

同步辐射与小角

X-射线散射

胡世如

一、前言

七十年代初期首次在高能量 (3GeV) 电子加速器上得到了能量为 X 射线波段的辐射, 至今虽然仅有十余年的历史, 但由于同步辐射 X 射线源(简记作 SRX, 下同)的亮度高、准直性好, 光谱纯净且连续可调等优点, 正成为人们研究物质结构的有力工具. 目前已广泛用于扩展吸收限精细结构分析(EXAFS)、形貌术、衍射与散射技术以及其他散射, 衍射(如反常散射和非弹性散射等) 实验技术中, 有着广泛的应用前景, 愈来愈受到人们的关注.

X 射线散射, 通常主要指小角度的 X 射线的散射(SAXS) 技术, 是用来研究材料试样中相当于胶体粒子尺寸大小(几十~几百 Å) 的结构特征的. 与粒子大小相比, X 射线的波长(如常用的特征谱线 $\text{CuK}\alpha$ 为 1.54 Å) 相当短, 因而粒子的散射仅在较小的角度(即 Bragg 角 $2\theta = 20'' \sim 2^\circ$, 或 $10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$ 弧度) 才能观测到. 小角度的散射光强往往相当微弱, 这给实验工作带来极大的困难. 为此, 人们一方面致力于提高普通 X 射线源的亮度(例如转靶型 X 光源的出现), 另一方面则采用长狭缝光栏准直系统(代替小孔型光栏系统) 以加大光通量, 但这又使实验数据的处理复杂化. SRX 的出现, 它的亮度比 60 kW 转靶 X 光源还要高 2~3 个数量级, 可使曝光时间由几天缩短到几分钟. 小孔型准直系统得以使用, 可简化数据处理程序和提高测量精度. 特别是近些年出现了被誉为突破性进展的位置灵敏检测器 (PSPC) 技术, 与 SRX 配套使用, 使许多材料动态过程中结构实时变化的研究成为现实.

当试样受到 X 射线照射时, 试样内的电子在外电场作用下会成为产生二次电磁波的散射源. X 射线的散射(此处指弹性散射) 主要包括相干性和非相干性散射两部分. 非相干性散射随散射角增大而增加, 故角度很小时可以忽略不计. 因此, 小角度时的 X 射线散射主要是指相干性散射. 所谓“相干”就是要考虑体系中不同散射单元之间的相位差, 即散射光强度依赖于体系中各散射单元之间的相对位置. 因而, 通过散射光强的分布情况能够研究散射体的内部结构状况.

二、SAXS 方法

1. 实验技术

X 射线经准直器后以一束平行光照射于试样上，并用照像底片等检测器记录其散射图形。散射图形有连续型和分裂型两类，见图 1。为了获得散射角接近 0° 处(通常最小需检测到 $20'$ 或更小些)，必须提高入射光的准直性。采用普通 X 光源时，为了提高入射光光强，通常用狭缝型替代小孔型准直系统。目前应用较多的有两类狭缝型 SAXS 相机。一类是四狭缝系统(此外还包括一个 Solter 狭缝)，另一类是 Kratky 型狭缝系统。后者由于采用了表面经精细磨光的金属块作为狭缝，能很好的抑制寄生散射的干扰，故测量的角度可比前者更小一些。此外，为了减少空气散射的干扰，应在散射光路部分保持真空。这一点在研究散射信号较弱的情况时尤为重要。

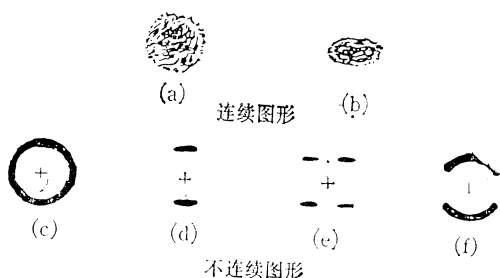


图 1 两类 SAXS 图形 图中 (a) 和 (c) 是未取向者，其余为取向试样的图形

与小孔型相比，狭缝型准直系统(特别是沿长度方向上的发散)不可能给出较理想的准直性，往往造成散射图形的畸变(或称“模糊”)，故对所得散射曲线需进行“消模糊”修正。为了提高实验的精度或为适用不同的测量场合，随后相继出现了种类繁多的改型 SAXS 相机，但是，只是在 SRX 出现之后，SAXS 技术才真正得到了突破性进展。SRX 光源的光谱纯净、准直性好、亮度高，小孔型准直系统得以应用，大大提高了测量精度和缩短了曝光时间(达 2~3 个数量级)，这一点对研究易损坏的生物样品十分必要。

四狭缝系统和 Kratky 狭缝系统 SAXS 相机示意图如图 2(a) 和 (b) 所示。专用于 SRX 的 SAXS 相机，则根据选用的光路系统(聚焦镜和单色器等的选用)的不同，也有多种类型问世。图 3 为美国 Brookhaven 国家实验室(BNL)使用的 SAXS 光路系统示意图。为了获得较好的角分辨率，样品到检测器的距离往往拉得较开，可达 5~10 米。

近年来 SAXS 实验技术中一种新型检测器——位置灵敏探测器(PSPC，有一维和二维两种类型)的出现，被看作是划时代的进展。它与以往的正比计数管不同，如二维 PSPC 可以快速得到像照相法那样同时得到不同角度下的散射光强分布的全貌，因而可以大大提高 SAXS 的实验速度，使人们能用它来跟踪样品的温度、

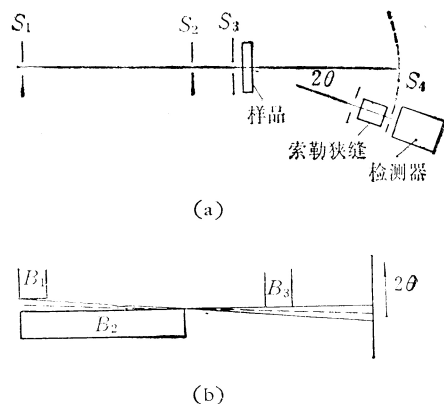


图 2 四狭缝系统 (a) 和 Kratky 狭缝系统 (b) SAXS 相机原理示意图

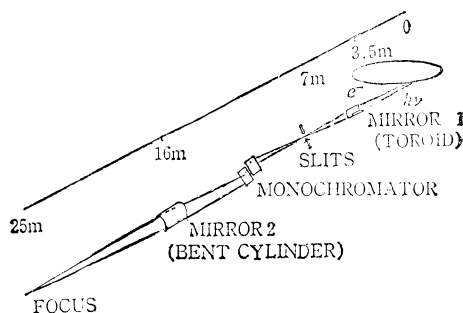


图 3 美国 BNL 的 SAXS 光路组成示意图

应力和应变等动态过程中内部结构的实时变化情况。

2. 数据的理论处理

① 数据的收集

按照检测方式的不同，SAXS 数据的收集分为时序模式和并行模式。前者主要用于狭缝准直系统，通过逐点扫描记录对应于不同散射角的散射强度值。除了照相法，后者仅用于 PSPC 检测系统，可以同时获得整个散射图形的强度分布。该法的优点之一是可以消除因光源的不稳定性而造成的散射曲线的畸变。

② 实验数据的修正

实验获得的原始数据需经过多种必要的修正后才能进行各种数据分析。主要应进行的修正有如下几种：

A. 平滑处理

定量分析中，需要对散射曲线进行平滑处理以消除因检测器的电子噪音造成的观测强度的离散。这可以采用理论曲线近似法或 Fourier 变换等方法滤掉而达到平滑的目的。问题之一是平滑处理会造成某些“失真”要注意。

B. 寄生散射和吸收的修正

来自仪器的狭缝等处的寄生散射，可以由同样条件下无样品时的散射强度值得到估计，从而可由总散

射强度中扣除。为了计算绝对强度或为不同样品之间的对比,往往需要对样品的吸收进行修正。样品的吸收与样品的线性吸收系数及厚度等有关。

C. 消模糊处理

与散射图形的宽度相比,由于入射光束不是足够小或使用的是有限长度狭缝,会造成散射图形的角度依赖性的畸变。文献中报道的消模糊处理的办法很多,但要根据研究对象的结构特点选用。消模糊的处理方法之一是假定为无限长狭缝,从而可以简化“模糊的”散射强度方程。

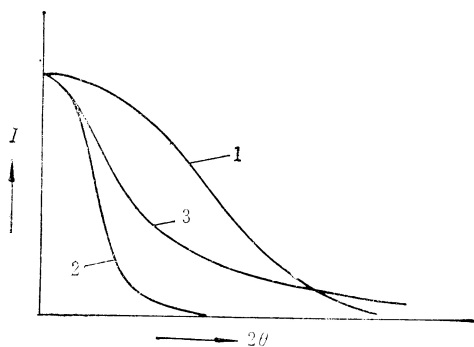


图4 典型的 SAXS 曲线 图中曲线 1, 2, 3 是对应于不同尺寸散射单元

此外,讨论非对称性散射粒子时,还要考虑相当于大角度 X 射线衍射中用到的 Lorentz 修正因子。

③ 数据的分析

一条完整的 SAXS 散射曲线(如图 4),按散射角度的大小可以划分成四个区域。第一区域是最小散射角区(又叫做 Guinier 区),即散射曲线的起始部分,如用于研究高分子溶液等;第二区域是中等散射角区(即散射曲线的中间部分),可以反映散射体的结构形态特征;第三区域(又叫做 Porod 区),即散射曲线的尾端部分,由此可以推知粒子的表面积与体积比及多相分散体系的相区间的界面情况等;第四区域是散射角比 Porod 区更大的散射曲线的远尾端部分,散射主要来自相区中微区的浓度或热密度起伏,也就是说,随研究对象的不同, SAXS 曲线的形状和角度范围各异,要求采用不同的理论处理方法,就不多谈。

三、应用

人类文明史的发展表明,材料科学是各项新技术开发的物质基础。SAXS 技术是研究材料内部宏观结构(几十~几百 Å)的重要手段,而材料的物性又往往与其宏观结构的联系更为密切,因此 SAXS 在材料科学中得到了极其广泛的应用。诚然, SAXS 的应用远不限于此,例如在生物学方面的应用(蛋白质、核酸等的结构研究)也相当活跃。本文仅就材料科学中的

一些方面的应用例,按材料种类的不同简介如下:

1. 金属和无机非金属材料

前面提到, SAXS 技术的原理主要是基于样品中存在着电子密度的不均一性,因此它有可能用来研究合金材料的相分离过程及其结构特征:

● 金属合金的相分离研究

合金材料中多种组分之间的相容性是人们首先关心的问题。应用 SAXS 可以研究相分离过程中早期的少量相干沉淀硬化效应 (Coherent Precipitation), 即晶格内与弹性畸变的相分离。

● 临界现象与聚集作用 (Clustering)

这里讨论的是合金相图中单一相区内的的问题,即临界温度附近或以上的临界组成——临界现象和无临界点的聚集作用,均有可能用 SAXS 进行研究。

● 缺陷的研究

金属材料中的点缺陷(如空洞)会影响 SAXS 的散射背景,因此有可能由 SAXS 检测金属中的缺陷情况。近来,还将 SAXS 用于研究金属材料的辐照损伤、位错、表面及大粒子界面的结构等。

此外,还有报道用 SAXS 研究有支撑体的催化剂比表面及铁流体 (Ferrofluids) 的颗粒分布等。

上述方法同样适用于无机非金属材料的研究。

2. 高分子材料

高分子材料按其来源可分为天然高分子和人工合成高分子。合成高分子材料近二十至三十年得到了迅猛发展,已由结构材料向功能性材料发展,在国民经济中占有愈来愈重要的地位。无疑,应用 SAXS 研究其聚集态结构与性能的关系是十分必要的。目前这一领域的工作十分活跃。

SAXS 在分子聚集态结构研究中的应用,主要有如下几个方面:

● 长周期的测定

与小分子晶体不同,结晶高分子往往生成晶片为基本单元的多晶体。应用 Bragg 方程可以由 SAXS 曲线的峰值确定晶片的厚度,尺寸一般在几百 Å 数量级。它与材料的热历史等有关。

● 多相体系的相容性研究

高分子多相体系的相容性问题也是人们首先要关心的问题。根据上述 Porod 定律,可以推知多相体系中相区之间的界面情况以及相区的尺寸大小等。

● 结晶动力学的研究

对结晶高分子结晶动力学的研究,有助于了解结晶的生成与生长过程。这方面的 X 射线研究,仅在 SRX 出现之后才成为可能。

● 形变过程

材料是在动态过程中使用的,研究形变过程中聚集态结构的变化是有重要现实意义的。SRX 与 PSPC 技术相结合,可以实现对快速形变过程的跟踪。