



ΑΤΕΙ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ ΕΛΑΙΟΥ ΣΕ ΝΕΡΟ ΥΠΟ
ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΓΛΥΚΟΠΡΩΤΕΪΝΩΝ ΤΟΥ ΠΕΠΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ:
ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΣΚΕΛΑΣΗΣ ΝΕΤΡΟΝΙΩΝ
ΥΠΕΡΜΙΚΡΗΣ ΓΩΝΙΑΣ (USANS)**

Επιμέλεια

Γαλλή Ευσταθία

Γκουνέλα Ολυμπία

Εισηγητής

κ. Ριτζούλης Χρήστος

Θεσσαλονίκη 2010

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η νανοδομή και η μικροδομή κροκιδωμένων γαλακτωμάτων ελαίου σε νερό σταθεροποιημένων με καζεϊνικό νάτριο με την τεχνική της φρακταλικής ανάλυσης δεδομένων σκέδασης νετρονίων που συλλέχθηκαν από την ομάδα μας στο ινστιτούτο Helmholtz (Βερολίνο, Γερμανία). Μελετήθηκε η νανοδομή και η μικροδομή των δομών που σχηματίζονται (α) υπό την επίδραση ιόντων ασβεστίου και (β) από την οξίνιση με γλυκονο-δ-λακτόνη των γαλακτωμάτων του καζεϊνικού νατρίου.

Τα αποτελέσματα αυτά είναι, κατά την καλύτερη πληροφόρησή μας, η πρώτη συστηματική μελέτη των μικροδομών και των νανοδομών που σχηματίζονται σε κροκιδωμένα γαλακτώματα με την τεχνική της σκέδασης νετρονίων σε υπέρμικρες γωνίες και καταδεικνύουν, μεταξύ άλλων, δομικές ομοιότητες στις αυτοοργανούμενες δομές μεταξύ καζεϊνικών κροκιδωμάτων με ασβέστιο ή με οξύ στην περιοχή μεγεθών ~ 0.5 έως ~ 0.25 μm. Αντίθετα, συγκεκριμένες διαφορές μπορούν να παρατηρηθούν στις κροκιδωμένες δομές της οξινισμένης καζεϊνης και των πλεγμάτων πρωτεΐνης από προσθήκη ασβεστίου σε μικρότερες συγκεντρώσεις CaCl₂.

Περιεχόμενα

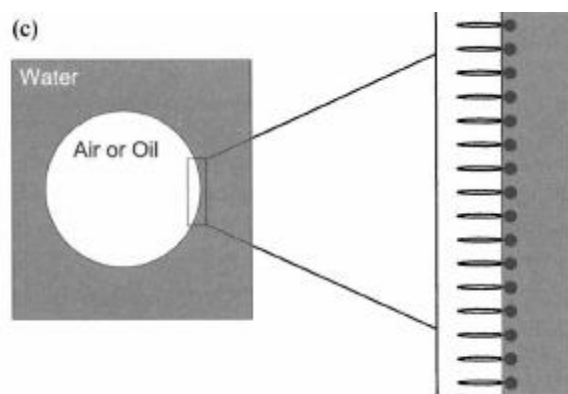
Περιεχόμενα.....	2
1. Θεωρητικό μέρος	3
1.1. Γαλακτώματα	3
1.2. Σταθεροποίηση διεπιφανειών από τις πρωτεΐνες.....	9
1.3. Κροκίδωση γαλακτωμάτων.....	10
1.4. Τεχνικές σκέδασης και ανάκλασης.....	11
1.4.1. Η αρχή ενός πειράματος σκέδασης.....	12
1.4.2. Ακτινοβολία για τα πειράματα σκέδασης.....	13
1.4.3. Σκέδαση μικρής γωνίας	14
1.4.4. Πηγές ακτινοβολίας	15
1.4.5. Συσκευές μικρής γωνίας σκέδασης.....	16
1.4.6. Σκέδαση και απορρόφηση από τα άτομα.....	17
2. Υλικά και Μέθοδοι	26
3. Αποτελέσματα και συζήτηση.....	27
3.1. Κροκίδωση από ασβεστίου	27
3.2. Κροκίδωση από οξίνιση.....	33
4. Συμπεράσματα	35
5. Βιβλιογραφία	37

1. Θεωρητικό μέρος

1.1. Γαλακτώματα

Τα γαλακτώματα είναι διασπορές σταγονιδίων ενός υγρού σε ένα άλλο υγρό. Πολλά τρόφιμα, για παράδειγμα η μαγιονέζα, η σαλάτα vinaigrette και το γάλα είναι γαλακτώματα λαδιού σε νερό, δηλαδή η λιπαρή φάση είναι διασκορπισμένη με τη μορφή σταγονιδίων σε μια συνεχόμενη υδατική φάση. Από την άλλη, πολλές μαργαρίνες και το βούτυρο είναι γαλακτώματα του τύπου νερό σε λάδι, δηλαδή το νερό είναι διασκορπισμένο σε μία συνεχόμενη ελαιώδη φάση (Clarke C., 2004)

Το λάδι και το νερό είναι σχεδόν αδιάλυτα μεταξύ τους, ακόμα και όταν συνυπάρχουν στα τρόφιμα υπό μορφή γαλακτωμάτων. Το λάδι αποτελεί μια ξεχωριστή διασπαρμένη φάση στην υδατική φάση ή το αντίστροφο. Εγγενώς τα γαλακτώματα δεν είναι σταθερά, καθώς έχουν πολύ υψηλή ενέργεια αποθηκευμένη στη διεπιφάνεια. Αυτό οδηγεί στην αυθόρμητη συσσωμάτωση των μικρότερων σταγονιδίων σε μεγαλύτερες σταγόνες. Το τελικό αποτέλεσμα είναι δύο ξεχωριστά στρώματα ελαίου και νερού. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί με την χρήση επιφανειοδραστικών μορίων τα οποία περιέχουν μία υδρόφιλη κεφαλή και μία υδρόφοβη ουρά, με την κεφαλή να προσκολλάται στα μόρια του νερού και την ουρά στα μόρια του λαδιού, σταθεροποιώντας έτσι το γαλάκτωμα (Σχήμα 1) (Clarke C., 2004).



Σχήμα 1. Σχηματικό διάγραμμα επιφανειοδραστικών μορίων στη διεπιφάνεια μεταξύ νερού και αέρα ή λαδιού.

Παραδείγματα γαλακτωμάτων που περιλαμβάνονται σε τρόφιμα είναι τα γαλακτώματα γεύσης, το ρευστό γάλα, το μίγμα παγωτού, η μαγιονέζα, η σάλτσα για σαλάτες και σούπες. Άλλα τρόφιμα όπως τούρτα παναρίσματος, μίγμα χοτ ντογκ και άλλα μπορούν να θεωρηθούν ως γαλακτώματα λαδιού σε πηκτή. Η μελέτη των γαλακτωμάτων μπορεί να βοηθήσει στην κατανόησή για τρόφιμα τόσο διαφορετικά όσο τους αφρούς ζύμης και τη ρευστή σοκολάτα.

Παρά τη μεγάλη ποικιλομορφία των τροφίμων που περιέχουν τα γαλακτώματα, το καθένα έχει τις δικές του μοναδικές ιδιότητες, τα γαλακτώματα έχουν κάποια κοινά χαρακτηριστικά που τα κάνουν να πρέπει να εξεταστούν ως ομάδα. Πρώτον, τα σταγονίδια του παρόντος είναι της τάξης του ενός μικρομέτρων (1μm) σε διάμετρο και τόσο αποτελεσματικά στη διάθλαση του φωτός, με συνέπεια, τα περισσότερα τρόφιμα με γαλακτώματα να φαίνονται λευκά και αδιαφανή. Δεύτερον, η παρουσία της διασκορπισμένης φάσης αυξάνει το ιξώδες της συνεχούς υδατικής φάσης, και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σταγονιδίων μπορούν να οδηγήσουν στις μη νευτώνιες ρεολογικές ιδιότητες ή ακόμη και στο σχηματισμό πηκτώματος. Τελικά η παρουσία μη πολικών περιοχών μέσα σε μια συνεχή υδατική φάση επιτρέπει το διαχωρισμό των διαλυτών ουσιών και μια αλλαγή στην ικανότητα άμεσης αντιδράσεως τους. Όλες αυτές οι ιδιότητες μπορεί να αφορούν ποσοτικά τη δομή των γαλακτωμάτων και αλλάζουνε όταν αλλάζει η δομή του γαλακτώματος.

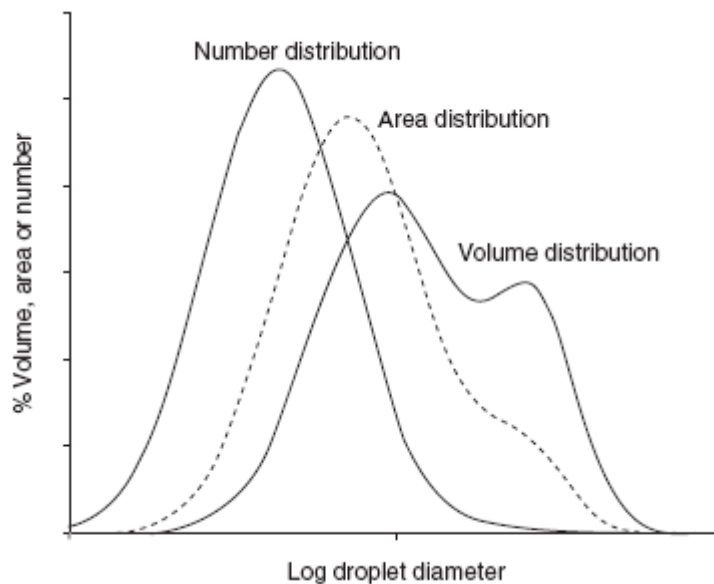
Για να κατανοηθούν οι λειτουργικές ιδιότητες ενός γαλακτώματος, είναι επομένως αναγκαίο να γίνει μια σωστή περιγραφή της δομής και των μηχανισμών της αποσταθεροποίησης και στη συνέχεια να εξετάσουν πώς οι δομές αυτές επηρεάζουν τις μαζικές ιδιότητες.

Δομή γαλακτωμάτων

Η δομή ενός γαλακτώματος σε πρώτο επίπεδο μπορεί να περιγραφεί από έναν περιορισμένο αριθμό παραμέτρων. Αλλαγές σε αυτές τις παραμέτρους θα απεικονίσουν τις αλλαγές στη σταθερότητα του προϊόντος και μπορούν να έχουν επιπτώσεις στις λειτουργικές του ιδιότητες.

Μέγεθος

Η τάση ελαχιστοποίησης της διεπιφάνειας καθιστά τα σταγονίδια γαλακτώματος σφαιρικά εκτός από τις πιο ακραίες συνθήκες και έτσι μπορούν να χαρακτηριστούν από μία μοναδική τιμή (ακτίνα). Τα αληθινά γαλακτώματα περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα από μεγέθη σταγόνων (είναι δηλαδή πολυδιασπαρμένα), ενώ τα σταγονίδια τους κυμαίνονται σε μέγεθος από κάποια δέκατα ως μερικές δεκάδες μικρόμετρα. Η σειρά των μεγεθών των σταγονιδίων μπορεί να παρασταθεί ως κατανομή μεγέθους στην οποία το ποσοστό του όγκου της διασκορπισμένης φάσης (ή της επιφάνειας περιοχής, του μήκους ή του αριθμού των σταγονιδίων) και εκφράζεται ως ιστόγραμμα. Πολύ συχνά το ιστόγραμμα αντικαθίσταται με ένα διάγραμμα σκέδασης όταν ο αριθμός ζωνών μεγέθους είναι μεγάλος. Η διάκριση μεταξύ των κατανομών όγκου, επιφάνειας, μήκους και αριθμού είναι σημαντική και κάθε ένα προσφέρει ξεχωριστή πληροφορία για τις ιδιότητες του γαλακτώματος. Για παράδειγμα, το Σχήμα 2 παρουσιάζει τις ιδιότητες ενός χαρακτηριστικού γαλακτώματος σε τρόφιμα. Όταν εκφράζεται σε μια βάση όγκου η κατανομή μπορεί να εμφανίζει κατανομή με δυο μέγιστα, αλλά δεδομένου ότι σχετικά λίγα μεγάλα σταγονίδια περιέχουν ένα μεγάλο μέρος του λαδιού, όταν η ίδια διανομή εκφράζεται σε μια περιοχή ή ιδιαίτερα μια βάση αριθμού, η κατανομή εμφανίζεται με μια κορυφή.



Σχήμα 2. Διανομή μεγέθους μορίων ενός χαρακτηριστικού γαλακτώματος σε τρόφιμα. Το ίδιο γαλάκτωμα αντιπροσωπεύεται ως όγκος, περιοχή και αριθμός με βάση την κατανομή. Σημείωση: Ο άξονας των X είναι μια λογαριθμική κλίμακα και είναι μια αναπαράσταση ενός ιστογράμματος σαν ένα διάγραμμα σκέδασης, ο άξονας των Y δείχνει το ποσοστό των σταγονιδίων ενός χαρακτηριστικού μεγέθους (Belton P., 2007).

Συγκέντρωση

Η συγκέντρωση των σταγονίδια συνήθως εκφράζεται ως κλάσμα μάζας της διασπαρμένης φάσης. Στα τρόφιμα η συγκέντρωση της διασπαρμένης φάσης του λαδιού μπορεί να κυμαίνεται ανάμεσα σε ένα κλάσμα του εκατοστού (π.χ. γαλακτώματα ποτών) ή, στο άλλο άκρο, περίπου 0.75 στη μαγιονέζα. Καθώς ο όγκος αυξάνεται, τα μόρια αλληλεπιδρούν όλο και περισσότερο το ένα με το άλλο έως ότου ενωθούν. Η μέγιστη θεωρητική ένωση των ίδιων σφαιρών είναι ~ 0.7405 , αλλά στην πραγματικότητα αυτό το είδος εξαιρετικά οργανωμένης δομής δε συμβαίνει και η τυχαία ένωση πραγματοποιείται σε πολύ μικρότερους όγκους (~ 0.64). Πολυδιασπαρμένα γαλακτώματα μπορούν να ενωθούν σε ένα γαλάκτωμα

μεγαλύτερου κλάσματος όγκου, εάν τα μικρότερα σταγονίδια μπορέσουν να εισχωρήσουν μέσα στα κενά που αφήνουν μεταξύ τους τα μεγάλα.

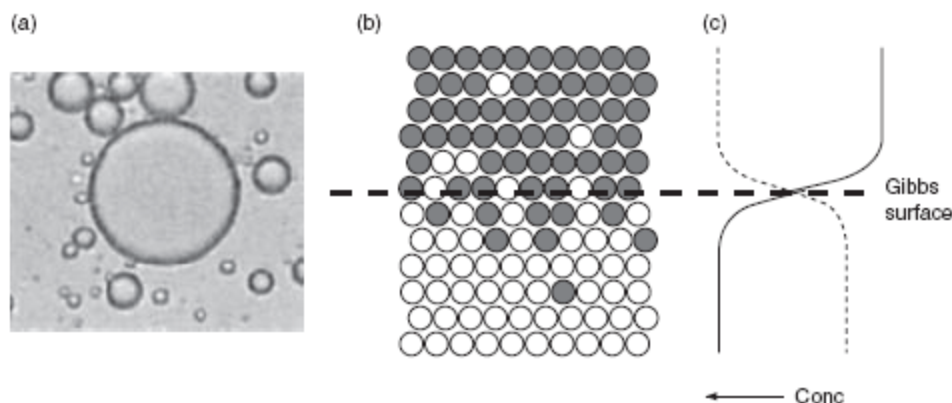
Ο όγκος των σταγονιδίων πέρα από το μέγιστο όριο για σφαιρικές σταγόνες είναι εφικτός μόνο με την παραμόρφωση των σφαιρικών σταγονιδίων και τη διαμόρφωση ενός ιδιαίτερα συμπυκνωμένου γαλακτώματος, γνωστού επίσης ως υγρού αφρού. Ενώ στα αραιά συστήματα οι ιδιότητες των γαλακτωμάτων διέπονται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ της συνεχούς και διασπαρμένης φάσης, καθώς η συγκέντρωση αυξάνεται, οι αλληλεπιδράσεις των σταγονιδίων γίνονται όλο και πιο σημαντικές, μέχρι που στα γαλακτώματα υψηλής συγκέντρωσης οι αλληλεπιδράσεις των σταγονιδίων κυριαρχούν. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι αυτό της μαγιονέζας, το οποίο είναι ένα ιξωδοελαστικό στερεό που σχηματίζεται από συγκεντρωμένη σκέδαση ενός Νευτώνειου υγρού σε άλλο. Οι ελαστικές ιδιότητες του συγκεντρωμένου γαλακτώματος οφείλονται στην αντιστρέψιμη παραμόρφωση των σταγονιδίων σε αντίδραση στην εν λόγω παραμόρφωση.

Επιφανειακές ιδιότητες

Οι μοριακές αλληλεπιδράσεις μικρής ακτίνας είναι υπεύθυνες για τη διατήρηση των υγρών μαζί σε διαφορετικές φάσεις. Αυτό οδηγεί στην εμφάνιση της διεπιφανειακής τάσης. Σε ένα γαλάκτωμα λαδιού σε νερό, τα μόρια του νερού έλκονται ισχυρά από άλλα μόρια νερού μέσω ενός δικτύου δεσμών υδρογόνου και έτσι υπάρχει μια δύναμη η οποία επιδρά στα επιφανειακά μόρια και τα μεταφέρει στην εσωτερική μάζα. Αν και σε μοριακή κλίμακα οι επιφάνειες μπορούν να θεωρηθούν διάχυτες, είναι ασφαλές να θεωρηθούν ως ένα πάρα πολύ λεπτό επίπεδο. Ο ορισμός του Gibbs για το επίπεδο αυτό το χωρίζει έτσι ώστε η συγκέντρωση του ελλείμματος στη μια πλευρά να είναι ίδια με την πλεονάζουσα συγκέντρωση στην άλλη πλευρά.

Οι επιφανειακές ιδιότητες των σταγονιδίων του γαλακτώματος περιπλέκονται περαιτέρω από το γεγονός ότι είναι ιδιαίτερα κυρτές. Οι κυρτές επιφάνειες οδηγούν σε μεγαλύτερη επαφή των μορίων από την αντίστοιχη επίπεδη διεπαφή με αποτέλεσμα να έχουμε μεγαλύτερης ενέργειας δομές. Σε μοριακό επίπεδο αυτό

μπορεί να ερμηνευτεί σαν τα μόρια στη διεπιφάνεια να είναι πιο εκτεθειμένα στην άλλη φάση, ενώ μακροσκοπικά αυτό το βλέπουμε ως μια αύξηση της πίεσης στη κοίλη πλευρά μιας κυρτής επιφάνειας.



Σχήμα 3. Απεικονίσεις της διεπαφής λαδιού-νερού. (a) οπτικό μικρογράφημα ενός σταγονιδίου λαδιού στο νερό, σε μια μαζική κλίμακα η διεπαφή φαίνεται ως καθαρή γραμμή (η παχιά γραμμή που φαίνεται στις περισσότερες μικροσκοπήσεις είναι ένα οπτικό αντικείμενο). Σε μια μοριακή κλίμακα (b) υπάρχει μερική διάχυση από τη μια φάση στην άλλη, αν και η μαζική διαλυτότητα είναι αμελητέα. Αυτή η ανάμιξη μπορεί να σχεδιαστεί (c) ως συγκέντρωση αποσύνθεσης του λαδιού με την απόσταση που κινείται στην υδάτινη φάση και αντίστροφα. Η επιφάνεια Gibbs σχεδιάζεται έτσι ώστε η συγκέντρωση του ελλείμματος από τη μία πλευρά να είναι ίση με το πλεόνασμα από την άλλη (Belton P., 2007).

Εάν το λάδι έχει κάποια διαλυτότητα στη συνεχή φάση, η διαφορά στην κυρτότητα της επιφάνειας θα ευνοήσει τη διάχυση του λαδιού από ένα μικρό σταγονίδιο σε ένα μεγαλύτερο (δηλ. ωρίμανση Ostwald). Τα μικρότερα σταγονίδια τελικά θα εξαφανιστούν και θα υπάρξει μια καθαρή αύξηση στο μέσο μέγεθος των σταγονιδίων χωρίς οποιαδήποτε απευθείας επαφή μεταξύ των σταγονιδίων. Στα περισσότερα γαλακτώματα τροφίμων η διαλυτότητα των τριγλυκεριδίων στο νερό είναι τόσο χαμηλή που το ποσοστό αυτής της διαδικασίας είναι αμελητέο εντούτοις, ορισμένα λάδια είναι μερικώς πολικά και μπορούν να διαλυτοποιηθούν γρηγορότερα.

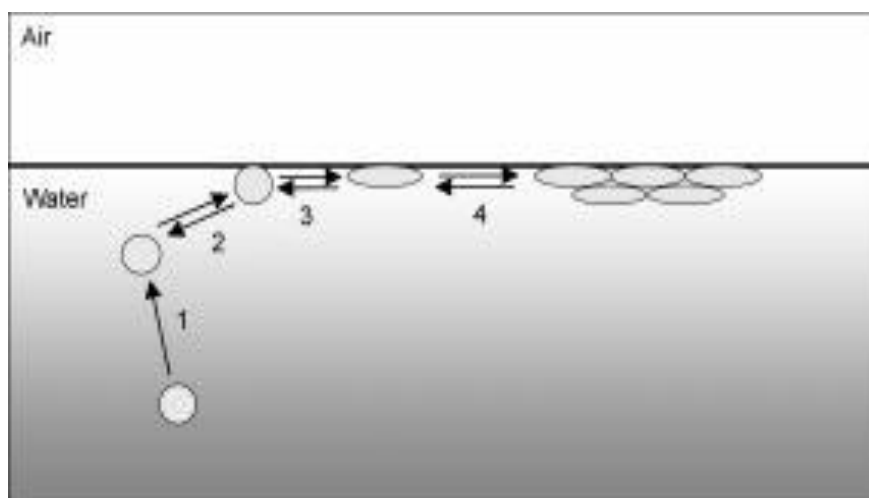
Επιπλέον, οι επιφανειοδραστικές ουσίες μπορούν να ενσωματώσουν τα μόρια λαδιού στον πυρήνα τους και ως εκ τούτου αυξάνουν την αποτελεσματικότητα της διαλυτότητας στην υδάτινη φάση και το ποσοστό της ωρίμανσης Ostwald.

Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σταγονιδίων

Στη συζήτηση για τη δομή των γαλακτωμάτων, τα σταγονίδια αναφέρονται ως σκληρές σφαίρες αλλά αυτό που ισχύει είναι ότι ένας αριθμός ενδομοριακών δυνάμεων επιδρούν μεταξύ των σταγονιδίων, της συνεχούς φάσης, της διεπαφής και άλλων σταγονιδίων. Αυτό γίνεται πιο κατανοητό αν αναφερθούν ως ελκτικές και απωστικές δυνάμεις οι οποίες επιδρούν γύρω από τα σταγονίδια. Τα αποτελέσματα μπορούν να αναφερθούν ως μια μακρινή – δύναμη συνάρτησης η οποία φαίνεται στο πλέγμα δυνάμεων το οποίο επηρεάζει την απόσταση μίας σταγόνας από μία δεύτερη σταγόνα (Belton P., 2007).

1.2. Σταθεροποίηση διεπιφανειών από τις πρωτεΐνες.

Έχει παρατηρηθεί ότι αφροί με άριστες ιδιότητες μπορούν να γίνουν με κάποιες πρωτεΐνες, ενώ αυτό με άλλες πρωτεΐνες είναι ουσιαστικά αδύνατο. Για παράδειγμα, διάλυμα με 0.05% β-λακτογλοβουλίνη μπορεί να δώσει καλούς αφρούς όταν για την αλβουμίνη του αυγού είναι απαραίτητη 2% πρωτεΐνη το λιγότερο (D. Julian McClements, 2007). Από την στιγμή που μία αντιπροσωπευτική σφαιρική πρωτεΐνη μπορεί να αναπτύξει επιφανειακή πίεση 18-25 m N/m, η προέλευση αυτής της διαφορετικής συμπεριφοράς βρίσκεται αλλού. Η διαδικασία προσρόφησης των πρωτεϊνών στην διεπιφάνεια π.χ. αέρα –νερού περιλαμβάνει έναν αριθμό από γεγονότα, τα οποία δεν είναι απαραίτητο να συμβαίνουν διαδοχικά όπως φαίνεται στο Σχήμα 4. Διακρίνονται τα γεγονότα : (1) μαζική διάχυση, που καθορίζεται από το μοριακό μέγεθος, (2) διαδικασία προσρόφησης, (3) διαμορφωτικές αλλαγές, που εξαρτώνται από την ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για να αναστατωθεί (ένα μέρος) της πρωτεϊνικής σταθερότητας, (4) πρωτεϊνική δικτύωση, που καθορίζεται από φυσικοχημική αντίδραση μεταξύ των πλευρικών αλυσίδων.



Σχήμα 4. Σχηματική επισκόπηση των διαφορετικών γεγονότων που συμβάλουν στο σχηματισμό και τις ιδιότητες του ενδιάμεσου στρώματος: 1) μαζική διάχυση, 2) διαδικασία προσρόφησης και εκρόφησης, 3) αναδίπλωση, 4) κορεσμός του σχηματισμένου στρώματος και δικτύωση (D. Julian McClements, 2007).

1.3. Κροκίδωση γαλακτωμάτων

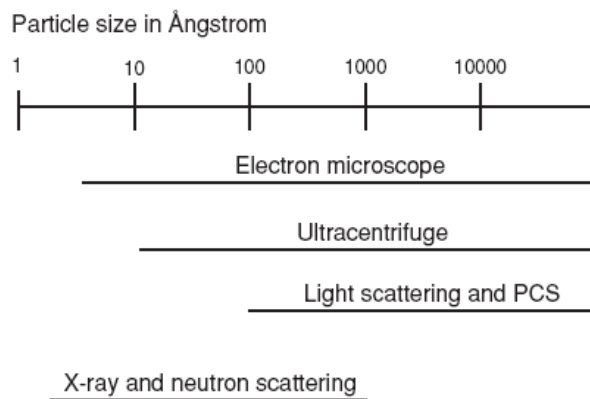
Οι μηχανισμοί της κροκίδωσης των σταγόνων σε ένα γαλάκτωμα του τύπου λάδι σε νερό ορίζονται από την φύση του γαλακτώματος και από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σταγόνων. Συγκεκριμένα σε πρωτεϊνικά σταθεροποιημένα γαλακτώματα η έλξη μεταξύ των σταγόνων καθορίζεται και από τις προσροφημένες και από τις μη προσροφημένες πρωτεΐνες. Πρωτεϊνικά μόρια και συσσωματώματα αυτών μπορούν να προσροφώνται σε δύο ή και περισσότερες σταγόνες ταυτόχρονα και έτσι προκαλούν την κροκίδωση των σταγόνων του γαλακτώματος διαμέσου ενός μηχανισμού γεφύρωσης. Η κροκίδωση γεφύρωσης είναι κυρίαρχο φαινόμενο σε χαμηλές επιφανειακές καλύψεις για την προσρόφηση πολυμερών με μεγάλες μοριακές διαστάσεις. Όταν έχουμε μεγάλη παρουσία πρωτεϊνών έχουμε πλήρη κάλυψη της διεπιφάνειας λαδιού-νερού και έτσι αυξάνεται η σταθερότητα από την πολύ περισσότερο αποτελεσματική στερική σταθερότητα λόγω του κορεσμένου προσροφημένου πρωτεϊνικού στρώματος. Ωστόσο υπάρχει η πιθανότητα να

προκληθεί αποσταθεροποίηση από ουσιαστική συγκέντρωση μη προσροφημένων πρωτεϊνών προκαλώντας μείωση της κροκίδωσης των σταγόνων του γαλακτώματος ως αποτέλεσμα του αποκλεισμού των μη προσροφημένων πρωτεϊνικών μορίων από το διάστημα μεταξύ των σταγόνων (Ritzoulis C. et.al 2008).

1.4. Τεχνικές σκέδασης και ανάκλασης.

Η τεχνική της ακτινοβολίας είναι ένα ουσιαστικό εργαλείο στην επιστήμη των κolloειδών. Τα κolloειδή γενικά είναι διασπορές μορίων με διαστάσεις σε σωματίδια $\sim 10\text{nm} - \sim 10\mu\text{m}$. Υπάρχουν πολλές εμπειρικές τεχνικές που χαρακτηρίζουν τα μόρια με αυτό το εύρος μεγεθών και το κατά προσέγγιση εύρος της ευαισθησίας τους το βλέπουμε στο Σχήμα 5, τις δυνατότητες και τις αδυναμίες της κάθε τεχνικής τις βλέπουμε παρακάτω.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο καλύπτει όλο το εύρος των μεγεθών και δίνει καλές λεπτομέρειες στα αποτελέσματα. Ο μόνος περιορισμός είναι ότι το δείγμα μπορεί να μην είναι στη φυσική του κατάσταση. Το κενό αέρος ή η εν γένει χαμηλή πίεση ή η θερμοκρασία είναι γενικά απαραίτητα. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές προσδιορισμού του μεγέθους των κolloειδών σωματιδίων που βασίζονται στην καθίζηση. Αυτές δίνουν χρήσιμες αλλά μάλλον οριακές πληροφορίες για τα μόρια στο στάδιο ισορροπίας. Ένα παράδειγμα είναι η υπερφυγόκεντρος που καλύπτει ένα μεγάλο εύρος του μεγέθους των μορίων, αλλά τα πειράματα είναι πολύ απαιτητικά. Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν απλές μετρήσεις ιζώδους για την εκτίμηση του μεγέθους των μορίων (Richardson R., 2005).



N.B. 1 Å = 0.1 nm

Σχήμα 5. Εύρος μεγεθών διαφορετικών τεχνικών

Η σκέδαση φωτός και η σκέδαση μικρής γωνίας με ακτίνες X καθώς και η σκέδαση νετρονίων είναι οι τεχνικές που θα αναλυθούν διεξοδικότερα. Αυτές οι τεχνικές καλύπτουν μεγάλο εύρος μεγεθών και είναι ικανές να μετρήσουν τις διαστάσεις αυτών. Σημαντική μεταβλητή είναι ο παράγοντας Q που το μέγεθος του είναι συνδεδεμένο με τη γωνία θ και την προσπίπτουσα ακτίνα:

$$Q = (4\pi \sin \theta/2) / \lambda$$

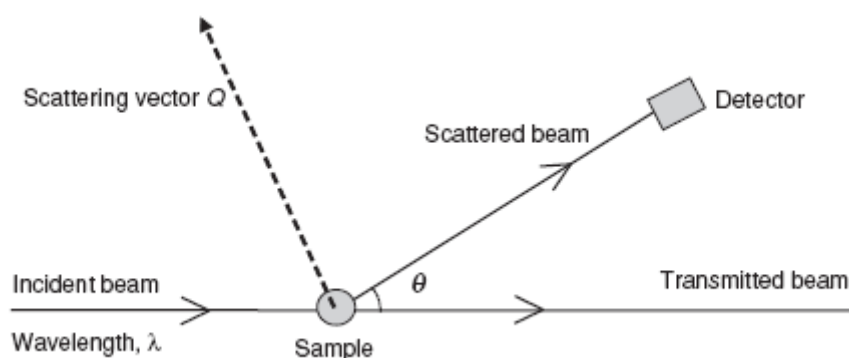
Αυτές οι τεχνικές μπορούν να δώσουν σημαντικές πληροφορίες για την εσωτερική δομή των μορίων και τη σκέδαση.

1.4.1. Η αρχή ενός πειράματος σκέδασης.

Το βασικό πείραμα σκέδασης είναι πολύ απλό. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6 μια μονοχρωματική ακτίνα πέφτει πάνω σε ένα δείγμα. Η ένταση της ακτινοβολίας μετράτε ως παράγοντας της γωνίας σκέδασης που ονομάζεται θ . Η σημαντική μεταβλητή είναι ο παράγοντας Q που το μέγεθος του είναι συνδεδεμένο με τη γωνία θ και την προσπίπτουσα ακτίνα:

$$Q = (4\pi \sin \theta/2) / \lambda$$

Για μεγάλης κλίμακας δομές χρειαζόμαστε μικρό Q . Για να το πετύχουμε αυτό χρειάζεται ο κατάλληλος συνδυασμός μεγάλου μήκους κύματος και μικρής γωνίας σκέδασης. Για τις ακτίνες X και για τη σκέδαση νετρονίων χρησιμοποιείται μικρή γωνία σκέδασης.



Σχήμα 6. Σχηματική παράσταση από πείραμα σκέδασης.

1.4.2. Ακτινοβολία για τα πειράματα σκέδασης.

Ο Πίνακας 1 συνοψίζει τις ιδιότητες του ορατού φωτός, των ακτίνων X και των νετρονίων για τα πειράματα σκέδασης των κolloειδών. Το ορατό φως έχει μήκος κύματος από 400-600 nm και είναι κατάλληλο για μεγέθη μορίων πάνω από 0.01 μm ωστόσο και μικρότερα μόρια μπορούν να ανιχνευτούν. Σκεδάζεται από αντικείμενα που έχουν διαφορετικό δείκτη διάθλασης από το περιβάλλον διάλυμα. Οι ακτίνες X όπως και το ορατό φως είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Το χρήσιμο μήκος κύματος είναι μικρότερο από περίπου 0.2 nm γιατί μεγαλύτερο μήκος κύματος τείνει να προσροφάτε έντονα. Ακτίνες X με μικρή γωνία σκέδασης είναι κατάλληλες για να εξετάζουν αποστάσεις με εύρος από $\sim 1\text{nm}$ – $\sim 10\mu\text{m}$. Για τις ακτίνες X είναι η διαφορά στην πυκνότητα των ηλεκτρονίων μεταξύ των μορίων και του διαλύματος που σκεδάζει την ακτινοβολία. Για αυτό το λόγο είναι εξαιρετικές για διασπορές υλικών με υψηλό ατομικό αριθμό σε διαλύματα με χαμηλό ατομικό αριθμό (π.χ. μέταλλα ή οξείδια σε νερό). Είναι λιγότερο ικανοποιητική για σκέδαση οργανικών υλικών σε υδατικά διαλύματα επειδή η ηλεκτρονική πυκνότητα τους είναι παρόμοια.

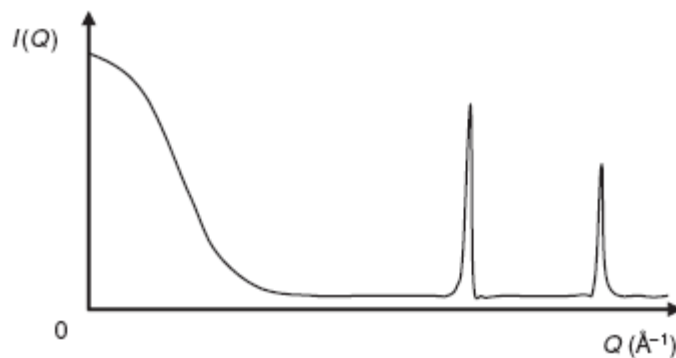
Τα νετρόνια είναι σωματίδια με συνδεδεμένο μήκος κύματος. Το χρήσιμο μήκος κύματος Broglie (βλ. παρακάτω) που μπορεί να αποδοθεί σε ακτινοβολία νετρονίων έχει γενικά εύρος μεταξύ 0.1nm και 2nm. Νετρόνια μεγαλύτερου μήκους κύματος με ικανοποιητική ένταση είναι δύσκολο να παραχθούν. Σκέδαση νετρονίων με μικρή γωνία είναι κατάλληλη για να εξετάζουν αποστάσεις με εύρος ~10nm – 10μm. Τα νετρόνια γενικά δεν αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια στα άτομα αλλά σκεδάζονται από μια αλληλεπίδραση με τον πυρήνα. Εδώ η σκέδαση δεν εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό οπότε προσφέρει μια καλύτερη επιλογή από αυτή των ακτίνων X για σκέδαση ενός υλικού με ένα άλλο με παρόμοιο ατομικό αριθμό. Είναι επίσης δυνατό να ληφθεί διαφορετική σκέδαση από διαφορετικά ισότοπα του ίδιου στοιχείου.

Πίνακας 1. Ιδιότητες ορατού φωτός, ακτίνων X και νετρονίων για τα πειράματα σκέδασης (Richardson R., 2005).

Radiation	Visible light	X-rays	Neutrons
Type	Electromagnetic wave	Electromagnetic wave	Particle/wave
Wavelength, λ	400–600 nm	0.01–0.2 nm	0.01–2.0 nm
Distances probed	>0.01 μm	nm to μm	nm to μm
Scattered by variations of	Refractive index	Electron density	Nuclear scattering properties

1.4.3. Σκέδαση μικρής γωνίας

Κατά την εξέταση τεχνικών μικρής γωνίας σκέδασης ακτίνων X και νετρονίων (SAXS και SANS), με την χρήση ενός κολλοειδούς λ.χ. χρυσού σε νερό, εμφανίζεται η σκέδαση από ένα τέτοιο δείγμα στο Σχήμα 7. Σε μικρό Q η σκέδαση είναι ευαίσθητη στο μέγεθος και το σχήμα των μορίων, ενώ σε μεγαλύτερο Q η σκέδαση αντανakλά την εσωτερική δομή των μορίων. Για τα μόρια ενός κρυσταλλικού υλικού οι εσωτερικές δομές εμφανίζουν περίθλαση κατά Bragg. Οι κορυφές Bragg των κολλοειδών μορίων εμφανίζονται ευρύτερες από αυτές του ίδιου υλικού σε μαζική μορφή, γιατί η εσωτερική μικροδομή και το πεπερασμένο μέγεθος επηρεάζουν την διάθλαση.



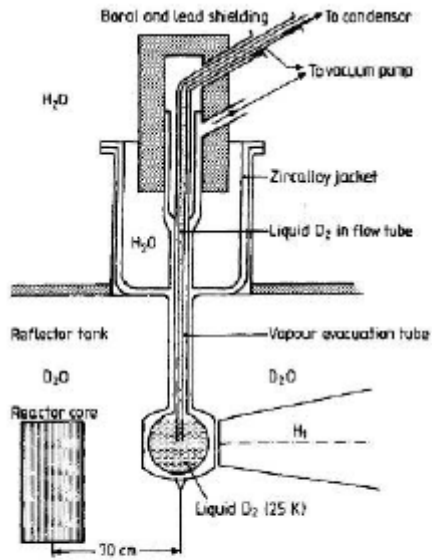
Σχήμα 7. Σκέδαση χρυσού κολλοειδούς

1.4.4. Πηγές ακτινοβολίας

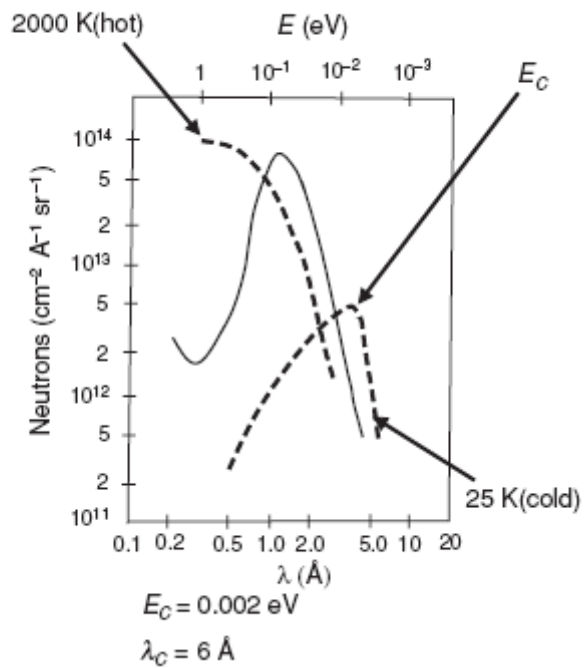
Τα νετρόνια παράγονται από τη διαδικασία διάσπασης σε αντιδραστήρα. Η ενέργεια και το ονομαστικό τους μήκος κύματος συσχετίζονται με τη σχέση του Broglie:

$$\lambda(\text{\AA}) = 9.04/\sqrt{E(\text{meV})}$$

πολύ μικρό μήκος κύματος ($\lambda \sim 0.0003 \text{ \AA}$). Αυτό δεν είναι χρήσιμο για δομές με μεγάλη κλίμακα. Ευτυχώς η ενέργεια των νετρονίων μπορεί να μετριαστεί περνώντας τα μέσα από ένα υλικό για να θερμανθούν. Τα νετρόνια υοθετούν την θερμική ενέργεια του υλικού. Αν η θερμοκρασία του είναι χαμηλή, η ενέργεια των νετρονίων χαμηλώνει και έτσι το μήκος κύματος γίνεται μεγάλο. Το Σχήμα 8 δείχνει σχηματικά τον μεσολαβητή, καθώς και την πορεία του μήκους κύματος από το περιβάλλον μέχρι τον μεσολαβητή. Επίσης, παλώμενες πηγές νετρονίων χρησιμοποιούν το μεσολαβητή για να παράξουν νετρόνια σε κατάλληλο μήκος κύματος.



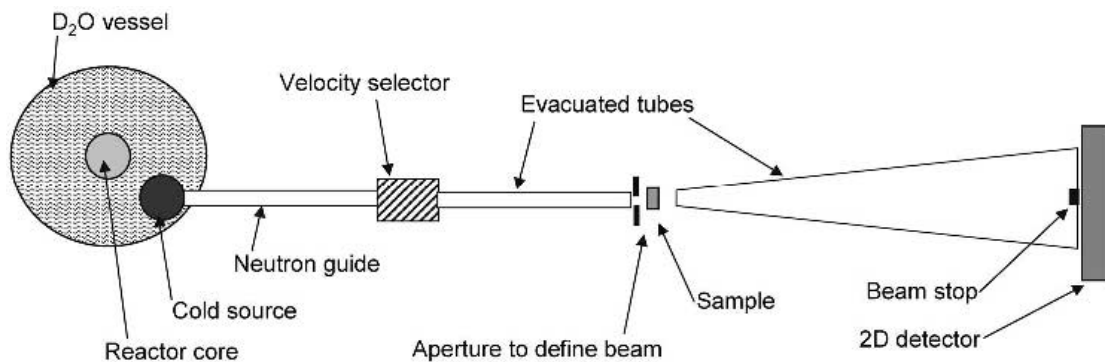
Cold source at ILL



Σχήμα 8. Αναπαράσταση του μεσολαβητή και της επακόλουθης διανομής του μήκους κύματος (Richardson R., 2005).

1.4.5. Συσκευές μικρής γωνίας σκέδασης

Τα βασικά εξαρτήματα μιας συσκευής μικρής γωνίας σκέδασης φαίνονται στο Σχήμα 9. Ο πυρήνας του αντιδραστήρα περιβάλλεται από D₂O για να αντανακλά τα



Σχήμα 9. Αναπαράσταση της συσκευής σκέδασης μικρής γωνίας νετρονίων.

νετρόνια πίσω και να μεγιστοποιεί τη ροή. Η κρύα πηγή χρησιμοποιείται για να μεγιστοποιεί την χρήσιμη ροή στο $\sim 6 \text{ \AA}$. Από τη στιγμή που η ταχύτητα, v , και το μήκος κύματος λ , είναι αντιστρόφως ανάλογα

$$\lambda(\text{\AA}) = 3096/(v(\text{ms}^{-1}))$$

μια στενή ζώνη μήκους κύματος περνάει και έτσι η ακτινοβολία στο δείγμα θα είναι σχεδόν μονοχρωματική. Το δείγμα χαρακτηριστικά είναι 1 cm^2 και πάχους 1 mm . Ένας ανιχνευτής δύο διαστάσεων ανιχνεύει την ένταση της σκέδασης σε συνάρτηση με τη γωνία, και κατά συνέπεια, για δεδομένο μήκος κύματος, με τον αντίστροφο χώρο q .

1.4.6. Σκέδαση και απορρόφηση από τα άτομα

Το εύρος της σκέδασης από ένα άτομο χαρακτηρίζεται από το μήκος σκέδασης b . Για τις ακτίνες X , το b είναι ανάλογο του ατομικού αριθμού z . Συγκεκριμένα $b = z * a_e$ όπου $a_e \approx 2.85 * 10^{-15} \text{ m}$, που είναι το μήκος σκέδασης για ένα ηλεκτρόνιο. Για τα νετρόνια το μήκος σκέδασης είναι πυρηνική ιδιότητα και ποικίλλει ακανόνιστα με τον ατομικό αριθμό καθώς επίσης εξαρτάται και από τα ισότοπα. Ο Πίνακας 2 δείχνει τα μήκη σκέδασης και την απορρόφηση διαγώνιων τμημάτων για ορισμένα άτομα. Βλέπουμε ότι το υδρογόνο και το δευτέριο έχουν πολύ διαφορετικά μήκη σκέδασης. Το θετικό ή αρνητικό μήκος σκέδασης σχετίζεται με τη φάση μετατόπισης του κύματος κατά τη διάρκεια της σκέδασης.

Τα διαγώνια τμήματα απορρόφησης δείχνουν πόσο ισχυρά ένα στοιχείο απορροφά την ακτινοβολία. Η απορρόφηση των ακτίνων X αυξάνεται πολύ με τον ατομικό αριθμό, έτσι τα κελιά για πειράματα με ακτίνες X φτιάχνονται από υλικά με χαμηλό z .

Πίνακας 2. Μήκη σκέδασης για την απορρόφηση διαγώνιων τμημάτων ορισμένων ατόμων.

Species	$b_N 10^{-15} \text{m}$	$b_{\chi}(\text{at } Q = 0) 10^{-15} \text{m}$	$\sigma_N(\text{abs}) 10^{-28} \text{m}^2$	$\sigma_{\chi}(\text{abs}) 10^{-28} \text{m}^2$
H	-3.74	2.85	0.28	0.73
D	6.67	2.85	0.0	0.73
C	6.65	17.1	0.003	92
O	5.83	22.8	0.0	306
Cd ²⁺	3.7	131.1	> 103	9400

Σκέδαση ακτίνων X μικρής γωνίας (SAXS)

Κατά το νόμο του Bragg, ακτινοβολία μήκους κύματος λ προσπίπτουσα σε κρύσταλλο διαστατικότητας d διαθλάται κατά γωνία θ , όπου $d = \lambda/2 (\sin\theta)$. Η διάθλαση έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη μέτρηση κρυσταλλικών και άμορφων δομών στην ατομική κλίμακα, αλλά αρκετές σημαντικές μορφολογίες έχουν χαρακτηριστικό μέγεθος πολύ μεγαλύτερο από την ατομική κλίμακα. Αυτό παρατηρήθηκε στα μέταλλα για πρώτη φορά από τον Guinier και τους συνεργάτες τους κατά την ανάπτυξη της θεωρία για τις ζώνες των Guinier–Preston. Ο νόμος του Bragg προβλέπει ότι οι πληροφορίες που αντιστοιχούν σε δομές νανοκλίμακας μπορούν να φανούν κάτω από $6^\circ 2\theta$ στο περιθλασίμετρο. Είναι δυνατόν, λοιπόν, να σχεδιαστούν ειδικά όργανα που μπορούν να μετρήσουν κάτω από $1/1000$ της μοίρας για μέτρηση δομών ως και $1 \mu\text{m}$ χρησιμοποιώντας ακτίνες X.

Τα χαρακτηριστικά των υλικών στη νανοκλίμακα και στη μικροκλίμακα είναι θεμελιωδώς διαφορετικά από ό,τι στην ατομική κλίμακα. Η δομή της ατομικής κλίμακας χαρακτηρίζεται από υψηλού βαθμού τάξη, π.χ. κρυσταλλικές δομές ατόμων ή μορίων, οι οποίες είναι σχετικά απλές και ομοιόμορφα δομημένες. Στη νανοκλίμακα η δομή των υλικών είναι σπανίως καλά οργανωμένη και αποτελούνται από πολύπλοκα και ανομοιόμορφα δομικά στοιχεία. Τα αποτελέσματα που παραλαμβάνονται από τη σκέδαση με ακτίνες X ή από την διάθλαση είναι αιχμηρές κορυφές στο εύρος των περιθλασιγραμμάτων XRD και σχετικά ακαθόριστα

διαχεόμενα σχέδια στο εύρος των γωνιών που αφορούν τη σκέδαση ακτίνων X υπέρμικρης γωνίας (SAXS).

Στο XRD η ένταση της σκέδασης είναι ανάλογη του αριθμού των διασπαρμένων στοιχείων στον ακτινοβολημένο όγκο, $N_p (1/q)$. Έτσι σε μικρής γωνίας σκέδαση μπορεί να θεωρηθεί ένας γενικός κανόνας, ο οποίος περιγράφει τη συμπεριφορά της έντασης της σκέδασης ως μια συνάρτηση του μεγέθους Bragg “d” ή “r” το οποίο παρατηρείται σε συγκεκριμένη γωνία σκέδασης 2θ , όπου $r=1/q$.

$$I(q) = N_p(1/q) n_e^2(1/q) \quad (1)$$

Από αυτόν τον απλοποιημένο κανόνα μπορούν να παραχθούν οι περισσότεροι από τους γενικούς κανόνες για τη σκέδαση μικρής γωνίας με έναν λιγότερο αυστηρό τρόπο. Αυτή η μέθοδος προσέγγισης είναι εξαιρετικά χρήσιμη για την κατανόηση της σκέδασης μικρής γωνίας. Οι νόμοι της σκέδασης για τις μικρές γωνίες περιγράφουν δύο κύρια χαρακτηριστικά, τα οποία παρατηρούνται σε γραφήματα του έντασης – διανύσματος σκέδασης q . Πρώτον, μια τυπική σκέδαση εμφανίζει μείωση ενέργειας της έντασης που αντιστοιχεί σε χαρακτηριστική κλίμακα ενέργειας για πολλά υλικά. Δεύτερον, η μείωση της ενέργειας ξεκινά και τελειώνει με εκθετικό ρυθμό, το οποίο εμφανίζεται ως κορυφές σε ένα \log – \log διάγραμμα. Αυτές οι εκθετικές κορυφές αντικατοπτρίζουν το επιθυμητό μέγεθος το οποίο περιγράφεται από το $r \sim 1/q$. Έτσι, σε κάθε χαρακτηριστικό σημείο ενός διαγράμματος έντασης – διανύσματος σκέδασης, η τιμή του μπορεί να δώσει τη διάσταση των αντικειμένων που σκεδάζουν στις συγκεκριμένες γωνίες (υπενθυμίζεται ότι το q είναι απευθείας συνάρτηση του θ).

Όλα τα μοντέλα σκέδασης σε συστήματα μικρής γωνίας παρουσιάζουν μείωση της έντασης με αύξηση του q . Αυτό μπορεί να εξηγηθεί εύκολα λαμβάνοντας υπόψη ότι μειώνοντας το μέγεθος της κλίμακας, ο αριθμός των ηλεκτρονίων σε ένα μόριο είναι ανάλογο του μειούμενου όγκου, ενώ ο αριθμός τέτοιων σωματιδίων αυξάνεται κατά $1/\text{όγκο}$. Στη συνέχεια η ένταση της σκέδασης από την εξίσωση του $I(q)$ είναι ανάλογη της μείωσης του όγκου των σωματιδίων. Αυτή η ανάλυση υποδηλώνει ότι ο ορισμός ενός σωματιδίου π.χ. το r δεν δηλώνει απαραίτητα ένα φυσικό τμήμα, αλλά

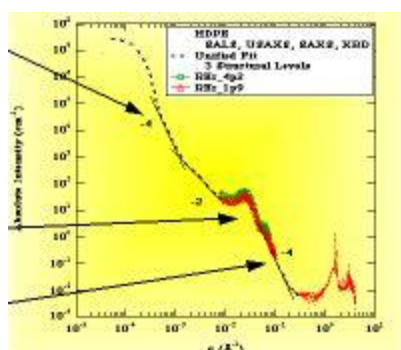
αντικατοπτρίζει το μέγεθος, r ενός στοιχείου σε σκέδαση το οποίο μπορεί να είναι συστατικό του υπό μελέτη φυσικού αντικειμένου.

Ο νόμος του Porod

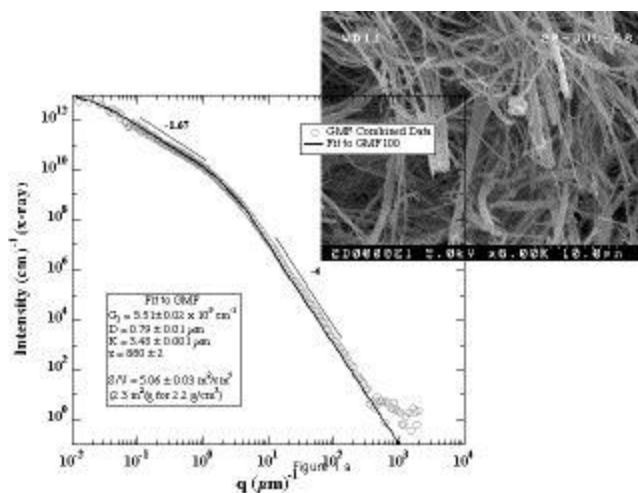
Στη συνέχεια ας θεωρηθεί μία λεία επιφάνεια ενός σωματιδίου, λ.χ. μέρος μίας σφαίρας. Η επιφάνεια μπορεί να αποσυντεθεί σε σφαιρικά διασπαρμένα στοιχεία τα οποία διχοτομούν το αρχικό σωματίδιο. Ο αριθμός αυτών των σφαιριδίων είναι ανάλογος της επιφάνειας για τα σωματίδια που έχουν διαιρεθεί από την επιφάνεια ανά διασκορπισμένο στοιχείο, r^2 ή $1/q^2$, ενώ ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά σωματίδιο είναι ανάλογος με το r^3 ή $1/q^3$. Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (1) με $N_p = Sq^2$ και $n_e = 1/q^3$, δίνει $I(q) = S/q^4$, ή το νόμο του Porod για τη σκέδαση της επιφάνειας. Ο νόμος του Porod μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση επιφανειών στη ναοκλίμακα. Η εξίσωση που δίνει το νόμο του Porod είναι

$$I(q) = I_e 2\pi\rho^2 S/q^4 \quad (2)$$

Όπου ρ είναι η διαφορά της πυκνότητας των ηλεκτρονίων μεταξύ συγκεκριμένων περιοχών και του υλικού του πλέγματος και I_e είναι μια σταθερά.



Σχήμα 10.



Σχήμα 11. Σκέδαση φωτός και SAXS από στρώμα ινών γυαλιού που δεν είναι σε πλέγμα στην μικροκλίμακα

Υπάρχουν τρεις ακόμη γενικές κατηγορίες ενεργειακών νόμων, οι οποίες καθορίζονται σε μικρής γωνίας σκέδαση, Α) Νόμος φρακταλικής επιφάνειας, Β) Νόμος διάχυσης διεπιφάνειας και C) Νόμοι μάζας φράκταλ ή νόμοι διαστάσεων. Επί πλέον υπάρχει η πιθανότητα του D) Πολυδιασπορά του μεγέθους των σωματιδίων, που οδηγεί στη φθορά των ενεργειακών νόμων.

Α) Νόμοι φρακταλικής επιφάνειας..

Συστήματα τα οποία δεν έχουν λεία επιφάνεια συνήθως περιγράφονται από μια επιφάνεια μεγέθους $S(r)$. Για παράδειγμα, η περίμετρος ενός νησιού εννοείται ότι είναι ορισμένη. Ωστόσο, αν χρησιμοποιήσουμε ακρίβεια ενός μέτρου για να την μετρήσουμε, θα την βρούμε μικρότερη από ότι πραγματικά είναι γιατί δεν θα μπορέσουμε να μετρήσουμε τις κοιλότητες που είναι μικρότερες του ενός μέτρου. Αν μετρήσουμε με ακρίβεια ενός εκατοστού, πάλι θα χάσουμε ορισμένες κοιλότητες. Για μια λεία επιφάνεια $S(r) = r^2$ και για μια τραχιά επιφάνεια $S(r) = r^{ds}$, όπου το ds είναι η διάσταση της φρακταλικής επιφάνειας που είναι μεταξύ του 2 και του 3. Προσθέτοντας τις κλίμακες αυτές στο νόμο του Porod, το $I(q)$ είναι ανάλογο του q^{ds-6} .

B) Διάχυτες Διεπιφάνειες.

Οι διάχυτες διεπιφάνειες παρατηρούνται όταν στην περίπτωση μεταβολής στη διεπιφανειακή συγκέντρωση, όπως σε ένα μίγμα δυο υγρών ή στη διάλυση σωματιδίων. Μια διάχυτη διεπιφάνεια μπορεί να μοντελοποιηθεί ως μια κατανομή σωματιδίων διαφορετικής πυκνότητας ηλεκτρονίων. Μέσω αυτού του τύπου ανάλυσης μπορεί να περιγραφεί ο εκθέτης Schmidt, β όπου το $I(q)$ γίνεται $q^{-(4+\beta)}$, όπου το β περιγράφει την ελάττωση της συγκέντρωσης της διάχυτης διεπιφάνειας.

Γ) Διαστασιολογία σκέδασης.

Τα σωματίδια μπορούν να περιγραφούν ως προς τις διαστάσεις τους με την έννοια ότι μια ράβδος είναι μονοδιάστατη οντότητα, ένας δίσκος δισδιάστατη οντότητα και μια σφαίρα τρισδιάστατη. Η περιγραφή της διαστασιολόγησης με αυτό τον τρόπο υποδηλώνει ότι η μάζα ενός αντικειμένου εξαρτάται από το μέγεθος της παρατήρησης, " r ", υψωμένη στη διάσταση. Η σκέδαση που παρατηρείται σε μια ράβδο είναι $r = 1/q$, και αντιστοιχεί σε μέγεθος μεταξύ του μήκους της ράβδου και της διαμέτρου της ράβδου. Ο αριθμός των στοιχείων που έχουν σκεδαστεί στη ράβδο μεγέθους, " r ", είναι ίσος με L/r ή Lq . Ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά σκεδασμένο στοιχείο δίνεται από το rD^2 ή από το D^2/q . Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (1) η ένταση του σήματος για κάθε τιμή q είναι $I(q) = LD^4/q$, όπου L το μήκος του αντικειμένου και D η διάμετρος αυτού.

Για ένα δίσκο μεγέθους, $r = 1/q$, μεταξύ της διαμέτρου του δίσκου, D , και του πάχους, t , ο αριθμός της σκεδασμένης περιοχής είναι ίσος με την επιφάνεια του δίσκου, D^2 , διαιρεμένο με την σκεδασμένη περιοχή, r^2 , ή $N_p = D^2/r^2 = D^2q^2$. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά σκεδασμένη περιοχή δίνεται από τον όγκο της περιοχής, $r^2t = t/q^2$. Η εξίσωση (1) γίνεται, $I(q) = D^2t^2/q^2$ ή $I(q)$ ανάλογο του $1/q^2$. Επίσης η σκέδαση είναι ανάλογο του q^{-df} όπου το d_f είναι η διάσταση του αντικειμένου.

Τα φράκταλ μάζας αντικείμενα (σε αντιδιαστολή με τα επιφανειακά φρακταλικά αντικείμενα) παρουσιάζουν φρακταλική συμμετρία σε όλο τους τον όγκο και όχι μόνον στην επιφάνειά τους. Τέτοιο αντικείμενο είναι λ.χ. ένα σπειροειδές πολυμερές, η μάζα του οποίου προσεγγίζεται από το μέγεθος υψωμένο στη διάσταση, π.χ. για ένα σπειροειδές πολυμερές από άκρη σε άκρη η απόσταση R δίνεται από $n^{1/2} l$, έτσι η μάζα, m , είναι ανάλογη του R^2 . Αν έτσι ένα αντικείμενο χωρισθεί σε σκεδασμένα στοιχεία μεγέθους r , ο αριθμός αυτών των στοιχείων δίνεται από $R^2/r^2 = R^2/q^2$ και ο αριθμός των ηλεκτρονίων σε ένα στοιχείο είναι $n_e = r^2 = 1/q^2$. Τότε η εξίσωση (1) γίνεται $I(q) = R^2/q^2$ ή $I(q)$ είναι ανάλογο του $1/q^{df}$.

Δ) Πολυδιασπαρμένα σωματίδια.

Πολλά συστήματα εμφανίζουν σκέδαση σε μέγεθος σωματιδίων σε συστήματα μικρής γωνίας. Σε μερικές περιπτώσεις αυτές οι διασπορές είναι αρκετά εκτεταμένες και έτσι μπορούν να παρατηρηθούν σε ένα σύστημα σκέδασης, π.χ. όταν η σκέδαση σε ένα μέγεθος γίνεται σε μια τάξη μεγέθους ή περισσότερο.

Νόμος Guinier:

Μέχρι τώρα έχει αναφερθεί η μείωση ενέργειας στη σκέδαση, το οποίο χαρακτηρίζεται από δύο όρια, π.χ. για μια ράβδο η μείωση της ενέργειας q^{-1} παρατηρείται ανάμεσα στο μήκος και τη διάμετρο της ράβδου. Η συγχώνευση της ενέργειας με μια γενική περιγραφή ενός χαρακτηριστικού μεγέθους σε αυτά τα όρια, π.χ. στο $q = 1/L$ ή στο $q = 1/D$ για μια ράβδο.

Η σκέδαση περιλαμβάνει παρεμβολές από κύματα που προέρχονται δυο σημεία στο σωματίδιο τα οποία απέχουν μεταξύ τους απόσταση $r=1/q$. Σε αυτήν την περίπτωση μπορεί να προσεγγιστεί η ακτίνα περιστροφής R_G που χαράσσει το αντικείμενο περιστρεφόμενο περί του εαυτού του. Η διαδικασία εύρεσης του R_g περιλαμβάνει δύο στάδια, πρώτον να βρεθούν όλα τα πιθανά σημεία στο σωματίδιο από τα οποία ένα διάνυσμα "r" μπορεί να ξεκινήσει και να είναι μέσα στο σωματίδιο. Δεύτερον, να

καθοριστεί η πιθανότητα ότι ένα τυχαίο διάνυσμα "r" από ένα τυχαίο αρχικό σημείο του σωματιδίου θα πέσει στο σωματίδιο. Το νόημα της πιθανότητας $p(r)$, στην περιοχή όπου $r =$ μέγεθος σωματιδίου, μπορεί να αναπαρασταθεί αρχικά από μία κατανομή κατά Gauss, η οποία δημιουργείται από την άθροιση όλων των πιθανών σημείων του σωματιδίου.

Σε πολύ χαμηλό q η ένταση αντιστοιχεί στο τετραγωνισμένο κλάσμα του όγκου των σωματιδίων. Σε μεγέθη όπου $r = 1/q$, με q^{-1} κοντά στο μέσο μέγεθος σωματιδίων, αυτή η πιθανότητα αντιστοιχεί σε μια φθίνουσα εκθετική συνάρτηση. Αυτή μπορεί να γραφεί ως προς r ή ως προς q . Μια τέτοια ανάλυση οδηγεί στο νόμο του Guinier, όπου το μέσο μέγεθος αντιστοιχεί στην ακτίνα περιστροφής R_g .

$$I(q) = N_p n_e^2 \exp(-q^2 R_g^2/3)$$

Ειδικές συναρτήσεις σκέδασης:

Σφαίρα: ακτίνα R

$$I(q) = N n^2 \{3(\sin qR - qR \cos qR)/(q^3 R^3)\}^2$$

$$R_g = R/1.29 = R\sqrt{3/5}$$

Ράβδος: μήκος $2H$, διάμετρος $2R$

$$I(q) = N n^2 \pi \exp(-q^2 R^2/4) / (2qH)$$

$$R_{g \text{ overall}} = R^2/2 + H^2/3$$

Δίσκος: διάμετρος $2R$, πάχος $2H$

$$I(q) = N 2n^2 \exp(-q^2 H^2/3) / (q^2 R^2)$$

$$R_{g \text{ overall}} = R^2/2 + H^2/3$$

Σπειροειδής πολυμερές Gaussian: n persistence units; l persistence length

$$I(q) = I_0 \{2(Q - 1 + \exp(-Q))/Q^2\}$$

$$Q = q^2 R_g^2$$

$$R_{g \text{ overall}} = n^{1/2} / \tilde{\Delta}^6$$

Ενοποιημένη συνάρτηση: (ενός επιπέδου)

$$I(q) = G \exp(q^2 R_g^2 / 3) + B q^{*-P}$$

$$q^* = q / (\operatorname{erf}(q R_g / \tilde{\Delta}^6))^3$$

Αυτή είναι μια γενική συνάρτηση όπου G , R_g , P και B καθορίζονται από τις τοπικές λειτουργίες. Για παράδειγμα, για τη σφαίρα, $G = N n^2$, $R_g = R/1.3$, $P = 4$, $B = 2\pi G S/V^2 = 9 G/(2 R^4)$. (Σφαίρα $S = 4\pi R^2$, $V = 4\pi R^3/3$). Άλλα παραδείγματα μπορούν να βρεθούν:

Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension, Beaucage, G., *J. Appl. Crystallogr.* (1996), **29**, 134-146.

Approximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering, Beaucage, G., *J. Appl. Crystallogr.* (1995), **28**(6), 717-28.

2. Υλικά και Μέθοδοι

Υλικά

Δευτεριωμένο νερό, κ-βρωμοδεκαεξάνιο, χλωριούχο ασβέστιο και ρυθμιστικό Tris, αγοράστηκαν από τη Sigma Chemicals (St Louis, MO). Το καζεϊνικό νάτριο παραχωρήθηκε από την εταιρία γαλακτοκομικών ΜΕΒΓΑΛ.

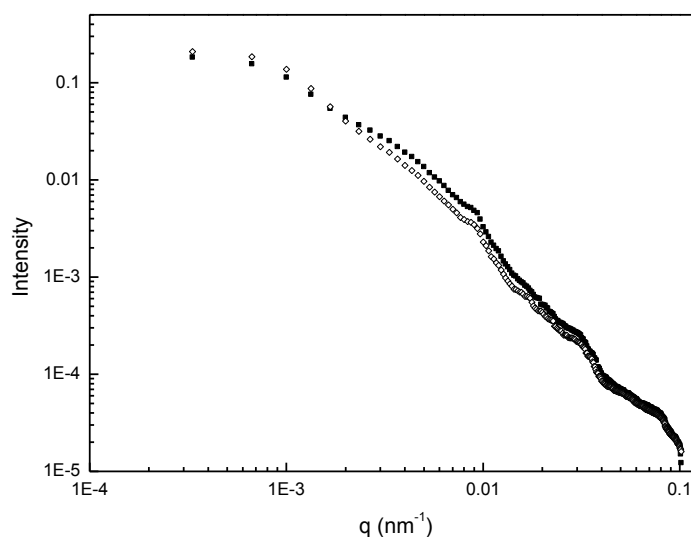
Προετοιμασία δείγματος

Γαλάκτωμα που περιέχει 0.5% καζεϊνικό νάτριο, 5% κ-βρωμοδεκαεξάνιο σε δευτεριωμένο νερό παρασκευάζεται με τον εξής τρόπο: 25 mM ρυθμιστικού Tris διαλύεται σε διπλά απεσταγμένο νερό σε pH 7 και στη συνέχεια διαλύεται μέσα σε αυτό το καζεϊνικό νάτριο. Το κ-βρωμοδεκαεξάνιο προστίθεται με μικρή ανακίνηση για να δημιουργηθεί ένα προ-μίγμα. Στη συνέχεια το μίγμα αυτό ομογενοποιείται, ώστε να παραληφθούν πολύ μικρά σταγονίδια συγκεκριμένου μεγέθους. Το μέγεθος και η κατανομή των σταγονιδίων μετριέται με μηχανήμα σκέδασης φωτός Malvern Mastersizer 2000. Αυτό το γαλάκτωμα αραιώθηκε με ρυθμιστικό, και μετρήθηκε για να σιγουρευτούμε, ότι δεν υπάρχουν πολλαπλές σκεδάσεις νετρονίων. Το χλωριούχο ασβέστιο διαλύθηκε σε διαφορετικό ρυθμιστικό D₂O στις επιθυμητές ποσότητες και στη συνέχεια αναμίχθηκε με το γαλάκτωμα καζεΐνης, ώστε να παραχθεί γαλάκτωμα όπου η ελαιώδης φάση έχει κλάσμα όγκου $\varphi = 0.75$.

3. Αποτελέσματα και συζήτηση

3.1. Κροκίδωση από ασβεστίου

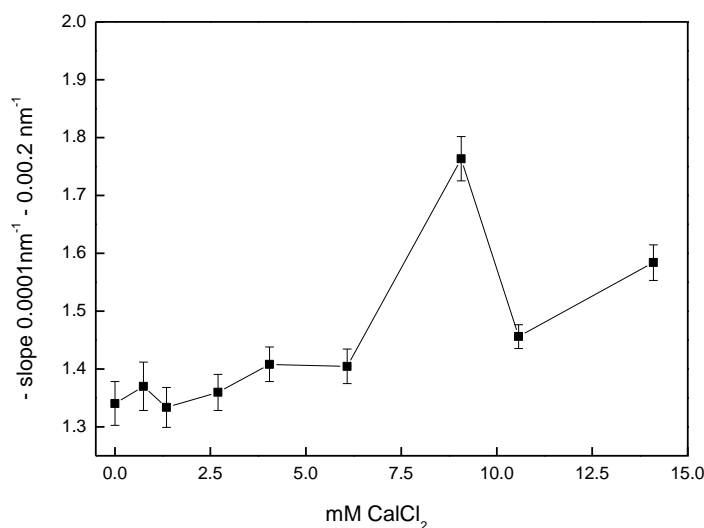
Τιμές έντασης σε συνάρτηση με τη μεταφορά ορμής όλων των δειγμάτων μπορούν να προσαρμοστούν σε λειτουργίες κεθετικού νόμου στην περιοχή $0.0001 < q < 0.002$, πλησιάζοντας τη σκέδαση δομών πραγματικού χώρου στην περιοχή μεταξύ $\sim 0.5 \mu\text{M}$ και $\sim 1 \mu\text{M}$ (διπλός λογαριθμικός συντελεστής προσδιορισμού $R^2 > 0.9980$). Σε τέτοιες περιπτώσεις μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για τη δομή από τη σχέση $I \sim q^{-a}$ (Fretloft et al., 1986).



Σχήμα 12.

Θεωρώντας ένα μονοδιασπαρμένο σύστημα και $a \leq 3$, ο εκθέτης a μπορεί να εξισωθεί στη φρακταλική διάσταση D ενός φράκταλ μάζας (Schmidt, 1991). Οι εκθέτες που μετρήθηκαν στην περιοχή που ισχύει ο κεθετικός νόμος $q = 0.0001 - 0.002$ περιγράφονται στο Σχήμα 13: παρατηρείται μια τάση να αυξηθεί το a όταν προστεθεί χλωριούχο ασβέστιο, αρχικά το $a = 1.34$ με την απουσία CaCl_2 , παρατηρείται μικρή αύξηση στο 1.37 όταν προστεθούν 0.75 mM , CaCl_2 στη συνέχεια παρατηρείται πτώση στο 1.33 όταν προστεθούν 1.35 mM CaCl_2 και τέλος σταδιακή

αύξηση στο 1.40 – 1.41 μεταξύ 4.05 και 6.08 mM CaCl₂. Ως εκ τούτου, το α αυξάνεται απότομα στο 1.76 με την προσθήκη 9.07 mM CaCl₂ και μειώνεται σε μια μέση τιμή 1.58 με την προσθήκη 14.10 mM CaCl₂.



Σχήμα 13.

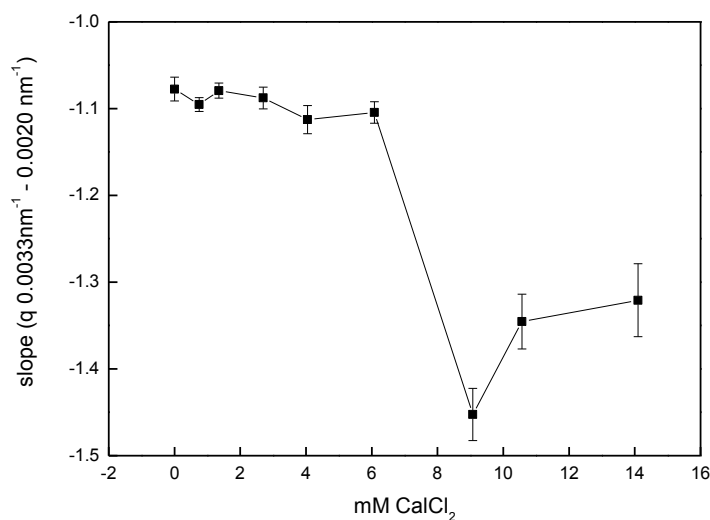
Θεωρώντας ότι $\alpha \sim D$ (το υποθέτουμε λόγω απουσίας εκτεταμένης πολυδιασποράς), τιμές ~ 1.33 είναι αρκετά μικρές για να δείξουν δομή μεγαλύτερη από λεπτά διακλαδισμένη ράβδο ή ινίδιο, ενώ μια αύξηση του D πάνω από 1.4 δείχνει την αλλαγή από τη δομή ινιδίου σε μια πιο διακλαδισμένη δομή. Σε χώρο ευκλείδειας διαστασιμότητας d , μια ομάδα σωματιδίων τα οποία υφίστανται συσσωμάτωση περιορισμένη από διάχυση (DLA) εξελίσσονται σε δομές φρακταλικής διάστασης $D \sim 5d/6$, ενώ μια συσσωμάτωση κροκιδωμάτων παρόμοιων συστημάτων έχουν σαν αποτέλεσμα δομές όπου $D \sim 1.75$ ($d = 3$) (Schaefer et al., 1984). Προσομοίωση της κινητικής συσσωμάτωσης Smoluchowski υπό δυνάμεις βραχέων ελκτικών αποστάσεων σε πλέγμα ($d = 3$) έδειξαν τιμή $D = 1.78 \pm 0.005$ (Botet et al., 1984). Τα παραπάνω δείχνουν ότι τα δεδομένα $\alpha = 1.76 \pm 0.04$ για σταθερά καζεϊνικά γαλακτώματα τα οποία περιέχουν 9.07 mM CaCl₂ αποτελούνται από αθροίσματα δομών σε κλίμακα μικρότερη του μικρομέτρου. Αυξάνοντας τη συγκέντρωση του CaCl₂ στο 14.10 mM καταγράφεται μείωση στο 1.58. Η μείωση που παρατηρείται σε αυτή την περίπτωση δεν υποδηλώνει τη μείωση της φρακταλικής διαστασιμότητας,

επειδή στα συστήματα πολυδιασποράς το α είναι μικρότερο από το D (Schmidt, 1991). Η πτώση της μετρούμενης κλίσης σε συγκεντρώσεις CaCl_2 μεγαλύτερες από 10 mM μπορούν να αποδοθούν στην ανάπτυξη εκτεταμένης πολυδιασποράς σε γεφυρωμένο καζεϊνικό ασβέστιο, παρά σε μεταβολές της αθροιστικής δομής.

Οι δομές που συζητήθηκαν στις παραπάνω παραγράφους αποτελούνται από αυτοοργανωμένα αντικειμένων των οποίων το μέγεθος είναι περίπου 1 μm ή και λιγότερο, των οποίων η δομή στο χώρο είναι ευαίσθητη στο CaCl_2 . Το καζεϊνικό νάτριο είναι ένα πολύπλοκο υλικό το οποίο περιέχει πρωτεΐνες του γάλακτος \circ το CaCl_2 είναι το μόνο που είναι ευαίσθητο σε αυτό το σύστημα, αφού το δισθενές ασβέστιο είναι γνωστό ότι συσσωρεύεται μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με τα υπολείμματα φωσφοσερίνης. Το καζεϊνικό νάτριο είναι γνωστό ότι υπάρχει και στον μεγαλύτερο όγκο του δείγματος, όπως και στην επιφάνεια των σταγονιδίων, όπου δημιουργεί στρώμα που προστατεύει τις ελαιώδεις σταγόνες από συνένωση (Dickinson, 1992). Η σκέδαση μπορεί να είναι άσχετη με την επιφάνεια, καθώς η διάσταση των επιφανειακών φράκταλ δεν μπορεί να οριστεί ($D < 3$). Είναι λογικό να υποθέσουμε ότι οι αλλαγές στο α με το CaCl_2 μπορούν να αποδοθούν σε δομικές αλλαγές του καζεϊνικού νατρίου από ένα χαλαρό μονοδιάστατο πλέγμα σε μικρές συγκεντρώσεις σε μια καλά ορισμένη ουσία, η οποία σχηματίζεται μέσω μιας διαδικασίας συσσωμάτωσης.

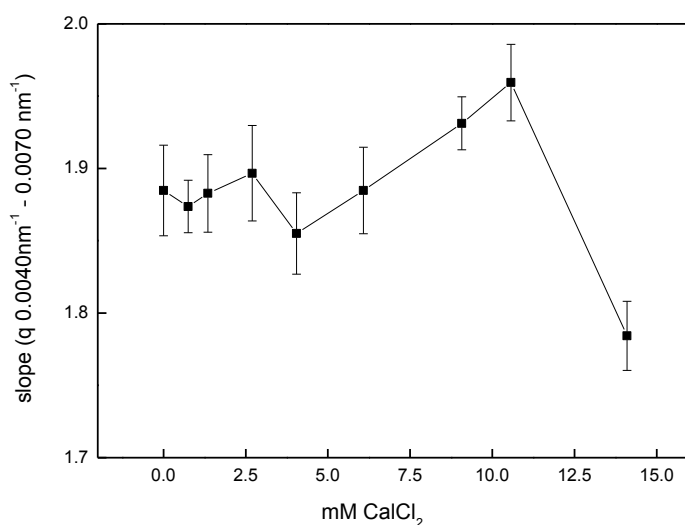
Μια παρόμοια αλλαγή προς μεγαλύτερα α με αύξηση του περιεχόμενου χλωριούχου ασβεστίου μπορεί να παρατηρηθεί σε ελαφρώς μικρότερου μήκους κλίμακα $0.0020 < q < 0.0033$. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 14, με την απουσία του χλωριούχου ασβεστίου η κλίση είναι πρακτικά 1. Με την προσθήκη CaCl_2 η κλίση αυξάνεται ελαφρά για 6.08 mM και με την προσθήκη 9.07 mM αυξάνεται απότομα στο 1.45 ± 0.03 και στη συνέχεια πέφτει ελαφρώς στο $\alpha = 1.31$ με την προσθήκη 14.10 mM CaCl_2 . Υποθέτοντας ότι $\alpha = D$, παρατηρείται μετάβαση από την δομή ινιδίου στην ελαφρώς διακλαδισμένη. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη δημιουργία γεφυρών ασβεστίου στη καζεΐνη με μέγεθος $\sim 300\text{nm}$ έως $\sim 500\text{nm}$. Πρέπει να αναφερθεί ότι μικρές τιμές του α αποκλείουν την πιθανότητα να παρατηρηθούν διεπιφανειακά φαινόμενα, αντιθέτως

παρατηρείται ότι ο κύριος όγκος της καζεΐνης ελέγχει τη διαδικασία κροκίδωσης υπό την επίδραση του ασβεστίου στο γαλάκτωμα.



Σχήμα 14.

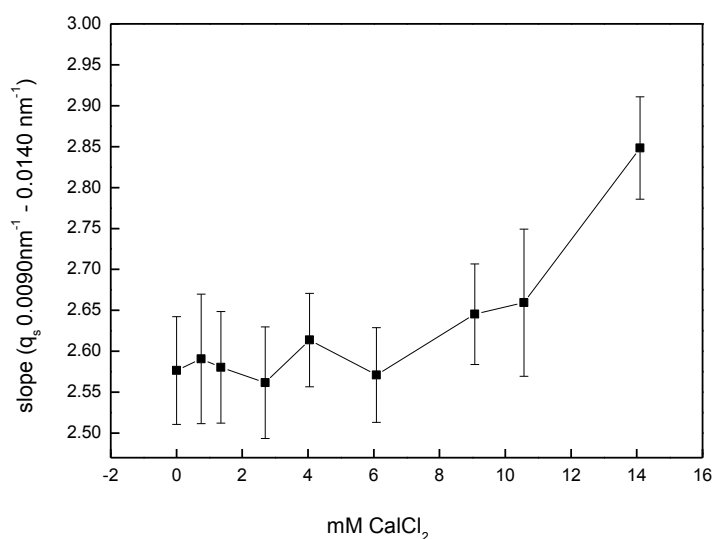
Σε μικρότερες τιμές του q (0.0040 έως 0.0070), παρατηρείται διαφορετική περιοχή του κεθετικού νόμου. Παρατηρείται μια επαναλήψιμη εικόνα των δομών που παράγονται από συσσωμάτωση κροκιδωμάτων και έχει τιμές από 1.85 έως 1.95 (Σχήμα 15). Αυτές οι δομές πλησιάζουν το $D = 2$, όπου μπορούν να παρατηρηθούν δομές ισορροπίας γνωστές και ως “πλεγματικά ζώα”. Η κλίση πέφτει απότομα σε υψηλές συγκεντρώσεις CaCl_2 (14.10 mM).



Σχήμα 15.

Τα παραπάνω συμφωνούν με τα δεδομένα των Dickinson και Davies (1999), όπου παρουσιάστηκε ότι σημαντική αποσταθεροποίηση των γαλακτωμάτων που περιέχουν καζεΐνη από το ασβέστιο επιτυγχάνεται μόνο σε συγκέντρωση CaCl₂ πάνω από 6mM. Οι Dickinson και Golding (1998) πρότειναν έναν μηχανισμό όπου συνδέει το καζεϊνικό νάτριο σε μεγαλύτερα συσσωματώματα με το ασβέστιο που έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του μέσου μεγέθους των συσσωματωμάτων. Όλοι οι παραπάνω συγγραφείς αναφέρουν μια αύξηση της σταθερότητας όταν προστεθεί ασβέστιο μέχρι η συγκέντρωσή του να φτάσει ένα κρίσιμο όριο. Ο Ye και ο Singh (2001) παρατηρούν ότι η συγκέντρωση του ασβεστίου επιφέρει σταθεροποίηση και αποσταθεροποίηση που οφείλεται στην περιεχόμενη καζεΐνη (Ye and Singh, 2001). Μια συστηματική μελέτη σκέδασης φωτός στην ευαισθησία διαλυμάτων καζεϊνικού νατρίου στο ασβέστιο (Dickinson et al., 2001). Σε αυτή την εργασία, ο δεύτερος δυναμικός συντελεστής και το μέσο βάρος των μορίων βρέθηκε ότι αυξάνεται με το ασβέστιο σε συγκεντρώσεις CaCl₂ που κυμαίνονται από 2mM έως 14mM. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν απόλυτα με τις αλλαγές της ευαισθησίας του ασβεστίου στη φρακταλική διαστασιμότητα που αναφέρεται σε αυτή την εργασία.

Μια σημαντική εξάρτηση της έντασης της σκέδασης με το CaCl_2 παρατηρείται στην περιοχή q μεταξύ 0.0090 nm^{-1} και 0.0140 nm^{-1} , και αντιστοιχούν στις αλλαγές των δομικών συστατικών μεταξύ $\sim 110 \text{ nm}$ και $\sim 70 \text{ nm}$. Η κλίση σε αυτήν την περιοχή ταιριάζει με μια περιοχή που ισχύει ο κεθετικός νόμος, όταν το q έχει εκθέτη μεταξύ του 3 και 4. Σε αυτή την περίπτωση μπορεί να θεωρηθεί ότι υπάρχουν αλληλεπιδράσεις εντός των σωματιδίων, η σκέδαση ακολουθεί τον κεθετικό νόμο για τα επιφανειακά φράκταλ $P(p) \sim q^{-(6-D_s)}$, όπου D_s είναι η επιφανειακή φρακταλική διάσταση (Schmidt, 1991). Η εξάρτηση της επιφανειακής φρακταλικής διάστασης D_s με το περιεχόμενο χλωριούχο ασβέστιο παρουσιάζεται στο Σχήμα 16. Μια σταθερή αύξηση της επιφανειακής φρακταλική διαστατικότητα από 2.57 έως 2.84 υποδηλώνει την βαθμιαία συμύκνωση των διεπιφανειακών δομών από φρακταλική σε λεία επιφάνεια.



Σχήμα 16.

Σε τιμές q από $0.010\text{--}0.015 \text{ nm}^{-1}$, ο κεθετικός νόμος με κλίση ~ -3.1 , έχει επιφανειακή φρακταλική διαστατικότητα ίση με 2.9, μπορεί να βρεθεί με ικανοποιητική προσέγγιση ($R^2 > 0.996$), άσχετα με τη συγκέντρωση του χλωριούχου ασβεστίου. Αυτό υπονοεί την ύπαρξη μιας περιοχής αδιάφορης ως προς το ασβέστιο στην τάξη

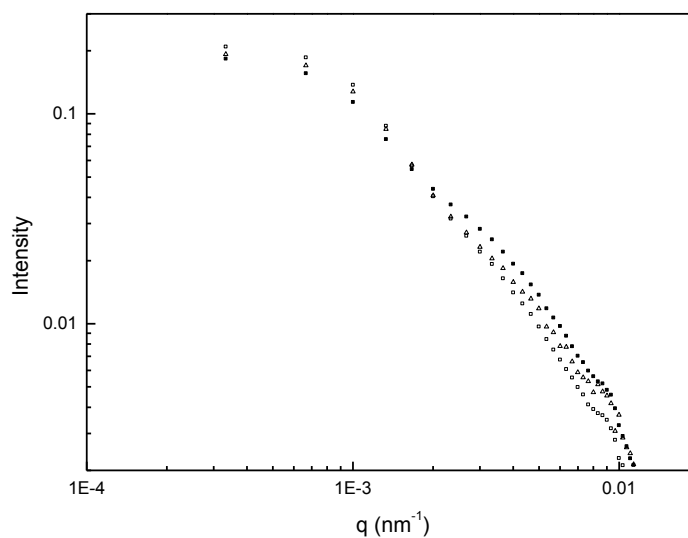
μεγέθους των 100nm. Τα δείγματα που μελετήθηκαν δεν ταίριαζαν με την πυκνότητα του μήκους σκέδασης.

Αυξάνοντας τη συγκέντρωση του χλωριούχου ασβεστίου έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή των τιμών q μεταξύ 0.015 nm^{-1} και 0.025 nm^{-1} . Η αλλαγή αυτή αντιστοιχεί στην ανάπτυξη δομικών χαρακτηριστικών σε μέγεθος μεταξύ 50 και 65nm σε συγκεντρώσεις CaCl_2 άνω των 2.70mM.

Όλα τα γαλακτώματα δείχνουν μια πλατιά κορυφή σε τιμές q μεταξύ 0.01 and 0.007 nm^{-1} , που αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικά που έχουν μέγεθος μεταξύ 100 και 150nm.

3.2. Κροκίδωση από οξίνιση

Στο Σχήμα 17 φαίνεται η ένταση προς το q για ένα γαλάκτωμα το οποίο κροκιδώνεται με οξίνιση. Στο σταθεροποιημένο γαλάκτωμα καζεΐνης προστίθεται 2% γλυκογόνο-δ-λακτόνη (glucono-delta lactone, GDL), όμοιο με αυτό που χρησιμοποιείται στη μέτρηση ασβεστίου (βέβαια δεν έχει προστεθεί CaCl_2 σε γαλάκτωμα οξινισμένο με GDL).



Σχήμα 17.

Μια περιοχή που ισχύει ο κερθετικός νόμος μπορεί να βρεθεί για $0.001 < q < 0.004$. Ο εκθέτης α βρέθηκε ότι είναι 1.5144 (διπλός λογαριθμικός συντελεστής προσδιορισμού, $R^2 = 0.9959$), μια τιμή α όμοια με αυτές που παρατηρήθηκαν σε γαλακτώματα που περιέχουν CaCl_2 σε συγκεντρώσεις άνω των 10 mM σε αυτήν την περιοχή q (βλέπε Σχήμα 13). Αυτό υπονοεί ότι πρέπει να υπάρχουν δομικές ομοιότητες στις αυτοοργανούμενες δομές μεταξύ καζεϊνικών κροκιδωμένων με ασβέστιο ή με οξύ στην περιοχή μεγεθών ~ 0.5 έως ~ 0.25 μm . Αντίθετα, συγκεκριμένες διαφορές μπορούν να παρατηρηθούν στις κροκιδωμένες δομές της οξυνισμένης καζεΐνης και των πλεγμάτων πρωτεΐνης του ασβεστίου σε μικρότερες συγκεντρώσεις CaCl_2 .

Η πλατιά κορυφή των τιμών q μεταξύ 0.01 και 0.007 nm^{-1} που βρέθηκε και σε όλα τα άλλα γαλακτώματα έχει επίσης ταυτοποιηθεί. Αυτό είναι σταθερό σε ένα χαρακτηριστική περιοχή μεγέθους μεταξύ 100 και 150nm.

4. Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα δείχνουν μία αρκετά σαφή εικόνα της μορφής των γαλακτωμάτων που βασίζονται σε καζεϊνικές πρωτεΐνες. Στην πραγματική κλίμακα κάποιων μικρομέτρων παρατηρήθηκε απότομη μετάβαση από ευθείες σε διακλαδισμένες δομές μετά τα ~9 mM ασβεστίου. Αυτό υπονοεί ότι το δίκτυο των κροκιδωμένων σταγονιδίων που είναι καλυμμένα με καζεϊνικό υλικό μεταβάλλει απότομα το σχήμα του από ευθεία αλυσίδα σε διακλαδισμένη δομή περίπου στη συγκέντρωση αυτή. Επιπλέον ανακαλύφθηκε μία περιοχή αδιάφορη ως προς το ασβέστιο στην τάξη μεγέθους των 100nm. Τα γεγονότα που αφορούν την κροκίδωση πρωτεϊνών υπό την επίδραση ασβεστίου πρέπει να συμβαίνουν σε μικρότερες τάξεις μεγέθους, καθώς παρατηρήθηκε έντονη ανάπτυξη δομικών χαρακτηριστικών σε μέγεθος μεταξύ 50nm και 65nm για συγκεντρώσεις CaCl_2 άνω των 2.70mM.

Στην περίπτωση της οξίνισης ανιχνεύθηκαν δομικές ομοιότητες στις αυτοοργανούμενες δομές μεταξύ κροκίδωσης με ασβέστιο και αντίστοιχα με οξύ στην περιοχή μεγεθών ~ 0.5 έως ~ 0.25 μm . Αυτό υπονοεί ότι οι διεργασίες σε αυτές τις τάξεις μεγέθους είναι εντροπικές και σχετίζονται με την άρση των ενθαλπικών αλληλεπιδράσεων από την εξουδετέρωση (ασβέστιο) ή την κατάργηση (οξίνιση) του φορτίου.

Τα παραπάνω δεδομένα αναμένεται να συνδυαστούν με τα δεδομένα που παρελήφθησαν από τομογραφία ακτινών X στον επιταχυντή SLS (δέσμη TOMCAT)

στο Ινστιτούτο Paul Scherrer (Villigen, Ελβετία) από την ομάδα μας και βρίσκονται υπό επεξεργασία. Τα δεδομένα αυτά αφορούν την κλίμακα των μικρομέτρων και αναμένεται να συνδυαστούν με τα παρόντα προκειμένου να ληφθεί μία συνολική εικόνα των διεργασιών κροκίδωσης γαλακτωμάτων σταθεροποιημένων με καζεϊνικό νάτριο.

5. Βιβλιογραφία

Botet R., Jullien R., Kolb M. (1984) Gelation in kinetic growth models, *Physical review A* 30, 2150–2152.

Dickinson, E. (1992) *An introduction to food colloids*, Oxford University Press, Oxford.

Dickinson E., Golding M. (1998) Influence of calcium ions on creaming and rheology of emulsions containing sodium caseinate *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 144, 167-177

Dickinson E., Davies E. (1999) Influence of ionic calcium on stability of sodium caseinate emulsions *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* (12) 3-6, 203-212

Dickinson E. Semenova M.G., Belyakova L.E., Antipova A.S., Il'in M.M., Tsapkina E.N., Ritzoulis C. (2001) Analysis of Light Scattering Data on the Calcium Ion Sensitivity of Caseinate Solution Thermodynamics: Relationship to Emulsion Flocculation *Journal of Colloid and Interface Science* 239, 87-97

Freloft, T., Kjems, J.K., Sinha, S.K. (1986) Power-law correlations and finite-size effects in silica particle aggregates studied by small-angle neutron scattering, *Physical Review B* 33 (1) 269–275

Kolb, M., Botet, R., Jullien, R. (1983) Scaling of kinetically growing clusters *Physical Review Letters* 51 (13), 1123–1126

Schmidt P.W. (1991) Small-angle scattering studies of disordered, porous and fractal systems. *Journal of Applied Crystallography*, 24 414–435.

Schaefer D.W., Martin J.E., Wiltzius P., Cannell D.S. (1984) Fractal geometry of colloidal aggregates, *Physical review letters* 52 (26) 2371–2374.

Richardson R. Scattering and reflection techniques (2005), in *Colloid Science Principles, Methods and Publications* (ed. T. Cosgrove) Blackwell Publishing., Oxford, 228–254.

Chris Clarke (2004) *The science of ice cream* unilever R&D colworth, sharnbrook Bedfordshire

Peter Belton (2007) The chemical physics of food University of East Anglia, UK

D. Julian McClements (2007) Understanding and controlling the microstructure of complex foods, Boca Raton Boston New York Washington,DC

C. Ritzoulis et.al (2008) Examination of Emulsions under different Flocculation Regimes

Ye A., Singh H. (2001) Interfacial composition and stability of sodium caseinate emulsions as influenced by calcium ions Food Hydrocolloids 15, 195-207