

---

Octroiraad



[10] A **Terinzagelegging** [11] **7713946**

Nederland

[19] NL

---

[54] Langgolvig röntgendiffractiekristal en werkwijze ter vervaardiging daarvan.

[51] Int.Cl<sup>2</sup>.: B01J17/04, G01N23/207.

[71] Aanvrager: North American Philips Corporation te New York.

[74] Gem.: Ir. R.A. Bijl c.s.  
Internationaal Octrooibureau B.V.  
Prof. Holstlaan 6  
Eindhoven.

---

[21] Aanvraag Nr. 7713946.

[22] Ingediend 16 december 1977.

[32] Voorrang vanaf 20 december 1976.

[33] Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

[31] Nummer van de voorrangsaanvraag: 755683.

[23] --

[61] --

[62] --

---

[43] Ter inzage gelegd 22 juni 1978.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

---

PHA 20764

North American Philips Corporation, 100E 42nd Street,  
N.Y. 10017, U.S.A.

Langgolvig röntgendiffractiekristal en werkwijze ter ver-  
vaardiging daarvan.

De uitvinding heeft betrekking op een  
röntgendiffractiekristal voor het analyseren van lang-  
golvlige röntgenstralen, dat wil zeggen röntgenstralen met  
een golflengte van tenminste 50 Å, en op een werkwijze ter  
5 vervaardiging van dergelijke kristallen.

Röntgenstralen met golflengten van meer dan  
ongeveer 10 Å staan algemeen bekend als zachte röntgen-  
stralen en worden gedetecteerd met een golflengtedispersie-  
spectrometer voorzien van een kristal als dispersie-element.  
10 Met röntgenspectroscopie beneden 1 keV zou identificatie  
van elementen met een atoomgetal beneden 10 mogelijk zijn,  
zo ook oppervlakte-analyse over een diepte traject van  
10-1000 Å, aangezien onder 1 keV zachte röntgenfotonen op-  
treden met golflengten van meer dan 12,4 Å.

15 In het algemeen worden Langmuir-Blodgett  
multilaag pseudokristallen als dispersie-element toegepast.  
Elke laag is een monomoleculaire laag van een zwaar-metaal  
zeep. De afstand tussen de zware metalen wordt bepaald door  
de ketenlengte van het vetzuur. De afstand bepaalt de maxi-  
20 male röntgenstraalgolflengte, die kan worden gedetecteerd.  
Het zware metaal, dat wil zeggen het kation, bepaalt de  
intensiteit van de gediffracteerde straling en staat in  
directe verhouding met het atoomgetal van het kation.

Het meest algemeen toegepaste pseudokristal  
25 is loodstearaat met een afstand 2d gelijk aan 100 Å (waar-  
bij d de interplanaire afstand is). Kristallen met een  
langere "d"-afstand, waarbij lignocerinezuur en dergelijke  
wordt toegepast, kunnen wel worden vervaardigd, doch zijn  
uiterst moeilijk op te bouwen.

30 Het voornaamste doel van de uitvinding is  
een nieuw, multilaag Langmuir-Blodgett kristal te ver-

7713946

PHA 20764

schaffen, dat röntgenstralen ten minste een tweemaal  
 grotere golflengte dan die van de bekende kristallen kan  
 diffracteren.

5 De uitvinding stelt zich verder tot doel  
 een werkwijze te verschaffen ter vervaardiging van multi-  
 laag Langmuir-Blodgett kristallen, die röntgenstralen met  
 ten minste tweemaal de golflengte van de bekende kristallen  
 kunnen diffracteren.

10 Deze en verdere doelstellingen van de uit-  
 vinding zullen uit de volgende beschrijving naar voren  
 komen.

Volgens de uitvinding bestaat het kristal  
 uit een paar alternerende monolagen van een metaalzeep en  
 een licht-metaalzeep. Door selectie van kationen met  
 15 duidelijk verschil in atoomgetal en dispersievermogen,  
 zoals Pb en Be, Mg, Ca, enz., neemt de effectieve 2d-af-  
 stand van het kristal toe, daar het Pb-vlak de overheersen-  
 de röntgendiffractie veroorzaakt. De (volgorde van de) laag-  
 paren tussen de paren zware elementen levert de 2d-afstand.  
 20 Dus,  

$$2d = 100 \text{ \AA} + N (100 \text{ \AA}); N = 1, 2, 3, \dots$$
 waarin N het aantal laagparen voorstelt, die sequentiëel  
 tussen de laagparen van zwaar-metaalzeep zijn geplaatst.

Bij voorkeur bestaat de zwaar-metaalzeep uit  
 een loodzout van een vetzuur, zoals loodstearaat, en is de  
 25 licht-metaalzeep beryllium of magnesiumstearaat, of cal-  
 ciumstearaat.

Volgens de uitvinding worden deze kristallen  
 opgebouwd door monomoleculaire lagen Pb-stearaat en lagen  
 van een metaalstearaat met een laag atoomgetal in het ge-  
 30 wenste patroon op een vast substraat neer te slaan. Zo  
 wordt stearinezuur in een n-hexaanoplossing geplaatst op  
 het oppervlak van een het metaalkation bevattende waterop-  
 lossing. Na verdamping van het n-hexaan, wordt een opper-  
 vlakke-monolaag van het metaalstearaat gevormd. Vervolgens  
 35 wordt een drijvende barrière onder voldoende oppervlakte-  
 druk aangebracht op de monomoleculaire laag waardoor de

7713946

PHA 20764

moleculen samenkomen. Substraten, bijvoorbeeld uit glas, worden in verticale positie ten opzichte van de vloeistof gemonteerd en in de vloeistof gedompeld en er weer uitgetrokken met een constante snelheid, waardoor monomoleculaire lagen in het gewenste patroon op de substraten worden overgebracht.

De uitvinding zal thans aan de hand van de bijgaande tekeningen nader worden toegelicht, waarin:

Figuur 1 een Langmuir-Blodgett pseudokristal toont voor het reflecteren van röntgenstralen naar een detector;

Figuur 2a in detail de structuur van het kristal toont;

Figuur 2b de moleculaire structuur van loodstearaat toont.

In Figuur 1 bevat het door een glazen substraat 2 ondersteunde Langmuir-Blodgett kristal verschillende metaalatomen-reflecterende vlakken 1. De metaalatomen-reflecterende vlakken zijn afwisselend lagen Pb-stearaat - waarvan de moleculaire structuur in Figuur 2b is getekend - gescheiden door lagen Mg-stearaat (zie Figuur 2a).

Röntgenstralen van een (niet getekend) monster, dat tot fluoresceren is gebracht òfwel door een electronenbundel òfwel door röntgenstralen, en secundaire röntgenstralen uitzendt, die kenmerkend zijn voor de elementen waaruit het monster is samengesteld, worden door het kristal 1 gereflecteerd volgens de Bragg formule:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

waarin n het aantal reflecterende vlakken is,  $\lambda$  de golflengte van de invallende röntgenstralen, d de interplanaire afstand, en  $\theta$  de inval- en reflectiehoek van de röntgenstralen.

Aangezien d vaststaat, zal de hoek  $\theta$  direct variëren als reactie op golflengte en door de detector te positioneren en de hoek  $\theta$  te meten, kan de golflengte,

7713946

PHA 20764

en dus de identiteit van een element, worden bepaald.

CONCLUSIES:

1. Röntgendiffractiekristal met een aantal onoplosbare monolaagparen van een zwaar-metaalzeep gescheiden door onoplosbare monolaagparen van een lichter-metaalzeep.  
5
2. Röntgendiffractiekristal volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het lichte metaal een bivalent metaal is met een lager atoomgetal dan het zware metaal.
- 10 3. Röntgendiffractiekristal volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het bivalente metaal hoofdzakelijk uit beryllium bestaat.
4. Röntgendiffractiekristal volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het bivalente metaal hoofdzakelijk  
15 uit magnesium bestaat.
5. Werkwijze ter vervaardiging van een röntgendiffractiekristal met een interplanaire (d) afstand van tenminste  $100 \text{ \AA}$ , met het kenmerk, dat een eerste waterige oplossing wordt gevormd die zware bivalent metaalionen  
20 bevat, dat een zeeplaag op een tweede waterige oplossing wordt gevormd, dat een vetzuur in een oplosmiddel met een soortelijk gewicht kleiner dan water wordt geplaatst op het oppervlak van de genoemde eerste oplossing ter vorming daarop van een monomoleculaire oppervlaktelaag van een bi-  
25 valente zwaar-metaalzeep, dat een drijvende barrière op het oppervlak van de eerste oplossing wordt geplaatst, en dat daarna een substraat afwisselend in de genoemde eerste en tweede oplossing wordt gedompeld ter vorming van een diffractiekristal bestaande uit afwisselende laagparen  
30 van de zwaar-metaalzeep gescheiden door tenminste één laagpaar van een zeep.
6. Werkwijze ter vervaardiging van een röntgendiffractiekristal volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat de tweede waterige oplossing ionen bevat van een bi-  
35 valent licht metaal.

7713946

PHA 20764

7. Werkwijze ter vervaardiging van een röntgen-diffractiekristal volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat het oplosmiddel uit n-hexaan bestaat.

5 8. Werkwijze ter vervaardiging van een röntgen-diffractiekristal volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat het lichtmetaal een bivalent kationmetaal is.

9. Werkwijze ter vervaardiging van een röntgen-diffractiekristal volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat het bivalente kationmetaal uit calcium bestaat.

10 10. Werkwijze ter vervaardiging van een röntgen-diffractiekristal volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat de groep bivalente kationen uit strontium bestaat.

7713946

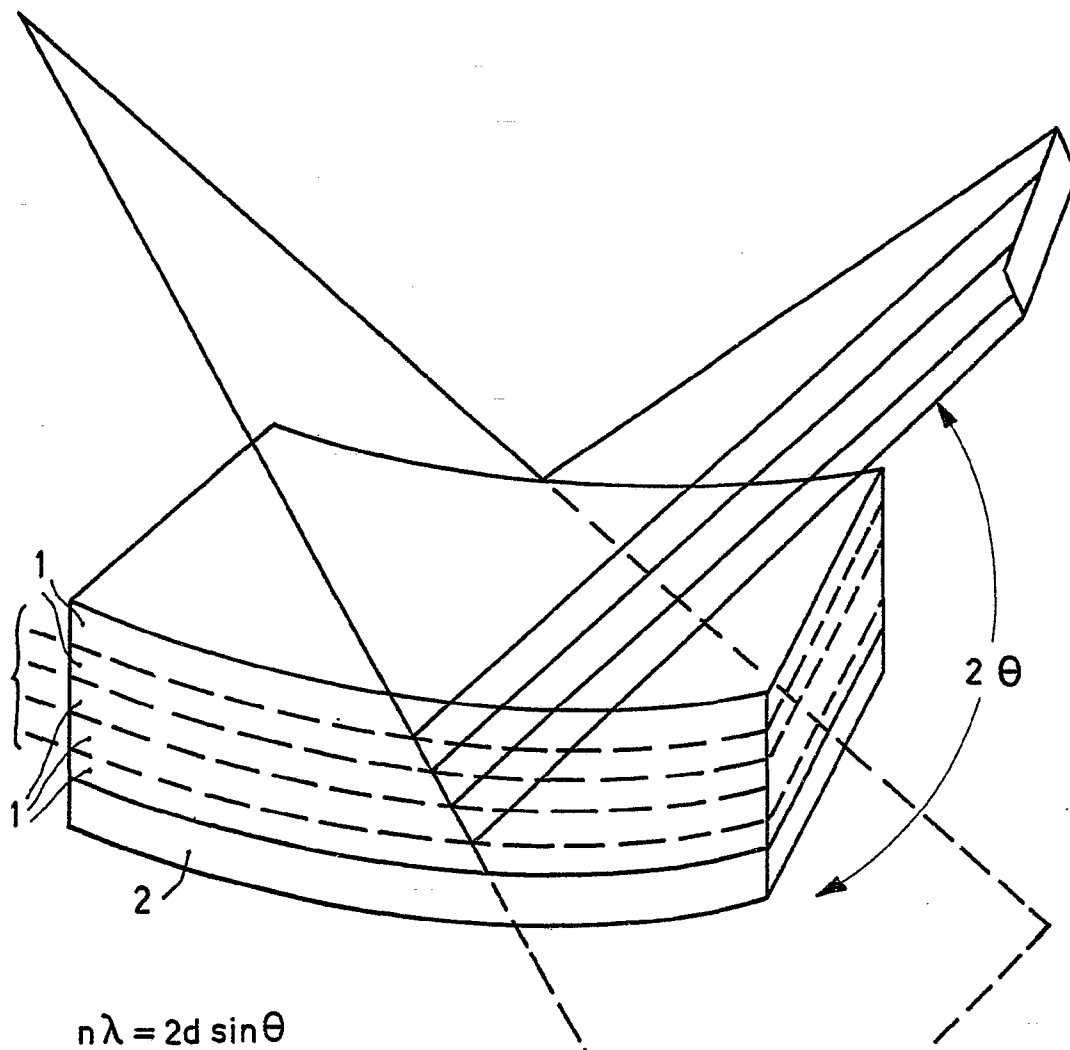


Fig.1

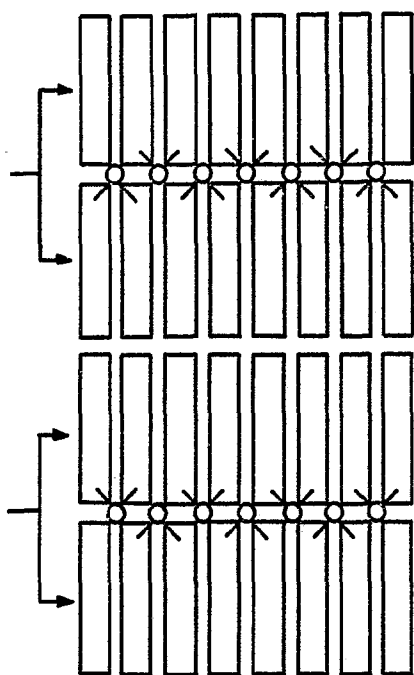


Fig.2a

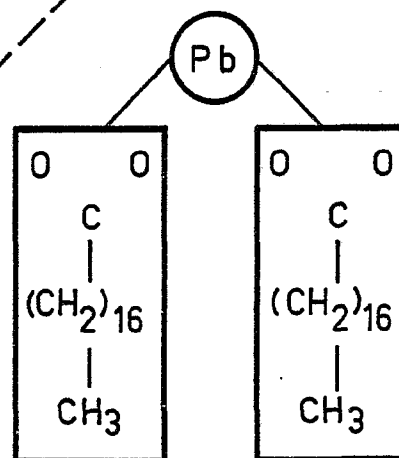


Fig.2b

7713946

NORTH AMERICAN PHILIPS CORP.

PHA 20764