

# A kisszögű röntgenszórás alkalmazása a szerkezetkutatásban

Bóta Attila\*

## Bevezetés

A röntgennyaláb az útjába eső rendszereken szóródik. A szórás a kis szögek tartományában is megfigyelhető. A 0 és 10° között mérhető szórásról külön névvel illetik; kisszögű szórásnak hívják. A szórás a rendszerek szerkezetének sajátosságára, nevezetesen a szerkezeti építőegységek nanométer nagyságrendű kiterjedéseire vezethető vissza. A kisszögű tartományban megtaláljuk az egykristálydiffrakcióval, a por-diffrakcióval és az amorf-folyadék-szórással analóg szórási jelenségeket.

Az alábbiakban áttekintést kívánok nyújtani erről a módszerről; felvázolom a szerkezeti sajátosságok és a szórási görbék közötti összefüggéseket, a szórási görbék felvételéhez szükséges technikai részleteket, valamint a módszer fejlesztésének legújabb irányait.

A kisszögű szórási kísérleteket elterjedten röntgensugárral végzik (SAXS = Small Angle X-ray Scattering), de jól ismert a kisszögű neutron-szórás (SANS = Small Angle Neutron Scattering) is. A kisszögű röntgenszórás elméletének és gyakorlatának úttörője A. Guinier (Párizs). Egy időben kezdte meg munkásságát O. Kratky (Graz) és professzortársa G. Porod. Kratky életművében döntő szerepet játszik a róla elnevezett kisszögű kamera megalkotása és állandó fejlesztése, valamint a kolloid-kémiai alkalmazások körének állandó bővítése.

A hagyományos röntgenforrások mellett megjelentek a szinkrotronok, amelyek a kisszögű szórás módszerek körét és teljesítőképességét jelentős mértékben kibővítették. A szinkrotron-nyalábbal történő mérés a hagyományos sugárforrásoknál szükséges idővel összehasonlítva lényegesen rövidebb időt igényel, így olyan kinetikai vizsgálatokat is lehetővé tesz, amelyek relaxációs ideje ezred másodperc nagyságrendű. A minta különböző hatásként kitétt állapotairól sorozatfelvételeket lehet készíteni. Ennek a mérési technikának külön nevet adtak: időfeloldásos kisszögű röntgenszórásnak (TR-SAXS = Time Resolved SAXS) hívják. A szinkrotron-nyalábok használatának további előnye, hogy a hullámhossz tetszőlegesen beállítható, így a szóró rendszer egyes komponenseinek karakterisztikus abszorpciójához hangolható, aminek következtében a komponensek szórásai közötti kontraszt variálható és végül is az egyes komponensek elhelyezkedésének meghatározására ad lehetőséget. A kontraszt variációt kihasználó mérési módszer neve anomális kisszögű röntgenszórás (ASAXS = Anomalous SAXS).

## A kisszögű szórás elméleti alapjai

A kisszögű szórás és a nagyszögű szórás elméleti alapjai azonosak [1–5]. A különbség csupán annyi, hogy ha a szórási egyenletekbe az atomi elrendeződésnek megfelelő távolságokat írjuk be, akkor az elméleti nagyszögű szórási görbéhez, míg ha az atomi távolságokat többszörösen meghaladó, a kolloid mérettartományba eső értékeket helyettesítjük be, akkor az elméleti kisszögű szórási görbéhez jutunk. Mind a kisszögű, mind a nagyszögű szórásnál fellelhető olyan speciális eset, amikor a kolloid egységek, vagy az atomok periódikusan ismétlődve, szabályosan helyezkednek el. Ebben az esetben a szórás helyett a kisszögű illetve a nagyszögű diffrakciót észleljük, azaz a szórási kép (a szórási szög függvényében rögzített intenzitás) jellegzetes és éles csúcsokból áll. A kisszögű szórás fellépésének okát a kisszögű diffrakció példáján érthetjük meg a legkönnyebben. Vegyünk egy szigorúan periódikus réteges szerkezetet,  $d$  ismétlődési távolsággal.

A réteges szerkezetre bocsájtott monokromatikus nyaláb diffrakciós csúcsainak szögfüggését a jól ismert Bragg-összefüggés írja le:  $n\lambda = 2d \sin \theta$ , ahol  $\lambda$  az alkalmazott sugárzás hullámhossza,  $n$  egész szám, a hulláminterferencia rendje,  $2\theta$  a szórási szög. Tetszőleges rendben vizsgálva ( $n = 1, 2, \dots$ ), az egyenlet bal oldala rögzített, amiből az következik, hogy a kis periódikus távolságoknak a nagy szórási szög (nagyszögű szórás), illetve a nagy periódikus távolságoknak a kis szórási szög (kisszögű szórás) felel meg. A nagy ismétlődési távolság azt jelenti, hogy molekulahalmazok, mint a szórócentrumok által meghatározott síkok az atomok közötti távolságokhoz (néhány tízed nm) képest távol vannak egymástól (1–100 nm). A diffrakciós számításoknál változóként a  $2\theta$  szórási szög helyett az abból képzett szórási vektort,  $s$ -et vagy  $h$ -t használják, amelynek abszolút értéke,  $s = |s| = (2/\lambda)\sin \theta$ , illetve  $h = |h| = 2\pi s$ . A Bragg-egyenletet a szórási változóval kifejezve, az  $n/d = s$  egyszerű alakot nyerjük. A  $d$  rácstávolság és az interferenciakép  $s$  változójának reciprokl összefüggése alapján nevezik a vizsgált rendszer terét valós, a szórási kép terét pedig reciprok térnek. A két tér közötti kapcsolatot általánosságban a Fourier-transzformáció fejezi ki. Visszatérve eredeti példánkra, ha a rétegszerkezetre kis szögben röntgennyalábot bocsájtunk, akkor a detektorként használt röntgenfilmen – az egykristályok analógiájára – egyetlen pontot fogunk kapni. Ha a rétegszerkezetű minta porát világítjuk meg akkor – a por-diffrakciós elrendezésnek megfelelően – a röntgenfilmen a diffrakciós rendeknek megfelelően koncentrikus körök jelennek meg, amelyek sugara – mint  $s$  abszolút értéke – a nanométeres nagyságrendű rétegtávolság reciprokának egészszámszorosa. Réteges szerkezetű rendszerek, mint a folyadék-kristályok, agyagásványok, multiréteges nanoszerkezetek kisszögű szórása több rendben megjelenő éles Bragg-reflexiókat mutat.

A koloidrendszerek nagyobb részében nem találunk semmilyen irányban szigorú periódicitást, gondoljunk például a katalizátorokra, pórusos adszorbensekre vagy gélekre. A molekula- vagy atomhalmazok mint szóróegységek szabálytalan alakú, nanométeres kiterjedésű alakzatok. Ezeket át síkok nem fektethetők, mint például egy kristályrácsban, hiányzik belőlük a hosszú távú rend. Az ilyen rendezetlen halmazoknak a kisszögű szórását, folytonos lefutású, általában lokális maximumoktól mentes görbe írja le. Kisszögű szórás csak akkor jön létre, ha a szóró egységek és az a közeg, amelyben elhelyezkednek, különböző erősséggel szórják a beeső nyalábot. A közeg lehet természetesen levegő, víz, más folyadék vagy szilárd anyag. A kontraszthatás röntgensugár esetében az elektronsűrűség-különbségen alapul, mert a röntgennyaláb az elektronokon szóródik. A nagyméretű makromolekulák oldata csak akkor mutat kisszögű szórást, ha az oldószer és a feloldott molekula átlagos elektronsűrűsége különbözik egymástól. Ez az elektronsűrűségkontraszt pórusos anyagoknál különlegesen nagy, mert a csaknem zérus elektronsűrűségű pórusok adott elektronsűrűségű szilárd vázban vannak diszpergálva. A kolloid diszperz részecskék természetesen atomos felépítésűek, bennük az atomi rács szabályos is lehet. Ilyenkor van egyidejűleg kisszögű szórás és nagyszögű kristálydiffrakció. De a kisszögű mérés tartományában a nyaláb nem „látja” az atomos szerkezetet, ezért az atomi léptékű elektronsűrűség helyett a kolloidrészecskék átlagos elektronsűrűségeivel számolhatunk.

A vizsgált rendszer elektronsűrűség-eloszlása és kisszögű szórása közötti kapcsolat megismerése céljából számították ki egy egyszerű, de sok reális rendszer esetében használható modellrendszer szórását. A számítás eredményeképpen olyan kifejezésekhez juthatunk, amelyek segítségével bármely rendszeren nyert szórási görbéből magának a rendszernek a fontos geometriai jellemzői meghatározhatók. A modell N

\* Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék, H-1111 Budapest, Budafoki út 8.

darab gömb alakú,  $\rho_1$  konstans elektronsűrűségű,  $R$  sugarú részecskéből áll, amelyek egymástól távol, a  $\rho_2$  konstans átlagsűrűségű közegben rendezetlenül helyezkednek el. Az elektroneloszlás és az intenzitás közötti matematikai összefüggéseket (Fourier-transzformáció, komplex konjugálttal való szorzás) alkalmazva, a szórási görbe kezdeti szakaszára az

$$I(s) \propto N V_{\text{gömb}}^2 (\rho_1 - \rho_2)^2 \exp \{ (-4 \pi^2 R^2 / 5) s^2 \}$$

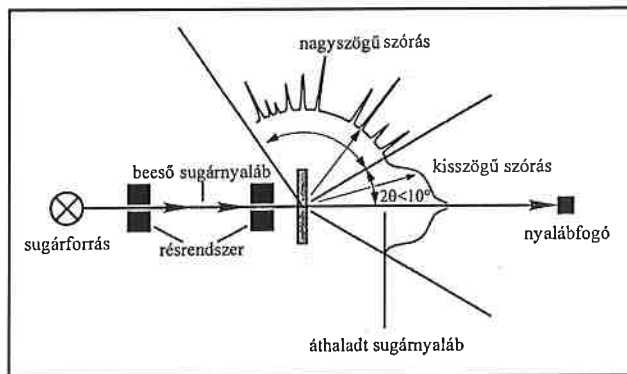
alakot nyerjük. Az összefüggésből lényeges következtetéseket vonhatunk le. Az intenzitás a diszpergált részecske és a diszperziós közeg elektronsűrűség-különbségének négyzetével, valamint a szóró részecskék számával arányos. A szórási görbe  $s = 0$  értékre extrapolált intenzitás értéke arányos a szóró egységek térfogatának ( $V$ ) négyzetével. Tehát a nullára extrapolált intenzitásból a szóró részecskék térfogatának nagyságára következtethetünk.  $\log I - s^2$  ábrázolási módban (az ún. „Guinier-féle plot”-ban) negatív iránytangensű egyenest kell kapnunk, amelynek meredekségéből a szóró részecskék  $R$  sugara meghatározható. Történeti okokból a részecskeméret jellemzését az ún. Guinier-rádiusszal ( $R_G$ ) adjuk meg, ami a gömb alakú részecske inercia (tehetetlenségi) sugarával egyenlő ( $R_G = \sqrt{3/5} R$ ). Ez a kiszögű szórás leggyakrabban és legegyszerűbben meghatározható paramétere. Guinier levezetése során a  $2\pi s_{(\text{maximális})} R < 1$  feltételt kihasználva jutott az ismert formához és az annak megfelelő ún. „Guinier-plot”-hoz, ezért csak olyan  $R$  (ill.  $R_G$ ) fogadható el, amely megfelel a  $2\pi s_{(\text{maximális})} R < 1$  feltételnek ( $s_{\text{maximális}}$  azt a maximális  $s$  értéket jelenti, amely még a Guinier-plot lineáris tartományába esik). Az összefüggést nem gömb alakú – például hengeres vagy lemezes – részecskékre is általánosították. Ha a kísérleti görbe kezdeti szakasza  $\log I - s^2$  ábrázolási módban nem lineáris, akkor ez azt jelenti, hogy a rendszer nem tekinthető egymástól elkülönült, monofom és monodiszperz részecskék halmazának.

A szórási változó nagyobb értékeinél ( $0,01 < s < 0,1$ ), a görbe lecsengő szakaszára közelítőleg az  $I(s) \propto (\rho_1 - \rho_2)^2 N R^2 \cdot 1/s^4$  összefüggés érvényes. Tehát a kisszögű szórás a szórási változó negyedik hatványával cseng le. Az  $I - s^{-4}$  ábrázolási módban az egyenes meredeksége arányos a szóró részecskék összfelületével. Ha az anyagban átrendeződések, szerkezeti változások történnek, a szórási görbe alakja megváltozik, de a szórási görbe másodrendű momentuma állandó – invariáns – marad, ezért azt kisszögű invariánsnak nevezik.

Az elméleti számítások ideális kísérleti körülményeket tételeznek fel. Például úgy, hogy a mintát megvilágító nyaláb nagyon vékony, párhuzamos, monokromatikus sugár, a detektor ablaka pedig végtelenül szűk legyen. Ezek a körülmények a méréseknél nem biztosíthatók, de a beállítási paraméterek ismeretében az ideális esetre átszámíthatók. További szerkezeti paraméterek meghatározására az egyes konkrét rendszerek bemutatása kapcsán szolgálunk példákkal.

## Kisszögű röntgenkamerák és mérőeszközök

A hagyományos röntgendiffrakció és a kisszögű röntgenszórás kapcsolatának bemutatására az 1. ábrán szemléltetjük a kétféle technika szokásos mérési elrendezését. A forrás leggyakrabban egy Cu-anód  $K_{\alpha}$  karakterisztikus sugárzása, amelynek közepes hullámhossza  $1,542 \text{ \AA}$ . A sugárzás  $K_{\beta}$  járuléka  $10\text{--}20 \text{ \mu m}$  vastag nikkel lemezzel jól kiszűrhető. Nagy pontosságú méréseknél a karakterisztikus nyaláb hullámhossztartománya túlságosan széles, ennek szűkítéséhez diffrakciós elven működő monokromátorokat használnak. A nyaláb útjába a Bragg-feltételnek megfelelő irányba egykristályt (grafit, szilícium) helyeznek. Ha a két kristályt egymás után helyezik el, akkor a monokromatizált nyaláb közel a beeső nyaláb irányában halad tovább. A monokromátorok alkalmazása a primér nyaláb intenzitását jelentékeny mértékben lecsökkenti, ezért azokat elsősorban a nagy intenzitású szinkrotron forrásoknál



1. ábra. A kisszögű és a nagyszögű szórás tartományának bemutatása

alkalmazzák. (Szinkrotronnál a monokromatizálás szükséges is, mert a szinkrotronból fehér sugár lép ki.) A beeső nyaláb keresztmetszetét és párhuzamosítását résrendszerrel állítják be. Tüszérű, pontfókuszú nyalábot ún. pin-hole kollimátorokkal nyernek. Ez egy egyszerű eszköz, amely két vagy három, pontosan átfúrt, tengelybe illesztett arany korongból áll. A pin-hole résrendszer hosszával és lyukméreteivel a sugár divergenciája kívánt érték alatt tartható. A mintával szemben az az általános követelmény, hogy vastagsága ( $x$ ) a röntgensugár abszorpciót figyelembe véve optimális legyen ( $x \sim 1/\mu'$ ,  $\mu'$  a lineáris abszorpciós tényező), ami a legtöbb esetben  $0,1\text{--}2 \text{ mm}$  közötti értéket jelent. A mintán áthaladt primer nyaláb intenzitása több nagyságrenddel nagyobb, mint az egyes szögeknél mérhető szórt intenzitás. Ezért a detektor kímélése érdekében az áthaladt nyalábot platinából vagy volframból készült nyalábfogóval kitarják. Kicsiny szögeknél történő mérést csak a primér nyaláb jól kollimált beállítása teszi lehetővé. A feloldást a minta és a detektor közötti távolság ( $l$ ) növelésével javíthatjuk, ami a detektált intenzitás csökkenésével jár. A szokásos berendezésekben  $l$  értéke  $20$  és  $30 \text{ cm}$  között van, míg a szinkrotron berendezéseknél  $2\text{--}5 \text{ m}$ . A levegőnek erős a kisszögű szórása és abszorpciót is okoz, ezért az egész összeállítást vákuum alá kell helyezni. A detektálás hagyományos módja a fotopapírra való rögzítés. A pin-hole kollimátort, mintatartót és a filmkazettát is tartalmazó komplett egység neve pin-hole kamera. Ez az összeállítás a kisszögű szórás vizsgálatának legrégebbi eszköze. Ha a mintában szerkezeti anizotrópia van (például szárendezett polimer minta), akkor a fényképezőlemez nem körszimmetrikus diffrakciós képet, hanem szintén anizotróp képet nyerünk. Mégpedig – a reciprok összefüggésnek megfelelően – abban az irányban, ahol a részecskék kiterjedése a legnagyobb, a szórás a legkisebb szögek tartományába koncentrálódik. Ha a minta szemcsék rendezetlen halmaza (például katalizátorszemcsék poralakban), akkor – a pordiffrakciós felvétel kisszögű analógiája alapján – körszimmetrikus fényképet nyerünk.

A pontfókuszú rendszer sugarának intenzitása kicsi, ezért a szórási görbe méréséhez hosszú idő szükséges. A legelterjedtebb Kratky-rendszerű kamerákban pin-hole helyett vonal alakú résrendszer van. A vonal profilú – pontosabban hosszú, vékony téglalap keresztmetszetű sugár – használata jelentősen rövidebb mérési időt tesz lehetővé, ugyanakkor a mérési görbe az ideális pontfókuszú nyalábbal mérhető formába konvertálható.

Az első generációs Kratky-kamerák sinre erősíthető kollimációs és detektáló egységekből álltak. A mintatartó a két egység között foglal helyet. Az újabb fejlesztésű, ún. kompakt Kratky-kamera egy blokkba van összeépítve. A kompakt kamera beállítása egyszerű, és jól reprodukálható méréseket tesz lehetővé. Hátránya, hogy a minta a vákuumtérben van, így a minta kezelése, pontos hőmérsékleten való tartása nehézkes.

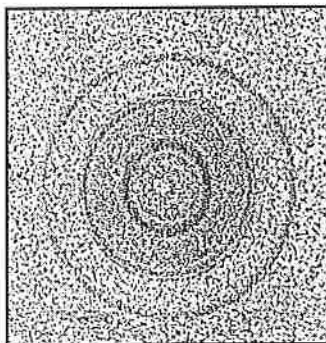
A röntgensugár-intenzitás detektálásának hagyományos eszköze a proporcionális számlálócső, amelynek ablaka szintén keskeny, hosszú rés. A számlálócsövet vertikális irányban, a röntgensugár vonalára merőlegesen, tetszőleges lépésekben léptetőmotor mozgatja. Az intenzitás mérést újabbban a szintén proporcionális elven működő, helyérzékeny

detektorral, sokcsatornás analizátor segítségével végzik. A helyérzékeny detektor azt jelenti, hogy időben a teljes szórási tartományt méri. Magasság szerinti feloldása (amely az  $l$  távolság ismeretében a szögfeloldásra átszámítható) egy csatornaszélesség (20–160  $\mu\text{m}$ ). A kétdimenziós helyérzékeny detektor a fotofilmes detektálás elektronikus változata. Használata csak pontfókuszú nyaláb alkalmazása esetén célszerű. Az ilyen összeállítás tekinthető a kisszögű röntgenvizsgálatok modern eszközének és egyben ilyen típusú kamerák vannak a legtöbb szinkrotron mérőállomáson felszerelve.

Különleges mérési igényeket elégítenek ki a kisszögű kamerák nagyszögű kamerákkal kombinált változatai, amelyek az egy mintából származó kis- és nagyszögű szórás egyidejű mérését teszik lehetővé.

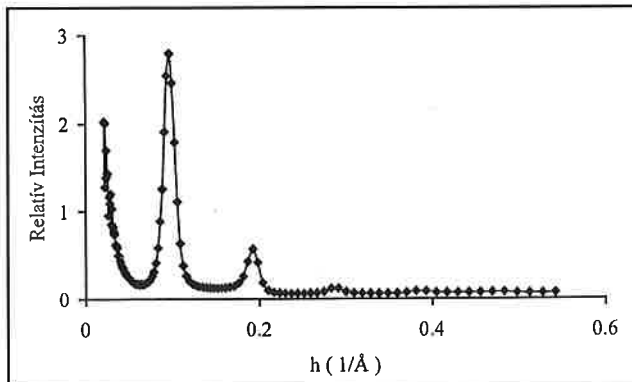
## Néhány tipikus kolloid rendszer kisszögű szórása

A gyakorlati példák sorát kezdjük a liposzóma rendszerek kisszögű szórásának bemutatásával [6,7]. A liposzóma rendszer közel gömb alakú egységei szabályos, centroszimmetrikus periódikus szerkezettel rendelkeznek, amelyben minden egyes egység multilamelláris (a rétegek száma 50–100). A rétegek görbületi sugara lényegesen nagyobb, mint a 6–7 nm-es rétegtávolság és azoknak nincs kitüntetett iránya, így a rétegszerkezet szórása olyan izotróp mintáéra hasonlít, amelyben a nagyszámú, párhuzamosan álló síkok kötegei rendezetlenül vannak elhelyezve. Ennek következtében a liposzóma rendszer kisszögű szórása centroszimmetrikus gyűrűrendszerből áll (2. ábra). A szabályos rétegszerkezet következtében a szinkrotron mérőállomáson a kétdimenziós helyérzékeny detektorral felvett szórási képen öt diffrakciós gyűrűt (öt Bragg-gyűrűt az öt rendben jelentkező diffrakciónak megfelelően) láthatunk. A Bragg-gyűrűk megjelenése alapján ebben az esetben

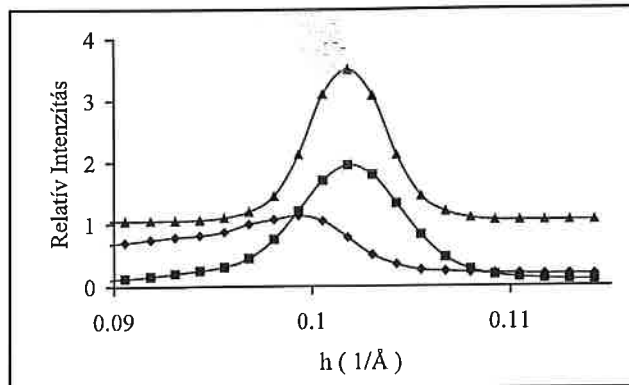


2. ábra. A centroszimmetrikus liposzóma rendszer kétdimenziós szórási képe

ben kisszögű röntgendiffrakcióról beszélhetünk. A szinkrotron-sugár nagy intenzitása lehetővé teszi a rövid detektálási időt. A kétdimenziós detektor alkalmazása további mérési idő nyereséggel jár, mert a centroszimmetrikus szórási képen a centrumtól (a primér nyaláb súlypontja) számított sugár mentén (mint  $s$  értéke) haladva az intenzitásértékeket a teljes körgyűrűre összegezhajjuk. A 2. ábra alapján számított szórási görbét a 3. ábrán és annak egy részletét a 4. ábrán mint a  $h$  függvényében mért intenzitást mutatom be. A 4. ábrán összehasonlításul

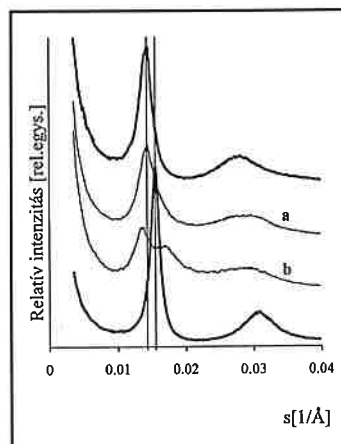


3. ábra. A liposzóma rendszer radiális irányú, a szórási változó függvényében megadott intenzitás eloszlása (szinkrotronnal készült felvétel, DESY, Hamburg)

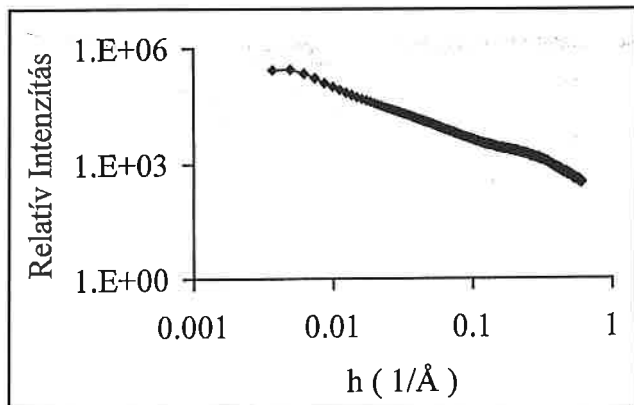


4. ábra. A liposzóma rendszer intenzitásgörbéjének részlete, az első Bragg-reflexió környezetében. A három feltüntetett görbe közül kettő mérés, egy pedig számítási eredmény: vonalfókuszos berendezésben felvett görbe (rombusz) és pontfókuszra átszámított formája (négyzet), valamint az  $y$  tengely mentén eltolva a pontfókusszal mért görbe (háromszög).

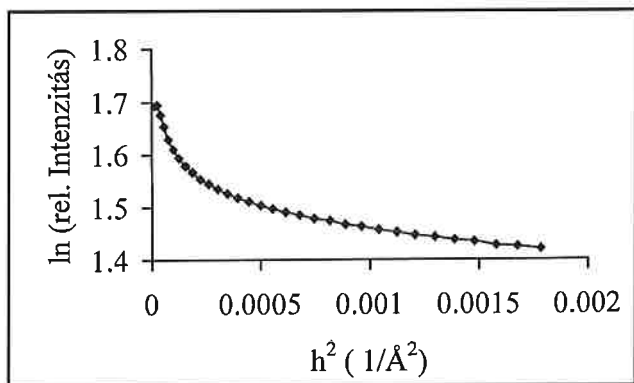
feltüntettem ugyanennek a rendszernek a laboratóriumunkban, egy vonalfókuszú berendezéssel (klasszikus Kratky kisszögű kamera) mért és annak pontfókuszú geometriára átszámított formáját is. A szórási görbét összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy a minta legfontosabb sajátosságát a rétegszerkezet periódustávolságára mind a hagyományos berendezésnél, mind a szinkrotronnál történt mérésekkel azonos érték adódott. Ugyanakkor a szórási görbék finom részleteiben különbséget találunk. A szinkrotronnál nyert intenzitásgörbén a Bragg-reflexiók félértékisélessége kisebb, mint a hagyományos berendezéssel mért görbékben. Ez azt jelenti, hogy a szinkrotronos mérések alapján a liposzóma rendszer rétegszerkezete lényegesen szigorúbb periódicitást mutat, mint azt a laboratóriumunkban felvett görbék alapján megítélnék. Az eltérést a vonalfókuszú berendezés adatainál használt számítások közelítő jellegére vezethetjük vissza. A szinkrotronnál nyert mérési adatok helyességét a modellszámítások erősítették meg. A gömszimmetrikus szerkezet feltételezése más módszerek alapján megalapozott és lehetővé teszi, hogy viszonylag egyszerű úton kiszámítsuk az elméleti szórásgörbét, amelynek a 4. ábrán bemutatott éles Bragg-csúcsai vannak. Általában a modellszámítások a kisszögű görbék értelmezésénél nagyon sokat segítenek, mert a szórásgörbék egyes részleteinek változását értelmezik. Meg tudjuk mondani, hogy az alternatív szerkezeti formák milyen formában jelenhetnek meg az intenzitásgörbékben. A szórási görbék megjósolt változásaival szemben a mérési körülmények további változásokat okozhatnak. Ugyanis a gyakorlatban a szórási görbék nem tudjuk megmérni a teljes szórási tartományban. A primér nyaláb instrumentális szélessége miatt nem lehetséges az egészen kicsiny szögek tartományában való mérés (ami kiterjedt szóróegységeket tartalmazó minták esetében különösen kívá-



5. ábra. A liposzóma rendszer számított szórásgörbéi. A két vastagon kihúzott görbe különböző gélfázisú állapothoz tartozik, míg a közbülső görbék átmeneti formák szimulációi (az 50 héjat tartalmazó liposzómákban két fázis van egy időben jelen, melyek doménjei 1–4 (a) ill. 3–7 (b) kettőshéjat tartalmaznak).



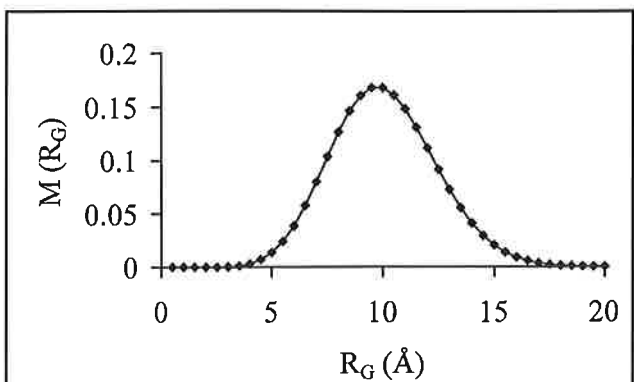
6. ábra. Egy aktív szén minta kisszögű szórásgörbéje.



7. ábra. A szórásgörbe kezdeti szakaszából származó „Guinier-plot”.

atos lenne). A levágási hibák az átszámítások során kisebb-nagyobb mértékben megváltoztatják az eredményeket.

A liposzóma rendszerekre vonatkozó modellszámítások illusztrálására mutatom be az 5. ábrát. A liposzóma rendszer a hőmérséklet függvényében különböző periódusú rétegeket tartalmaz. Az eltérő periódusú formák valamint az ezek közötti átmeneti állapotok tanulmányozása a sejtmembránok megértését szolgálják. Az ábrán két, különböző periódusú szerkezet valamint azok közötti néhány lehetséges átmeneti állapot elméleti szórásgörbéit mutatom be. A modell szerint az átmeneti állapotokhoz különböző rétegszámú, azaz különböző radiális méretű doméneket rendelünk, amelyeknek a szimulált szórásgörbéi nagyon hasonlóak azokhoz a görbékhez, amelyeket a gyakorlatban a liposzóma rendszereken mérünk. A modell szerint az alapfázisok kiterjedt doménjeit tartalmazza az az átmeneti forma, amelynek minden egyes Bragg-reflexiója kettős csúcsú formát mutat. Evvel szemben az alapfázisok kis rétegszámú doménjeinek egyidejű jelenléte esetében a Bragg-reflexiók egyetlen, kiszélesedett és csökkent intenzitású csúcsalakot mutatnak.

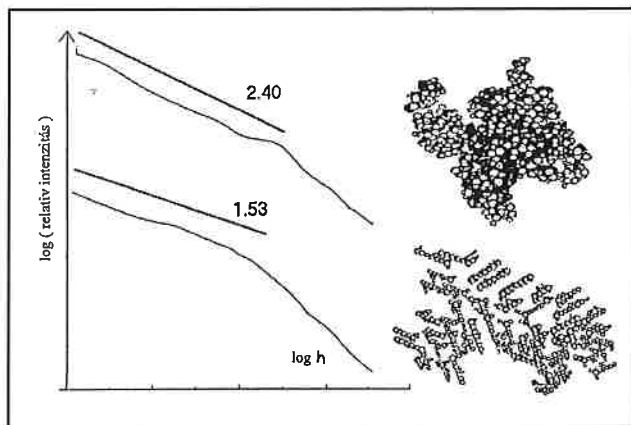


8. ábra. Az aktív szén minta szóróegységeinek méreteloszlása.

A szabályos rétegszerkezetű minták csak szűk csoportját jelentik a kisszögű szórással hatékonyan vizsgálható kolloidrendszereknek. A diszperz rendszerek gyakran monoton csökkenő szórási görbét adnak. Ezek, a látszatra információszegény fényképek is több szerkezeti paraméter meghatározására adnak lehetőséget. A következő, 6. ábrán egy aktív szén minta szórását mutatom be, amit egy vonalfókuszú berendezéssel nyertünk. Az adatok pontfókuszú geometriára való konvertálása után a 7. ábrán láthatjuk a Guinier-sugár meghatározására szolgáló  $\ln(\text{relatív Intenzitás}) - h^2$  reprezentációt. Az adatok nem illeszthetők egyenessel. Nyilván a különböző méretű frakciók szórásai összegződnek és a nagyobb méretű egységek szórása a kisebb h-k tartományába esik, aminek következtében a 6. ábrán látható görbe eleje meredek. Az adatpároból, a szóróegységek monoform alakjának feltételezésével különböző módon számíthatjuk ki az eloszlásgörbét. A számítási eljárások közül mi Shull és Roess módszerét követtük [8] és annak eredményét, a szóróegységek Guinier-sugár Maxwell-típusú eloszlását a 8. ábrán mutatom be.

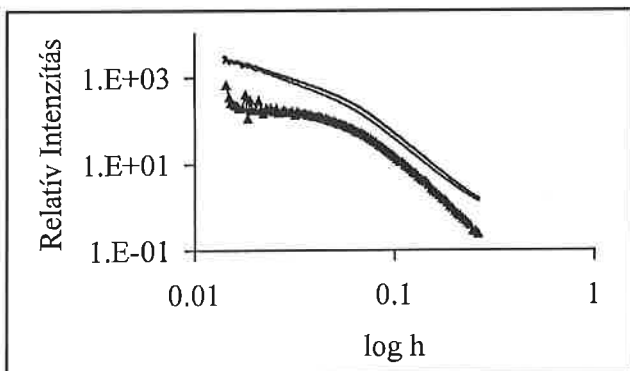
A következőkben visszatérünk a 6. ábra kapcsán a szórási görbe egészéből számítható szerkezeti paraméterek bemutatására. Ezek azért fontosak, mert általánosságban bármely diszperz rendszerre vonatkozóan kiszámíthatók. A szórási görbe nulladik és elsőrendű momentumaik ismeretében számíthatjuk a korrelációs hosszak nevezett távolságot, ami a minta szóróegységei átlagos lineáris méretének felel meg. Az elsőrendű momentum felhasználásával az inhomogenitás távolságot, a kétfázisú minta fázisainak átlagos lineáris kiterjedését határozhatjuk meg. A fázisok térfogati törzseinek ismeretében az inhomogenitás távolsággal fordítva arányos a minta belső felülete (a kétfázisú minta fázis-határa). Különösen adszorbensek esetében fontos ezen belső felület ismerete, mert a különböző külső molekulák helyigénye alapján meghatározott fajlagos felülettel való összehasonlításával képet nyerhetünk arra nézve, hogy milyen mértékben nyitott a belső pórusrendszer.

A minta belső morfológiájának ismerte további hasznos információkat szolgáltat például, az adszorpció vagy a mechanikai tulajdonságok értelmezéséhez. Nem mindegy, hogy a minta egységei laza, szálas vagy kompakt halmazokat formálnak. Az aktív szén kapcsán a következő példában mutatom, hogy eddig „csak” tudományosi leírásnak tűnő fraktál tulajdonságok ismerete, fontos, technológiai szempontoknak megfelelő minősítő paraméterként szolgálhat [9]. A 6. ábrán bemutatott szórási görbe középső tartománya a tömegfraktál, lecsengő része pedig a felületi fraktál értékeit határozza meg. A felületi fraktál meghatározását egyéb, például adszorpcióos módszerekkel is elvégezhettük, ellenben a tömegfraktál dimenziójának pontos meghatározásá-



9. ábra. Az aktív szén minta elméleti szórásgörbéi. Az aktív szenet több száz gömbalakú egységből építettük fel, több ezer megadott konfiguráció szórásának összegeként. Az ábrán két lényegesen különböző – egy kompakt és egy laza, láncszerűen felépülő – formát és az ezekhez a típusokhoz tartozó szórási görbéket láthatjuk, a tömegfraktál dimenziók feltüntetésével.

hoz a kisszőgű szórás ideális módszer. Amennyiben a szórásgörbe  $\log(I) - \log(s)$  ábrázolási módban az  $s$  középső tartományában legalább egy nagyságrendben lineárisnak mutatkozik, az egyenes meredekségének abszolút értéke közvetlenül a tömegfraktál értékét adja. Mit jelent ez az egyszerű szám? Azt jelenti, hogy minél kisebb a tömegfraktál dimenziója annál inkább egy irányban fűződnek fel (szálas elrendeződés) a minta szóróegységei. Ha a tömegfraktál dimenziója a maximális 3-hoz közelít, akkor a minta egységei kompakt elrendeződésben vannak. A minta szóróegységeinek a 8. ábrán bemutatott eloszlását figyelembe véve, Monte Carlo számítási módszerrel nagyszámú, különböző, a modell szerint megszabott illeszkedési szabályt betartva, kiszámítottuk a minta szórási görbéit olyan esetekre amikor a szóróegységek laza, fonalszerűen felfűzött vagy amikor kompakt szoros illeszkedésű térformákat vesznek fel. A két különböző konfigurációs állapot elméleti szórásgörbéit, valamint a hozzátartozó szóróegység halmazok egy-egy kiragadott tipikus konfigurációit a 9. ábrán mutatom be. Evvel párhuzamosan a kiindulási mintával különböző kísérleteket végeztünk: további oxidációt valamint hőkezeléssel kombinált oxidációt. A minták valódi szórásgörbéi a 9. ábrán bemutatott két szélsőséges eset között változtak. A szóróegységek, a modellszámítások alapján értelmezett konfigurációs változatai magyarázatot szolgáltattak az aktív szén kezelés hatására bekövetkező adszorpciós tulajdonság-változásaira, nevezetesen arra, hogy a szerkezeti egységek láncszerű felfűződése nyitottabb, a külső



10. ábra. A nikkeltartalmú katalizátor két, különböző energián felvett, kisszőgű szórási görbéje, valamint azok különbséggörbéje.

molekulák számára jobban hozzáférhető formát hoznak létre, ami nagyobb fajlagos felülettel jár.

Végezetül bemutatok egy, igazán korszerűnek számító ASAXS mérési eredményt, ami polimervázba ágyazott nikkell katalizátoron készült [10]. A 10. ábrán a két, egymáshoz nagyon közel fekvő görbék különböző röntgenenergiákon készültek. Az egyik a nikkell adszorpciós éléhez közel, a másik attól kisebb energián. A két, különböző energián mért görbék különbsége alig 3%-ot tesz ki (ezt a különbséget a szinkrotron-sugárzással még 0,1%-os pontossággal mérhetjük!), ugyanakkor nagy információ-tartalommal rendelkezik: csak a nikkell részecskékre jellemző. Bármelyik energián mért szórási görbe és a különbséggörbe alakja jelentősen eltér. Ennek oka az, hogy az egy adott energián mért szórási görbe a minta minden alkotójából származik, míg a különbséggörbe csak a nikkell részecskék szórását adja. Ezen utóbbi görbe alapján mód van a nikkell részecskék alakjának és méreteloszlásának meghatározására.

## Irodalom

- [1] A. Guinier and G. Fournet: Small-Angle Scattering of X-Rays, Wiley, New York (1955)
- [2] A. Guinier: X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies, W.H. Freeman and Company, San Francisco (1963)
- [3] O. Glatter and O. Kratky: Small Angle X-ray Scattering, Academic Press, London (1982)
- [4] F. J. Baltá-Calleja and C. G. Vonk: X-Ray Scattering of Synthetic Polymers, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [5] J. M. Schultz: Az Anyagvizsgálat Diffrakciós Módszerei, Műszaki Könyvkiadó, Bp. 1987.
- [6] Bóta, A., Drucker, T., M. Kriechbaum: Liposomes as Model Membran Systems, Olaj, szappan, Kosmetika (1998) 47(5), 244-250.
- [7] Bóta, A., T. Drucker, M. Kriechbaum, Zs. Pálfi and G. Réz: Layer Formations of Dipalmitoylphosphatidylcholine Liposomes in the Pretransition Range, Langmuir, (1999) 15, 3101-3108.
- [8] Bóta, A., K. László, L.G. Nagy, T. Chopitky: Comparative study of active carbons prepared different precursors, Langmuir, 13, 6502-6509. 1997.
- [9] Bóta, A., D. Heringer, T. Mihályfi: SAXS Study on Activated Carbons. Abstract a II. Nemzetközi Kisszőgű Neutron- és Röntgenszórásos Iskola és Konferencia ( Mátraháza, 8-11. October 1998.) kiadványában
- [10] Petró, J., Bóta, A., László, K., Beyer, H., Kálmán, E. and Dódy, I.: A new alumina-supported, not pyrophoric Raney-type Ni-catalist, Applied Catalysis A: General (2000) 190, 73-86.

## SZEMLE

### A búza szívós

A biomimetika a természet jól tervezett anyagait és szerkezeteit tanulmányozza és hasznosítja ennek eredményeit. A Reading Egyetem Biomimetika Központja 1975 óta a természetes anyagok mechanikai vizsgálatára és elemzésére szakosodott, beleértve az eredmények hasznosítását a mesterséges anyagok megtervezéséhez és előállításához. Széleskörűen alkalmazzák a törésmechanikai vizsgálatokat a különféle összetett természetes anyagokon mint a magok, füvek, zöldségek, gyümölcsök, dió, kagylók, szárú, bőrök, artériák, csontok.

A Biomimetika Központ részt vesz az Eureka programban a különféle búzafajták összehasonlító vizsgálatában. A fél búzaszemből kimunkált 5x1x1 mm méretű próbatesten hárompontos hajlítással vizsgálják mikroszkóp alatt a jól megvilágított kezdő repedés terjedését a 0,1 mm/min terhelési és leterhelési ciklusok hatására. A vizsgálatokat az Instron 5564 típusjelű asztali szakítógéppel végzik. Meghatározzák a törési szívósság és a repedésterjedés közti korrelációs összefüggéseket. A búzaszemek törésmechanikai vizsgálata hozzájárul a búza őrlésekor végbemenő törési folyamat jobb megértéséhez.

(Forrás: Instron Rapport, issue 7)

### Bioaktív polimer

Az EU 5. K+F program keretében új, csonthelyettesítő, élő, bioaktív polimert fejlesztettek ki egy olasz, portugál, holland és angol kutatókból álló csoport. Az eljárás lényege a következő:

A csontsérült páciens saját csontvelőjéből kivett mintából laboratóriumi körülmények között új csontcellákat szaporítanak, amellyel bevonják a biológiailag összeférhető és lebomló porózus polimerből készített implantátum felületét, amely a szervezetbe történt beépítést követően új csontnövekedést generál mialatt a polimer degradálódik (ezért hibridimplantátumnak is nevezik, mivel az anyagát egyrészt ember alkotta, másrészt élő szövet). Ez az eljárás gyors gyógyuláshoz vezet.

Az IsoBone program jelenleg még a kutatás fázisában van, de az egereken, patkányokon, nyulakon és kecskéken elvégzett kísérletek igazolták az új csontszövet növekedését. A részletek iránt érdeklődők forduljanak a holland koordinátorhoz: J. de Bruijn, fax: + 31 30 228 0255, e-mail: joost.de.bruijn@isotis.com vagy keressék az interneten: <http://www.biomateria.com/980719.htm>.

(Forrás: VIPS, No.PP-7-004-EN April 2000)