

小角 X 射线散射应用研究若干进展*

徐耀 梁丽萍 吴东[†]

(中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室 太原 030001)

摘要 文章从小角 X 射线散射 (small-angle X-ray scattering, SAXS) 的理论分析出发, 结合国内外 SAXS 理论和应用研究的最新动态, 总结了文章作者所在的研究小组近年来在 SAXS 技术用于材料微结构表征方面的研究成果。主要包括以下三个方面的内容: (1) 有机/无机杂化材料中电子密度波动的研究; (2) 弦长度分布函数材料的周期结构的研究; (3) 纳米粉末晶化过程的研究。

关键词 小角 X 射线散射, 有机/无机杂化材料, 电子密度波动, 弦长度分布, 中孔材料

New advances in the application of small-angle X-ray scattering

XU Yao LIANG LI-Ping WU Dong[†]

(State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract Based on recent developments in the theory and application of small-angle X-ray scattering (SAXS) we summarize our progress in applying SAXS to the structural characterization of materials. These studies involve three research areas, namely, the determination of the electron density fluctuation in organic/inorganic hybrid materials, studies of the chord length distribution in mesoporous sieves, and investigation of the structural evolution of ZrO₂ nanoparticles during calcination.

Keywords small-angle X-ray scattering, organic/inorganic hybrid materials, electron density fluctuation, chord length distribution, mesoporous material

1 引言

众所周知,小角 X 射线散射 (small-angle X-ray scattering, SAXS) 现象起源于材料内部纳米尺度 (1—100 nm) 的电子密度不均匀性。通过对 SAXS 实验数据的理论解析, 可以获得关于材料微结构的信息。到目前为止, SAXS 技术已被成功地应用于材料微结构表征的若干方面, 例如相间界面层厚度的确定^[1], 散射体尺度及分布的计算^[2], 以及散射体分形特征的分析^[3]等。基于在有机/无机杂化材料、中孔材料以及纳米氧化物材料制备和应用领域的研究积累, 近年来, 本研究小组围绕有机/无机杂化材料和中孔材料两大材料体系中普遍存在的物理化学过程, 在 SAXS 理论及应用研究方面开展了大量工作。本文将结合具体实例, 从有机/无机杂化材料中电子密度波动的研究, 弦长度分布函数应用于材料周期结构的研究, 以及纳米粉末晶化过程的研

究三个方面对这些研究成果进行简单介绍。

2 有机/无机杂化材料中的电子密度波动

电子密度波动主要来源于材料某一相中一些纳米尺度的精细结构不均匀性, 例如组成不均匀性、热变化、超临界状态、无定型固体骨架中的微孔、晶体缺陷等。在有机/无机杂化材料中, 电子密度波动是一个普遍现象。遗憾的是, 目前关于电子密度波动的研究, 无论是研究数量还是研究深度都远远不够。尽管有少数基本理论^[4]和一些实验报道^[5]可以利

* 国家自然科学基金(批准号: 20573128)、山西省自然科学基金(批准号: 20051025)和山西省青年科技研究基金(批准号: 2006021031)资助项目

2007-02-09 收到初稿, 2007-05-15 收到修改稿

[†] 通讯联系人, Email: wudong@sxicc.ac.cn

用,然而即使在这些文献中,要找到一个理论分析和实验结果之间普遍而有效的联系也十分困难。事实上,现有理论不能为电子密度波动计算提供一个直接和简单的工具。尽管有些研究人员提出了一些简单方法^[6,7],从实验数据中提取电子密度波动信息,但这些方法从理论推导上存在严重不足。本文以 SiO₂-PVA (PVA 为聚乙烯醇)杂化凝胶的 SAXS 研究为例,基于 Ruland 基本理论,提出新的数据处理方法,由此可以定量地得到电子密度波动的维数和幅度。

各向同性两相体系的 SAXS 基本理论的出发点在于,散射强度 $I(q)$ 正比于两相间电子密度差 $\Delta\rho(r)$ 的自卷积的傅里叶变换。如果在两相界面处电子密度的变化是理想的突变,在大角度(即大 q 值)区域,散射强度 $I(q)$ 将遵循 Porod 定理,即散射强度正比于 q^{-4} 。实际上,对 Porod 定理的偏离非常普遍,负偏离通常由两相间有限的界面厚度引起,而正偏离是由散射体内电子的热运动或相内的电子密度波动引起。偏离存在时,大 q 值区域的散射强度不再正比于 q^{-4} 。基于 Ruland 理论^[4],当存在正偏离时,在大 q 区,散射强度将采取以下形式:

$$I(q) = K_p H^2(q) / q^4 + F_1 / q^n. \quad (1)$$

其中 F_1 和 n 分别是电子密度波动幅度和维数。在大 q 区 $q^4 I(q) \sim q^2$ 关系曲线将给出如下微分形式:

$$d(q^4 I(q)) / d(q^2) = F_1 q^{2-n}. \quad (2)$$

由 $\ln(d(q^4 I(q)) / d(q^2)) \sim \ln(q)$ 关系曲线直线部分的截距 $\ln(F_1)$ 和斜率 $(2-n)$, 能够获得重要的正偏离参数 F_1 和 n 。

以 PVA/SiO₂ 杂化材料中电子密度波动的幅度和维数^[8] 计算为例,图 1 所示为 PVA/SiO₂ 凝胶的电子密度波动幅度 F_1 和波动维数 n 随 PVA 含量的变化规律。本研究所得的 n 为分数,这与 Ruland 的研究结果不同。Ruland 指出 $n = 2, 1$ 和 0 分别代表一维、二维和三维波动^[4], 但本研究中的所有 n 都处于 1 和 2 之间,也就是说,电子密度波动没有局限于严格的线、面或立体维度。由 PVA/SiO₂ 杂化凝胶所揭示的分数 n 似乎说明整数的 n 只是一个理想情况,而在实际中不易观察到。

3 弦长度分布函数研究材料的周期结构

当一个任意形状和维度的几何体被随机取向的直线贯穿时,在几何体内部留下的线段就是“弦”,

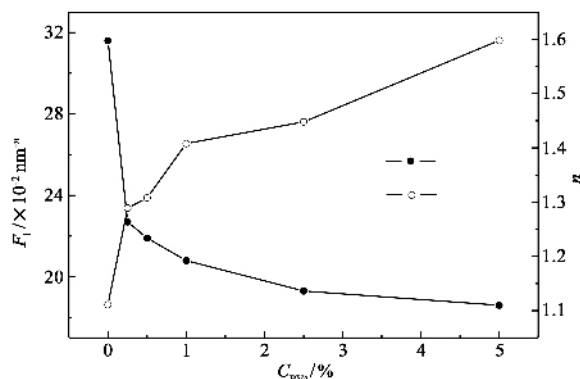


图1 杂化凝胶的波动幅度 F_1 和波动维数 n 随 PVA 含量 C_{PVA} 的变化

不同长度的弦构成的分布就称为“弦长度分布”(chord length distribution, 简称 CLD)。弦长度分布是应用于众多研究领域的一个基本函数,可以直接由 SAXS 实验获得。在 SAXS 实验中,样品被精确准直的单色 X 射线穿过就会产生随机弦长度分布^[9,10], 弦长度分布的特点与样品所包含的散射体的形状和尺寸信息直接相关,对弦长度分布进行解析,可以较为准确地获得研究对象的结构信息。关于弦长度分布的研究是一个特殊的物理问题,对于这一点,Stoyan^[11], Serra^[12] 和 Cabo^[13] 等已有详细论述。从几何概率的角度出发,有多种方法可以推导弦长度分布函数^[11,12,14]。任何形状的几何体都有特定的“指纹”弦长度分布,这方面 Levitz^[15] 和 Gille^[16] 已经做了大量卓有成效的数学物理研究,并且在弦长度分布的应用上也做了很多研究。

纳米尺度散射体的结构信息包含在 SAXS 曲线 $I(q)$ 中,由此计算得到的电子密度空间相关函数 (correlation function $\gamma(r)$) 是散射强度数据和结构信息之间的桥梁,这方面,Guinier 和 Fournet^[17], Feigin 和 Svergun^[18], 以及 Tchoubar^[19] 等人已有详细描述。理想两相体系的 SAXS 结果与几何体的弦长度分布之间的联系基于以下理论^[20], 即:物质的原子结构决定了 SAXS 的尺度上限(即散射矢量 q 的最大值,或者说空间距离最小值 $r_{\min} \approx 1-2$ nm), 在此之下,颗粒边界没有几何敏感性,单个散射中心之间的距离在 SAXS 实验中是不可辨认的,因此在 $r > r_{\min}$ 的范围内,样品密度可以由分段连续函数近似,而在 $r < r_{\min}$ 范围内,颗粒的精细表面结构被消除了,这样, SAXS 就可以用来研究散射体的几何结构。

对于任意各向同性体系,对其散射强度 $I(q)$ 进行变换可以得到相关函数^[21] $\gamma(r)$ 。由 $\gamma(r)$ 可以获

得一些简单的结构信息,如相关长度和周期长度等,但 $\gamma(r)$ 不能表现结构的细微之处。在此基础上引入相关函数的二次微分 $\gamma''(r)$,就可以对精细结构进行进一步计算。 $\gamma''(r)$ 的定义^[20]如下:

$$\gamma''(r) = \frac{\int_0^{\infty} [q^4 \mathcal{K}(q)]'' \frac{\sin(qr)}{qr} dq}{r^2 \int_0^{\infty} q^2 \mathcal{K}(q) dq} \quad (9)$$

实际的弦长度分布函数 $A(r)$ 与 $\gamma''(r)$ 成正比,因此研究弦长度分布函数 $A(r)$ 可以用 $\gamma''(r)$ 来代替,本文即是以中孔分子筛的 $\gamma''(r)$ 为研究对象。中孔分子筛实际所得的 $\gamma''(r)$ 并非单一函数形式,而是由孔的弦长度分布 $\phi(r)$ 和孔壁的弦长度分布 $f(r)$ 两部分相加构成,对 $\gamma''(r)$ 进行非线性拟合,可以得到 $\phi(r)$ 和 $f(r)$ 。按照无限长圆柱体(直径为 d) 的弦长度分布标准表达式,可以将孔的弦长度分布 $\phi(r)$ 反推得到孔径分布 $V_{\text{SAXS}}(d)$ ^[21]:

基于上述理论,本文以有机官能化 MSU 中孔分子筛为例(MSU 为中孔分子筛的一类),对其长周期结构及孔径分布进行研究。由有机官能化 MSU 中孔分子筛的弦长度分布反推得到的孔径分布见图 2,其中(a)为未官能化(b)为甲基官能化(c)为乙烯基官能化(d)为巯基官能化的 MSU 中孔分子筛,三种有机基团的大小顺序为 $\text{CH}_3 < \text{CH}_2 = \text{CH} < \text{HS}(\text{CH}_2)_3$ 。由图 2 可见,随着有机官能团体积的增大,孔径明显减小。利用 CLD 方法可以得到系列 MSU 中孔分子筛的完整孔径分布,不存在微孔区域和中孔区域的断层,而且其极值孔径 D_{CLD} 的变化规律与弦长度分布 $\gamma''(r)$ 所揭示的规律高度一致。可见,弦长度分布法计算中孔分子筛的精细结构应当是一个直观而且准确的物理方法。

4 粉末晶化过程的研究^[22]

无定型纳米粉末的晶化是纳米材料研究中常见的物理化学过程。电子显微分析(如透射和扫描电子显微镜)、广角 X 射线衍射和线宽分析、以及扩展 X 射线精细结构(extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)分析是研究无定型材料晶化过程的有效方法^[23]。与上述手段相结合,SAXS 技术的应用能为纳米材料晶化过程的研究提供更为丰富的微结构演变信息,对于深层次理解纳米材料晶化过程的机理具有重要意义。本文以 ZrO_2 纳米粉末(采用溶胶-凝胶-超临界 CO_2 流体干燥方法制备)的

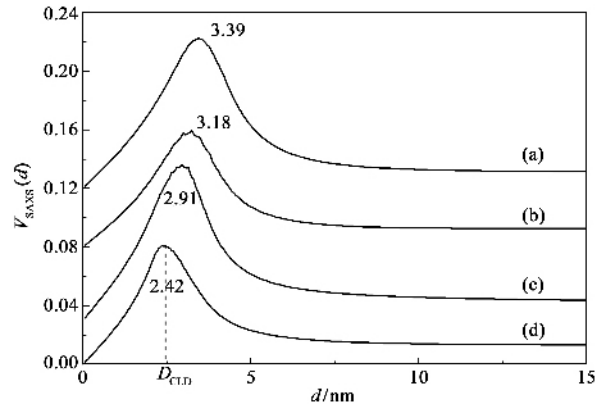


图 2 由 $\phi(r)$ 反推得到的 MSU 中孔分子筛孔径分布 (a) MSU; (b) CH_3 -MSU; (c) $\text{CH}_2 = \text{CH}$ -MSU; (d) $\text{HS}(\text{CH}_2)_3$ -MSU

晶化过程为例,基于经典的 Porod 理论^[24]和分形理论^[25],探讨了纳米粉末晶化过程中微结构的演化过程。

众多研究表明,分形体系的 SAXS 结果通常在散射曲线的 Porod 区呈现指数规律变化。具体来说,质量分形体系对应于 $\mathcal{K}(q) \propto q^{-D_m}$,表面分形体系对应于 $\mathcal{K}(q) \propto q^{D_s-6}$,其中 D_m 和 D_s 分别表示质量分形维数和表面分形维数。对于实测的散射强度数据 $\mathcal{K}(q) \sim q^d$,作 $\ln[\mathcal{K}(q)] \sim \ln(q)$ 曲线,其斜率为 d 。如果计算所得的 d 值满足 $1 \leq -d < 3$,则表明散射体具有质量分形特征,且 $D_m = -d$;若满足 $3 < -d < 4$,则散射体具有表面分形结构,且 $D_s = 6 + d$;若满足 $-d \geq 4$,则表明散射体不具有分形特征^[25]。

图 3 总结了热处理过程中无定型 ZrO_2 纳米粉末从纳米晶粒、纳米颗粒直至质量分形团簇的演变机理。当热处理温度低于 300°C 时,样品的散射曲线基本遵循 Porod 定理所描述的理想体系的情形,且其分形曲线呈现典型的由表面分形颗粒(区域 I)构成质量分形团簇(区域 III)的散射特征。当热处理温度达到 400°C 或以上时,受颗粒相内电子密度不均匀性的影响,分形曲线上相应地出现过渡区域 II(对应中等 q 值区域),且一次散射体的分形特征消失。通过分析这些典型变化所对应的空间尺度,并结合广角 X 射线衍射和线宽分析结果,可以发现(1)当热处理温度低于 400°C 时,纳米颗粒主要以无定型 ZrO_2 存在;(2)当热处理温度达到 400°C 或以上时,纳米颗粒内部出现晶粒,这些晶粒成为一次散射粒子,使得大 q 区域(即小尺度区域)的分形结构消失;(3)在晶化后的样品中,由四方和单斜晶

粒以及无定型 ZrO_2 组成的纳米颗粒的散射,形成了分形曲线上的散射区域 III,且纳米颗粒内部出现了由于晶化引起的电子密度不均匀性,很好地解释了 Porod 曲线上中等 q 值区域的附加散射峰(4)随热处理温度变化,小 q 区域的分形特征一直保持,表明中等温度热处理不会破坏由纳米颗粒形成的质量分形团簇。

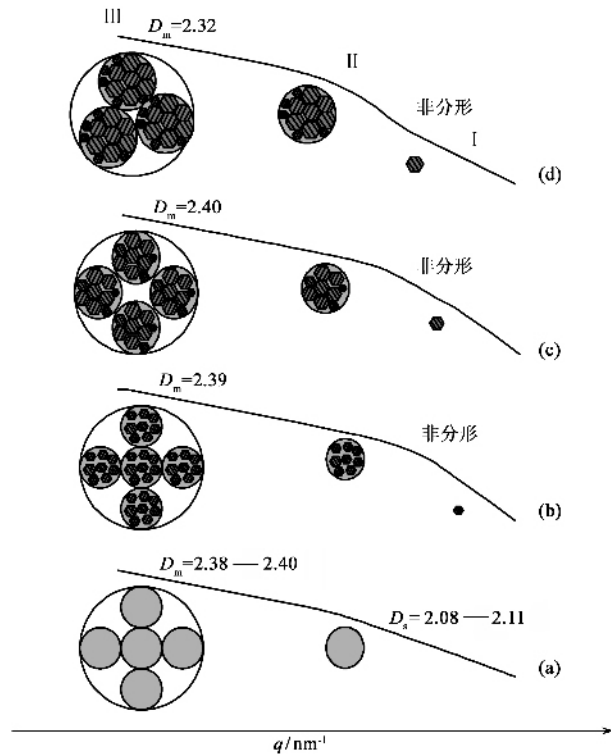


图3 热处理过程中 ZrO_2 骨架的晶化过程示意图 (a)100—300°C (b)400°C (c)500°C (d)600°C

5 总结与展望

本文从 SAXS 的理论分析出发,结合国内外 SAXS 理论和应用研究的最新动态,围绕有机/无机杂化材料和中孔材料两大材料体系以及无定型纳米材料的晶化这一纳米材料中普遍存在的物理化学过程,总结了本研究小组近年来在 SAXS 技术用于材料微结构表征方面的研究成果。这些研究对于完善

材料的微结构表征,更好地理解材料的性能以及拓展材料的应用领域可能具有一定参考意义。随着 SAXS 实验技术水平的提高,将该技术应用于材料结构分析一定会取得重大进展。

参考文献

- [1] Koberstein J T, Morra B, Stein R S. *J. Appl. Cryst.*, 1980, 13 : 34
- [2] Li Z H, Gong Y J, Wu D *et al.* *Chin. Phys.*, 2001, 10 : 429
- [3] Zarzycki J. *J. Non-Cryst. Solids*, 1990, 121 : 110
- [4] Ruland W J. *Appl. Cryst.*, 1971, 4 : 70
- [5] Kazi M H, Inui M, Tamura K. *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, 312 - 314 : 279
- [6] Zhang J L, Liu J C, Han B X. *Fluid Phase Equil.*, 2002, 198 : 251
- [7] Levelut C, Faivre A, Parc R *et al.* *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, 307 - 310 : 426
- [8] Xu Y, Li Z H, Fan W H *et al.* *Applied Surface Science*, 2004, 225 : 126
- [9] Levitz P, Tchoubar D. *J. Phys. J. France*, 1992, 2 : 771
- [10] Gille W. *Comput. Mater. Sci.*, 2001, 22 : 318
- [11] Stoyan D, Kendall W S, Mecke J. *Stochastic Geometry and Its Applications*. Berlin : Akademie Verlag, 1987
- [12] Serra J. *Image Analysis and Mathematical Morphology*. London : Academic Press, 1982
- [13] Cabo A J, Baddeley A J. *Adv. Appl. Prob. (SFSA)*, 1995, 27 : 585
- [14] Stoyan D, Stoyan H. *Fraktale Formen Punktefelder*. Berlin : Akademie Verlag, 1992. 135
- [15] Levitz P, Tchoubar D. *J. Phys. J. France*, 1992, 2 : 771
- [16] Gille W. *Math. Comput. Model.*, 2001, 34 : 423
- [17] Guinier A, Fournet G. *Small-Angle Scattering of X-rays*. New York : John Wiley & Sons, 1955
- [18] Feigin L A, Svergun D I. *Structure Analysis by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering*. New York : Plenum Press, 1987
- [19] Tchoubar D. *Di_usion centrale des Rayons X par les Systmes Poreux*, thesis, Paris, 1967
- [20] Gille W. *Eur. Phys. J. B*, 2000, 17 : 371
- [21] Gille W. *Mater. Chem. Phys.*, 2002, 77 : 612
- [22] Liang L P, Xu Y, Hou X L *et al.* *Solid State Chem.*, 2006, 179 : 959
- [23] Chadwick A V, Mountjoy G, Nield V M *et al.* *Chem. Mater.*, 2001, 13 : 1219
- [24] Porod G. *Kolloid-Z*, 1951, 124 : 83
- [25] Keefer K D, Schaefer D W. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, 56 : 2376