

NANOSZERKEZET-VIZSGÁLAT KISSZÖGŰ NEUTRONSZÓRÁSSAL

Len Adél,¹ Füzi János,¹ Darnay Lívია,²
Harmat Péter,³ Koncz Kálmán,² Rosta László¹

¹MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont

²Budapesti Corvinus Egyetem

³ANTE Innovatív Technológiák Kft.

Bár az 1930-as években már végeztek neutrondiffrakciós kísérleteket, a neutronszórás igazi fejlődését a '70-es évektől kezdődően, a nagyteljesítményű kutatóreaktorok, majd később a spallációs források építése hozta meg. A neutronszórás ma már mind az alap kutatás, mind a szerteágazó alkalmazott kutatási területek igen hatékony eszköze. Így az eredetileg csak a fizika eszközeként használt neutronszórás jelen van, mint anyagkutatói módszer a tudomány számos területén, a gyógyszer- és orvostudománytól kezdve az archeometrián át, az alap kutatásig.

A neutronszórás-terminológia általános jelentése olyan különféle területeket és módszereket is felölel, amelyekkel ma már külön laboratóriumok foglalkoznak. Ennek alapjait a neutron azon tulajdonságai képezik, amelyek az anyagon való áthatolást, szóródást vagy elnyelődést teszik lehetővé különböző körülmények között. A neutronszórás koherens vagy inkoherens, rugalmas vagy rugalmatlan volta, a neutron energiája és mágneses tulajdonságai csak néhány azon jellemzők közül, amelyek a különféle módszerek kialakulásához vezettek [1].

A neutron és anyag kölcsönhatásának legfőbb tulajdonságai a nagy áthatoló képesség és a roncsolásmentesség, amelyek miatt a neutronszórás előnyöket élvez más módszerekkel szemben. A hidrogén és deutérium magjának neutronnal szembeni egymástól nagyon különböző viselkedése pedig lehetőséget ad az úgynevezett kontrasztvariációra, amely a vizes közegben létező anyagok széles skálájának vizsgálatát teszi lehetővé. A kis szögben szóródott neutronok a minta szerkezetét nem egy kiválasztott és megfelelően előkészített felületen „látják”, ahogy például a különböző elektron-mikroszkópiás módszerek, hanem a minta egész térfogatából jövő, átlagolt információt közvetítenek. Ezért fontos kiegészítője a mikroszkópiás szerkezetvizsgáló módszereknek. A neutronszórás kísérleti vizsgálatok során a neutronok részecske- és hullámtermészetét egyaránt alkalmazzuk. A neutronokat először részecskeként írjuk le, amikor a haladásukról, irányukról vagy sebességükről beszélünk, gyakran éppen a sebességük szerint válogatjuk őket. Majd a neutron és a vizsgálandó anyag kölcsönhatását már hullámtulajdonságokkal jellemezzük, neutron-hullámhosszról beszélünk, valamint diffrakciós egyenleteket írunk fel. A szórás vizsgálatokban a neutronok repülési sebessége a gyorsítóban szoká-

sos részecske sebességeknél sok nagyságrenddel kisebb, jellemzően a levegőben szokásos hangsebesség körüli. Az eV-nál kisebb energiataromány miatt nincs szükség relativisztikus közelítésre, a neutronok optikai hullámhossza a neutronok sebességének reciprokaival arányos.

A neutronszórás-vizsgálatok egyik legfrekvenciáltabban alkalmazott módszere az anyagvizsgálatok területén az úgynevezett kisszögű neutronszórás. Jelen írásban a Budapesti Neutron Központban létesített kisszögű szórásvizsgálókat bemutatása révén néhány példával demonstráljuk a fenti állítást. Tesszük ezt elsősorban azért, hogy hozzájáruljunk e módszer itthoni szélesebb körű megismertetéséhez, a kutatóreaktorok ezen felhasználási területének bemutatásához és ahhoz, hogy e módszer belföldi felhasználók általi kihasználása elérhesse a határainkon túli felhasználók eredményességét.

Kisszögű neutronszórás-vizsgáló berendezések

A Budapesti Kutatóreaktornál 2000 óta működő hidegneutron-forrás egyik berendezése a *Yellow Submarine* (Sárga Tengeralattjáró) nevű kisszögű neutronszórás-vizsgáló berendezés (angol rövidítésből: SANS – *Small Angle Neutron Scattering*) (1. ábra).

A hidegneutron-forráson áthaladva a hidrogénmaggal való ütközés következtében a neutronok lelassulnak, így a megfelelő berendezésekhez eljutva az atomnál nagyobb, vagyis nanoszerkezetek vizsgálatá-

1. ábra. Yellow Submarine kisszögű szórásvizsgáló berendezés fényképe.



Az írás a 2013. évi Magyar Fizikus Vándorgyűlésen elhangzott előadás alapján készült.

ra lesznek alkalmasak. A kisszögű neutronszórással vizsgált 5–500 nm tartomány nagy hullámhosszú, kis energiájú neutronokat igényel, amelyek roncsolásmentesen haladnak át az anyagon; anyagminőségtől függően kis mértékben elnyelődnek és szóródnak, ami szintén nem befolyásolja a mintát, így olyan esetekben is alkalmazható, amikor kiemelten fontos a minta roncsolásmentes vizsgálata.

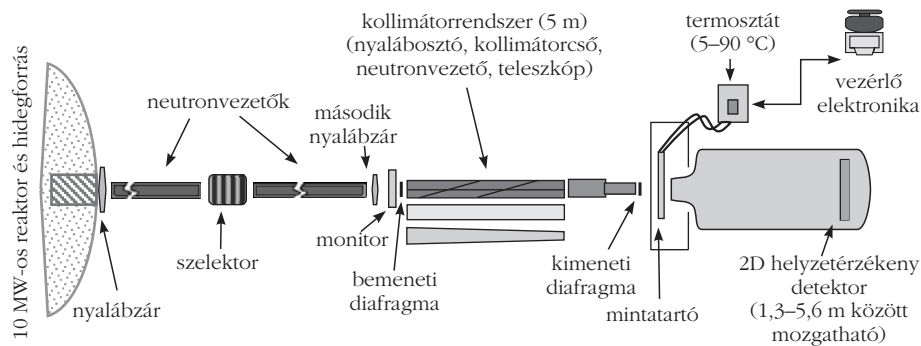
A kisszögű szórás módszere az 5 foknál kisebb szögekben szórt neutronokat használja fel, a minta szerkezetétől függő szórás matematikai kiértékelése segítségével.

A berendezés tehát neutronforrást, atomreaktor vagy spallációs forrást igényel; a budapesti berendezés esetében ez egy 10 MW teljesítménnyel működő kutatóreaktor. Szükség van egy úgynevezett sebességszelektorra, amely meghatározza a mintára eső neutronnyaláb hullámhosszát, neutronvezető rendszerre, kollimációs rendszerre, mintatartóra és végül egy neutrontektorra (2. ábra).

A szóródott neutronokat egy kétdimenziós helyzetérzékeny, általában héliumizotóp gázzal vagy bórfuriddal töltött detektor számlálja.

A berendezés nagyon fontos része az úgynevezett mintakörnyezet. Ez ad lehetőséget arra, hogy figyelemmel kövessünk olyan szerkezetváltozásokat, amelyek időben játszódnak le különböző külső vagy belső hatások következményeként. Ilyenek például a hőmérséklet, mágneses tér, fény, mikrohullám, ultrahang, a minta húzása, összenyomása, vagy éppen különböző reagensek adagolása. Ehhez esetenként olyan finoman hangolható és precíz műszerekre van szükség, amelyek egyedi tervezést és kivitelezést igényelnek.

A detektálható szórás szög nagyságát a detektor mintától való távolsága határozza meg: minél távolabb helyezkedik el a detektor a mintától, annál kisebb szögben szóródott neutronok érik el a detektorfelületet. Minél kisebb szögekben szóródott neutronokat tudunk detektálni, annál nagyobb mérettartományok vizsgálatára nyílik lehetőség. A maximális mintadetektor távolság (Yellow Submarine: 5,5 m) a neutronnyaláb intenzitásához, vagyis a neutronforrásként szolgáló kutatóreaktor teljesítményéhez igazodik. Így tehát lesz egy olyan minimálisan detektálható szórás szög, amely meghatározza a vizsgálható maximális méreteket. A szögtartomány kisebb szögek, vagyis kisebb szórásvektor irányába való kiterjesztését szolgálják a fókuszáló kisszögű berendezések.



2. ábra. Yellow Submarine kisszögű szórásvizsgáló berendezés elvi vázlata.

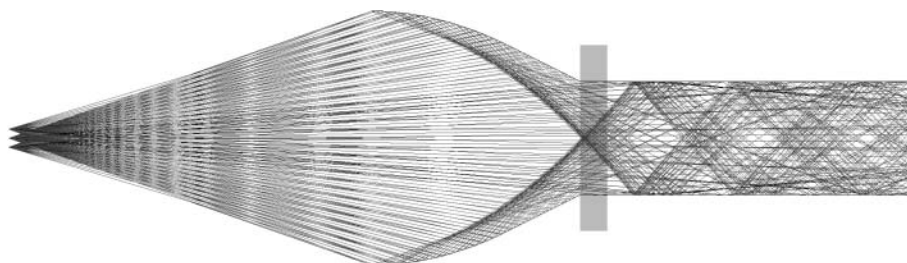
A Budapesti Neutron Központban épülő fókuszáló kisszögű berendezés egy nagyságrenddel fogja csökkenteni a szórásvektor mostani legkisebb határát, de más speciális igényeket is kielégít majd. Ilyen például a repülési idő módban való mérés, amely helyettesíti egy adott hullámhosszú neutron sebességszelektorral való kiválasztását, egyszerre hasznosítja az összes bejövő neutron hullámhosszától függetlenül, mérve a repülési idejüket a bejövő rés és a detektor között. Így lehetővé válik egy széles szórásvektor-tartomány egyidejű vizsgálata.

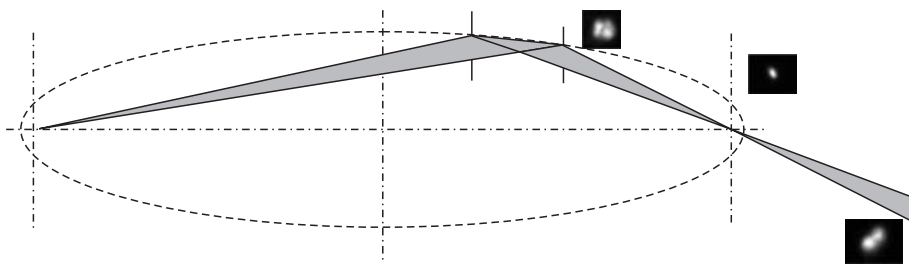
Az új berendezés a fókuszálásnak két különböző módját teszi lehetővé. Az egyik az úgynevezett sokcsatornás fókuszáló (3. ábra), amely kétirányú Soller-kollimátorként működik; neutronelnyelő anyaggal bevont csatornafalak akadályozzák meg az egyes nyalábok összekeveredését. A fókuszpont a detektorra esik, ezért a direkt nyalábot takaró neutronelnyelő anyagból készült, a detektor védelmét szolgáló lemez mérete jelentősen csökkenthető. Előnye, hogy kisebb szögek detektálását teszi lehetővé azonos neutronfluxus mellett, megnövelt szórásvektor-felbontással. A fókuszálás másik eszköze az úgynevezett Kirkpatrick-Baez elrendezésű elliptikus tükör (4. ábra), amely két flexibilis, görbített üvegre párologtatott Ni-Ti multiréteg segítségével szintén a detektorra fókuszálja a neutronokat. A görbület változtatásával változtatható a fókusz távolság.

Mi vizsgálható kisszögű neutronszórással?

Kisszögű neutronszórás ott következik be, ahol a mintában a neutron szempontjából különböző fázisok vannak jelen. Itt a „fázison” egy adott térrészre koncentrált azonos neutronszórás hossz-sűrűséget értünk.

3. ábra. Soknyalábos fókuszáló.





4. ábra. Fókuszálás elliptikus tükörrel.

az az adalékanyag, amely így a volfrámhuzal magas hőmérsékleti tulajdonságaiért, illetve élettartamáért is felelős. A kisszögű neutronszeres mérések segítségével sikerült a káliumbuborékok volfrámban való viselkedését leírni a gyártás különböző fázisaiban, valamint a káliumbuborékon

A szórás hossz nem egyenletesen növekszik az atommag méretével, mint például az elektronokkal kölcsönható röntgenszeres esetében, hanem szélsőségesen atommagfüggő, hiszen a neutron jellemzően az atom magjával hat kölcsön. Ennek megfelelően egyazon elem izotópjai – tehát méretben szomszédos atommagok is – egymástól nagyon különböző szórás hosszakkal rendelkezhetnek. Ez ad lehetőséget az úgynevezett kontrasztvariációra, amely a hidrogén és deutérium szórás hosszának jelentős különbségén alapul. Hidrogéntartalmú (illetve vizes közegű) minták esetén ez nagy hatékonysággal alkalmazható a neutronszeresrel való szerkezetkutatásban.

A mintánk tehát a neutron szempontjából nem lehet homogén; legalább két fázist, az úgynevezett mátrixot és a szóró objektumot kell tartalmaznia. Ekkor a szóró objektum alakjáról, méretéről, orientációjáról, mágneses tulajdonságairól, méreteloszlásáról, az esetleges másodlagos elrendeződéseiről stb. kaphatunk információt [2].

Volfrám

A hagyományosan kálium-alumínium-szilícium adalékolt volfrám tipikus kisszögű neutronszeresrel vizsgálható kétfázisú rendszer. Bár a volfrámhuzal izzólámpák technológiai kérdései ma már háttérbe szorultak, ez a fém kiváló, tiszta modellanyagként tekinthető nagy mennyiségű, kis méretű buborékkal – tehát lágy második fázissal – keményített, magas hőmérsékleten megnövelt szilárdságú anyagok viselkedésének tanulmányozásához. Az új és szélesebb körű információ reményében kezdődött meg a volfrámhuzal kisszögű neutronszeresrel való tanulmányozása. A tanulmány mind anyagtudományi, mind metodikai eredményeket szolgáltatott [3].

Az adalékokból a kálium az, amelyik a gyártás során, az úgynevezett szinterelést követően kis méretű buborékok formájában benne marad a volfrámban. Ez

5. ábra. A volfrámba ágyazott káliumbuborék belsejének vázlata.



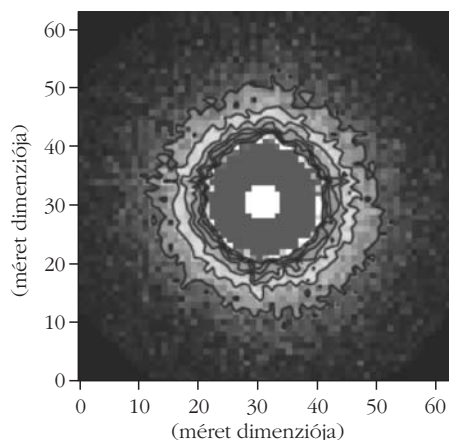
belüli viselkedését vizsgálni magas, a volfrámhuzal használati hőmérsékletéhez közeli hőmérsékleten. A volfrám izzólámpagyártás utolsó fázisa váltakozó szállhúzási és hőkezelési lépésekből áll. Az itt bemutatott minták ezen gyártási fázis különböző lépéseiből valók.

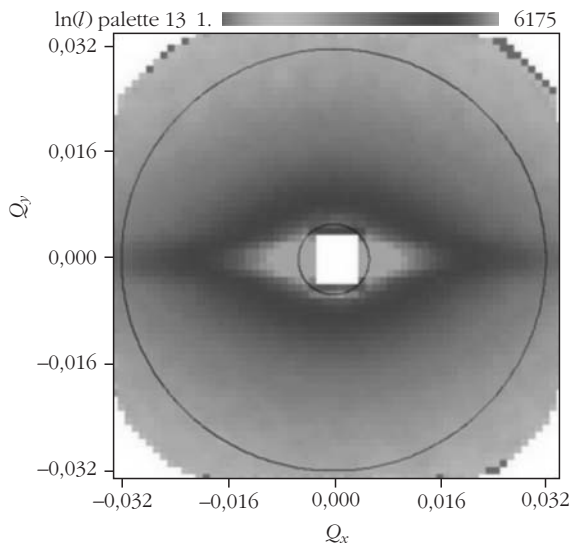
Neutronszeres a volfrámmátrixban levő káliumbuborékoktól (5. ábra) származik, amelyek mérete a kisszögű szórásrel vizsgálható mérettartományba esik.

Szeres vizsgálatot végeztünk a káliumtartalmú buborékok belső szerkezetének feltárására is. A vizsgálatnak három szakaszát különböztetjük meg. Az első szakaszban a magas hőmérsékleten (2000 °C fölött) előhőkezelt gömb alakú káliumbuborékokat vizsgáltuk. Kisszögű neutronszeresrel sikerült meghatározni a kálium falvastagságát a hőkezelési folyamat egyes lépéseiben (6. ábra). A szilárd káliumhéj vastagságát 300 °C és 900 °C hőmérsékletek közt vizsgáltuk 2200 °C és 2400 °C hőmérsékleteken előhőkezelt mintákon. Ez a nyálabbba helyezett magas hőmérsékletű kályha segítségével történő hőmérséklet-emelést és in-situ kisszögű neutronszeresrel mérést jelentett.

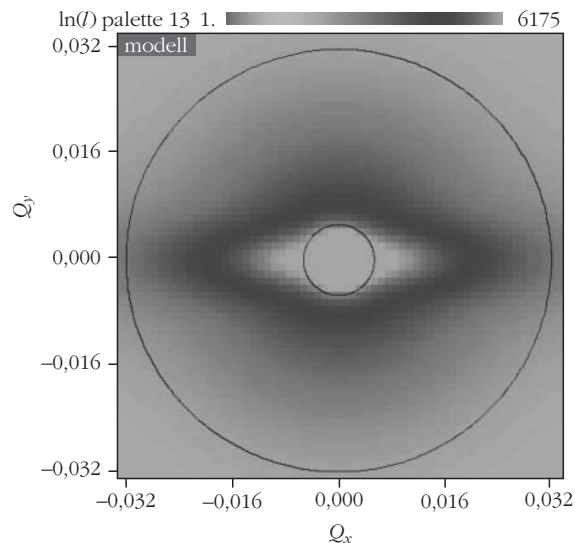
Kihasználva a volfrám – szilárd kálium és a szilárd kálium – gáz kálium kontrasztjai közti különbséget, lehetségessé vált nemcsak a szilárd káliumhéj vastagságának meghatározása, hanem a szeres felületek jellemzése is. Így meg tudtuk állapítani, a káliumbuborékok összfelületének változását a húzás és hőkezelés folyamatában. A húzás során a buborékok elnyúlnak, az elnyúlás mértéke arányos a húzás mértékével; egyre kevesebb gömbfelület és egyre több ellipszoidfelület jelenik meg az anizotrop kisszögű szeresrel, amely érzékeny a buborékok orientációjára. A hőkezelés hatása az elnyúlt buborékokra abban nyilvánul

6. ábra. A 2D detektorral mért intenzitástérkép.





7. ábra. 1200 °C-on, in-situ hőkezelt minta 2D szórási képe.



8. ábra. 1200 °C-on, in-situ hőkezelt minta 2D illesztett modellje.

meg, hogy a hőmérséklet emelésével csökken az elnyúlt felületek mennyisége, a gömb alakú felületeké pedig növekszik. Meglepő eredmény, hogy a 2000 °C fölötti hőmérsékleten, az irodalomban található elméleti számításokkal ellentétben, még mindig jelentős mennyiségű elnyúlt buborék van jelen (a szórás 40%-ban elnyúlt felületektől származik).

A buborékok elnyúltságának, valamint a buborékok méretének meghatározására egy olyan mérést végeztünk, amely lehetővé tette a hőkezeléssel egyidejű kisszögű neutronszerés detektálását is. Ezen mérések a Franciaországi Grenoble-ban található kisszögű neutronszerés-vizsgáló berendezésen történtek. Kétdimenziós adatkiértékelési módszerrel sikerült olyan modellt illeszteni a mérési adatsorozatra, amely kellőképpen leírja a hőkezelés folyamatát, így bizonyítást nyert a feltételezés, hogy a hosszú, elnyúlt buborékok hőkezelés hatására felszakadoznak, majd a rövidebb buborékok gömbösödnek. 1200 °C-on már megjelennek a gömb alakú buborékok, de a mintában még mindig vannak 7-es elnyúltsági aránnyal rendelkező káliumbuborékok is. A 7. és 8. ábrák a mért és illesztett kétdimenziós térképeket mutatják be.

A 9. ábra a buborékok elnyúltságának változását mutatja a hőkezelés hőmérsékletének függvényében.

Mikrobiális transzsglutamináz kazein micellákra való hatásának vizsgálata

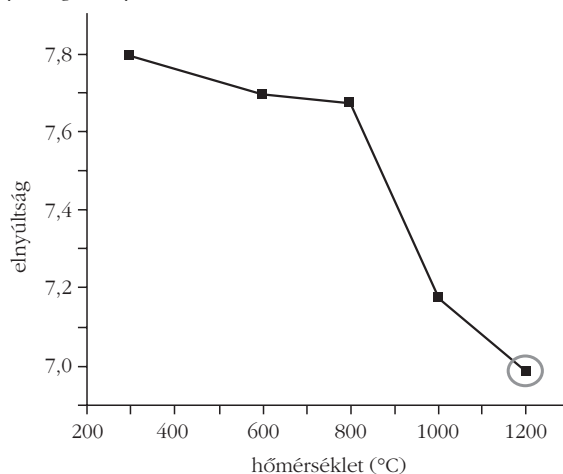
A mikrobiális transzsglutamináz enzimet (E.C. 2.3.2.13 – fehérje-glutamin γ -glutamiltransferáz röviden: mTG) az élelmiszeripar azon területein használhatják állománymódosítóként, ahol a mátrixban valamilyen fehérje található, ilyenek például a tejtermékek vagy a húsipari termékek. Az enzim működése során a fehérjékben lévő glutamin és lizin aminosavak között hoz létre kereszt kötéseket és így ϵ -(γ -gluamil)lizin kötésű polimerizált fehérjemolekulák keletkeznek. Ennek következtében a kialakuló fehérjeháló vissza tudja

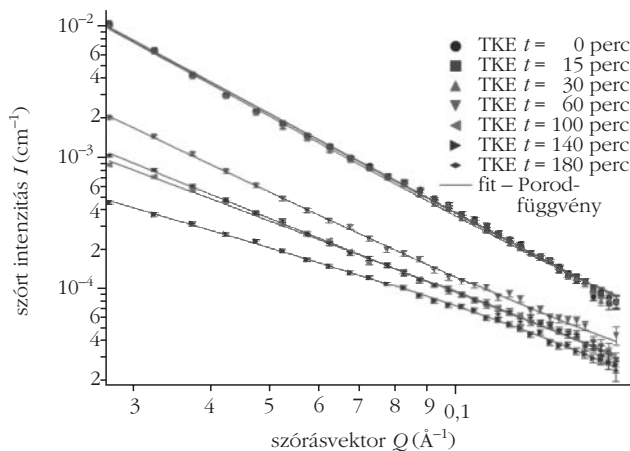
tartani a vizet, savófehérjéket, valamint a zsírcseppecskéket. A mikrobiális transzsglutamináz enzim egyik legjobb szubsztrátja a tejfehérjék 80%-át alkotó kazeinfehérje. Az enzim hatására a kazeinmicellák aggregálódnak és olyan komplex kazeinmátrix jön létre, amely joghurtok esetén nagyobb gélzilárdságot és kevesebb savóeresztést eredményez, a sajtgyártásban pedig a savófehérjék beépítésével növeli a kihozatalt és növeli a sajt tápértékét.

A kazeinmicella szerkezetére nincs elfogadott modell, szinte évenként jelennek meg újabb javaslatok. Kutatásaink célja a fermentáció kazeinmicellára gyakorolt változásának nyomon követése volt az enzim hozzáadásával és anélkül. Ehhez a kisszögű neutronszerés vizsgálat egyedülálló lehetőséget adott.

A minták előkészítésénél felhasználtuk a már ismertetett kontrasztvariációs módszert, az oldatokat nehézvízben készítettük el. Sovány tejporból indulunk ki, majd hozzáadtuk a fagyasztva szárított joghurtkultúrát és a transzsglutamináz enzimet. A méréseket a budapesti Yellow Submarine berendezésen végeztük, 43 °C hőmérsékleten, amely optimális hő-

9. ábra. Az in-situ hőkezelés folyamatának követése során kapott elnyúltsági arányok.

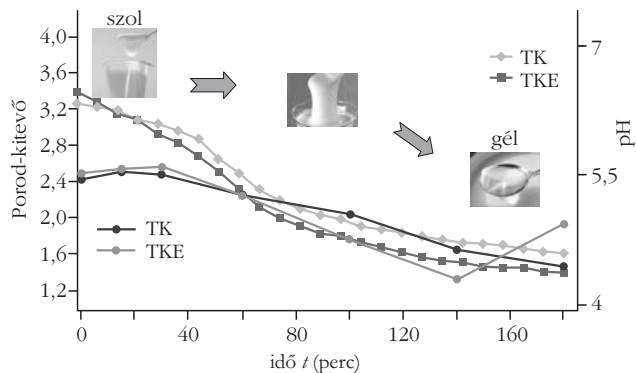




10. ábra. A joghurt erjedésének folyamatából vett, enzimkezelt minták kisszögű szórásgörbéi. A folyamatos vonal az illesztett modellgörbét (Porod-függvény) jelenti.

mérséklet a használt joghurtkultúrákhoz. Az enzimkezelt minták esetében a megfelelő mérési pontok előtt 70 °C-on inaktiváltuk az enzimet, így végig tudtuk követni a mikrobiális transzglutamináz enzim hatását a tejsavas erjesztésre adott időpillanatokban, egészen a folyamat végéig.

A 10. ábrán láthatók az erjedés folyamatából vett, enzimkezelt minták szórásgörbéi. A függőleges tengely a szórt intenzitást (cm^{-1} -ben kifejezett makroszkopikus differenciális hatáskeresztmetszet), a vízszintes tengely a szórásvektort adja meg. A görbék illesztéséből megkaptuk az úgynevezett Porod-kitevőt, amely az enzim hatására történő szerkezetváltozást jellemzi. A kisebb kitevő kompaktabb szerkezetet utal, az 1 és 2 közötti kitevő pedig a térhálós szerkezet jellemzője. A 11. ábrán látható, hogy az enzimkezelt minta esetében a térhálós szerkezet hamarabb kialakul, mint a kontrollminta esetében, bár a pH mérések alapján a joghurtok hasonló ütemben savanyodtak. A joghurt alvadási folyamata során fellépő térszerkezeti változások neutronszintű megértése úttörő



11. ábra. A transzglutamináz enzim hatása a joghurt erjedési folyamatára. Körökkel a Porod-kitevő, négyzetekkel a pH értékeink változása látható.

eredményt jelenthet az élelmiszertudomány területén és egyúttal választ kaphatunk arra is, miként módosítja a kialakuló gélszerkezetet az mTG enzim a folyamat során.

Következtetések

A kisszögű neutronszórás a nanoszerkezet-kutatás egyik hatékony és fontos módszere, más – azonos vagy hasonló mérettartományokat vizsgáló – módszerekkel együtt lehetőséget nyújt olyan problémák megoldására, amelyek mind tudományos, mind pedig gyakorlati – ipari, mezőgazdasági, orvosi, biztonságtechnikai stb. – szempontból fontos elemei a kutatásnak.

Irodalom

1. Rosta L.: Neutronkutatók Magyarországon. *Nukleon* 5 (2012) 124; <http://mnt.kfki.hu/Nukleon/index.php?action=abstract&cikk=215>
2. Cser L.: Kondenzált közegek vizsgálata neutronszórással, Typotex Kiadó, Budapest, 2010.
3. Len A.: Volfrám huzalok vizsgálata kisszögű neutronszórással. PhD értekezés, 2009, http://teo.elte.hu/minosites/ertekezés2009/len_a.pdf