

Röntgensäteitä ja taivutettuja kiteitä – erään gradun tarina

Ihmisten maailma on materiaalien ja niistä rakennettujen hyödykkeiden määrittäjä. Me nimeämme sivilisaation kehityksen kaaria materiaalien mukaan, mikä kieli niiden merkityksestä ihmiskunnalle. Kivi-kausi, pronssikausi, rautakausi... Todennäköisesti joskus hamassa tulevaisuudessa myös meidän aikamme tullaan muistamaan sen merkittävimmän materiaalin mukaan piikautena.

Moderni materiaalitiede ei ole enää alkemistien harhailua pimeillä vesillä, vaan määrätietoista ja systemaattista atomien välisten vaikutusmekanismien tutkimista. Tätä tarkoitusta varten on kehitetty valtaisa työkalujen ja menetelmien paletti, joiden joukossa röntgensäteilyllä on merkittävä rooli. Materiaalitie-teen kannalta röntgenfotoneilla on monia käteviä piirteitä; ne ovat läpitunkevia, mutta (monessa tapauksessa) ei-destruktiivisia, niiden aallonpituudet ovat samaa kertaluokkaa kuin atomien koot sekä niiden energiat vastaavat monien raskaampien atomien kuorielektronien sidosenergioita. Röntgenspektroskopia kattaa käsitteenä lukuisia eri tekniikoita, joilla tutkitaan säteilyn ja aineen vuorovaikutusta röntgenfotonien energian funktiona. Röntgensäteilyn absorptiota ja sirontaa mittaamalla saadaan informaatiota aineen sisäisistä vuorovaikutuksista ja viritystiloista. Nykyään parhaimman energiaresoluution röntgenspektrometrit perustuvat röntgensäteilyn diffraktioon kiteistä.

Pro gradu -työssäni tutkin kuinka ohuen yk-

¹Fysiikan laitos, Helsingin yliopisto. Kirjoittaja voitti Suomen Fyysikkoseuran myöntämän Nuoren Fysiikon Palkinnon vuonna 2016

sittäiskiteestä leikatun kiekon röntgendiffraktio-ominaisuudet muuttuvat, kun se taivutetaan lasipalalle koverretulle pallopinnalle. Tämän tyyppisiä taivutettuja kiteitä eli kideanalyysejä käytetään nk. Johannin tyyppin spektrometreissä valitsemaan näytteestä sironneesta säteilystä tietynenergiset fotonit ja kohdistamaan ne ilmaisimelle.

Työ sai alkunsa ollessani kesäharjoittelijana yhteiseurooppalaisella synkrotronisäteilylähteellä ESRF:llä Ranskan Grenoblessa kesällä 2012. Alkuperäisenä tarkoitukseni oli miettiä kuinka 2D-ilmaisimen signaalista voisi poimia automaattisesti ne alueet, joille analyysejä kohdistavat näytteestä sironneen röntgensäteilyn, sekä avustaa silloisen epäelastisen röntgensironnan sädelinjan ID16 purkamisessa ja sen seuraajan ID20 asennustöissä. Automaattinen fokuksenpoimija osoittautui varsin hankalaksi palaksi erilaisten mittaustilanteiden moninaisuuden vuoksi, eikä se ole vielä tänäkään päivänä päässyt testikäyttöä pidemmälle. Mutta sattumalta vastaan tuli jotain muuta, joka myöhemmin muodostui graduni pääsisällöksi.

Ennen sädelinjan ID16 sulkemista sillä tehtiin vielä viimeiset mittaukset, joilla karakterisoitiin juuri valmistuneiden palloitaivutettujen kideanalyyserien ominaisuuksia, kuten niiden heijastavuutta röntgenfotonien energian funktiona ja fokuksen muotoa ilmaisimella. En tuolloin tiennyt miten röntgenspektrometriä käytännössä ohjataan, joten oma panokseni

mittausten tekemiseen oli juoksupoikana vaihdellen analyysejä ja niiden edessä käytettyjä lyijymaskeja. Kerätyn datan analysointi lankesi minun vastuulleni, joten mittausten jälkeen kävimme dataa läpi perehdytysmielessä. Tuolloin näin ensimmäistä kertaa yksityiskohtaisesti miltä kideanalyyserin fokuksen näyttää 2D-ilmaisimella. Energiaa skannattaessa ruudulle ilmestyi ensin tiimalasia tai perhosta muistuttava kuvio, joka skannauksen edetessä muuttui pieneksi pisteeksi, jolta polttopisteen odottaisikin näyttävän. Se kiinnitti huomioni ja kysyin miksi näin tapahtuu. Vastaus kuului, että kukaan ei tiedä. Päätin ottaa asiasta selvää.

Olin tuolloin enimmäkseen aivan pihalla kaikesta mitä ympärillä tapahtuu. En ymmärtänyt juurikaan mitään synkrotroneista tai röntgenspektroskopiasta. Pidemmän päälle se on melko turhauttavaa, joten sitä yrittää etsiä jotain tarttumapintoja, tuttuja ja turvallisia asioita, joista saada kiinni. Ajattelin, että kideanalyyseissä sitä nyt on; onhan röntgensäteiden fokuksitoiminta periaatteessa jo lukiossa tuttua geometriaa.

Ensimmäiset yrittämät eivät kantaneet hirveän pitkälle. Ajattelin aluksi, että tiimalasikuvio saattaisi johtua kiteen leikkauksen yhteydessä jääneistä epätasaisuuksista, jotka aiheuttavat säteilyn leviämisen polttopisteen ohi. Tämä ajatus tipahti nopeasti alas. Kuulemma mahdolliset epätasaisuudet olisivat pahimmassakin tapauksessa niin pieniä, etteivät ne voisi aiheuttaa havaittua leviämistä. Lisäksi tiimalasikuvio toistui analyyseristä toiseen hyvin samankaltaisena ja symmetrisenä, mikä ei voisi mitenkään olla seurausta satunnaisista hiontavirheistä.

Seuraavaksi aloin tarkastelemaan analyyserireille yhtenäisiä piirteitä. Ehkä syynä voisi olla nk. Johannin aberratio. Johannin tyyppin analyyserit toimivat siten, että tutkittava näyte, ilmaisija ja kideanalyyseri on asetettu kuvitteellisen R -säteisen ympyrän kehälle, jota kutsutaan Rowlandin kehäksi. Jotta

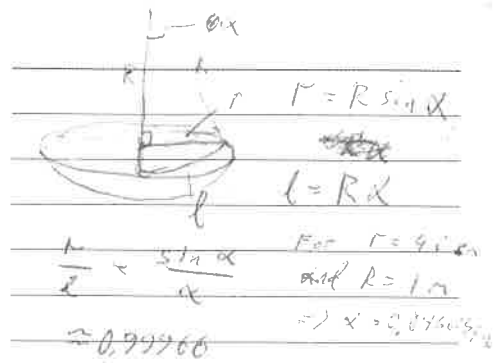
²Kiteen pinta voidaan hioa R -säteiseksi, jolloin puhutaan Johannin geometrian sijaan Johanssonin geometriasta. Tämä kuitenkin aiheuttaa lisäkustannuksia ja -työtä, joka ei monia sovelluksia ajatellen ole vaivan ja rahan arvoista.

näytteestä sironnut säteily kohtaisi diffraktoivat kidesatokset kaikissa pisteissä samassa kulmassa, tulee kidekiekko taivuttaa $2R$ -säteiselle pallopinnalle. Tällöin kiteen pinta ei kuitenkaan ole täsmälleen Rowlandin kehällä, mikä aiheuttaa epätarkkuutta säteiden kohdistumisessa ilmaisimelle.² Lähellä takaisinsirontaa (sirontakulma $\approx 180^\circ$) aberratio on pienimmillään, mutta ehkäpä se voisi olla selityksenä havainnolle. Tämä tarkoittaisi sitä, että tiimalasikuvion suunta määräytyy koejärjestelystä ja sen tulisi siis olla aina samansuuntainen ja samanlainen. Mitatut kuvat sen sijaan vaikuttivat osoittavan satunnaisiin suuntiin. Valitettavasti vastaus oli jälleen ei.

Alkoholi on harvemmin ratkaisu mihikään ongelmaan, mutta yllättäen taivutettujen kiteiden diffraktio-ominaisuuksiin löytyi selvyyttä oluttökin pohjasta. Mitä tapahtuu jos paperista leikataan tölkin pohjan kokoinen pala ja se painetaan pohjaa vasten? Se rypistyy, sillä tasoa ei voi sovittaa kaarevalle pinnalle ilman, että siinä tapahtuu muodonmuutoksia. Täsmälleen sama tilanne tapahtuu kiinnittäessä piikiekkoa lasiin koverretulle pallopinnalle. Varsinaista rypistymistä ei tapahdu, sillä piikiekko on toki paksumpi ja jäykempi kuin paperi sekä pinnan kaarevuussäde on pienempi, mutta mahtuakseen pinnalle kiekon on puristettava hieman kasaan tasosuunnaisesti. Kuvassa 1 on ensimmäinen tähän liittyvä merkintä muistikirjastani. Kuvan merkinnöillä l on kiekolla olevan pisteen etäisyys keskustasta, joka pallopinnalle taivuttamisen jälkeen lyhenee r :ään. R on pallopinnan säde ja α on kärkikulma. Pienen algebrallisen loikan jälkeen päädytään tulokseen, että pallopinnalle mahtuakseen tasolle piirretyn l -säteisen ympyrän piirin suhteellisen venymän ϵ tulee olla

$$\epsilon = \frac{2\pi r}{2\pi l} - 1 \approx -\frac{r^2}{6R^2}. \quad (1)$$

Venymän (tai puristuman) suuruus siis kasvaa verrannollisesti etäisyyden neliöön kiteen keskustasta. Kutsun tätä reunoja kohti voimistuvaa kasaanpuristumista kulmapuristukseksi.



Kuva1: Ensimmäinen kulmapuristukseen liittyvä merkintä muistikirjastani.

Kulmapuristus vaikuttaa kiteen diffraktio-ominaisuuksiin Poissonin suhteen kautta. Kun materiaalia puristaa kasaan yhdessä suunnassa, se (yleensä) levenee kahdessa muussa. Näin ollen piikiekon tason suunnassa vaikuttava kulmapuristus aiheuttaa kiekon levenemistä sen paksuussuunnassa. Tämä tarkoittaa sitä, että myös röntgensäteilyä diffraktoivat kideosat etäännyvät toisistaan. Braggin lain mukaan

$$\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2)$$

missä λ on diffraktoituvan säteilyn aallonpituus, d on kideosojen välinen etäisyys ja θ on säteilyn tulosuunnan ja kideosojen välinen kulma. Näin ollen kulmapuristuksen aiheuttama kasvu d :ssä tarkoittaa, että myös diffraktoituneen säteilyn aallonpituuden on pidennyttävä (tai vastaavasti fotonien energian pienennyttävä) edettäessä analysaattorin keskeltä kohti reunoja! Kun ilmaisinta siirtää kohti analysaattoria, muodostavat diffraktoituneet säteet polttopisteen sijasta analysaattorin kuvan ilmaisimelle. Ja tosiaan, kun fotonien energiaa skannataan matalasta korkealle, nähdään että kide alkaa heijastaa ensin reunoilta, josta se siirtyy kohti keskustaa!

Täydellisten ympyröiden sijaan heijastuskuviot ovat kuitenkin ellipsejä. Tämä johtuu siitä, että analysaattorikide on yksittäiskiteestä leikattuna kiekkona

elastisilta ominaisuuksiltaan anisotrooppinen, joka on suora seuraus kiderakenteesta. Näin ollen joissakin suunnissa kide puristuu kasaan enemmän kuin toisissa, joka vaikuttaa suoraan kideosojen välisiin etäisyyksiin ja siten heijastuskuvioon. Kulmapuristus-teoria siis ennustaa, että ilmaisimella havaittu tiimalasikuvio on suoraan kytköksissä kiekon kidesuuntiin. Ennuste laitettiin testiin ESRF:n kidelabrassa, jossa kiekkojen kidesuunnat määritettiin niiden diffraktio-kuviosta. Muistan hyvin miten jännittävää oli seurata mittauksia olan takaa kädessä pieni paperilappu, johon olin ottanut ylös tiimalasikuvioiden kulmia. Mutta vielä paremmin muistan sen huojennuksen ja ilon kun mitatut kulmat vastasivat täsmälleen lapulla olevia.

Teorian kvalitatiiviset piirteet näyttivät olevan sopusuhteissa kokeiden kanssa, mutta kvantitatiiviset ennusteet olivat selkeästi pielessä. Palasin takaisin Suomeen syksyllä, jossa jatkoin tutkimusavustajan roolissa mallini kehittämistä. Opiskelin lisää lujuusoppia ja pian minulle selvisi, että osa aikaisemmin käyttämäni ratkaisutavoista olivat liian naiveja. Heitin suurimman osan käsienheilutteluvaiheista roskeen ja johdin pallotaivutetun kiekon muodonmuutoskentän alusta asti tensorimuotoisesta Hooken laista ja sylinterikoordinaatistossa esitetyissä tasapainoyhtälöistä. Samalla minulle selvisi todennäköinen syy sille, miksei kukaan aikaisemmin ole keksinyt huomioida kulmapuristuksen vaikutusta; se on se kuuluisa korkeamman kertaluvun termi, joka "voidaan jättää huomiotta".

Pitkällisen väännön jälkeen sain lopulta mallin, josta pystyi laskemaan kuinka diffraktoituneiden fotonien energia riippuu paikasta kidekiekon pinnalla. Muistan kun ensimmäistä kertaa plottailin miltä näiden energioiden jakaumat näyttäisivät analysaattoreille, joiden pinta-alaa oli rajoitettu erikokoisin lyijymaskein. Ne olivat hieman kummallisia, luonnottoman laatikkomaisia. Otin vielä viimeisen puuttuvan ainesosan ja konvoloin tulokseni kulmapuristuksen huomiotta jättävästä teoriasta lasketulla heijastuskäyrällä. Lopputuloksena näytölläni oli kolme viivaa,

jotka näyttivät aivan samalta kuin kesällä ESRF:ssä mitatut heijastuskäyrät! Tuolloin tiesin varmasti, että olin löytänyt jotain uutta. Ensimmäinen vertaisarvioitu artikkelini julkaistiin tammikuussa 2014 Journal of Synchrotron Radiationissa.

ESRF:ssä samaan aikaan kulmapuristusteorian kanssa kypsyi sen ensimmäinen sovellus. Eräs teorian kulmakivistä on, että hitaasti paikan funktiona muuttuva kulmapuristus muuttaa diffraktioenergiaa Braggin lain mukaisesti. Koska diffraktioenergia vaihtelee eri kohdissa analysaattoria, myös analysaattorin energieresoluutio huononee. Jos kuitenkin tarkastellaan vain pientä aluetta kerrallaan, havaitaan, että fotonien energian funktiona mitattu heijastuskäyrä on aina samanmuotoinen. Se on vain siirtynyt energia-akselilla. Näin ollen, jos analysaattorin eri alueilta peräisin olevat fotonit pystyy mittaamaan erikseen, niiden energiasiirtymät voidaan kompensoida ja parantaa analysaattorin energieresoluutiota signaalia heikentämättä. Ja näin voidaan tehdä siirtämällä 2D-ilmaisinta lähemmäs analysaattoria. Ideaa testattiin myöhemmin käytännössä (joskaan itse en ollut mukana) ja se osottautui toimivaksi. Toinen artikkeli lähetettiin lehteen myöhemmin vuonna 2014 ja se julkaistiin samana vuonna.

Gradun kirjoittaminen alkoi kesällä 2013. Alunperin aikomukseni ei ollut tehdä sitä tästä aiheesta, mutta kun materiaalia alkoi kertymään, niin olisi ollut suorastaan hölmöä olla hyödyntämättä sitä. Kokonaistyömäärää ajatellen oli myös kätevää työstää artikkeleita ja gradua rinnakkain, mikä tosin tarkoitti ajoittain myös erittäin pitkiä työpäiviä. Muuten en usko, että prosessi poikkesi merkittävästi tyypillisestä gradun kirjoittamisesta. Välillä gradun tekeminen oli mielekäästä ja välillä mieltä ja motivaatiota sai keräillä kasaan kissojen ja koirien kanssa. Likimäärin puolentoista vuoden päästä Halloweenina 2014 naputtelin yksin työhuoneessani viimeiset sanat esipuheeseen ja graduni käärittiin vihreisiin kansiin alkuvuonna 2015.

Jotta en antaisi kuvaa, että olisin tehnyt kaikkea itse, haluan lopuksi osoittaa kiitokseni kaikille niille ja erityisesti ohjaajalleni Simo Huotarille sekä ESRF:n väelle, jotka ovat tavalla tai toisella tuoneet oman panoksensa tähän työhön.

Viitteet

- [1] A.-P. Honkanen and R. Verbeni and L. Simonelli and M. Moretti Sala and G. Monaco and S. Huotari, *J. Synchrotron Radiat.* **21**(104--110), (2014)
- [2] A.-P. Honkanen and R. Verbeni and L. Simonelli and M. Moretti Sala and A. Al-Zein and M. Krisch and G. Monaco and S. Huotari, *J. Synchrotron Radiat.* **21**(762--767), (2014)