Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyészmérnöki kar, Fizikai kémia tanszék

# Modellmembránok szerkezetvizsgálata kisszögű röntgenszórással

Doktori értekezés

Drucker Tamás
Témavezető: Bóta Attila

2004

# Tartalomjegyzék

1. Bevezetés ... 1
2. Irodalmi összefoglalás ... 2
2.1. Modellmembránok és biológiai membránok ... 2
2.1.1. Biológiai membránok ... 2
2.1.2. Modellmembrán és liposzóma rendszerek jellemzése ... 2
2.1. Membránok kisszögű röntgenszórásának ismertetése ... 6
2.1.1. A kisszögű szórás alapjainak áttekintése [34, 35] ... 6
2.1.2. Membránok kisszögű röntgenszórásának irodalmi összefoglalása [28, 38] ... 8
3. A munka célkitűzése ... 10
4. Felhasznált anyagok és eszközök, alkalmazott eljárások ... 11
4.1. Felhasznált anyagok ... 11
4.2. Kisszögű röntgenszórás mérése ... 11
4.2.1. A mintatartó ... 11
4.2.2. A kísérleti berendezés ... 11
4.2.3. Detektor kalibráció ... 12
4.2.4. A mérések kivitelezése ... 13
4.3. A kisszögű röntgenszórás mérések feldolgozása ... 13
4.3.1. A feldolgozás lépései ... 13
4.4. Liposzóma rendszer kisszögű szórásának modellje ... 14
5. Eredmények ... 18
5.1. A mért diffrakciós csúcsok alakjának, félérték-szélességének meghatározása ... 18
5.1.1. A primer nyaláb középpontjának meghatározása ... 18
5.1.2. Radiális átlagolás ... 20
5.1.3. A kétdimenziós detektor feloldóképességének meghatározása ... 22
5.1.4. Kétdimenziós detektor torzításának korrekciója ... 32
5.2. Gömbszimmetrikus héjszerkezetek kisszögű röntgen szórásának szimulációja ... 37
5.2.1. A szórásgörbe összetevők ... 37
5.2.2. A szórásgörbét alkotó harmonikus összetevők és kereszttagok ... 41
5.2.3. Bragg-egyenlet gömbszimmetrikus héjszerkezetekre ... 44
5.2.4. A részecskék belső sugarának hatása a szórásgörbére ... 44
5.2.5. Scherrer-egyenlet gömbszimmetrikus héjszerkezetekre ... 45
5.2.6. A szórásgörbe lefutásának vizsgálata ... 48
5.2.7. Szóráshossz-sűrűség Fourier rekonstrukciója állandó rétegvastagságú rétegszerkezetekre ... 49
5.2.8. A rétegvastagság ingadozásának hatása a szórásgörbére ... 54
5.2.9. A rétegvastagság ingadozásának, és a részecskék rétegszámának meghatározása a szórásgörbe alapján, egy adott rétegszámú részecskékből álló rendszerre ... 58
5.2.10. Szóráshossz-sűrűség Fourier rekonstrukciója gömbszimmetrikus, egyféle rétegszámú, ingadozó rétegvastagságú héjszerkezetekből álló rendszerre ... 59
5.2.11. Szóráshossz-sűrűség meghatározása optimumkereséssel ... 63
5.3. A DPPC/víz liposzómarendszer szerkezetvizsgálata ... 65
5.3.1. A DPPC/víz rendszer gél fázisának szerkezetvizsgálata ... 65
5.3.2. A DPPC/víz rendszer hullámos gél fázisának szerkezetvizsgálata ... 70
5.3.3. A DPPC/víz liposzómarendszer folyadékkristályos fázisának szerkezetvizsgálata ... 75
5.3.4. A DPPC/víz rendszer gél és hullámos gél fázisainak összehasonlítása ... 81
5.3.5. A DPPC/víz rendszer hullámos gél és folyadékkristályos fázisainak összehasonlítása ... 83

6. Összefoglalás ..... 85
7. Tézispontok ..... 86
8. A tézispontokhoz kapcsolódó publikációs tevékenység ..... 87
9. Köszönetnyilvánítás ..... 88
10. Jelölések ..... 89
10.1. Detektor kép ..... 89
11. Mellékletek jegyzéke ..... 90
12. Hivatkozások ..... 91
13. Szerzői nyilatkozat ..... 93

# 1. Bevezetés

Az élő szervezetek membránrendszerei alapvető funkciókat látnak el: biztosítják az anyagcserét, a szeparálódást a környezettől. Egy sejtet tekintve, annak membránja az életfunkciókat biztosítja. Membránok magán a sejten belül is előfordulnak, az eukarióta sejtek egyes belső, saját funkciókat ellátó sejtszervecskéit választják el egymástól. A membránmechanizmusok megismerése alapvető fontosságú az élő rendszerekben zajló transzportfolyamatok megismerése céljából. A biológiai membránok viszonylag egyszerű kémiai összetételük ellenére mégis túlságosan összetettek ahhoz, hogy az egyes szerkezeti vagy működésbeli részleteket pontosan megérthessük. Ezért a valós membránokhoz hasonló, azok leegyszerűsített változatának tekintendő, un. modellmembrán rendszereket célszerű tanulmányoznunk, így közelebb juthatunk a valós membránok sajátságainak megértéséhez. A membránok jellemző kémiai komponensei a lipid molekulák, amelyek amfipatikus sajátságaiknál fogva kettősrétegbe rendeződnek, olyan módon, hogy poláris molekularészük a kettős réteg külső oldala, a vizes közeg felé fordul. A biológiai membránokban, a kettősrétegben vagy annak felszínén helyezkedik el a többi molekula (fehérjék, szénhidrátok, stb.). A membránalkotó lipidek, a valós rendszerekből való izolálás után, vagy szintetikus úton hozzáférhetők. E lipidek legtöbbje vízzel történő egyszerű keverés után, széles koncentráció tartományban, önként kettősrétegekbe rendeződik. A kettősrétegek kialakulásával az önszerveződés tovább folytatódik, a hozzáadott víznek a kettősrétegek közé épülésével multirétegek alakulnak ki, amelyek gömbhéjakká záródva létrehozzák a liposzómák jellegzetes, közel gömb alakú formáját. A mesterséges úton előállított liposzómákba egyéb kémiai komponenst is bevihetünk, amellyel a valós rendszerek összetételét közelíthetjük meg. Dolgozatomban egy komplexebb munka első fázisaként a „tiszta” lipid/víz rendszert tanulmányoztam.

A biológiában, a korábbi felfogásnak megfelelően a membránok működésmechanizmusában a kettősrétegbe ágyazott fehérjéknek ill. a lipid – fehérje kölcsönhatásoknak kitüntetett szerepet, míg a lipid kettősrétegeknek “csak” hordozó, tartó funkciót tulajdonítottak. A legutóbbi két évtizedben kiderült, hogy a lipid kettősréteg, mint a liotróp folyadékkristályok egyik képviselője, olyan fázisátmeneti sajátságokkal rendelkezik, amelyek az egyes membránmechanizmusok magyarázatául szolgálhatnak. A méréstechnikai oldalt tekintve, a szinkrotron állomások üzembe helyezésével a diffrakciós felvételek felbontása javult, a mérési idő msec nagyságrendjébe csökkent, ezáltal a kettősrétegekben zajló fázisátmenetek sajátságainak, azok dinamikájának megfigyelése is lehetővé vált.

A biológiai membránok fontos kémiai komponense az 1,2-dipalmitoil-foszfatidil-kolin (DPPC) ezért modellanyagként erre a lipidre esett a választásom. Ez az anyag vízben diszpergálva liotróp folyadékkristályos rendszert alkot, amelynek a hőmérséklettől függően többféle multilamelláris szerkezete van. A liposzóma tipikusan 60-70 Å kiterjedésű periódusa, ami a lipid kettősréteg és a hozzátartozó vízréteg együttes vastagsága, a kisszögű szórási technika alkalmazását igényli. A kisszögű szórási görbék birtokában, a periodikus szerkezetben bekövetkező változásokat kísérhetjük nyomon. Dolgozatomban a DPPC/víz rendszeren, a Hamburgi Szinkrotronnál felvett kisszögű szórási görbék feldolgozásával, a szórási eredmények interpretálásához szükséges modellszámítások elvégzésével valamint a mérési és modellszámítási eredmények összehasonlításával kapcsolatos munka eredményeit összegzem.

# 2. Irodalmi összefoglalás

## 2.1. Modellmembránok és biológiai membránok

### 2.1.1. Biológiai membránok

A biológiai membránok a sejteknek, sejtalkotóknak a külső burka, és mindig két vizes fázist (egy belsőt és egy külsőt) választ el egymástól. Vastagsága 20-200 Å között változik, funkciójának és összetételének függvényében [1, 2, 3, 4]. A biológiai membránok szerkezetének kutatása és megismerése a múlt század elejére nyúlik vissza. A membránvizsgálatokat nagymértékben előrelendítették Langmuir felületvizsgálatokkal, valamint Gartel és Grendel (1925) az emberi vörösvértestekkel kapcsolatos munkái, melyek alapján azt találták, hogy a szabad és a membránban kötött lipidek felületének aránya közel 2 (pontosan 1.6). [8]. Így született meg az a helytálló következtetés, hogy a biológiai membránok lipid kettősréteget tartalmaznak. Azért kisebb a lipidek aránya a szabályos kettősrétegre jellemző 2-nél, mert a kettősrétegek külső és belső rétegeiben a membránalkotó fehérjék aránya nem 1:1, így a lipideké sem.

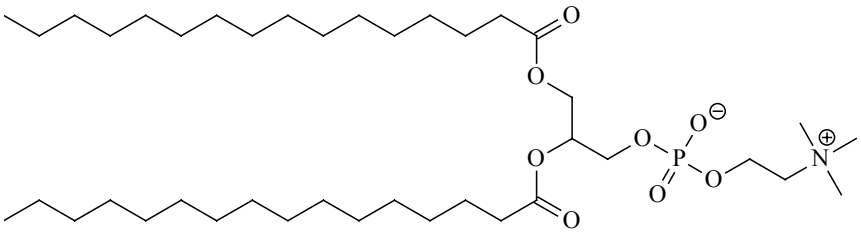
A biológiai membránokról attól függően, hogy növényi vagy állati szervezetek sejtjeinek külső részei: beszélünk sejtfalról vagy sejthártyáról [5]. A sejtek fala az erősen hidratált formához tartozik. Ennek következtében a vizes közegben helyet foglaló sejtek felszínén csökken a felületi feszültség. A felületi feszültség csökkenésével a fal permeábilitása nő. A különböző molekulák sejtfalon való áthatoló képessége a lipidekben való oldhatósággal arányosan változik. A vízmolekula áthatolóképessége kicsi. Általánosságban elmondható, hogy a biológiai membránok egyes funkcióit nagymértékben a lipid kettősréteg sajátságai (összetétele és szerkezete) szabják meg. A kettősrétegek szerkezete a hőmérséklet függvényében változik. Alacsony hőmérséklettartományban a lipidmolekulák a kettősréteg belsejében rácsba rendeződnek (Ez a szerkezet a biológiai működés szempontjából nem megfelelő. Ezért az élő rendszerek mindig olyan összetételűek, hogy ilyen szerkezet ne forduljon elő.)

### 2.1.2. Modellmembrán és liposzóma rendszerek jellemzése

A biológiai membránok lényeges sajátságai liposzómarendszereken jól modellezhetők [6, 7]. Ez a választás a membránok szerkezetének ismeretében magától értetődő. Ugyanis a liposzómák, ugyanúgy, mint a biológiai membránok, kettősrétegekből épülnek fel. Modellrendszernek a Langmuir-Blodget féle multirétegek (filmek) szintén használhatók [8]. Az általam elérhető kísérleti körülmények, a felhasznált technikák és nem utolsó sorban a megválaszolandó kérdések jellege a liposzómák alkalmazását indokolta. A liposzómarendszer kémiai építőelemének az 1,2-dipalmitoil-foszfatidil-kolint (röviden DPPC), mint a humán és egyéb biológiai membránrendszerekben dominánsan előforduló foszfolipidek egyik képviselőjét választottam, amelynek szerkezeti képletét. 1. ábrán mutatom be.

A liposzómák olyan gömbszimmetrikus alakzatok, amelyekben a kettősrétegű lipidek és a víz váltakozó héjrendszert építenek ki. A kettősréteg ill. magának a liposzómának a felépülése a lipidmolekulák geometriájából adódó, un. pakolódási sajátságokra vezethető vissza. Általában az önszerveződéssel kialakuló aggregátumok (mint például a micellák, és a liposzómák is) kialakulásával járó szabadentalpia-csökkenés több tagból áll: az amfipatikus molekulák és a

közeg molekuláinak (jelen esetben víz) közötti kölcsönhatási tagokból, és a kiépülő alakzat geometriai felületeinek deformációs energia járulékaiból [9, 10]. A membránalkotó foszfolipidek, így a DPPC molekula is, két szénláncot tartalmaz. A két szénlánc, ill. a molekula egészének geometriája nem teszi lehetővé, hogy termodinamikailag stabil formában gömb formájú micella képződjön, hanem már kis koncentrációban is liposzóma alakul ki vizes közegben. A szénláncok kölcsönhatása limitálja a kettősrétegek legkisebb görbületi sugarát, ezért a liposzómák belsejében víz van. Egy liposzóma sematikus rajzát a 2. ábrán mutatom be.




1. ábra. A dipalmitoil-foszfatidil-kolin (DPPC) molekula felépítése.

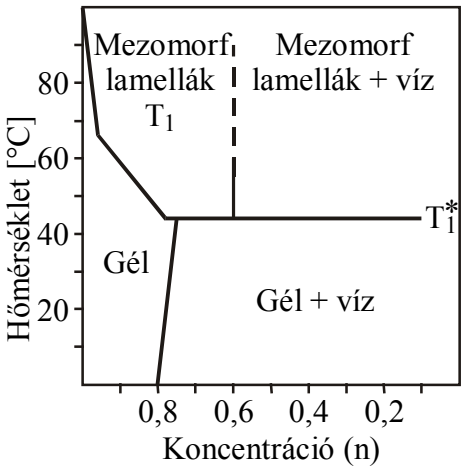
2. ábra. A liposzóma (többrétegű vezikula) felépítése

A foszfolipid/víz arányától függően a gömbszimmetrikus alakzatoknak két formája ismeretes. A foszfolipid kis koncentrációban (kb. 1 tömeg % alatt), ultrahang segítségével kevés számú kettősrétegből épít fel, közelítőleg gömbszimmetrikus alakzatokat, amiket szűkebb értelemben nevezünk vezikuláknak (angol neve: unilamellar vesicle ULV, ha a vezikula átmérője kicsi, néhány 100 Å, small ULV=SUV, ha az átmérője nagy, akár 1 μm akkor large ULV=LUV). A vezikulákat leírójuk után huangoszómáknak is nevezik. Az ultrahang mellett más preparálási mód is ismeretes, például vékony résen való átjuttatás, buborékoltatás. A foszfolipid nagy koncentrációban (1 és 40 tömeg % között stabil, szintén közel gömbszimmetrikus alakzatokat képez, amelyet szűkebb értelemben hívnak liposzómának (első leírójuk után banghoszómáknak) [11]. A DPPC/víz liposzóma rendszer vázlatos fázisdiagramját a 3. ábrán illusztrálom. A víz molekuláinak megfelelő feleslegben kell lennie, hogy a rendszer az un. teljesen hidratált állapotban legyen. Ha a DPPC molekula nagyobb koncentrációban van jelen, akkor a rendszerben egyidőben különböző szerkezeti formációk (szabályos és szabálytalan alakú liposzómák, síkszerű multirétegek) lehetnek jelen, amelyek vizsgálata nem célszerű, mert reprodukálhatatlan arányban képződnek.

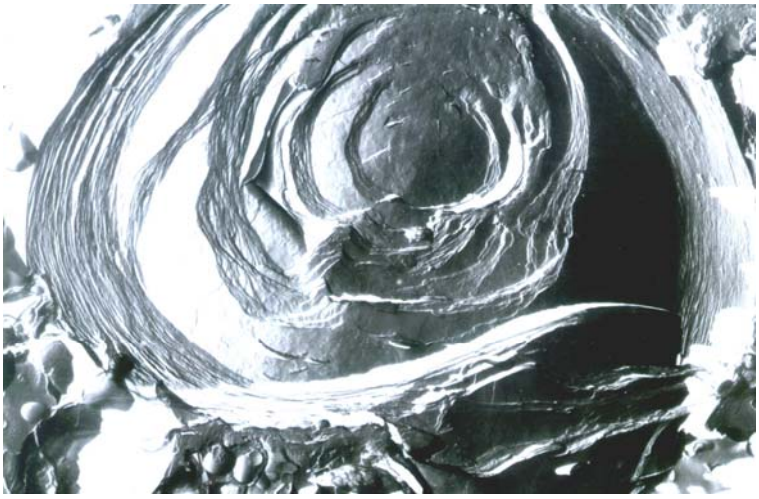
A vezikula, liposzóma megkülönböztetés nem általános, az irodalomban mindkettőt használják, függetlenül a kettősrétegek számától. A preparálás módja és különböző adalékok használatának kombinációja extrém esetekhez vezet [12, 13]. Az általam is tanulmányozott DPPC/víz liposzómarendszer fagyasztva törés után nyert elektronmikroszkópos fényképét a 4. ábrán közlöm. Az ábrán bemutatott törési felületen a liposzóma héjszerkezete látható. A héjak ideális esetben gömbszimmetrikus rétegszerkezetet alkotnak.

Az 1,2-dipalmitoil-foszfatidil-kolin (DPPC) fölös mennyiségű vízben diszpergálva, olyan liotróp folyadékkristályos rendszert alkot, amelyben a hőmérséklettől függően négyféle multilamelláris rendszer fordul elő. A réteges szerkezet változása együtt jár a foszfolipid molekulák alkotta kettősréteg belsejében kiépülő alrács változásával [6, 7, 14, 15, 16, 17]. Az

alrács a hőmérséklet növelésével, az alacsonyabb hőmérsékleti tartományban diffúzzá válik, majd egy hőmérsékleti határ felett teljesen megszűnik. Az alrács, mint a rövidtávú rend megszűnésével járó folyamatot láncolvadásnak is szokás nevezni, mivel az a szénlánc régiójában zajlik.




3. ábra. A DPPC/víz rendszer vázlatos fázis diagrammja. A mezomorf megnevezés a folyadékkristályos fázis egy másik szokásos megnevezési formája. A $T_1$ átmeneti pontok megkülönböztetése a nem teljesen és a teljesen hidratált (+víz) formák jelenléte miatt szükséges. A koncentráció a lipid móltörtjét fejezi ki.)



4. ábra. A DPPC/víz (30 tömeg %) liposzóma fagyasztva törés után nyert elektronmikroszkópos képe.

A növekvő hőmérséklettel a DPPC/víz rendszerben a következő liotróp fázisok fordulnak elő: kristályos fázis ($L_c$), nem-hullámos gél fázis ($L_{\beta'}$), hullámos gél fázis ($P_{\beta'}$) és folyadékkristályos fázis ($L_\alpha$). A négyféle folyadékkristályos fázis szerkezetét az 5. ábrán szemléltetem. A minta hőmérsékleti előéletétől függően keletkezik a hullámos fázis metastabilis változata ($P_{\beta'}$(mst)) is, ami H. Yao és mtsai [18], S. Matuoka és mtsai [19] mérései szerint több órás-napos relaxációs idővel $P_{\beta'}$-vé alakul.

A kristályos fázis ($L_c$) szabályos rétegszerkezetű, periódus távolsága 59 Å. A nagyszögű felvételek alapján kettősrétegében több periódus távolság azonosítható, a szénlánc belső geometriájára jellemző 3-5 Å periódustávolságoknak megfelelő szögtartományban: 3.83, 4.2, 4.43, 4.52, 4.9 Å. A lipid rétegben megmutatkozó, a többi fázishoz képest relatíve szabályos alrács alapján nevezik kristályos fázisnak, az angol szakirodalomban „subgel” fázisként utalnak rá. A nem-hullámos gél fázisra ($L_{\beta'}$) a szabályos rétegszerkezet a jellemző. A rétegperiódusok

átlagértéke 64 Å, ami a kettősréteg és a vízréteg távolságösszegének felel meg. A foszfolipid molekulák hossztengelye és a rétegnormális nem párhuzamos. A szénláncok kétdimenziós elrendeződése deformált ortorombos (hibrid) alrácsot alkot, amelynek rácsállandói 4.18 és 4.08 Å (az utóbbi érték általában csak az első értéknek megfelelő csúcs vállaként észlelhető a diffrakciós képen). A hullámos gél fázis ($P_{\beta'}$) rétegeinek ismétlődési periódusa 67-70 Å. A gömbszimmetrikus többrétegű rendszer ismétlődési periódusait a rétegnormális irányában egy egydimenziós rácsként figyelhetjük meg, ugyanis a rétegek méretéhez képest nagy görbületi sugaruk miatt a gömbhéjak síkokká fajulnak. Az "egydimenziós rács" torzulása a kisszögű görbéken Bragg reflexiók eltolódásával és kiszélesedésével jár együtt. A $P_{\beta'}$ fázis alcellája hexagonális, 4.1 Å rácsállandóval. A $P_{\beta'}$ fázis az $L_{\beta'}$ fázis kevésbé szabályos, szimmetrikusabb formája. A rétegek felületi gyűrődése folytán kialakuló periódust J. Stamatoff és mtsai [20] valamint H. Yao és mtsai [18] kisszögű szórással figyelték meg. A $P_{\beta'}$ fázis metastabilis változata az $L_{\alpha}$ fázisból történő alacsony sebességű kvencselés után képződik. A metastabilis fázisra a leromlott réteges szerkezet jellemző, amely erősen függ a kvencselés módjától. Kalorimetriás módszerrel a metastabilis állapot entalpiája 1.7 kJ/mol értékkel magasabb, mint az alapállapotú $P_{\beta'}$ fázisé. A $P_{\beta'}$ fázis szerkezetére vonatkozóan több elképzelés található az irodalomban [21, 22]. Wittebort és mtsai [23] valamint Tsuchida és mtsai. [24] rezonancia módszerek alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a $P_{\beta'}$ fázis hordozza mindkét szomszédos fázis, az $L_{\alpha}$ és $L_{\beta'}$ tulajdonságait, ami azt jelenti, hogy nem zárhatjuk ki, hogy a $P_{\beta'}$ fázis egy olyan keverékfázis, amelyben $L_{\alpha}$ és $L_{\beta'}$ fázisok doménjei periodikusan váltakoznak. Ezt a véleményt támasztják alá a legújabb, szinkrotronnál végzett röntgenszórási kísérletek is [25].

Ennek megfelelően három fázisátmenet jelentkezik: az alsó átmenet ($L_c$-$L_{\beta'}$ körülbelül $T_{m1}$=20 °C hőmérsékletnél), az előátmenet ($L_{\beta'}$-$P_{\beta'}$; $T_{m2}$=33 °C) és a főátmenet ($P_{\beta'}$-$L_{\alpha'}$ $T_{m3}$=41 °C) [26].

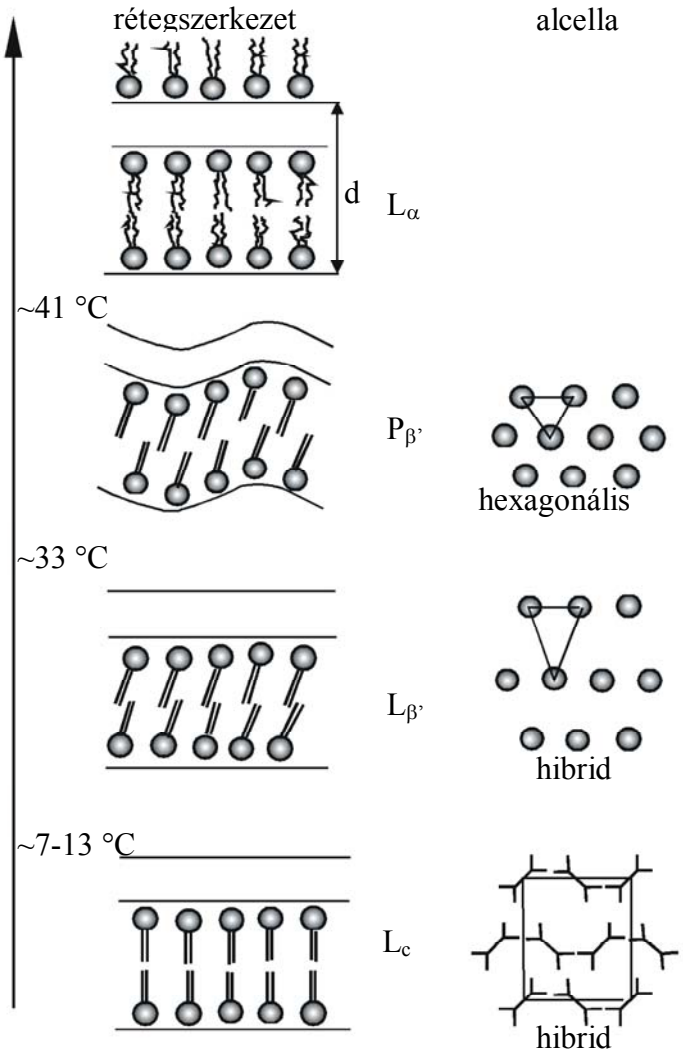
Az $L_{c'}$ - $L_{\beta'}$ közötti, alsó átmenetnek nevezett fázisátalakulás, elsőrendű kb. 14 kJ/mol entalpiaváltozással. A folyamat átmenti hőmérsékletére található irodalmi adatok ellentmondóak. Kalorimetriás módszerrel csak megfelelő módon, alacsony hőmérsékleten előtermosztált formában kapunk hőeffektust. A röntgenvizsgálatok alapján ennek az oka az, hogy a vizsgálatokat nem az egyensúlyi feltételeknek megfelelően végzik. A kristályos – gél állapotok közötti átalakulás 7-13 °C hőmérsékleti határok között zajlik, nukleáció és növekedés összetett mechanizmusa szerint. A folyamat alacsony hőmérsékleten igen lassú, ez magyarázza az irodalomban található adatok eltérését.

Az $L_{\beta'}$ - $P_{\beta'}$ fázisok közötti un. előátmenet elsőrendű, a mért entalpiaváltozás: 5.6 kJ/mol. Az átmenet során móltérfogatváltozás, a lipidmolekulák átlagos dőlésszögváltozása és jelentős molekulafelület változás tapasztalható. A fázisátmenet hűtés és melegítés közben mért relaxációs ideje közelítőleg egy nagyságrenddel különbözik [27]. A fázisátmenet hőmérséklete hiszterézist mutat attól függően, hogy milyen irányból, milyen kiindulási hőmérsékletről, milyen véghőmérsékletre vittük a mintát [28].

Az $P_{\beta'}$-$L_{\alpha}$ fázisok közötti főátmenet szintén elsőrendű fázisátalakulás, amelyet a többi fázisátalakulással összehasonlítva, viszonylag magas, 36.5±2.6 kJ/mol entalpiaváltozás kísér.

A foszfolipidek fázisátmenetének lefolyására háromféle mechanizmus ismeretes: magképződés és növekedés, spinodális "leépülés" és a Martenzites átmenet, amelyekre vonatkozóan részleteket C. Gebhardt [29], W.K. Chan és W.W. Webb [30], C.P. Yang és J.F. Nagle [31] munkáiban találunk. Magképződés és növekedés esetén az új fázis a régi kárára növekszik, miközben az átmeneti, közti fázis újabb és újabb anyagrészekre terjed ki. Amennyiben a régi és az új fázisok határán felületi feszültség nem lép fel, az átalakulás a molekuláris diffúzió által lesz kontrollált és a spinodális átalakulás esete áll elő. A Martenzites átmenet a fázisátmenet reguláris módja: a régi és az új fázisok molekulái helyben maradnak és a fázishatárt jelentő, feszültségmentes koherens határfelületeket alakítanak ki, amely határfelületek egymással kommenzurábilis viszonyban lévő térrészeket választanak el egymástól. Foszfolipidek fázisátmeneti kinetikájára és mechanizmusára vonatkozó összefoglalót P. Laggner és M. Kriechbaum [32] dolgozatában találunk. Reális rendszerek fázisátmenete esetén mindhárom

mechanizmus típus megfigyelhető, és az aktuális körülmények döntik el, hogy melyik típus preferált. Például az átmenet tulajdonságai és mechanizmusa erősen függ attól, hogy az átmenet a termodinamikai egyensúlyt megközelítő, vagy attól távoli körülmények között zajlott-e le. Caffrey és mtsai [33] számolnak be olyan DPPC/víz rendszeren történő vizsgálatsorozatról, amelyeket eltérő termikus körülmények között kiviteleztek. Laggner és Kriechbaum [34] az $L_\alpha$ fázisból az $L_{\beta'}$-$P_{\beta'}$ átmenet hőmérséklettartományába történő kvencselés után figyelték meg a $P_{\beta'}$ fázis változását, amelyre a lamellás kiépülés nagyfokú leromlása volt a jellemző.



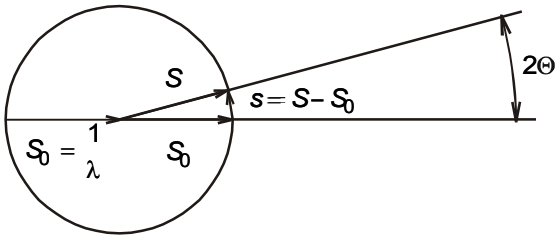

5. ábra. A hidratált DPPC/víz liposzómarendszer rétegszerkezete és alrácsa a hőmérséklet függvényében

# 2.1. Membránok kisszögű röntgenszórásának ismertetése

## 2.1.1. A kisszögű szórás alapjainak áttekintése [34, 35]

A kisszögű szórás elméleti alapjait mind a kisszögű röntgen-, mind a kisszögű neutronszórásra vonatkozóan a Rayleigh-Debye-Gans elmélet adja [36]. A kisszögű szórás speciális esete a kisszögű diffrakció, akkor figyelhető meg, amikor a szórás periodikusan ismétlődő, kolloid egységekből felépülő mintán következik be. Ebben az esetben a szórási kép

éles csúcsokból áll. A kisszögű diffrakciót a Bragg összefüggés [37] alapján értelmezhetjük: $n\lambda=2\ d\ \sin\theta$ (ahol, $\lambda$ az alkalmazott sugárzás hullámhossza, $n$ az interferencia rendje, $d$ a rácssíkok távolsága, $2\theta$ a szórási szög), amelyből látszik, hogy a nagy periodikus távolságoknak a kis szórási szög, azaz a kisszögű diffrakció felel meg. A nagy ismétlődési távolság azt jelenti, hogy a molekulahalmazok, mint a szórócentrumok által meghatározott síkok, az atomi távolságokhoz (néhány tized nm) képest távol vannak egymástól (1 - 100 nm). A szórási változó definíciója ugyanaz, mint a nagyszögű szórásnál (a szórt és a beérkező nyalábok irányvektorainak különbsége a nyaláb hullámhosszára normálva), az $\boldsymbol{s}$ (vagy $\boldsymbol{k}$) vektorokat használják, amelynek abszolút értéke, $s=|\boldsymbol{s}|=(2/\lambda)\sin\theta$ , illetve $k=|\boldsymbol{k}|=2\pi\ s$. A szórási változó értelmezését 6. ábrán demonstrálom.

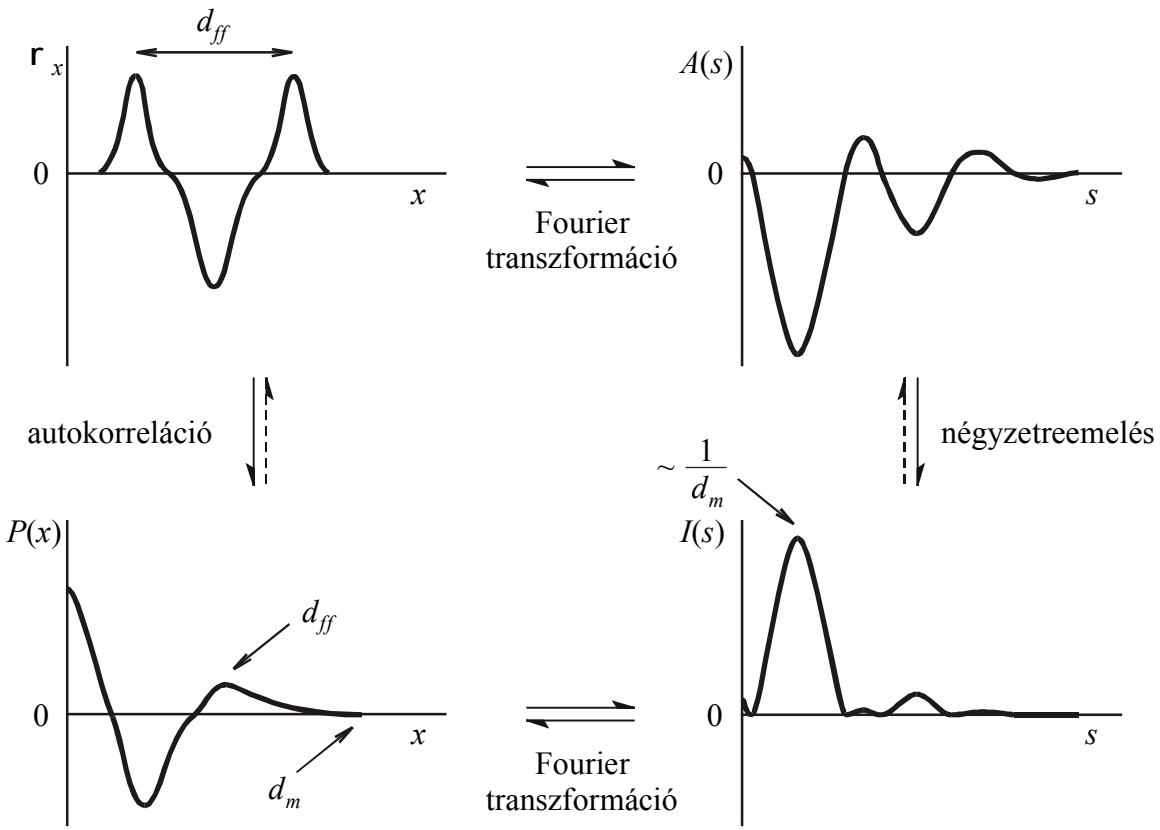



6. ábra. Az **s** szórási vektor értelmezése az Ewald gömbön

Irányfüggésre invariáns esetben a Bragg egyenlet $n/d=s$ egyszerű alakot nyer. A $d$ rácssíktávolság és az interferenciakép „$s$” változójának reciprok 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. A röntgenszerkezet, vagyis az elektroneloszlás, $\rho(\boldsymbol{r})$ és a szórt sugárzás intenzitása, $I(\boldsymbol{s})$ között fennálló összefüggéseket a 7. ábrán összegzem. A lehetséges számítási utak, alternatívákat kínálnak mind a kiértékelésben, mind a modellezésben.

Konkrét esetben, ha egy rétegszerkezetre kis szögben röntgennyalábot bocsátunk, akkor a detektorként használt röntgenfilmen - az egykristályok analógiájára - egyetlen pontot fogunk kapni. Ha a rétegszerkezetű minta porát világítjuk meg, akkor - a pordiffrakciós elrendezésnek megfelelően - a röntgenfilmen a diffrakciós rendeknek megfelelően koncentrikus körök jelennek meg, amelyek sugara - mint **s** abszolút értéke - a nanométeres nagyságrendű rétegtávolság reciprokának egész szám-szorosa. Réteges szerkezetű rendszerek, mint a folyadékkristályok, agyagásványok, multirétegés nanoszerkezetek kisszögű szórása több rendben megjelenő éles Bragg reflexiókat mutat.

A kolloidrendszerek nagyobb részében nem találunk semmilyen irányban szigorú periodicitást, gondoljunk például a katalizátorokra, pórusos adszorbensekre vagy gélekre. A mintát felépítő molekula- vagy atomhalmazok, mint szóróegységek szabálytalan alakú, nanométeres kiterjedésű alakzatok. Ezeken át síkok nem fektethetők, mint egy kristályrácsban, mert hiányzik belőlük a hosszú távú rend. Az ilyen rendezetlen halmazoknak a kisszögű szórását, folytonos lefutású, általában lokális maximumoktól mentes görbe írja le. Természetesen, kisszögű szórás csak akkor jön létre, ha a szóró egységek és az a közeg, amelyben elhelyezkednek, különböző erősséggel szórják a beeső nyalábot, azaz meg van a kontraszt. A kontraszthatás röntgensugár esetében az elektronsűrűség-különbségen alapul, mert a röntgennyaláb döntő módon az elektronokon szóródik. A kolloid méretű részecskék atomos felépítésűek, bennük az atomi rács szabályos is lehet. Ilyenkor van egyidejűleg kisszögű szórás és nagyszögű kristálydiffrakció. A kisszögek tartományában nem észleljük az atomos szerkezetet, ezért az atomi léptékű elektronsűrűség helyett a kolloidrészecskék átlagos elektronsűrűségeivel számolhatunk, ha a nanoszerkezet és a kisszögű szórás közötti kapcsolatot vizsgáljuk.




7. ábra. Az elektronsűrűség $\rho(\boldsymbol{x})$,a $P(\boldsymbol{x})$ függvény (amelynek szabályos kristály esetében Patterson függvény a neve), a szórási amplitúdó $A(\boldsymbol{s})$ és a szórt intenzitás $I(\boldsymbol{s})$ közötti kapcsolatok.($d_{ff}$ a fejcsoportok távolsága, $d_m$ az ismétlődési periódus, a kihúzott nyilak a minden esetben, a szaggatott nyilak megszorításokkal elvégezhető számítási utakat jelentenek)

## 2.1.2. Membránok kisszögű röntgenszórásának irodalmi összefoglalása [28, 38]

A biológiai membránok röntgenszórásának vizsgálata az 1930-as években kezdődött. Kezdetben főleg a membránproteinek szerkezetvizsgálatára irányult a figyelem, majd az 1970-es évektől megnőtt a membránszerkezetekkel és modellmembránokkal foglalkozó munkák száma. A tudományterületen 1973-ban jelentek meg az első összefoglalók (Y. K. Levine [39], G. G. Shipley [40] és C. R. Worthington [41].

A legtöbb biológiai membránnak nincs szigorúan szabályos szerkezete és a membrán síkjában a molekulák mozgásának időskálája nagyon rövid ahhoz az időhöz viszonyítva, amely a diffrakciós felvétel elkészítéséhez szükséges, így a membránból nyert elektronsűrűség a membrán síkjára merőleges, átlagos egydimenziós profilnak felel meg. Az elektronsűrűség profiljának rekonstruálásánál általában két fő problémával találkozunk: az első a jól ismert fázisprobléma, a másik az, hogy még egy egyszerű szerkezet esetén sem lehet az elektronsűrűség szinteket azonosítani, azaz nem lehet egyértelműen a megfelelő kémiai komponensekhez rendelni. Például a hidratált fehérjék és a lipid fejcsoportok esetében jön elő ez a probléma, ugyanis e molekulák és atomcsoportok elektronsűrűségeinek különbsége kicsi. További nehézség a membránvizsgálatoknál, hogy a szórási képen a lipidmolekulák szerkezete a domináns, miközben a biológiai membránok speciális funkcióit hordozó fehérjék szerkezete elmosódik. Még azoknál a membránoknál is, amelyeknél csak 25 tömeg % a lipidek aránya, a lipidekből felépülő kettősréteg határozza meg döntően a membrán szórási görbéjét, mert a lokális elektronsűrűség-különbségek egy lipid molekula mentén sokkal nagyobbak (a poláris fejcsoport

0.45 elektron/Å$^3$ és a láncvégi metilcsoport 0.17 elektron/ Å$^3$ értékei között változik), mint a protein molekulák pozícióinak variálásával létrejövő változások.

N. P. Franks és Y. K. Levine [38] a témakörről készített összefoglalójukban a mintákat diffraktogramjaik alapján, szerkezeti felépítésüknek megfelelően, két csoportba osztották. Az első csoportba azok a membránok tartoznak, amelyek nagyszámú egységből, szabályos módon épülnek fel. Ezek a reális membránok preparált frakciói, halmazai, amelyekben a membránsíkok általában makroszkopikus módon is rendezettek. A második csoportba a membránok diszperziói és a liposzóma (vezikula) rendszerek tartoznak.

A modellmembránok kisszögű röntgenszórás vizsgálatának legfőbb célja a membrán felületére merőleges irányú elektronsűrűség eloszlás meghatározása, mely kulcsszerepet játszik a réteg fizikai-kémiai tulajdonságainak, és az idegen molekulák elhelyezkedésének vizsgálatában. Az elektronsűrűség eloszlás meghatározása a hagyományos eljárás [42-47] a kisszögű szórásgörbe $k_h=2\pi h/d$ szórási változó értékeknél található csúcsok maximumértéke, vagy a csúcsok alatti $I_h$ területek aránya alapján állapítja meg a szóráshossz sűrűség eloszlást reprezentáló Fourier sor együtthatóit.

# 3. A munka célkitűzése

A liposzóma rendszerek, mint modellmembránok szerkezeti sajátságainak megismerése a membránok biofizikája, a folyadékkristályok fizikai kémiája, és az önszervező rendszerek fizikai kémiája által támasztott alapvető igény. A jelenleg alkalmazott módszerek, melyek a jelenségek kvalitatív értelmezésére alkalmasak, visszaigazolták az alapfeltevéseket. A hangsúly éppen ezért a szerkezeti sajátságok kvalitatív értelmezéstől az összetett kvantitatív értelmezés felé tolódott el. Az értekezésem fő célja egy modern igényeket kielégítő módszer kidolgozása a liposzóma rendszerek kisszögű szórásának értelmezésére, mely az eddigieknél nagyobb mértékben teszi lehetővé a szerkezeti sajátságok kvantitatív vizsgálatát.

Az első célom a liposzóma rendszerek azon szerkezeti sajátságainak meghatározása, melyek kisszögű szórásban ideális mérési körülmények között megjelennek. A liposzóma rendszerek kisszögű szórásának modellezésére a szakirodalomban többféle módszer ismert, azonban e módszerek alapvető hiányossága, hogy figyelmen kívül hagyják a valódi rendszerek rétegződési hibáit. Ezért szükséges volt egy olyan modell kidolgozása, mely az addig ismert modellek előnyös tulajdonságait a valódi rendszerek rétegződési hibáinak figyelembe vételével ötvözi.

A második célom, hogy a mért kisszögű szórás kiértékelési pontosságának növelésével elérjem a modell által megkívánt pontosságot. A kiértékelés pontosságát befolyásoló tényezők vizsgálata alapján megállapítottam, hogy a hagyományos kiértékelési eljárás pontatlanságában a mérési módszerből eredő bizonytalanság mellett lényeges szerepet játszik a mért kisszögű szóráskép középpontjának meghatározása, valamint a radiális átlagolás rossz hatékonysága miatti korlátozás. Továbbá megállapítottam, hogy a mért kisszögű szóráskép nem eléggé éles, ezért szükséges meghatároznom, és figyelembe vennem a detektor korlátozott feloldóképességéből eredő torzító függvényt.

A harmadik célom a dipalmitoil-lecitin/víz liposzóma rendszer gél, hullámos gél, és folyadékkristályos fázisainak szerkezetvizsgálata a kisszögű szórás modellje alapján. A dipalmitoil-lecitin a biológiai membránok gyakori fő alkotóeleme, ezért a modellmembránok szerkezetvizsgálatában kiemelt szerepet játszik. Emellett a dipalmitoil-lecitin/víz liposzóma rendszer a szakirodalomban elfogadott viszonyítási alap, így a modellből kapott eredményeimet az irodalmi eredményekkel összehasonlítva a módszer pontosságát is megállapítom.

# 4. Felhasznált anyagok és eszközök, alkalmazott eljárások

## 4.1. Felhasznált anyagok

A DPPC/víz liposzómarendszer elkészítéséhez használt, szintetikus úton előállított L-α-dipalmitoil-foszfatidilkolint (DPPC) az Avanti Polar Lipids, Inc. (USA, AL) cégtől vásároltam. Az előállító által feltűntetett tisztaság: 99 tömeg%, melyet vékonyréteg kromatográfiával ellenőriztem, és megfelelőnek találtam.

A DPPC/víz liposzómarendszert DPPC-ből, víz hozzáadásával készítettem. A DPPC-ből szobahőmérsékletű, kétszer desztillált, ionmentes víz hozzáadásával 30 tömeg%-os diszperziót készítettem. A diszperziót 15 percig 45 °C-on termosztáltam, utána vibrációs keverővel 20 másodpercig kevertem, majd újra 15 percig 45 °C-on termosztáltam, végül 20 percre 4 °C-ra hűtöttem. E hőkezeléssel kombinált homogenizálást 20-szor ismételtem meg. A kialakult DPPC/víz liposzómarendszer fehér, viszkózus folyadék, melyet a felhasználás előtt lezárt kvarckapillárisokban 4 °C-on tároltam.

## 4.2. Kisszögű röntgenszórás mérése

### 4.2.1. A mintatartó

A mintát 1mm vastag plánparalel mintatartóba töltöttem, mely rozsdamentes acélból készült. A mintatartót vízkeringetéssel termosztáltam. A minta termosztálásának jóságát előzetes vizsgálatokkal, a mintatartóba épített termoelemmel ellenőriztem. Az előzetes vizsgálatok alapján a termosztálás ±0.2 °C hőmérsékletingadozást mutatott. A mintatartó ablaka 0.25 mm vastag, csekély kisszögű szórást mutató plexiüveg volt.

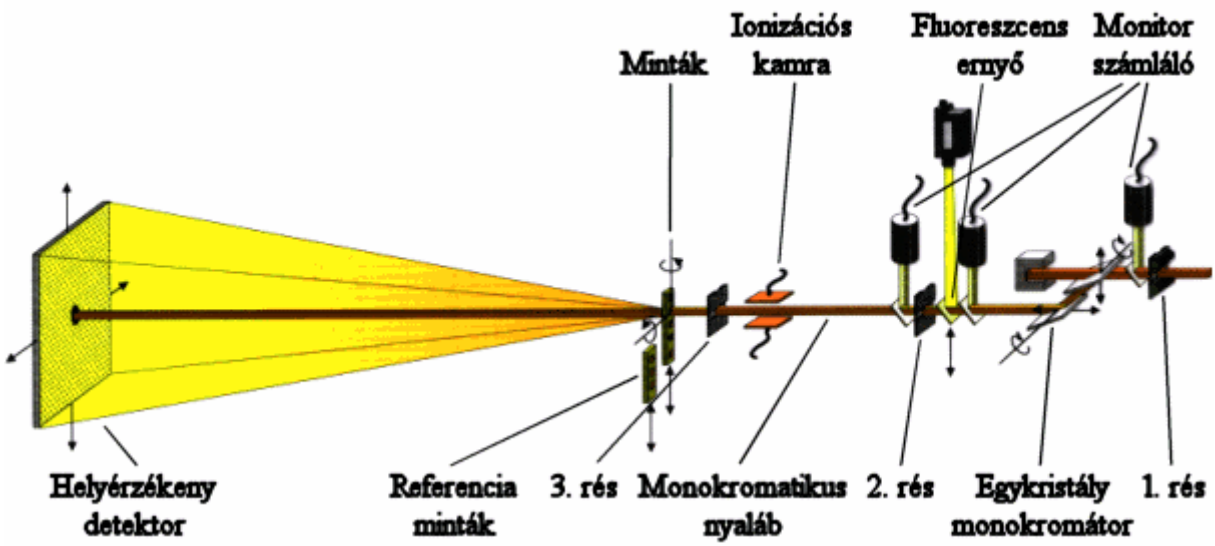
### 4.2.2. A kísérleti berendezés

A kisszögű röntgenszórás méréseket a Német Szinkrotron (DESY, Hamburg), Hasylab laboratóriumának Jusifa mérőállomásánál végeztem. A mérési elrendezés vázlatát a 8. és 9. ábrákon tüntettem fel.

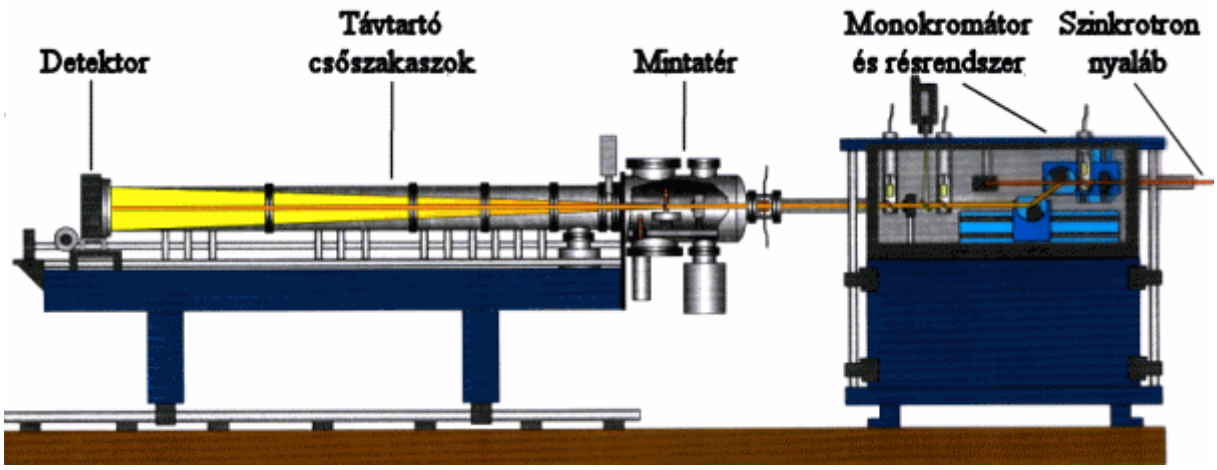
A Jusifa mérőállomás röntgen forrása a Doris szinkrotron gyűrű (4.5 GeV 100 mA) B1 eltérítő mágnese ($E_c$=16.6 keV). A bejövő szinkrotron nyaláb mérete 0.8x3.5 mm FWHM, függőleges divergenciája 0.11 mrad. A polikromatikus szinkrotron nyalábot a kettős Si(311) egykristály monokromátor monokromatizálja. A monokromátor által kiválasztott energiatartomány relatív félérték-szélessége ($\Delta E/E$) legfeljebb $2\cdot10^{-4}$. A nyaláb 3 résből álló résrendszeren halad keresztül. Az 1. és 2. rés a nyaláb konvergenciáját biztosítja. A 3. rés a parazita szórás kiküszöbölésére szolgál. A nyaláb keresztmetszetét a 2. rés mérete határozza meg. A rések méretét 0.01 mm pontossággal lehetett szabályozni.

A nyaláb résrendszert elhagyva, szóródást szenved a mintán. A szórt sugárzás intenzitását a detektorral mértem. A detektor kétdimenziós, helyérzékeny, $Ar/CO_2$ gázdetektor (többhuzalos

proporcionális számláló) [48]. A detektor aktív felülete 190x190 $mm^2$, felbontása 256x256 képpont, mely alapján egy képpont élhossza 0.74 mm-nek adódik. A szórás intenzitását egy 256x256-os beütésszám mátrix formájában kaptam meg a detektorból. A minta és a detektor távolságát 935-3630 mm között 5 fokozatban lehetett beállítani a távtartó csőszakaszok számának változtatásával.



8. ábra. A Jusifa mérőállomás mérési elrendezésének vázlata



9. ábra. A Jusifa mérőállomás berendezéseinek vázlata.

A nyaláb útjába épített monitor számlálók révén a berendezés a kisszögű szórással egyidejűleg a beeső nyaláb intenzitását is méri. A Jusifa mérőállomás a minta transzmissziójának mérésére is alkalmas. A transzmissziót a minta és a detektor közé elhelyezett nagy érzékenységű diódával lehet megmérni. A kísérleti berendezésben a mérések során $10^{-5}$ Pa vákuum volt.

## 4.2.3. Detektor kalibráció

Idealizált esetben a helyérzékeny detektor képpontjainak mérete és érzékenysége egyforma, azaz ugyanolyan intenzitású sugárzás a mérés véletlen hibáján belül ugyanakkora beütésszámot idéz elő. Azonban a gyártási hibák, öregedés, és főleg a nagy intenzitású röntgensugárzás károsító hatása miatt valóságban a képpontok érzékenysége nem egyforma. A képpontok érzékenységét a detektorra bocsátott izotróp sugárzás mellett mért beütésszámok reciprokaként határoztam meg.

### 4.2.4. A mérések kivitelezése

A vizsgálandó mintát a mintatartóba töltöttem, és legalább 2 óra hosszan a vizsgálandó hőmérsékleten termosztáltam. A minta kisszögű szórást pontfókuszú (0.7x0.7 $mm^2$ keresztmetszetű), 8500 eV energiájú röntgennyaláb mellett mértem meg.

A méréseket mérési szekvenciákban végeztem el. Egy mérési szekvenciában a minta szórása mellett megmértem az üres nyaláb szórását, és egy referencia minta szórását, valamint a minta és a referencia minta transzmisszióját. A szekvenciában szereplő méréseket a mérési módszerből eredő hibák korrigálásához (4.3.1 alpont) használtam fel.

## 4.3. A kisszögű röntgenszórás mérések feldolgozása

A kisszögű szórás, mint mérési módszer már önmagában hordozza a rendszeres mérési hibák lehetőségét, hiszen a primer nyalábbal legfeljebb néhány fokos szöget bezáró irányokban kell a szórt sugárzás intenzitását meghatározni. A röntgensugárzásnak a mérőeszközökkel való kölcsönhatása és a detektálás korlátozott pontossága tovább növeli a mérések feldolgozásakor figyelembe veendő tényezők számát. Ennek megfelelően a kisszögű röntgenszórás mérési eredményeinek feldolgozása komplex folyamat, melyben nagy gondot kell fordítani arra, hogy a megfigyelni kívánt jelenségnek megfelelő szórásképet a nagy számú egyéb tényezőtől elválaszthassuk.

A kisszögű szórás feldolgozásának célja a minta intenzitás-szórási vektor vagy hatáskeresztmetszet-szórási vektor radiális átlag görbéjének meghatározása volt. A kisszögű szórás mérések feldolgozásához a saját magam által készített xmeseva kiértékelő programot használtam. Az xmeseva C++ programnyelven írt, Linux operációs rendszeren futó program. A programban alkalmazott feldolgozási eljárás a Jusifa mérőállomáson alkalmazott eljáráson alapszik [49]. A dolgozat kereteit szem előtt tartva, az eredeti feldolgozási eljárást csak vázlatosan ismertetem, és saját módosításaimra az 5.1.1, és 5.1.2 alpontokban térek ki részletesen.

### 4.3.1. A feldolgozás lépései

A feldolgozás során a minta és a referencia méréseket kevés kivételtől eltekintve egyformán kezeltem. Ezért, ha egy feldolgozási lépésben nem említem külön a referencia méréseket, az azt jelenti, hogy az adott lépés ugyanúgy vonatkozik a referencia mérésekre is.

Az első lépésben a minta szórásképéből levontam a detektor sötétáramát. A sötét áram korrekció a detektorból és a környezetből eredő háttérzaj kiszűrését szolgálja. A Jusifa mérőállomás árnyékolása jó, és a detektor háttérzaja sem számottevő, ezért a sötét áram levonásának hatása csak a szélsőségesen kis intenzitásértékek esetében lényeges. A második lépésben a minta szórásképéből levontam az üres nyaláb szórásképének és a minta transzmissziójának szorzatát. Az üres nyaláb korrekció primer nyaláb középpontjának környezetében fellépő parazita szórás kiküszöbölését szolgálja. Az érzékenység korrekcióban a detektor által mért beütések számát a detektor képpontoknak a kalibráláskor (4.2.3 alpont) meghatározott érzékenységi tényezőjével osztottam le. Ezután meghatároztam a primer nyaláb középpontjának helyét a szórásképen. A Jusifa mérőállomáson alkalmazott középpont kereső eljárás a primer nyaláb középpontját a szórásképp súlypontja alapján, többlépéses iterációval határozta meg. A mérőállomáson alkalmazott eljárás pontosságát nem találtam megfelelőnek, ezért új eljárást dolgoztam ki a középpont pontosabb meghatározására. Az önabszorpciós korrekcióban a beütések számát egységnyi vastagságú, nem abszorbeáló mintára számítottam vissza. A térszög korrekcióban a beütések számát a képpontok által befogott térszögekkel osztottam el, így a beütésszámokból a beütésszámok áramsűrűségét kaptam meg. A korrekciók után kapott áramsűrűségeket radiálisan átlagolva kaptam meg a mért szórásgörbét. A radiális

átlagolás részletes leírása az 5.1.2 alpontban szerepel. Végül a referencia mérés szórásgörbéjének adott szakasza alatti terület alapján határoztam meg a beeső nyaláb abszolút skálán mért intenzitását. A minta szórásgörbéjét a vele azonos körülmények között mért referencia abszolút intenzitásával elosztva kaptam meg a minta abszolút egységre vonatkoztatott szórásgörbéjét.

# 4.4. Liposzóma rendszer kisszögű szórásának modellje

A liposzómák kisszögű szórásának modellezése alapvetően két részből, a liposzómák szerkezeti sajátságainak modellezéséből, és a szerkezeti sajátságoknak megfelelő szórás kiszámításából áll. A kisszögű szórás modellezésének célja a szórási változó-intenzitás szórásgörbe kiszámítása.

A szórás modellezésében rugalmas, egyszeres szórásra szorítkoztam. Tekintsünk egy olyan kísérleti elrendezést, melyben a beeső monokromatikus, sugárzás hullámszám vektora $\mathbf{k_0}$, a minta által szórt sugárzás hullámszám vektora $\mathbf{k_1}$, valamint a szórási vektor definíció szerint:

$$\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0 \tag{1}$$

A minta által szórt sugárzás amplitúdója ($A$), és a minta szóráshossz sűrűsége ($\rho$) között az alábbi összefüggés áll fenn [34]:

$$A(k) \propto \int \rho(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{kx}} dx \tag{2}$$

, valamint a szórt sugárzás intenzitása a szórt sugárzás amplitúdójának, és komplex konjugáltjának szorzata:

$$I(\mathbf{k}) = A(\mathbf{k}) A(\mathbf{k})^* \tag{3}$$

A liposzóma rendszereknek kétféle alkotóelemét különböztettem meg a kisszögű szórás szempontjából: a liposzómákat, és a víz tömbfázist. A rendszer szórásának kiszámításában a mínusz folyadék (minus fluid [41]) modellnek megfelelően a liposzómák által szórt sugárzásra intenzitásának leírására szorítkoztam, mely a szóráshossz sűrűségnek a víz szóráshossz sűrűségével való csökkentésének felel meg. Így a mínusz folyadék modellben a szóráshossz sűrűség helyett a szóráshossz sűrűségnek a folyadék (mátrix) szóráshossz sűrűségéhez képesti kontrasztja értendő. A továbbiakban a liposzómák szóráshossz sűrűsége ($\rho$) alatt a folyadék szóráshossz sűrűségéhez képesti kontrasztot értem.

A liposzómarendszer által szórt sugárzás intenzitását az egyes liposzómák által szórt sugárzás intenzitásainak ($I_l$), és a liposzómák egymáshoz képesti rendezettségét leíró struktúra faktor ($S(k)$) alapján fejeztem ki az alábbiak szerint.

$$I_{liposzómák}(\mathbf{k}) = S(\mathbf{k}) \sum_{liposzómák} I_l(\mathbf{k}) \tag{4}$$

A liposzómák gömbszerű, lipid kettősrétegekből álló képződmények, ezért kézenfekvő volt, hogy a liposzóma részecskék szórását gömbszimmetrikus héjszerkezet szórásával modellezzem. A liposzómarendszer egy-egy liposzómájának megfelelő gömbszimmetrikus héjszerkezet rendezett, ezért a rétegszerkezet által szórt sugárzás amplitúdóját a (2) egyenlet alapján, Fourier transzformációval fejeztem ki.

$$F_l(k) = \int \rho_l(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{xk}} d\mathbf{x} \tag{5}$$

A rétegszerkezet, azaz egy liposzóma által szórt sugárzás amplitúdójából, a szórt sugárzás intenzitása a (3) egyenletbe behelyettesítve adódott:

$$I_l(\mathbf{k}) \propto F_l(\mathbf{k}) F_l(\mathbf{k})^* \tag{6}$$

A többszörös indexelés elkerülése céljából, a liposzómák jelölésére szolgáló $l$ indexet az alábbiakban elhagyom azon kifejezésekből, melyek egy liposzómára, azaz egy héjszerkezetre vonatkoznak.

Egy rétegszerkezet szóráshossz sűrűségét a rétegek szóráshossz sűrűségének összegével írtam fel:

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_{m=1}^{M} \rho_m(\mathbf{x}) \tag{7}$$

ahol $\rho_m(\mathbf{x})$ az $m$. réteg szóráshossz sűrűsége, mely a rétegen kívül eső $x$ esetén 0. Mivel a Fourier transzformáció lineáris transzformáció, ezért a rétegszerkezet által szórt sugárzásra az alábbi összefüggést nyertem:

$$F(k) = \int \sum_{m=1}^{M} \rho_m(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{xk}} d\mathbf{x} = \sum_{m=1}^{M} \int \rho_m(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{xk}} d\mathbf{x} \tag{8}$$

ahol a jobb oldali összeg egy-egy tagja a megfelelő réteg által szórt sugárzás amplitúdója

$$f_m(\mathbf{k}) \equiv \int \rho_m(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{xk}} \tag{9}$$

A liposzómák jelöléséhez hasonlóan, a rétegek $m$ jelölését az alábbiakban csak azon kifejezésekben tüntetem fel, amelyek több rétegre vonatkoznak.

A liposzómák szerkezetét gömbszimmetrikus rétegszerkezettel írtam le, ezért a rétegek szóráshossz sűrűsége csak a rétegszerkezet középpontjától vett távolság ($r$) függvénye $\rho(\mathbf{x})=\rho(r)$. A rétegek szóráshossz sűrűségét az alábbi egyenletnek megfelelően vettem fel:

$$\rho(r) = \begin{cases} 0 & \text{ha } 2|r-R| \geq d \\ \alpha\left(\dfrac{r-R}{d}\right) & \text{ha } 2|r-R| < d \end{cases} \tag{10}$$

ahol $d$ a réteg vastagsága, és R a réteg közepes sugara, $\alpha$ pedig a réteg típusára jellemző függvény. Az azonos típusú rétegek szóráshossz sűrűségét ugyanazon $\alpha$ függvény felhasználásával írtam le. A liposzómarendszer esetében az azonos típusú rétegek alatt az azonos folyadékkristályos fázisban lévő, azonos hőmérsékletű kettősrétegek értendőek.

Írjuk fel a réteg típusára jellemző $\alpha$ függvényt $n$ tetszőleges összetevő összegeként az alábbiak szerint:

$$\rho(r) = \alpha\left(\frac{r-R}{d}\right) = \sum_{n=0}^{N} a_n \rho_n\left(\frac{r-R}{d}\right) \tag{11}$$

A rétegszerkezet egy rétege által szórt amplitúdóra, a (9) egyenletet a gömbszimmetrikus geometriának megfelelően átalakítva nyertem az alábbi kifejezést:

$$f(k) = \int \rho(r)\frac{\sin(kr)}{kr} r^2 dr \tag{12}$$

melybe a (11) egyenletet behelyettesítve

$$f(k) = \int \sum_{n=0}^{N} a_n \rho_n\left(\frac{r-R}{d}\right)\frac{\sin(kr)}{kr} r^2 dr = \sum_{n=0}^{N} a_n \int \rho_n\left(\frac{r-R}{d}\right)\frac{\sin(kr)}{kr} r^2 dr \tag{13}$$

adódott. A réteg összetevői által szórt amplitúdókat ($f_n$) az alábbi egyenlet szerint definiáltam

$$f_n(k) \equiv \int \rho_n\left(\frac{r-R}{d}\right)\frac{\sin(kr)}{kr} r^2 dr \tag{14}$$

A definíciót felhasználva a (13) egyenlet az alábbi alakra hozható

$$f(k) = \sum_{i=0}^{n} a_n f_n \tag{15}$$

Tehát a réteg által szórt amplitúdó a réteg szóráshossz sűrűség összetevői által szórt amplitúdók súlyozott összege.

Térjünk vissza a liposzóma által szórt sugárzás amplitúdójának kiszámításához. A (8) egyenletet a (9) definíció alapján felírva a rétegszerkezet, és a réteg által szórt sugárzás amplitúdójára az alábbi összefüggést kapjuk:

$$F(k) = \sum_{m=1}^{M} f_m(k) \tag{16}$$

A szórásgörbe összetevők által szórt sugárzás amplitúdója ($f_n$), és a réteg által szórt sugárzás amplitúdója közötti összefüggést a (15) egyenletben fejeztem ki. A (15) egyenletet a (16) egyenlet jobb oldalába helyettesítve kaptam az

$$F(k) = \sum_{m=1}^{M}\sum_{n=1}^{N} a_{m,n} f_{m,n}(k) \tag{17}$$

melyből a (6), majd az (4) egyenletekbe visszahelyettesítve kaptam meg a liposzómarendszer által szórt sugárzás intenzitását:

$$I(k) \propto S(k) \sum_{liposzóma} \left( \sum_{m=1}^{M} \sum_{n=1}^{N} a_{l,m,n} f_{l,m,n}(k) \right) \left( \sum_{m=1}^{M} \sum_{n=1}^{N} a_{l,m,n} f_{l,m,n}(k) \right)^{*} \tag{18}$$

Az egyenlet olyan általános esetre érvényes, melyben minden rétegben különböző $\alpha$ függvényhez tartozó szóráshossz sűrűséget vettem fel. Ha a liposzómarendszer homogén, azaz azonos szerkezetű és hőmérsékletű kettősrétegekből állnak a liposzómák, akkor az $\alpha$ függvény mindegyik liposzóma mindegyik kettősrétegében azonos, ezért az $\alpha$ függvényekben szereplő együtthatók is megegyeznek:

$$a_{l,m,n} = a_n \tag{19}$$

és kiemelhetőek a (18) egyenletben:

$$I(k) \propto S(k) \sum_{n1=1}^{N} \sum_{n2=1}^{N} a_{n1} a_{n2}^{*} \left( \sum_{liposzóma} \sum_{m=1}^{M} f_{l,m,n1}(k) f_{l,m,n2}^{*}(k) \right) \tag{20}$$

Az egyenlet jobb oldalán a zárójelben szereplő összeg alapján definiáltam a $G_{n1,n2}(k)$ szórásgörbe összetevőket:

$$G_{n1,n2}(k) \equiv \sum_{liposzóma} \sum_{m=1}^{M} f_{l,m,n1}(k) f_{l,m,n2}^{*}(k) \tag{21}$$

A liposzómarendszer által szórt sugárzás intenzitása a szórásgörbe összetevőkkel felírva:

$$I(k) \propto S(k) \sum_{n1=1}^{N} \sum_{n2=1}^{N} a_{n1} a_{n2}^{*} G_{n1,n2}(k) \tag{22}$$

A szórásgörbe összetevők az $\alpha$ függvénytől függetlenek, és csak a $\rho_n$ összetevőktől függenek. Ezért a kiszámított szórásgörbe összetevőkből a $\rho_n$ összetevők súlyozott összegeként leírható tetszőleges szóráshossz sűrűség kiszámítható.

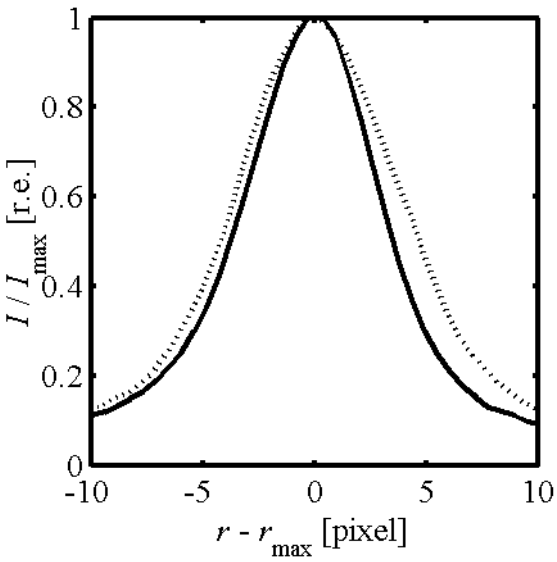
# 5. Eredmények

## 5.1. A mért diffrakciós csúcsok alakjának, félérték-szélességének meghatározása

A szimulált szórásgörbék tulajdonságainak vizsgálata alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a rétegszerkezet sajátságainak megállapításában kulcsszerepet játszik a mért szórásgörbék diffrakciós csúcsainak alakja és félérték-szélessége (5.2.9 és 5.2.10 alpontok). Ezért megvizsgáltam, hogy milyen mérési módszerből, illetve feldolgozási eljárásból eredő hibák lehetnek döntő befolyással a mért szórásgörbék csúcsainak alakjára, és félérték-szélességére. A vizsgálat során arra a végkövetkeztetésre jutottam, hogy a feldolgozási eljárásban a primer nyaláb középpontjának meghatározása, és a radiális átlagolás, a mérési módszerben, pedig a detektor felbontóképessége az a három tényező, melyek a csúcsok alakjára, és félérték-szélességére befolyással vannak.

### 5.1.1. A primer nyaláb középpontjának meghatározása

A kétdimenziós szórásképen a diffrakciós rendek diffrakciós gyűrűkként jelennek meg. A gyűrűk koncentrikusak, középpontjuk a primer nyaláb középpontjába esik. A primer nyaláb középpontjának helytelen meghatározása esetén a diffrakciós gyűrűk excentrikussá vállnak, a diffrakciós gyűrűk egyik oldala közelebb, míg az ellenkező oldala távolabb kerül a helytelen középponttól. Ennek következtében a radiális átlagoláskor a diffrakciós csúcsok kiszélesednek, elmosódottá válnak (10. ábra). A középpont meghatározásakor elkövetett hiba a radiális átlagolásnál megkétszerezve jelentkezik, mert a diffrakciós gyűrűk pontjainak egy része közelebb kerül a középponthoz, míg a szemben lévő pontok ugyanannyival távolabb kerülnek. Ezért a primer nyaláb középpontjának meghatározásának pontossága fontos tényező a szórásgörbe alakjának meghatározásában.

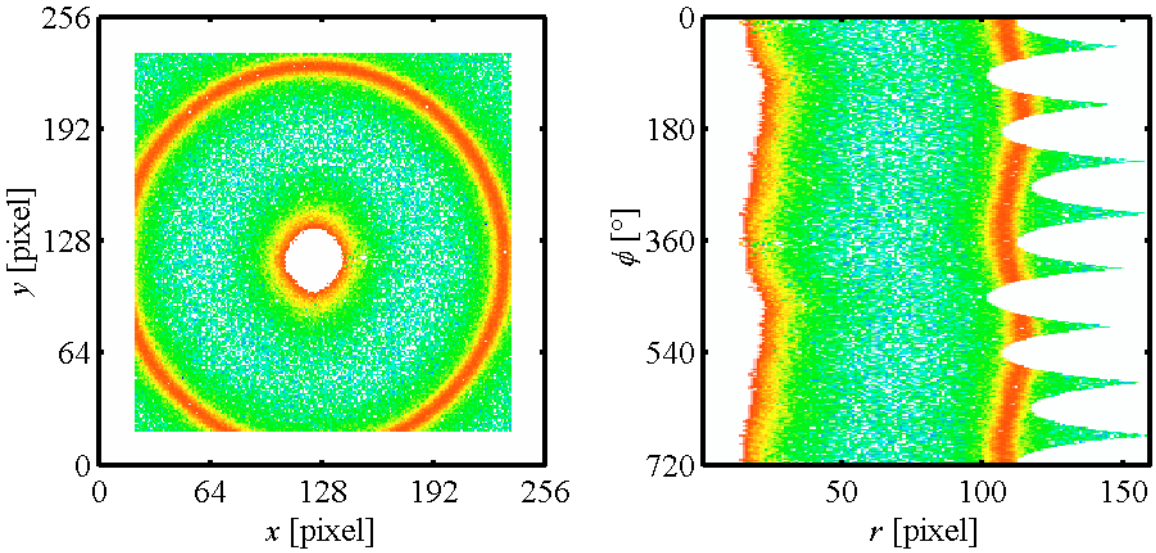



10. ábra. A helyes (folytonos), és egy helytelen (pontozott) primer nyaláb középpont alapján kiszámított radiális átlaggörbe a primer nyalábtól való távolság függvényében.

A primer nyaláb középpontjának lehető legpontosabb meghatározása céljából született meg az xmeseva program középpont kereső eljárása, melyet az alábbiakban ismertetek. A középpont kereső eljárás a polár ábrázoláson alapul, melyben a detektor képpontjainak koordinátáit az $(x,y)$ Descartes-féle koordinátákról $(r,\varphi)$ polár koordinátákra transzformálom, és az így kapott polár koordinátákat Descartes-féle koordináta rendszerben ábrázolom. A Descartes-polár koordináta transzformáció:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}$$
$$\varphi = \arctan\left(\frac{y}{x}\right) \tag{23}$$

A detektor kép, és a polár kép ábrázolásokat a 11. ábrán szemléltetem.




11. ábra. Egy mérés detektor képe, a Descartes-polár koordináta transzformáció előtt (balra) és után (jobbra). A polár képen $\varphi$-nek két periódusát ábrázoltam a jobb megfigyelés céljából.

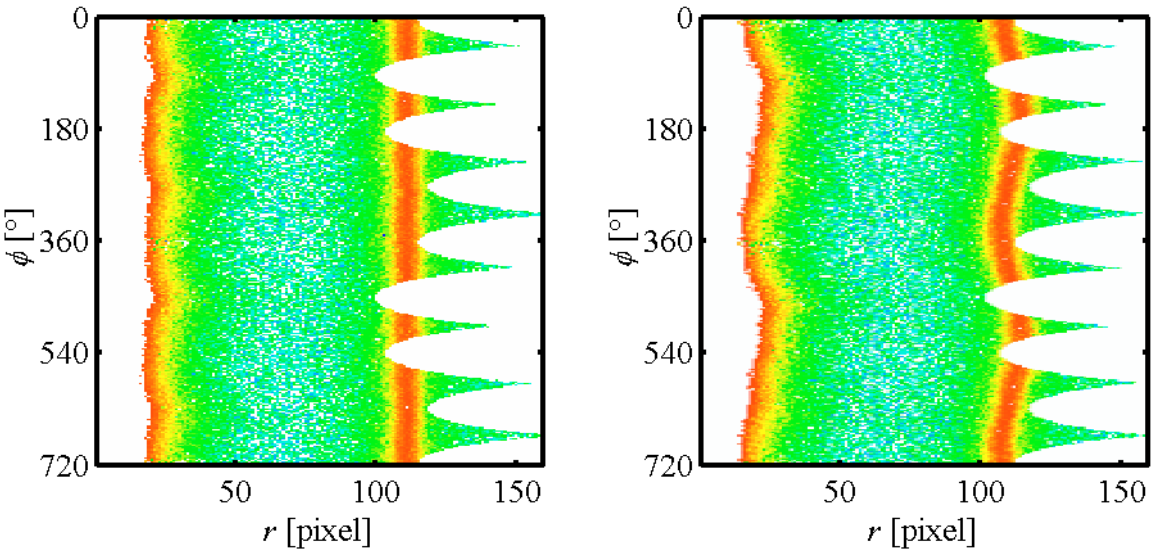
A diffrakciós gyűrűk polár ábrázolása függőleges egyenes, ha a felvett középpont egybeesik a primer nyaláb középpontjával, de nem egyenes, ha a középpontok különböznek (12. ábra). Ezért a polár kép alapján egyszerűen ellenőrizhető, hogy egy feltételezett középpont valóban egybeesik-e a primer nyaláb valódi középpontjával. Továbbá, ha nem egyeznek a középpontok, akkor a diffrakciós gyűrű görbéjének a függőleges tengelytől legtávolabbi pontja felé kell eltolni a feltételezett középpontot a primer nyaláb középpontja felé. Tehát a középpontok egyezése mellett a javítás iránya is egyszerűen megállapítható a polár ábrázolásból.

Az xmeseva program automatikusan kiszámítja a polár képet a feltételezett primer nyaláb középpontból, így grafikusan támogatja a középpont helyének meghatározását, és ellenőrzését. Továbbá a polár kép egy adott pontjára mutatva az xmeseva meghatározza a pontnak megfelelő irányt, és a középpontot egy megadott távolsággal eltolja a kiszámított irányba. A középpont eltolásának ismétlésével, valamint az eltolás távolságának csökkentésével a primer nyaláb középpontja nagyon pontosan meghatározható.

Az xmeseva középpont meghatározó eljárásának a pontosságát a 13. ábra alapján szemléltettem.

Tapasztalataim szerint a polár kép segítségével beállított középpont pontossága 0.05 képpont, mely hozzávetőlegesen egy nagyságrenddel (10x) jobb, mint a Jusifa mérőállomásnál alkalmazott eljárással meghatározott középponté. E pontosság már elegendő a szórásgörbe csúcsok alakjának és félérték-szélességének pontos meghatározásához.

A bemutatott, Descartes-polár koordináta transzformáción alapuló középpont meghatározási módszer a saját eredményem.




12. ábra. Egy mért szóráskép helyes (balra), és helytelen (jobbra) primer nyaláb középpont mellett számított polár képe. A polár képen $\varphi$-nek két periódusát ábrázoltam a jobb megfigyelés céljából.

## 5.1.2. Radiális átlagolás

A szórásképek feldolgozásának legutolsó lépése a radiális átlagolás, melyben az egydimenziós intenzitás-szórási változó szórásgörbét számítom ki a kétdimenziós képből. Egy szórási változóra vonatkozó radiális átlag azon képpontokban mért intenzitások átlaga, melyek a szórási változó által meghatározott szórási kúpba esnek. A kúp nyílásszöge a szórási változónak, és a nyaláb hullámhosszának megfelelő szórási szög. Mivel a detektor merőleges szórási kúp tengelyére, azaz a primer nyalábra, ezért a szórási kúpnak és a detektornak az áthatása egy körvonal, melynek sugarát a szórási szög és a minta-detektor távolság határozza meg. Ezért a radiális átlagolás egy adott sugarú, a primer nyaláb középpontjával azonos közepű körvonal mentén végzett átlagolásnak felel meg. Innen ered az átlagolás radiális jelzője.

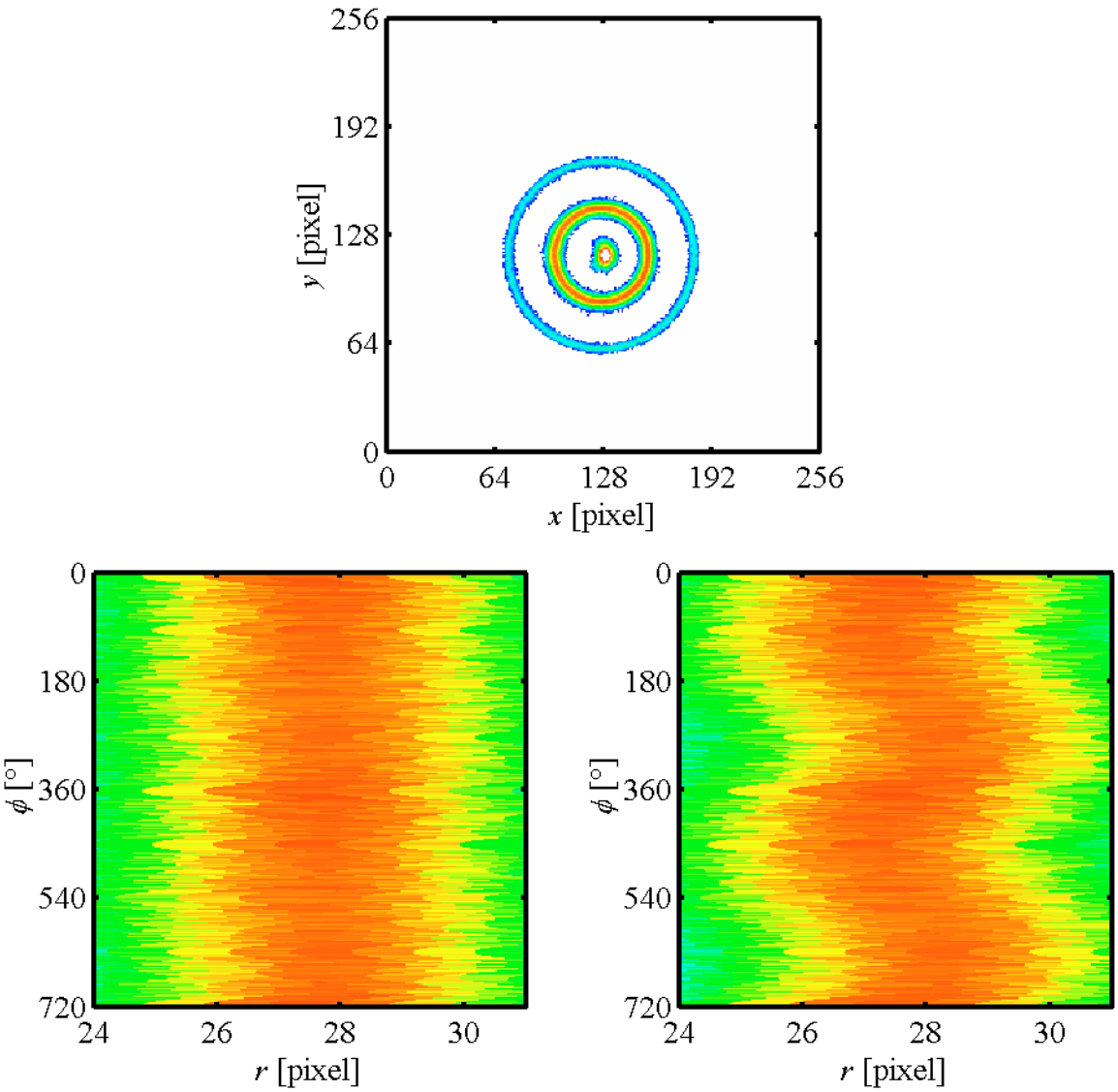
A Jusifa mérőállomásnál alkalmazott radiális átlagoló eljárás a szórási változó értékeknek megfelelő beosztású körgyűrűkre osztja a detektort, és a képpontokban mért intenzitásokat a képpontok és a körgyűrűk metszetébe eső területek alapján súlyozza. A körgyűrűk és a képpontok metszetének meghatározása viszonylag nagy számításigényű feladat, melynek futásidejét csak a körgyűrűk számának korlátozásával lehetett ésszerű korlátok között tartani. Ezért a Jusifa mérőállomásnál alkalmazott radiális átlagoló eljárásban csak korlátozott számú (legfeljebb 300) szórási változó értékre volt lehetséges a radiális átlagolást elvégezni. Másrészt a korlátozást azzal is indokolták az eljárás készítői, hogy nincs értelme a detektor lineáris felbontásánál (256 képpont) lényegesen nagyobb felbontás mellett kiszámítani a radiális átlagot.

A kiértékelésben a Jusifa mérőállomás radiális átlagolása helyett az alábbiakban ismertetett eljárást alkalmaztam. Meghatároztam a detektor azon képpontjainak halmazát ($P$), melyeket metszi az adott sugarú ($R$) kör, melynek középpontja a primer nyaláb középpontja. Továbbá meghatároztam a körnek az egyes képpontokba ($p$) eső ívszögeit ($\Delta\varphi_p$). Majd az intenzitás radiális átlagát a képpontokban mért intenzitásoknak az ívszögekkel súlyozott átlagértékként kaptam meg:

$$I(R)=\frac{\sum_{p\in P} I_p \Delta\varphi_p}{\sum_{p\in P} \Delta\varphi_p} \tag{24}$$

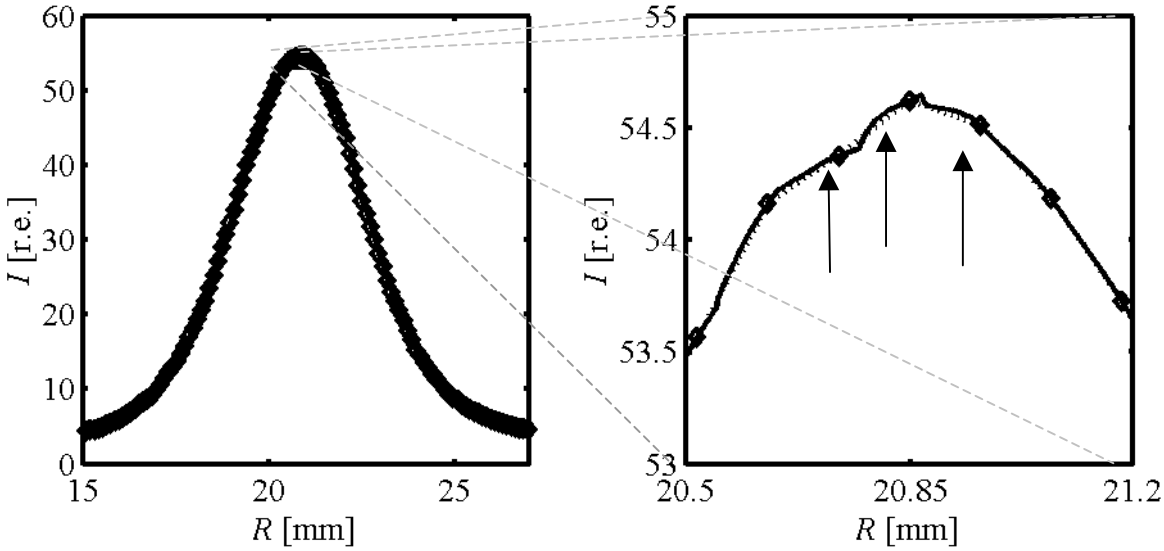
valamint az intenzitás radiális átlagának statisztikai szórását a képpontok statisztikai szórása alapján számítottam ki:

$$\sigma_I(R)=\sqrt{\frac{\sum_{p\in P} \sigma_{I,p}^2 \Delta\varphi_p^2}{\left(\sum_{p\in P} \Delta\varphi_p\right)^2}} \tag{25}$$




13. ábra. A felső sorban egy mérés detektor képe, az alsó sorban pedig a helyes (balra) és egy a helyes középponttól 0.5 képpontra lévő (felhívom a figyelmet a tört számú képpontra) helytelen (jobbra) középpont mellett ábrázolt polár képek láthatóak.

A feltevés, hogy nincs értelme a detektor lineáris felbontásánál finomabb felbontásnak, az egydimenziós detektorok esetében kétség kívül helytálló. Véleményem szerint azonban egy kétdimenziós detektor esetében a primer nyaláb középpontja és a képpontok közötti távolságok száma lényegesen nagyobb. A távolságok számának e drámai növekedése lehetőséget teremt a lineáris felbontásnál lényegesen finomabb szórásgörbe felbontás megállapításához. A 14. ábra bal oldali grafikonján ábrázolt szórásgörbe a detektor lineáris felbontásánál 7-szer, míg a jobb oldali 700-szor finomabb beosztás mellett készült. A lineáris felbontásnál 7-szer finomabb beosztás mellett kiszámított radiális átlag görbe egyáltalán nem, a 700-szor finomabb beosztásnál kiszámított, pedig csak csekély jelét mutatja azon éles töréseknek (nyilak), melyeket a túlzottan finom felbontás okoz. A jobb oldali grafikonon ábrázolt sugártartomány körülbelül egy detektor képpont szélességű




14. ábra. Egy mérés radiálisan átlagolt intenzitása (*I*), a primer nyaláb középpontjától való távolság (*r*) függvényében. A bal oldali grafikonon a szórásgörbe áttekintő képe látható, 0.11 mm-es egységű (rombusz jel) felbontás mellett. A jobb oldali grafikonon, a bal oldali ábrán téglalappal és szaggatott vonallal jelölt tartomány nagyított képe látható. A jobb oldali grafikonon szaggatott vonallal és rombusz jellel ábrázoltam a bal oldali görbe kinagyított részletét, valamint folytonos vonallal a bal oldalinál 100-szor finomabb sugárbeosztásnál kapott szórásgörbét.

Az általam alkalmazott radiális átlagolás radiális felbontása lényegesen jobb, de az intenzitásértékek statisztikája kis mértékben rosszabb a Jusifa mérőállomás alkalmazott eljárásához képest. Véleményem szerint mindkét eljárásnak van előnye, és mindig az adott feladat ismeretében célszerű az igényeknek jobban megfelelő eljárást kiválasztani. A liposzómák kisszögű röntgenszórása esetében a diffrakciós csúcsok félérték szélességének és alakjának pontos meghatározásában az általam alkalmazott eljárás lényeges minőségi javulást eredményezett.

Az általam alkalmazott eljárás szakirodalomban már ismert elvek megvalósítása, ezért nem új eredmény. Azonban az eljárás előnyeinek felismerése, és alkalmazása nélkül nem lehetett volna a mért kisszögű szórásgörbéket a modell által megkívánt pontossággal kiértékelni.

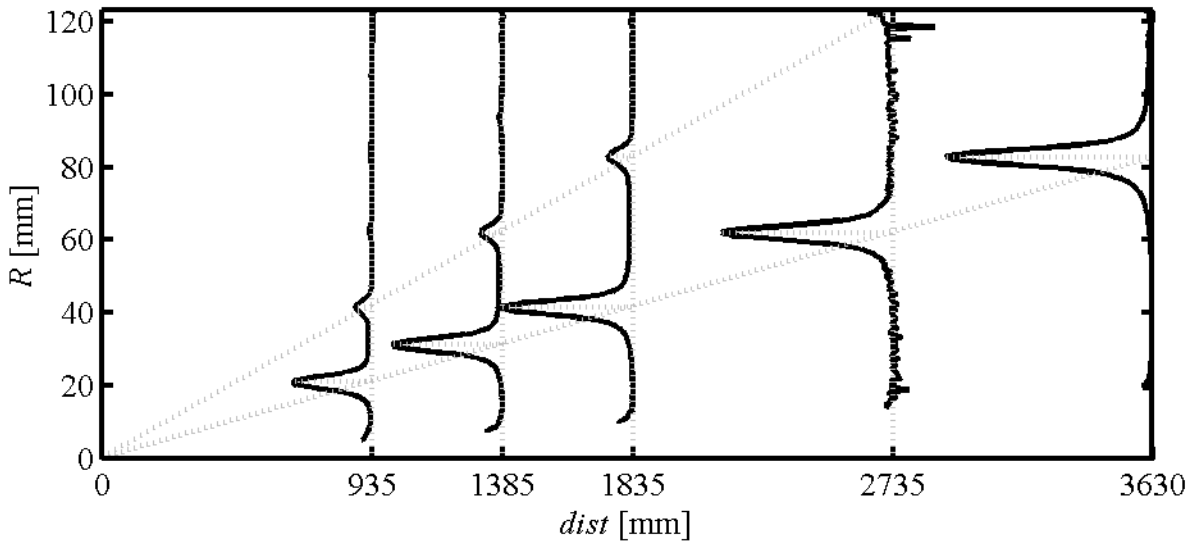
### 5.1.3. A kétdimenziós detektor feloldóképességének meghatározása

A kétdimenziós detektort logikailag egy olyan érzékelő műszernek tekinthetjük, mely két lépést végez el minden egyes beütés érzékelésekor. Először meghatározza a beütés helyét, aztán

a beütés helyének megfelelő képpontban növeli a beütések számát. Ebben az alpontban azt vizsgáltam meg, hogy mennyire jó a detektor feloldóképessége, azaz mennyire pontosan képes a detektor a beütések helyét meghatározni, és hogy ez milyen hatással van a mért kisszögű szórásgörbékre.

A detektor feloldóképességét akkor nevezem jónak, ha a beütések helyének meghatározásában elkövetett hiba nem számottevő. Ha azonban a detektor feloldóképessége nem jó, akkor egy adott pontban keletkező beütést nem mindig az adott pontnak megfelelő képpontban észleli a detektor, és akkor. a detektor által mért szóráskép elmosódott lesz. Így ha a detektor feloldóképessége nem jó, akkor torzul a mért szórásgörbe csúcsainak félérték szélessége és alakja, amit a feldolgozás során figyelembe kell venni. A Jusifa mérőállomáson használt kétdimenziós detektor feloldóképességét nem találtam jónak.

Ebben az alpontban először azt bizonyítom be, hogy a detektor a mért szórásgörbét torzítja. A detektor feloldóképességének meghatározása céljából egyazon mintáról, különböző minta-detektor távolságok mellett készített szórásgörbéket (15. ábra) hasonlítottam össze. Az ábrán látható, hogy a szórásgörbék maximumhelye a mértani hasonlóság törvénye alapján változik a minta-detektor távolság függvényében.



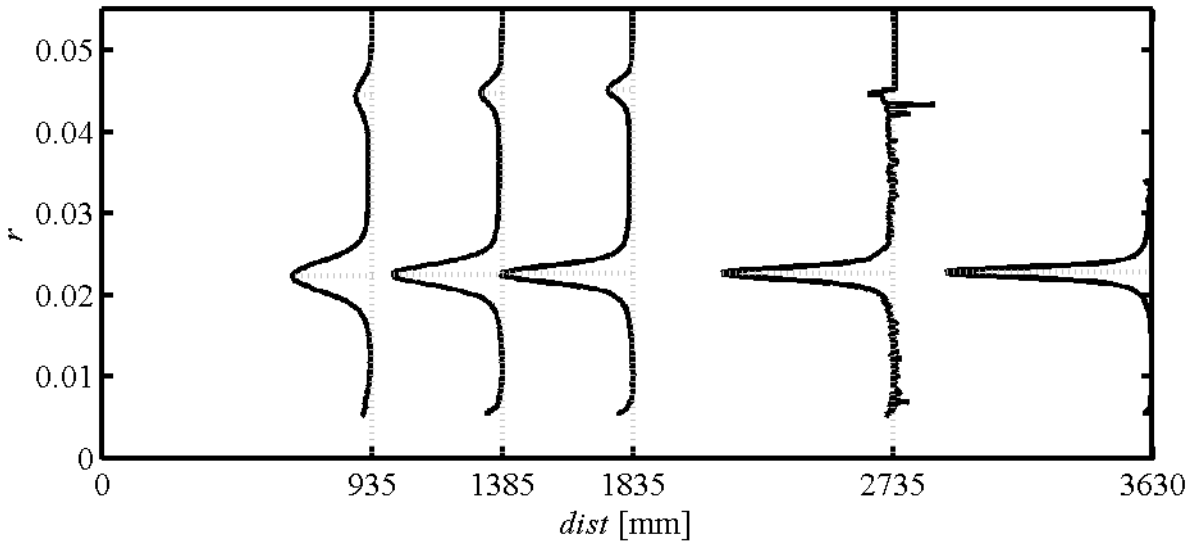

15. ábra. Az ábrán ugyanannak a mintának 5-féle minta-detektor távolság mellett mért szórásgörbéjét (folytonos) ábrázoltam. A függőleges tengelyen a primer nyaláb középpontjától mért távolság (*R*) szerepel. A vízszintes tengelyről a minta-detektor távolságot (*dist*) olvashatjuk le. A vízszintes tengely kettős, a szórásgörbék 0 intenzitáshoz tartozó alapvonalát a megfelelő távolságnál függőleges szaggatott vonalak jelölik. A vízszintes szaggatott vonalak a szórásgörbék maximumhelyeit jelölik, a ferde szaggatott vonalak az első- és másodrendű maximumhelyek talppontjait kötik össze.

A csúcsok alakjának összehasonlítása érdekében a szórásgörbéket olyan ábrázolásmódban is bemutatom (16. ábra), melyben a mértani hasonlóság alapján közös skálára hoztam a szórásgörbéket. Ha a detektor feloldóképessége jó lenne, akkor az ábrán alkalmazott ábrázolásmódban a geometriai hasonlóság miatt ugyanannak a szórásgörbének kellene szerepelnie a minta-detektor távolságtól (*dist*) függetlenül. Azonban a szórásgörbék különböznek, következésképpen a detektor feloldóképessége nem jó.

A detektor rossz feloldóképessége miatt megváltozik a mért szórásgörbék csúcsainak alakja és félérték-szélessége, és ezt figyelembe kell venni a szórásgörbék kiértékelésében. Az alpont további részében a detektor rossz feloldóképességéből eredő tozulását határoztam meg.

A detektor rossz feloldóképessége miatti torzulást leíró (*h*) függvényt egy a detektor pontpárjain értelmezett függvényként határoztam meg, mely megadja, hogy $P_1$ és $P_2$ pontok esetében mekkora annak a valószínűsége, hogy a $P_2$ pontban keletkezett beütést a detektor a $P_1$

pontban észleli. Fontosnak tartom, annak a kihangsúlyozását, hogy a *h* függvény *valószínűségi sűrűség függvény*. Ideális esetben a *h* függvény a $P_1$, $P_2$ pontpárokra 1, ha $P_1$ azonos $P_2$-vel, és különben 0. Az ideális *h* mellett mért szórásképet éles szórásképnek neveztem, és *j*-vel jelöltem. Az éles szóráskép a detektortól független, csak a vizsgált mintától, és a *dist* minta-detektor távolságtól függ. A különböző minta-detektor távolságok mellett mért éles szórásképek minta-detektor távolságok arányának megfelelő arányú hasonlósággal egymásba transzformálhatóak a mérési elrendezések geometriai hasonlóságából kifolyólag.




16. ábra. Az ábrán ugyanannak a mintának 5-féle minta-detektor távolság mellett mért szórásgörbéjét (folytonos) ábrázoltam. A függőleges tengelyen a primer nyaláb középpontjától mért távolságnak (*R*), és a minta-detektor távolságnak a hányadosa szerepel. A vízszintes tengelyről a minta-detektor távolságot (*dist*) olvashatjuk le. A vízszintes tengely kettős, a szórásgörbék 0 intenzitáshoz tartozó alapvonalát a megfelelő távolságnál függőleges szaggatott vonalak jelölik. A vízszintes szaggatott vonalak a szórásgörbék maximumhelyeit jelölik.

A $j(P_2, dist)$ éles szóráskép és a $h(P_1,P_2)$ detektor elkenés alapján a detektor $P_2$ pontjában keletkezett, de $P_1$ pontjában észlelt beütésszám *várható értéke*:

$$i(P_1, P_2, dist) = j(P_2, dist)h(P_1, P_2) \tag{26}$$

A $P_1$ pontban a detektor által érzékelt összes beütésszám *várható értéke*:

$$i(P_1, dist) = \int j(P_2, dist)h(P_1, P_2)dP_2 \tag{27}$$

Tételezzük fel, hogy a detektor elkenése a pontok távolságának (*z*), és nem a pontok helyének a függvénye:

$$h(P_1, P_2) = h(|P_1 - P_2|) = h(z) \tag{28}$$

Ekkor a (28) integrál az alábbi kifejezéssé egyszerűsödik:

$$i(P_1, dist) = \int j(P_1 - z, dist)h(z)dz \tag{29}$$

mely egy konvolúciós integrál [54].

A szórásgörbét a szóráskép radiális integrálásával kaptam meg. A szórásgörbék esetében a fentivel azonos gondolatmenet alapján jártam el. A $T(R_1,R_2)$ szórásgörbe elkenés függvény annak a valószínűségét adja meg, hogy a primer nyalábtól $R_2$ távolságban keletkezett beütést a detektor a primer nyalábtól $R_1$ távolságban észleli. A $V(R_2,dist)$ éles szórásgörbe az éles szóráskép radiális átlaga, mely az éles szórásképhez hasonlóan a vizsgált mintától, és a minta-detektor távolságtól (*dist*) függ. A primer nyaláb középpontjától számított $R_1$ távolságban az $U(R_1, dist)$ beütésszám *várható értéke*:

$$U(R_1, dist) = \int V(R_2, dist) T(R_1, R_2) dR_2 \tag{30}$$

Tételezzük fel, hogy a $H$ elkenés csak a primer nyalábtól való $R_1$, $R_2$ távolságok $Z$ különbségétől függ, ekkor az előbbi egyenletet a $Z=|R_1-R_2|$ távolságkülönbségekkel felírva az alábbi konvolúciós integrált kaptam:

$$U(R_1, dist) = \int V(R_1 - Z, dist) T(Z) dZ \tag{31}$$

A konvolúció műveletének rövidítésére a továbbiakban a szokásos „*” műveleti jelet használtam:

$$A(x) * B(x) \equiv \int A(x-z) B(z) dz \tag{32}$$

A konvolúciós tétel szerint a konvolúció szorzássá egyszerűsödik a Fourier transzformált térben [54]

$$\begin{aligned} &\text{fourier}(A(x) * B(x), x, s) = \text{fourier}(A(x), x, s)\,\text{fourier}(B(x), x, s) \\ &\text{invfourier}(C(s)D(s), s, x) = \text{invfourier}(C(s), s, x) * \text{invfourier}(D(s), s, x) \end{aligned} \tag{33}$$

valamint a szorzat tétel szerint a Fourier transzformált térben végzett konvolúció a valódi térben elvégzett szorzássá egyszerűsödik:

$$\begin{aligned} &\text{fourier}(A(x)B(x), x, s) = \text{fourier}(A(x), x, s) * \text{fourier}(B(x), x, s) \\ &\text{invfourier}(C(s) * D(s), s, x) = \text{invfourier}(C(s), s, x)\,\text{invfourier}(D(s), s, x) \end{aligned} \tag{34}$$

Így a konvolúció inverz művelete, azaz a dekonvolúció a Fourier transzformáltak segítségével az alábbi formában írható fel:

$$\text{fourier}(A(x), x, s) = \frac{\text{fourier}(A(x) * B(x), x, s)}{\text{fourier}(B(x), x, s)} \tag{35}$$

azaz a valódi térben:

$$A(x) = \text{invfourier}(\text{fourier}(A(x), x, s), s, x) = \text{invfourier}\left(\frac{\text{fourier}(A(x) * B(x), x, s)}{\text{fourier}(B(x), x, s)}, s, x\right) \tag{36}$$

A (31) egyenletből a konvolúciós tétel alkalmazásával az alábbi összefüggést kaptam a mért szórásgörbe, az éles szórásgörbe, és a szórásgörbe elkenés között:

$$\text{fourier}\left(U\left(R_1, dist\right), R_1, s\right) = \text{fourier}\left(V\left(R_1, dist\right), R_1, s\right)\text{fourier}\left(T\left(R_1\right), R_1, s\right) \tag{37}$$

Az egyenlet, és benne szereplő két mennyiség alapján a harmadik mennyiség algebrai átalakításokkal kiszámítható. A Jusifa mérőállomás esetében azonban csak a mért szórásgörbét ismertem. Ezért a különböző minta-detektor távolságok mellett készült mérések összehasonlítása, és a geometriai hasonlóság elvének segítségével határoztam meg a detektor elkenését. A különböző minta-detektor távolságok mellett mért szórásgörbék egységes kezelése érdekében bevezettem a minta-detektor távolságtól független detektorsugár ($r$) mennyiséget:

$$r \equiv \frac{R}{dist} \tag{38}$$

, valamint a detektorsugárral kifejezett mért és éles szórásgörbéket:

$$\begin{aligned} I\left(r, dist\right) &\equiv U\left(r \cdot dist, dist\right) = U\left(R, dist\right) \\ J\left(r\right) &\equiv V\left(r \cdot dist, dist\right) = V\left(R, dist\right) \end{aligned} \tag{39}$$

Ahol $I(r, dist)$ a $dist$ minta-detektor távolságban mért szórásgörbe, és $J(r)$ az éles szórásgörbe. A $J(r)$ éles szórásgörbe a geometriai hasonlóság miatt a minta-detektor távolságtól független.

A (31) egyenletbe a (39)-ben definiált mennyiségeket helyettesítve kaptam az

$$I\left(\frac{R}{dist}, dist\right) = J\left(\frac{R}{dist}\right) * T\left(R\right) \equiv \int J\left(\frac{R-Z}{dist}\right) T\left(Z\right) dR \tag{40}$$

összefüggést. Az összefüggést az $R$ szerinti integrálásról $r$ szerinti integrálásra transzformálva kaptam az

$$I\left(r, dist\right) = \int J\left(r-y\right) T\left(y \cdot dist\right) dist \cdot dy \tag{41}$$

egyenletet.

A detektor sugárra ($r$) vonatkoztatott detektor elkenést ($F(y,dist)$) az alábbiak szerint definiáltam:

$$F\left(y, dist\right) \equiv T\left(y \cdot dist\right) \cdot dist \tag{42}$$

A definíciót a (41) egyenletbe helyettesítve az alábbi konvolúciós összefüggést nyertem:

$$I\left(r, dist\right) = \int J\left(r-y\right) F\left(y, dist\right) dy \equiv J\left(r\right) * F\left(r, dist\right) \tag{43}$$

Tehát a detektorsugár ($r$) függvényében kifejezett mennyiségekre szintén teljesül, hogy a mért szórásgörbe az éles szórásgörbének, és a detektor elkenésnek a konvolúciója. A detektorsugár függvényében kifejezett éles szórásgörbe független a minta-detektor távolságtól, viszont az elkenés függ attól. A konvolúciós tétel értelmében, a detektorsugárban kifejezett mennyiségekre teljesül az alábbi összefüggés:

$$\text{fourier}\left(I\left(r,dist\right),r,s\right)=\text{fourier}\left(J\left(r\right),r,s\right)\text{fourier}\left(F\left(r,dist\right)\right) \tag{44}$$

A detektorsugárban kifejezett összefüggések alapján már össze lehet hasonlítani a különböző minta-detektor távolságok mellett mért szórásgörbéket.

Tételezzük fel, hogy a detektor elkenését sokféle véletlenszerű folyamat kimenetele határozza meg, és e folyamatok eredője normális eloszlású $T(R)$ elkenést eredményez, melynek szórása $\sigma$. Ekkor az elkenést az alábbiak szerint írhatjuk fel:

$$T\left(R\right)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left(-\frac{R^2}{2\sigma^2}\right)$$
$$\Rightarrow F\left(r,dist\right)\equiv T\left(r\cdot dist\right)\cdot dist=\frac{dist}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left(-\frac{r^2dist^2}{2\sigma^2}\right) \tag{45}$$

Ahol *T(R)* az adott detektorra általánosan jellemző elkenés, $F(r, dist)$ pedig *T(R)*-nek egy adott minta-detektor távolság mellett a detektorsugárra vonatkozó leképzése. Egyszerűsítésképpen vezessük be az alábbi jelölést:

$$\zeta\left(dist\right)\equiv\frac{\sigma}{dist} \tag{46}$$

Így a (45) egyenletet az alábbi egyszerű formában írtam fel:

$$F\left(r,dist\right)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\zeta\left(dist\right)}\exp\left(-\frac{r^2}{2\zeta\left(dist\right)^2}\right) \tag{47}$$

Az torzító függvény Fourier transzformáltjai:

$$\text{fourier}\left(T\left(R\right),R,s\right)=\exp\left(-\frac{s^2\sigma^2}{2}\right) \tag{48}$$

valamint

$$\text{fourier}\left(F\left(r,dist\right),r,s\right)=dist\exp\left(-\frac{s^2\zeta\left(dist\right)^2}{2}\right) \tag{49}$$

A feltételezett elkenés Fourier transzformáltját a (44) egyenletbe írva az éles szórásgörbe Fourier transzformáltjára az alábbi összefüggést nyertem:

$$\text{fourier}\left(J\left(r\right),r,s\right)=\frac{\text{fourier}\left(I\left(r,dist\right),r,s\right)}{dist\exp\left(-\frac{s^2\zeta\left(dist\right)^2}{2}\right)} \tag{50}$$

Mivel az éles szórásgörbe detektorsugárra vonatkozó kifejezése független a minta-detektor távolságtól, ezért a Fourier transzformáltja is független attól. Írjuk fel két különböző $dist_1$ és $dist_2$ minta-detektor távolság mellett mért szórásgörbével az éles szórásgörbe Fourier transzformáltját:

$$\mathrm{fourier}(J(r),r,s)=\frac{\mathrm{fourier}(I(r,dist_1),r,s)}{dist_1\exp\left(-\frac{s^2\zeta(dist_1)^2}{2}\right)}=\frac{\mathrm{fourier}(I(r,dist_2),r,s)}{dist_2\exp\left(-\frac{s^2\zeta(dist_2)^2}{2}\right)} \tag{51}$$

Majd ebből fejezzük ki a $dist_2$ minta-detektor távolság mellett mért szórásgörbe Fourier transzformáltját:

$$\mathrm{fourier}(I(r,dist_2),r,s)=\mathrm{fourier}(I(r,dist_1),r,s)\frac{dist_2}{dist_1}\exp\left(-\frac{s^2}{2}\left(\zeta(dist_2)^2-\zeta(dist_1)^2\right)\right) \tag{52}$$

Hajtsuk végre az inverz Fourier transzformációt az egyenlet mindkét oldalára, hogy megkapjuk a $dist_2$ minta-detektor távolság mellett mért szórásgörbét:

$$I(r,dist_2)=\mathrm{invfourier}\left(\mathrm{fourier}(I(r,dist_1),r,s)\frac{dist_2}{dist_1}\exp\left(-\frac{s^2}{2}\left(\zeta(dist_2)^2-\zeta(dist_1)^2\right)\right),s,r\right) \tag{53}$$

Az inverz transzformáltakra vonatkozó konvolúciós tétel (33) alapján a fenti (53) egyenletben szereplő inverz Fourier transzformált az alábbiak szerint írható át:

$$\begin{aligned}I(r,dist_2)&=\mathrm{invfourier}(\mathrm{fourier}(I(r,dist_1),r,s),s,r)\\&*\mathrm{invfourier}\left(\frac{dist_2}{dist_1}\exp\left(-\frac{s^2}{2}\left(\zeta(dist_2)^2-\zeta(dist_1)^2\right)\right),s,r\right)\end{aligned} \tag{54}$$

Ha $dist_1 > dist_2 > 0$, akkor a második tényező inverz Fourier transzformáltja az alábbiak szerint egyszerűsödik:

$$\begin{aligned}&\mathrm{invfourier}\left(\frac{dist_2}{dist_1}\exp\left(-\frac{s^2}{2}\left(\zeta(dist_2)^2-\zeta(dist_1)^2\right)\right),s,r\right)\\&=\frac{dist_2}{dist_1}\frac{1}{\sqrt{2\pi\left(\zeta(dist_2)^2-\zeta(dist_1)^2\right)}}\exp\left(-\frac{r^2}{2\left(\zeta(dist_2)^2-\zeta(dist_1)^2\right)}\right)\end{aligned} \tag{55}$$

Mely a

$$\tau(dist_1,dist_2)\equiv\sqrt{\zeta(dist_2)^2-\zeta(dist_1)^2}=\sigma\sqrt{\frac{1}{dist_2{}^2}-\frac{1}{dist_1{}^2}} \tag{56}$$

helyettesítéssel az alábbi normális eloszlássá alakítható:

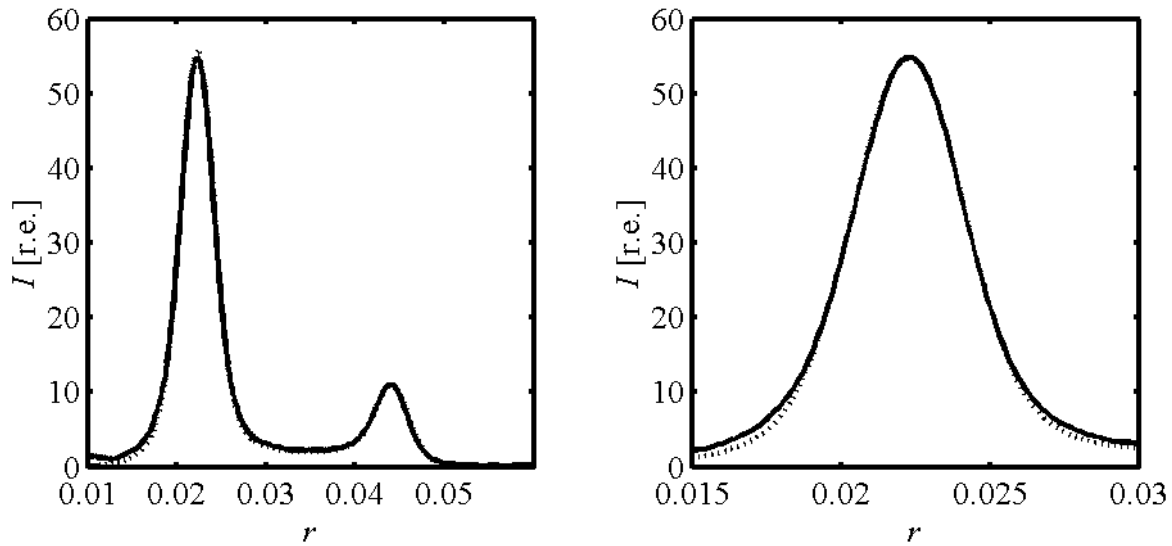
$$\mathrm{invfourier}\left(\frac{dist_2}{dist_1}\exp\left(-\frac{s^2}{2}\left(\zeta(dist_2)^2-\zeta(dist_1)^2\right)\right),s,r\right)$$
$$=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\tau(dist_1,dist_2)}\exp\left(-\frac{r^2}{2\tau(dist_1,dist_2)^2}\right) \tag{57}$$

Végül a (54) egyenletbe a (57) egyenletben kapott, egyszerűsített kifejezést helyettesítve kaptam:

$$I(r,dist_2)=\frac{dist_2}{dist_1}I(r,dist_1)*\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\tau(dist_1,dist_2)}\exp\left(-\frac{r^2}{2\tau(dist_1,dist_2)^2}\right)\right) \tag{58}$$

Tehát az egyenletben a konvolúció jobb oldalán szereplő kifejezés normális eloszlás. Következésképpen, ha az elkenés normális eloszlású, akkor a nagyobb $dist_1$ minta-detektor távolságnál mért szórásgörbéből a kisebb $dist_2$ minta-detektor távolságnál mért szórásgörbével arányos szórásgörbét kapunk, alkalmas normális eloszlással való konvolúcióval.

Azon feltevés, hogy a detektor elkenése normális eloszlású, ellenőrzése céljából két nagyobb minta-detektor távolságnál mért szórásgörbének alkalmas normális eloszlással való konvolúcióját hasonlítottam össze a kisebb minta-detektor távolságokon mért szórásgörbével. A 21. ábrán ábrázoltam a kapott eredményt.




17. ábra. Balra: folytonos vonallal a *dist*=935 mm minta-detektor távolságnál mért szóráskép, szaggatott vonallal ugyanazon minta *dist*=1835 mm minta-detektor távolságnál mért szórásképének konvolúciója, τ=2.6 mm szórású normális eloszlással (1835 mm minta-detektor távolságnál csak két diffrakciós rendet fog be a detektor). Jobbra: folytonos vonallal a *dist*=935 mm minta-detektor távolságnál mért szóráskép, szaggatott vonallal ugyanazon minta *dist*=3630 mm minta-detektor távolságnál mért szórásképének konvolúciója, τ=6 mm szórású normális eloszlással (3630 mm minta-detektor távolságnál csak egy diffrakciós rendet fog be a detektor).

Mindkét grafikonján egy nagyobb minta-detektor távolság mellett mért szórásgörbét, és egy kisebb minta-detektor távolság mellett mért, majd egy normális eloszlással konvolvált görbét mutattam be. A konvolúcióban szereplő normális eloszlás szórását próba-hiba módszerrel állapítottam meg, úgy hogy a konvolúció eredményeképpen kapott görbe diffrakciós csúcsai illeszkedjenek a nagyobb távolság mellett mért szórásgörbe csúcsaira. A minta-detektor távolságokat úgy választottam meg, hogy a lehető legkisebb távolság mellett mért

szórásgörbéket a lehető legnagyobb távolság mellett mért, majd konvolvált görbékkel hasonlíthassuk össze. Ezért az ábrázolt görbék a legszélsőségesebb eseteket képviselik. A konvolúcióval kapott, és mért szórásgörbék illeszkedése jó, ezért elfogadtam a hipotézist, hogy a detektor elkenése normális eloszlású.

A kisebb minta-detektor távolságról a nagyobbra való áttérés transzformációjának meghatározása nem csak a szórásgörbék összehasonlítását, hanem a detektor elkenés $\sigma$ értékének meghatározását is lehetővé teszi, hiszen a minta-detektor távolságok transzformációja kapcsán meghatározott normális eloszlások szórása a (56) egyenlet $\tau(dist_1, dist_2)$ értékei. A $\tau(dist_1, dist_2)$ értékekből és a (56) egyenletből az alábbiak szerint számítható ki a detektor elkenés normális eloszlásának szórása:

$$\sigma = \frac{\tau(dist_1, dist_2)}{\sqrt{\frac{1}{dist_2^{\,2}} - \frac{1}{dist_1^{\,2}}}} \tag{59}$$

Így akár ugyanazon mintáról, kétféle minta-detektor távolság mellett mért szórásgörbe alapján is meghatározható a detektor elkenés normális eloszlásának szórását. A $\tau$ értékeknek a próba-hiba módszerrel történő meghatározása számításigényes, mert minden egyes lépésben ki kell számítani a kisebb minta-detektor távolságon mért szórásgörbe és a feltételezett $\tau$ értéknek megfelelő normális eloszlás konvolúcióját.

Az alábbiakban a detektor normális eloszlású elkenésének meghatározására alkalmas direkt módszert mutatok be, mely lényegesen egyszerűbb és kevésbé szubjektív, mint a próba-hiba módszeren alapuló eljárás. Ez az eljárás, a próba-hiba eljárással ellentétben, csak olyan szórásgörbék esetében használható, melyeknél feltehetően az éles szórásgörbének az adott csúcsa normális eloszlású csúccsal jól közelíthető.

Közelítsük az éles $J(r)$ szórásgörbét a normális eloszláshoz hasonló csúcsának környezetében a $\sigma_{csúcs}$ szórású, $K(r, \sigma_{csúcs})$ normális eloszlással:

$$J(r) = \frac{A}{\sqrt{2\pi}\sigma_{csúcs}} \exp\left(-\frac{(r - r_{\max})^2}{2\sigma_{csúcs}^{\,2}}\right) \tag{60}$$

Ennek Fourier transzformáltja:

$$\text{fourier}(J(r), r, s) = A \exp(-isr_{\max}) \exp\left(-\frac{s^2 \sigma_{csúcs}^{\,2}}{2}\right) \tag{61}$$

A (44) egyenletbe a normális eloszlású csúcs (61), valamint a normális eloszlású detektor elkenés (49) Fourier transzformáltjait beírva az alábbi összefüggést nyertem:

$$\begin{aligned} \text{fourier}(I(r, dist), r, s) &= A \exp(-isr_{\max}) \exp\left(-\frac{s^2 \sigma_{csúcs}^{\,2}}{2}\right) dist \exp\left(-\frac{s^2 \sigma^2}{2dist^2}\right) \\ &= A \cdot dist \cdot \exp(-isr_{\max}) \exp\left(-\frac{s^2\left(\sigma_{csúcs}^{\,2} + \frac{\sigma^2}{dist^2}\right)}{2}\right) \end{aligned} \tag{62}$$

A következő lépésben az összefüggés mindkét oldalát inverz Fourier transzformáltam:

$$I(r,dist)=\frac{A\cdot dist}{\sqrt{2\pi\left(\sigma_{csúcs}{}^{2}+\frac{\sigma^{2}}{dist^{2}}\right)}}\exp\left(-\frac{(r-r_{\max})^{2}\left(\sigma_{csúcs}{}^{2}+\frac{\sigma^{2}}{dist^{2}}\right)}{2}\right)$$

(63)

A kapott egyenlet szerint a mért szórásgörbe csúcsa is normális eloszlású. Tehát, hogyha a detektor elkenése, és az éles szórásgörbe egy csúcsa is normális eloszlású, akkor a mért szórásgörbe csúcsa is normális eloszlású, melynek szórása:

$$\sigma_{mért}(dist)=\sqrt{\sigma_{csúcs}{}^{2}+\frac{\sigma^{2}}{dist^{2}}}$$

(64)

Így több minta-detektor távolság mellett mért szórásgörbe normális eloszlású csúcsainak $\sigma_{mért}$ szórása, és az egyenlet alapján meghatározható az éles szórásgörbe normális eloszlású csúcsának $\sigma_{csúcs}$, illetve a detektor normális eloszlású elkenésének $\sigma$ szórása. A mért szórásgörbék csúcsainak szórása a csúcsok félérték-szélessége alapján egyszerűen meghatározható, mert normális eloszlás esetében az *FWHM* félérték-szélesség és a $\sigma$ szórás között az alábbi összefüggés áll fenn:

$$FWHM=2\sqrt{2\ln(2)}\sigma\approx 2.3548\sigma$$

(65)

Az összefüggést a (64) egyenletbe helyettesítve megkaptam az elkenés *FWHM* félérték-szélessége, az éles szórásgörbe $FWHM_{csúcs}$ csúcsának félérték-szélessége, valamint a mért szórásgörbe $FWHM_{mért}(dist)$ félérték-szélessége közötti összefüggést:

$$FWHM_{mért}(dist)=\sqrt{FWHM_{csúcs}{}^{2}+\frac{FWHM^{2}}{dist^{2}}}$$

(66)

Az összefüggést négyzetre emelve, a minta-detektor távolság négyzetének reciprokában lineáris összefüggést kaptam:

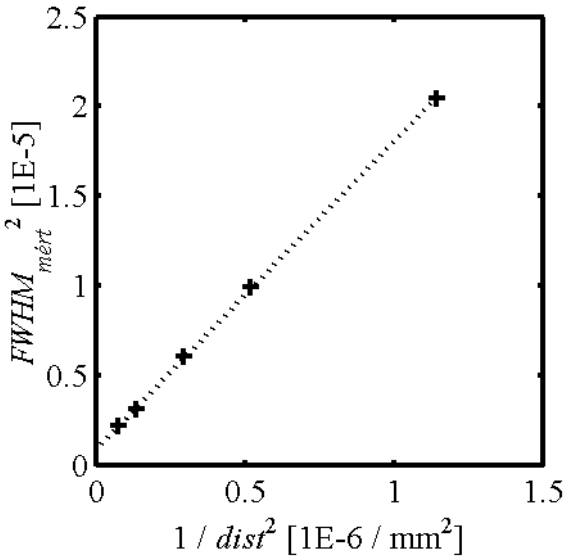
$$FWHM_{mért}{}^{2}(dist)=FWHM_{csúcs}{}^{2}+\frac{1}{dist^{2}}FWHM^{2}$$

(67)

Tehát a különböző minta-detektor távolság mellet mért szórásgörbe csúcsok félérték-szélességeit $1/dist^2$ függvényében ábrázolva egyenest kapunk, melynek meredeksége a detektor elkenésének *FWHM* félérték-szélesség négyzete, tengelymetszete pedig az éles csúcs $FWHM_{csúcs}$ félérték-szélessége négyzete. A minta-detektor távolság és a mért szórásgörbe csúcsainak félérték-szélessége közötti összefüggés szükséges; de nem elégséges feltétele annak, hogy az éles szórásgörbe adott csúcsa jól közelíthető normális eloszlású csúccsal. Ezért a mért szórásgörbéből kapott félérték-szélességek négyzeteinek jó illeszkedése még nem bizonyítja, hogy az éles szórásgörbe adott csúcsa valóban normális eloszlással jól közelíthető.

Egy konkrét példán keresztül mutatom be, hogy az előbbi módszer hogyan alkalmazható a gyakorlatban. A 16. ábrán bemutatott 5-féle minta-detektor távolságnál, ugyanazon mintára

mért szórásgörbék elsőrendű maximumainak félérték-szélesség négyzeteit ábrázoltam 1 / $dist^2$ függvényében a 18. ábrán.




18. ábra. Kereszttel: az elsőrendű maximumok félérték-szélességének négyzetét ábrázoltam, a minta-detektor távolság reciprokának négyzete függvényében, 935 mm, 1385 mm, 1835 mmm, 2735 mm és 3630 mm minta-detektor távolságok mellett mért szórásgörbékből. Szaggatott vonallal, a kereszttel jelölt pontokra a legkisebb négyzetek módszerével illesztett egyenest ábrázoltam.

Az ábrázolt pontokra a legkisebb négyzetek módszerével illesztett egyenes egyenlete:

$$FWHM_{mért}{}^2(dist) = 0.0009452^2 + \frac{1}{dist^2}(4.13898\,\mathrm{mm})^2 \tag{68}$$

Az (67) egyenlettel való analógia alapján, az egyenes tengelymetszetéből és meredekségéből határoztam meg az éles csúcs és a detektor elkenés félérték-szélességét. Az egyenes tengelymetszete $0.0009452^2$, következésképpen az elsőrendű, éles csúcs félérték-szélessége $FWHM_{csúcs}$=0.0009452, Az egyenes meredeksége (4.13898 mm)$^2$, így a detektor elkenésének félérték szélessége *FWHM*=4.13898 mm, szórása $\sigma$=*FWHM* / 2.3548=1.75766 mm.

Az alpontban a detektor torzító függvényének meghatározására bemutatott eljárás új eredmény. Az eljárás fontos előnye, hogy a vizsgálni kívánt minta kisszögű szórása egyszerre használható a minta szerkezetvizsgálatához, és a detektor torzító függvényének vizsgálatához, ami által a mérések kihasználtsága javul.

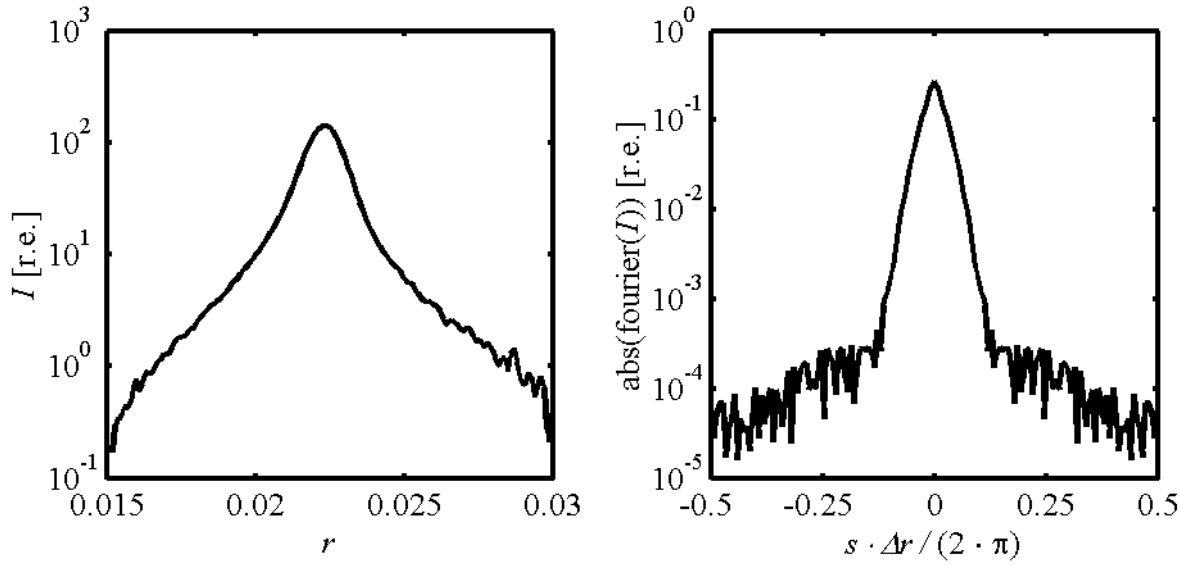
## 5.1.4. Kétdimenziós detektor torzításának korrekciója

Az előző alpontban beláttam, hogy a nagyobb minta-detektor távolságnál mért, keskenyebb csúcsú szórásgörbékből konvolúcióval megkaphatjuk a kisebb minta-detektor távolságnál mért, szélesebb csúcsú szórásgörbék megfelelő szakaszait. Hogyha ebben az irányban működik a konvolúció, akkor a fordított irányban a konvolúció inverz műveletével, azaz a dekonvolúcióval ki lehet számítani a nagyobb minta-detektor távolságnál mért szórásgörbéből a kisebb minta-detektor távolságnál mért szórásgörbe, vagy akár az éles szórásgörbe megfelelő szakaszát. Ebben az alpontban az inverz transzformációs eljárást, valamint a kivitelezés lehetőségeit és akadályait vizsgáltam meg.

Először egy konkrét példát mutatok be, melyben a legnagyobb minta-detektor távolságnál mért, azaz a legkeskenyebb csúcsú szórásgörbe elsőrendű diffrakciós csúcsából kísérlem meg kiszámítani az éles szórásgörbe elsőrendű csúcsát. A detektor elkenésére jellemző függvényt az előző alpontban megállapítottak szerint normális eloszlásúnak tekintettem. A normális eloszlás szórásaként az egyenes illesztéses módszerrel kapott eredményt használtam fel. A $J(r)$ éles szórásgörbét, az $I(r, dist)$ *dist* minta-detektor távolság mellett mért szórásgörbe, és az $F(r, dist)$ detektor elkenés dekonvolúciójaként fejeztem ki, a (44) egyenletből:

$$J(r) = \text{invfourier}\left( \frac{\text{fourier}(I(r, dist), r, s)}{\text{fourier}(F(r, dist), r, s)}, s, r \right) \tag{69}$$

A 19. ábrán a legnagyobb minta-detektor távolságnál mért $I(r, dist)$ szórásgörbét, és Fourier transzformáltjának abszolút értékét ábrázoltam.




19. ábra. A bal oldali grafikonon 3630 mm minta-detektor távolságnál mért szórásgörbe elsőrendű diffrakciós csúcsának környezetét, a jobb oldali grafikonon pedig az abból FFT módszerrel számított Fourier transzformált abszolút értékét ábrázoltam.

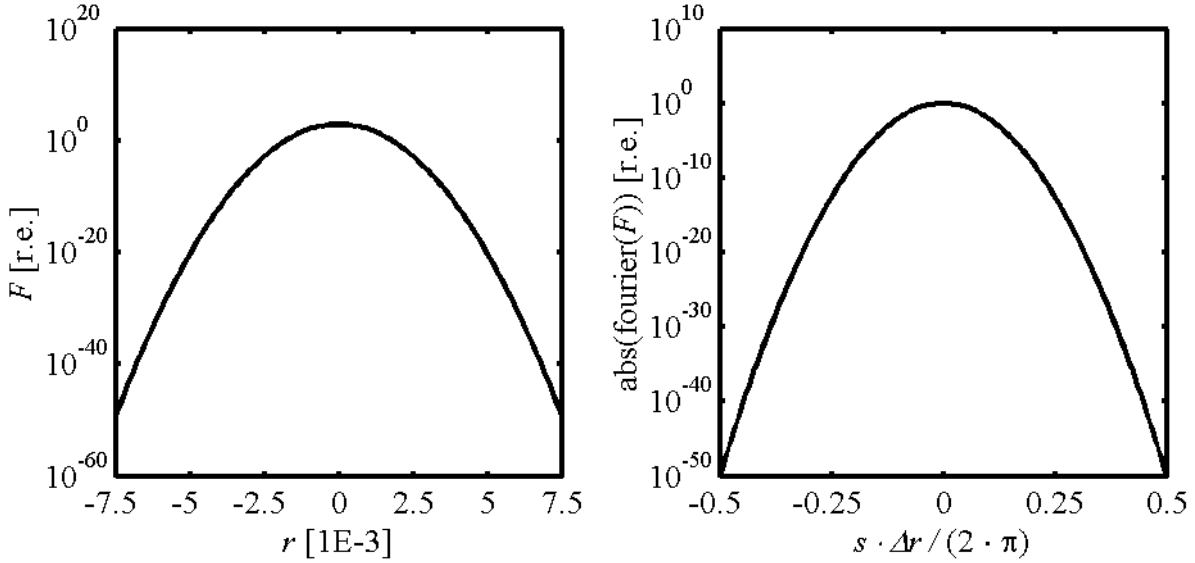
A mért szórásgörbe Fourier transzformált görbéjén éles törés van -0.1-nél és 0.1-nél, és e két ponton kívül a görbe lokális ingadozásai lényegesen nagyobbak, mint a két ponton belül, a csúcs maximumának környezetében. Ezért a görbe tipikus zajjal terhelt görbe Fourier transzformáltjára emlékeztet, melyben a zaj a zajmentes görbe -0.1, 0.1 szakaszon kívül eső részét elfedi. A zajt valószínűleg a mérési módszer véletlen hibái okozzák.

A detektor $F(r, dist)$ elkenéséről feltételeztem, hogy normális eloszlású, amint azt már az előző alpontban igazoltam. Az elkenés a normális eloszlásának szórását az előző alpontban, egyenes illesztésével nyertem, a szórás értéke $\sigma$=1.75766 mm A detektor $F(r, dist)$ elkenését, és a Fourier transzformáltjának abszolút értékét a 20. ábrán mutatom be.

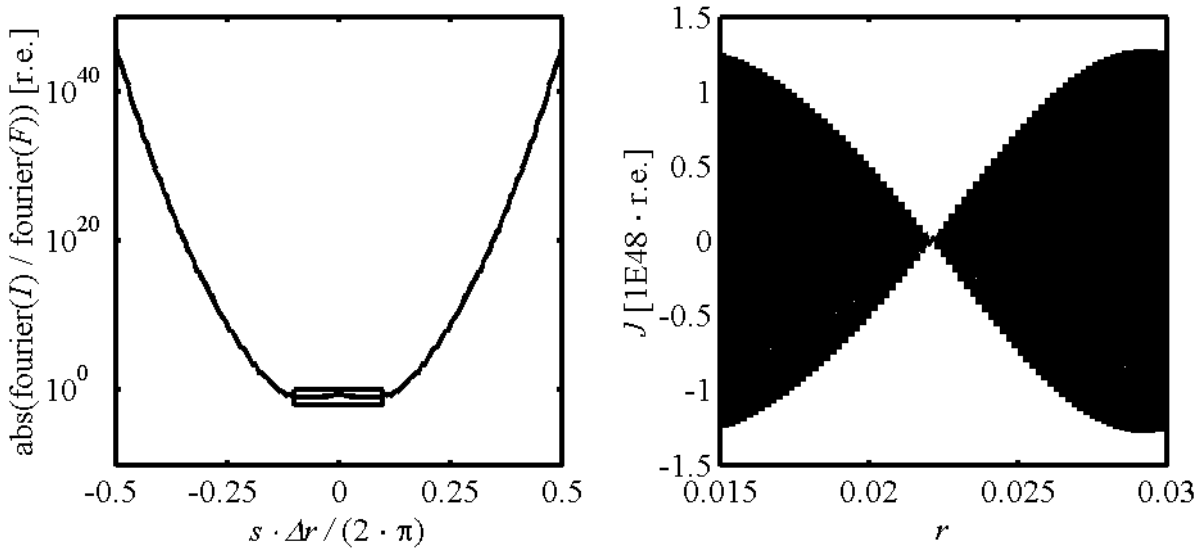
Az éles szórásgörbét a (50) egyenletnek megfelelően, a mért szórásgörbe Fourier transzformáltjának, és a detektor elkenés Fourier transzformáltjának hányadosából, inverz Fourier transzformációval kaptam meg, A hányadost és inverz Fourier transzformáltját a 21. ábrán mutatom be.

Az ábra bal oldali grafikonján ábrázolt mért szórásgörbe, és detektor elkenés Fourier transzformáltak hányadosa nagyságrendekkel nagyobb értékeket vesz fel a -0.1, 0.1 intervallumon kívül, mint az intervallum belsejében. Ezért a hányados inverz Fourier transzformáltjában, azaz az éles szórásgörbében nagyságrendekkel nagyobb súlya lesz a magasabb frekvenciáknak. Így az inverz Fourier transzformáció eredményeképpen az ábra jobb

oldali grafikonján látható éles szórásgörbét kaptam. Az ábrázolt éles szórásgörbe matematikailag helyes, hiszen a detektor elkenésével való konvolúció eredményeképpen valóban a mért szórásgörbét kapnánk. Azonban az eredmény a fizikai realitás szempontjából téves.




20. ábra. A bal oldali grafikonon a detektor F(r, dist) normális eloszlású elkenését ábrázoltam, $\sigma$=1.75766 mm szórás mellett. A jobb oldali grafikonon a detektor elkenése Fourier transzformáltjának abszolút értékét ábrázoltam.

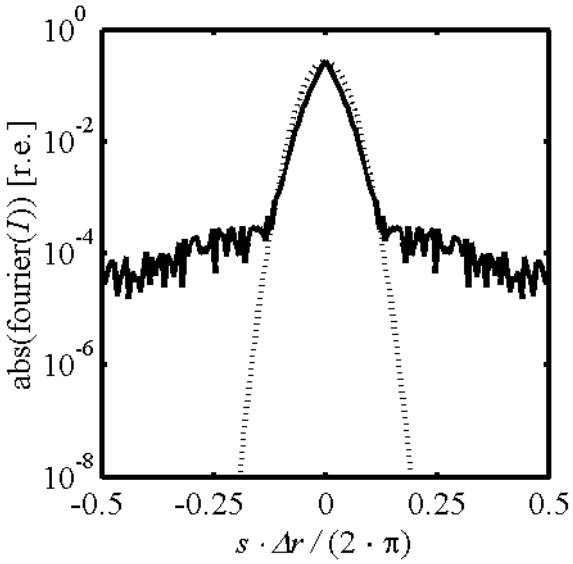



21. ábra. A bal oldali grafikonon a mért szórásgörbe Fourier transzformáltjának, és a detektor elkenése Fourier transzformáltjának hányadosát ábrázoltam. Jobb oldali grafikonon a hányados inverz Fourier transzformáltját, azaz az éles szórásgörbét ábrázoltam.

A téves eredményt olyan téves feltételezés okozhatja, melyre a dekonvolúció művelete különösen érzékeny. A detektor elkenése egy valószínűségi eloszlás függvény, melyet a mért szórásgörbe várható értéke, és az éles szórásgörbe várható értékének a (26) egyenletben rögzített összefüggésével vezettem be. Azonban a mérési módszerből adódó véletlenszerű hibák miatt a mért szórásgörbe, és annak várható értéke nem egyenlő. Később, a levezetés során, önkényesen feltételeztem, hogy az elvégzendő műveletekkel összefüggésben a várható értékek, és a mért értékek közötti különbségek elhanyagolhatóak. E feltevés a konvolúció esetében helytálló volt, sőt az adott detektor elkenéssel való konvolúció esetében a mérési módszerből adódó

véletlenszerű ingadozás mértéke inkább csökkent a független mérési hibák súlyozott átlagolásából kifolyólag. Azonban ugyanazon elkenéssel való dekonvolúció, szemléletes magyarázattal élve, mint a konvolúció inverz művelete felerősíti a véletlenszerű hibákat. A dekonvolúció eredményében szélsőséges esetben a felerősített hibák dominálnak, teljes mértékben elfedve az éles szórásgörbét. A dekonvolúció eredményességén a mérési módszer véletlen hibáinak kiszűrésével javíthatunk. A mérési módszer véletlen hibáinak kiszűrése pedig a mért szórásgörbe várható értékének meghatározásával ekvivalens.

A szemléletes magyarázaton túl vizsgáljuk meg a mért szórásgörbének és a detektor elkenésének a Fourier transzformáltjait, melyeket együtt ábrázoltam a 22. ábrán.



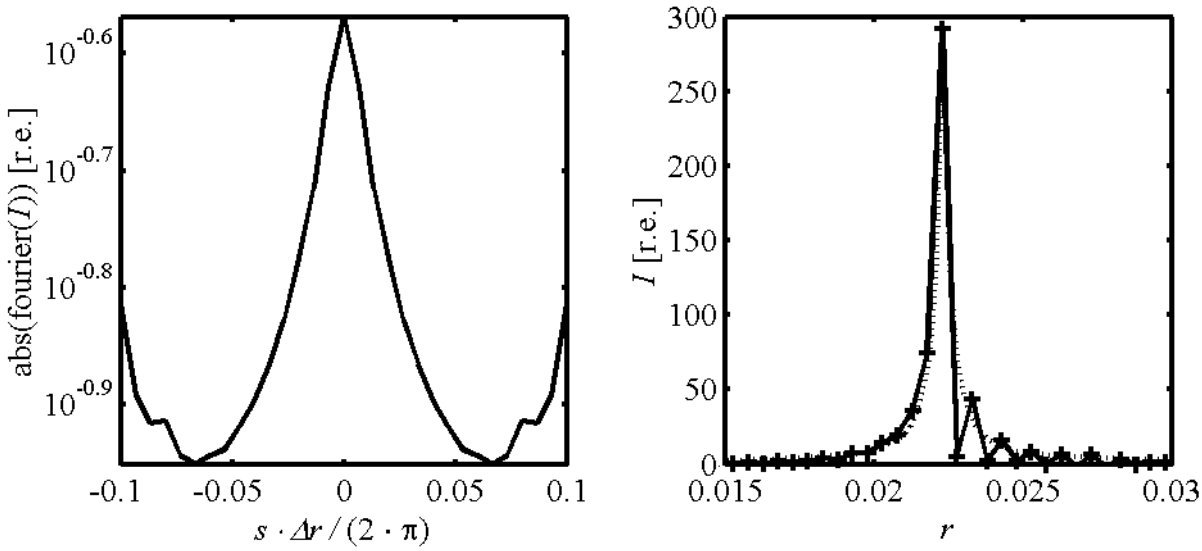

22. ábra. Folytonos vonallal a mért szórásgörbe Fourier transzformáltját, szaggatott vonallal pedig a detektor elkenésének a Fourier transzformáltját ábrázoltam. A detektor elkenés görbéjének maximumát alkalmas konstanssal való szorzással a mért szórásgörbe maximumába toltam el, az összehasonlítás érdekében.

A mért szórásgörbe Fourier transzformáltja a -0.1, 0.1 intervallumon kívül nagyságrendileg különbözik a detektor elkenésének Fourier transzformáltjától, ami tovább erősíti a feltételezést, hogy a mért szórásgörbe Fourier transzformáltján a -0.1-ben, és 0.1-ben található töréspontok, és a -0.1, 0.1 intervallumon kívül felvett értékek a mérési módszer véletlen hibáiból eredő zajra vezethetők vissza.

A zaj által dominált tartományban még nagyságrendi pontossággal sem lehetséges a zaj által elfedett értékek becslése. Ezért a zaj által dominált tartományt önkényesen elhanyagoltam, és a csupán a -0.1, 0.1 intervallumot, azaz a kedvező jel/zaj viszonyokkal rendelkező tartományt vettük figyelembe. A -0.1, 0.1 intervallumon kívül eső tartományok elhanyagolása a Fourier transzformált tartományban a frekvenciaszűréssel ekvivalens, ezért a mért szórásgörbe Fourier transzformáltjának a -0.1, 0.1 intervallumra eső részét, illetve az ebből számított mennyiségeket frekvenciaszűrtnek nevezzük a továbbiakban. A mért szórásgörbe frekvenciaszűrt Fourier transzformáltjának, és a detektor elkenés Fourier transzformáltjainak hányadosát a 23. ábra bal oldali grafikonján ábrázoltam, illetve a teljes frekvenciatartományt bemutató, 21. ábra bal oldali grafikonján téglalappal jelöltem.

A frekvenciaszűrt éles szórásgörbét a frekvenciaszűrt mért szórásgörbéből dekonvolúcióval, azaz a mért szórásgörbe frekvenciaszűrt Fourier transzformáltjának, és a detektor elkenés Fourier transzformáltjának hányadosból inverz Fourier transzformációval számítottam ki. A kapott frekvenciaszűrt éles szórásgörbét a 23. ábra jobb oldali grafikonján ábrázoltam. A frekvenciaszűrés alkalmazásával a fizikai realitás szempontjából elfogadható éles szórásgörbét kaptam. A frekvenciaszűrt éles szórásgörbe csúcsának a félérték-szélessége: $FWHM_{csúcs,frekvenciaszűrt}$=0.000587. Azonban a görbe alapján számított félérték-szélesség

bizonytalansága igen nagy, mert a félérték-szélesség szempontjából releváns tartomány gyakorlatilag 3 pontból egymást követő pontból áll. Ezért a kapott félérték-szélességet gyakorlatilag, csak a valódi félérték-szélesség felső becsléseként fogadtam el, és az érték pontosságát csak a valódi éles szórásgörbével való összehasonlításból határozhatnám meg. Az ábrán a frekvenciaszűrt éles szórásgörbe mellett szaggatott vonallal ábrázoltam az 5.3.1.1.2 alpontban bemutatott modellillesztéssel kapott éles szórásgörbét, melyet a valódi éles szórásgörbe jó közelítéseként fogadtam el. A frekvenciaszűrt éles szórásgörbe kiszámítása során elkövetett durva becslések ellenére meglepően jó a frekvenciaszűréssel, valamint a modellillesztéssel kapott görbe illeszkedése a csúcsmaximumtól jobbra eső tartományban. A modellillesztéssel kapott görbe csúcsának félérték-szélessége $FWHM_{csúcs,modellillesztés}$=0.000484. A két lényegesen különböző módszerrel kapott éles szórásgörbe illeszkedése a módszerek helyességét támasztja alá, azonban a frekvenciaszűrés következtében a frekvenciaszűrt éles szórásgörbe felbontása az értékelhetőség határára került.




23. ábra. A bal oldali grafikonon a mért szórásgörbe és detektor elkenés Fourier transzformáltjainak hányadosát ábrázoltam a -0.1, 0.1 intervallumon. A jobb oldali grafikonon folytonos vonallal a dekonvolúcióval kapott éles szórásgörbe, szaggatott vonallal pedig a szimulációval kapott éles szórásgörbét ábrázoltam.

A frekvenciaszűrt éles szórásgörbe esetében a csúcs alakjának pontossága a csúcstartományra jutó pontok számától függ. A csúcstartományra jutó pontok száma alapvetően a csúcstartomány szélességétől, és a szórásgörbe felbontásától függ. A dekonvolúció a szórásgörbe felbontását nem változtatja, de a csúcs szélességének csökkenésével jár. Következésképpen a csúcstartományra jutó pontok száma a csúcstartomány csökkenésével arányosan csökken. A frekvenciaszűrés a csúcstartományt nem változtatja, azonban a frekvenciatartomány szűkülésével arányos felbontás-romlást okoz az alábbi összefüggésnek megfelelően:

$$s_{\max} \cdot \Delta r = \pi \tag{70}$$

ahol $s_{max}$ az FFT illetve IFFT módszerben szereplő frekvencia tartomány felső határa, és $\Delta r$ a valódi tartomány felbontása. A dekonvolúció, és a frekvenciaszűrés egymástól függetlenül fejti ki hatását a szórásgörbe alakjának pontosságára, ezért a hatások összeszorzódnak a frekvenciaszűrés és a dekonvolúció kombinációjakor. A bemutatott példában a frekvenciaszűrt éles csúcs félérték-szélessége 2.5-ed része a mért csúcsnak. A frekvenciaszűrésben a teljes -0.5, 0.5 frekvenciatartományt a -0.1, 0.1 tartományra, azaz az 5-ödére szűkítettük le, ezért a

frekvenciaszűrés után 5-ször rosszabb felbontású éles szórásgörbét kaptam, mint a mért szórásgörbe. Mivel pedig a két hatás összeszorzódik, ezért a frekvenciaszűrt éles szórásgörbe csúcstartományába 12.5-szer kevesebb pont esik, mint a mért szórásgörbe csúcstartományába, így a csúcs alakjának a pontossága több mint egy nagyságrenddel romlott a frekvenciaszűréses és a dekonvolúcióval.

A bemutatott példában a legnagyobb minta-detektor távolságnál mért szórásgörbe elsőrendű csúcsából indultam ki, és a kapott éles szórásgörbe felbontása a csúcs alak meghatározhatóságának a határán volt. Egy adott csúcs éles szórásgörbéje független a minta-detektor távolságtól, azonban az éles szórásgörbe felbontása, mint az előző bekezdésben beláttam, a mért szórásgörbe felbontásával arányos. A minta-detektor távolság csökkenésével nő a detektor által befogott térszög, ezért csökken a mért szórásgörbe felbontása. Következésképpen a kisebb minta-detektor távolságokon mért szórásgörbékből kiindulva csupán a példában bemutatott felbontásnál rosszabb felbontást lehet elérni, és az ebből kapott éles szórásgörbe felbontása már túl durva lenne a csúcs alakjának pontos meghatározásához. Másrészt, ha az elsőrendű csúcs helyett magasabb rendű csúcsból indulnánk ki, akkor a magasabb rendű csúcs lényegesen kisebb intenzitása miatt sokkal erősebb lenne a zaj hatása, ezért kisebb lenne a frekvenciaszűrés után megmaradó intervallum. Következésképpen a kapott éles szórásgörbe felbontása ismét túl durva lenne a csúcs alakjának meghatározásához. Mindezek alapján megállapítottam, hogy a frekvenciaszűrés és a dekonvolúció kombinációjából kapott éles szórásgörbe nem alkalmas a csúcs alakjának pontos meghatározására a szórásgörbe csúcsainak szélessége, és a mérési módszer véletlen hibája miatt. Sajnos az általam vizsgált minták éles szórásgörbéje csúcsainak szélessége tipikusan a példában bemutatott csúcsszélesség nagyságrendjébe esik, ezért nem érdemes frekvenciaszűrés és dekonvolúció kombinációját alkalmazni.

Az alpontban bemutatott eljárás a detektor torzító függvényének figyelembe vétele terén nem vezetett eredményre, azonban a frekvenciaszűrés és dekonvolúció kombinációjából kapott éles szórásgörbe, és a szimuláció eredményeinek egyezése a szimulációban alkalmazott modell helyességét támasztják alá.

# 5.2. Gömbszimmetrikus héjszerkezetek kisszögű röntgen szórásának szimulációja

## 5.2.1. A szórásgörbe összetevők

A gömbszimmetrikus héjszerkezetek kisszögű röntgen szórását a 4.4 alfejezetben leírt általános modell, azaz a szórásgörbe összetevők alapján szimuláltam. A modell konkrét esetekre való alkalmazásához definiáltam a szóráshossz sűrűség eloszlás (11) egyenlet szerinti felbontásának összetevőit, és a (14) egyenlet alapján kiszámítottam az összetevők által szórt sugárzás amplitúdóját.

### 5.2.1.1. A lépcsőfüggvény szórásgörbe összetevők

A lépcsőfüggvény szórásgörbe összetevőket a szóráshossz sűrűség eloszlásának a lépcsőfüggvényekkel való leírásából kaptam meg. A lépcsőfüggvény leírás egy szóráshossz sűrűség összetevője:

$$\rho_n\left(\frac{r-R}{d}\right)=\begin{cases}1 & \text{ha } |r-R|\geq b_n d \text{ és } |r-R|\leq c_n d\\ 0 & \text{különben}\end{cases} \tag{71}$$

ahol $b_n$ és $c_n$ a lépcső típusára jellemző állandók. A réteg egy harmonikus összetevője által szórt amplitúdót a (71) egyenletnek a (14) egyenletbe való helyettesítésével kaptam meg:

$$f_n = \left[ \frac{\sin(kr) - kr\cos(kr)}{kr^3} \right]_{r=R+b_n d}^{r=R+c_n d} \tag{72}$$

melyből a továbbiakban a harmonikus szórásgörbe összetevőket a 4.4 modellnek megfelelően kaptam meg.

### 5.2.1.2. A harmonikus szórásgörbe összetevők

A harmonikus szórásgörbe összetevőket a szóráshossz sűrűség eloszlásának a Fourier sorba fejtésével kaptam meg. A szóráshossz sűrűség összetevőket $N$ tagú Fourier sorral felírva a szóráshossz sűrűségre az alábbi, (11) egyenlettel analóg kifejezést kaptam:

$$\rho(r) = \alpha\left(\frac{r-R}{d}\right) = \sum_{n=0}^{N} a_n \rho_n\left(\frac{r-R}{d}\right) = \sum_{n=0}^{N} a_n \cos\left(\frac{2\pi n(r-R)}{d}\right) + \sum_{n=1}^{N} b_n \sin\left(\frac{2\pi n(r-R)}{d}\right) \tag{73}$$

ahol $a_i$ és $b_i$ soregyüttthatók csak a réteg típusától, azaz az $\alpha$ függvénytől függenek. Az általam vizsgált liposzómarendszer esetében a kettősrétegeket szimmetrikusnak tekintettem a réteg közepes sugarára, ezért elegendő a réteg közepes sugarára szimmetrikus összetevőkre szorítkoznom:

$$\rho_n\left(\frac{r-R}{d}\right) = \cos\left(\frac{2\pi n(r-R)}{d}\right) \tag{74}$$

A réteg egy harmonikus összetevője által szórt amplitúdó a (74) egyenletnek a (14) egyenletbe való helyettesítése, azaz

$$f_n(k) = \int \cos\left(\frac{2\pi n(r-R)}{d}\right) \frac{\sin(kr)}{kr} r^2 dr \tag{75}$$

alapján határozható meg. Az integrálást elvégezve az alábbi összefüggést kaptam a harmonikus szórásgörbe összetevő által szórt sugárzás amplitúdójára:

$$f_n = \frac{(-1)^n d^2\left((kd)^2 - (2\pi n)^2\right)\left(2kR\sin\left(\frac{kd}{2}\right)\sin(kR) - kd\cos\left(\frac{kd}{2}\right)\cos(kR)\right)}{k\left((kd)^2 - (2\pi n)^2\right)^2} + \frac{(-1)^n d^2 2\left((kd)^2 + (2\pi n)^2\right)\sin\left(\frac{kd}{2}\right)\cos(kR)}{k\left((kd)^2 - (2\pi n)^2\right)^2} \tag{76}$$

melyből a továbbiakban a harmonikus szórásgörbe összetevőket a 4.4 modellnek megfelelően kaptam meg.

### 5.2.1.3. A lépcsőfüggvény felbontás leírása Fourier sorral

A (71) egyenletben szereplő lépcsőfüggvények mindegyike leírhatóak egy-egy Fourier sorral.

$$\rho_{n,lépcső}\left(\frac{r-R}{d}\right)=\sum_{f=0}a_{n,f}\cos\left(\frac{2\pi n(r-R)}{d}\right)+\sum_{f=1}b_{n,f}\sin\left(\frac{2\pi n(r-R)}{d}\right) \tag{77}$$

A Fourier sorral felírt lépcsőfüggvényeket a (11) egyenletbe írva az eredő szóráshossz sűrűség eloszlás Fourier sorba fejtett alakját kaptam meg:

$$\begin{aligned}\rho_{lépcső}(r)&=\sum_{n=1}^{N}a_{n,lépcső}\left(\sum_{f=0}a_{n,f}\cos\left(\frac{2\pi n(r-R)}{d}\right)+\sum_{f=1}b_{n,f}\sin\left(\frac{2\pi n(r-R)}{d}\right)\right)\\&=\sum_{f=0}\left(\sum_{n=1}^{N}a_{n,lépcső}a_{n,f}\right)\cos\left(\frac{2\pi n(r-R)}{d}\right)+\sum_{f=1}\left(\sum_{n=1}^{N}a_{n,lépcső}b_{n,f}\right)\sin\left(\frac{2\pi n(r-R)}{d}\right)\end{aligned} \tag{78}$$

melyben a lépcsőfüggvények eredőjének Fourier sor együtthatói:

$$\begin{aligned}a_{n,Fourier}&=\sum_{n=1}^{N}a_{n,lépcső}a_{n,f}\\b_{n,Fourier}&=\sum_{n=1}^{N}a_{n,lépcső}b_{n,f}\end{aligned} \tag{79}$$

Következésképpen a lépcsőfüggvény leírás helyettesíthető egy Fourier sorral, melynek $a_{n,Fourier}$, $b_{n,Fourier}$, együtthatóit a (79) szerint kell megválasztani.

A lépcsőfüggvény Fourier sorral való helyettesítése csak végtelen Fourier sor esetén pontos. Ezért megvizsgáltam, hogy véges Fourier sor esetén milyen pontatlanság lép fel. Az 5.2.3 alpont szerint a Fourier sor *n*. tagja az *n*. diffrakciós csúcsnak megfelelő összetevő. Ezért a véges Fourier sorral való közelítés a figyelembe vett sortagoknak megfelelő diffrakciós csúcsok környezetének leírására alkalmas.

### 5.2.1.4. A struktúra faktor

A struktúra faktor ($S(k)$) a rendszer részecskéinek kisszögű szórása közötti interferencia tényező [37]. A liposzóma rendszerekben a rétegszerkezet rétegvastagsága legfeljebb $d$=80 Å, a legkisebb liposzómák sugara pedig legalább $R$=250 Å. A méretek közötti eltérés többszörös, ezért a rétegvastagságok mérettartományában vizsgált kisszögű szórása valószínűleg csak kis hatása van a struktúra faktornak.

A rendszer struktúra faktorát tömény, monodiszperz rendszerekre érvényes hard sphere potenciállal, a Percus-Yevick közelítés [50,51] segítségével számítottam ki. Egy tipikus 30 tf%-os liposzóma rendszerre vonatkozó számításaim szerint az első és magasabb rendű csúcsok tartományában a struktúra faktor eltérése 1-től, a legalább $R$=250 Å sugarú (egy réteg) részecskék esetében kevesebb, mint 3 %, a legalább 500 Å sugarú (5 réteg) részecskék esetében pedig már kevesebb, mint 1 %. Ezért a liposzóma rendszer struktúra faktorát a modellben 1-nek vettem.

### 5.2.1.5. A szórásgörbe összetevők kiszámítása

A liposzóma rendszer szórásgörbe összetevőit Monte Carlo számítással kaptam meg, a rendszerben lévő liposzómákat reprezentáló, gömbszimmetrikus héjszerkezet sokaságra való összegzéssel. A rétegszerkezetek belső sugarai ($R_0$) $R_{0,min}$ és $R_{0,max}$ közé eső egyenletes eloszlású véletlen számok voltak. A héjszerkezet héjai szorosan illeszkedtek egymáshoz. A héjak rétegvastagságai $d$ várható értékű, $\sigma_{fluktuáció}$ szórású, normális eloszlású, véletlen számok voltak.

A rendszerre, azaz a sokaságra vonatkozó eredő szórásgörbe összetevőket ($G_{n1,n2}(k)$) a (22) egyenlet alapján számítottam ki. Az egyenletben szereplő, harmonikus szórássűrűség összetevőket ($f_{l,m,n}$(k)) a (76) egyenletből, az adott rétegre vonatkozó $d_{l,m,n}$ rétegvastagság, és $R_{l,m,n}$ közepes rétegsugár alapján számítottam ki, a meghatározni kívánt $k$ szórási változó értékekre.

Az harmonikus szórásgörbe összetevőket C++ programnyelven írt saját készítésű programmal számítottam ki.

Az eredő szórásgörbét a szóráshossz sűrűség Fourier cosinus sorának együtthatóit ($a_n$) a (22) egyenletbe helyettesítve számítottam ki. A harmonikus szórásgörbe összetevők a Fourier cosinus sor együtthatóitól függetlenek, ezért a harmonikus szórásgörbe összetevők "újrahasználhatóak" más Fourier cosinus sorral leírható rétegbeli szóráshossz sűrűségre.

### 5.2.1.6. A Monte Carlo szimuláció pontossága

A Monte Carlo szimuláció eredménye valószínűségi változó, melynek egy-egy kimenetele a szimuláció során véletlenszerűen választott helyettesítési értékektől függ. A modell szerint elméletileg helyes, meghatározandó eredmény e valószínűségi változó várható értéke, melyet a Monte Carlo módszer szerint sok esetre vonatkozó átlagértékkel becsültem. A becslést csak akkor fogadhattam el pontosnak, ha a becslés véletlen hibájának mértéke, azaz a becsült értékek tapasztalati szórása a megkívánt pontosság alatt volt.

Egy szórásgörbe összetevő Monte Carlo szimulációjának elemi lépése az egyetlen héjszerkezetre vonatkozó számítás. Egy $N$ elemi lépésből álló szimuláció tapasztalati szórását ($s_N$), és átlagát ($m_N$) a hagyományos módon, a szimuláció sokszori ismétléséből kapott eredmények alapján számítottam ki. $N$=1 speciális eset értelemszerűen az elemi lépésre vonatkozó értékeket takarja. A nagy számok gyenge törvénye szerint az alábbi összefüggés áll fenn az $N$ lépéses szimuláció, és az elemi lépés tapasztalati szórása között:

$$s_N \approx s_1 / \sqrt{N} \tag{80}$$

A szimuláció eredményének relatív pontosságát, az átlagértékre vonatkoztatott, relatív tapasztalati szórás ($r_N$) alapján ítéltem meg:

$$r_N \approx s_N / |m_N| \tag{81}$$

A (80) egyenletet a (81) egyenletbe helyettesítve az alábbi összefüggést kaptam a relatív tapasztalati szórás, és az elemi lépés tapasztalati szórása között:

$$r_N \approx s_1 / \sqrt{N} / |m_N| \tag{82}$$

A szimuláció során az elemi lépések számának nagyságrendi változásához képest csak kis mértékben változik az elemi lépés tapasztalati szórása ($s_1$), és az átlagérték ($m_N$), ezért a szimulált szórásgörbe összetevők pontatlansága, azaz relatív tapasztalati szórása a szimuláció lépésszámának négyzetgyökével arányos mértékben csökken:

$$r_N \propto 1/\sqrt{N} \tag{83}$$

Az összefüggés érvényességét egy harmonikus összetevő ($n$=1, $d$=62.83 Å, $\sigma_{fluktuáció}$=10 %), $k$=0.1 1/Å pontjának különböző lépésszámok mellett kapott relatív tapasztalati szórásai alapján, az alábbi táblázatban demonstráltam:

| N | $r_N(k)$ | $s_1(k)/\sqrt{N}/\lvert m_N(k)\rvert$ |
|---|---|---|
| 10 | 0.172 | 0.228 |
| 100 | 0.0627 | 0.0722 |
| 1000 | 0.0189 | 0.0228 |
| 10000 | 0.00792 | 0.00722 |

A relatív tapasztalati szórás értékek jó nagyságrendi egyezést mutatnak a becsült értékekkel. Következésképpen elegendően nagy számú elemi lépés után a szimuláció eredménye a véletlenszerűen meghatározott mennyiségek egyes értékeitől függetlenné válik, és az eredmény csak a véletlenszerű értékek valószínűségi eloszlásától függ.

A dolgozatban szereplő szimulált szórásgörbék pontatlanságát szimuláció lépésszámának szabályozásával 1% alatt tartottam. A szimuláció minden elemi lépésében meghatároztam a szórásgörbe pontjaihoz tartozó átlagértékeket és az addig kiszámított elemi lépések tapasztalati szórását. Ez alapján a (82) összefüggés segítségével becslést kaptam a kiszámított szórásgörbe összetevők pontatlanságra. A szimulációt 10000 elemi lépés után akkor állítottam le, amikor a kapott szórásgörbe összetevők minden pontjának pontatlansága már 1% alatt volt.

Továbbá, analitikus összefüggést találtam a harmonikus szórásgörbe összetevők kiszámítására, állandó rétegvastagságú rétegszerkezetek esetén (1 melléklet). A Monte Carlo számítás eredményét az analitikus összefüggés alapján kapott eredménnyel összehasonlítva megállapítottam, hogy a különbség a relatív hibán belül van.

#### 5.2.1.7. A szórásgörbe összetevők finomszerkezete

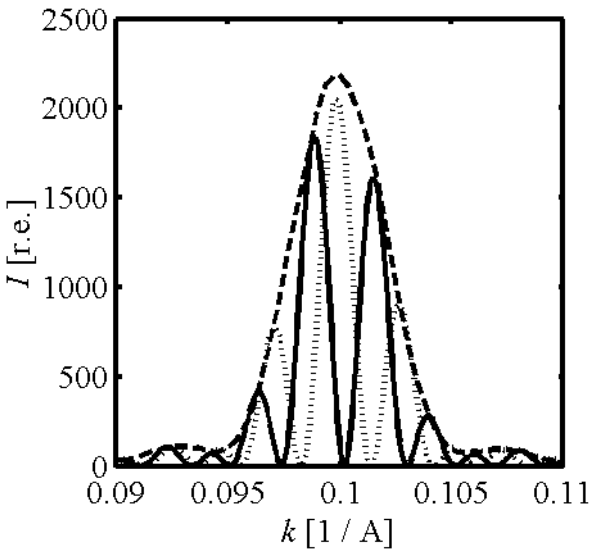
A Monte Carlo szimuláció egy-egy elemi lépésének az eredménye egy-egy héjszerkezetre, azaz egy részecskére vonatkozó szórásgörbe összetevőket adják meg. Az elemi lépésekben kapott szórásgörbe összetevők oszcilláló finomszerkezetet mutatnak (24. ábra). Ezért szélsőséges esetben az elemi lépésre vonatkozó relatív tapasztalati szórás elérheti a 70 %-ot is.

A szórásgörbe összetevők nagy frekvenciával oszcilláló finomszerkezete a sugárirányú szóráshossz sűrűség eloszlás kezdő sugarától függ. A Monte Carlo szimuláció során a kezdő sugárnak az elemi lépésenként véletlenszerű megválasztása az oszcilláció kiátlagolódását okozza, és az elemi lépésekben kapott görbék burkológörbéjéhez hasonló eredő görbéhez vezet.

A nagy frekvenciájú oszcilláció megjelenése hasonló a transzlációs szimmetriát mutató (pl.: sík rétegszerkezetek) szerkezetek esetére vonatkozó eltolási tételhez [54]. Azonban az analógia

### 5.2.2. A szórásgörbét alkotó harmonikus összetevők és kereszttagok

A szórási modell szerint, hogyha a szóráshossz-sűrűséget összetevők súlyozott összegére bontottam fel, akkor a szóráshossz-sűrűségnek megfelelő szórásgörbe is egy súlyozott összegként számítható ki. A szórásgörbét kiadó súlyozott összeg tagjainak egy része közvetlenül egy szóráshossz-sűrűség összetevőre számított szórásgörbe, másik része pedig két-két szóráshossz-sűrűség összetevő közötti interferenciából eredő kereszttag. Egy adott szóráshossz-sűrűség esetében, a szórásgörbe összegben szereplő tagok súlya attól függ, hogy milyen tagokra bontottam fel a szóráshossz-sűrűséget.




24. ábra. Az elemi lépésekben kapott szórásgörbe összetevők (folytonos, pontozott) finomszerkezetének kiátlagolódása az eredő szórásgörbe összetevőben (szaggatott). Az ábrázolt összetevők (elsőrendű négyzetes tag) 20 rétegű, $d$=62.83 Å állandó rétegvastagságú héjszerkezet szórásgörbe összetevői. Az eredő görbét 10000 lépéses szimuláció eredménye, melyben a sugárirányú szóráshossz sűrűség eloszlásának kezdőpontjai 150 és 500 Å közötti egyenletes eloszlású véletlen számok voltak.

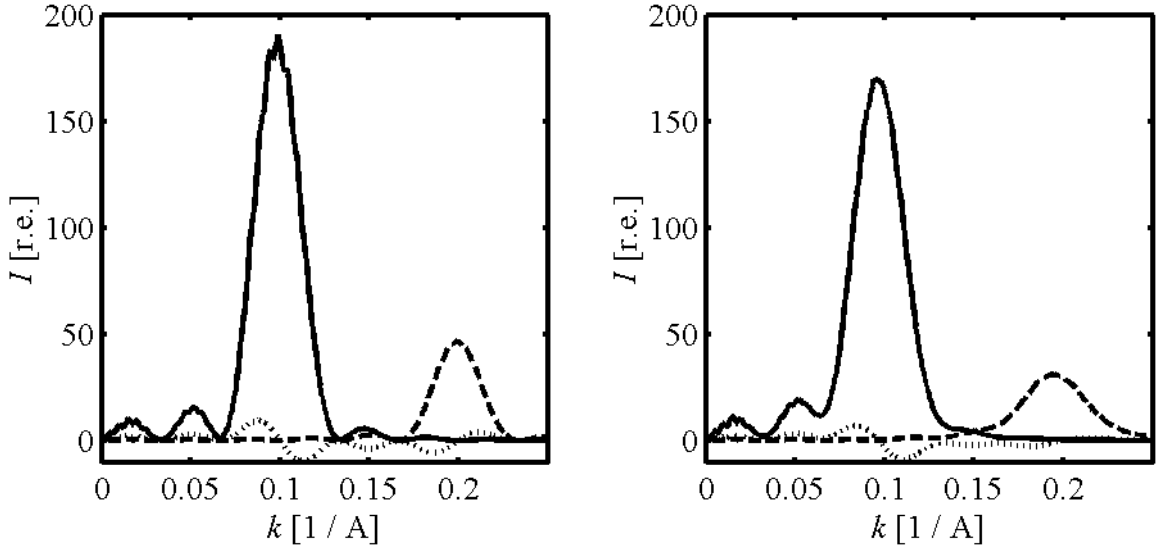
A szóráshossz-sűrűség felbontások között kiemelt szerepe van a Fourier sor felbontásnak, melyben a szóráshossz-sűrűséget harmonikus összetevőkre bontottam. A harmonikus összetevőknek megfelelő szórásgörbe tagokban egy-egy csúcs dominál, és a csúcs környezetében felvett értékekhez képest a csúcs környezetén kívül felvett értékek gyakorlatilag 0-nak tekinthetőek. A keresztagok görbéin két domináns szakasz található, e két szakasz annak a két harmonikus összetevőnek a csúcstartományával esik egybe, melyeknek az interferenciájából az adott keresztag. származik. A harmonikus összetevők domináns csúcsai nem fedik át egymást, ezért a harmonikus összetevőkhöz tartozó csúcsok különálló csúcsokként jelentkeznek minden súlyozott összegben, így a szórásgörbében is. Egy-egy harmonikus összetevő csúcsának tartományában csak az adott harmonikus összetevő és az ahhoz kapcsolódó keresztagok alakítják ki a szórásgörbét. Továbbá bizonyos feltételek fennállása esetén a harmonikus összetevők mellett elhanyagolhatóak a keresztagok, és akkor a szórásgörbe minden csúcsa egy harmonikus komponensnek feleltethető meg.

A 25. ábrán két harmonikus összetevő, és a kettő közötti keresztag szórásgörbéit mutatom be. Folytonos vonallal és pont-vonallal jelöltük az alapfrekvenciának illetve az első felharmonikusnak megfelelő harmonikus összetevők szórásgörbéjét, szaggatott vonallal pedig a kettő közötti keresztagot.

A grafikonokon az alapfrekvencia csúcsa a $k$=0.08-0.12 1/Å-ös tartományba, az első felharmonikus a $k$=0.17-0.23 1/Å-ös tartományba esik. A keresztag elhanyagolása a csúcsok tartományában legfeljebb ±5 %-os hibát okoz. A tapasztalataim szerint a keresztag elhanyagolása miatti hiba ±5 %-nál lényegesen kisebb nagyobb rétegszámok, vagy nagyobb rétegvastagság ingadozás esetében. Továbbá csökken a hiba nagysága akkor is, hogyha egymástól távolabbi harmonikus összetevőket, például az alapfrekvencia összetevőt a második felharmonikussal hasonlítom össze.

A fentiekből azonban még nem következik, hogy a keresztagok elhanyagolása nincs lényeges hatással a szórásgörbére, ugyanis a szórásgörbe súlyozott összeg, tehát a keresztag elhanyagolásával okozott hiba is a súlyozásnak megfelelően jelentkezik. Hogyha $a_i$ az $i$-edik, és $a_j$ a $j$. összetevő súlya a szóráshossz-sűrűség felbontásban, akkor az ennek megfelelő szórásgörbe összetevők súlya $a_i^2$, illetve $a_j^2$, az $i$-edik és $j$-edik összetevő közötti keresztag súlya pedig $a_i\, a_j$. Ezért ha például $a_1$=100 és $a_2$=1, akkor a 2. összetevőnek megfelelő szórásgörbe tag súlya $a_2^2$=1

lesz, míg az 1-es és 2-es összetevő közötti kereszttag súlya 100, következésképpen a kereszttag 100-szorosan fog számítani a 2. összetevő mellett, és ekkor már nem elhanyagolható a kereszttag. Ugyanakkor az 1-es összetevő súlya a szórásgörbében $a_1^2$=10000 lesz, ezért az 1-es harmonikus összetevő csúcsának környezetében viszont ±5 %-nál jelentősen kisebb mértékű a hiba a kereszttag elhanyagolásával.




25. ábra. Mindkét grafikonon 10000 darab 10 rétegű részecskékből álló sokaság eredő szórásgörbéjét alkotó néhány tagot ábrázoltam. Folytonos vonallal ábrázoltam az alapfrekvenciához tartozó harmonikus összetevő szórásgörbéjét, pont-vonallal az első felharmonikus szórásgörbéjét, és szaggatott vonallal a két harmonikus összetevő közötti interferencia kereszttagot. A részecskék belső sugara 150 Å és 500 Å között változott. A bal oldali grafikon esetében a rétegek vastagsága $d$=62.83 Å állandó volt. A jobb oldali grafikon esetében a rétegek átlagos vastagsága azonos a bal oldali grafikonéval, a rétegvastagság ingadozása normális eloszlású, $\sigma_{fluktuáció}$=10 % szórással.

A bemutatott példa alapján megállapítottam, hogy a harmonikus összetevők súlyainak arányától is függ, hogy a kereszttagok elhanyagolhatóak-e. A kereszttagok elhanyagolása csak akkor nem okoz nagy hibát, hogyha a harmonikus összetevők súlyai kiegyensúlyozottak, De a nagyobb súlyú összetevő esetében mindenképpen elhanyagolható a kereszttagok hatása.

Hogyha a kereszttagokat mégis figyelembe vesszük, akkor a kereszttagok hatását a harmonikus összetevőkhöz tartozó csúcsok helyének kis mértékű eltolódása, és a csúcsok közötti diffrakciós minimumok értékének változása észlelhető. A kereszttagok görbéje negatív azon két harmonikus összetevő csúcsai között, melyekre a kereszttag vonatkozik, és pozitív a csúcsukon kívül. Következésképpen, ha a kereszttag súlya pozitív, akkor a kereszttag hatására a harmonikus összetevők csúcsai egymástól távolabb „tolódnak”, ha a kereszttag súlya negatív, akkor a csúcsok egymáshoz közelebb „tolódnak”. Továbbá a diffrakciós csúcsok közötti diffrakciós minimum értéke a kereszttagok nélkül számított minimumhoz képest mélyebb, ha a kereszttag súlya pozitív, illetve magasabb, ha a kereszttag súlya negatív. A kereszttag súlya $a_i\ a_j$, ezért a kereszttag súlya pozitív, hogyha a szórássűrűség felbontásban az $i$. és $j$. harmonikus összetevők súlya azonos előjelű, és negatív, ha a súlyok előjele különböző. Következésképpen a harmonikus összetevők súlyának egymáshoz képesti előjelére következtethetünk a harmonikus összetevőknek megfelelő szórásgörbe csúcsok maximumhelyének ideálistól való eltéréséből, illetve a csúcsok közötti intenzitásminimum értékétől.

Lényeges különbség van a gömbszimmetrikus, és a sík rétegszerkezetek vizsgálatában a kereszttagok hatása miatt. Sík rétegszerkezetek esetében a harmonikus felbontás kereszttagjai gyakorlatilag teljesen elhanyagolhatóak. Másrészt viszont a gömbszimmetrikus héjszerkezetek

esetében éppen a kereszttagok alapján lehet a szóráshossz-sűrűség súlyok egymáshoz viszonyított előjelére következtetni.

### 5.2.3. Bragg-egyenlet gömbszimmetrikus héjszerkezetekre

A Bragg-egyenlet a beeső sugárzás hullámhossza ($\lambda$), a szórt sugárázás intenzitás maximumhelyeihez tartozó a szórási szög ($\theta$), és egy rétegszerkezet periódushossza ($d$) közötti összefüggést írja le. A Bragg-egyenletben a szórt sugárzás maximumhelyeihez tartozó szórási szöget és a beeső sugárzás hullámhosszát a szórási változóval ($k$) kifejezve az alábbi összefüggést kaptam:

$$k_{\max} d / (2\pi) = n \tag{84}$$

ahol $n$ pozitív egész szám, a maximumhely rendje.

A 26. ábrán 10000 darab 3 rétegű részecskéből álló sokaság szimulált szórásgörbéinek harmonikus összetevőit ábrázoltam. (Egy adott rétegben a harmonikus összetevők alapfrekvenciájának periódushossza a rétegvastagság, az $N$. felharmonikus periódushossza pedig a rétegvastagság $N$+1-ed része.) Az alapfrekvenciának és az 1-4. felharmonikusoknak megfelelő szórásgörbéket rendre folytonos vonallal, pontozott vonallal, pont-vonallal, szaggatott vonallal, és ismét folytonos vonallal ábrázoltam. A két grafikon közötti különbség az, hogy a bal oldali grafikon esetében a rétegvastagság állandó volt, míg a jobb oldali grafikon esetében a rétegvastagság normális eloszlás szerint ingadozott, ahol a normális eloszlás szórása $\sigma_{fluktuáció}$=10 % volt.

A harmonikus összetevők maximumhelyei a Bragg-egyenletnek megfelelően, $k_{\max}$ $d$ / (2 $\pi$) egész számú többszöröseire esnek, mégpedig úgy, hogy az alapfrekvenciának megfelelő harmonikus összetevő az elsőrendű csúcs helyére esik, az $N$. felharmonikusnak megfelelő összetevő pedig az $n$=$N$-1-edik rendű csúcs helyére. Így a számított szórásgörbék egy-egy harmonikus összetevője a Bragg-egyenlet egy-egy diffrakciós rendjének feleltethető meg. A bemutatott összefüggés minden általam felhasznált szimulációs eredményre érvényes.

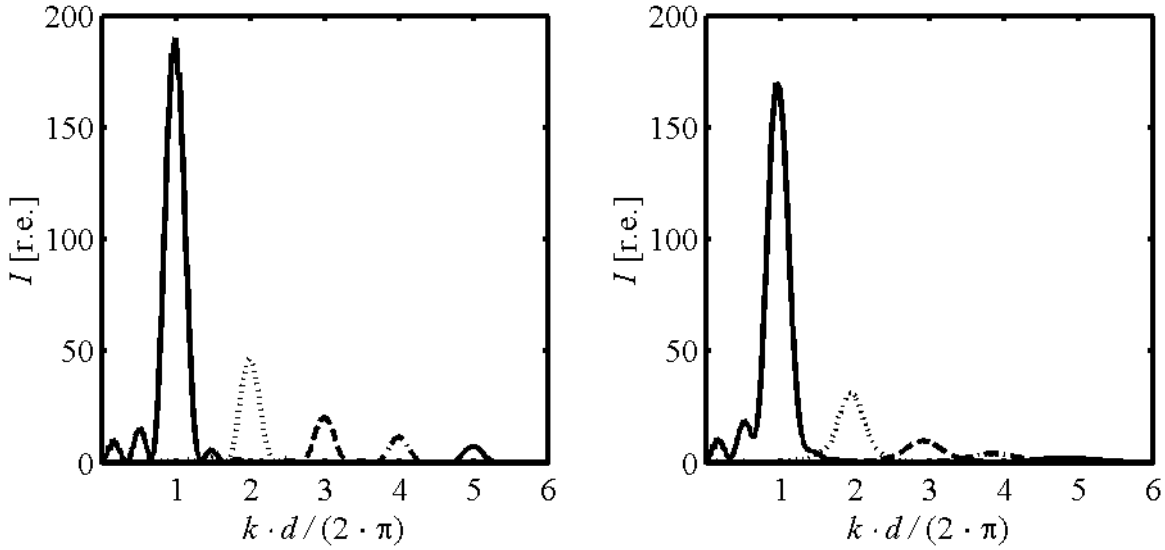
A Bragg-egyenlet alapfeltevése, hogy a rétegszerkezetet sík rétegek alkotják, nem teljesül a gömbszimmetrikus héjszerkezetekre, ezért nem egyértelmű, hogy a Bragg-egyenlet valóban teljesül-e a szimulációs eredményekre. A Bragg-egyenlet teljesülését szemléletesen a következők szerint lehet megmagyarázni. A gömbhéjakból álló rétegszerkezetnek vannak olyan pontjai, melyekben a rétegnormális iránya a primer nyaláb irányával olyan szöget zár be, mely szögre teljesül a Bragg-egyenlet. E pontoknak van egy olyan környezete, melyben a gömbhéjak görbülete csak elhanyagolhatóan kis eltérést okoz a sík rétegszerkezethez képest. Az előbbi környezetek által alkotott részéből szórt sugárzás interferenciája hozza létre a szórásgörbe maximumait, a sík rétegszerkezetre érvényes maximumhelyeken. A környezeten kívül eső részéből szórt sugárzás pedig kioltódik.

### 5.2.4. A részecskék belső sugarának hatása a szórásgörbére

Egy gömbszimmetrikus héjszerkezet belső sugarának megváltoztatása kétféle hatást gyakorolhat egy részecske szórásgörbéjére. Egyrészt a belső sugár akár kis mértékű változtatása a gömbhéj rétegeken belüli fázisviszonyok megváltozásával jár, másrészt a belső sugár nagyobb mértékű változása a gömbhéj rétegek görbületét változtatja meg.

A gömbhéj rétegeken belüli fázisviszonyok megváltozása miatt az egy részecskére számított szórásgörbék finomszerkezete változik meg; e finomszerkezet azonban az eredő szórásban kiátlagolódik, ezért az eredő szórásgörbére nincs lényeges hatással a belső sugár kis mértékű változása.

A belső sugár változása, a rétegek görbületének megváltozását idézi elő. A görbület megváltozása miatt megváltozik azon környezet nagysága, melyben a gömbhéj rétegszerkezet eltérése a sík rétegszerkezettől még elhanyagolható. Ezért a rétegek görbületének megváltozása a diffrakciós csúcsok alakjának megváltozását vonja maga után.




26. ábra. Harmonikus összetevők szimulált szórásgörbéi, melyben minden rétegre az adott rétegvastagság az alapfrekvencia periódushossza, és a rétegvastagság *N*+1-ed része az *N*. felharmonikus periódushossza. Mindkét grafikonon folytonos vonallal ábrázoltam az alapfrekvenciát és a 4. felharmonikust, pontozott vonallal az 1. felharmonikust, pont-vonallal a 2. felharmonikust, és szaggatott vonallal a 3. felharmonikust. A grafikonokon 10000 darab 3 rétegű részecskékből álló sokaság eredő szórásgörbéi szerepelnek. A rétegvastagság átlagos értéke *d*=62.83 Å; a bal oldali grafikon esetében a rétegvastagság állandó volt, a jobb oldali grafikon esetében pedig a rétegvastagság eloszlása normális eloszlású, az eloszlás szórása $\sigma_{fluktuáció}$=10 %.

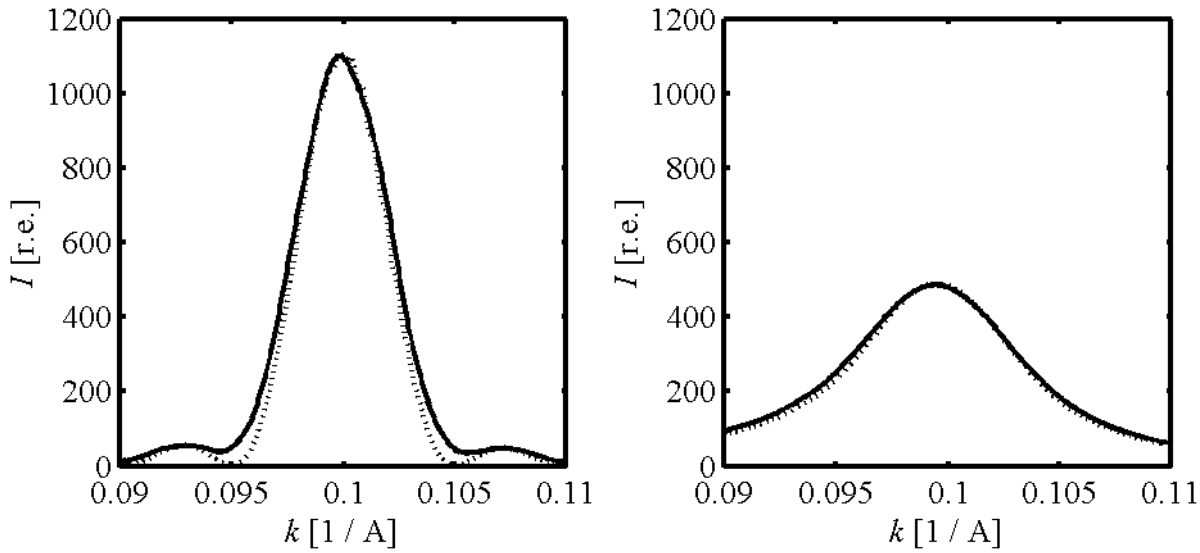
A 27. ábrán folytonos vonallal ábrázolt szórásgörbéket 150 Å és 500 Å közötti sugár mellett, a szaggatott vonallal jelölt szórásgörbéket pedig 5150 Å és 5500 Å közötti belső sugár mellett számítottam ki. Mindegyik szórásgörbe 10000 darab 20 rétegű részecske szimulált szórásgörbéje, a jobb és bal oldali grafikonok közötti különbség a rétegvastagság ingadozásának mértéke.

Az ábrából látható, hogy a belső sugár változása csak kis belső sugár (*d*-vel összemérhető) esetén van lényeges hatással a szórásgörbe alakjára. A belső sugár 5500 Å-höz képesti, további növelése már gyakorlatilag nincs hatással az eredő szórásgörbe alakjára. Az extrém nagy, 6000000 Å-ös, azaz 0.6 mm-es belső sugár mellett szimulált szórásgörbe már teljesen egybeesik az 5150 és 5500 Å közötti belső sugárral szimulált szórásgörbével.

A továbbiakban a belső sugárnak a szórásgörbére gyakorolt hatását a szórásgörbék kiértékelésében figyelmen kívül hagytam. A kiértékelésben önkényesen a 150 és 500 Å közötti belső sugár mellett szimulált eredményeket használtam fel, az ebből eredő hiba azonban elhanyagolható a detektor rossz elkenéséből eredő mérési hibák mellett.

## 5.2.5. Scherrer-egyenlet gömbszimmetrikus héjszerkezetekre

A Scherrer-egyenlet szerint az egykristályok diffrakciós csúcsainak félérték-szélessége fordítottan arányos az egykristály méretével. A Scherrer-egyenlethez hasonló összefüggést kaptam különböző rétegszámú, állandó rétegvastagságú részecskék szórásgörbéinek összehasonlításából. A Scherrer-egyenlet, a Bragg-egyenlethez hasonlóan sík rétegszerkezetet tételez fel, ezért nem érvényes gömbszimmetrikus héjszerkezetek esetében.




27. ábra. Mindkét grafikonon 10000 darab 20 rétegű részecske szimulált szórásgörbéjét ábrázoltam az elsőrendű diffrakciós csúcs tartományában. Folytonos vonallal jelöltük a 150 Å és 500 Å közötti belső sugár, szaggatott vonallal az 5150 Å és 5500 Å közötti belső sugár mellett számított szórásgörbéket. A bal oldali grafikonon szereplő esetében a rétegvastagság $d$=62.83 Å állandó. A jobb oldali grafikon esetében a rétegvastagság ingadozása normális eloszlású, az eloszlás szórása $\sigma_{fluktuáció}$=10 %, az átlagos vastagság $d$=62.83 Å.

A 28. ábra bal oldali grafikonja az elsőrendű diffrakciós csúcs félérték-szélességének a függését a rétegszámtól való függését mutatja be, állandó rétegvastagság esetében.

Az ábra bal oldali grafikonján ábrázolt egyenes meredeksége: -1, következésképpen a tengelyeken ábrázolt mennyiségek fordítottan arányosak egymással:

$$M \cdot FWHM / k_{\max} = \text{állandó} \tag{85}$$

Ahol $M$ a rétegek száma a részecskében, $FWHM$ az elsőrendű diffrakciós csúcs félérték-szélessége, $k_{max}$ az elsőrendű diffrakciós maximum helye.

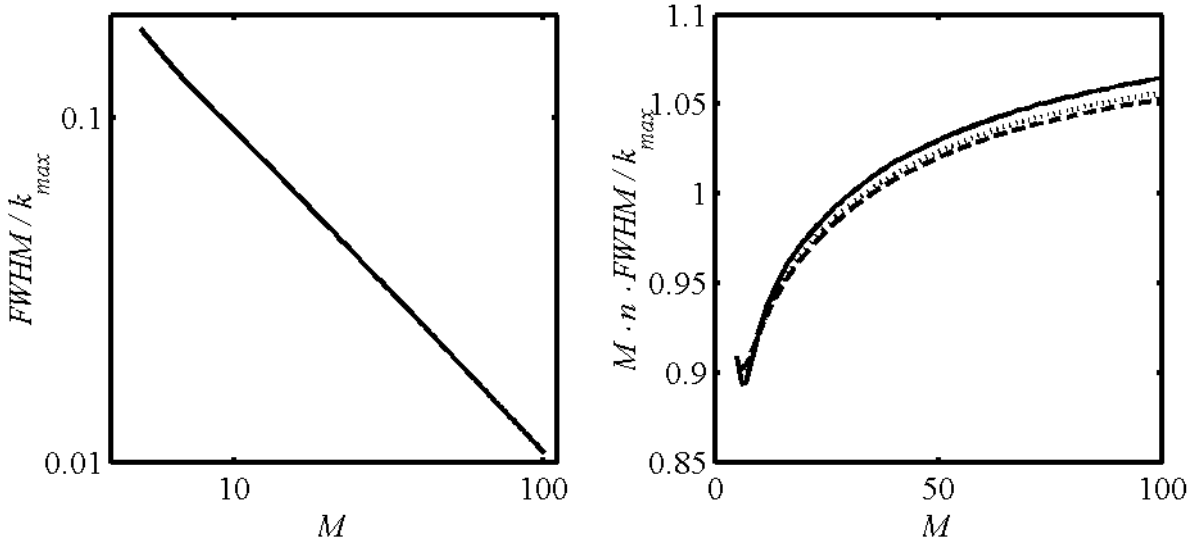
Az egyenletben szereplő állandó értékének és az összefüggés helyességének megállapítása érdekében az egyenlet bal oldalát az ábra jobb oldali grafikonján, folytonos vonallal ábrázoltam. Az egyenlet az *állandó*=1 helyettesítés esetében adja a legjobb közelítést a vizsgált tartományban a jobb oldali grafikon alapján.

Magasabb rendű diffrakciós csúcsokra terjesztetjük ki az (85), hogyha az egyenlet bal oldalát a diffrakció rendjével ($n$) szoroztam meg:

$$n \cdot M \cdot FWHM / k_{\max} = 1 \tag{86}$$

Az egyenlet bal oldalán szereplő mennyiséget a másod- és harmadrendű diffrakciós csúcsokra ábrázolt szaggatott vonallal, és pont-vonallal, a 29. ábra jobb oldali grafikonján.

Az ábra jobb oldali grafikonjából látható, hogy az (86) egyenlet bal oldalának helyettesítési értéke csak ±10 %-os hibahatáron belül állandó, ezért az egyenletből a rétegszámra kapott érték csak nagyságrendi becslésre használható fel. Továbbá az eltérések szabályos tendenciája azt mutatja, hogy a valódi összefüggés az egyenletnél bonyolultabb. Az egyenlet a gömbszimmetrikus héjszerkezetekre vonatkozó, a Scherrer-egyenlettel analóg összefüggés a részecskék rétegszáma és a diffrakciós csúcsok félérték-szélessége között, mely állandó rétegszámú és rétegvastagságú részecskesokaság esetében teljesül.




28. ábra. A bal oldali grafikonon az elsőrendű diffrakciós csúcs félérték-szélességének (*FWHM*) és a csúcsmaximum helyének ($k_{max}$) hányadosát ábrázoltam a rétegszám (*M*) függvényében. A jobb oldali grafikonon a rétegszám (*M*), a diffrakció rendje (*n*), és a diffrakciós csúcs félérték-szélessége (*FWHM*) szorzatának a diffrakciós csúcs maximumhelyével ($k_{max}$) képzett hányadosát ábrázoltam a rétegszám függvényében. A félérték-szélességeket és a diffrakciós csúcsok maximumhelyeit 10000 darab, adott rétegszámú részecske szimulált szórásgörbéjéből számítottam ki. A rétegek vastagsága *d*=62.83 Å állandó volt.

A (86) egyenlet átrendezésével rögtön adódik, hogy:

$$FWHM \approx k_{\max,1} / M \tag{87}$$

a diffrakciós csúcsok félérték-szélessége független a diffrakciós csúcsok rendjétől. Azaz azonos rétegszámú részecskesokaságok minden diffrakciós csúcsának szélessége azonos.

Az (85), (86), (87) egyenletek csak akkor érvényesek, ha a vizsgált részecskesokaság minden részecskéje azonos rétegszámú, valamint ha a rétegvastagság állandó. Ha a részecskesokaság különböző rétegszámú részecskékből áll, akkor a képviselt rétegszámokhoz tartozó szórásgörbék súlyozott összegeként írható fel az eredő szórásgörbe. Továbbá egyszerű belátni, hogy a csúcsok súlyozott összege semmiképpen sem eredményezhet a legkisebb félérték-szélességű tagnál kisebb félérték-szélességű összeget. Ezért az (86) egyenlet alapján számított rétegszám olyan rétegszámot fog adni, melynél biztosan van nagyobb rétegszámú részecske is. Ha a rétegek vastagsága nem állandó, akkor a csúcsok félérték-szélessége nő az állandó rétegvastagság mellett számított félérték-szélességhez képest (5.2.8 alpont). Ezért az előző bekezdéshez hasonlóan, ebben az esetben is arra a következtetésre jutunk, hogy az (86) egyenlet alapján számított rétegszám olyan rétegszám, melynél biztosan van nagyobb rétegszámú részecske is.

A fenti meggondolás alapján általános esetre is felírható a Scherrer-egyenlettel analóg összefüggés:

$$M_{\max} \geq \frac{k_{\max,n}}{n \cdot FWHM} \tag{88}$$

## 5.2.6. A szórásgörbe lefutásának vizsgálata

A Bragg-egyenlet alapján minden diffrakciós csúcshoz egy harmonikus összetevő rendelhető. Eddig a harmonikus összetevők szórásgörbéit különálló görbékként vizsgáltam, és ezek tulajdonságainak a rétegszerkezet sajátságai közötti összefüggéseket taglaltam. Ebben az alpontban azt vizsgáljam meg, hogy a harmonikus összetevők csúcsmaximumainak értékei hogyan viszonyulnak egymáshoz, és ebből vontam le következtetéseket a szórásgörbe nagyságrendi lefutására.

A maximumok arányának vizsgálatához induljunk ki a harmonikus összetevők egy részecskében, egy rétegre számított szórt amplitúdóiból. Vizsgáljuk meg a rétegekre számított amplitúdóknak (76) a Bragg-egyenletnek megfelelő maximumhelyeken felvett értékét. A Bragg-egyenlet szerinti maximumhelyek egybeesnek a szórt amplitúdó szakadási pontjaival. A szakadás első fajú, és a szakadási pontokba a (89) egyenlet szerinti értékeket helyettesítve az amplitúdó görbék folytonossá válnak. Induljunk ki a szakadási pontokban behelyettesített értékekből:

$$f_n\left(\frac{2\pi n}{d}\right)=\frac{(-1)^n\left(\frac{d}{2}\right)^2\left(2\pi R_{közép}n\sin\left(\frac{2\pi R_{közép}n}{d}\right)-\frac{d}{2}\cos\left(\frac{2\pi R_{közép}n}{d}\right)\right)}{2(\pi n)^2} \tag{89}$$

A kifejezés nevezőjében szereplő különbség első tagja általában lényegesen nagyobb, mint a második tag, mert az első tagban szorzótényezőként szerepelő $2\pi R_{közép}\, n > 900$ Å lényegesen nagyobb, mint a $d / 2 < 40$ Å. Ezért a különbség második tagját elhanyagoltam, és az alábbi összefüggést nyertem:

$$f_n\left(\frac{2\pi n}{d}\right)\approx\frac{(-1)^n\left(\frac{d}{2}\right)^2 nR_{közép}\pi\sin\left(\frac{2\pi nR_{közép}}{d}\right)}{(\pi n)^2} \tag{90}$$

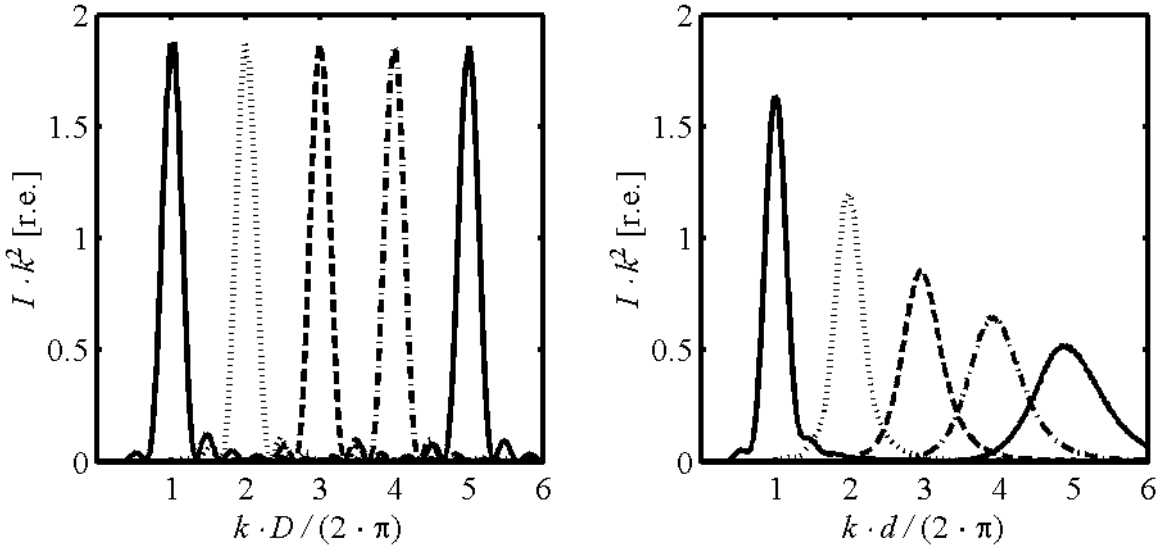
Ebbe a $n=k_{max}\, d / (2\pi)$ (Bragg-egyenlet) összefüggést behelyettesítve kaptam:

$$f_n\left(\frac{2\pi n}{d}\right)\approx\frac{(-1)^n dR_{közép}\sin\left(R_{közép}k_{\max,n}\right)}{2k_{\max,n}} \tag{91}$$

mely nagyságrendileg $1 / k_{\max,n}$-tel arányos. Mivel minden amplitúdó tag $1 / k_{\max,n}$-tel arányos, ezért az amplitúdó tagok összege is $1 / k_{\max,n}$-tel arányos. Továbbá az amplitúdók négyzetre emeléséből és összeadásából kapott intenzitás és szórásgörbe csúcsmaximum értékeknek $1 / k_{\max,n}^2$-tel arányosnak kell lennie.

Az $1 / k_{\max,n}^2$-es tendencia bemutatása céljából a 29. ábrán olyan ábrázolásban mutatom be néhány harmonikus összetevők szórásgörbéit, melyben az intenzitásértékeket a szórási változó négyzetével szoroztam be.

Az $1 / k^2$-tel arányos mennyiségeknek az $I\, k^2$-es ábrázolásban a vízszintes tengellyel párhuzamos egyenesre kell esniük. Az ábra bal oldali grafikonján ábrázolt, állandó rétegvastagság esetére szimulált harmonikus összetevők csúcsai a vízszintes tengellyel párhuzamos egyenesre esnek.




29. ábra. Harmonikus összetevők szórásgörbéit ábrázoltam $I\ k^2$ ábrázolásban a grafikonokon. Mindkét grafikonon folytonos vonallal jelöltem az alapfrekvenciát és a 4. felharmonikust, pontozott vonallal az 1. felharmonikust, szaggatott vonallal a 2. felharmonikust, és pont-vonallal a 3. felharmonikust. A grafikonokon 10000 darab 3 rétegű részecskékből álló sokaság eredő szórásgörbéi szerepelnek. A rétegvastagság átlagos értéke $d$=62.83 Å; a bal oldali grafikon esetében a rétegvastagság állandó volt, a jobb oldali grafikon esetében pedig a rétegvastagság eloszlása normális eloszlású, az eloszlás szórása $\sigma_{fluktuáció}$=10 %.

Az ábra jobb oldali grafikonján ingadozó rétegvastagság mellett szimulált harmonikus összetevők szórásgörbéit mutattam be. A grafikonon látszik, hogy a maximumértékek nem esnek a vízszintes tengellyel párhuzamos egyenesre. Ezért, ha nem állandó a rétegvastagság, akkor a csúcsmaximumok nem arányosak 1 / $k_{\max,n}^2$-tel, de csúcsok maximumértékei nagyságrendileg lényegesen közelebb kerülnek egymáshoz az $I\ k^2$-es ábrázolásban.

Szimulációs számítássorozatot végeztem annak igazolására, hogy egyenlők az állandó rétegvastagság mellett számított szórásgörbe összetevők $I\ k^2$-es ábrázolásban felvett maximumértékei. A számítássorozatban a szórásgörbe összetevők $I\ k^2$-es ábrázolásban vett maximumértékeit az alapfrekvenciától a 8. felharmonikusig bezárólag, az 1-től 100-ig terjedő rétegszám tartományban hasonlítottam össze. A szórásgörbe összetevők 10000 darab részecskére vonatkoznak, melyeknek belső sugara 150 és 500 Å közé esett. Az összehasonlításban a felharmonikusokhoz tartozó magasabb rendű diffrakciós csúcsok, és az alapfrekvenciához tartozó elsőrendű csúcs maximumértékeinek hányadosát vizsgáltam. A hányadosok 1-től való eltérése legalább egy rétegű részecskék esetében ±10 %-on, legalább 5 rétegű részecskék esetében ±3 %-on, és legalább 10 rétegű részecskék esetében már ±2 %-on belül volt. Ezért, a gömbszimmetrikus, állandó rétegvastagságú rétegszerkezetekre vonatkozó, általános tapasztalati törvényszerűségként fogadtam el, hogy az azonos rétegszámú rétegszerkezetekre vonatkozó, egységnyi súlyú harmonikus szórásgörbe összetevők csúcsainak maximumértéke $I\ k^2$-es ábrázolásban egyenlő.

## 5.2.7. Szóráshossz-sűrűség Fourier rekonstrukciója állandó rétegvastagságú rétegszerkezetekre

A szóráshossz-sűrűséget összetevők súlyozott összegeként fejeztük ki. Ekkor a szórásgörbe felírható a szórási modell alapján számított szórásgörbe összetevők súlyozott összegként. A szórásgörbe összetevők egyik része egy-egy szóráshossz-sűrűség összetevőhöz, míg a másik része két-két szóráshossz-sűrűség összetevő közötti kölcsönhatáshoz rendelhető.

A szóráshossz-sűrűség összetevőkből és egy adott súlyozásából kiszámítható az eredő szóráshossz-sűrűség. A szóráshossz-sűrűség összetevők súlyozása alapján kiszámítható a szórásgörbe összetevők súlyozása, és a szórásgörbe összetevők súlyozott összege, azaz az eredő szórásgörbe. Ezt az eljárást meg lehet fordítani, és az eredő szórásgörbéből vissza lehet következtetni a szórásgörbe összetevők, illetve a szóráshossz-sűrűség összetevők súlyozására, mely alapján rekonstruálni lehet az eredő szóráshossz-sűrűséget. Általában a rekonstrukció célja az eredő szóráshossz-sűrűséggel arányos szóráshossz sűrűség megállapítása, melyhez elegendő a szóráshossz-sűrűség összetevők egymáshoz viszonyított arányainak megállapítása.

A szórásgörbe összetevők, illetve a szóráshossz-sűrűség összetevők súlyozásának meghatározása összetett probléma, mert a szórásgörbe összetevők súlyai nem függetlenek egymástól. Másrészt pedig az eredő szórásgörbét a szórásgörbe meghatározásának mérési és feldolgozási hibái terhelik. Általános esetben a szórásgörbe összetevők súlyozásának meghatározása nem lineáris optimalizálási probléma.

Gömbszimmetrikus héjszerkezetek esetében lényegesen egyszerűsíthető a probléma, ha a szóráshossz-sűrűség Fourier sorba fejtett alakját, azaz a szóráshossz-sűrűség harmonikus összetevőit vizsgálom. Az 5.2.2 alpontban bemutattam, hogy harmonikus összetevők esetében a két-két harmonikus összetevő kölcsönhatásából adódó kereszttagok elhanyagolása csak kis hibát okoz, ha az összetevők súlyozása azonos nagyságrendbe esik. Ezért elegendő csak az egy-egy szóráshossz-sűrűség összetevőhöz tartozó tagokat figyelembe venni, és így a megmaradt szórásgörbe összetevők súlyai már egymástól függetlenek. Továbbá a szórási modell alapján a szórásgörbe egy harmonikus összetevőjének a súlya a szóráshossz-sűrűség egy harmonikus összetevője súlyának a négyzete.

Az 5.2.3 alpont szerint a szóráshossz-sűrűség harmonikus összetevőihez tartozó szórásgörbe összetevők hozzárendelhetőek a szórásgörbe azonos rendű diffrakciós csúcsaihoz. Ha a diffrakciós csúcsok egymástól jól elkülöníthetően jelennek meg, akkor a probléma tovább egyszerűsíthető, hiszen a szórásgörbe egy-egy harmonikus összetevője, és a hozzá tartozó diffrakció csúcs a szórásgörbén jól behatárolható, és a többi összetevőtől és diffrakciós csúcstól függetlenül kezelhető.

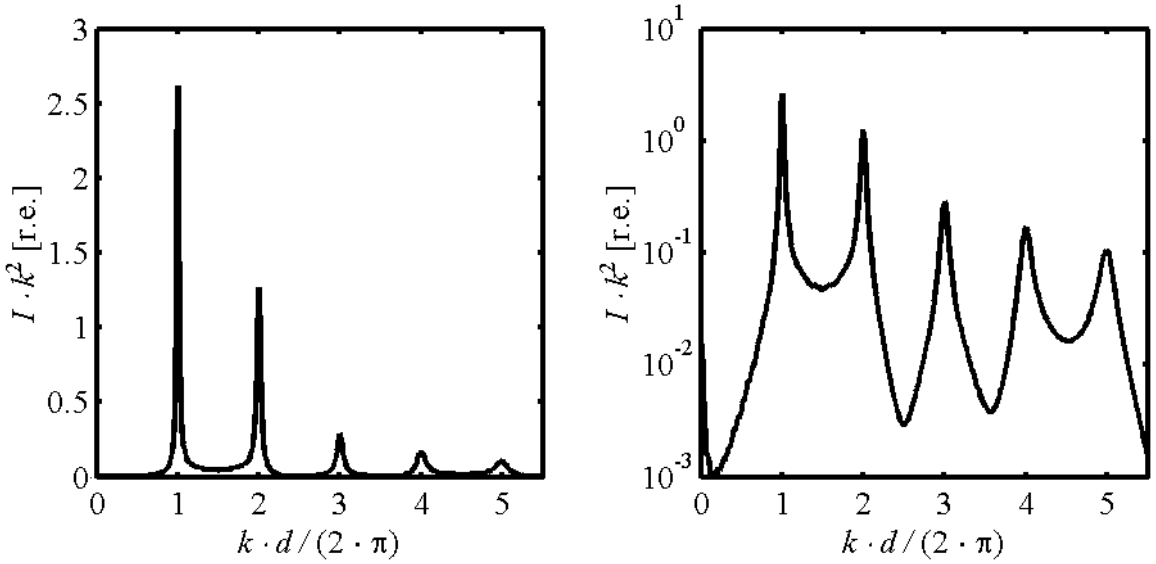
Az 5.2.6 alpont alapján az egységnyi súlyokkal számított harmonikus összetevők csúcsmaximumai az $I\ k^2$-es ábrázolásban egyenlők. Továbbá a harmonikus szórásgörbe összetevők csúcsmaximuma az összetevők súlyozásával egyenesen arányos. Ezért, egy adott súlyozással számított szórásgörbe $I\ k^2$-es ábrázolásban vett csúcsmaximumainak aránya a megfelelő harmonikus szórásgörbe összetevők súlyarányaival egyezik meg. Következésképpen az $I\ k^2$-es ábrázolásban a csúcsmaximumok aránya megadja a megfelelő harmonikus szórásgörbe összetevők súlyainak arányát. Az 5.2.6 alpontban eredetileg csak egyféle rétegszámú részecskék esetére bizonyítottam be, hogy az egységnyi súlyú harmonikus összetevők csúcsmaximumai az $I\ k^2$-es ábrázolásban egyenlők. Ha a rendszerben többféle rétegszámú részecske is jelen van, akkor a szórási modell alapján az eredő szórásgörbe a külön-külön, egyféle rétegszámú rendszerekre vonatkozó szórásgörbék súlyozott összege lesz. Mivel a súlyozott összeg minden tagjában azonos a maximumértékek aránya, ezért a súlyozott összegben is megmaradnak a tagokban érvényes maximumarányok. Következésképpen a többféle rétegszámú részecskéből álló rendszerre is érvényes marad, hogy a harmonikus szórásgörbe összetevők súlyainak aránya azonos a szórásgörbe $I\ k^2$-es ábrázolásban vett maximumarányaival.

A szórásgörbe harmonikus összetevőinek súlyai a szóráshossz-sűrűség összetevők súlyainak négyzete, ezért, a szóráshossz-sűrűség összetevők súlyainak nagyságát megadják a szórásgörbe harmonikus összetevők súlyainak négyzetgyökei. Azonban szóráshossz-sűrűség összetevők súlyainak az előjelét nem lehet a harmonikus szórásgörbe összetevők alapján meghatározni. A szóráshossz-sűrűség összetevők súlyainak az előjelét az 5.2.2 alpont alapján a diffrakciós csúcsok maximumhelyének eltolódása, vagy a diffrakciós minimumok értéke alapján lehet kikövetkeztetni, illetve kizárásos alapon lehet a helyes előjel kombinációt meghatározni.

A $\rho(x)$ szóráshossz-sűrűséget a harmonikus összetevők, és az összetevők $a_n$ súlyaránya alapján kaptam meg az alábbi egyenletből:

$$\rho(x) = a_1 \sum_n \frac{a_n}{a_1} \cos\left(\frac{2\pi n x}{d}\right) \propto \sum_n \frac{a_Z}{a_1} \cos\left(\frac{2\pi n x}{d}\right) \tag{92}$$

A Fourier rekonstrukciót az 5.3.1.1.2 alpontban bemutatott, szimulált szórásgörbe alapján, egy konkrét példán (30. ábra) is bemutatom.




30. ábra. Az ábrán egy optimalizálás eredményeképpen kapott éles szórásgörbét ábrázoltam $I\,k^2$ ábrázolásban, a bal oldali grafikonon lineáris, a jobb oldali grafikonon logaritmikus $I\,k^2$ skálán. A rétegszerkezet rétegvastagsága $d$=63.7 Å.

A ábra bal oldali grafikonja alapján, az első és ötödik szórási rendek ($Z$) között leolvasott $I\,k^2$-beli maximumértékek:

| $n$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\max(I\,k^2)\mid n$ | 2.621 | 1.272 | 0.285 | 0.168 | 0.105 |

Az $I\,k^2$-beli maximumértékek arányát a harmonikus szórásgörbe összetevők arányának jó becsléseként fogadom el. Továbbá a szórási modell alapján harmonikus szórásgörbe összetevők aránya a harmonikus szóráshossz-sűrűség összetevők súlyarányainak négyzeteivel egyenlő. Ezért a harmonikus szóráshossz-sűrűség összetevők súlyarányainak nagyságát az $I\,k^2$-beli maximumértékek arányainak négyzetgyökei adják meg. Az elsőrendű csúcshoz tartozó értéket a viszonyítás alapjául véve az alábbi egyenlet alapján kaptam meg a szóráshossz-sűrűség összetevő súlyarányait:

$$\left|\frac{a_n}{a_1}\right| = \sqrt{\frac{\max\left(Ik^2\right)_n}{\max\left(Ik^2\right)_{n=1}}} \tag{93}$$

A kapott szóráshossz-sűrűség összetevők súlyarányai:

| $n$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\lvert a_Z / a_1\rvert$ | 1 | 0.70 | 0.33 | 0.25 | 0.20 |

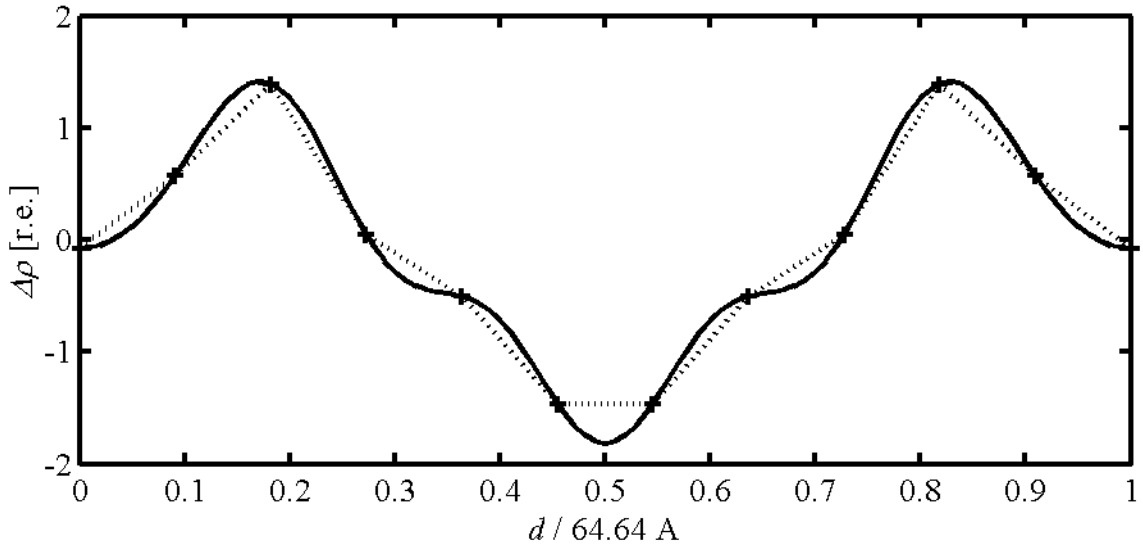
A szomszédos szóráshossz-sűrűség összetevők egymáshoz viszonyított előjeleit a szomszédos diffrakciós csúcsok közötti a diffrakciós minimumértékek alapján határoztam meg. Az ábra jobb oldali grafikonján, a logaritmikus ábrázolásban jól látható, hogy az első és második, illetve a negyedik és ötödik rend közötti minimumértékek lényegesen nagyobbak, mint a második és harmadik, illetve harmadik és negyedik rend közötti értékek. Ebből arra következtettem, hogy a szóráshossz-sűrűség összetevők súlyai az első és második, illetve a negyedik és ötödik rend között váltanak előjelet. Feltételezve, hogy az elsőrendű maximum előjele pozitív, az alábbi előjelértékeket kaptam:

| $n$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| előjel | + | - | - | - | + |

A szóráshossz-sűrűség összetevők arányainak nagyságát és előjelét kombinálva az alábbi szóráshossz-sűrűség összetevő súlyarányt kaptam:

| $n$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| $a_n$ / $a_1$ | 1 | -0.70 | -0.33 | -0.25 | 0.20 |

A harmonikus szóráshossz-sűrűség összetevők, és azok súlyarányai alapján rekonstruálható a szóráshossz-sűrűség, melyet a 31. ábra mutat be.




31. ábra. Az ábrán a szóráshossz-sűrűségnek a rétegen belüli eloszlását ábrázoltam. A szóráshossz-sűrűséget Fourier rekonstrukciós módszerrel számítottam ki a 30. ábrán bemutatott szórásgörbe alapján. A folytonos vonallal jelölt görbe a Fourier rekonstrukcióból kapott pontos görbe. A kereszt jelölővel jelölt, és pontozott vonallal összekötött pontok pedig a jelfeldolgozás alapján megállapított felbontásnak megfelelő pontokat jelölik.

A kapott szóráshossz-sűrűség a vizsgált mintáról az összetevők fizikai-kémiai tulajdonságai alapján alkotott képnek megfelel.

A harmonikus szórásgörbe összetevők súlyarányai alapján ki lehet számítani az eredő szórásgörbét, és az eredő és a mért szórásgörbe összehasonlításával is meg lehet győződni a kapott eredmény helyességéről.

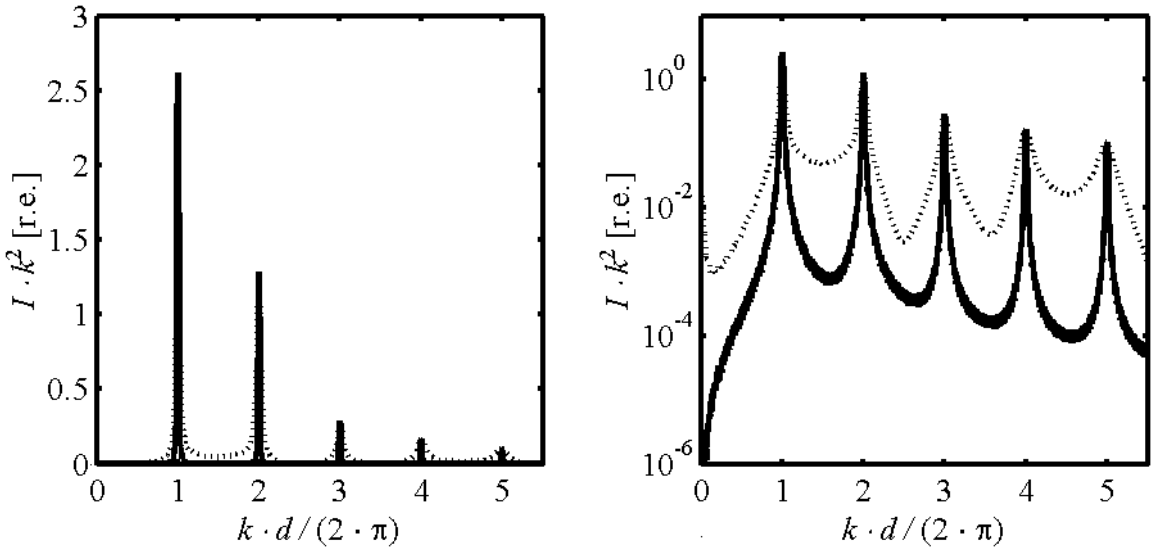
Az eredő szórásgörbe kiszámításához szükség van a rétegszerkezet rétegszámára, melyet a csúcsok relatív félérték-szélessége, és az (86) egyenlet alapján lehet kiszámítani. A szórásgörbe

csúcsainak relatív félérték-szélességeit és relatív félérték-szélességek alapján kiszámított rétegszámokat az alábbi táblázat tartalmazza:

| $n$ | $FWHM_{rel,n}$ | $M=1 / FWHM_{rel,n}$ |
|---|---|---|
| 1 | 2.35E-02 | 43 |
| 2 | 2.45E-02 | 40 |
| 3 | 2.90E-02 | 34 |
| 4 | 3.38E-2 | 30 |
| 5 | 3.91E-2 | 26 |

A csúcsok relatív félérték-szélességei, és a kapott rétegszámok a különböző szórási rendekre lényegesen különböznek. A szórási rendek közötti ilyen mértékű eltérés azt valószínűsíti, hogy a rétegszerkezet rétegvastagsága nem állandó.

Az mért és az eredő szórásgörbe összehasonlításához önkényesen az elsőrendű csúcs félérték-szélessége alapján kapott $M$=43 rétegszámot használtam fel. A megállapított szórásgörbe összetevő súlyozás alapján kiszámított eredő szórásgörbét a 32. ábrán ábrázoltam.




32. ábra. Az ábra mindkét grafikonján folytonos vonallal ábrázoltam az állandó rétegvastagságra vonatkozó Fourier rekonstrukciós eljárással kapott eredő szórásgörbét, és pontozott vonallal a kiindulási mért szórásgörbét. Mindkét grafikon $I\ k^2$ ábrázolásban szerepelnek a szórásgörbék. A bal oldali grafikon skálája lineáris, a jobb oldali grafikon skálája logaritmikus. A rétegszerkezet rétegvastagsága $d$=63.7 Å.

A harmonikus szórásgörbe összetevők súlyarányai alapján, $M$=45 rétegű rétegszerkezetre kiszámított eredő szórásgörbe első- és másodrendű csúcsa csak a csúcsmaximum közvetlen környezetében, a magasabb rendű csúcsok pedig csak a maximumhelyen pontszerűen illeszkednek a mért szórásgörbére. A szórásgörbék rossz illeszkedése a mért szórásgörbe csúcsainak félérték-szélességei közötti nagy különbség miatt várható volt. Az eredő szórásgörbe kiszámításakor feltételezett rétegszám alkalmas megválasztásával ugyan javítható az illeszkedés, de az 5.2.5 alpontban elfogadott megállapítás szerint nem lehet olyan rétegszámot találni, hogy az összes csúcsra jó legyen az illeszkedés.

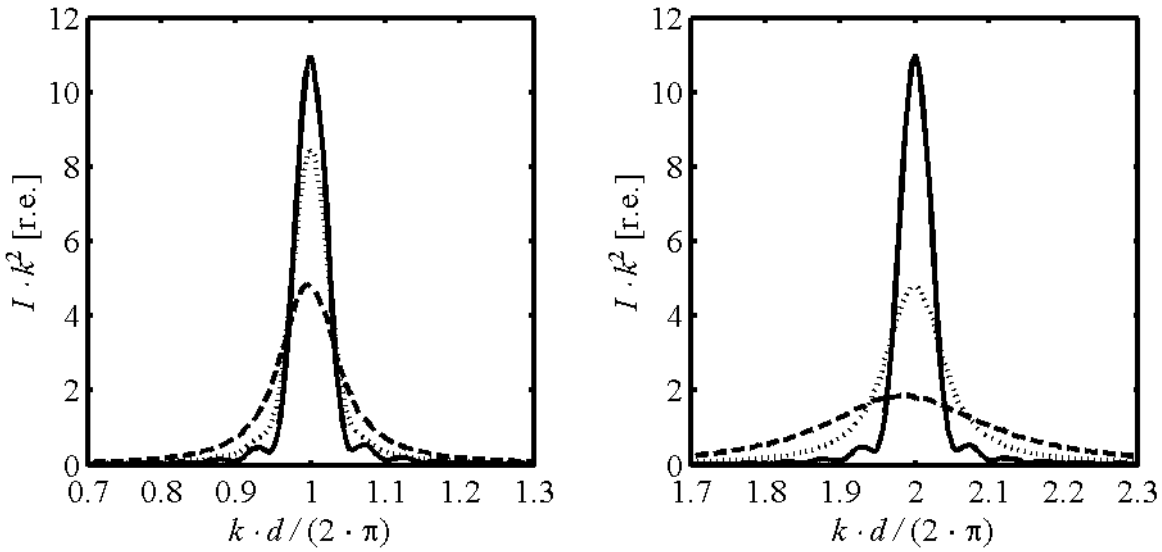
Az állandó rétegvastagságú, gömbszimmetrikus héjszerkezetekre vonatkozó Fourier rekonstrukciós eljárás a lehető legegyszerűbb eljárás, hiszen a szóráshossz-sűrűséget a mért szórásgörbe $I\ k^2$-beli maximumértékeinek leolvasása alapján ki lehet számítani. Az eljárás többféle rétegszámú részecskékből álló rendszer esetén is érvényes. Az eljárás legnagyobb

hátránya, hogy csak állandó rétegvastagság esetén ad helyes eredményt, ezért alkalmazhatósága korlátozott.

## 5.2.8. A rétegvastagság ingadozásának hatása a szórásgörbére

A rétegvastagság ingadozásának hatását állandó és ingadozó rétegvastagság mellett számított szórásgörbék összevetése alapján végeztük el. A harmonikus szórásgörbe összetevők csúcsainak maximumértékeit, maximumhelyeit és félérték-szélességeit hasonlítottam össze. A rétegvastagság ingadozásának mértékét a rétegvastagság, mint valószínűségi változó szórásával jellemezzük.

Állandó és ingadozó rétegvastagságok mellett számított szórásgörbék alapfrekvenciájának és első felharmonikusának megfelelő szórásgörbe összetevőket ábrázoltam a 33. ábra bal és jobb oldali grafikonján.



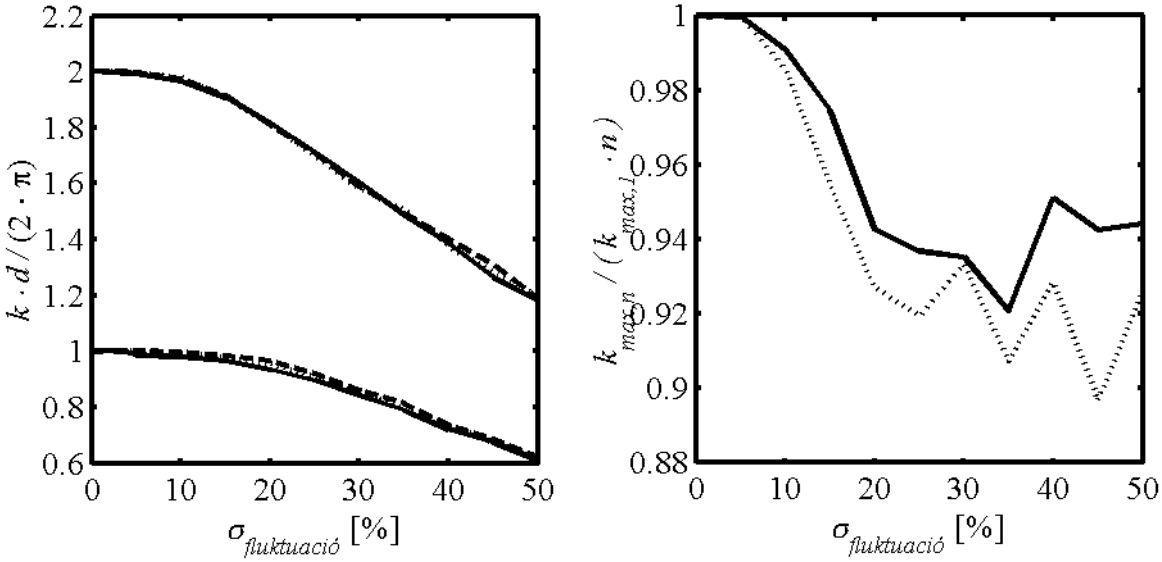

33. ábra. A grafikonokon 10000 darab 20 rétegű részecskéből álló sokaság szórásgörbéjét ábrázoltam $I\ k^2$ ábrázolásban, balra az elsőrendű, jobbra pedig a másodrendű csúcsmaximum környezetében. Mindkét grafikonon folytonos vonallal jelöltem az állandó rétegvastagság mellett, pontozott vonallal a $\sigma_{fluktuáció}$=5 % rétegvastagság ingadozás mellett, és szaggatott vonallal a $\sigma_{fluktuáció}$=10 % rétegvastagság ingadozás mellett számított szórásgörbét.

Az ábrán bemutatott szórásgörbe összetevők csúcsait összehasonlítva látható, hogy a rétegvastagság ingadozása megváltoztatja a csúcs alakját, félérték-szélességét, az egységnyi súlyú csúcs maximumértékét, és a maximumértékek lefutását.

A szórásgörbe csúcsainak maximumhelye a rétegvastagság ingadozásának hatására a 0-hoz közelebb tolódik. A 34. ábrán az első, és másodrendű csúcsok maximumhelyének eltolódását figyelhetjük meg

Az ábra bal oldali grafikonja alapján megállapítható, a rétegvastagság ingadozásának hatására mind az első-, mind a másodrendű csúcsok maximumhelye eltolódik a 0 felé. Az eltolódás mértéke nő a rétegvastagság ingadozás növelésével, és nem függ a rétegek számától. E törvényszerűség fennállását 5 és 100 közötti rétegszámú rétegszerkezetek elsőrendűtől kilencedrendű csúcsainak maximumértékeire ellenőriztük, ezért, mint tapasztalati törvényszerűséget fogadtam el a vizsgált rétegszám és szórási rend tartományban. Az ábra jobb oldali grafikonján a magasabb rendű csúcsokból az elsőrendű csúcs maximumhelyére a Bragg-egyenlet alapján visszaszámolt $k_{max,n}$ / $n$ értéket hasonlíthatjuk össze az elsőrendű csúcs maximumhelyével, a két értékből képzett hányados alapján. Ha a magasabb rendű maximum helye pontosan a Bragg-egyenletnek megfelelő többszöröse az elsőrendű maximum helyének,

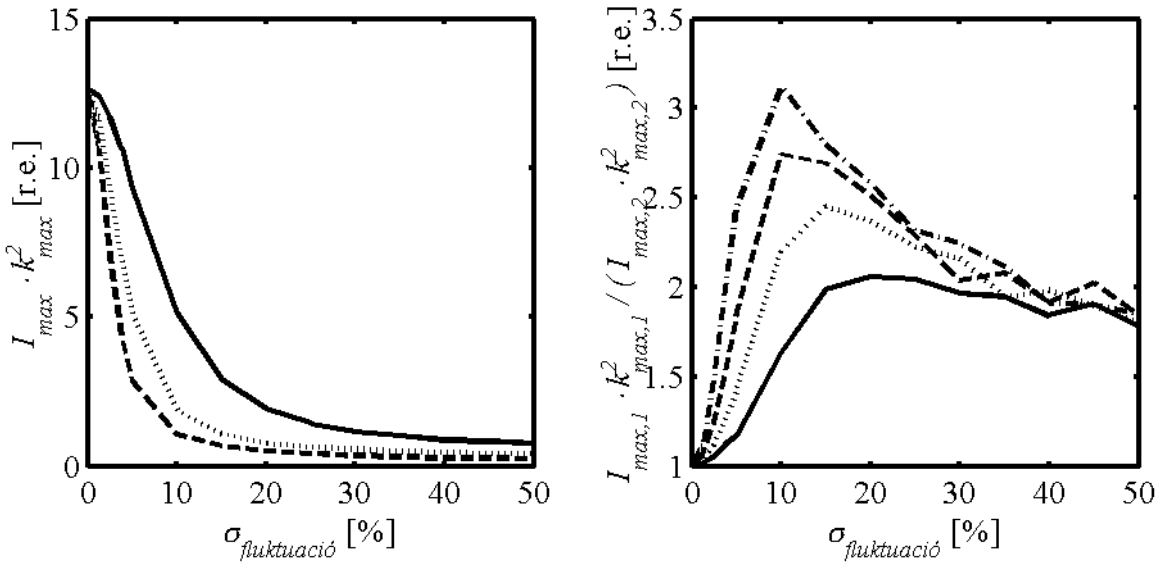
akkor a hányados értéke 1, ha a magasabb rendű maximum eltolódása a 0 felé nagyobb arányaiban nagyobb mértékű az elsőrendű csúcs eltolódásánál, akkor a hányados értéke kisebb, mint 1, ha kisebb mértékű, akkor nagyobb, mint 1. A grafikonon látható, hogy a hányados értéke a másod- és a harmadrendű csúcsokra kisebb, mint 1, így a maximumhely eltolódása a magasabb rendű csúcsok esetében nagyobb mértékű, mint az elsőrendű csúcs esetében. A hányados értéke 0.9 és 1 közé esik, ami azt jelenti, hogy az elsőrendű csúcs maximumhelye és a Bragg-egyenlet alapján számított magasabb rendű maximumhelyek akár 10%-kal is eltérhetnek. Elvileg a maximumok eltolódásának mértéke alapján vissza lehetne következtetni a rétegvastagság ingadozásának a mértékére. Azonban a csúcsok maximumhelyére rétegvastagság ingadozása mellett a szórásgörbe kereszttag összetevői is hatással vannak, és a kétféle hatás eredőjének a figyelembe vétele nagymértékben bonyolítja a feladatot.




34. ábra. A bal oldali grafikon az első- és másodrendű csúcsok maximumhelyét ábrázolja a rétegvastagság ingadozásának a függvényében. A folytonos vonal az 5, a pontozott vonal a 10, és a szaggatott vonal a 100 rétegű, 10000 darab részecskéből álló sokaság szórásgörbéjére vonatkozó maximumhelyeket jelöli. A jobb oldali grafikonon a magasabb rendű csúcsok maximumhelyeiből az elsőrendű csúcs maximumhelyére visszaszámolt $k_{max,n}$ / $n$ értéknek, és az elsőrendű csúcs maximumhelyének a hányadosát ábrázoltam a rétegvastagság ingadozásának a függvényében. A maximumhelyek 10000 darab 100 rétegű részecske szórásgörbéjére vonatkoznak. Ha a magasabb rendű csúcsból visszaszámolt maximumhely, és az elsőrendű csúcs maximumhelyének hányadosa 1 közelében van, akkor a csúcsok maximumhelyének eltolódása arányos.

A szórásgörbe csúcsok maximumhelyének csökkenéséből a Bragg-egyenlet alapján arra következtettem, hogy a rétegszerkezetnek maximumhely alapján meghatározott átlagos rétegvastagsága nagyobb, mint a szerkezeti modellből az átlagos rétegvastagságra kapott érték. Látszólag az átlagos rétegvastagságra kapott kétféle érték ellentmondásra vezet. Az ellentmondás valójában az, hogy a kétféle átlagértéket nem ugyanazon súlyozás alapján számoltam. A szerkezeti modellből kapott átlagos rétegvastagság az egyes rétegek vastagságának egyenletesen súlyozott átlaga. Viszont a vastagabb rétegek mind térfogat, mind anyagmennyiség szempontjából nagyobb részt képviselnek, ezért valószínűleg a szórásgörbe alapján számított áltagos rétegvastagságban is nagyobb súllyal szerepelnek. Következésképpen a szórásgörbe alapján kapott nagyobb átlagos rétegvastagság nem ellentmondásos, hanem éppen a várt tendenciának megfelelő.

A rétegvastagság ingadozása megváltoztatja a harmonikus szórásgörbe összetevők csúcsának maximumértékét. A 35. ábrán egy tipikus eseten mutatom be a maximumértéknek a rétegvastagság ingadozásától való függését.

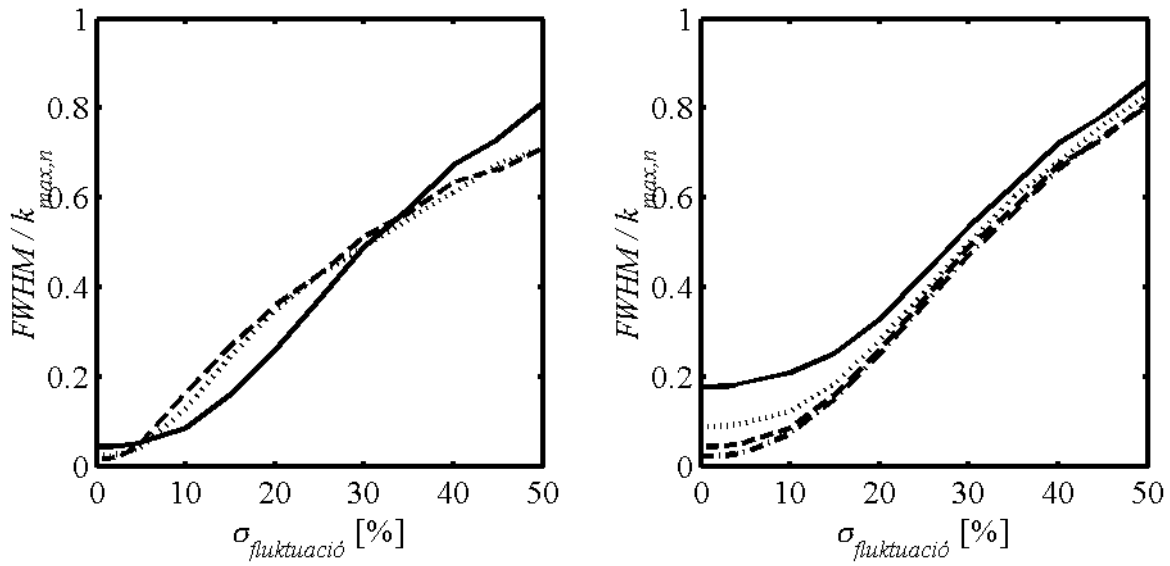



35. ábra. A bal oldali grafikon szórásgörbe csúcsok maximumértékének a rétegvastagság ingadozásától való függését mutatja be, folytonos vonallal az elsőrendű, pontozott vonallal a másodrendű, és szaggatott vonallal a harmadrendű csúcsra. A szórásgörbék 10000 darab 20 rétegű részecskéből álló sokaságra vonatkoznak. A jobb oldali grafikonon az elsőrendű, és a másodrendű diffrakciós csúcs maximumértékeinek hányadosát ábrázoltam a rétegvastagság ingadozásának a függvényében. A maximumértékeket folytonos vonallal az 5, pontozott vonallal a 10, szaggatott vonallal a 20, és pont-vonallal a 40 rétegű, 10000 darab részecskéből álló sokaságra számított szórásgörbék alapján határoztam meg.

Az ábra bal oldali grafikonján látszik, hogy a csúcsok maximumértéke a rétegvastagság ingadozásának növelése hatására monoton csökken. A csökkenés mértéke a csúcs rendjétől függ, és a magasabb rendű csúcs esetében a csökkenés mértéke nagyobb. Ezért adott rétegvastagság ingadozás mellett a magasabb rendű csúcs maximumértéke mindig kisebb az alacsonyabb rendű maximumértékénél. Az ábra jobb oldali grafikonján az első- és a másodrendű csúcs maximumarányát ábrázoltam a rétegvastagság ingadozásának a függvényében, különböző rétegszámú részecskékre. A maximumértékek aránya a rétegvastagság ingadozásának mértéke mellett a részecskék rétegszámától is függ. Az ábrán bemutatott esetek tipikus esetek.

A szórásgörbe csúcsainak félérték-szélessége megváltozik a rétegvastagság ingadozásának a hatására. A csúcsok félérték-szélességét célszerű relatív félérték-szélességgel, azaz a félérték-szélességének és maximumhelyének hányadosával kifejezni, mert a relatív félérték-szélesség független a skálabeosztástól, és az átlagos rétegvastagságtól. A relatív félérték-szélességnek a rétegvastagság ingadozásától való függését a 36. ábra mutatja be.

Az ábra bal oldali grafikonjából látható, hogy a rétegvastagság ingadozásának növelésével az ábrázolt csúcsok relatív félérték-szélessége monoton nő, azaz a csúcsok kiszélesednek. A csúcsok kiszélesedése szemléletesen azzal magyarázható, hogy az egyes rétegek burkológörbéinek a Bragg-egyenlet alapján számított maximumhelyei különbözőek lesznek a rétegvastagság ingadozása miatt, így a rétegek összegzése az állandó rétegvastagságra vonatkozó görbénél kisebb maximumértékű, de szélesebb eredő szórásgörbe csúcsokat eredményez. A csúcsok relatív félérték-szélessége függ a csúcs rendjétől. Az ábra jobb oldali grafikonja azt mutatja, hogy a csúcsok relatív félérték-szélessége a rétegszerkezet rétegszámától is függ, de a különbség arányaiban csökken a fluktuáció növekedésével.




36. ábra. A bal oldali grafikonon szórásgörbe csúcsok relatív félérték-szélességét ábrázoltam a rétegvastagság ingadozásának a függvényében, folytonos vonallal az elsőrendű, pontozott vonallal a másodrendű, és szaggatott vonallal a harmadrendű csúcsmaximumra. A relatív félérték-szélességek 10000 darab 20 rétegű részecskékből álló sokaság számított szórásgörbéjére vonatkoznak, *d*=62.83 Å átlagos rétegvastagság mellett. A jobb oldali grafikonon szintén a relatív félérték-szélességet ábrázoltam. A 10000 darab részecskéből álló rendszerben a rétegszám a folytonos vonallal arányok esetében 5, a pontozott vonallal jelölt arányok esetében 10, a szaggatott vonallal jelölt arányok esetében 20, és a pont vonallal jelölt arányok esetében 40 volt. Az arányok *d*=62.83 Å átlagos rétegvastagság mellett számított szórásgörbékre vonatkoznak.

A relatív félérték-szélességnek a rétegvastagság ingadozásától való függését az alábbi tapasztalati összefüggéssel sikerült közelíteni:

$$FWHM_{rel}\left(\sigma_{fluktuáció}, n, M\right) = FWHM_{rel}\left(\sigma_{fluktuáció} = 0, n, M\right) + c_1\left(n, M\right)\ln\left(1 + c_2\left(n, M\right)\sigma_{fluktuáció}^{\;c_3(n,M)}\right) \tag{94}$$

ahol $\sigma_{fluktuáció}$ a rétegvastagság ingadozása, $n$ a csúcs rendje, $M$ a részecskék rétegszáma, és $c_1(n, M)$, $c_2(n, M)$, valamint $c_3(n, M)$ a szórási rendtől, és a rétegszámtól függő állandók. Az összefüggés érvényességét első-, másod-, és harmadrendű csúcsokra, 1 és 100 közötti rétegszámra, és 0 és 50 % közötti rétegvastagság ingadozás értékekre ellenőriztük, és az összefüggést ±4 %-os hibahatáron belül pontosnak találtam.

A rétegvastagság ingadozása összetett hatással van a szórásgörbe csúcsainak alakjára, relatív félérték-szélességére, maximumhelyére, maximumértékére. A nagyobb rétegvastagság ingadozásnál számított szórásgörbék csúcsaira nagyobb a relatív félérték-szélesség, kisebb a maximumértéke, és kisebb a maximumhelye. Összességében a nagyobb rétegvastagság ingadozás hatására a csúcs szélesebb, és kevésbé éles, ami megfelel a rendezetlenebb szerkezeti sajátosságokkal rendelkező rendszer szórásképének. Az ingadozás hatásának összetettségét mutatja, hogy a maximumhelyek csökkenésének mértéke a megfigyelt csúcs rendjétől függ. Továbbá az is megállapítható, hogy a relatív félérték-szélességek és a maximumértékek növekedésének mértéke a csúcs rendjének és a rétegszerkezet rétegszámának is függvénye.

## 5.2.9. A rétegvastagság ingadozásának, és a részecskék rétegszámának meghatározása a szórásgörbe alapján, egy adott rétegszámú részecskékből álló rendszerre

Az ebben az alpontban bemutatott eljárás segítségével a szórásgörbe csúcsainak relatív félérték-szélességei alapján határozom meg a rétegvastagság ingadozásának mértékét és a részecskék rétegszámát, egyféle rétegszámú részecskéből álló rendszerben. Az előző alpontban már beláttam, hogy a szórásgörbe csúcsainak relatív félérték-szélessége, szórási rendje, a rétegvastagság ingadozásának mértéke, és a részecskék rétegszáma összefügg. Ezért a relatív félérték-szélességek alapján vissza lehet következtetni a rétegvastagság ingadozására és a részecskék rétegszámára.

A szórási rendekhez tartozó relatív félérték-szélességek a szórásgörbe alapján számíthatóak ki. Így az összefüggésnek két lekötetlen szabadsági foka maradt, a rétegvastagság ingadozása és a rétegszám. A rétegvastagság ingadozásának, és a rétegszámnak sokféle kombinációja eredményezheti egy-egy szórási rend esetében ugyanazt a relatív félérték-szélességet. Azonban, ha legalább két szórási rend esetében adott a relatív félérték-szélesség, akkor a rendenként külön-külön megfelelő relatív félérték-szélességet eredményező rétegvastagság ingadozás és rétegszám kombinációknak a metszete elégíti ki azt a feltételt, hogy a relatív félérték-szélességek egyszerre az összes szórási rend esetében a megadott értéket vegyék fel. Általában két rendhez tartozó relatív félérték-szélesség elegendő ahhoz, hogy a lehetséges rétegvastagság ingadozás és rétegszám kombinációk metszetében már csak egy kombináció maradjon. Kettőnél több szórási rend és relatív félérték-szélesség esetében pedig a metszet üres lesz, a szórásgörbét terhelő mérési hibákból kifolyólag. Ekkor a legmegfelelőbb rétegvastagság ingadozás és rétegszám kombinációt a legkisebb hibanégyzet módszerével határoztam meg.

Lényegesen egyszerűsödne a megfelelő rétegvastagság ingadozás, és rétegszám kombináció meghatározása, ha linearizálni lehetne a relatív félérték-szélességeknek a rétegvastagság ingadozásától és a rétegszámtól való függését. Az előző alpontban meghatározott összefüggést azonban nem lehet linearizálni. Ezért az összefüggés használata nem egyszerűsítené a rétegvastagság ingadozásának, és a rétegszámnak a meghatározását.

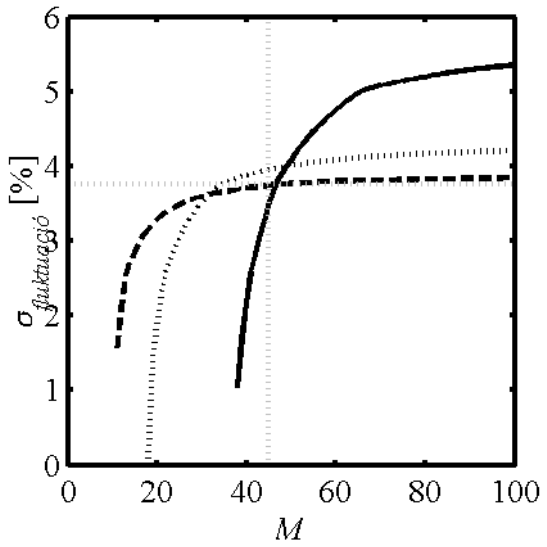
A számított szórásgörbék csúcsainak relatív félérték-szélességét, a szórási rendnek, a rétegszerkezet rétegszámának, és a rétegszerkezet ingadozásának a függvényében tartalmazza a 1. mellékletben szereplő táblázat. A táblázatban az elsőtől ötödik szórási rendek, 5 és 100 közötti rétegszámok, és $\sigma_{fluktuáció}$=0 %, 1.25 %, 2.5 %, 3.75 %, 5 % 10 %, 15%, 20 %, 25%, 30 %, 35 %, 40 %, 45 %, és 50 % rétegvastagság ingadozás mellett számított szórásgörbék relatív félérték-szélessége szerepel.

Az rétegvastagság ingadozásának, és a rétegszámnak a meghatározását egy konkrét példán keresztül mutatom be. Az eljárást az 5.3.1.1.2 alpontban bemutatott, szimulált szórásgörbék alapján, az első három szórási rendre kiszámított relatív félérték-szélességekre alkalmaztam. A relatív félérték-szélességek várható értékét ($FWHM_{rel,n}$), és hibahatárát ($\Delta FWHM_{rel,n}$) az alábbi táblázat tartalmazza:

| $n$ | $FWHM_{rel,n}$ | $\Delta FWHM_{rel,n}^2$ |
|---|---|---|
| 1 | 2.35E-02 | 1E-06 |
| 2 | 2.45E-02 | 1E-06 |
| 3 | 2.90E-02 | 1E-06 |

Mindhárom szórási rendre meghatároztam azoknak a lehetséges rétegvastagság ingadozás és rétegszám kombinációknak a halmazát, melyek az adott szórási renddel egyező relatív félérték-szélességeket eredményeznek. A kombinációkat a 1. melléklet felhasználásával határoztam meg. Minden rétegszámra lineárisan interpoláltam a rétegvastagság ingadozását a

keresett félérték-szélességhez legközelebb eső pontok között. A kombinációkat. a 37. ábra mutatja be.




37. ábra. Az ábrán adott relatív félérték-szélességekhez tartozó rétegvastagság-ingadozás ($\sigma_{fluktuáció}$), és rétegszám ($M$) kombinációkat ábrázoltam. Folytonos vonallal az elsőrendű, $FWHM_{rel,1}$=2.35E-02 relatív félérték-szélességű, pontozott vonallal a másodrendű, $FWHM_{rel,2}$=2.45E-02 relatív félérték-szélességű, és szaggatott vonallal a harmadrendű, $FWHM_{rel,3}$=2.90E-02 relatív félérték-szélességű csúcshoz tartozó kombinációk halmazát jelöltük. A relatív félérték-szélességhez tartozó kombinációkat a 1. melléklet felhasználásával, rétegszámonként a rétegvastagság ingadozásának a lineáris interpolációjával számoltam ki.

Az ábra alapján megállapítható, hogy a három szórási rendhez tartozó kombinációk halmazainak metszete üres. A legkisebb hibanégyzet módszerével a relatív félérték-szélességekre a legjobb illeszkedést az $M$=45 rétegszám, és $\sigma_{fluktuáció}$=3.75 % rétegvastagság ingadozás mellett kaptam, melyet az ábra ábrán szürke szaggatott vonalak metszéspontjával jelöltem. A legjobban illeszkedő kombinációhoz tartozó relatív félérték-szélességeknek a szórásgörbék alapján számított félérték-szélességektől való eltérése a megadott hibahatárokon belül van, ezért a legjobban illeszkedő kombináció elfogadható.

A bemutatott eljárás egyik leglényegesebb korlátozó feltétele az, hogy csak egyféle rétegszámú részecskékből álló sokaság esetében alkalmazható. Többféle rétegszámú részecskékből álló rendszer esetén a szórásgörbe csúcsainak relatív félérték-szélessége, valamint a rétegszám eloszlása és a rétegvastagság ingadozása közötti kapcsolat nem egyértelmű, mert ugyanolyan relatív félérték-szélességű csúcsokkal rendelkező szórásgörbe akár többféle rétegszám-eloszlás és rétegvastagság ingadozás kombinációjával is előállítható.

## 5.2.10. Szóráshossz-sűrűség Fourier rekonstrukciója gömbszimmetrikus, egyféle rétegszámú, ingadozó rétegvastagságú héjszerkezetekből álló rendszerre

Ebben az alpontban egy Fourier rekonstrukciós eljárást írok le, mely, az állandó rétegvastagságú rétegszerkezetre vonatkozó, az 5.2.7 alpontban szereplő eljárás terjeszti ki gömbszimmetrikus, ingadozó rétegvastagságú, rétegszerkezetekből álló rendszerre.

Mindkét rekonstrukciós eljárásban a szórásgörbe $Ik^2$-beli maximumértékeinek arányai alapján határozom meg a harmonikus szórásgörbe összetevők súlyarányait, majd abból a harmonikus szóráshossz-sűrűség összetevők súlyarányait, és végül a szóráshossz-sűrűség

összetevők súlyarányai alapján rekonstruálom az eredő szóráshossz-sűrűséget. A két eljárás a harmonikus szórásgörbe összetevők súlyarányainak meghatározásában különbözik egymástól.

Az állandó rétegvastagságú rétegszerkezetekre vonatkozó eljárásban a szórásgörbe $Ik^2$-beli maximumértékeinek aránya megegyezik a harmonikus szórásgörbe összetevők súlyarányaival, mert a maximumértékek a súlyozással egyenesen arányosak, és az egységnyi súlyú harmonikus szórásgörbe összetevők $Ik^2$-es maximumértékei egyenlők.

Az ingadozó rétegvastagságú rétegszerkezetek esetében a maximumértékek szintén egyenesen arányosak a súlyozással, de az egységnyi súlyú harmonikus szórásgörbe összetevők $Ik^2$-beli maximumértékei nem egyenlők, hanem a rétegszerkezet rétegszámától és a rétegvastagság ingadozásától függenek. Ha az egységnyi súlyú összetevők $Ik^2$-beli maximumértékeinek az arányát sikerül megállapítani, akkor a szórásgörbe $Ik^2$-beli maximumarányát a megfelelő egységnyi súlyú összetevők $Ik^2$-beli maximumarányaival elosztva kiszámíthatnánk a harmonikus szórásgörbe összetevők súlyait, és visszavezetnénk a problémát az állandó rétegvastagságú rétegszerkezetekre vonatkozó esetre.

Az egységnyi súlyú, harmonikus szórásgörbe összetevők $Ik^2$-beli maximumértékeinek arányát a 3. mellékletben szereplő táblázat alapján határoztam meg. A táblázat adott rendű csúcs és a rétegvastagság ingadozás nélkül számított csúcs $Ik^2$-beli maximumértékeinek az arányát tartalmazza. A táblázat 5 és 100 közötti rétegszámok, és $\sigma_{fluktuáció}$=0 %, 1.25 %, 2.5 %, 3.75 %, 5 % 10 %, 15%, 20 %, 25%, 30 %, 35 %, 40 %, 45 %, és 50 % rétegvastagság ingadozás mellett számított szórásgörbék másodiktól ötödik szórási rendig terjedő, egységnyi súlyú harmonikus összetevőire vonatkozik. Az egységnyi súlyú maximumértékek arányainak a táblázat alapján való meghatározásához szükség van a rétegszámra és a rétegvastagság ingadozására. A rétegszámot és az ingadozást a szórásgörbe csúcsainak relatív félérték-szélessége alapján az 5.2.9 alpontban bemutatott eljárással lehet meghatározni. Sajnos az említett alpontban szereplő eljárás csak egyféle rétegszámú rétegszerkezetekből álló sokaság esetében alkalmazható, és ez a szűk keresztmetszet, ami miatt a rekonstrukciós eljárást is csak egyféle rétegszámú rendszerre lehet alkalmazni.

A szórásgörbe harmonikus összetevőinek súlyarányait a szórásgörbe $Ik^2$-beli maximumarányai és az egységnyi súlyú összetevők maximumarányai hányadosaként kaptam meg. Ezután az eredeti eljárással megegyező módon számítandó ki a szóráshossz-sűrűség a szórásgörbe harmonikus összetevőinek súlyarányai alapján.

Az eljárást egy konkrét példán mutatom be. A rétegszám és rétegvastagság ingadozás meghatározására vonatkozó, az 5.2.9 alpontban szereplő szórásgörbére alkalmazom az eljárást, az említett eljárások részeredményeinek felhasználásával.

A kiindulási szórásgörbét az 5.2.7 alpontban, a 30. ábrán mutattam be, és a szórásgörbe $Ik^2$-beli maximumértékeit is ott olvastam le:

| $n$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\max(I\,k^2)\|_n$ | 2.621 | 1.272 | 0.285 | 0.168 | 0.105 |

A rétegszerkezet $M$=45 rétegszámát, és $\sigma_{fluktuáció}$=3.75 % rétegvastagság ingadozását az 5.2.9 alpont eljárásban szereplő példában számítottam ki. Az egységnyi súlyú, harmonikus szórásgörbe összetevők $Ik^2$-beli maximumarányait a 3. mellékletben szereplő táblázatból olvastam ki, a rétegvastagság ingadozása és a rétegszám alapján:

| $n$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| | 73.33 % | 38.22 % | 20.60 % | 12.96 % | 9.51 % |

Az állandó rétegvastagságú rétegszerkezetekre vonatkozó táblázatban minden rendre 100 % lenne az egységnyi súlyú maximumértékek aránya, mert az egyégnyi súlyú harmonikus szórásgörbe összetevők $Ik^2$-beli maximumértéke minden szórási rendre egyenlő. Már $\sigma_{fluktuáció}$=3.75 %-os rétegvastagság ingadozás esetén is jelentős a maximumarányok eltérése az

állandó rétegvastagságú rétegszerkezetekhez képest. A második szórási rendre már 20 %, a harmadik rend fölött pedig több mint 50 % az egységnyi súlyú szórásgörbe összetevők maximumarányainak eltérése az állandó rétegvastagságra vonatkozó értékekhez képest. A szórásgörbe harmonikus összetevőinek súlyarányait a szórásgörbe $Ik^2$-beli maximumarányainak az egységnyi súlyú összetevők súlyarányaival való elosztásából kaptam meg:

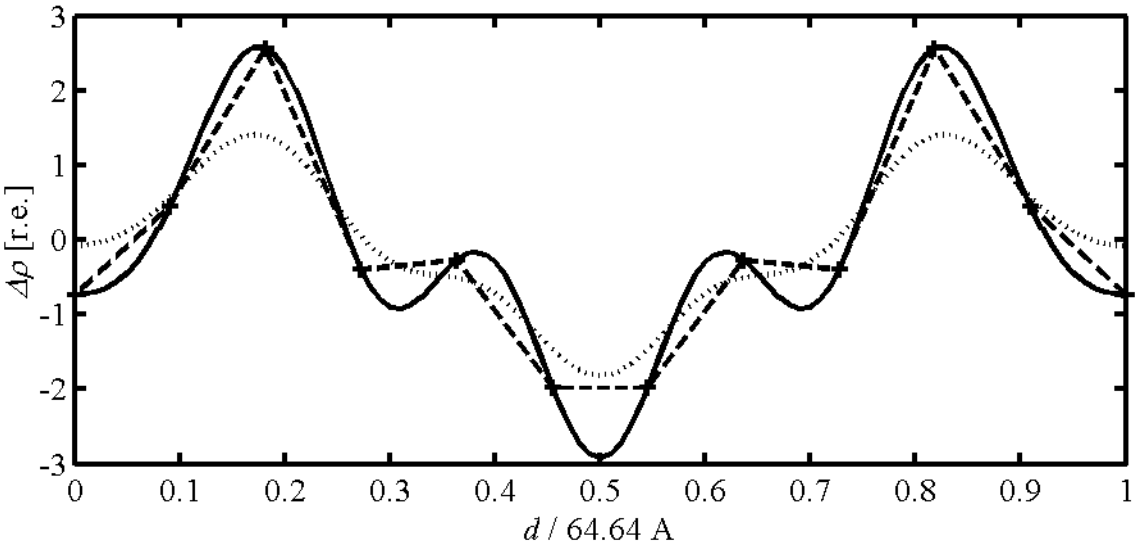
| $n$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| ($\sigma_{fluktuáció}$=3.75 %, $M$=45) ingadozó rétegvastagság | 3.575 | 3.328 | 1.383 | 1.296 | 1.104 |
| ($\sigma_{fluktuáció}$=0 %) állandó rétegvastagság | 2.621 | 1.272 | 0.285 | 0.168 | 0.105 |

A szóráshossz-sűrűség összetevők súlyarányát és előjelét az 5.2.7 alpontban szereplő, állandó rétegvastagságú rétegszerkezetekre vonatkozó eljárással megegyező módon számítottam ki a szórásgörbe harmonikus összetevői alapján:

| $n$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| $a_n$ / $a_1$, ($\sigma_{fluktuáció}$=3.75 %, $M$=45) ingadozó rétegvastagság | 1.17 | -1.13 | -0.73 | -0.70 | 0.65 |
| $a_n$ / $a_1$, ($\sigma_{fluktuáció}$=0 %) állandó rétegvastagság | 1 | -0.70 | -0.33 | -0.25 | 0.20 |

A szóráshossz-sűrűség összetevők súlyarányai négyzetgyökösen arányosak a szórásgörbe összetevők súlyarányaival, ezért a szóráshossz-sűrűség összetevők arányai már kevésbé különbözőek, mint a szórásgörbe összetevők aránya, de a különbség még így is lényegesen meghaladja a mérési pontosságot.

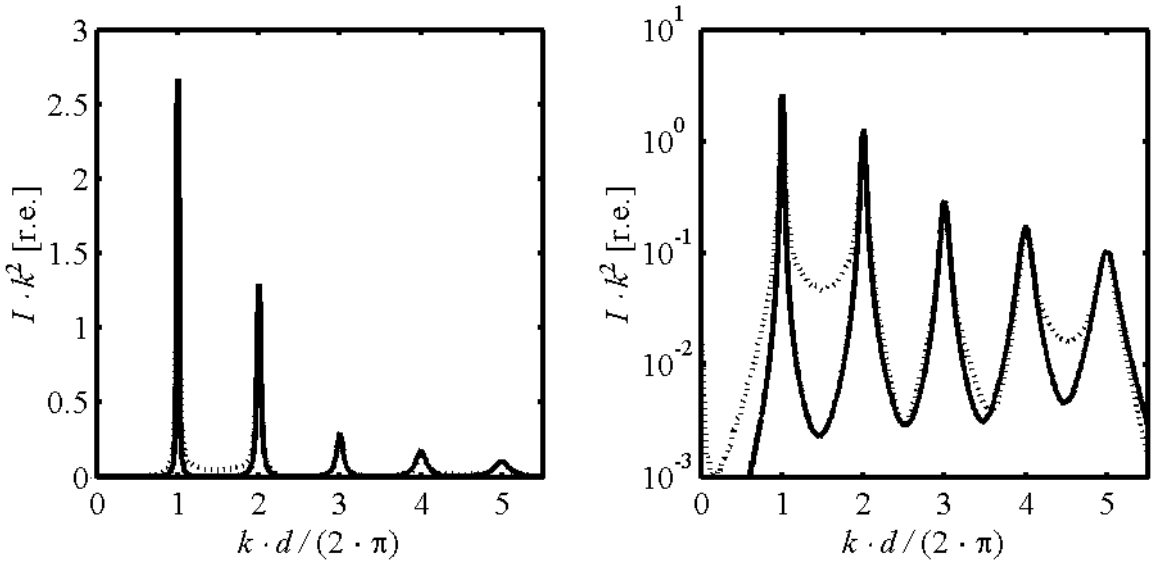
A harmonikus összetevők súlyarányai alapján rekonstruált szóráshossz-sűrűséget a 38. ábrán mutatom be.




38. ábra. Az ábrán a szóráshossz-sűrűségnek a rétegen belüli eloszlását ábrázoltam. Folytonos vonallal az $M$=45 rétegszám, és $\sigma_{fluktuáció}$=3.75 % rétegvastagság ingadozás mellett, pontozott vonallal az állandó rétegvastagság mellett Fourier rekonstrukcióval számított szóráshossz sűrűség szerepel. A kereszt jelölővel jelölt, és szaggatott vonallal összekötött pontok a folytonos vonallal jelölt görbére a jelfeldolgozás alapján megállapított felbontás mellett kapott görbét mutatják.

Az állandó, illetve az ingadozó rétegvastagságra a Fourier rekonstrukciós eljárással kiszámított szóráshossz-sűrűség görbék lefutása hasonló, és globális minimum- és maximumhelyek közötti eltérés is csekély. Az ingadozó rétegvastagságra számított görbe globális szélsőértékei kétszer nagyobbak, mint az állandó rétegvastagságra számított értékek. Általában az ingadozó rétegvastagságra számított görbe szélsőségesebb az állandó rétegvastagságra számított görbével összehasonlítva, hiszen a rétegvastagság ingadozásának figyelembe vétele növeli a szóráshossz-sűrűség összetevők súlyait. Az ingadozó rétegvastagság mellett kapott szóráshossz-sűrűség nem mond ellent az összetevők fizikai-kémiai tulajdonságai alapján alkotott képnek.

A szóráshossz-sűrűség helyességének ellenőrzése céljából összehasonlítottam a harmonikus szórásgörbe összetevők súlyai alapján kiszámított eredő szórásgörbét a mért szórásgörbével. Az ingadozó rétegvastagságra vonatkozó Fourier rekonstrukció során már meghatároztam az adott szórásgörbe félérték-szélességére legjobban illeszkedő, $M$=45 rétegszámot, és $\sigma_{fluktuáció}$=3.75 % rétegvastagság ingadozást. Az eredő szórásgörbét a harmonikus szórásgörbe összetevők súlyainak megfelelően számítottam ki, és a 39. ábrán ábrázoltam.




39. ábra. Az ábra mindkét grafikonján folytonos vonallal ábrázoltam az ingadozó rétegvastagságra vonatkozó Fourier rekonstrukciós eljárással $M$=45 rétegszám, és $\sigma_{fluktuáció}$=3.75 % rétegvastagság ingadozás mellett kapott eredő szórásgörbét, és pontozott vonallal a kiindulási mért szórásgörbét. Mindkét grafikon $I\,k^2$ ábrázolásban szerepelnek a szórásgörbék. A bal oldali grafikon skálája lineáris, a jobb oldali grafikon skálája logaritmikus. A rétegszerkezet rétegvastagsága $d$=63.7 Å.

A harmonikus szórásgörbe összetevők alapján kiszámított eredő szórásgörbe az összes csúcsmaximumnak viszonylag széles környezetében illeszkedik a mért szórásgörbére. Az ábra jobb oldali grafikonján, a logaritmikus ábrázolásban látható, hogy az eredő szórásgörbe és a mért szórásgörbe között nagyságrendi eltérés csupán az első és második, valamint a negyedik és ötödik szórási rendek közötti tartományban van. Az állandó rétegvastagság mellett kapott szórásgörbéhez képest lényegesen jobb a rétegvastagság ingadozásának figyelembe vételével kapott eredő szórásgörbe.

A rétegvastagság ingadozását figyelembe vevő Fourier rekonstrukciós eljárás lényegesen bonyolultabb, mint az állandó rétegvastagságra vonatkozó eljárás, mert figyelembe kell venni, hogy a csúcsok félérték-szélessége és az egységnyi súlyú szórásgörbe csúcsok aránya függ a rétegvastagság ingadozásának mértékétől, és a rétegszerkezet rétegszámától. A rétegszerkezet rétegszámától való függés miatt az ingadozó rétegvastagságra vonatkozó módszer, ellentétben az állandó rétegvastagságra vonatkozó módszerrel, csak egyféle rétegszámú részecskékből álló

sokaság esetén alkalmazható. A rétegvastagság ingadozásának figyelembe vételével már viszonylag kis, néhány százalékos ingadozás esetén is lényegesen jobb szórásgörbe illeszkedést, és pontosabb szóráshossz-sűrűség eloszlást kaptam.

## 5.2.11. Szóráshossz-sűrűség meghatározása optimumkereséssel

A szórásgörbék modellezésének a célja azon modellparaméter értékek meghatározása, melyek mellett a szimulált szórásgörbe, és a mért szórásgörbe egybeesésének a valószínűsége a legnagyobb. Az egybeesés a valószínűsége akkor a legnagyobb, ha

$$\chi^2 = \sum_{mérésipontok} \left( \frac{I_{mért} - I_{szimulált}}{\sigma_{mért}} \right)^2 \tag{95}$$

hiba négyzetösszeg minimális, ahol $I_{mért}$ a mért szórásgörbe egy-egy pontja, $\sigma_{mért}$ a mérés véletlen hibájának szórása, és $I_{szimuláltl}$ a szimulált szórásgörbe megfelelő pontja. Mivel a mért szórásgörbe pontjai, és a pontokhoz tartozó véletlen hibák szórásai adottak, ezért a hiba négyzetösszeg a szimulált szórásgörbétől, azaz közvetett módon a modellparaméterek értékeitől függ. Tehát, a mért szórásgörbével a legnagyobb valószínűséggel egybeeső szimulált szórásgörbe meghatározása a $\chi^2$ hiba négyzetösszeget minimalizáló, optimális modellparaméter értékek meghatározására vezethető vissza. A $\chi^2$ hiba négyzetösszeg a modellparamétereknek nem lineáris függvénye, ezért a hiba négyzetösszeg minimalizálása egy nemlineáris optimalizálási probléma.

A $\chi^2$ hiba négyzetösszeg kiszámításához szükséges szimulált szórásgörbét a 4.4 alfejezetben leírtak alapján kapott harmonikus szórásgörbe összetevők felhasználásával számítottam ki. A harmonikus szórásgörbe összetevőket az átlagos rétegvastagság ($d$), és a rétegvastagság ingadozása ($\sigma_{fluktuáció}$) modellparaméterek alapján számítottam ki, minden a mérés során figyelembe vett szórási rendre ($N$), és minden figyelembe vett rétegszámra ($M$). Egy adott rétegszámra vonatkozó eredő szórásgörbét a harmonikus szórásgörbe összetevőkből, az (22) egyenlet, valamint a harmonikus szóráshossz sűrűség súly ($a_n$) modellparaméterek felhasználásával számítottam ki. Az eredő szórásgörbét minden figyelembe vett rétegszámra kiszámítottam, valamint egységnyi térfogatú mintára normáltam. Majd az egységnyi térfogatra normált, eredő szórásgörbéket a rétegszámoknak megfelelő térfogattört ($V_m$) modellparaméterekkel súlyozva összegeztem. A szimulált szórásgörbét az összegzés eredményeképpen kaptam meg.

A különböző rétegszámú részecskék által elfoglalt térfogatarányok ($V_m$) figyelembe vett rétegszám esetén egy-egy modellparaméterrel bővítik a modellparaméterek halmazát. Túl nagy számú modellparaméter esetén az optimalizáló eljárás sebessége nagymértékben csökken. Ezért csak az 1 és 100 közötti rétegszámú részecskéket vettem figyelembe. A 100-nál nagyobb rétegszámú részecskék elhanyagolása azért nem fog az általam vizsgált szórásgörbék esetében hibát okozni, mert a 100, és az annál lényegesen nagyobb rétegszámú részecskék szórásgörbéje a detektor feloldóképessége mellett már megkülönböztethetetlen, így legfeljebb a 100 rétegű részecskék részarányához fog hozzáadódni a 100 rétegnél nagyobb rétegszámú részecskék részaránya is.

A különböző rétegszámú részecskék térfogati törtjeit ($V_m$) 4 féle módon írtam le. A termodinamikai leírásban a térfogati tört

$$V_m \propto m \exp(\beta m) \tag{96}$$

volt. Az exponenciális leírásmódban a térfogati törtet a

$$V_m \propto \exp(\beta m)$$

(97)

egyenlet alapján számítottam ki. A reciprokos leírásmód szerint a térfogati törteket a

$$V_m \propto \frac{1}{m^{\beta}}$$

(98)

egyenletből nyertem. Az eddig bemutatott leírásmódokban a térfogati törtek helyett a $\beta$ értéket vettem fel modellparaméterként. Végül a szabad leírásmódban az 1 és 100 közötti rétegszámokra vonatkozó térfogati törteket vettem fel modellparaméterekként. A szabad térfogattört leírásmód a modellparaméterek számának drámai növekedésével és az optimalizáció drasztikus lelassulásával járt, ezért ezt a leírásmódot csak az optimum közelében alkalmaztam.

A modellezett szórásgörbe kiszámításához használt szórásgörbe összetevők a rétegvastagság ingadozásától függenek, ezért a rétegvastagság ingadozásának minden változása esetén újra ki kell számítani a szórásgörbe összetevőket. A szórásgörbe összetevők újraszámítása annyira időigényes, hogy elfogadhatatlanul lelassítaná az optimalizációt. Ezért előre kiszámított szórásgörbe összetevő készleteket használtam fel az optimalizálás gyorsítása érdekében. Egy-egy készletben egy adott rétegvastagságnak, és rétegvastagság ingadozásnak megfelelő szórásgörbe összetevők voltak, az összes figyelembe vett szórási rendre, és rétegszámra. A különböző készletekre, azaz rétegvastagság ingadozásokra egyenként optimalizáltam, és globális optimumként a legkisebb $\chi^2$ hiba négyzetösszeget eredményező rétegvastagság ingadozást fogadtam el. A $\sigma_{fluktuáció}$=0, 0.625, 1.25, 1.375, … 10 %, rétegvastagság ingadozásnak megfelelő szórásgörbe összetevő készleteket használtam fel az optimalizáláshoz.

A szimulált szórásgörbe kiszámításához használt szórási modell olyan idealizált mérési körülményeket feltételez, melyeknek a valódi mérési körülmények nem tesznek eleget. Az 5.1.3 alpontban megállapítottam, hogy a szórásgörbék a detektor rossz feloldóképessége miatt torzulnak. A torzulást normális eloszlású függvénnyel való konvolúcióval sikerült leírni, azonban a mért szórásgörbe a mérés véletlen hibája miatt nem korrigálható dekonvolúcióval. Ezért a valódi mérési körülményeket csak a szimulált szórásgörbe megfelelő torzításával, azaz normális eloszlással való konvolúcióval lehet figyelembe venni. A konvolúcióban szereplő normális eloszlás szórását ($\sigma_{detektor}$) modellparaméternek tekintem. A konvolúcióból kapott szórásgörbe már a valódi mérési körülményeknek megfelelő.

A szimulált szórásgörbe diffrakciós csúcsainak maximumhelyei az optimalizáció folyamán megváltozhatnak a szóráshossz sűrűség súlyok értékeinek, illetve előjeleinek változásából kifolyólag. Ezért az optimalizáció kezdetén jól illeszkedő szórási változó skálák illeszkedése az optimalizáció folyamán elromolhat. Az illeszkedés hibája az optimumtól távol nem okoz nagy hibát, azonban az optimum közelében döntően befolyásolhatja az optimalizáció kimenetelét. Ezért felvettem az optimalizáció modellparaméterei közé a szimulált szórásgörbe skálájának 0 ($k_{0,szimuláltl}$), és 1 ($k_{1,szimulált}$) pontját, és a szimulált szórásgörbét mindig az ennek megfelelő szórási változó skálára transzformáltam a hiba négyzetösszeg kiszámítása előtt.

A $\chi^2$ hiba négyzetösszeget minimalizáló modellparaméter értékek meghatározására a MATLAB alkalmazás „lsqnonlin” optimum kereső eljárását használtam. Az „lsqnonlin” eljárás az optimalizáció minden lépésében automatikusan választja ki a legmegfelelőbb módszert a Gauss-Newton és a Levenberg-Marquardt optimum kereső módszerek közül. Az optimalizálás akkor ért véget, amikor a $\chi^2$ hiba négyzetösszeg relatív változása egy beállított küszöbérték alá csökkent.

A leírt eljárást az 5.3 alfejezetben mutatom be konkrét példán.

# 5.3. A DPPC/víz liposzómarendszer szerkezetvizsgálata

A DPPC/víz liposzóma rendszer szerkezetét a kisszögű röntgenszórás mérések eredményei alapján vizsgáltam. A rendszer szerkezeti sajátságait gömbszimmetrikus héjszerkezetek kisszögű szórásának szimulációja alapján értelmeztem.

A DPPC(30 tömeg%)/víz liposzóma rendszert a 4.1 alfejezetben leírt módon állítottam elő. A liposzómarendszer szerkezetét 26, 38, és 46 °C hőmérsékleten, azaz gél, hullámos gél és folyadékkristályos fázisban vizsgáltam.

A DPPC/víz rendszer kisszögű szórásgörbéit a Jusifa mérőállomáson mértem. A minta kisszögű röntgenszórását a 4.2 alfejezetben leírtak szerint mértem meg. A mérési eredményeket az xmeseva programmal dolgoztam fel, a 4.3 alfejezetben leírtaknak megfelelően. A mért szórásgörbéket a feldolgozás eredményeként kaptam meg.

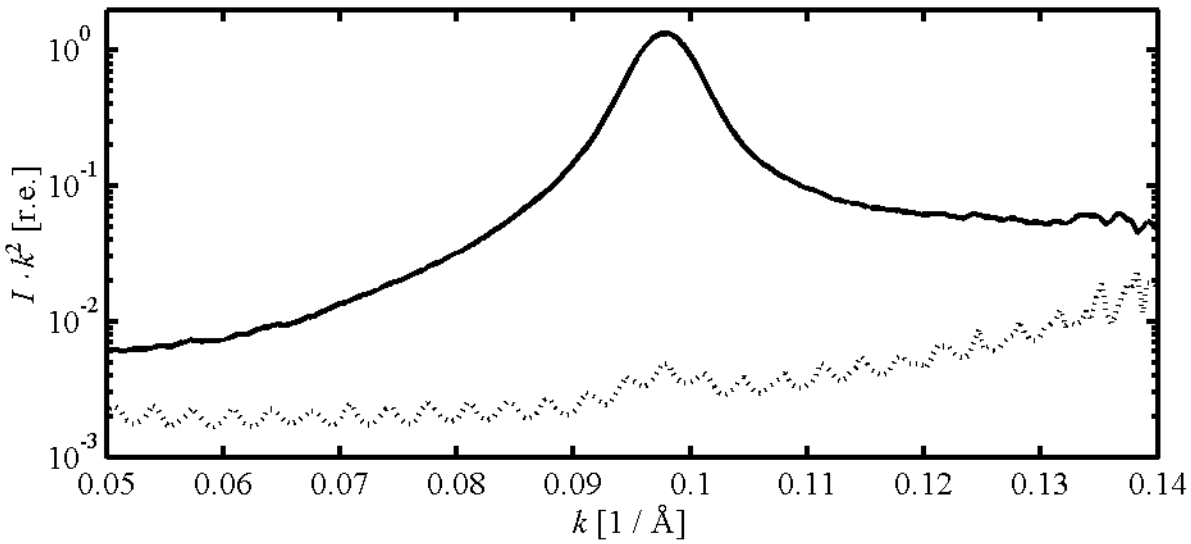
A rendszer kisszögű szórását a 4.4 alfejezetben leírt gömbszimmetrikus héjszerkezetekre vonatkozó modell alapján szimuláltam. A kísérleti eredményekre a legnagyobb valószínűséggel illeszkedő szimulációt a szórásgörbék közötti $\chi^2$ hiba négyzetösszeg minimalizálásával határoztam meg az 5.2.11 alpont szerint. A mért és a szimulált szórásgörbék jó illeszkedése esetén a modellt a vizsgált minta szerkezeti sajátságait jól leíró modellként fogadtam el. A hiba négyzetösszeget minimalizáló szimulációs értékeket pedig a vizsgált minta szerkezeti sajátságaira érvényes értékeknek tekintettem.

A minták szerkezetvizsgálata alapján nyert információt általánosítva, az eredmények tükrében kívánom a minták egyes (gél, hullámos gél, folyadékkristályos) fázisainak fizikai kémiai sajátságait értelmezni.

## 5.3.1. A DPPC/víz rendszer gél fázisának szerkezetvizsgálata

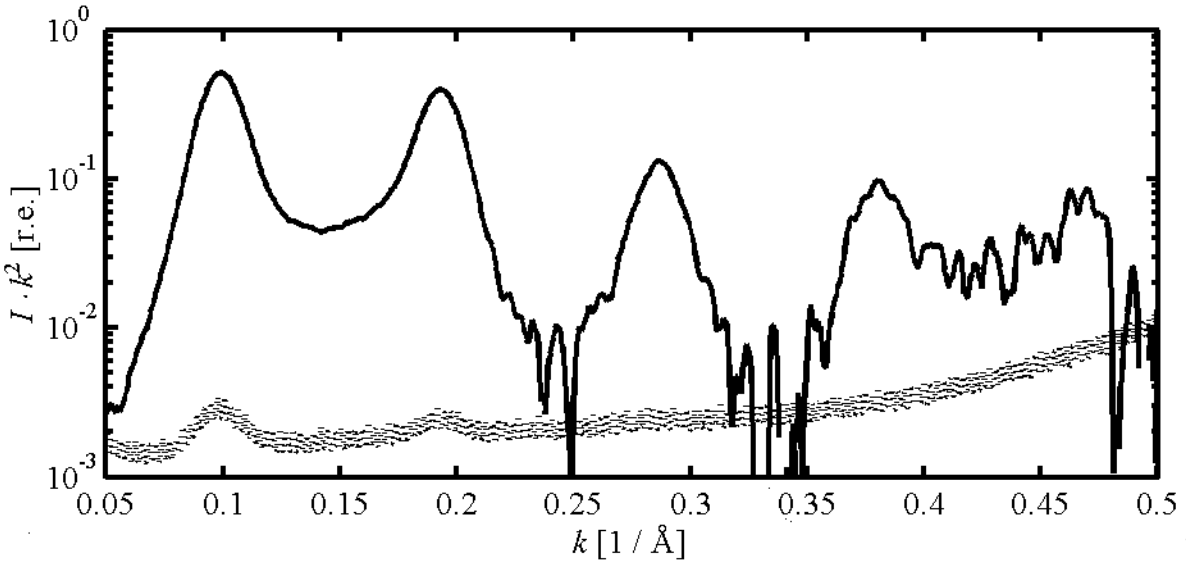
A DPPC(30 tömeg%)/víz liposzómarendszer gél fázisának kisszögű röntgen szórását 26 °C-os állapotban mértem. E minta a dolgozatom eddigi részében az "állatorvosi ló" szerepét töltötte be, mert az eddig bemutatott szórásképek és szórásgörbék legnagyobb része ennek a mintának a méréseit mutatta be.

A nyers méréseket a 15. ábrán mutattam be. A minta kisszögű szórását 935, 1385, 1835, 2735, 3630 mm minta-detektor távolságon mértem meg. A 3630 mm-es minta-detektor távolságnál a detektor az elsőrendű diffrakciós csúcsot, a 935 mm-es távolságnál az első és ötödik rendek közötti tartományt fogta át.




40. ábra. A DPPC/víz rendszer gél fázisának 3630 mm minta-detektor távolságnál mért szórásgörbéje (folytonos), és a mérés hibája (szaggatott, 10x).

A héjszerkezet átlagos rétegvastagságát a 3630 mm-en mért szórásgörbe (40. ábra) alapján határoztam meg. Az elsőrendű maximum helye $k_{max,1}$=0.098 1/Å, és a Bragg egyenlet (84) alapján kapott átlagos rétegvastagság $d$=63.7 Å, mely megfelel az irodalmi értéknek [55, 59].




41. ábra. A DPPC/víz rendszer gél fázisának 935 mm minta-detektor távolságnál mért szórásgörbéje (folytonos), és a mérés hibája (szaggatott, 10x).

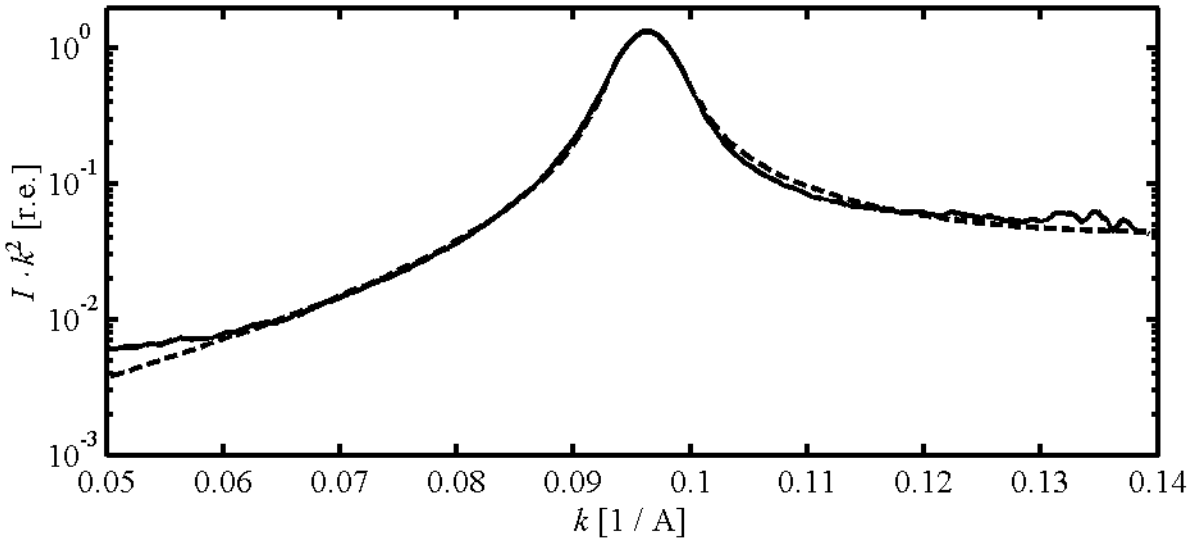
Az elektronsűrűség együtthatók előjelviszonyát a 935 mm-en mért szórásgörbéből (41.ábra), az 5.2.3 alpont alapján határoztam meg. Az elsőrendű együttható előjelét önkényesen pozitívnak vettem fel. A szórásgörbe diffrakciós minimumainak tulajdonságait, és az abból levont következtetéseket az alábbi táblázatban foglaltam össze:

| $n$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Minimum típusa | nem éles | éles | éles | nem éles | |
| Előjelváltás | van | nincs | nincs | van | |
| signum($a_n$) | +1 | -1 | -1 | -1 | +1 |

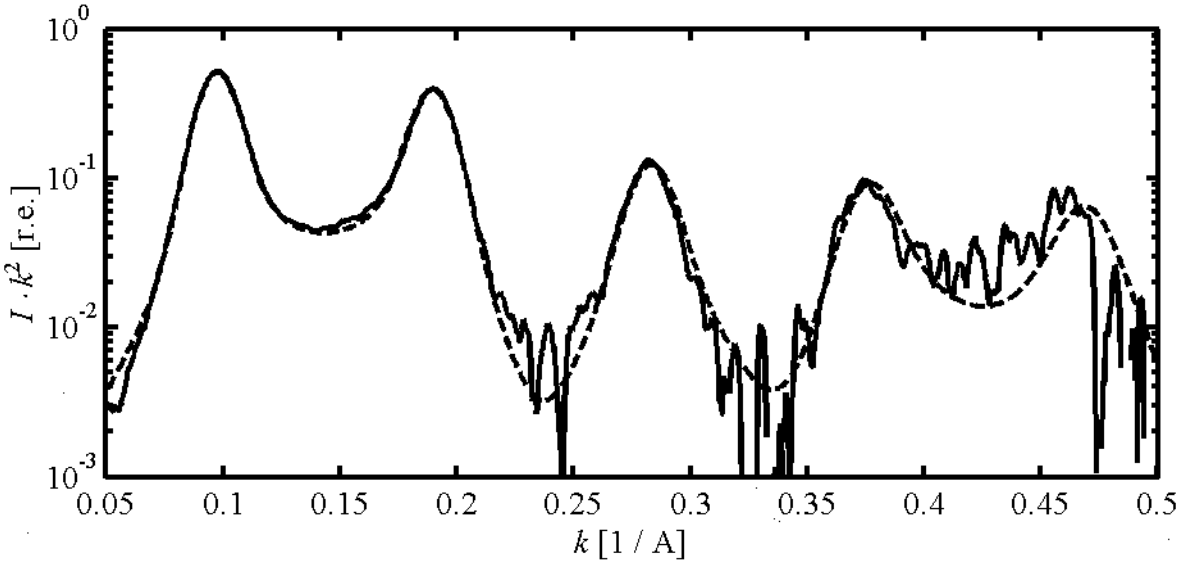
### 5.3.1.1.2. Optimumkeresés reciprokos rétegszám-térfogattört függés mellett

Az optimális szimulált szórásgörbék, és a legrövidebb valamint a leghosszabb minta-detektor távolság mellett szórásgörbék illeszkedését a 42. és a 43. ábrákon mutattam be. Az illeszkedés pontos.

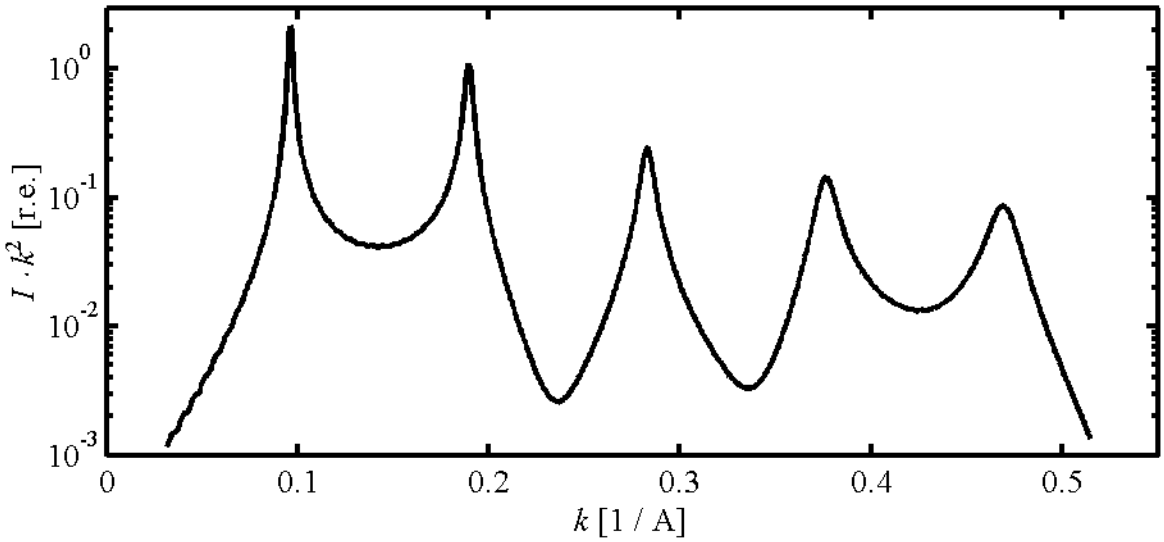
Az optimális eredményeképpen kapott szimulált, éles szórásgörbét a 44. ábrán ábrázoltam.




42. ábra. A DPPC/víz rendszer gél fázisának 3630 mm minta-detektor távolságnál mért szórásgörbéje az optimalizált tartományban (folytonos), valamint az optimális szimulált szórásgörbe (szaggatott).




43. ábra. A DPPC/víz rendszer gél fázisának 935 mm minta-detektor távolságnál mért szórásgörbéje az optimalizált tartományban (folytonos), valamint az optimális szimulált szórásgörbe (szaggatott).




44. ábra. A DPPC/víz rendszer gél fázisának szimulált, éles szórásgörbéje.

Az optimálás eredményeit az alábbi táblázatban foglaltam össze:

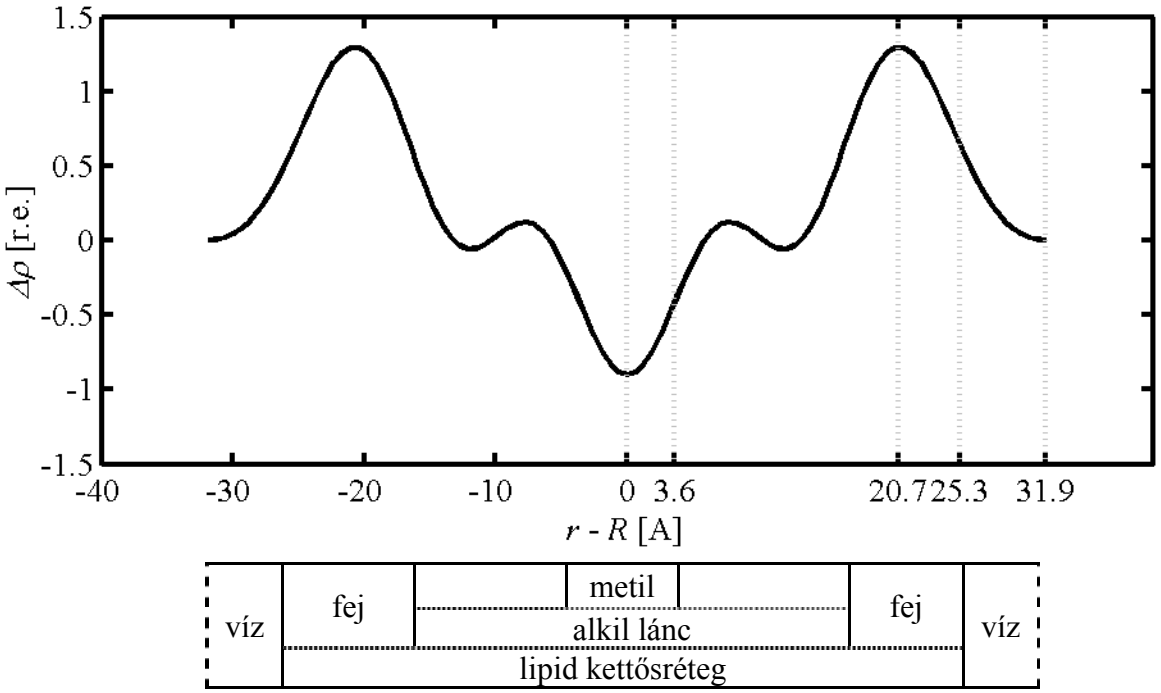
| | |
|---|---|
| Hiba négyzetösszeg ($\chi^2$) | $1.76 \cdot 10^6$ |
| Átlagos rétegvastagság ($d$) | 63.7 Å |
| Rétegvastagság ingadozása ($\sigma_{fluktuáció}$) | 2.0 Å (3.12 %) |
| Elektronsűrűség együttható ($a_1$) | 0.512 |
| Elektronsűrűség együttható ($a_2$) | -0.47 |
| Elektronsűrűség együttható ($a_3$) | -0.283 |
| Elektronsűrűség együttható ($a_4$) | -0.254 |
| Elektronsűrűség együttható ($a_5$) | 0.223 |
| Rétegszám-térfogattört kitevő ($\beta$) | -0.817 |
| Detektor elmosódás szórása ($\sigma_{detektor}$) | 1.5 mm |

Az elektronsűrűség együtthatókból a (73) egyenlet alapján kiszámított elektronsűrűség eloszlást a 45. ábrán ábrázoltam. A legnagyobb elektronsűrűségű régiók a lipid fejcsoportok régiói, melyeknek helyét az eloszlás maximumai jelölik, a lipid kettősréteg vastagságára jellemző fej-fej távolság $d_{fej\text{-}fej}$=41.4 Å. A második legnagyobb elektronsűrűségű régiók a víz régiók, melyek a fejcsoportokon kívül helyezkednek el. A legkisebb elektronsűrűségű régió a lipid molekulák alkil láncainak régiója, mely a fejcsoport régiók között található. Az alkil láncokat lezáró, lényegesen kisebb elektronsűrűségű metil csoportok az alkil lánc régió középpontjában helyhez kötöttek.

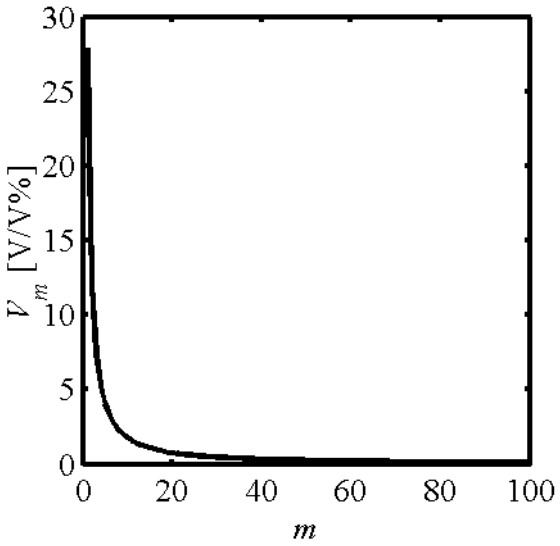
Az optimális rétegszám-térfogattört eloszlást a 46. ábrán ábrázoltam. A rétegszám térfogat szerinti átlaga: 25.3.

A rétegvastagságra, illetve a fej-fej távolságra kapott értékek jó egyezésben vannak az irodalmi forrásokkal [45,55,56]. A saját és az irodalmi értékek egyezése az alkalmazott módszerek helyességét támasztják alá.

Az irodalmi eredményekhez képest új eredmény az elektronsűrűség együtthatók előjelviszonyának meghatározása, a réteg vastagságingadozásának meghatározása, valamint a rétegszám-térfogatszázalék eloszlás, és a rétegszám térfogati átlagának meghatározása.




45. ábra. A DPPC/víz rendszer gél fázisának elektronsűrűség eloszlása a réteg közepes sugarától való távolság függvényében.



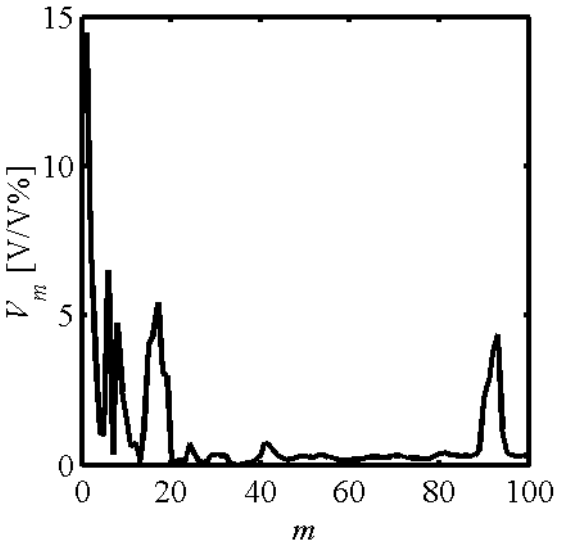

46. ábra. A DPPC/víz rendszer gél fázisának rétegszám-térfogatszázalék eloszlása az optimumban.

### 5.3.1.1.3. Optimumkeresés szabad térfogattört leírás mellett

A szabad térfogattört leírásmód melletti optimumkeresés esetén a reciprokos térfogat leírásmóddal nyert optimumból indultam ki.

A szabad térfogattört leírásmód mellett $\chi^2=1.65\cdot10^6$ hibanégyzet összeg minimumot kaptam. A kapott minimumérték csupán 10 %-ban tér el a reciprokos leírásmód mellett kapott minimumtól. Az optimumban felvett modellparaméter értékek csekély mértékben, legfeljebb 1%-ban tértek el a reciprokos leírásmód esetében felvett értékektől, ezért a kapott eredmények ábrázolásától eltekintek. Kivételt képeznek ez alól a térfogattört értékek, melyek nagymértékben

megváltoztak a szabad leírásmódban. A szabad leírásmód mellett nyert térfogattörteket a 47. ábrán ábrázoltam.




47. ábra. Adott rétegszámú ($m$) részecskék térfogatszázalékos aránya ($V_m$) a részecskék által elfoglalt összes térfogathoz viszonyítva, a DPPC/víz rendszer 26 °C-on mért szórásgörbéjére illesztett modellparaméterek alapján.

Arra a következtetésre jutottam, hogy az optimum kereső eljárás a már elérte azt az optimumot, mely után a mért szórásgörbék valódi sajátságai helyett a mérési módszer véletlen hibáiból eredő eltérések kerülnek előtérbe. Erre utal a $\chi^2$ hiba négyzetösszeg értékének a vártnál kisebb mértékű csökkenése is. Ezért a reciprokos térfogattört leírásmód mellett kapott optimumot fogadtam el az optimumkereső eljárás eredményének.

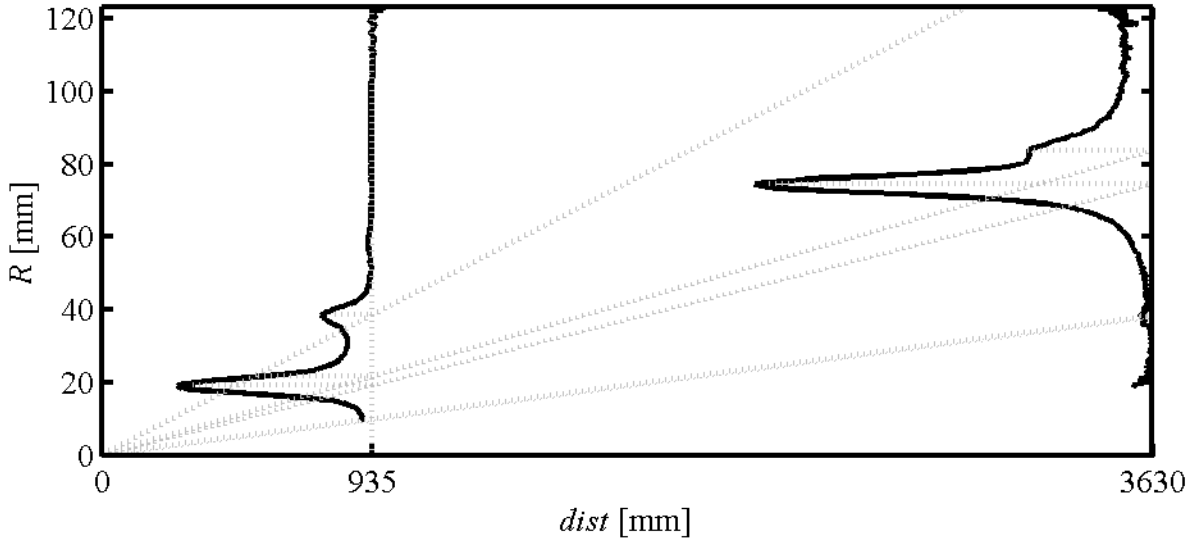
#### 5.3.1.2. „hagyományos" Fourier rekonstrukció

Az 5.2 alfejezetben az optimumkeresés mellett két másik „hagyományos" Fourier rekonstrukciós módszert is leírtam: az 5.2.7 alpontban az állandó rétegvastagságú rétegszerkezetekre vonatkozó Fourier rekonstrukciót, valamint az 5.2.11 alpontban az ingadozó rétegvastagságú, egyféle rétegszámú rétegszerkezetekre vonatkozó rekonstrukciót. Az ott szereplő példákban az optimumkeresésből kapott éles szórásgörbék Fourier rekonstrukcióját végeztem el, így az említett példákban kapott eredmények a DPPC/víz rendszer gél fázisára vonatkozó eredmények.

## 5.3.2. A DPPC/víz rendszer hullámos gél fázisának szerkezetvizsgálata

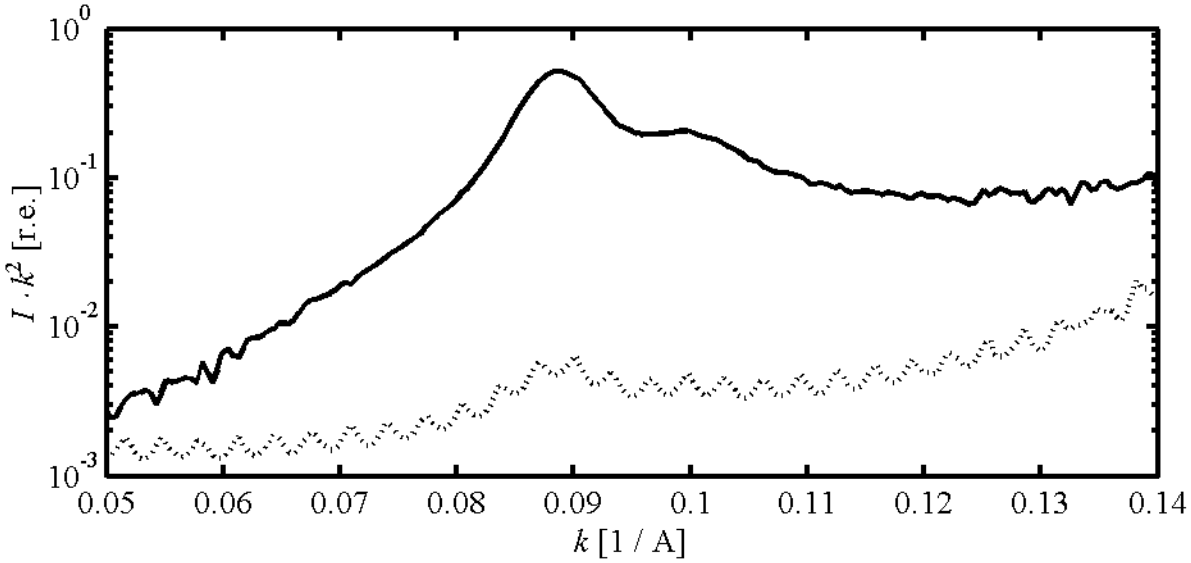
#### 5.3.2.1.1. Mérési eredmények

A DPPC(30 tömeg%)/víz liposzómarendszer hullámos gél fázisának kisszögű röntgen szórását 38 °C-os állapotban mértem. A nyers méréseket a 48. ábrán tüntettem fel. A 3630 mm-es minta-detektor távolságnál a detektor az elsőrendű diffrakciós csúcsot, a 935 mm-es távolságnál az első és ötödik rendek közötti tartományt fogta át. A nagyobb minta-detektor távolságon mért, jobb feloldású szórásgörbén három diffrakciós csúcs látható. A kisebb szórási szöghöz tartozó csúcs a hullámos gél fázis kb. 120 Å periódushosszú felületi hullámaiból adódik. A nagyobb szórási szög alatt látszó főmaximum és váll a rétegszerkezet sugárirányú periódusának (1,0) és (1,1) reflexiói. A kisebb minta-detektor távolságon mért szórásgörbén az említett csúcsok közül csak a főmaximum látható a rosszabb feloldás miatt.

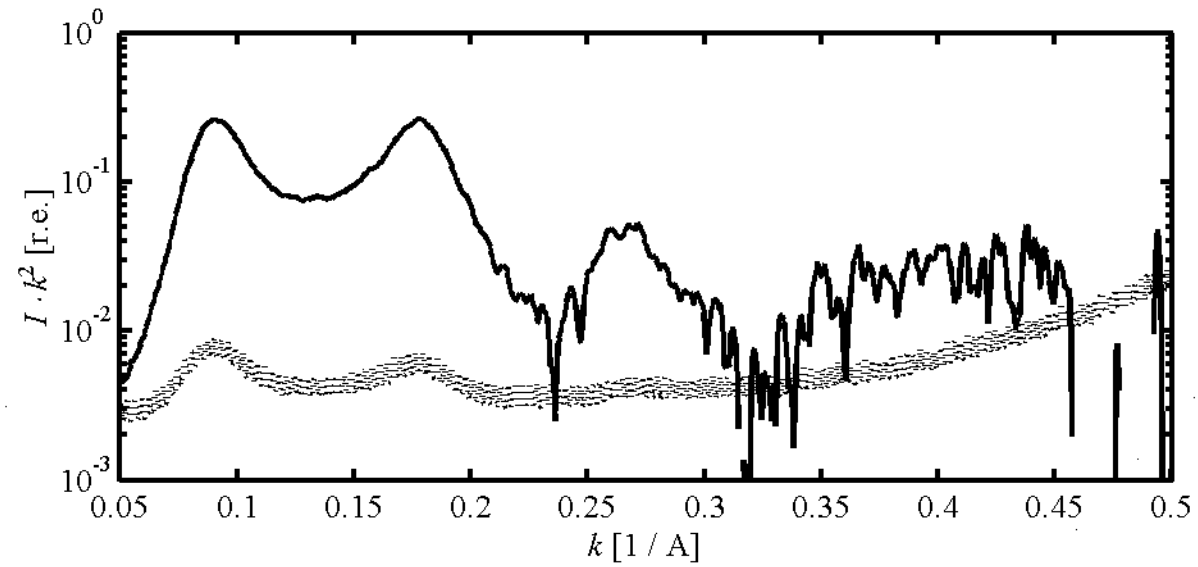



48. ábra. A DPPC/víz rendszer hullámos gél fázisának mért szórásgörbéi a minta-detektor távolság függvényében.

A héjszerkezet átlagos rétegvastagságát a 3630 mm-en mért szórásgörbe (49. ábra) alapján határoztam meg. Az elsőrendű maximum helye $k_{max,1}$=0.089 1/Å, a Bragg egyenlet (84) alapján kapott átlagos rétegvastagság $d$=70.7 Å, mely megfelel az irodalmi értékeknek [55, 58].




49. ábra. A DPPC/víz rendszer hullámos gél fázisának 3630 mm minta-detektor távolságnál mért szórásgörbéje (folytonos), és a mérés hibája (szaggatott, 10x).




50. ábra. A DPPC/víz rendszer hullámos gél fázisának 935 mm minta-detektor távolságnál mért szórásgörbéje (folytonos), és a mérés hibája (szaggatott, 10x).

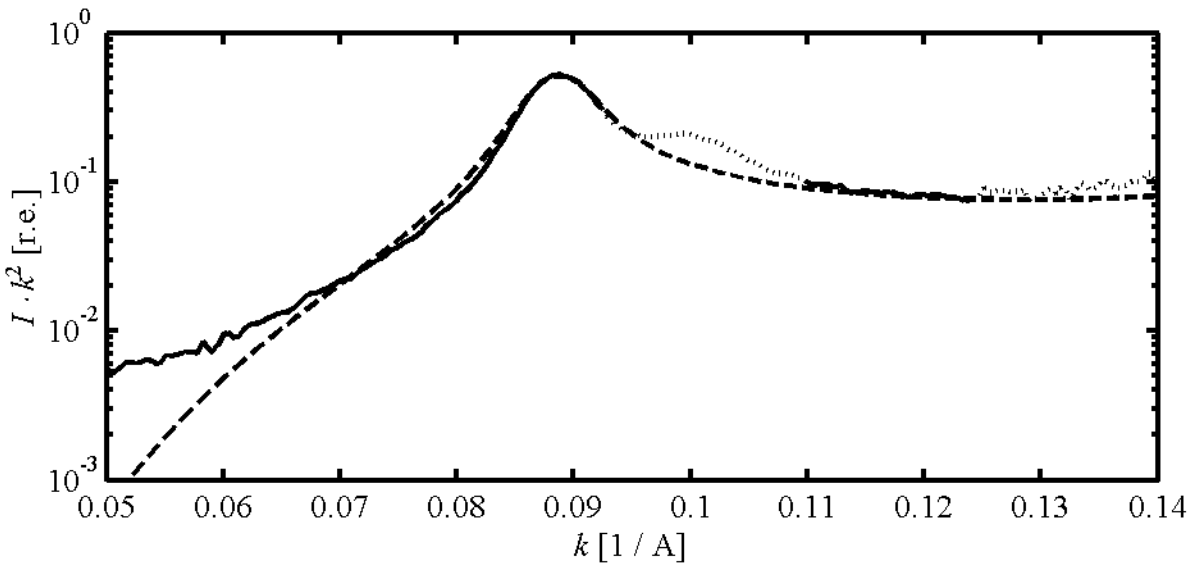
Az elektronsűrűség együtthatók előjelviszonyát a 935 mm-en mért szórásgörbéből (50. ábra), az 5.2.3 alpont alapján határoztam meg. Az elsőrendű együttható előjelét önkényesen pozitívnak vettem fel. A szórásgörbe diffrakciós minimumainak tulajdonságait, és az abból levont következtetéseket az alábbi táblázatban foglaltam össze:

| $n$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Minimum típusa | nem éles | éles | éles | nincs | |
| Előjelváltás | van | nincs | nincs | van | |
| signum($a_n$) | +1 | -1 | -1 | -1 | +1 |

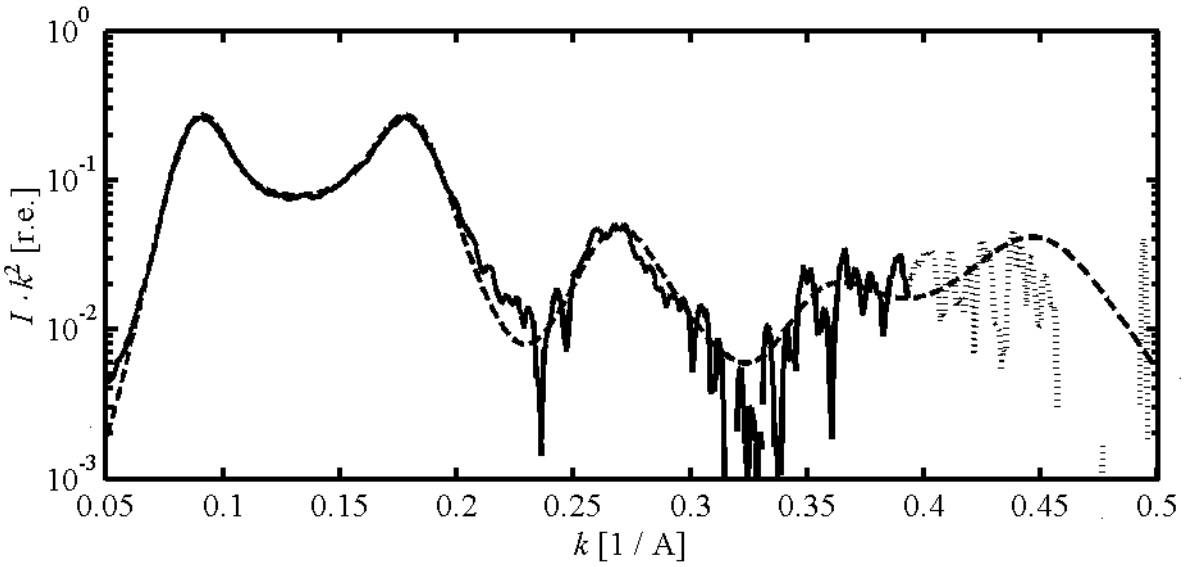
### 5.3.2.1.2. Optimumkeresés reciprokos rétegszám-térfogattört függés mellett

Az alkalmazott modell nem alkalmas a rétegek felületi mintázatának modellezésére, következésképpen az optimumkeresést módszeres hibaként terhelve helytelen optimumot eredményezne a felületi mintázatból adódó szórásgörbe csúcs figyelembe vétele. Ezért az optimumkeresés során nem vettem figyelembe a 3630 mm-es minta-detektor távolságon mért szórásgörbe 0.092 és 0.110 1/Å közötti, egyértelműen a felületi mintázatra jellemző szakaszát.

Az optimális szimulált szórásgörbék, és a kétféle minta-detektor távolság mellett mért szórásgörbék illeszkedését az 51. és az 52. ábrákon mutattam be. Az illeszkedés az optimumkeresés során figyelmen kívül hagyott szakasz kivételével pontos.




51. ábra. A DPPC/víz rendszer hullámos gél fázisának 3630 mm minta-detektor távolságnál mért szórásgörbéje az optimalizált tartományban (folytonos), és a tartományon kívül (pontozott), valamint az optimális szimulált szórásgörbe (szaggatott).

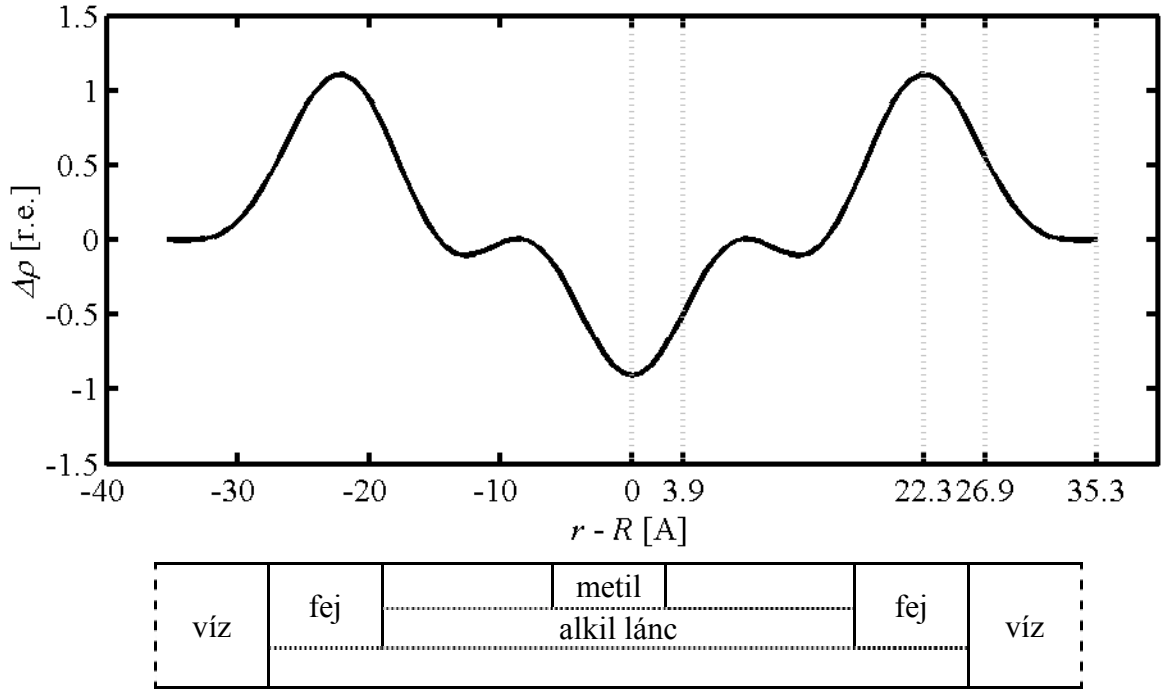



52. ábra. A DPPC/víz rendszer hullámos gél fázisának 935 mm minta-detektor távolságnál mért szórásgörbéje az optimalizált tartományban (folytonos), és a tartományon kívül (pontozott), valamint az optimális szimulált szórásgörbe (szaggatott).

Az optimálás eredményeit az alábbi táblázatban foglaltam össze:

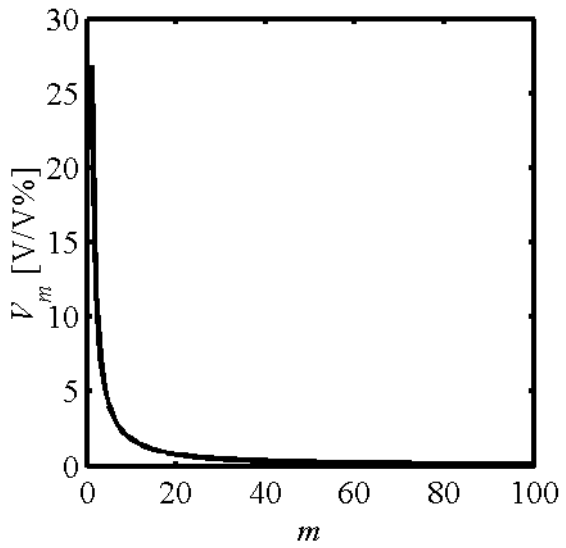
| | |
|---|---|
| Hiba négyzetösszeg ($\chi^2$) | $3.34 \cdot 10^5$ |
| Átlagos rétegvastagság ($d$) | 70.7 Å |
| Rétegvastagság ingadozása ($\sigma_{fluktuáció}$) | 4.0 Å (6.25 %) |
| Elektronsűrűség együttható ($a_1$) | 0.443 |
| Elektronsűrűség együttható ($a_2$) | -0.479 |
| Elektronsűrűség együttható ($a_3$) | -0.228 |
| Elektronsűrűség együttható ($a_4$) | -0.143 |
| Elektronsűrűség együttható ($a_5$) | 0.24 |
| Rétegszám-térfogattört kitevő ($\beta$) | -1.18 |
| Detektor elmosódás szórása ($\sigma_{detektor}$) | 1.63 mm |

Az elektronsűrűség együtthatókból a (73) egyenlet alapján kiszámított elektronsűrűség eloszlást az 53. ábrán ábrázoltam. A legnagyobb elektronsűrűségű régiók a lipid fejcsoportok régiói, melyeknek helyét az eloszlás maximumai jelölik, a lipid kettősréteg vastagságára jellemző fej-fej távolság $d_{fej\text{-}fej}$=44.5 Å. A második legnagyobb elektronsűrűségű régiók a víz régiók, melyek a fejcsoportokon kívül helyezkednek el. A legkisebb elektronsűrűségű régió a lipid molekulák alkil láncainak régiója, mely a fejcsoport régiók között található. Az alkil láncokat lezáró, lényegesen kisebb elektronsűrűségű metil csoportok az alkil lánc régió középpontjában helyhez kötöttek.




53. ábra. A DPPC/víz rendszer hullámos gél fázisának elektronsűrűség eloszlása a réteg közepes sugarától való távolság függvényében.

Az optimális rétegszám-térfogattört eloszlást az 54. ábrán ábrázoltam. A rétegszám térfogat szerinti átlaga: 14.2.




54. ábra. A DPPC/víz rendszer hullámos gél fázisának rétegszám-térfogatszázalék eloszlása az optimumban.

A rétegvastagságra, a fej-fej távolságra, és az elektronsűrűség eloszlásra kapott értékek jó egyezésben vannak az irodalmi értékekkel [14, 19]. A saját és az irodalmi értékek egyezése az alkalmazott módszerek helyességét támasztják alá.

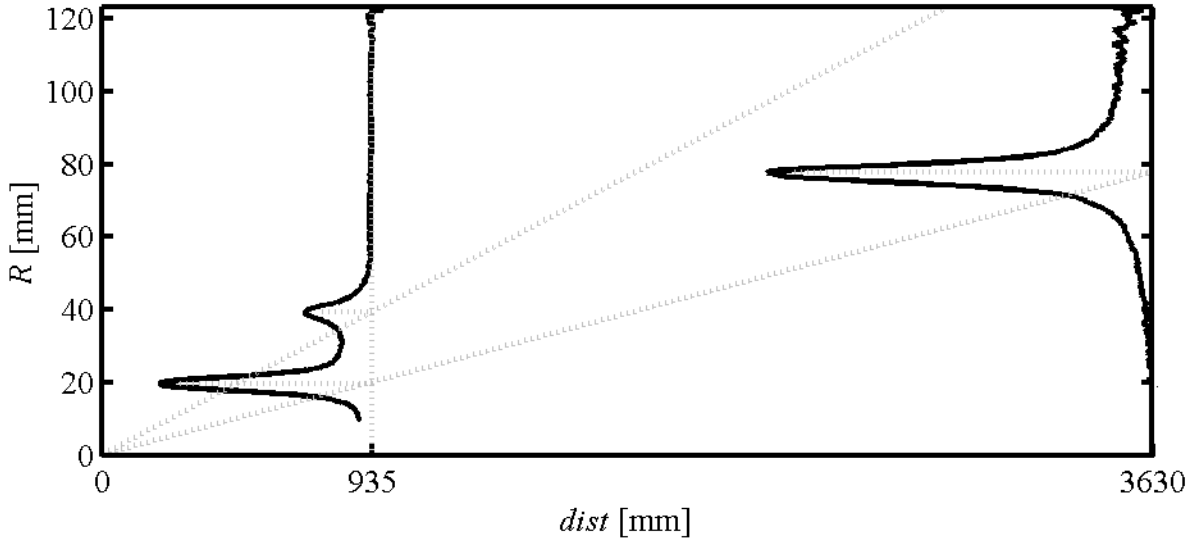
Az irodalmi eredményekhez képest új eredmény az elektronsűrűség együtthatók előjelviszonyának meghatározása, a réteg vastagságingadozásának meghatározása, valamint a rétegszám-térfogatszázalék eloszlás, és a rétegszám térfogati átlagának meghatározása.

## 5.3.3. A DPPC/víz liposzómarendszer folyadékkristályos fázisának szerkezetvizsgálata

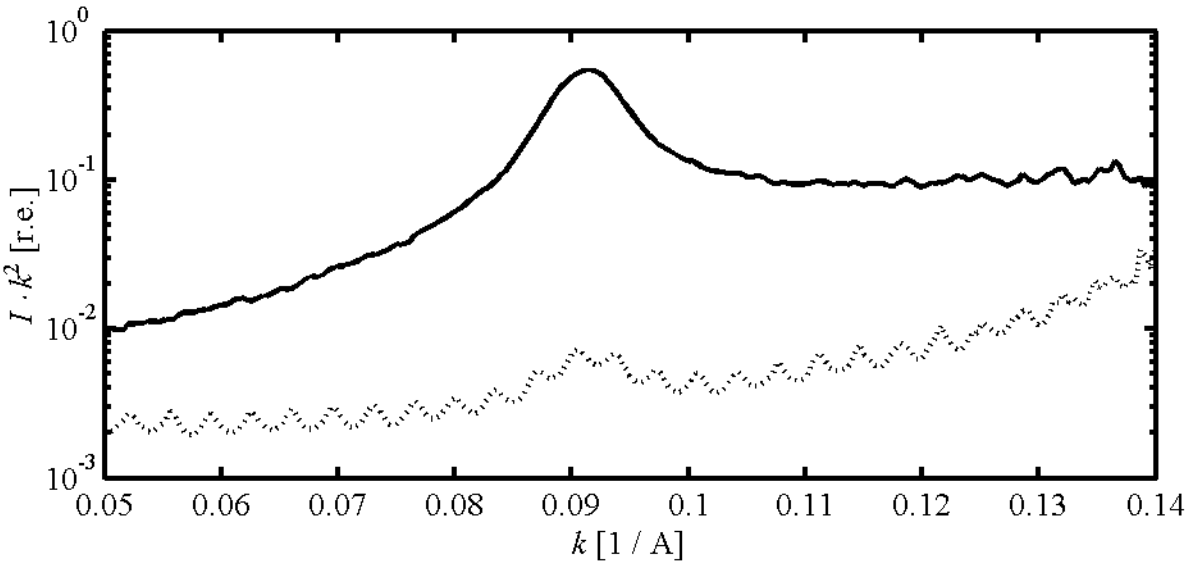
### 5.3.3.1.1. Mérési eredmények

A DPPC(30 tömeg%)/víz liposzómarendszer folyadékkristályos fázisának kisszögű röntgen szórását 46 °C-os állapotban mértem. A nyers méréseket az 55. ábrán mutatom be. A 3630 mm-es minta-detektor távolságnál a detektor az elsőrendű diffrakciós csúcsot, a 935 mm-es távolságnál az első és ötödik rendek közötti tartományt fogta át.

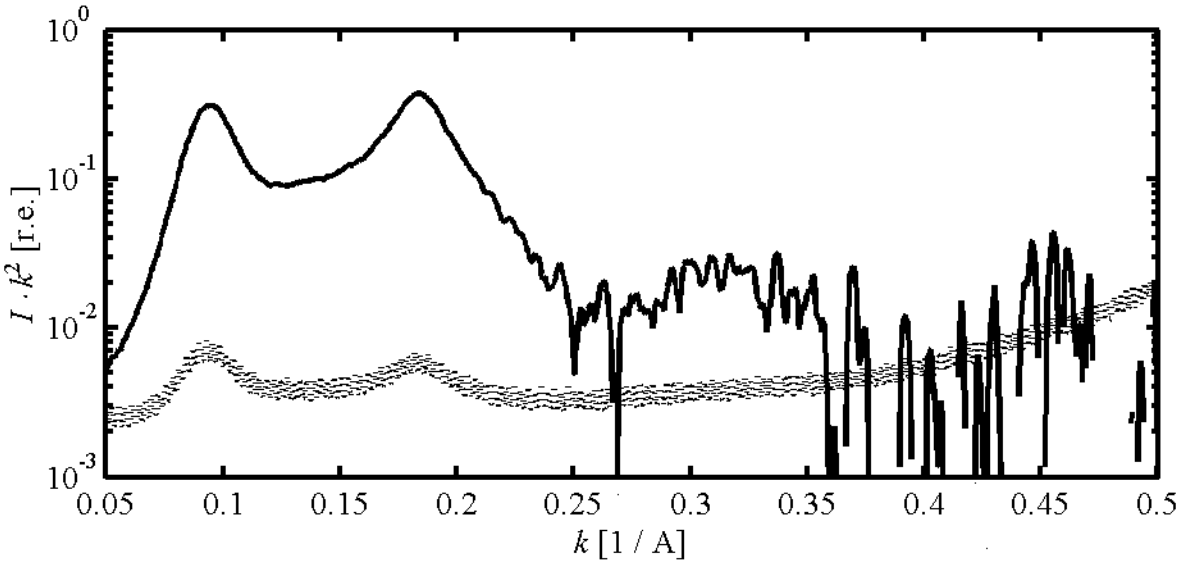
A héjszerkezet átlagos rétegvastagságát a 3630 mm-en mért szórásgörbe (56. ábra) alapján határoztam meg. Az elsőrendű maximum helye $k_{max,1}$=0.092 1/Å, és a Bragg egyenlet (84) alapján kapott átlagos rétegvastagság $d$=68 Å, mely megfelel az irodalmi értéknek [55, 59].




55. ábra. A DPPC/víz rendszer folyadékkristályos fázisának mért szórásgörbéi a minta-detektor távolság függvényében.




56. ábra. A DPPC/víz rendszer folyadékkristályos fázisának 3630 mm minta-detektor távolságnál mért szórásgörbéje (folytonos), és a mérés hibája (szaggatott, 10x).



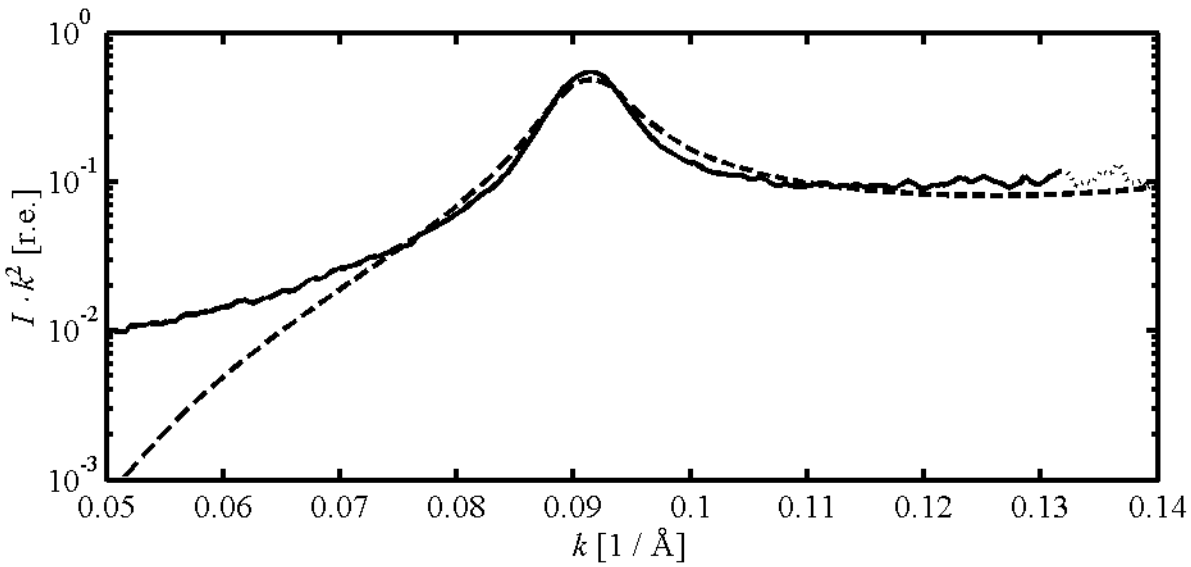

57. ábra. A DPPC/víz rendszer folyadékkristályos fázisának 935 mm minta-detektor távolságnál mért szórásgörbéje (folytonos), és a mérés hibája (szaggatott, 10x).

Az elektronsűrűség együtthatók előjelviszonyát a 935 mm-en mért szórásgörbéből (57. ábra), az 5.2.3 alpont alapján határoztam meg. Az elsőrendű együttható előjelét önkényesen pozitívnak vettem fel. A szórásgörbe diffrakciós minimumainak tulajdonságait, és az abból levont következtetéseket az alábbi táblázatban foglaltam össze:

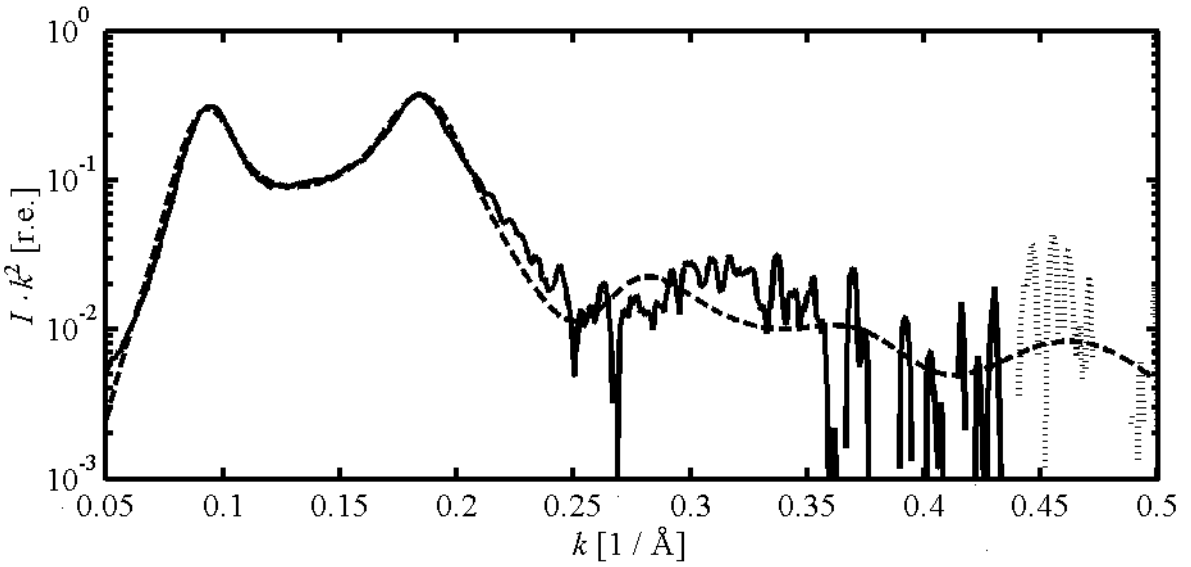
| $n$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Minimum típusa | nem éles | éles | nincs | éles | |
| Előjelváltás | van | nincs | van | nincs | |
| signum($a_n$) | +1 | -1 | -1 | +1 | +1 |

### 5.3.3.1.2. Optimumkeresés reciprokos rétegszám-térfogattört függés mellett

Az optimális szimulált szórásgörbék, és a kétféle minta-detektor távolság mellett szórásgörbék illeszkedését az 58. és 59. ábrákon mutattam be. Az illeszkedés jó, de kevésbé pontos, mint a gél fázisban, mert a mérések pontossága rosszabb, és a mintát kevesebb féle minta-detektor távolság mellett mértem meg.




58. ábra. A DPPC/víz rendszer folyadékkristályos fázisának 3630 mm minta-detektor távolságnál mért szórásgörbéje az optimalizált tartományban (folytonos), és a tartományon kívül (pontozott), valamint az optimális szimulált szórásgörbe (szaggatott).



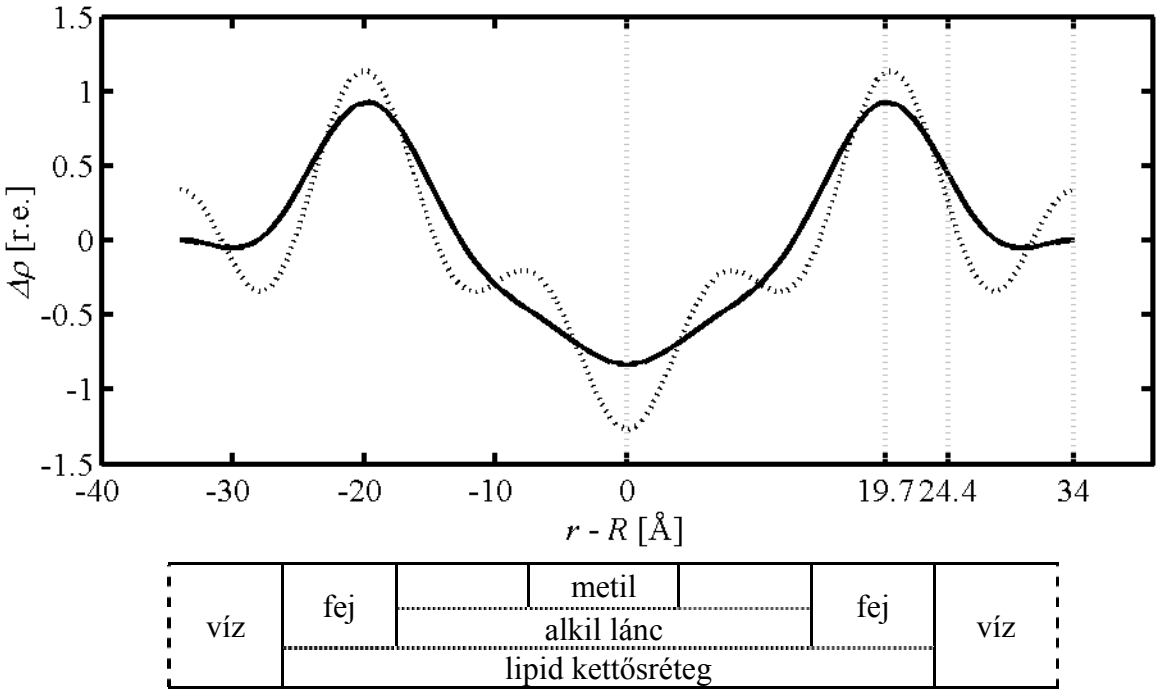

59. ábra. A DPPC/víz rendszer folyadékkristályos fázisának 935 mm minta-detektor távolságnál mért szórásgörbéje az optimalizált tartományban (folytonos), és a tartományon kívül (pontozott), valamint az optimális szimulált szórásgörbe (szaggatott).

Az optimálás eredményeit az alábbi táblázatban foglaltam össze:

| | |
|---|---|
| Hiba négyzetösszeg ($\chi^2$) | $1.18 \cdot 10^6$ |
| Átlagos rétegvastagság ($d$) | 68 Å |
| Rétegvastagság ingadozása ($\sigma_{fluktuáció}$) | 5.1 Å (7.5 %) |
| Elektronsűrűség együttható ($a_1$) | 0.448 |
| Elektronsűrűség együttható ($a_2$) | -0.564 |
| Elektronsűrűség együttható ($a_3$) | -0.155 |
| Elektronsűrűség együttható ($a_4$) | 0.107 |
| Elektronsűrűség együttható ($a_5$) | 0.122 |
| Rétegszám-térfogattört kitevő ($\beta$) | -1.20 |
| Detektor elmosódás szórása ($\sigma_{detektor}$) | 1.5 mm |

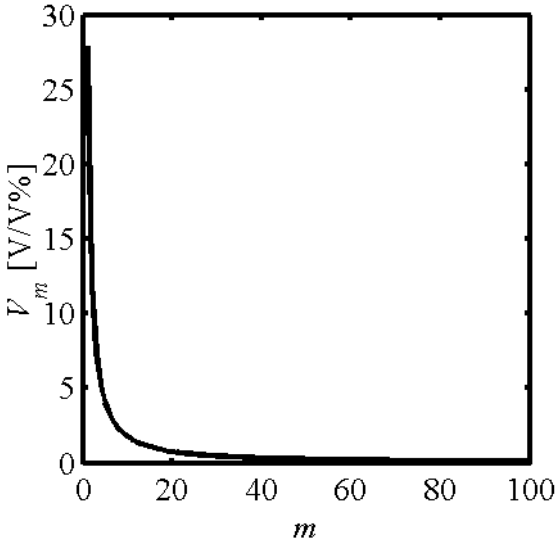
Az elektronsűrűség együtthatókból a (73) egyenlet alapján kiszámított elektronsűrűség eloszlást a 60. ábrán ábrázoltam. A legnagyobb elektronsűrűségű régiók a lipid fejcsoportok régiói, melyeknek helyét az eloszlás maximumai jelölik. A második legnagyobb elektronsűrűségű régiók a víz régiók, melyek a fejcsoportokon kívül helyezkednek el, és az előző, illetve következő réteg víz régióival szomszédosak. A lipid kettősréteg vastagságát a fejcsoportokhoz tartozó maximumhelyek távolságával szokás jellemezni, a maximumhelyek távolsága $d_{fej\text{-}fej}$=39.4 Å. . A legkisebb elektronsűrűségű régió a lipid molekulák alkil láncainak régiója, mely a fejcsoport régiók között található. Az alkil láncokat lezáró, lényegesen kisebb elektronsűrűségű metil csoportok minimuma szélesebb, mint a gél fázisok esetében, következésképpen a folyadékkristályos fázisban a láncvégi metil csoportok elhelyezkedése szabálytalanabb, mint a gél fázisokban.

A 60. ábrán kidomborodik az ingadozó rétegvastagság figyelembevételének fontossága. Ugyanis az ingadozó, és az állandó rétegvastagság mellett kapott optimumok alapján számított elektronsűrűség eloszlások lényegesen eltértek, és míg az állandó rétegvastagságra vonatkozó eloszlás a gél fázisokhoz hasonlóan a láncvégi metil csoportok fokozottabb helyhez kötöttségét mutatta, addig az ingadozó rétegvastagság mellett kapott eloszlásból a láncvégi metil csoportoknak a gél fázisokhoz képest kevésbé szabályos eloszlására következtettem.




60. ábra. A DPPC/víz rendszer folyadékkristályos fázisának elektronsűrűség eloszlása a réteg közepes sugarától való távolság függvényében, a rétegvastagság ingadozásának figyelembe vételével (folytonos), és állandó rétegvastagság esetén (pontozott).

Az optimális rétegszám-térfogattört eloszlást a 61. ábrán ábrázoltam. A rétegszám térfogat szerinti átlaga: 13.6.




61. ábra. A DPPC/víz rendszer folyadékkristályos fázisának rétegszám-térfogatszázalék eloszlása az optimumban.

A rétegvastagságra, illetve a fej-fej távolságra kapott értékek jó egyezésben vannak az irodalmi forrásokkal [19, 47, 59]. Azonban az említett forrásokban található elektronsűrűség eloszlásoknak a láncvégi metil csoportokhoz tartozó minimumhelye keskenyebb az általam kapott elektronsűrűség eloszlásénál, és inkább a gél fázis eloszlására, vagy a rétegvastagság ingadozását figyelmen kívül hagyó eloszlásra hasonlítanak. Véleményem szerint az általam kapott eloszlás pontosabb, és jobban tükrözi a hullámos gél és folyadékkristályos fázisok közötti fázisátalakulás közben az alkil láncokban bekövetkezett szerkezeti változást (5.3.5 alpont).

Az irodalmi eredményekhez képest új eredmény az elektronsűrűség együtthatók előjelviszonyának meghatározása, a réteg vastagságingadozásának meghatározása, valamint a rétegszám-térfogatszázalék eloszlás, és a rétegszám térfogati átlagának meghatározása.

### 5.3.4. A DPPC/víz rendszer gél és hullámos gél fázisainak összehasonlítása

A gél és hullámos gél fázisok kisszögű röntgenszórása alapján kapott eredményeket az alábbi táblázatban foglaltam össze:

| Fázis | gél ($L_{\beta'}$) | hullámos gél ($P_{\beta'}$) | Változás |
|---|---|---|---|
| Hőmérséklet [°C] | 26 | 38 | |
| Átlagos rétegvastagság ($d$) [Å] | 63.7 | 70.7 | +11 % |
| Rétegvastagság ingadozása ($\sigma_{fluktuáció}$) [Å] | 2.0 | 4.0 | +100 % |
| Lipid fej-fej távolság ($d_{fej\text{-}fej}$) [Å] | 41.4 | 44.5 | +7.6 % |
| Rétegszám térfogat szerinti átlaga | 25.3 | 14.2 | -43.9 % |

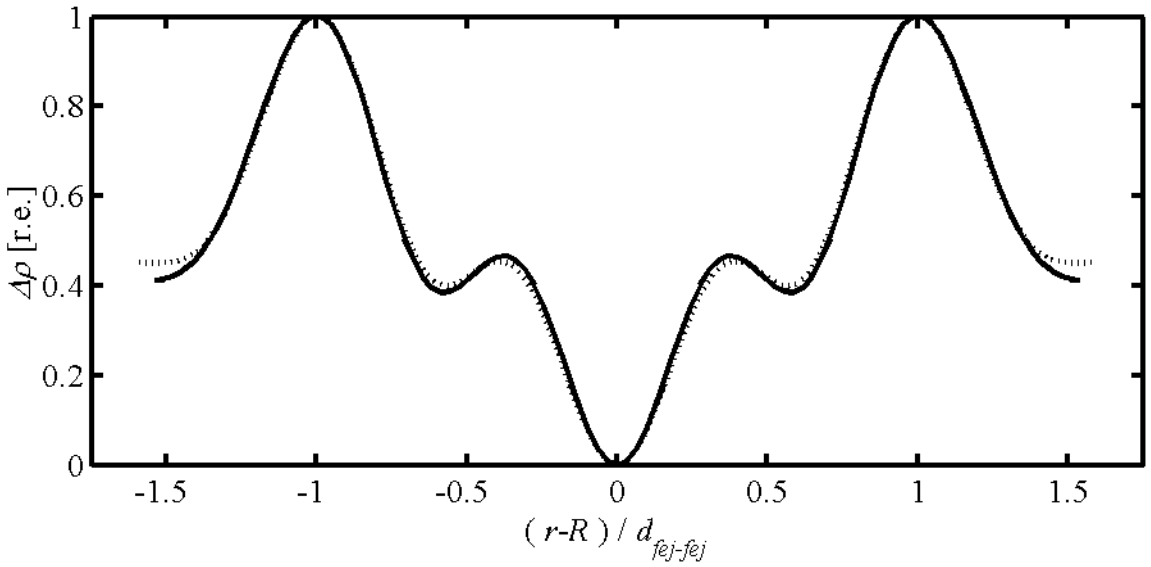
A rétegek átlagos rétegvastagsága és a rétegvastagság ingadozása jelentős mértékben különbözik a két fázisban. A fej-fej távolság változása eltér a rétegvastagság változásától, így az átlagos változás a víz régió ellentétes irányú változásával kompenzálódhat. Mivel a víz régió a réteg vastagságának kevesebb, mint 1/3-át teszi ki, ezért a víz régió vastagságának változása lényegesen nagyobb mértékű. Következésképpen a hullámos gél fázisban a víz régió vastagsága lényegesen nagyobb mértékben fog nőni, mint a réteg vastagsága.

A rétegek szerkezetét a fázisok egymásra normált elektronsűrűség eloszlása alapján hasonlítottam össze (62. ábra). A normált eloszlások eltérése a lipid kettősréteg régióban elenyésző, a víz régióban számottevő. Fontosnak tartom kiemelni, hogy a gél, és a hullámos gél fázisok mért szórásgörbéje mind a csúcsok alakját, mind pedig a csúcsmaximumok arányát tekintve lényegesen különböző, ezért az elektronsűrűség eloszlások ilyen mértékű egybeesése nem magától értetődő. Az elektron sűrűség eloszlások normált ábrázolásának egybeesése alapján egyértelműen megállapítható, hogy a kétféle fázisban a kettősréteg régiók szerkezete hasonló. A réteg középpontjában található éles minimumhely jelzi, hogy az alkil láncok kisebb elektronsűrűségű láncvégi metil csoportjai egy jól behatárolt régióban koncentrálódtak, következésképpen a láncok megengedett konformációinak száma viszonylag alacsony. A réteg két oldalán található víz régiók vastagsága eltérő, a vastagság a hullámos gél fázisban mintegy 20-50 %-kal nagyobb, mint a gél fázisban. A kettősrétegek közötti víz régió, ami nem csupán oldószer, hanem a réteg valódi szerkezeti része, a kettősrétegek közötti kölcsönhatás optimális távolságnak megfelelő vastagságú, ezért vastagsága a kettősrétegek közötti összetartó kölcsönhatás erősségére utal. A víz régió vastagsága a hullámos gél fázisban lényegesen megnő a gél fázishoz képest, amiből arra következtettem, hogy a hullámos gél fázisban a kettősrétegek közötti összetartó erő gyengült.

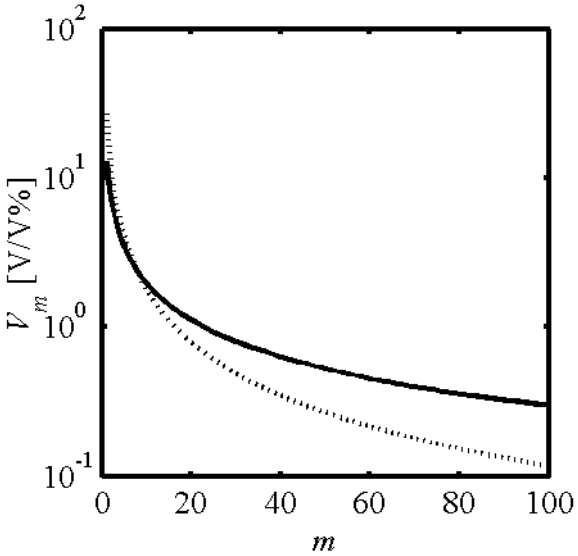
A rétegek közötti összetartó kölcsönhatás erősségét a 63. ábrán bemutatott rétegszám-térfogatszázalék eloszlás alapján is összehasonlítottam. Az hullámos gél fázis térfogatarányai a gél fázishoz képest a kisebb rétegszámok felé tolódott el. A kisebb rétegszámok felé való eltolódásból a kettősrétegek közötti összetartó kölcsönhatás gyengülésére következtetek.

Az irodalomban részletesen jellemzik az előátmenetet [26, 61]. Kiemelik a lipid molekulák alkil láncai alkotta alrács megváltozását, mely a gél fázisban hibrid, a hullámos gél fázisban hexagonális. Az elektronsűrűség eloszlás feloldása nem eléggé finom ahhoz, hogy az alrácsban bekövetkezett kis mértékű torzulás közvetlenül észlelhető lenne, azonban tetten érhető a rácstávolságok miatti móltérfogat változása, mert a lipid fej-fej távolság a hullámos gél

fázisban 7.6 %-kal növekedett. A saját és az irodalmi eredmények összefüggése a modell és a szimulációs eredmények helyességét igazolja.




62. ábra. A DPPC/víz rendszer gél (folytonos) és hullámos gél (pontozott) fázisainak normált elektronsűrűség eloszlása a réteg közepes sugarától való távolságarány függvényében. Az összehasonlítás érdekében a közepes sugártól való távolságot a lipid fej-fej távolságra, az elektronsűrűséget pedig az értékkészletre normáltam.




63. ábra. A DPPC/víz rendszer gél (folytonos) és hullámos gél (pontozott) fázisainak térfogatszázalékos eloszlása a rétegszám függvényében.

Az irodalmi eredményekhez képest új eredmény, az elektronsűrűség eloszlások normált ábrázolásban tapasztalt átfedése, a rétegvastagság ingadozásának növekedése, valamint a rétegszám-térfogattört eloszlás és a rétegszám térfogati átlagának eltolódása. A kétféle fázis kisszögű röntgenszórás görbéje, és elektronsűrűség görbéje abszolút egységekben ábrázolva lényeges különbségeket mutatnak, azonban a normált ábrázoláson tapasztalt átfedés rámutat a lipid kettősrétegek szerkezeti hasonlóságára. A rétegvastagság ingadozásának 100%-os növekedése, a víz régió vastagságának 20-50 %-os növekedése, valamint a rétegszám-térfogattört eloszlás, és a rétegszám térfogati átlagának eltolódása a kisebb rétegszámok irányába, a vártnál lényegesen nagyobb mértékű a hullámos gél fázisban. A nagy mértékű

változásokat a hullámos gél fázis felületi gyűrődésének kialakulásával magyaráztam az alábbiak szerint. A felületi mintázat kialakulása következtében többszörösére nőtt a kettősrétegeket elválasztó víz régió vastagságának ingadozása, ami az alkalmazott modell keretein belül eloszlott a teljes rétegre vonatkozó ingadozásban. Így a rétegvastagság ingadozásának növekedése túlnyomó részben a víz régió ingadozásának növekedéséből származott Továbbá a felületi mintázat kialakulása megakadályozta a rétegek közötti kölcsönhatás szempontjából optimális távolság kialakulását, így lényegesen gyengült a rétegek közötti összetartó erő, és ezért eltolódott a rétegszám-térfogatszázalék eloszlás és a rétegszám térfogati átlaga a kisebb rétegszámok felé.

## 5.3.5. A DPPC/víz rendszer hullámos gél és folyadékkristályos fázisainak összehasonlítása

A hullámos gél és folyadékkristályos fázisok kisszögű röntgenszórása alapján kapott eredményeket az alábbi táblázatban foglaltam össze:

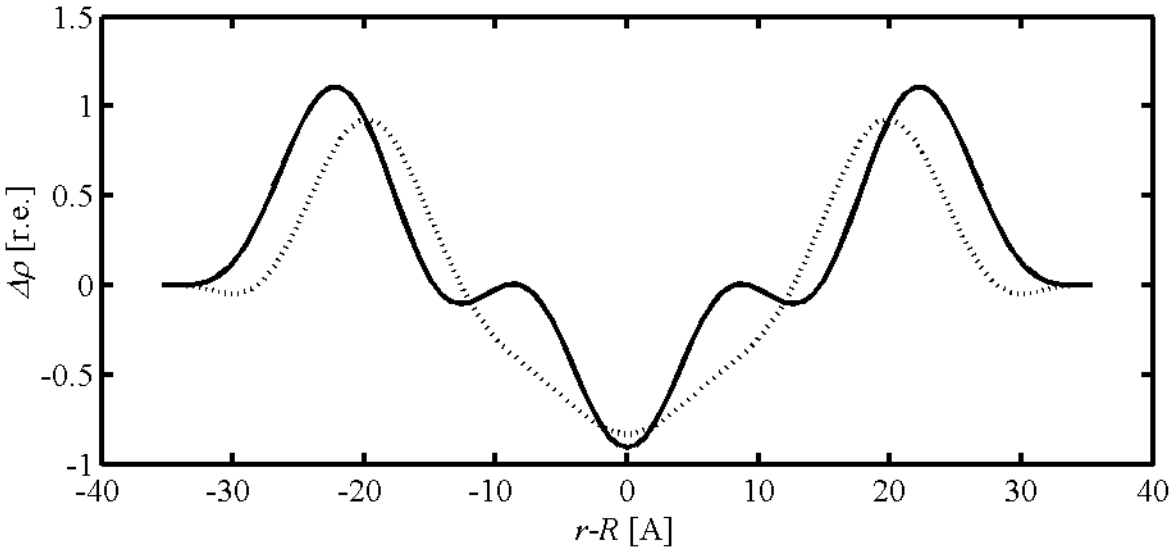
| Fázis | hullámos gél ($P_{\beta'}$) | folyadék-kristályos ($L_{\alpha}$) | Változás |
|---|---|---|---|
| Hőmérséklet [°C] | 38 | 46 | |
| Átlagos rétegvastagság ($d$) [Å] | 70.7 | 68.0 | -3.8 % |
| Rétegvastagság ingadozása ($\sigma_{fluktuáció}$) [Å] | 4.0 | 5.1 | +28.2 % |
| Lipid fej-fej távolság ($d_{fej\text{-}fej}$) [Å] | 44.5 | 39.4 | -11.4 % |
| Rétegszám térfogat szerinti átlaga | 14.2 | 13.6 | -4.0 % |

A rétegek átlagos rétegvastagsága kis mértékben változik, a rétegvastagság ingadozása jelentős mértékben különbözik a két fázisban. Az előátmenetben megfigyeltekhez hasonlóan a fej-fej távolság változása lényegesen eltér a réteg vastagságának változásától, és ezt a víz régió vastagságának ellentétes irányú változása kompenzálja.

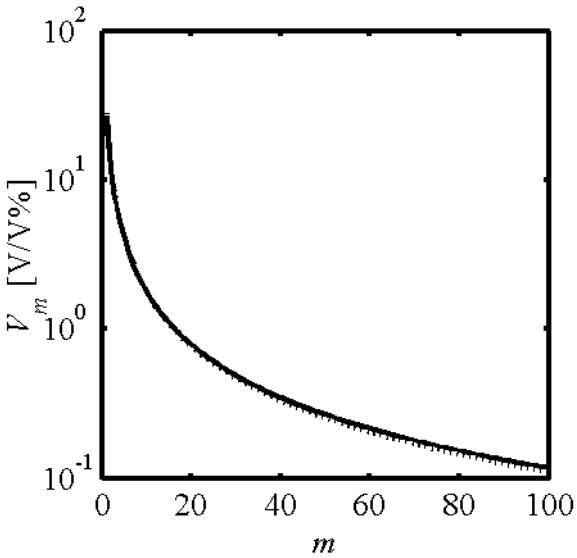
A rétegek szerkezetét a fázisok elektronsűrűség eloszlása alapján hasonlítottam össze (64. ábra). A lipid kettősréteg régióban még e durva felbontásában is nagy az eloszlások eltérése. A kisebb elektronsűrűségű láncvégi metil csoportokhoz tartozó minimumhely a folyadékkristályos fázis eloszlásában kiszélesedett, a láncvégi metil csoport kevésbé helyhez kötött. Következésképpen nagy mértékben nőtt az alkil lánc átlagos hosszának ingadozása, és csökkent az alkil régió rendezettsége. Az alkil régió átlagos elektronsűrűsége csökkent a folyadékkristályos fázisban, amiből arra következtetek, hogy nőtt az alkil láncok móltérfogata. Egyidejűleg azonban csökkent az alkil régió vastagsága, ami csak akkor lehetséges, ha az alkil láncok laterális kiterjedése nőtt. A víz régiók vastagsága a folyadékkristályos fázisban mintegy 10-20 %-kal nagyobb, mint a hullámos gél fázisban, következésképpen a kettősrétegek közötti összetartó erő gyengült.

A rétegek közötti összetartó kölcsönhatás erősségét a 65. ábrán bemutatott rétegszám-térfogatszázalék eloszlás alapján is összehasonlítottam. A folyadékkristályos fázis eloszlása kis mértékben a kisebb rétegszámok felé tolódott el, amiből a kettősrétegek közötti összetartó erő kis mértékű csökkenésére következtettem.

Az elektronsűrűség eloszlás alkil régiójának változásából származó következtetések teljesen összhangban vannak irodalmi [61, 62], és saját ismereteimmel. A főátmenet során az alkil láncok közötti kölcsönhatás drasztikus mértékben lecsökken, mely összefügg az alkil láncok alkotta alrács felbomlásával, amit a szakirodalom találóan "láncolvadásnak" nevez. Az alrács felbomlása következtében a merev és nyújtott lánckonformáció mellett szélesebb és rövidebb konformációk is megengedettek. Ezért nő az alkil lánc moláris térfogata, a lánchossz ingadozása, a láncok laterális kiterjedése, és csökken átlagos lánchossz, és az alkil lánc régió vastagsága. A saját eredményeim, és az irodalmi eredmények összefüggése az alkalmazott modell és a szimulációs eredmények helyességét támasztják alá.




64. ábra. A DPPC/víz rendszer hullámos gél (folytonos) és folyadékkristályos (pontozott) fázisainak elektronsűrűség eloszlása a réteg közepes sugarától való távolság függvényében




65. ábra. A DPPC/víz rendszer hullámos gél (folytonos) és folyadékkristályos (pontozott) fázisainak térfogatszázalékos eloszlása a rétegszám függvényében.

Az irodalmi eredményekhez képest új eredmény a fázisok rétegvastagság ingadozásában, valamint a rétegszám-térfogattört eloszlásában megfigyelt változás. A rétegvastagság ingadozás nagy mértékű növekedése összhangban van azzal, hogy a folyadékkristályos fázisban az alkil lánc régió vastagságának ingadozása nagyobb a láncok alrácsának felbomlása miatt. A rétegvastagság ingadozás növekedése, és a 10-20 %-kal vastagabb víz régió alapján a folyadékkristályos fázisban a vártnál kisebb mértékű a rétegszám-térfogattört eloszlás, valamint a rétegszám térfogati átlagának eltolódása a kisebb rétegszámok irányába. Véleményem szerint kedvezett a hullámos gél fázis felületi mintázatának megszűnése a rétegek közötti összetartó kölcsönhatás szempontjából optimális távolság kialakulásának, ami nagy mértékben ellensúlyozta a rétegvastagság ingadozásának, és a víz régió vastagságának növekedését.

# 6. Összefoglalás

Ph.D. tevékenységem alatt a DPPC/víz rendszeren, a Hamburgi Szinkrotronnál felvett kisszögű szórási görbék feldolgozásával, a szórási eredmények interpretálásához szükséges modellszámítások elvégzésével valamint a mérési és modellszámítási eredmények összehasonlításával kapcsolatos eredményeket értem el.

A célkitűzésnek megfelelően munkámat három fő fejezetre tagoltam: az elsőben a Hamburgi Szinkrotron állomás kisszögű berendezésén nyert adatok feldolgozásával és értelmezésével, a másodikban a gömbszimmetrikus modell továbbfejlesztésével, a harmadikban pedig a reális rendszerek mérési adatainak konkrét kiszámításával és a modellszámítások eredményeinek összevetésével foglalkozom

A munka első fázisában szembesültem avval a ténnyel, hogy a Hamburgi Szinkrotron, a pályázatot elnyert felhasználók számára fenntartott laboratóriumában felállított, Jusifa elnevezésű kisszögű szórások mérésére alkalmas berendezésének eredményei eredeti formájukban nem voltak megfelelőek. Ez alatt azt értem, hogy a kétdimenziós detektoron megjelenő szórási képek "életlenek" voltak. A vizsgált rendszer periodikus és makroszkopikusan nem orientált szerkezetének megfelelő szórási képek diffrakciós gyűrűi, a minta-detektor távolságának függvényében különböző mértékben voltak elmosódottak. E megfigyelés volt az alapja annak a munkafázisnak, amelynek során a Jusifa berendezés paramétereinek hatását vizsgáltam, ami végső soron a detektor torzítási függvényének azonosításához vezetett. Az evvel kapcsolatos eredmények teszik lehetővé a nyomnyi mennyiségben jelenlévő szennyeződések szerkezetre gyakorolt hatásának, anomális kisszögű szórással történő tanulmányozását. Az elért eredmények általános érvényűek, így másfajta, makroszkopikusan nem orientált rétegszerkezet kisszögű szórási képének feldolgozásánál is felhasználhatóak.

Munkám második részében, a mérési adatoktól függetlenül gömbszimmetrikus rendszerek (mint amilyenek a liposzómák is) kisszögű szórásának modellezését végeztem el. Összefüggéseket találtam a szórási képek jellemző paraméterei (a csúcsok intenzitásarányai, a csúcsok félérték szélessége) és a modellezett szerkezeti paraméterek (a szerkezet belső sugara, a rétegek száma, a rétegek vastagságának ingadozása, az elektronsűrűség profil) között, majd módszert dolgoztam ki a szerkezeti paraméterek meghatározására.

A munka harmadik részében a DPPC/víz rendszer Jusifa berendezésen mért kisszögű szórási képének feldolgozását az első részben kapott eredmények alkalmazásával tudtam elvégezni, majd a valódi rendszer szerkezeti paramétereit a második részben kidolgozott modell segítségével szimulálni, a rendszer kétféle gél, és a folyadékkristályos állapotaira vonatkozóan. A három állapothoz tartozó elektronsűrűség eloszlások karakterei és azok különbségei a rétegszerkezet szempontjából alátámasztják ezen állapotok, valamint ezen állapotok közötti fázisátmenetek főbb jellemzőit, és megerősítik a modell helyességét.

# 7. Tézispontok

A dolgozatban ismertetett eredményeimet az alábbi tézispontokban foglaltam össze:

1) Centroszimmetrikus, kétdimenziós kisszögű szórási képek középpontjának meghatározására egy Descartes→polár koordinátatranszformáción alapuló módszert dolgoztam ki. A módszer segítségével meghatározott középpont pontossága többszöröse a hamburgi szinkrotron (Desy, Hasylab) Jusifa mérőállomásán telepített kiértékelő program által számított adatok pontosságának. [III, IV, X]

2) Pontos számítási módszert vezettem be a centroszimmetrikus szórási képek radiális átlagolására. A módszer alapján a kisszögű szórási görbék felbontását többszörösére javítottam, az eddig használatos számítási eljárás (Desy, Hasylab, Jusifa) felbontásához képest. [III, IV, X]

3) Módszert dolgoztam ki a kétdimenziós helyérzékeny detektorok torzítási függvényének meghatározására. A méréseknél használt detektor (Desy, Hasylab, Jusifa) feloldóképességét egy referencia minta (dipalmitoil-lecitin/víz liposzóma rendszer) kisszögű szórását alapul véve határoztam meg. [X]

4) A rendszer rétegződési hibáinak figyelembe vételével modelleztem a gömbszimmetrikus héjszerkezetek kisszögű röntgenszórását. A modellben a szóráshossz sűrűség radiális irányú eloszlását Fourier sor tagokként valamint lépcsőfüggvényekként reprezentáltam. A valódi rendszerek rétegződési hibáinak figyelembe vétele céljából a radiális irányú eloszlás kezdő pontját valamint a héjszerkezetek rétegeinek vastagságát valószínűségi változóként kezeltem. [I, II, IV-IX, XI]

5) Megállapítottam, hogy a gömbszimmetrikus héjszerkezetek kisszögű diffrakciós csúcsainak maximumarányai a héjak vastagságának ingadozásától függenek. Az ingadozás mértékének növekedése a magasabb rendű csúcsok maximumarányát csökkenti. [VII, XI]

6) Összefüggést állapítottam meg a kisszögű diffrakciós csúcsok közötti minimumértékek nagyságrendje és a szóráshossz sűrűséget reprezentáló szomszédos Fourier tagok előjelviszonyai között. [XI]

7) Tapasztalati összefüggést állapítottam meg a kisszögű diffrakciós csúcsok félérték szélessége, a gömbszimmetrikus héjszerkezet rétegeinek száma valamint a rétegvastagságának ingadozása között. A tapasztalati összefüggés állandó rétegvastagság esetén a nagyszögű szórásnál jól ismert Scherrer egyenletet adja vissza. [VII, XI]

8) Rekonstrukciós eljárást dolgoztam ki gömbszimmetrikus héjszerkezetek átlagos rétegvastagságának, a rétegvastagság ingadozásának, a szóráshossz sűrűség eloszlásának valamint a rétegszám-térfogattört eloszlásának meghatározására. Szimulációs eredmények alapján értelmeztem a dipalmitoil-lecitin/víz multilamelláris liposzóma rendszer gél, hullámos és folyadékkristályos állapotainak eltérő sajátságait. [XI]

# 8. A tézispontokhoz kapcsolódó publikációs tevékenység

## Idegen nyelvű közlemények

I. A. Bóta, T. Drucker, M. Kriechbaum; Zs. Pálfia; G. Réz: Layer formations of dipalmitoylphosphatidylcholine liposomes in the pretransition range, Langmuir 15 (1999) 3101.

II. T. Drucker, A. Bóta, S. Borbély: Layer Formations of DPPC Liposomes, Physica B 276 (2000) 503.

III. A. Bóta, G. Goerigk, T. Drucker, H-G. Haubold, J. Petró: Anomalous small angle X-ray scattering on a new, non pyrophoric Raney-type Ni-catalyst, Journal of Catalysis 205 (2002) 354.

IV. A. Bóta, T. Drucker, K. Szegedi, G. Goerigk, Heinz-Günter Haubold, T. Vad, Distribution of copper ions in fully hydrated DPPC/water vesicles as studied by anomalous small angle X-ray scattering, Biochim. Biophys. Acta (2004 elküldve)

## Magyar nyelvű közlemények

V. A. Bóta, T Drucker, M. Kriechbaum: Liposzómák, mint modellmembrán rendszerek, Olaj, szappan, kozmetika 5 (1998) 244.

VI. A. Bóta, Á. Csiszár, T. Drucker, B. Horváth, S. Borbély, M. Kriechbaum, G. Réz, H.-G. Haubold, T. Vad: Dipalmitoil-lecitin/víz alapú liposzómák szerkezeti tulajdonságai, Magyar kémiai folyóirat 106/12 (2000) 488.

VII. T. Drucker, A. Bóta: Liposzómák kisszögű röntgenszórásának szimulációja gömbszimmetrikus modellel, Magyar kémiai folyóirat 107/6 (2001) 234.

## Egyéb idegen nyelvű közlemények

VIII. T Drucker, A. Bóta: Description of the layer structure in centrosymmetric liposomes, Proceedings of the International School and Symposium on Small-Angle Scattering KFKI-1999-02/E (1999) 66.

IX. Bóta, T. Drucker, G. Goerigk, H.-G. Haubold: Layer formations in the pretransition range of DPPC/$H_2O$ and DPPC/$D_2O$ liposomes, DESY/HASYLAB Annual Reports (2000) 685.

X. T. Drucker, K. Szegedi, A. Bóta, G. Goerigk, S. Funari, Enhancing the diffraction data obtained with a 2D multiwire proportional counter DESY/HASYLAB Annual Reports (2003)

## Előkészületben

XI. T. Drucker, A. Bóta, Simulation of the small-angle X-ray scattering of liposomes, (2004)

# 9. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom mindazoknak, akik hozzájárultak értekezésem elkészítéséhez, és munkám sikeréhez.

Köszönöm szakmai munkám anyagi támogatását a Varga József Alapítványnak, az Országos Tudományos Kutatási Alapnak (T043055), a Kétoldalú Német-Magyar Programnak (132/41541094), és a Német Szinkrotron Európai Bizottságának (HRPI-CT-1999-00040/2001-00140)

Köszönetemet fejezem ki szakmai segítségükért tanáraimnak, tanszéki valamint külső munkatársaimnak. Kiemelt köszönet illeti Kiss Terézt, Csiszár Ágnest, Várkonyi Sándort, Borbély Sándort, Kövi Miklóst, Fetter Györgyöt, Horányi Tamást és Szegedi Krisztiánt.

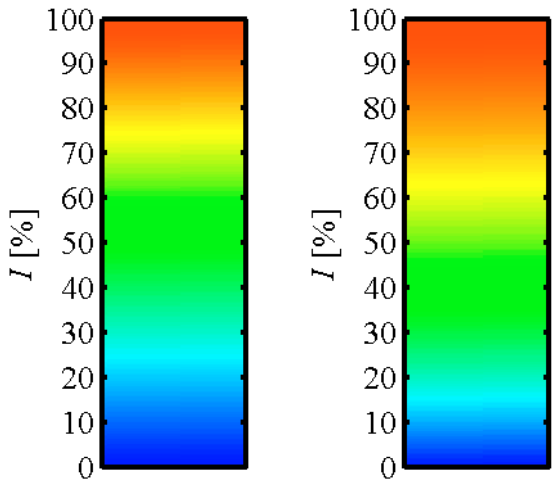
Köszönöm a Jülichi Kutató Központ Alkalmazott Kémiai Intézetének, és a Német Szinkrotron Hasylab laboratóriumának a szakmai munkában nyújtott segítséget. Kiemeltenköszönöm Heinz-Günter Hauboldnak, Klumpp Ervinnek, Günter Goerigknek, Sergio Funarinak és Thomas Vadnak segítségüket.

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Bóta Attilának, családomnak és a Kovács családnak.

# 10. Jelölések

## 10.1. Detektor kép

A detektor kép egy kétdimenziós ábrázolásmód, melyen a kétdimenziós detektor minden képpontja az azonos koordinátájú ábrázolt képpontnak felel meg, és a képpontokhoz tartozó intenzitásértékek nagyságát a képpont színével jelölöm. A képpontok színét a 66. ábrán bemutatott lineáris, illetve logaritmikus színskálák alapján rendeltem hozzá az intenzitásértékekhez. A színskálák 0 % pontja az ábrázolt minimális, a 100 % pontja pedig az ábrázolt maximális értéknek felel meg, a minimum és a maximum közötti értékek lineáris megfeleltetés alapján illeszkednek a skálaértékekre. A minimumnál kisebb, és a maximumnál nagyobb értékeket fehér színnel jelöltem.




66. ábra. A detektor kép ábrázolás színskálái. A bal oldali grafikonon lineáris, a jobb oldali grafikonon logaritmikus ábrázolás esetére.

# 11. Mellékletek jegyzéke

1. Analitikus összefüggés az állandó rétegvastagságú, gömbszimmetrikus héjszerkezetek harmonikus szórásgörbe összetevőire
2. A szimulált szórásgörbék csúcsainak relatív félérték-szélessége
3. A szimulált szórásgörbe csúcsok $I\,k^2$-es maximumértékének aránya
4. Publikált folyóiratcikkek

# 12. Hivatkozások


1. A Biomembránok Szerkezete és Működése, szerk. Somogyi János, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1989
2. Réz Gábor: A Sejt Membránrendszere, ELTE TTK Továbbképzési Csoportjának Kiadványa, Budapest, 1989.
3. Novák Béla: Sejtbiológia, Egyetemi jegyzet, BME Kiadványa, Budapest, 1998.
4. J. Darnell, H. Lodish, D. Baltimore: Molecular Cell Biology, Scientific American Books, Inc. New York, 1986.
5. Novák Béla: Mikrobiális Fiziológia, Egyetemi jegyzet, BME Kiadványa, Budapest, 1998.
6. G. Cevc, D. Marsh: Phospholipid bilayers. Physical principles and models, John Wiley & Sons, NewYork, 1987.
7. Subcellular Biochemistry, Vol. 23: Physicochemical Methods in the Study of Biomembranes, ed.: H.J.Hilderson and G.B.Ralston, Plenum Press, New York, 1994.
8. J. Als-Nielsen, H. Möhwald: Synchrotron X-ray scattering studies of Langmuir films, in: Handbook of Synchrotron Radiation, vol. 4, ed: S. Ebashi, M. Koch, E. Rubenstein, North-Holland, Amsterdam, 1991.
9. R. Nagarajan, E. Ruckenstein, Langmuir 7 (1991) 2934-2969.
10. W. Helfrich, Progr. Colloid & Polym. Sci. 95 (1994) 7-13.
11. Liposomes- a practical approach, Ed.: R.R.C. New, IRL & Oxford University Press, Oxford, 1989.
12. M. Brandl, M. Drechsler, D. Bachman, K-H. Bauer, Chemistry and Physics of Lipids 87 (1997) 65-72.
13. K. Lohner, G. Degovics, P. Laggner, E. Gnamusch, F. Paltauf, Biochimica et Biophysica Acta, 1152 (1993) 69-77.
14. M.J.Ruocco, G.G. Shipley, Biochim. et Biophys. Acta, 684 (1982) 59-66.
15. M.J. Ruocco, G.G. Shipley, Biochim. et Biophys. Acta, 691 (1982) 309-320.
16. P.R. Maulik, M.J. Ruocco, G.G. Shipley, Chem. and Phys. of Lipids, 56 (1990) 123 - 133.
17. A. Tardieu,.V. Luzatti, F.C. Reman, J. Mol. Biol., 75, (1993) 711-733.
18. H. Yao. et al. Biophys. J., 59 (1991) 252-255.
19. S. Matuoka , H. Yao, S. Kato, I. Hatta, Biophys. J., 64 (1993) 1456-1460.
20. J, Stamatoff. et al.,Biophys. J., 38 (1982) 217-226.
21. M. Marder, M. et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA (Chemistry), 81 (1984) 6559-6561.
22. J.M. Carlson, J.P. Sethna, Phys. Rew. A., 36 (1987) 3359-3374.
23. R.J. Wittebort, C.F.Schmidt, R.G. Griffin, Biochemistry, 24 (1981) 4383-4392.
24. K. Tsuchida, I. Hatta, Biochem. et Biohys. Acta, 945 (1988) 73-80.
25. M. Rappolt et al., Eur. Biophys. J., 29 (2000) 125-133.
26. M.J. Janiak, D.M. Small, G.G. Shipley, Biochemistry, 15 (1976) 4575-4580.
27. K. Tsuchida et al.,Biochem et Biophys. Acta, 812 (1985) 249-254.
28. P. Laggner, Top. Curr. Chem., 145 (1988) 173-202.
29. C. Gebhardt, H. Gruler, E. Sackmann, Z. Naturforsch,. 32c (1977) 581-596.
30. W.K. Chan, W.W. Webb, Phys. Rev. Letters, 46 (1981) 39-42.
31. C.P. Yang, J.F. Nagle, Phys. Rev. A, 37 (1988) 3993-4000.
32. P. Laggner, M. Kriechbaum, Chem. Phys. Lipids, 57 (1991) 121-145.
33. M. Caffrey, et al., Biophys. J., 58 (1991) 677-686.
34. A. Guinier, G. Fournet: Small Angle Scattering of X-Rays. John Wiley & Sons, Inc. New York. 1955.
35. O. Glatter, O. Kratky: Small Angle X-ray Scattering, Academic Press, New York, 1982.

36. O. Glatter: Streumethoden, Skriptum für die Vorlesung (Előadásjegyzet), 2. Auflage Inst. für Physikalische Chemie der Karl-Franzens Universität, Graz, 1993.
37. W. L. Bragg, Proc. Cambridge Phil. Soc. 17 (1913) 43.
38. N.P. Franks, Y.K.Levine : Membrane Spectroscopy, Ed.: E. Grell, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1981)
39. Y.K. Levine: X-ray diffraction studies of membranes, in Prog. Surf. Sci 3-4 (1973) 279-352.
40. G.G. Shipley: Recent X-ray diffraction studies of biological membranes and membrane components (1-89.) in: Biological Membranes, vol. II., Ed.:Chapman, Wallach, Academic Press, New York, (1973)
41. C.R. Worthington: X-ray diffraction studies on biological membranes. (1-39.) in: Current Topics in Bioenergetics, vol. V. Ed.:. Sanadi, Packer, Academic Press, New York, 1973.
42. C. R. Worthington, G. I. King, T. J. McIntosh Biophys J. 13 (1974) 480.
43. C. R. Worthington, T. J. McIntosh Biophys J. 14 (1974) 703.
44. C. R. Worthington, R. S. Khare Biophys J. 23 (1978) 407.
45. T. J. McIntosh, S. A. Simon Biochemistry 25 (1986) 4058.
46. T. J. McIntosh, S. A. Simon Biochemistry 25 (1986) 4948.
47. M. C. Wiener, R. M. Suter, J. F. Nagle, Biophys J. 55 (1989) 315.
48. A. Gabriel, Rev. Sci. Instrum. 48 (1977) 1303
49. G. W. Buth, Untersuchung der Mikrostruktur magnetooptiscer Speicherschichten mit Röntgenkleinwinkelstreuung unter Anwendung der Kontrastvariationsmethode, Forschungszentrum Jülich IFF (1992) 31-52.
50. D. J. Kinning, E. L. Thomas, Macromolecules, 17 (1984) 1712.
51. J. S. Pedersen, Adv. Coll. Interf. Sci. 70 (1997) 171.
52. Nagy, K., Kvantummechanika, Tankönyvkiadó, (1981) 136-139.
53. Feigin, L. A., Svergun, D. I., Structure Analysis be Small Angle X-Ray and Neutron Scattering, Plenum Press, (1987) 3-5.
54. R. Bracewell, The Fourier Transform and Its Applications, McGraw-Hill Inc. (1965)
55. T. J. McIntosh, Biophys. J. 29 (1980) 237.
56. T. J. McIntosh, S. A. Simon, Biochemistry 32 (1993) 8374.
57. R. P. Rand, D. Chapman, K. Larsson, Biophys. J. 15 (1976) 1117.
58. M. Rappolt, G. Rapp, Eur. Biophys. J. 24 (1996) 381.
59. M. Kriechbaum, P. Laggner, Progress in Surf. Sci. 51 (1996) 233.
60. J. F. Nagle, R. Zhang, S. Tristam-Nagle, W Sun, H. I. Petrarche, R. M. Suter, Biophys. J., 70 (1996) 1419.
61. B. G. Tenchov, H. Yao, I. Hatta, Biophys. J. 56 (1989) 757.
62. S. Tristam-Nagle, M. C. Wiener, C. P. Yang, J. F. Nagle, Biochemistry 26 (1987) 4288.

# 13. Szerzői nyilatkozat

Alulírott **Drucker Tamás** kijelentem, hogy ezt a doktori értekezést magam készítettem és abban csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, amelyet szó szerint, vagy azonos tartalomban, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.

Budapest, 2004 május 19.