

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ И ЧАСТИЦ С КОНДЕНСИРОВАННЫМ ВЕЩЕСТВОМ

PACS numbers: 05.45.Df, 05.45.Tr, 61.05.cc, 61.43.Nv, 87.85.J-

Мультифрактальный анализ рентгеновских дифрактограмм сложных конденсированных сред

А. И. Олемской, С. Н. Данильченко, В. Н. Борисюк*, И. А. Шуда*

*Институт прикладной физики НАН Украины,
ул. Петропавловская, 58,
40030 Сумы, Украина
*Сумский государственный университет,
ул. Римского-Корсакова, 2,
40007 Сумы, Украина*

На примере биокompозита, состоящего из хитозана и апатита кальция, исследована картина рентгеновской дифракции, характерная особенностью которой состоит в наличии развитого диффузного фона. В рамках метода мультифрактального флуктуационного анализа исследовано изменение его формы в зависимости от температуры отжига. Показано, что фазовое превращение апатита кальция в трикальцийфосфат сопровождается существенным усложнением макроструктуры конденсированной среды, которое проявляется в уширении мультифрактального спектра.

На прикладі біокompозиту, що складається із хітозану та апатиту кальцію, досліджено картину Рентгенової дифракції, характерною особливістю якої є присутність розвинутого дифузного фону. В рамках методи мультифрактальної флуктуаційної аналізи досліджено зміну його форми в залежності від температури відпалу. Показано, що фазові перетворення апатиту кальцію в трикальційфосфат супроводжуються значним ускладненням макроструктури конденсованого середовища, що виявляє розширення мультифрактального спектру.

Using biomaterial consisting of chitosan and synthetic apatite as an example, pattern of x-ray diffraction, which includes well-developed diffuse background, is studied. Within the scope of the multifractal fluctuation analysis scheme, form of such background is investigated at different temperatures of annealing. As shown, the phase transformation of calcium apatite into three-calcium-phosphate is accompanied with growing complexity of condensed matter macrostructure, which manifests itself by widening of the multifractal spectrum.

Ключевые слова: рентгеновская дифракция, мультифрактальный спектр.

(Получено 9 февраля 2009 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Дифракция проникающего излучения представляет один из наиболее мощных методов анализа структуры конденсированных сред, не обладающих идеальным кристаллическим строением [1]. Обычно этот анализ основывается на исследовании положения и формы селективных пиков или диффузного фона рентгеновских дифрактограмм, представляющих зависимость интенсивности отраженного пучка от угла дифракции. Характерная особенность предлагаемого рассмотрения состоит в том, что исследуется довольно сложный объект биологического типа, дифрактограмма которого имеет диффузный фон, обладающий фрактальными свойствами. Такие свойства наиболее ярко проявляются в поведении временных рядов [2–6].

Временной ряд представляет последовательность значений исследуемой величины, взятых в дискретные моменты времени, разделенные относительно малым интервалом [7]. Такие ряды являются естественным представлением последовательных измерений физических величин, экономических показателей (типа обменных курсов валют, индексов котировок и т.п.) [3], медицинских данных (наиболее яркий пример дает электрокардиограмма сердца) [4], метеорологических показателей (например, ряды измерений температуры воздуха, количества осадков и скорости ветра) [5], социологических и других данных, в которых прослеживаются случайные временные вариации.

Наиболее важным и распространенным представителем временных рядов являются самоподобные (точнее говоря, самоафинные) ряды, отвечающие фрактальным множествам, вид которых не изменяется при совместных изменениях размера системы и масштаба наблюдения [8]. Статистическое описание самоподобных временных рядов [9], позволило определить их глобальные характеристики, которые определяют предсказуемость изменений случайной величины. Однако при этом выпадают из рассмотрения локальные свойства, представление которых достигается в рамках метода мультифрактального флуктуационного анализа (МФФА) [2]. Его использование позволило описать мультифрактальные спектры временных рядов в экономике [3], медицине [4] и метеорологии [5]. Таким образом, можно заключить, что метод МФФА является перспективным инструментом исследования поведения сложных систем [6].

Вместе с тем следует отметить, что этот метод не нашел должного использования при обработке данных рентгеновской дифракции, используемых при исследовании структуры конденсированной сре-

ды. Очевидная причина такой ситуации состоит в том, что при исследовании объектов со слабым нарушением кристаллического строения нерегулярные изменения рентгенограмм имеют, как правило, аппаратное происхождение (ошибка эксперимента, случайные изменения окружающих условий и т.д.). Совершенно иная ситуация реализуется при исследовании конденсированных систем, обладающих сложной структурой, наличие которой, как будет показано ниже, обуславливает фрактальное строение диффузного фона кривых рентгеновской дифракции.

В качестве системы указанного типа мы используем биоматериал на основе хитозан-апатита, отожженный при различных температурах. При этом роль временного ряда играет зависимость интенсивности отраженного пучка от двойного угла дифракции, изменяющегося от 10 до 90° с шагом $0,03$. Фрактальная структура такого ряда исследована в рамках метода МФФА, результаты которого позволяют сделать заключение о чувствительности мультифрактального спектра к строению конденсированной среды, обладающей сложной структурой.

Работа построена следующим образом. Раздел 2 посвящен краткому изложению метода МФФА [2], тестирование которого проводится в разд. 3 на примере бинарного мультифрактала Кантора, допускающего аналитическое описание [10]. Экспериментальные данные приведены в разд. 4, а результаты исследования мультифрактального спектра кривых рентгеновской дифракции содержатся в разд. 5. Обсуждению полученных результатов посвящен заключительный разд. 6.

2. МЕТОД МУЛЬТИФРАКТАЛЬНОГО АНАЛИЗА ВРЕМЕННЫХ РЯДОВ

Алгоритм метода МФФА сводится к следующим шагам [2].

1. Для исследуемого ряда $x(i)$ ($i = 0, 1, 2, \dots, N$) следует выделить флуктуационный профиль

$$y(i) := x(i) - \bar{x}, \quad (1)$$

где \bar{x} — среднее значение по ряду.

2. Далее полученные значения $y(i)$ разделяются на $N_s = (N/s)$ непересекающихся сегментов равной длины s . При этом следует учесть, что длина ряда N не всегда кратна шкале s . Поэтому, чтобы не исключать из анализа последний участок, содержащий число элементов, меньшее s , следует повторить процедуру деления, начиная с противоположного конца ряда. В результате получаем $2N_s$ сегментов $v = 1, \dots, N_s, N_s + 1, \dots, 2N_s$ длины s .

3. Используя метод наименьших квадратов, для профиля $y(i)$, от-

вечающего каждому из этих сегментов, вычисляем локальный тренд $y_v(i)$, представляющий полином, степень которого обеспечивает заданную точность. Затем для сегментов $v = 1, \dots, N_s$ определяем дисперсию

$$F^2(v, s) = \frac{1}{s} \sum_{i=1}^s \left\{ y[(v-1)s + i] - y_v(i) \right\}^2, \quad (2)$$

а для $v = N_s + 1, \dots, 2N_s$ используем определение:

$$F^2(v, s) = \frac{1}{s} \sum_{i=1}^s \left\{ y[N - (v - N_s)s + i] - y_v(i) \right\}^2. \quad (3)$$

4. Усредняя значения (2), (3), деформированные произвольным показателем q , находим моменты:

$$F_q(s) = \left\{ \frac{1}{2N_s} \sum_{v=1}^{2N_s} [F^2(v, s)]^{q/2} \right\}^{1/q}. \quad (4)$$

В пределе $q \rightarrow 0$ вместо (4) следует использовать выражение

$$F_0(s) = \exp \left\{ \frac{1}{4N_s} \sum_{v=1}^{2N_s} \ln [F^2(v, s)] \right\}. \quad (5)$$

Характерно, что при положительных показателях q основной вклад в сумму по v дают сегменты, отвечающие большим отклонениям $F^2(v, s)$, а при отрицательных доминируют вклады малых флуктуаций.

5. Самоподобное (скейлинговое) поведение, означающее наличие дальнедействующих степенных корреляций, представляется степенной зависимостью моментов (4), (5):

$$F_q(s) \propto s^{h(q)}. \quad (6)$$

При фиксированном значении q эта зависимость, представленная в двойных логарифмических координатах, выражается прямолинейным графиком. При больших значениях s зависимость $F_q(s)$ теряет статистическую информативность, так как число сегментов N_s , используемых в процедуре усреднения (4), (5), становится очень малым. Итак, при обработке ряда следует исключить значения $s > N/4$, а также малые сегменты ($s < 6$), для которых теряет статистическую достоверность усреднение (2), (3) по каждому из сегментов.

Если ряд экспериментальных данных отвечает монофракталу, то обобщенный показатель Херста $h(q)$ в равенстве (6) принимает единственное значение $h(q) = H$. В случае мультифрактала показатель h приобретает зависимость от параметра деформации q : так,

для стационарных рядов $h(0)$ определяет топологическую размерность пространства, содержащего фрактальное множество, $h(1)$ — меру его беспорядка, $h(2)$ — показатель дальних корреляций [10].

В рамках стандартной фрактальной идеологии следует перейти от показателя Херста $h(q)$ к массовому показателю $\tau(q)$ и мультифрактальному спектру $f(\alpha)$. Этот переход достигается преобразованиями Лежандра [10]:

$$\tau(q) = qh(q) - 1; \quad (7)$$

$$\alpha = \tau'(q), \quad f(\alpha) = q\alpha - \tau(q). \quad (8)$$

Для монофрактальных объектов функция $\tau(q)$ представляется прямолинейной зависимостью, которая с переходом к мультифракталам выгибается, сохраняя прямолинейные участки в пределах $q \rightarrow \pm\infty$. Наиболее ярко строение самоподобного объекта представляется формой мультифрактального спектра $f(\alpha)$, ширина которого дает набор фрактальных размерностей (так, для монофракталов кривая $f(\alpha)$ имеет δ -образную форму с фиксированным значением α).

3. ТЕСТИРОВАНИЕ МЕТОДА МФФА

Прежде чем перейти к исследованию реальных рядов следует провести тестирование алгоритма МФФА на самоподобном множестве, мультифрактальные характеристики которого могут быть найдены аналитически. В качестве такого множества удобно использовать бинарный мультифрактал Кантора [10].

Отвечающий ему биномиальный ряд определяется равенством

$$x_k = p^{m(k-1)} (1-p)^{n-m(k-1)}, \quad (9)$$

где параметр p определяет вероятность $0,5 < p < 1$, а $m(k)$ представляет число единиц в бинарном коде числа k (например, $m(13) = 3$, так как десятичному числу 13 отвечает бинарный код 1101). Очевидно, такой ряд будет состоять из $N = 2^n$ членов x_k ($k = 1, \dots, N$), число которых ограничено максимальным показателем n .

Согласно [2], обобщенный показатель Херста и массовый показатель ряда (9) выражаются равенствами:

$$h = \frac{1}{q} - \frac{\ln[p^q + (1-p)^q]}{q \ln 2}, \quad (10)$$

$$\tau = -\frac{\ln[p^q + (1-p)^q]}{\ln 2}. \quad (11)$$

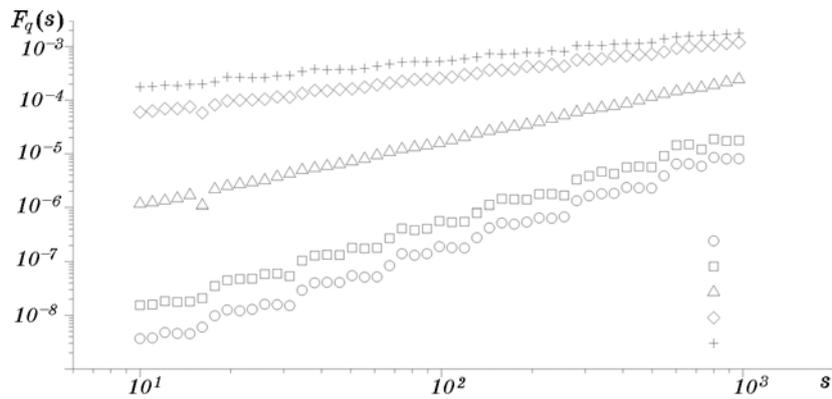


Рис. 1. Зависимость дисперсии биномиального ряда (9) от размера сегмента при $n = 16$, $p = 0,75$ и различных значениях q .

При заданном параметре p эти выражения однозначно описыва-

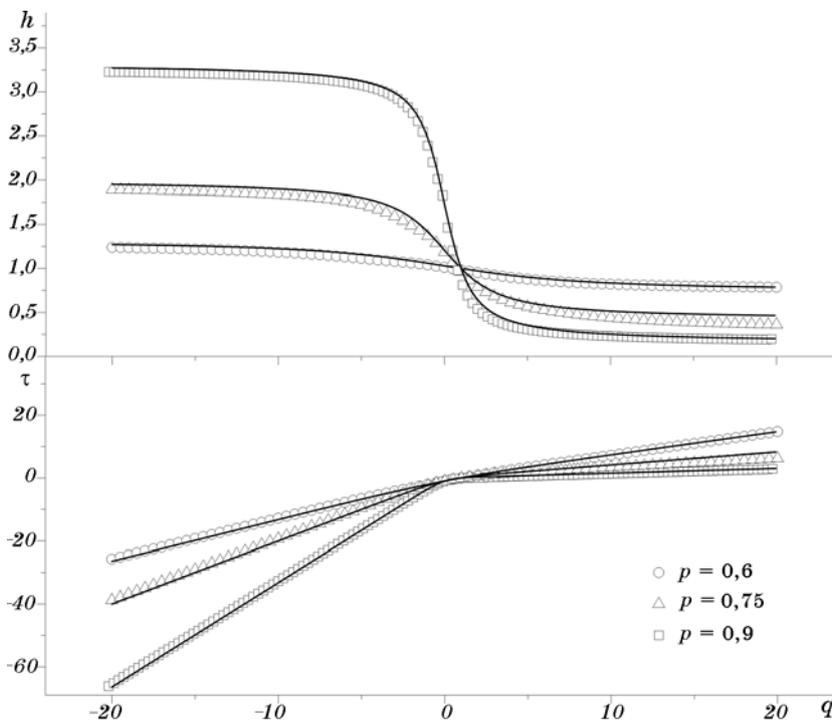


Рис. 2. Показатель Херста (верхнее поле) и массовый показатель (нижнее поле) для биномиального ряда при $n = 16$ и различных p (значками отмечены данные, полученные методом МФФА, сплошные линии отвечают равенствам (10), (11)).

ют бинарный мультифрактал Кантора. Генерируя его согласно определению (9), легко найти мультифрактальные характеристики методом МФФА и сравнить их с точными значениями (10), (11).

Переходя к тестированию алгоритма МФФА, примем значения параметра p равными 0,6, 0,75, 0,9, а тренд представим полиномом четвертой степени. В результате приходим к зависимостям дисперсии $F_q(s)$ от ширины интервала s , показанным на рис. 1 при различных значениях параметра q (как указывалось в предыдущем разделе, при этом следует использовать двойные логарифмические координаты). Из рисунка видно, что в диапазоне значений $50 < s < 500$ данная зависимость имеет хорошо выраженный линейный участок, наклон которого определяет обобщённый показатель Херста h в зависимости от параметра деформации q . Соответствующая зависимость $h(q)$ приведена на рис. 2, нижнее поле которого содержит массовый показатель $\tau(q)$, определенный равенством (7).

Сравнение численных данных метода МФФА с аналитическими выражениями (10) и (11) указывает на их хорошее соответствие при всех значениях вероятности p .

Использование преобразований Лежандра (8) позволяет провести сравнение численных и аналитических данных и для мультифрактального спектра $f(\alpha)$. Как показывает рис. 3, и в этом случае соответствие вполне удовлетворительное.

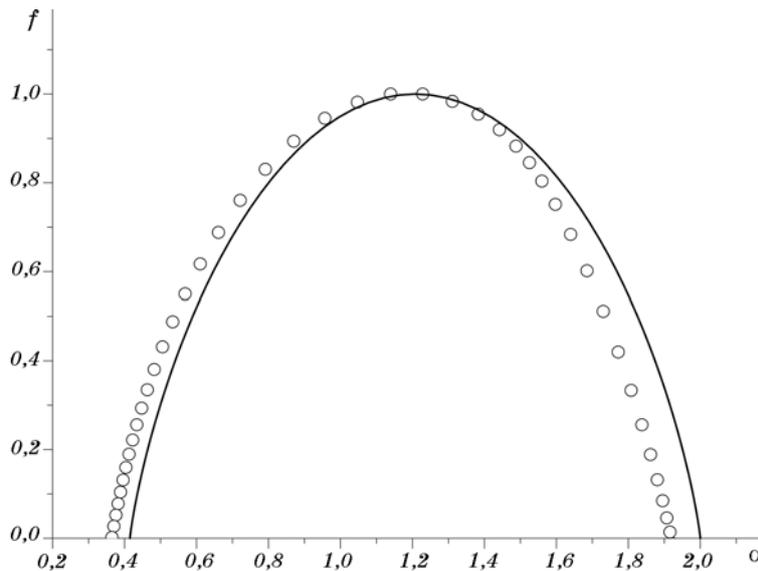


Рис. 3. Мультифрактальный спектр биномиального ряда при $n = 16$, $p = 0,75$ (сплошная линия отвечает аналитической зависимости (11), полые кружки — данным рис. 2).

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Предметом нашего исследования является биоматериал на основе хитозана и апатита кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, выбор которого обусловлен хорошей биологической совместимостью ингредиентов, высокими механическими свойствами, дешевизной и простотой получения. Структурно такие материалы подобны природной костной ткани, где эластичной матрицей является фибриллярный белок коллаген, а жесткий каркас формируется нанокристаллами биогенного апатита [11]. В хитозан-апатитных композитах функции коллагена выполняют высокомолекулярные цепочки природного полисахарида — хитозана, а армирующей основой служит синтетический апатит. Хитозан представляет простейшую производную хитина и образуется путем его деацетилирования. В свою очередь, хитин является широко распространенным в природе полисахаридом, представляющим основу скелетной системы в панцирях ракообразных, кутикуле насекомых, клеточной стенке грибов и бактерий. Химическое осаждение гидроксилapatита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ в растворе хитозана приводит к образованию композитных материа-

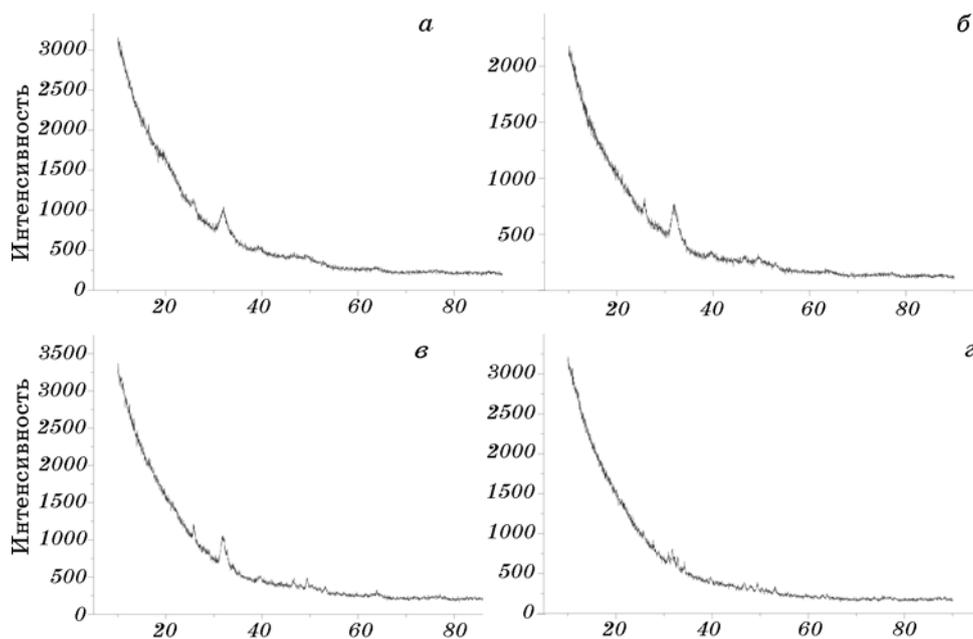


Рис. 4. Рентгенограммы композиционного биоматериала на основе хитозана апатита: *а* — исходный образец, *б–г* — отожженный при 400, 700 и 900°C, соответственно (по оси абсцисс отложен удвоенный угла дифракции, ордината отвечает интенсивности дифрагированного пучка в относительных единицах).

лов, исследование структурных и концентрационных характеристик которых достигается методами рентгеновской дифракции, инфракрасной спектроскопии, электронной микроскопии и прочее.

Поскольку в исследуемом композите апатит является нанокристаллическим объектом, то определение его структурных характеристик представляет весьма сложную задачу. Различные структурные состояния исследуемых образцов фиксируются отжигами при характерных температурах. Сравнение данных таких исследований для материалов с разным соотношением хитозана и апатита, а также с результатами испытаний для синтетического и биогенного апатита позволяет выявить особенности взаимодействия органической и минеральной составляющей биологических композитов.

Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре ДРОН-4 в режиме отражения (геометрия Брэгга–Брентано) с использованием CuK_α -излучения с длиной волны $1,5418 \text{ \AA}$ (никелевый β -фильтр). Численный анализ на основе метода МФФА проводился на серии образцов, полученных отжигом композиционного биоматериала хитозан-апатит при температурах 80, 400, 700 и 900°C в течение 1 ч. В результате получены рентгенограммы, приведенные на рис. 4.

Из рисунка 4, а видно, что при температуре 80°C исходный композит содержит слабо выраженную кристаллическую фазу апатита. Оценки ширины профиля основных дифракционных линий указывают на то, что кристаллиты апатита имеют размеры порядка 20 нм, сравнимые с размерами, полученными для биологического апатита костной ткани. При повышении температуры отжига в кристаллической фазе апатита происходят конкурирующие процессы рекристаллизации и фазового распада. Данные, приведенные на рис. 4, б–д, показывают, что при отжиге 400 и 700°C превалирует первый процесс, а при 900°C появляется кристаллическая фаза трикальцийфосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, рост которой происходит за счет апатита.

5. МУЛЬТИФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Использование метода МФФА, изложенного в разд. 2, приводит к обобщенному показателю Херста и мультифрактальному спектру, зависимости $h(q)$ и $f(\alpha)$ которых от параметра деформации q и фрактальной размерности α показаны на рис. 5 при различных температурах отжига. Из этих зависимостей видно, все рентгенограммы проявляют мультифрактальное поведение, наиболее ярко выраженное при температуре отжига 700°C , когда диапазон изменения показателя Херста составляет $\Delta h \approx 2,59$, а интервал разброса фрактальных размерностей равен $\Delta \alpha \approx 1,62$. При других температурах отжига указанные интервалы принимают значения, показанные на рис. 6.

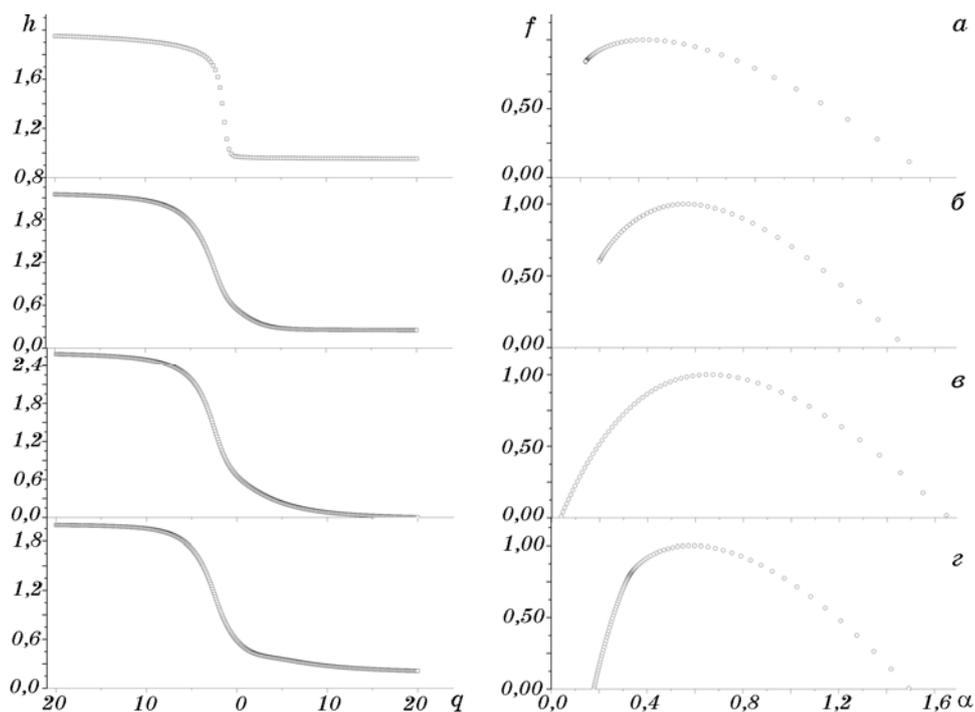


Рис. 5. Показатель Херста (слева) и мультифрактальный спектр (справа), найденные методом МФФА для рентгенограмм, приведенных на рис. 4, *a–г* отвечают исходному образцу и отожженным при 400, 700 и 900°C).

Из него видно, что с ростом температуры интервалы изменения показателя Херста Δh и фрактальной размерности $\Delta \alpha$ сначала возрастают, а при $T > 700^\circ\text{C}$ спадают. Очевидно, причиной такого поведения является образование кристаллической фазы трикальцийфосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, появление которой подтверждается расположением селективных пиков на дифрактограммах, приведенных на рис. 4.

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенное рассмотрение показывает, что в исследуемой системе кристаллографическое фазовое превращение сопровождается существенным усложнением макроструктуры. На кривых рентгеновской дифракции первое из указанных обстоятельств проявляется в изменении числа и положений селективных максимумов, а второе — в изменении самоподобной структуры диффузного фона. Это связано с тем, что фазовое превращение обеспечивается изменением кристаллической структуры на микроскопических расстояниях, а ее усложнение на макроскопических масштабах обусловлено нетривиальным

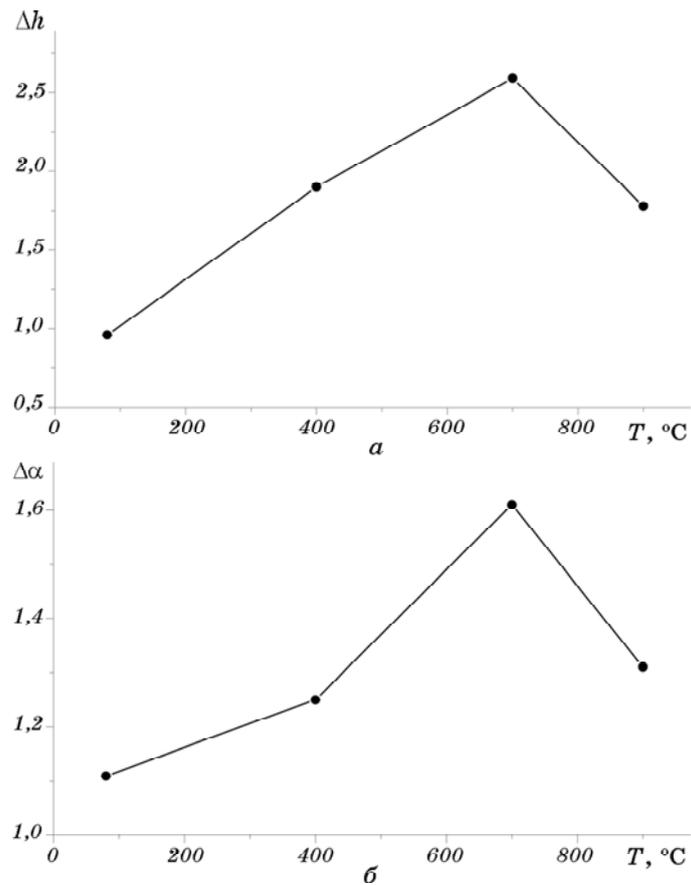


Рис. 6. Интервалы изменения показателя Херста (*а*) и фрактальных размерностей при различных температурах отжига (*б*).

распределением выделений новой и старой фаз.

Поскольку не всякие хаотические изменения являются самоподобными, то для подтверждения фрактального строения рентгеновских кривых мы провели детальное исследование фоновой составляющей при температуре отжига 700°C , которая обеспечивает наиболее сильное проявление мультифрактальных свойств. Как показано на рис. 7, *а*, с этой целью на исходной кривой 1 выделяется плавная фоновая компонента (тренд), после вычета которой получается кривая 2, содержащая как флуктуационную составляющую, так и селективные пики; затем при неизменной форме этих пиков производится перемешивание флуктуаций, приводящее кривую 2 к виду 3. В заключение определяются мультифрактальные спектры дифракционных линий, содержащих исходную и перемешанную диффузные составляющие. Как видно из рис. 7, *б*, указанное пере-

мешивание приводит к существенному сужению мультифрактального спектра. Поскольку перемешивание устраняет дальние корреляции в распределении членов ряда, обусловленных его самоподобной структурой [2], то можно сделать вывод о фрактальном строении кривых рентгеновской дифракции исследованных материалов. Разумеется, такое строение должно проявляться в процессе структурных превращений других конденсированных систем.

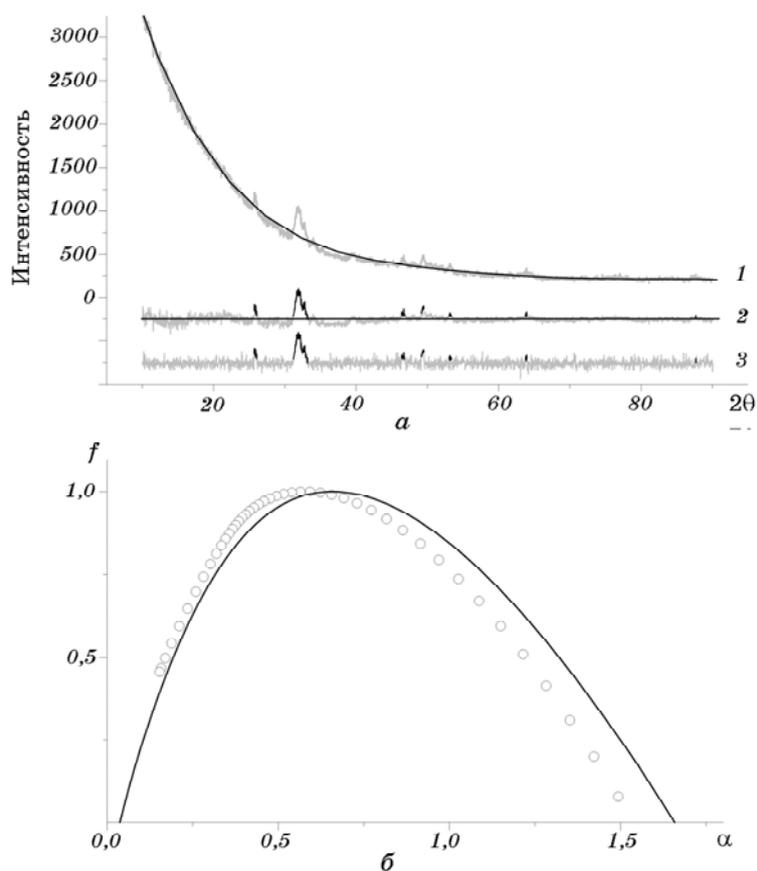


Рис. 7. *a* — выделение и перемешивание флуктуационной составляющей (серый цвет) на рентгенограмме композиционного биоматериала, отожженного при 700°C. На кривых 1 жирная линия отвечает нефлуктуирующему фону (тренду) исходной линии, серая кривая 2 отсчитана от этого фона и выделены селективные максимумы, на кривой 3 проведена случайная перестановка флуктуационных выбросов, не затрагивающая максимумы, выделенные жирными линиями; *b* — мультифрактальный спектр, отвечающий флуктуационной линии 2 (сплошная кривая) и перемешанным флуктуациям 3 (полые кружки).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Кривоглаз, *Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах* (Киев: Наукова думка: 1984).
2. J. W. Kantellhardt, S. A. Zschiegner, E. Koscielny-Bunde et al., *Physica A*, **316**: 87 (2002).
3. J. W. Lee, K. E. Lee, and P. A. Rikvold, *Physica A*, **364**: 355 (2006).
4. D. Makowiec, R. Galaska, A. Dudkowska et al., *Physica A*, **369**: 632 (2006).
5. R. G. Kavasseri and R. Nagarajan, *Chaos, Solitons and Fractals*, **24**: 165 (2005).
6. А. И. Олемской, В. Н. Борисюк, И. А. Шуда, *Вісник Сумського державного університету. Серія фізика, математика механіка*, **2** (2008).
7. G. Boffetta, M. Cencini, M. Falcioni, and A. Vulpiani, *Phys. Rep.*, **356**: 367 (2002).
8. А. И. Олемской, *Коллективное поведение сложных систем* (Москва: Едиториал УРСС: 2009).
9. A. Olemskoi and S. Kokhan, *Physica*, **360**: 37 (2006).
10. Е. Н. Федер, *Фракталы* (Москва: Мир: 1991).
11. М. В. Волькенштейн, *Биофизика* (Москва: Наука: 1981).