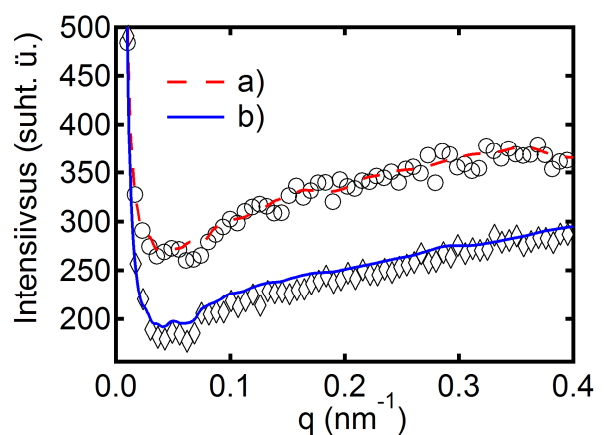
Graafik 15. Süsiniku nanoosakeste ruumalajaotused. a) 5MRC2 keskmine diameeter 3.6 nm, dispersioon 59%. b) 5MRC6 keskmine diameeter 5.0 nm, dispersioon 35%.

keskmiseks diameeteriks 5.0 nm, dispersioon 35%. Osakeste agregaatumise uurimiseks viidi 3 kuud peale esmaseid uuriguid läbi kordusmõõtmised, mis andsid sarnased tulemused, viidates osakeste suurele stabiilsusele lahuses. Süsiniku nanoosakeste uurimise tulemused on esitatud töös “A.Tamm, A.-L. Peikolainen, J. Kozlova, H. Mändar, A. Aidla, R. Rammula, L. Aarik, K. Roosalu, J. Lu, L. Hultman, M. Koel, K. Kukli, J. Aarik. Atomic layer deposition of high-k dielectrics on carbon nanoparticles”, mis on saadetud avaldamiseks ajakirjale “Carbon”.

4.2.4 PtO ja PdO

Kõige väiksemateks osakesteks, mis antud töös uuriti, olid PtO ja PdO nanosuspensioonid (graafik16) kontsentratsiooniga 0.4% (koostöös Rootsi Põllumajandus-teaduste Ülikooli keemia osakonnaga, Dr. Ingmar Persson). SAXS analüüsid suutsid anda vaid ligikaudse hinnangu näidates, et osakeste läbimõõdud olid väiksemad kui 1.5 nm. Need mõõtmised, kombineerituna madala kontsentratsiooniga jäävad alla KRM-1 määramispiiri, mistõttu

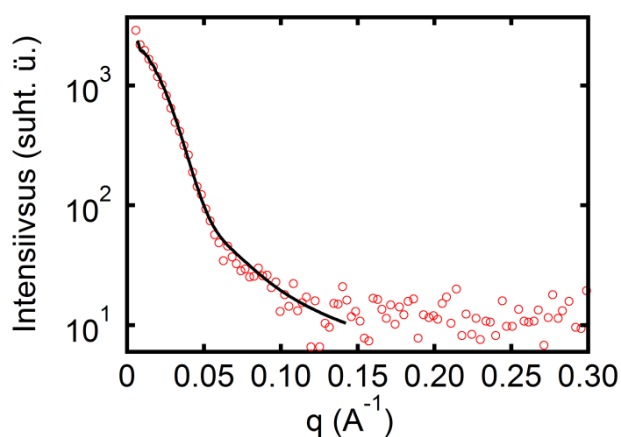
täpsemat suurusemäärangut ei olnud võimalik saada. Võrdluseks, osakeste ruumalad määratuna EXAFS meetodil (Rootsis) olid PtO korral 2.5 nm^3 ja PdO korral 1 nm^3 , mis lähevad kokku SAXS hinnanguga. PtO ja PdO kolloidlahuste uurimise tulemused on kokku võetud töös: “N.Torapava, L.IvarElding, H.Mändar, K.Roosalu, I.Persson. Hydrolysis of Palladium(II) and Platinum(II) in Aqueous Solution”, mis on lähiajal kavas saata ajakirjale “Inorganic Chemistry” või “Dalton Transactions”.



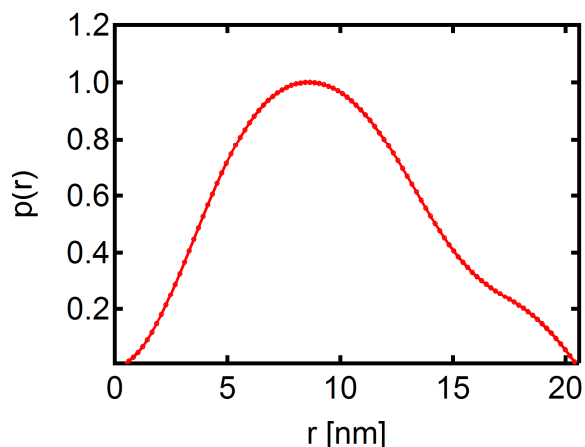
Graafik 16. a) PtO ja b) PdO hajumiskõverad, ringide ja rombidega on tähistatud vastavad puhvrid.

4.2.5 Kulla kolloidosakesed

Esimeseks objektiks, mida põhjalikult analüüsiti seadmel KRM-1, oli kulla kolloidlahusvalmistatud TÜ Keemia Instituudis), milles Au osakeste nominaalne läbimõõt oli $15\pm 3\text{nm}$ (määratud TEM analüüsiga). Eesmärgiks oli kontrollida meetoodika korrektsust nanoosakese suuruse määramisel. Sama lahusega oli viidud (käesoleva töö juhendaja osalemisel) läbi kontrollmõõtmised sõltumatult veel neljal erineval SAXS seadmel üle maailma. Esiteks, Moskvas (oktoober, 2008) Karpovi Instituudis seadmega KRM-1, kus saadi Au osakese jaoks inertsiraaduse (R_g) väärtuseks 7.2 nm. Teiseks, Hollandis (mai, 2010) Almelos firma Panalytical eksperimentaallaboris seadmel Empyrean ($R_g=7.5$ nm). Kolmandaks, Tokyos (juuni, 2010) firma Rigaku eksperimentaallaboris seadmel SmartLab ($R_g=7.2$ nm). Neljandaks, Karlsruhe (juuli, 2010) firma Bruker eksperimentaallaboris seadmel D8 Discover ($R_g=7.6$ nm). Tartus mõõdetud (graafik 17) ja Igor Pro makrograafia Irena (Ilavsky, et al., 2009) määratud R_g (graafik 18) oli sama vedeliku jaoks 7.7 nm. Tulemustest saab järeldada, et KRM-1 töötab nii mõõtmise kui arvutuse osas usaldusväärselt.

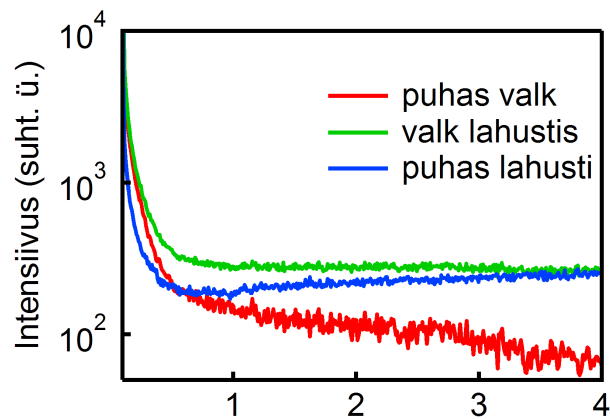


Graafik 17. Kulla kolloidosakeste hajumiskõver. Ringidega on tähistatud mõõdetud hajumisandmed (näidatud iga neljas punkt), pideva joonega lähendus.



Graafik 18. Kulla kolloidosakeste paaride jaotusfunktsioon, mille kaudu arvutatud $R_g=7.7$ nm.

4.2.6 Valgu uuringud



Graafik 19. SAXS kõverad valgu RB acidophila LH2 proovi analüüsilt. Summaarne mõõtmise aeg oli 27 min. Joonisel on esitatud nelja järjestikuse kaadri keskmistatud hajumis-kõverad.

Töös teostati valgu RB acidophila LH2 (saadud koostöös TÜ FI biofüüsika laboratooriumiga) SAXS analüüs. Eesmärgiks oli teha kindlaks, kas meie röntgenhajumise seade suudab registreerida valkude nõrka hajumissignaali, Oluliseks tulemuseks oli piisavalt tugeva ja foonist eristuva intensiivsusega hajumiskõvera saamine (graafik 19). Probleemiks antud valgu uuringutel oli esiteks aine liiga väike kontsentratsioon lahuses ja teiseks, aine sadenemine mõõtmiste käigus

kapillaari põhja, mistõttu ei olnud võimalik mõõtmisi korrata sama prooviga. Siiski näitas eksperiment selgelt, et KRM-1 on võimeline viima läbi ka valkude SAXS analüüsi õigete proovide ja proovihoidjatega. Edaspidises töös tuleb selles osas võtta kasutusele meetodid, mis takistavad aine väljasadenemist kapillaaris, näiteks kasutades tsirkulatsiooni või suurendada aine kontsentratsiooni koos sobivate stabilisaatoritega.

Arutelu

Järgnevas peatükis käsitletakse esmalt kolme põhilist muudatust seadme KRM-1 juures. Sellel järgneb arutelu sellest, millised olid edusammud ja probleemid erinevate materjalide nanostruktuuri uurimisel kasutades täiustatud aparatuuri ning kasutuselevõetud metoodikat.

Koordinaaditundliku detektori paigaldamisel seadmele KRM-1, oli eesmärgiks kiirendada proovidelt hajunud kiirguse kogumist. Kui analüüsida mõõtmisaegade muutust, siis võib esiteks arvesse võtta ühes punktis registreeritud hajunud kiirguse intensiivsuse. Enne muudatuste läbiviimist mõõdeti Lupolen etaloni kalibreerimispunktis intensiivsuseks 245 cps. Uue detektoriga on samas punktis intensiivsuseks 35.6 cps. Muutus on 6.9 korda uue süsteemi kahjuks. Seda saab seletada esiteks pooljuhtdetektorite üldise madalama tundlikkusega. Teiseks, liikuva pilu seadmele ruumi tegemiseks pidi röntgentoru viima proovist kaugemale. Vahemaa toru fookuse ja esimese pilu vahel kasvas 90 mm pealt 210 millimeetrini. Kui jätta arvestamata õhus hajumise kaod, siis vastab see intensiivsuse vähenemisele 1.6 korda. Ülejäänud vähenemine võib olla seotud sellega, et kasutatava röntgentoru töötundide ressurss on ammendunud, mistõttu torust saadav intensiivsus kahaneb oluliselt enne katodi läbipõlemist.

Järgmiseks võrdleme aega, mis kulus vanal detektoril ja uue detektoril selleks, et registreerida proovilt hajunud kiirgus kaheksakraadises 2 θ vahemikus. Stsintillatsioonidetektoril jagunes selline nurkvahemik keskmiselt 200 punktiks, kusjuures 2 θ kasvades punktihedust vähendati. Kuna Mythen 1K registreerib kogu hajumispiirkonna ühe kaadriga, siis sama punktis kogumise aja korral on siin näiv ajavõit 200 korda. Võttes arvesse vähenenud intensiivsust ja detektori tundlikust, saame reaalseks ajavõiduks 29 korda. Kui tüüpiline mõõtmine stsintillatsioonidetektoriga sajasekundise punktis kogumise ajaga kestis 5 tundi, siis Mythen 1k teeb sama töö ära 10 minutiga. Reaalselt kogutakse aga parema signaalmüra suhte saamiseks Mythen 1K-ga punktis umbes 27 minutit, mis vastaks stsintillatsioonidetektori korral 13 tunnile. Mõõtmisaja kõrval tuleb ära märkida ka detektori minimaalne lahutus, mis on Mythen 1K praeguse paigutuse korral 0.009°. Stsintillatsioonidetektori puhul oli minimaalne samm 0.005°, mis oli seotud võimalusega paigutada detektori ette 25 μ m laiune pilu. 1D detektori korral saaks lahutusvõimet suurendada detektori viimisega proovist kaugemale, kuid reaalselt on sellisest resolutsioonist kasu vaid primaarkiire lähedal, kus toimub järsk intensiivsuse muutus. Üldise hajumisprofiili juures, kus peitub suurem osa infot, see rolli ei mängi.

Kaamerale paigaldatud proovihoidja eesmärgiks oli lihtsustada mitme proovi järjestikust mõõtmist. Lisaks sellele saab proovihoidja abil määrata kapillaaride paksust, mille arvestamine on möödapääsmatu hajumisandmete korrigeerimisel neeldumise ja puhvri hajumise suhtes.

Liikuva pilu kasutuselevõtmisega sai röntgenhajumise kaameral KRM-1 võimalikuks SAXS analüüs absoluutsel skaalal. Töö käigus määrati primaarkiire intensiivsus ühikulise kiire kõrguse kohta nii detektori ees oleva vertikaalse piluga, kui ilma. Saadud tulemused erinesid 4%, mis võib olla põhjustatud pilulaiuste määramatusest. Teiseks võib seletada erinevust sellega, et piluta mõõtmisel oli detektorile langeva kiirguse intensiivsus kaks suurusjärku kõrgem ning detektor võib olla osaliselt küllastunud. Meetodi rakendamise suhtes on eelistatum esimene seletus, sest siis jääb igapäevases töös ära lisaetapp detektori ette pilu paigutamise ja eemaldamise näol. Sellisel juhul on vaja teha kindlaks detektori pikseli efektiivsed mõõtmised, mis võivad erineda füüsikalistest mõõtmetest nähtuse tõttu, mida tuntakse nn. laengu jagamise nähtusena. Liikuva pilu teiseks rakenduseks on proovide neeldumise määramine. Varem pidi selleks objektihooldjasse asetama mõne tugeva hajutaja ning siis mingi kindla nurga all määrama hajunud kiirguse intensiivsuse. Seejärel asetama detektori ette uuritava proovi ning mõõtma läbi selle hajunud kiirguse intensiivsust ning saadud kiirguste intensiivsustest arvutama neeldumise. Liikuva pilu puhul mõõdetakse esmalt primaarkiire intensiivsus, seejärel asetatakse uuritav proov hooldjasse ning mõõdetakse seda läbinud kiirguse intensiivsus. Edasi saab juba proovi puutumata minna üle hajumisandmete kogumisele.

Seadme KRM-1 ning SmartLab väikeste nurkade röntgenhajumise võimaluste uurimiseks viidi käesoleva töö käigus läbi mitmeid lahuses olevate nanoosakeste SAXS uuringuid

Väikseimad osakesed, millel SAXS analüüsi läbi viidi, olid PtO ja PdO kolloidosakesed vees. Osakestelt hajunud kiirgus jäi foonile samasse suurusjärku, mis takistas põhjaliku analüüsi läbiviimist. Nõrk signaal oli tingitud osakeste väikestest mõõtmetest, ning madalast kontsentratsioonist. Sarnaste proovide jaoks peab tulevikus leidma võimaluse proovi mõõtmiseks vaakumis. Nõnda elimineeritakse proovihoidja karbi akendelt hajunud foon, ning signaal-müra suhe paraneb.

Erinevalt eelmistest proovidest, saadi nõrga hajutaja – valgu RB acidophila LH2 – SAXS mõõtmistel foonist selgelt eristuv signaal, kuid mõõtmiste käigus ilmnisid probleemid valgu proovi stabiilsusega, mis takistas edasist analüüsi. Valkude analüüs seadmel KRM-1 on

perspektiivikas, kuid väljasadenemise vältimiseks tuleb kasutusele võtta läbivooluküvetid, mis elimineeriks ka proovi paksuse määramise vajaduse.

Uurimise all olid ka erinevad metallalkoksiididest valmistatud nanoosakesed: TiO_2 , SnO_2 ja Y_2O_3 . Kõik neist andsid tugevat hajumissignaali ning võimaldasid määrata osakeste suurusjaotust. SnO_2 ja Y_2O_3 uuringud näitasid, et kõrgel rõhul ja temperatuuril töötlemine suurendab keskmise osakese mõõtmeid. Tulemused kinnitavad SAXS analüüsi võimekust metalloksiidi nanoosakeste uurimisel.

Kulla kolloidosakeste analüüsist saadud paaride jaotusfunktsioon ei ole tüüpiline sfäärilise osakese oma, näha on asümmeetrilist jaotuse laienemist suuremate kauguste suunas, mis vihjab ellipsoidsele osakesele. Kuju kinnitamiseks tuleb viia läbi keskmise osakese kuju *ab initio* modelleerimine. Arvutatud kullaosakeste inertsiraadius langeb hästi kokku nelja erineva sõltumatu SAXS analüüsiga, mis kinnitab kasutatud arvutusmetoodika õigsust.

Suurimateks uuritud osakesed olid süsiniku kolloidlahuses 5MR-FA keskmise suurusega 42 nm. Osakestelt hajunud kiirgus koondus juba väga väikeste q väärtuste huurde ning hinnanguliselt võib anda seadmele KRM-1 ülemiseks määramispiiriks 45 nm.

Eelneva arutelu põhjal on röntgenhajumise kaamera KRM-1 ning analüüsimeetodika arendamise edasisteks plaanideks ja vajadusteks:

1. Uurida võimalusi primaarkiire intensiivsuse suurendamiseks kollimatsiooni süsteemi modifitseerimise või allika vahetamise teel.
2. Leida selgitus detektori piluga ja ilma mõõdetud primaarkiire intensiivsuste erinevusele ning võimaluse korral seda arvesse võtta detektori piluta eksperimendi läbiviimisel.
3. Uurida läbivooluküveti kasutamise võimalikust ning tasuvust, eesmärgiga viia kogu proov vaakumisse ning vältida sadenemist.
4. Määrata detektori surnud aeg suurtel intensiivsustel läbiviidavate mõõtmiste korrektsioonide tarbeks.

Kokkuvõte

Magistritöö eesmärkideks oli esiteks seadme KRM-1 täiustamine eesmärgiga saada täpne, kiire ja mugav röntgenhajumise kaamera, mis lisaks hajumiskõvera registreerimisele võimaldab määrata hajutavate osakeste hajumisristlõike. Teiseks, SAXS analüüsimeetodika väljatöötamine nanoosakeste uurimiseks seadmel KRM-1. Kolmandaks, analüüsimeetodika kontrollimine erinevate proovide jaoks. Töömetoodika osas viidi läbi järgmised arendustööd:

- Röntgenkaameral KRM-1 vahetati stsintillatsioonidetektor välja koordinaaditundliku **pooljuhtdetektori Mythen 1K** vastu, mille tulemusel proovide mõõtmise **aeg vähenes 5 tunnilt 27 minutini**. Detektor võimaldab ka lühikeste kaadrite ülevõtmist, et kontrollida proovi õiget asendit.
- Proovide mugavamaks käsitlemiseks konstrueeriti uus proovihoidja, mis **mahutab korraga 3 kapillaari** ning võimaldab nende täpset positsioneerimist. Lisaks saab proovihoidja abil kapillaare üle primaarkiire skaneerides **määrata nende paksust**, mis on vajalik edasisteks arvutusteks.
- Hajumisandmete absoluutsesse intensiivsuse skaalasse viimiseks konstrueeriti liikuva **pilu seade, mis võimaldab** leida proovile langeva ja sellelt hajunud kiirguse suhte. Liikuva pilu seadme abil kalibreeriti lupolenist sekundaaretalon, mille abil on edaspidi võimalik ka Rigaku SmartLabil mõõdetud **hajumisandmed absoluutskaalasse viia**.

Väljatöötatud aparatuuri ja meetodika testimiseks läbiviidud erinevate proovide mõõtmiste ning analüüsi tulemused on järgmised:

- Näidati, et puhtas **titaan(IV)butoksiidis** puuduvad SAXS analüüsiga määratavad nanoosakesed või klastrid ning määrati osaliselt hüdrolüüsitud titaan(IV)butoksiidis olevate **TiO₂** osakeste suuruseks **1 nm**.
- **SnO₂ ja Y₂O₃** nano kolloidlahuses määrati osakeste suuruseks vastavalt **3.5 nm** ja **1.5 nm**. Proovide kuumutamisel 230° C juures kõrgel rõhul suurenesid SnO₂ osakesed keskmise diameetrini **6.5 nm** ning Y₂O₃ algosakeste kõrvale tekis uus fraktsioon keskmise suurusega **14.5 nm**.
- Keemiliselt sünteesitud **süsiniku nanoosakeste** kolloidlahusest määrati osakeste keskmiseks suuruseks **42 nm**, mis kasutatava aparatuuri **ülemine määramispiir**.
- **PtO ja PdO** kolloidlahuste mõõtmine ei võimaldanud määrata nendes olevate osakeste suurusi.

- **Kulla kolloidlahuses** määrati osakeste inertsiraadiuseks $R_g = 7.7 \text{ nm}$, mis langeb suurepäraselt kokku nelja sõltumatu sama kolloidlahuse analüüsiga. Inertsiraadius 7.7 nm vastab sfäärilise osakese puhul **diameetrile 20 nm**.
- Valgu **RB acidophila LH2** SAXS analüüs näitas, et röntgenhajumise kaamera KRM-1 on **võimeline registreerima valkude**, kui nõrkade hajutajate **signaali**.

Kokkuvõttes näidati, et röntgenhajumise seadmel KRM-1 on võimalik hea täpsusega määrata erinevate ainete nanoosakeste mõõtmeid suurusjärgus **1 – 45 nm**, ning edaspidi viia läbi arvutusi ja esitada tulemusi absoluutses skaalas, mis annab võimaluse määrata hajutavate osakeste molekulmasse.

Tänuavaldused

Suurimad tänuavaldused kuuluvad juhendajale Hugo Mändarile, kelle abita poleks selle töö valmimine olnud võimalik. Suur tänu kolleegidele oomipoest, kellel jagus kannatust mind töö kirjutamise ajal asendada. Lisaks tänan Eesti Teadusfondi mille granti nr 7603 finantseerimisel töö valmis.

Aitäh ema ja Karin, et tööle oma eksperthinnangu andsite.

Development and Application of Small Angle X-ray Scattering for Characterization of Nanoparticles

The aims of the master's thesis were, firstly, the improvement of small angle x-ray scattering camera KRM-1 in order to make it faster and easy to use for measuring scattering curves and scattering cross section of particles of interest. Secondly, the development of SAXS analysis methodology for studying nanoparticles on KRM-1. Thirdly, the validation of analysis methodology on different samples. The following development-related work was conducted concerning the methodology:

- Scintillation detector on KRM-1 was replaced with 1D solid state detector Mythen 1K, as a result of which the time of measuring was reduced from 5 hours to 27 minutes. Also, the new detector allows short snapshots which make it possible to check the sample alignment before main measurement.
- **A new sample holder** was constructed that **fits 3 capillaries** at once and enables their accurate positioning. Furthermore, the capillary thickness can be determined by scanning it across the primary beam.
- For measurements in absolute scale, a moving slit device was constructed, that allows direct intensity determination for incident and transmitted beams. Using the moving slit device, a secondary absolute intensity standard was calibrated, which will enable absolute measurements on Rigaku SmartLab.

The results of measuring different samples and analysis which were carried out in order to test the machine and methodology are as follows:

- It was shown that neat titanium (IV) butoxide contains no particles or cluster measurable by SAXS analysis. In partially hydrolysed titanium (IV) butoxide the average **TiO₂** particle diameter was found to be **1 nm**.
- In **SnO₂** and **Y₂O₃** colloidal solution particle average particle diameters were found to be **3.5 nm** and **1.5 nm**, respectively. Heat treatment at 230° C and elevated pressures increased **SnO₂** particle size to **6.5 nm** and for **Y₂O₃** an additional fraction was discovered with average diameter of **14.5 nm**.
- In chemically synthesized **carbon colloidal solution** the largest average particle size was determined at **42 nm**, which also suggests the upper bound for this KRM-1.

- For **gold colloidal solution** radius of gyration for average particle was found to be $R_g = 7.7 \text{ nm}$. This result is in good agreement with four other independent measurements of the same solution.
- Measurements of protein **RB acidophila LH2** demonstrated that small angle scattering camera KRM-1 is capable of registering scattering from proteins, as they are known for their weak scattering intensity.
- In conclusion, it was shown that the SAXS device is capable of determining with good accuracy particle sizes in the range of **1 – 40 nm** and from now on it is possible to present data and results in absolute scale.

Kasutatud kirjandus

Butenko, Yu V, et al. 2000. Kinetics of the graphitization of dispersed diamonds at “low” temperatures. *J. Appl.Phys.* 2000, Vol. 88, pp. 4380-4388.

Dreiss, C. A, Jack, K. S and Parker, A. P. 2005. *J. Appl. Crystallogr.* 2005, Vol. 36, pp. 32-38.

Ginsburg, B M and Sultanov, N. 2001. X-ray study of reorientation of polyamide 6. *J. Macromol. Sci.* 2001, Vol. B 44, pp. 207-230.

Ginzburg, B M and Tuichiev, S. 2005. On the Supermolecular Structure of Fullerene C60 Solutions. *J. Macromol. Sci.* 2005, Vol. B 44, pp. 517-530.

Glatter, O and Gruber, K. 1993. Indirect transformation in reciprocal space: desmearing of small-angle scattering data from partially ordered systems. *J. Appl. Cryst.* 1993, Vol. 26, pp. 512-518.

Glatter, O ja Kratky, O. 1982. *Small Angle X-ray Scattering.* London : Academic Press Inc., 1982.

Guinier, A and Fournet, G. 1955. *Small-angle scattering of X-rays.* New York : Wiley, 1955.

Guinier, A. 1939. La Diffraction des Rayons X aux Très Faibles Angles: Applications à l'Etude des Phénomènes Ultra-microscopiques. 1939, Vol. 12, pp. 161-236.

Ilavsky, J. and Jemian, P. R. 2009. Irena: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering. *J. Appl. Cryst.* 2009, Vol. 42, pp. 347-353.

Kanazhevskii, V, et al. 2006. Structure of zirconium butoxide complexes in n-butanol solutions. *J. Struct. Chem.* 47, 2006, pp. 453-457.

King, S. M. 1999. Modern Techniques for Polymer Characterization. [ed.] R.A. Pethric and J.V. Dawkins. New York : Wiley, 1999, pp. 171-232.

Kratky, O. 1964. Die Messung der Absolutintensität der diffusen Röntgenkleinwinkelstreuung—ein Verfahren zur „Wägung“ in makromolekularen Systemen. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry.* 1964, Vol. 201, 3, pp. 161-193.

Kratky, O, Pilz, I and Schmitz, P. J. 1966. Absolute intensity measurement of small angle x-ray scattering by means of a standard sample. *J. Colloid Interface Sci.* 1966, Vol. 21, pp. 24-34.

Lake, J A. 1967. An iterative method of slit-correcting small angle X-ray data. *Acta Cryst.* 1967, Vol. 23, pp. 191-194.

Lindner, P. 2002. Neutron, X-rays and Light. Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter. [ed.] P. Lindner and Th. Zemb. s.l. : North Holland, 2002, pp. 23-49.

LITE GMBH. LITE I (PEI). [Võrgumaterjal] [Tsiteeritud: 28. mai 2012. a.] http://www.lipp-terler.com/index.php?page=03english-lite_i.

Luzzati, V. 1960. Interpretation des Mesures Absolues de Diffusion Centrale des Rayons X en Collimation Ponctuelle ou Lineaire: Solutions de Particules Globulaires et de Bfitonnets. *Acta Crystallogr.* 1960, Vol. 13, pp. 939-945.

Mamunya, Ye P, et al. Structure and water sorption of polyurethane nanocomposites based on organic and inorganic components. *Europ. Polymer J.* 2004, Vol. 40, pp. 2323-2331.

Pérez-Caballero, F, et al. 2008. Preparation of carbon aerogels from 5-methylresorcinol-formaldehyde gels. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008, Vol. 108, pp. 230-236.

Porod, G. 1951. *Kolloid Z.* 1951, Vol. 124, pp. 3-114.

Roosalu, K. 2010. Absoluutse intensiivsuse etalon SAXS analüüsideks. *Tartu Ülikool.* 2010.

Shilov, V V, Bliznyuk, V N and Lipatov, Yu S. 1987. Phase separation in blends of oligo caprolactone glycol-based polyurethane with polyvinyl chloride. *J. Mater. Sci.* 1987, Vol. 22, pp. 1563-1572.

Stabinger, H and Kratky, O. 1978. A new technique for the measurement of the absolute intensity of x-ray small angle scattering. The moving slit method. *Macromol. Chem. Phys.* 1978, Vol. 179, pp. 1655-1659.

Stribeck, N. 2007. *X-Ray Scattering of Soft Matter.* 1. New York : Springer, 2007. pp. 73-94.

Strobl, G.R. 1970. A new method of evaluating slit-smear small-angle X-ray scattering data. *Acta Cryst.* 1970, Vol. A26, pp. 367-375.

Zhang, F, et al. 2009. Glassy Carbon as an Absolute Intensity Calibration Standard for Small-Angle Scattering. *Metall. Mater. Trans. A.* 2009, Vol. 41, pp. 1151-1158.

Zimm, B. H. 1948. Apparatus and Methods for Measurement and Interpretation of the Angular Variation of Light Scattering; Preliminary Results on Polystyrene Solutions. *J. Chem. Phys.* 1948, pp. 1099-1116.