

同步辐射二维小角 X 光散射 实验装置的建立与应用

柳义 董宝中 王俊 丁永凡 吴忠华
(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

李志宏 李开喜 吴东
(中国科学院山西煤炭化学研究所 太原 030001)

摘要 与一维小角散射实验法相比,二维小角 X 光散射实验法可用于研究非球对称的体系,即可探测物质中取向体系的颗粒度(或孔径)的变化、颗粒(或孔)形状的变化等信息.介绍了北京同步辐射装置二维小角 X 光散射实验设备的建造及所建立的分析方法,并用于研究不同活化剂条件下制备出来的沥青基活性炭纤维中孔分布的变化,得到了碳纤维中的孔的平均体积随活化剂中 NH_3 含量的降低而变大的结论.

关键词 同步辐射 二维小角 X 光散射 取向体系 碳纤维

1 引言

与一维小角散射实验法相比,二维小角 X 光散射实验法可用于研究非球对称的体系,即可探测物质中取向体系的颗粒度(或孔径)的变化、颗粒(或孔径)形状的变化等信息.在物理学、化学、材料科学等领域中,它可用于分析高分子材料相变、相分离、共聚反应过程中分子网络结构形状的变化和金属、合金、半导体、陶瓷、玻璃等无机材料的相变、相分离及微颗粒结构的变化等.在实际应用中,球对称的体系毕竟是少数,我们面对的是大量的、复杂的非球对称的体系.所以二维小角 X 光散射实验法在很大程度上扩展了小角散射的研究领域.

不久前我们在北京同步辐射实验室(BSRF)小角散射实验站上建立起二维小角散射实验装置,并编写了一种求解取向结构体系中的颗粒度(或孔径)分布的数据处理软件.用二维小角散射实验法研究了相同活化条件、但不同活化剂情况下制备出来的沥青基活性炭纤维的孔径分布变化,得到了碳纤维中的孔的平均体积随活化剂中 NH_3 含量的降低

而变大的结论。

2 同步辐射二维 X 光小角散射实验装置的建立

北京同步辐射实验室小角散射实验站在 1998 年下半年建立起二维小角散射实验装置,并在当年的 11 月份的专用光期间获得二维信号。它是在一维小角散射实验装置基础上建立起来的,具体改装措施有:

(1) 以成像板(Image Plate)作为面探测器代替一维位敏探测器。

采用日本 FujiFilm 公司生产的 BAS-2500 成像板探测器系统。该系统包括成像板、读出器、消除器和计算机四部分。成像板的有效探测面积为 $400\text{mm} \times 200\text{mm}$,最小像数尺寸为 $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$;储存在成像板上的 X 射线信号读出过程由计算机进行监测、控制,读出结果作为数字化文件存储在计算机中;成像板经消除器消光后可重复使用。

(2) 将现有垂直方向一维可调狭缝系统,改装为在垂直与水平两个方向都可调的二维可调狭缝系统,对同步辐射光束在垂直和水平两个方向上进行准直。每个狭缝系统由四个高纯钽制成的刀口组成,刀口位置均由计算机通过步进马达进行调节。位置精度为 $1\mu\text{m}$ 。

(3) 为满足二维小角散射实验的需要,缩小了原直通光束阻挡块(Beamstop)的水平方向尺寸,扩大了垂直方向尺寸。构成的二维小角散射装置的直通光束阻挡块用以保护成像板不受直通光束的损伤及减小直通光对小角散射信号的干扰。

(4) 将样品和探测器之间的真空管道在靠近探测器一端的真空密封窗由条形改为圆形,口径扩大至 $\Phi 160\text{mm}$,以使垂直和水平两个方向的小角散射光束都可以通过。与此相应,真空密封窗的 Kapton 膜的厚度也由 $25\mu\text{m}$ 增加到 $125\mu\text{m}$ 以使密封窗能承受相应增加的大气压力。

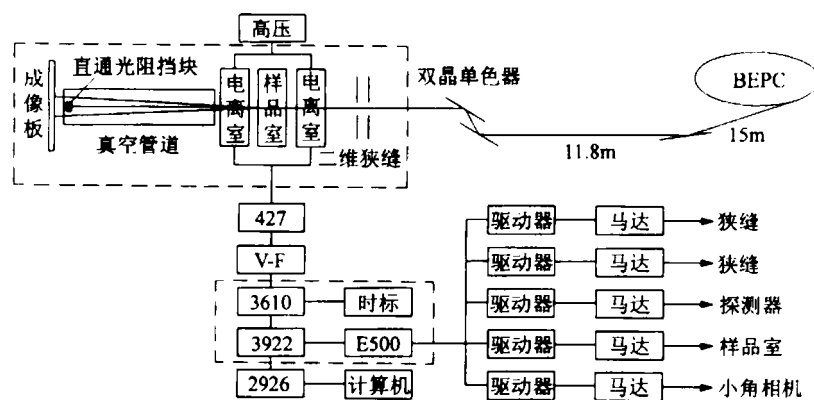


图 1 二维小角散射实验装置示意图

图 1 为二维小角散射实验装置的示意图,图中所示光源点至聚焦镜及聚焦镜至单色器的距离分别为 15m 和 11.8m。有关电离室读出系统和自动控制系统部分介绍,可参见有关文献[1]。

小角分辨是二维小角散射实验装置的重要指标,小角分辨是指入射光束与衍射光束能够分开的最小夹角相对应的布拉格间隔:

$$d = \frac{2\pi}{h_{\min}},$$

式中 h_{\min} 为相应可测量的最小散射矢量.

对于二维小角散射实验装置,水平方向和垂直方向的小角分辨分别以 d_{\parallel} 和 d_{\perp} 来表示. 相对于波长为 1.54\AA 的同步辐射光,有:

$$d_{\parallel} = 462\text{\AA}; \quad d_{\perp} = 1152\text{\AA}.$$

3 实验数据的分析和处理

对于研究取向结构体系的颗粒度分布,根据二维小角散射信息的特点,我们采用如下的数据分析处理方法.

设取向颗粒是旋转椭球,其长短轴分别是 a, b, b , 则其散射强度可以写成如下形式^[2,3]:

$$I_p(\mathbf{h}, a, b) = \left(\frac{4}{3}\pi b^2 a\right)^2 \Delta\rho^2 [(3\sin x - x\cos x)/x^3]^2 \quad (1)$$

其中 $x = (a^2 h_x^2 + b^2 h_y^2)^{1/2}$, $\mathbf{h} = (h_x, h_y)$ 为成像板上的散射矢量, $\Delta\rho$ 为椭球颗粒与基体的电子密度差.

如果体系是由许多共同取向的、大小不等的椭球颗粒组成,则总散射强度可表示为二维积分形式:

$$= \iint D(a, b) I_p(\mathbf{h}, a, b) da db, \quad (2)$$

其中, $D(a, b)$ 是粒度分布,它是长轴、短轴的函数.

在 $D(a, b)$ 中的 a, b 关联不强的情况下,分布函数可合理的近似为 $D(a, b) = D(a) \cdot D(b)$. 此时粒度分布函数的求解大为简化,可分别求出 $D(a)$ 和 $D(b)$ 如下.

分别沿 X 轴和 Y 轴方向考虑散射强度变化. 由式(1)及(2)得:

沿 X 轴方向:

$$I(h_x) = \int \left(\frac{4}{3}\pi b^2\right)^2 \Delta\rho^2 D(b) db \int D(a) a^2 [3(\sin(ah_x) - (ah_x)\cos(ah_x))/(ah_x)^3]^2 da =$$

$$\text{常数} \int D(a) a^2 [3(\sin(ah_x) - (ah_x)\cos(ah_x))/(ah_x)^3]^2 da, \quad (3)$$

沿 Y 轴方向:

$$I(h_y) = \int \left(\frac{4}{3}\pi a\right)^2 \Delta\rho^2 D(a) da \int D(b) b^4 [3(\sin(bh_y) - (bh_y)\cos(bh_y))/(bh_y)^3]^2 db =$$

$$\text{常数} \int D(b) b^4 [3(\sin(bh_y) - (bh_y)\cos(bh_y))/(bh_y)^3]^2 db, \quad (4)$$

这样,二维的粒度分布就转化为两个一维粒度分布问题. 在求出 $D(a)$ 和 $D(b)$ 后,就可以得出两维的粒度分布 $D(a, b)$.

$D(a)$ 和 $D(b)$ 可通过式(3)及(4)与实验测得的散射强度曲线的拟合来求得. 以求解

$D(a)$ 为例,把式(3)写成 N 项近似求和的形式:

$$I(h_{xi}) = \sum_{j=1}^N D_j G_{ji} \quad i = 1, 2, \dots, M,$$

式中 $D_j = D(a_j)$, $G_{ji} = a_j^2 \cdot [3(\sin(a_j h_{xi}) - (a_j h_{xi}) \cos(a_j h_{xi})) / (a_j h_{xi})^3]^2$, M 为沿 X 轴方向上测量的数据点数.

系数 D_j 由式

$$\sum_{i=1}^M (I_{\text{exp}}(h_{xi}) - \sum_{j=1}^N D_j G_{ji}) / \sigma^2(h_{xi}), \quad (6)$$

达到极小值时确定,式中 $I_{\text{exp}}(h_{xi})$ 为测得的 h_{xi} 点的散射强度值, $\sigma(h_{xi})$ 为第 i 个数据点的标准偏差.

我们用逐步回归方法来求解式(6)中的系数 D_j ,为了增加求解方程过程中的稳定性,按照 Hess^[4] 等人的处理方法,在式(6)求极小值过程中引入三点二次光滑项:

$$\frac{\partial}{\partial D_j} \left[\sum_{i=2}^{N-1} g(D_{i-1} - 2D_i + D_{i+1})^2 + \sum_{i=1}^M (I_{\text{exp}}(h_{xi}) - \sum_{j=1}^N D_j G_{ji}) / \sigma^2(h_{xi}) \right] = 0, \quad (7)$$

式中 g 为光滑因子.

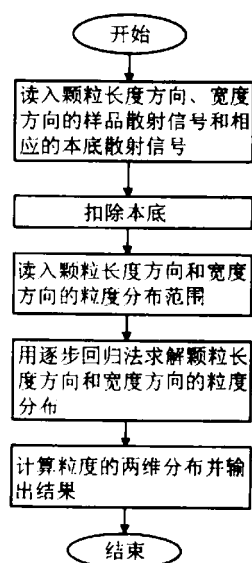


图 2 求解二维颗粒度分布程序流程图

根据粒度分布的物理意义, $D(a)$ 必须大于零. 因此,需在回归过程中加入非负判据^[5]:对已引入回归方程的变量,当其回归系数为负时,需随时从回归方程中剔除,而对待引入的变量,如其回归系数为负,也不能引入方程,这样,就保证所解得的 $D(a)$ 大于零.

按照上述方法,我们用 Fortran 语言编写了二维小角散射实验中求解取向结构体系中的颗粒度分布的数据处理软件. 图 2 为求解二维颗粒度分布程序流程图.

4 应用

我们用同步辐射二维小角 X 光散射实验装置研究了碳纤维的孔径分布,并用上面的方法进行分析和数据处理.

碳纤维的特点是内部含有丰富的孔结构. Fourdeux^[6,7] 等在 1969 年最先提出了碳纤维结构的模型. 长带形的微晶按平行于纤维轴的方向排列着,形成取向结构. 这些微晶的不规则形貌使得在沿纤维轴方向产生许多长而窄的(或针状)的孔结构. 这种孔结构特点是影响碳纤维物理、化学性质的重要因素之一. 实验中的样品是由中国科学院山西煤炭化学研究所制备的,它们是在相同活化时间和活化温度,不同活化剂情况下制备出来的沥青基活性炭纤维. 活化剂为不同摩尔比的 NH_3 和水蒸气的混合物,具体制备情况见表 1.

对样品进行照相,得到的散射信息是孔的信息(根据互补定理,形状相同的颗粒和孔的小角散射信息是完全相同的). 图 3 为 1 号样品的二维小角散射信号图样. 实验中,由

$D(a)$ 为例, 把式(3)写成 N 项近似求和的形式:

$$I(h_{xi}) = \sum_{j=1}^N D_j G_{ji} \quad i = 1, 2, \dots, M,$$

式中 $D_j = D(a_j)$, $G_{ji} = a_j^2 \cdot [3(\sin(a_j h_{xi}) - (a_j h_{xi}) \cos(a_j h_{xi})) / (a_j h_{xi})^3]^2$, M 为沿 X 轴方向上测量的数据点数.

系数 D_j 由式

$$\sum_{i=1}^M (I_{exp}(h_{xi}) - \sum_{j=1}^N D_j G_{ji}) / \sigma^2(h_{xi}), \quad (6)$$

达到极小值时确定, 式中 $I_{exp}(h_{xi})$ 为测得的 h_{xi} 点的散射强度值, $\sigma(h_{xi})$ 为第 i 个数据点的标准偏差.

我们用逐步回归方法来求解式(6)中的系数 D_j , 为了增加求解方程过程中的稳定性, 按照 Hess^[4] 等人的处理方法, 在式(6)求极小值过程中引入三点二次光滑项:

$$\frac{\partial}{\partial D_j} \left[\sum_{l=2}^{N-1} g(D_{l-1} - 2D_l + D_{l+1})^2 + \sum_{i=1}^M (I_{exp}(h_{xi}) - \sum_{j=1}^N D_j G_{ji}) / \sigma^2(h_{xi}) \right] = 0, \quad (7)$$

式中 g 为光滑因子.

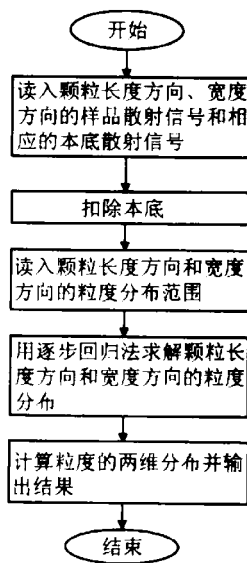


图 2 求解二维颗粒度分布程序流程图

根据粒度分布的物理意义, $D(a)$ 必须大于零. 因此, 需在回归过程中加入非负判据^[5]: 对已引入回归方程的变量, 当其回归系数为负时, 需随时从回归方程中剔除, 而对待引入的变量, 如其回归系数为负, 也不能引入方程, 这样, 就保证所解得的 $D(a)$ 大于零.

按照上述方法, 我们用 Fortran 语言编写了二维小角散射实验中求解取向结构体系中的颗粒度分布的数据处理软件. 图 2 为求解二维颗粒度分布程序流程图.

4 应用

我们用同步辐射二维小角 X 光散射实验装置研究了碳纤维的孔径分布, 并用上面的方法进行分析和数据处理.

碳纤维的特点是内部含有丰富的孔结构. Fourdeux^[6,7] 等在 1969 年最先提出了碳纤维结构的模型. 长带形的微晶按平行于纤维轴的方向排列着, 形成取向结构. 这些微晶的不规则形貌使得在沿纤维轴方向产生许多长而窄的(或针状)的孔结构. 这种孔结构特点是影响碳纤维物理、化学性质的重要因素之一. 实验中的样品是由中国科学院山西煤炭化学研究所制备的, 它们是在相同活化时间和活化温度, 不同活化剂情况下制备出来的沥青基活性炭纤维. 活化剂为不同摩尔比的 NH_3 和水蒸气的混合物, 具体制备情况见表 1.

对样品进行照相, 得到的散射信息是孔的信息(根据互补定理, 形状相同的颗粒和孔的小角散射信息是完全相同的). 图 3 为 1 号样品的二维小角散射信号图样. 实验中, 由

表 1 样品的制备条件和平均孔径

样品号	活化剂(NH ₃ :H ₂ O)	收率 [*] (%)	L^* (Å)	d^* (Å)
1	10.5:1	73	138.8	8.4
2	7:1	63	141.9	8.7
3	3.5:1	41	143.8	10.6
4	2.3:1	39	142.5	12.4

* 收率:样品活化后的质量/样品活化前的质量, L^* , d^* 表示用二维小角散射法求出的孔的平均长度和宽度。

于同步辐射光束在水平方向和垂直方向聚焦度不一样,狭缝和光束阻挡块是长方形的。考虑到大尺度颗粒对小角域的贡献较大,样品在样品架上按纤维轴垂直于狭缝长度方向放置,以利于提高实验精确度。为了提高数据处理的精确度,在对实验数据进行本底散射校正后,我们对两个方向上小角域的散射强度根据 Guinier 定律进行了外推。

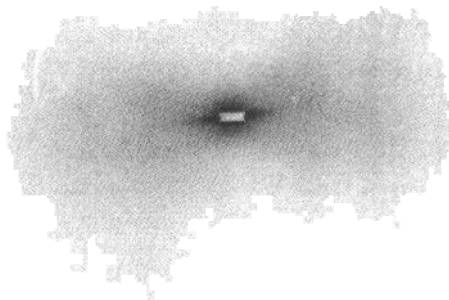


图 3 1号样品的二维小角散射信号

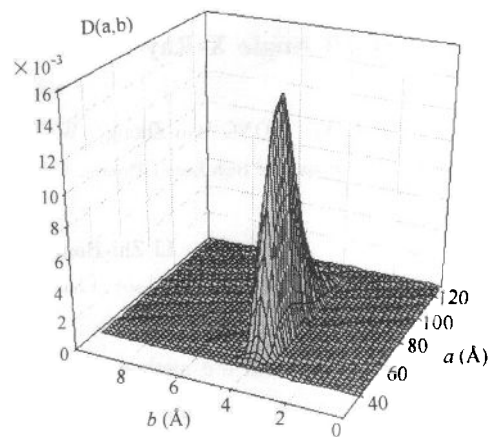


图 4 1号样品的二维孔径分布

对实验数据处理后得到各种样品的平均孔径见表 1。图 4 表示 1 号样品的二维孔径分布图。

表 1 中同时列出了各样品的收率值。由表中的各样品平均孔径变化趋势我们发现,在活化过程中,随着活化剂中 NH₃ 含量的减少,宽度方向与长度方向的平均孔径均不断增大,说明孔的平均体积在增大。这和收率不断缩小的结论是一致的。从沥青基活性炭纤维中孔隙体积随活化剂中 NH₃ 含量的降低而增大的现象中得到结论为:在活化过程中 NH₃ 和 H₂O 都能刻蚀纤维,但氨气的活化速率要比水蒸气的活化速率慢得多,尽管两者的分子直径很相近。因此,在活化温度和活化时间都相同的情况下,主要以水蒸气活化为主。水蒸气的含量越多,对纤维的刻蚀就越充分,碳纤维中孔的平均体积就越大。

作者对在本文修改中提出宝贵意见和建议的洗鼎昌、崔明启二位老师表示衷心的感谢。

参考文献 (References)

- 1 DUENG Bao-zhong et al. High Energy Phys. and Nucl. Phys. 1995, **19**(3):284 (in Chinese)
(董宝中等, 高能物理与核物理, 1995, **19**(3):284)
- 2 Guinier A, fournet G. Small Angle Scattering of X-Ray, New York, Wiley 1955
- 3 Polizzi S, Riello P et al. J. Appl. Cryst, 1997, **30**:487
- 4 Hess J, Rubartsch R. J. Phys. F, 1974, **7**:526
- 5 XU Zu-xiong, MA Ru-zhang. Acta Physica Sinica, 1990, **39**(6):875 (in Chinese)
(徐祖雄, 马如璋. 物理学报, 1990, **39**(6):875)
- 6 Fourdeux A, Herinctz C et al. C. R. Acad. Sci, Paris, 1969, **269**:1597
- 7 Gupta A, Harrison I R et al. J. Appl. Cryst, 1994, **27**:627

The Establishment of a Synchrotron Radiation Two Dimensional Small Angle X-Ray Scattering Equipment and It's Application

LIU Yi DONG Bao-Zhong WANG Jun DING Yong-Fan WU Zhong-Hua
(Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

LI Zhi-Hong LI Kai-Xi WU Dong
(Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract Compared with the method of one dimensional small angle X-ray scattering, two dimensional small angle X-ray scattering has the advantage of being able to study non-global symmetric system, thus to obtain the information about size and shape of particles (or holes) in oriented system. In this paper we report the establishment of a two dimensional synchrotron radiation small angle X-ray scattering device in Beijing Synchrotron Radiation Facility and the data analysis method developed. The results of an experiment on pitch-based carbon fiber with this device show the voids in pitch-based carbon fiber become larger as NH_3 content in the activator decreases in the activating process.

Key words synchrotron radiation, two dimensional small angle X-ray scattering, oriented system, carbon fiber