Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова Российской академии наук

Методическое пособие

Определение формы частиц по данным малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния

К.х.н. В.В. Волков

Москва – 2009

Цель и содержание работы

Целью практикума является ознакомление с современными методами обработки данных малоуглового рассеяния (МУР) от монодисперсных систем различной физической природы. Изучаемые задачи:

1. Монодисперсные разбавленные системы одинаковых наночастиц:

1.1. Расчет автокорреляционной функции (функции распределения по расстояниям).

1.2. Определение формы частиц по данным малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния.

Основной задачей работы является ознакомление с аппаратурой малоуглового рентгеновского рассеяния (но эксперименты не запланированы из-за ограничений доступа к работе с источниками ионизирующих излучений), с методами предварительной обработки результатов измерений и их интерпретации. Задачи составлены таким образом, время ИХ выполнения учащиеся проводят численные эксперименты, что BO демонстрирующие возможности и ограничения методов. Последнее особенно важно, так как задача определения формы частиц по одномерным данным рассеяния является плохо обусловленной и требует знаний о методах решения таких задач. В процессе выполнения практикума преподаватель наглядно показывает принципы решения обратных задач методами регуляризации, демонстрирует их возможности и высокую эффективность. Полученные учащимися знания могут в дальнейшем использоваться ими в решении других физических задач.

Время занятий

задача 1.1. – 3 часа;

задача 1.2. – 3 часа (определение формы) и 6 часов (определение структуры низкого разрешения), возможно "домашнее задание" при наличии у учащегося доступа к компьютеру.

Аппаратура

Персональный компьютер класса не ниже Pentium IV 1800МГц, 256МВ RAM. операционная Необходимое программное обеспечение: система Windows 98/NT/2000/XP/2003, желательно с установленным файловым менеджером типа Norton Commander или Total Commander с возможностью просмотра и простейшего ASCII текстов, программа отображения кривых интенсивности редактирования малоуглового рассеяния на экране sasplot.exe (или аналогичная), программы представления оболочек и атомных структур трехмерных тел на экране massha.exe, raswin.exe, программа поиска трехмерной формы тел по данным МУР sasha20qw.exe, программа поиска шариковых (псевдоатомных) структур частиц dammin49.exe.

Рекомендация

Перед изучением данного пособия рекомендуется изучить теоретическое введение в малоугловое рассеяния – приложения 1–4.

Основная литература

1. Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М.: Наука, 1986. 279 с. Рассмотрение современного состояния теории и практики малоуглового рассеяния. Всесторонний обзор.

- 2. Б.К. Вайнштейн. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1963. 372 с. (Классическая работа, детальный анализ теоретических основ. Подход на основе сверток функций).
- 3. (Продолжение предыдущей книги) Ю.С. Липатов, В.В. Шилов, Ю.П. Гомза, Н.Е. Кругляк. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. – Наукова Думка, Изд-во хим. лит., 1982. 296 с. (Полезна для практики интерпретации данных широкоуглового и малоуглового рассеяния полимерами различной организации).
- 4. А. Гинье. Рентгенография кристаллов. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. 604 с. (Классическая работа, детальный анализ теории и практики).
- 5. А.Ф. Скрышевский. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высшая школа, 1980. 328 с. (Детальный вывод формул. Подход с использованием функций радиального распределения).
- 6. O. Glatter, O. Kratky. Small-Angle X-ray Scattering. London: Academic Press Inc. Ltd, 1982. 515 p.
- 7. A. Guinier and G. Fournet. Small-Angle Scattering of X-Rays. New York: John Wiley & Sons, Inc.; London: Charman & Hall, Ltd., 1955. 268 p.
- 8. В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич. Теория рассеяния рентгеновских лучей. Изд-во Московского университета, 1972. 252 с.
- 9. А.Н. Бекренев, Л.И. Миркин. Малоугловая рентгенография деформации и разрушения материалов. М.: Наука, 1989. 247 с. (В частности, рассматривается рассеяние от сплавов).
- 10. Дж. Каули. Физика дифракции. М.: Мир, 1979. 432 с.

Краткое введение к работе

Малоугловое рассеяние (МУР) рентгеновских лучей и нейтронов является одним из наиболее эффективных методов изучения надатомной структуры вещества при разрешении 1–100 нм (т.н. область наноразмеров). Главным достоинством метода является его общность: МУР может быть использовано для исследования неупорядоченных объектов и не требует специальной подготовки образцов. Основные формулы, связывающие интенсивность рассеяния со структурой объекта, определяются только рассеивающей способностью неоднородностей, их контрастом по отношению к основной матрице. Таким образом, МУР позволяет исследовать нанообъекты различной физической природы и агрегатного состояния, в частности, макромолекулы в растворе, кластеры дефектов в монокристаллах, эффекты разделения фаз в сплавах, стеклах и полимерных материалах и др.

Для более подробного ознакомления с теорией и практикой МУР рекомендуется книга: Д.И. Свергун и Л.А. Фейгин, главы 1–5, 8, 9. (См. список литературы).

Рассеяние дисперсными системами, как правило, изотропно, и интенсивность МУР I(s) зависит только от угла рассеяния (модуля вектора рассеяния s) в обратном пространстве. В эксперименте вместо идеальной кривой I(s) определяется набор интенсивностей, содержащих приборные искажения (статистический шум и свертка идеального профиля кривой рассеяния с приборными функциями профиля пучка). Для большинства лабораторных рентгеновских, а также реакторных нейтронных установок приборные эффекты приводят к заметным систематическим погрешностям в экспериментальных кривых рассеяния. К настоящему времени техника устранения приборных искажений развита достаточно хорошо и в данном практикуме не рассматривается. Предполагается, что все необходимые коррекции I(s) проведены по стандартным методикам предварительной обработки данных на конкретной установке.

Одной из важнейших областей применения МУР является изучение монодисперсных систем, в частности, строения нативных биологических макромолекул в разбавленных растворах. Для таких систем экспериментальная интенсивность МУР пропорциональна усредненной по всем ориентациям интенсивности рассеяния одной частицей и, следовательно, несет в себе информацию о ее надатомной структуре. Хаотическая ориентация частиц в растворе приводит к существенной потере структурной информации по сравнению с изучением макромолекулярных кристаллов: вместо двумерной дифракционной картины рефлексов в МУР измеряют одномерную кривую интенсивности рассеяния.

В общем случае однозначное восстановление структуры трехмерного объекта (частицы) по одномерной кривой МУР невозможно. Неоднозначность интерпретации может быть существенно уменьшена наложением ограничений на искомую структуру (например, учет условий симметричности частицы или ее однородности, поиск структуры только низкого разрешения), а также выбором математического аппарата, позволяющего адекватно описывать строение объекта как можно меньшим числом параметров. Это дает возможность разработки прямых методов анализа, два из которых и изучаются в данном практикуме. Метод поиска формы низкого разрешения основан на численном поиске относительно небольшого числа параметров модели однородной частицы с помощью программы минимизации отклонения кривой рассеяния посчитанной для модели, от экспериментальной кривой.

<u>1.1. Расчет функции распределения по расстояниям (автокорреляционной функции)</u> <u>и по размерам</u>

Детали получения основных формул можно найти в конспектах лекций по малоугловому рассеянию – приложения 1–4.

Максимальный размер наночастиц в монодисперсных системах определяют по кривой **распределения по расстояниям** p(r), которую рассчитывают из данных интенсивности малоуглового рассеяния с помощью программы косвенного Фурье-преобразования GNOM по уравнению (1)

$$p(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_{s=s_{\min}}^{s_{\max}} I_{\exp}(s) \cdot \frac{\sin(sr)}{sr} ds$$
(1)

В силу плохой обусловленности задачи форма кривой p(r) оказывается сильно зависящей от шумов и систематических ошибок измерений и в программе GNOM решение находят с помощью метода регуляризации, причем параметр регуляризации определяется автоматически. Критерием пригодности параметра регуляризации является гладкость кривой p(r) и отсутствие систематических ошибок в разностной кривой $I'_{3\kappaсn}(s) - I_{reop}(s)$, где теоретическая интенсивность рассеяния рассчитывается по найденной кривой p(r) по формуле обратного Фурье–преобразования

$$I_{meop}(s) = 4\pi \int_{r=0}^{r_{max}} p(r) \cdot \frac{\sin(sr)}{sr} dr$$
(2)

Ошибка (и, соответственно, устойчивость) в определении p(r) оценивается в программе GNOM методом Монте–Карло путем многократного расчета функции p(r) по экспериментальным данным, к которым искусственно добавляется случайная ошибка с дисперсией, соответствующей оценке экспериментальной ошибки. Случайные ошибки генерируются с помощью процедуры расчета псевдослучайных чисел с нормальным распределением. Расчет функции p(r) повторяется 100 раз, после чего программа усредняет полученные результаты и рассчитывает стандартное отклонение в каждой точке кривой p(r) и отображает его на графике вертикальными штрихами в каждой точке кривой.

Электронный радиус инерции частиц $R_{\rm g}$ определяется с помощью программы GNOM автоматически по двум формулам. Первый способ расчета основан на использовании приближения Гинье, которое справедливо в области $(sR_{\rm g}) < 1,3$:

$$R_g^2 = \frac{\ln I(0) - \ln I_{\mathcal{I}_{SCR}}(s)}{s^2}$$
(3)

Вторая оценка радиуса инерции может быть получена из функции распределения по расстояниям p(r) по формуле

$$I(s) = I(0) \cdot \left| \begin{array}{c} & \int_{0}^{D} r^{2} p(r) dr \\ 1 - \frac{s^{2}}{3} \cdot \frac{0}{D} \\ & 2 \int_{0}^{D} p(r) dr \\ & 2 \int_{0}^{D} p(r) dr \end{array} \right| = I(0) \cdot \left[1 - \frac{s^{2}}{3} \cdot R_{g}^{2} \right]$$
(4)

Расхождение между полученными оценками не должно превышать 10%. В противном случае исследуемая система не является монодисперсной и по данным рассеяния от таких образцов вместо p(r) необходимо рассчитывать функцию объемного распределения по размерам. Так как для расчета радиуса инерции по формуле (4)

используется вся кривая p(r), которая, в свою очередь, вычисляется по всему измеренному участку интенсивности рассеяния, оценка радиуса инерции по (4) оказывается значительно более устойчивой к наличию примеси полидиспресных частиц, чем оценка (3).

Для того, чтобы использовать формулу (3), необходимо знать величину рассеяния в нулевой угол I(0), которая недоступна в эксперименте из-за засветки прямым пучком. Поэтому, для нахождения I(0) по начальному участку экспериментальных данных рассеяния проводят прямую линию I(s) методом наименьших квадратов по обычной формуле (5) и экстраполируют полученную линию в нулевой угол.

$$\chi^{2} = MIN \left\{ \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{\ln I_{\mathcal{HCN}}(s_{i}) - \ln I(s_{i})}{s_{i}^{2} \sigma(s_{i})} \right]^{2} \right\}$$
(5)

в диапазоне $(sR_g) < 1.3$, который уточняется в программе автоматически. Оценкой ошибки *E* в определении величины R_g является полученное значение среднеквадратичной невязки (5):

$$E = \pm \sqrt{\chi^2} \tag{6}$$

Относительная ошибка в определении радиуса инерции по формуле (3) может достигать больших значений (20÷30%), что связано с возможной агрегацией частиц, наличием межчастичной интерференции и ошибкой самой аппроксимации (3). Как уже отмечалось, интегральная формула (4) является более точной, так как радиус инерции определяется по всему диапазону экспериментальных данных рассеяния. Так как ошибки в определении функции p(r) оцениваются методом Монте–Карло, то погрешность E в значении радиуса инерции вычисляется аналогичным способом по результатам тех же 100 испытаний по формуле:

$$E = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (2R_{g_i} - 2R_{g_{cpe\partial H_i}})^2}{n-1}},$$
(7)

где *i* — номер испытания Монте–Карло, n = 100, число испытаний. Сравнение двух оценок (3) и (4) позволяет исследователю проконтролировать агрегацию наночастиц в системе, поскольку наличие больших частиц приводит к увеличению оценки (3) по сравнению с (4). Значения функции p(r) и обеих величин радиуса инерции записываются в выходной текстовый файл на компьютере.

Учет всех факторов, являющихся источником систематической ошибки в определении радиуса инерции (влияние формы частиц, межчастичной интерференции в случае концентрированных систем, дополнительного рассеяния от других структурных элементов исследуемого образца и т.д.), является одной из целей научного исследования для каждого конкретного случая. Пример рассчитанной функции распределения по размерам показан на рисунке 1. Погрешность определения показана на графике вертикальными штрихами на кривой распределения.

Функция объемного распределения наночастиц по размерам $D_V(R)$ в полидисперсных системах рассчитывается по интегральному уравнению

$$I(s) = \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} D_V(R) m^2(R) i_0(sR) dR$$
(8)

с помощью той же компьютерной программы GNOM по методике, аналогичной определению максимального размера наночастиц в монодисперсных системах. В этом уравнении R — размер частицы, R_{\min} и R_{\max} — минимальный и максимальный размеры, $i_0(x)$ и m(R) — соответственно форм-фактор частицы (форма частицы задается априори) и ее объем. При вычислении $D_V(R)$ значение R_{\min} берут равным нулю, а величину R_{\max}

выбирают индивидуально для каждого конкретного случая путем наиболее удачной подгонки. Удачной считают такую функцию $D_V(R)$, которая не имеет отрицательных выбросов и приближается к нулю при максимальном размере R без резкого обрыва, а теоретическая кривая интенсивности рассеяния, вычисленная по формуле (8) совпадает с экспериментальными данными в пределах ошибки измерений. В силу неустойчивости задачи вычисления распределения по размерам и сложности учета влияния эффекта обрыва экспериментальной кривой рассеяния на максимальном значении s, погрешность определения значений функции распределения оценивается в программе GNOM методом Монте–Карло, аналогично оцениванию ошибки в значении радиуса инерции.



Рисунок 1 -- Вычисленные функции распределения по размерам сферических наночастиц серебра, сформированных в матрице кремнийорганического каучука СКТН

Материал к практическому занятию

Последовательность работы с программой GNOM

- 1. Запустить программу GNOM45QW.exe.
- 2. В появившемся автоматически окне запроса ввести имя текстового файла с данными рассеяния, представленными в виде 3-х столбцов столбец значений *s* [Å⁻¹], столбец интенсивностей и (не обязательно) столбец оценок ошибок измерений (абсолютные значения).

Пример организации файла данных:

Строка комментариев				
0.18992E-01	0.14542E+05	0.12872E+03		
0.20179E-01	0.14086E+05	0.17341E+03		
0.21366E-01	0.13858E+05	0.20296E+03		
0.22553E-01	0.13536E+05	0.19482E+03		
0.23740E-01	0.13288E+05	0.15155E+03		
0.24927E-01	0.13123E+05	0.15293E+03		
0.26114E-01	0.12769E+05	0.17318E+03		
0.27301E-01	0.12347E+05	0.19274E+03		
0.28488E-01	0.12067E+05	0.14276E+03		
0.29675E-01	0.11875E+05	0.16340E+03		
0.30862E-01	0.11495E+05	0.17382E+03		
0.32049E-01	0.11160E+05	0.18396E+03		
0.33236E-01	0.10766E+05	0.13911E+03		
0.34423E-01	0.10436E+05	0.18864E+03		
0.35610E-01	0.10197E+05	0.20087E+03		

Далее, в основном окне выдачи ввести имя выходного файла, в котором будут записываться результаты расчетов.

- 3. Ввести число точек, которые необходимо по тем или иным соображениям отбросить от начала или конца кривой.
- 4. Выбрать шкалу расстояний/модулей векторов рассеяния, по умолчанию (1):
 - 1 s / Å
 - 2 s / nm
 - 3 q / Å
 - 4 q / nm
- 5. Выбрать тип системы:
 - 0 для расчета функции распределения по расстояниям *p*(*r*) для определения радиуса инерции и максимального размера сферических частиц.
 - 1 для расчета функции распределения по размерам полидисперсных сферических частиц.
 - 2 для расчета функции распределения по размерам *D_V*(*R*) полидисперсных частиц с формфактором, определяемым самим пользователем
 - 3, 4, 5, 6 для расчета функции распределения по расстояниям *p*(*r*) для частиц, близких по форме к сплюснутым, стержнеобразным, длинным цилиндрам или шарового слоя соответственно.

- 6. Выбрать начальную и конечную точки отсчета вычисляемой функции p(r) или $D_V(R)$, которые обычно начинаются и заканчиваются в нуле.
- 7. Выбрать максимальный предполагаемый радиус частицы в ангстремах или максимальный ожидаемый радиус частиц в полидисперсных системах. В дальнейшем этот параметр можно будет изменять.
- 8. Опции экспериментальных установок:
 - 0 не вносить коллимационных поправок;
 - введение поправки на щелевую коллимацию (параметр АН учитывает искажение картины интенсивности из-за высоты пучка в плоскости детектора; LH – высоты щели детектора; AW, LW – ширины пучка (так как продольный профиль пучка представляет собой трапецию);
 - 2 введение поправки на точечную коллимацию.

На экране появится график оценки параметра качества решения (alpha), график подгонки модели к экспериментальной кривой рассеяния, а затем график функции p(r) или $D_V(R)$ по ним можно судить о правильности выбранных параметров.

Есть возможность изменения регуляризационного параметра α, для выбора оптимального решения путем ввода отрицательного числа (отрицательность означает, что пользователь вводит новое значение параметра регуляризации).

Последовательность работы с программой "GNOM" – более детально

1. Запустить программу командой GNOM45QW.

2. В диалоговом окне выбрать:

Type D for dialogue mode or press C to continue > в ответ нажать ENTER

В появившемся окне ввода имени файла ввести имя текстового файла с данными рассеяния, представленными в виде 3-х столбцов – столбец значений s, столбец интенсивностей и столбец оценок ошибок.

Output file name >	ввести имя выходного файла, в котором будут		
	записываться результаты расчетов.		
No of start points to skip >	ввести число начальных точек, которые необходимо по		
	тем или иным соображениям отбросить. В общем		
	случае – ответ по умолчанию ENTER.		
Input data, second file >	нажать ENTER. Данная опция зарезервирована для		
	обработки данных синхротронного рассеяния.		
No of end points to omit >	ввести число точек в конце кривой рассеяния, которые		
	необходимо по тем или иным соображениям отбросить. В		
	общем случае – ответ по умолчанию ENTER.		
Angular scale $(1/2/3/4) >$	ответ: 1. Это означает выбор шкалы расстояний в		
	ангстремах, которая используются по умолчанию.		
	_		

На экране появится график экспериментальной кривой рассеяния. Для перехода к следующему шагу обработки нажать ENTER.

Kernel already calculated >	No
Type of system >	OTBET:
	0 – для расчета функции распределения по расстояниям
	<i>p</i> (<i>r</i>) для определения радиуса инерции и максимального
	размера частиц, или

1 – для расчета функции распределения по размерам полидисперсных сферических частиц (для п.5.3.).

Zero condition at r=min >	Yes		
Zero condition at $r=max >$	Yes		
Rmax for evaluating $p(r) >$	ввести	максимальный предп	юлагаемый радиус частицы в
	ангстре	емах или максимальн	о ожидаемый радиус частиц в
	полиди	сперсных системах.]	В дальнейшем этот параметр
	можно	изменять.	
Kernel storage file name >	нажать	ENTER	
Experimental setup >	ответ:	1	(только для данных АМУР-К)
FWHM for the first run $>$	нажать	ENTER	
Slit-height parameter AH (first run	1) >	0.16	(параметр для АМУР-К)
Slit-height parameter LH (first run	n) >	0.065	(параметр для АМУР-К)
Slit-height parameter AW (first ru	n) >	ENTER	
Slit-height parameter LW (first ru	n) >	ENTER	
На экране появится график оцен	нки пара	метра качества реше	ния (alpha). Для перехода к
следующему шагу обрабо	тки наж	ать ENTER.	
На экране появится график поді	онки м	одели к эксперимента	льной кривой рассеяния. Для
перехода к следующему п	цагу обр	аботки нажать ENTI	ER.
На экране появится график фун- нажать ENTER.	кции р(л	r). Для перехода к сле	едующему шагу обработки
Your choise >	выбрат	ъ одну из предложени	ных опций, которые
	предна	значены для эксперто	ов и позволяют вручную
	модиф	ицировать параметры	и математических методов
	получения решения. Здесь можно ввести новое значен		
	парам	етра регуляризации	(стабилизации) решения в
	виде отрицательного числа. Для перехода к		
	следую	ощему шагу обработк	и нажать ENTER.
Evaluate errors >	нажать	ENTER.	
Next data set >	выбрать [No] для завершения работы программы либо		
	[Yes] для ввода новых данных или дальнейшей работы с		
	прежн	лии даппыми (измене	

Задание для практикума.

1. Ознакомиться с форматами файлов данных с помощью текстовых редакторов.

2. Провести расчет функции распределения по расстояниям для данных малоуглового рассеяния от раствора белка (лизоцима, иммуноглобулина G и др.).

3. Самостоятельно, путем повторных расчетов, подобрать оптимальное значение максимального диаметра частицы. Сравнить решения для сильно заниженных и завышенных оценок размеров.

4. Самостоятельно провести варьирование величины параметра регуляризации alpha от 1.0E-20 до 1.0E+10, испытав около десятка значений, наблюдая характер изменений в кривой распределения по расстояниям и рассчитанной по ней кривой интенсивности.

5. Провести финальный расчет при оптимальных условиях (максимальный диаметр и величина alpha). Выходной файл будет использоваться во второй задаче – определение формы частицы по данным рассеяния.

1.2. Определение структуры частиц в монодисперсных системах

Темы:

1.2.1. Определение формы частиц в разбавленных монодисперсных системах методом сферических гармоник.

1.2.2. Определение формы частиц методом виртуальных атомов (методом шариков).

1.2.1. Метод сферических гармоник

областей применения МУР Одной ИЗ важнейших является изучение монодисперсных систем, в частности, строения нативных биологических макромолекул в разбавленных растворах. Для таких систем экспериментальная интенсивность МУР пропорциональна усредненной по всем ориентациям интенсивности рассеяния одной частицей и, следовательно, несет в себе информацию о ее надатомной структуре. Хаотическая ориентация частиц в растворе, однако, приводит к существенной потере структурной информации по сравнению с изучением макромолекулярных кристаллов: вместо двумерной дифракционной картины рефлексов в МУР измеряют одномерную кривую интенсивности рассеяния.

В общем случае однозначное восстановление структуры трехмерного объекта (частицы) по одномерной кривой МУР невозможно. Неоднозначность интерпретации может быть существенно уменьшена наложением ограничений на искомую структуру (например, условия симметричности частицы или ее однородности, поиск структуры только низкого разрешения), а также выбором математического аппарата, позволяющего адекватно описывать строение объекта как можно меньшим числом параметров. Это дает возможность разработки прямых методов анализа, один из которых и используется в данном практикуме. Метод поиска структуры низкого разрешения основан на численном поиске относительно небольшого числа параметров модели формы однородной частицы с помощью программы минимизации отклонения кривой рассеяния, посчитанной для модели, от экспериментальной кривой.

Ключевым моментом в данном подходе к анализу структуры является экономная параметризация формы частицы с использованием ортогонального разложения функции формы в ряд по сферическим функциям Бесселя (сферическим гармоникам). Данный подход был предложен и развит в работах [1. Н.В. Stuhrmann (1970). Acta Cryst. A26, p.297-306. 2. Н.В. Stuhrmann (1970). Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main), V.72, P.177-184, 185-198. 3. D.I. Svergun, H.B. Stuhrmann (1991). Acta Cryst. A47, P.736-744. 4. D.I. Svergun, V.V. Volkov, M.B. Kozin, H.B. Stuhrmann (1996). Acta Cryst. A52, P.419-426.]. Интенсивность малоуглового рассеяния частицей

$$I(s) = \langle I(s) \rangle_{\Omega} = \langle F[\rho(r)] \rangle_{\Omega}, \tag{9}$$

где F – преобразование Фурье, $\rho(r)$ – трехмерная функция рассеивающей плотности частицы, $\langle \rangle_{\Omega}$ обозначает усреднение по телесному углу Ω в обратном пространстве, а вектор рассеяния $s = (s, \Omega)$. Представляя $\rho(r)$ в виде ортогонального ряда

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(\omega)$$
(10)

где $Y_{lm}(\omega)$ – сферические гармоники, а ω – телесный угол в прямом (физическом) пространстве, можно показать, что интенсивность МУР выражается в виде суммы

$$I(s) = 2\pi^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} |A_{lm}(s)|^2$$
(11)

где слагаемые – парциальные амплитуды $A_{lm}(s)$ – преобразования Ханкеля от радиальных функций

$$A_{lm}(s) = i^{l} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{0}^{\infty} \rho_{lm}(r) j_{l}(sr) r^{2} dr$$
(12)

где $j_l(sr)$ – сферические функции Бесселя. Форма частицы может быть с достаточной общностью представлена в виде двумерной функции оболочки $F(\omega)$, где каждому угловому направлению ставится в соответствие расстояние от центра до границы частицы. Распределение плотности внутри частицы

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & 0 \le r < F(\omega) - \Delta \\ F(\omega) - r] / \Delta, & F(\omega) - \Delta < r \le F(\omega) \\ 0, & r > F(\omega) \end{cases}$$
(13)

учитывает возможную размытость границ в реальных объектах (Δ – ширина переходного слоя частица–матрица). Функция оболочки параметризуется с помощью сферических гармоник

$$F(\omega) = \sum_{l=0}^{L} \sum_{m=-l}^{l} f_{lm} Y_{lm}(\omega)$$
(14)

где f_{lm} – комплексные числа, а пространственное разрешение характеризуется параметром обрыва ряда *L*: $\delta r = \pi R_0/(L+1)$, где R_0 – радиус эквивалентной сферы. Структура частицы представляется таким образом с помощью $(L+1)^2$ параметров.



Интенсивность малоуглового рассеяния от однородной частицы вычисляется через мультипольные коэффициенты по формуле (11), а частичные амплитуды рассеяния – по формуле

$$A_{lm}(s) = (is)^{l} \cdot (2/\pi)^{1/2} \times \\ \times \sum_{p=0}^{p_{\max}} \left((-1)^{p} \cdot f_{lm}^{l+2p+3} \cdot \left\{ 2^{p} \cdot p! (l+2p+3) \cdot [2(l+p)+1]!! \right\}^{-1} \cdot s^{2p} \right), \\ f_{lm}^{(q)} = \int_{\omega} [F(\omega)]^{q} \cdot Y_{lm}^{*}(\omega) \cdot d\omega$$
(15)

Вычисление интенсивности рассеяния по формуле (11) примерно на порядок быстрее, чем непосредственное вычисление по функции формы, численно заданной на некоторой угловой пространственной сетке. Это важно на практике, при реализации вычислений на сравнительно маломощных персональных компьютерах. Ho наиболее важное преимущество параметризации (10)- (15) возможности В ограничения

пространственного разрешения простым обрывом ряда (10) до некоторого значения $l=L_{.}$. Из-за ортогональности членов ряда такой обрыв влияет на общую форму частицы минимальным образом. Пространственное разрешение δ соответствующей формы определяется формулой

$$\delta = \frac{\pi R_0}{(L+1)},\tag{16}$$

где R_0 – радиус эквивалентной сферы. Число параметров в таком представлении функции формы равно, как уже указывалось, $(L+1)^2$.

Прямой метод определения формы частиц по экспериментальной кривой малоуглового рассеяния $I_{\exp}(s)$ основан на минимизации невязки между $I_{\exp}(s)$ и вычисленной по формуле

$$I(s) = 2\pi^2 \sum_{l=0}^{L} \sum_{m=-l}^{l} |A_{lm}(s)|^2$$
(17)

модельной кривой рассеяния *I*(*s*) по методу наименьших квадратов:

$$\min_{f_{lm}} \left\{ \frac{\sum_{i=1}^{N} \left[\left(I_{\exp}(s_i) - q \cdot I(s_i) \right) \cdot W(s_i) \right]^2}{\sum_{i=1}^{N} \left[I_{\exp}^2(s_i) \cdot W^2(s_i) \right]} + \sum_{k=1}^{K} g_k^2 \cdot W_k \right\}$$
(18)

где W(s) – весовая функция, ослабляющая относительный вклад в суммарную невязку начального участка кривой рассеяния и учитывающая оценки экспериментальных ошибок $\sigma(s_i)$: $W(s_i) = s_i^2 / \sigma(s_i)$, где i=1, ..., N, N – число точек в экспериментальной кривой рассеяния; q – вспомогательный МНК множитель:

$$q = \frac{\left(\boldsymbol{I}_{\exp} \cdot \boldsymbol{I}\right)}{\left\|\boldsymbol{I}\right\|^2} \tag{19}$$

Штрафные члены g_k умножены на соответствующие весовые коэффициенты W_k . Некоторые из K штрафных членов:

а) штраф за отрицательность $F(\omega)$:

 $g_1 = \int_{\substack{\omega, \\ \forall F(\omega) < 0}} F(\omega) \cdot d\omega$ (20)

 δ) штраф за уход центра тяжести однородного тела [x_c, y_c, z_c] из начала координат:

$$g_2 = x_c,$$

 $g_3 = y_c,$
 $g_4 = z_c;$
(21)

в) штраф за "сложность" поверхности частицы, здесь *S* – площади поверхности, *R_g* – радиус инерции, *V* – объем частицы:

$$g_5 = \frac{S \cdot R_g}{V}.$$
 (22)

В качестве процедуры минимизации можно использовать наиболее мощную реализацию алгоритма Левенберга–Маркардта для решения задач нелинейных наименьших квадратов – NL2SOL. В этой процедуре стандартная схема Левенберга–Маркардта усилена пересчетом матрицы Гессе (матрицы вторых производных целевой

функции) по схеме переменной метрики. При этом программа минимизации является мало чувствительной к плохому стартовому приближению и большой величине остаточной невязки в точке минимума.

Пример оболочки частицы при *L*=4 показан на рисунке 2.



Рисунок 2 – Пример представления формы частицы.

Задача определения формы является плохо обусловленной, т.е. вычисленная форма поверхности может сильно зависеть от величины L, т.е. от пространственного разрешения, от стартового приближения (набора коэффициентов f_{lm} в файле начального приближения), от систематических ошибок в экспериментальной кривой рассеяния, от значений коэффициентов при штрафных членах (20–22). Программа определения формы большинство необходимых установок делает сама, но пользователь может, например, уменьшить пространственное разрешение, установив в процессе диалога с программой значение L, равное 3, а не 4. Это приведет к значительному улучшению стабильности решения – формы частицы, но мелкие детали структуры, видные в решении при L = 4, потеряются.

Недостатком данного метода является невозможность описывать отверстия и глубокие впадины на поверхности, так как прямая, выходящая из начала координат, должна пересекать таким образом параметризованную поверхность только один раз. Этого недостатка лишен другой метод, который мы рассмотрим в следующем параграфе.

Материал к практическому занятию

Подготовка экспериментальных данных

Экспериментальные данные (кривая МУР от монодисперсного раствора частиц) должна быть представлена в виде ASCII файла, формат которого предусматривает одну строку комментариев и не более 1000 строк, содержащих по 3 числа, разделенных пробелами: значение *s*, интенсивность рассеяния при данном *s* и оценка ошибки измерения в интенсивности. Пример файла данных (первые 15 угловых отсчетов):

Root Sq M hol03.da hol06.da Scale = .335E-01 Splice at 0.8072E-01 (строка комментариев)

1		1
0.18992E-01	0.14542E+05	0.12872E+03
0.20179E-01	0.14086E+05	0.17341E+03
0.21366E-01	0.13858E+05	0.20296E+03
0.22553E-01	0.13536E+05	0.19482E+03
0.23740E-01	0.13288E+05	0.15155E+03
0.24927E-01	0.13123E+05	0.15293E+03
0.26114E-01	0.12769E+05	0.17318E+03
0.27301E-01	0.12347E+05	0.19274E+03
0.28488E-01	0.12067E+05	0.14276E+03
0.29675E-01	0.11875E+05	0.16340E+03
0.30862E-01	0.11495E+05	0.17382E+03
0.32049E-01	0.11160E+05	0.18396E+03
0.33236E-01	0.10766E+05	0.13911E+03
0.34423E-01	0.10436E+05	0.18864E+03
0.35610E-01	0.10197E+05	0.20087E+03

Количество пробелов, разделяющих числа в строке, может быть любое.

Работа с программой определения формы SASHA20

В данном практикуме предполагается, что файл с данными уже приготовлен заранее. Он содержит данные МУР от раствора белка, в данном случае гексогеназы. Конкретные данные могут меняться от практикума к практикуму. Программа определения формы запускается из ceanca MSDOS командой >sasha

Программа предлагает пользователю ответить на ряд вопросов. Выдача программы на экран вместе с ответами пользователя приведена ниже. Ответы выделены жирным шрифтом с подчеркиванием для большей наглядности. Выдача прерывается строчками необходимых пояснений, которые набраны косым шрифтом и начинаются с двух восклицательных знаков.

+----+ Shape determination from a single SAS curve, | homogeneus particle. | Version 2.00 | Written by D.Svergun & V.Volkov. | Last revised 07-30-97 11:59pm | +-----+

Enter skill level [0-user, 1-advanced] < 0 >: <u>0</u> !! О означает режим работы по умолчанию, в угловых скобках везде !! предлагается значение по умолчанию, которое будет введено, !! если вместо ответа нажать просто ENTER.

Output file for final Flm values < .flm >: <u>myout</u> !! Вводится имя выходного файла, в котором будут записаны !! коэффициенты разложения flm функции формы из уравнения (5). !! Расширение файла берется по умолчанию: out.flm

```
101 data points have been read.
Angular units used for MONOMER data:
4*pi*sin(theta)/lambda [1/angstrom] (1)
4*pi*sin(theta)/lambda [1/nm] (2)
2*sin(theta)/lambda [1/angstrom] (3)
2*sin(theta)/lambda [1/nm] (4) < 1 >: <ENTER>
!! Вводится идентификатор типа угловой шкалы, используемой
!! файле экспериментальных данных t3d.dat, в данном случае
!! используется 1-й тип шкалы (по умолчанию).
```

Radius of gyration : 21.11 I(0) estimate : 1.202e+9 Estimated Porod volume : 2.906e+4 Enter monomer Smax for the fitting region < .3000 >: <ENTER> Width of the angular region in Shannon channels : 6.047 101 data points will be used covered the interval [.000 : .300] SEARCH FOR THE BEST ELLIPSOID, MONOMER CASE. Half-axes of the best ellipsoid: 43.17 21.51 7.474 : 2.9062E+04 Porod volume 3-axial ellipsoid volume : 2.9072E+04 !! Здесь пользователь может ввести имя входного файла, в котором !! записаны flm коэффициенты для формы стартового тела. !! В данном случае имя файла не вводится, пользователь просто !! нажимает ENTER. При этом предполагается, что поиск !! формы начнется со сферической частицы, имеющей желаемую !! симметрию. Symmetry [P1/P2/P222] < P1 >: <ENTER> !! По умолчанию введена симметрия Р1, т.е. обычная сфера. Maximum order of harmonic for the shape < 4 >: $\underline{4}$!! Вводится максимальный номер гармоники L в разложении функции !! формы. В данном случае пользователь назначает L=4, что !! соответствует разрещению примерно 1/5 от максимального !! диаметра частицы. WIGRID --- : 4554 3j coefficients used !! Далее идет выдача служебной информации о ходе поиска минимума !! целевой функции. В строчку выдается: номер итерации !! поиска минимума, Евклидива норма вектора невязки между !! экспериментальной и вычисленной кривой малоуглового рассеяния, !! квадратный корень из суммы квадратов штрафных членов, !! и два служебных параметра. iter | //resid// | //penalt// | I(s)mult (mon/dim) | .268 8.064E-05 .830 STRT .000 Total solution time expected (minutes) 7.520 8.064E-05 .830 4.009E-03 .996 2.821E-02 1.70 2.499E-02 1.38 .268 1 .000 2 .225 .000 3 .162 .000 .101 2.499E-02 1.38 4.347E-02 2.066E-02 1.13 4 .000 5 .000 3.539E-02 1.673E-02 1.08 7.516E-03 1.565E-02 1.00 6 .000 .000 7 3.367E-03 1.547E-02 .993 8 .000 .992 3.463E-03 1.535E-02 9 .000 iter | //resid// | //penalt// I(s)mult (mon/dim) | 3.608E-03 1.524E-02 1.00 .000 10 11 3.297E-03 1.508E-02 1.00 .000

12	2.996E-03	1.506E-02	.998	.000
13	3.317E-03	1.498E-02	1.00	.000
14	3.229E-03	1.496E-02	.999	.000
15	3.148E-03	1.495E-02	.998	.000
16	3.136E-03	1.494E-02	.999	.000
STOP	- Program ter	minated.]		

В результате работы программы пользователь получает файл out.flm с найденным набором коэффициентов формы flm. Посмотреть на найденную форму частицы, а также сравнить ее с известной кристаллографической структурой, записанной в файле t3d.pdb, можно с помощью программы massha.exe с помощью команд, вводимых в окне Windows консоли (FAR, Total Commander или аналогичной):

>massha myout.flm или > massha myout.flm t3d.pdb

В результате пользователь должен получить на экране изображение поверхности частицы в виде "проволочной модели" и повращать ее с помощью клавиш – стрелок. Примерный вид поверхности приведен на рисунке 2.

Самостоятельные эксперименты по определению формы

Задача определения формы является плохо обусловленной, т.е. вычисленная форма поверхности может сильно зависеть от величины L, т.е. от пространственного разрешения, от стартового приближения (набора коэффициентов *flm* в файле начального приближения), от систематических ошибок в экспериментальной кривой рассеяния, от значений коэффициентов при штрафных членах (формулы 20-22). Программа определения формы большинство необходимых установок делает сама, но пользователь может, например, уменьшить пространственное разрешение, установив в процессе диалога с программой значение L, равное 3, а не 4. Это приведет к значительному улучшению стабильности решения ¬формы частицы, но мелкие детали структуры, видные в решении при L = 4, потеряются. Можно провести старты программы при разных начальных приближениях и сравнить результаты. Данные эксперименты проводятся вместе с преподавателем.

Отчет о работе.

В отчет о работе входит распечатанный набор найденных коэффициентов *flm* разложения функции формы частицы.

Задание для практикума

1. Провести расчет формы молекул по данным малоуглового рассеяния от раствора белка (лизоцима, иммуноглобулина G и др.) при *L* = 3.

2. Провести расчет формы молекул по тем же данным рассеяния при L = 4.

3. Повторить расчеты, уменьшив угловой диапазон данных рассеяния в 1.5 – 2 раза.

4. Сравнить полученные решения, обсудить с преподавателем обнаруженные различия.

1.2.3. Метод виртуальных атомов

Метод основан на моделировании структуры шариками нужной плотности и определении их пространственных координат с помощью программы минимизации невязки типа (8.9) между экспериментальной и теоретической кривыми рассеяния. Теоретическая кривая может быть вычислена по формуле суммирования Дебая

$$I(s) = \sum_{j=1}^{N} I_j(s) + 2 \sum_{j \neq k} F_j(s) \cdot F_k(s) \cdot \frac{\sin sr_{jk}}{sr_{jk}}$$
(23)

которая является точной, но требует значительных ресурсов машинного времени. Предположим, что шарики одной (*k*-ой) фазы имеют рассеивающий контраст $\Delta \rho_k$, тогда интенсивность рассеяния от всего тела можно представить в виде квадрата суммы амплитуд рассеяния от *K* фаз ($A_k(s)$ есть амплитуда рассеяния от совокупности шариков, составляющих *k*-ю фазу):

$$I(s) = \left\langle \left[\sum_{k=1}^{K} \Delta \rho_k A_k(s) \right]^2 \right\rangle_{\Omega}$$
(24)

Представление амплитуды в виде разложения в ряд по сферическим гармоникам:

$$A_k(\mathbf{s}) \approx \sum_{l=0}^{L} \sum_{m=-l}^{l} A_{lm}^{(k)}(s) Y_{lm}(\Omega)$$
(25)

$$I(s) \approx 2\pi^{2} \sum_{l=0}^{L} \sum_{m=-l}^{l} \left\{ \sum_{k=1}^{K} \left[\Delta \rho_{k} A_{lm}^{(k)}(s) \right]^{2} + 2 \sum_{n>k} \Delta \rho_{k} A_{lm}^{(k)}(s) \Delta \rho_{n} \left[A_{lm}^{(n)}(s) \right]^{*} \right\}$$
(26)

k – номер фазы (типа атомов), $L \rightarrow \infty$ (максимальный номер гармоники),

способности канала точной передачи данных).

$$A_{lm}^{(k)}(s) = i^{l} \sqrt{2/\pi} f(s) \sum_{j=1}^{N_{k}} j_{l}(sr_{j}) Y_{lm}^{*}(\omega_{j}), \qquad (27)$$

позволяет выиграть в скорости счета по сравнению с формулой Дебая несколько порядков. В формуле (27) суммирование ведется по всем шарикам *k*-й фазы, $j_l(x)$ –сферические функции Бесселя и f(s) есть сферически симметричная амплитуда рассеяния одним шариком (формфактор шарика или атома). Однако данный подход работает в ограниченной области углов рассеяния из-за эффекта обрыва ряда в разложении по сферическим гармоникам. На практике число гармоник (величину *L*) выбирают порядка 10–20 в зависимости от величины углового диапазона данных: 10 при числе Шенноновских каналов в данных 5–6 и 20 при числе каналов до 15–20. Ширина одного канала равна $D_S = \frac{2\pi}{D_{\text{max}}}$, D_{max} – максимальный размер (диаметр, хорда) рассеивающей часицы. Число каналов равно числу независимых параметров, однозначно определяющих форму кривой рассеяния (следствие теоремы Котельникова о минимальной пропускной

Основным преимуществом данного подхода является отсутствие ограничений на сложность строения частицы. Молекулы могут быть представлены однофазной моделью, состоящей из сфер с одинаковой (единичной) плотностью, или многофазной моделью (до 4 фаз в программе DAMMIN) из шариков разной плотности. Абсолютная величина плотности при данном подходе не имеет значения. Для поиска пространственного расположения объемных элементов был разработан вариант программы решения нелинейной задачи наименьших квадратов с помощью глобальной минимизации DAMMIN, основанной на методе моделирования отжига. Согласно данному методу,

программа начинает поиск с некоторой структурной модели, состоящей из шариков (обычно 2-5 тысяч), случайным образом расположенных в пространстве в узлах плотнейшей упаковки. Эти узлы располагают внутри ограниченной сферической области, которая имеет диаметр, равный максимальному размеру молекулы D_{max}. Величину максимального размера области предварительно определяют из экспериментальных данных по функции p(r) с помощью программы косвенного Фурье-преобразования GNOM. Каждый пространственный узел содержит сферу с плотностью растворителя (0) или белка (1). Размер шаров выбирают настолько малым, чтобы шаг их упаковки существенно не влиял на форму кривой рассеяния в исследуемом угловом диапазоне, и достаточно большим, чтобы их число внутри области поиска было не слишком велико, обычно не более 5000-10 000, чтобы не увеличивать машинное время поиска решения. В процессе поиска программа минимизации инвертирует плотность случайным образом выбранного шарика, то есть изменяет ее с плотности частицы (1) на плотность растворителя (0) или наоборот. После каждой модификации программа рассчитывает от текущей структуры кривую интенсивности малоуглового рассеяния и вычисляет взвешенное суммарное квадратичное отклонение от экспериментальной кривой рассеяния по *М* точкам:

$$\chi^{2} = \frac{1}{M-1} \sum_{j=1}^{M} \left[(I_{\exp}(s_{j}) - I_{-}(s_{j})) / \sigma(s_{j}) \right]^{2}, \quad (28)$$

где $\sigma(s_j)$ – оценка экспериментальной ошибки в *j*-й точке. К этой сумме добавляют штрафные члены, которые отражают требования неразрывности структуры $w_D P_D$ и отсутствия отдельно расположенных шаров $w_L P_L$.

Для весовых коэффициентов w_D и w_L были выбраны значения 0,02 из соображения примерного равенства вкладов от χ^2 и штрафов в точке минимума функционала $F = \chi^2 + w_D P_D + w_L P_L$. Штраф P_D вычисляют как отношение общего числа шаров структуры к числу шаров, составляющих наибольший домен, образованный непосредственно контактирующими атомами. P_L вычисляли по формуле где 12 – максимальное число контактов шарика с $P_L = 1 - \langle 1 - \exp(-N_e) + \exp(-12) \rangle_N$ ближайшими соседями, N_e – реальное число контактов у данного шарика в структуре, $<>_N$ означает усреднение числа контактов, приведенное к одному шарику по всей структуре.

Если значение целевой функции Fменьше предыдущего значения $(\Delta = F_k - F_{k-1} < 0, k$ - номер шага), то структура запоминается. Процедура моделирования отжига состоит в том, что на каждом шаге в качестве "наилучшей" структуры с некоторой вероятностью программа может принимать ту, которая имеет худшее значение F. Вероятность задается параметром "температуры" *T*: если $\Delta > 0$, структура принимается с вероятностью $exp(-\Delta/T)$. Со временем, после кажлых 100N шагов (или 10N шагов с $\Delta < 0$) параметр T уменьшается ($T_{k+1}=0.9T_k$), что позволяет программе все реже запоминать неудачные структуры. Необходимость процедуры отжига связана с тем, что целевая функция F может иметь несколько локальных минимумов. Возможность принятия худшего шага в качестве решения помогает программе не останавливаться в промежуточных решениях. Финальную пространственную конфигурацию шаров и рассматривают как найденную модель структуры молекулы в растворе. В силу нелинейного характера зависимости параметров структурной модели (координат центров шариков) от величины интенсивности в общем случае невозможно аналитически оценить степень близости решения к глобальному минимуму. Поэтому проводят несколько независимых поисков решения для каждой кривой рассеяния и затем результаты усредняют с помощью комплекса программ DAMAVER.

Если к структурной модели не предъявлять никаких дополнительных требований, то легко найти множество структур, которым соответствует практически одно и то же минимальное значение отклонения (28) и которые могут значительно отличаться друг от друга. Использование дополнительной информации об особенностях структуры позволяет в ряде случаев существенно повысить надежность ее восстановления. В качестве дополнительных требований к решению можно использовать, например, ось симметрии нужного порядка.

Расчеты с помощью программ моделирования шариковыми структурами проводят вместе с преподавателем. На рисунке показан один из примеров получаемых структур:



V. V. Volkov*, R. L. Kayushina*, V. A. Lapuk**, et al. Crystallography Reports, Vol. 48, No. 1, 2003, pp. 98–105.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Лекция 1. Введение в теорию рассеяния, основные определения

Темы:

- 1.1. Принципиальная схема установки малоуглового рассеяния.
- 1.2. Понятие дифракционной картины как угловой зависимости результата интерференции рассеянных волн. Связь с размерами рассеивающего объекта.
- 1.3. Основные допущения, принятые при рассмотрении формул рентгеновской дифракции.
- 1.4. Исходные формулы для описания волновой картины, принцип суперпозиции амплитуд.
- 1.5. Разность хода, фазовый сдвиг, вектор рассеяния.



1.2. Общая схема дифракционного эксперимента

Здесь 2θ – угол рассеяния, L – расстояние от образца до детектора. В качестве источника излучения используют рентгеновские трубки с простыми монохроматорами, синхротронные ускорители, ускорители – "змейки", мощные источники тормозного излучения на базе ускорителей заряженных частиц. Примеры схем синхротронных малоугловых станций X33 и JUSIFA на кольце DORIS III, (DESY, Гамбург) можно посмотреть на сайте www.embl-hamburg.de.

1.3. Введение.

Малоугловое рассеяние (МУР) рентгеновских лучей, электронов и тепловых нейтронов является дифракционным методом исследования структуры вещества при субмолекулярном разрешении. Основная задача МУР – определение структуры или отдельных структурных параметров рассеивающего объекта по картине интенсивности.

Дифракционная картина является результатом интерференции лучей, когерентно (без изменения длины волны и фазы*) рассеянных на образце. При типичных длинах волн излучения порядка 0,5–5 ангстрем МУР позволяет исследовать структуры размерами от 1 до нескольких сотен нанометров. Теория дифракции, изучающая связь картины рассеяния с пространственным расположением рассеивающих элементов структуры объекта (атомов, кластеров, флуктуаций плотности и т.д.) – одинакова для рентгеновских лучей, нейтронов и электронов, отличия заключаются в особенностях взаимодействия волн и частиц с веществом. В данном курсе мы будем рассматривать рентгеновское рассеяние.

С классической точки зрения, рентгеновские лучи представляют собой электромагнитные волны, которые способны вызвать вынужденные колебания электронов, которые, в свою очередь, излучают волны с той же длиной. Эффектами отдачи электронов (эффектом Комптона) часто можно пренебречь и считать, что длина волны при рассеянии не меняется (упругое рассеяние). Процесс рассеяния можно рассматривать как интерференцию вторичных волн, излучаемых электронами вещества, осциллирующими синхронно с проходящим рентгеновским излучением. Более подробно процесс рассеяния мы рассмотрим во второй лекции, сейчас же остановимся на основных принципах.

Рассмотрим интерференцию рассеянных пучков от двух точек A и B, разнесенных в пространстве на расстояние, определяемое вектором r (рисунок 1.2).



Пусть расстояние объект-детектор L таково, что направления рассеянных волн A_s практически параллельны. В зависимости от величины угла 20 интерференция может приводить к удвоенной амплитуде $2A_s$ в точке наблюдения, если разность хода $\Delta\lambda$ кратна целому числу длин волн (суммируемые волны оказываются в фазе, конструктивная интерференция), или к нулевой амплитуде при Δλ кратной половине периода волны (суммируемые волны в противофазе). Очевидно, при интерференции от множества точек максимум амплитуды будет достигаться при нулевом угле рассеяния, так как все вторичные волны приходят в этом направлении с нулевым фазовым сдвигом относительно исходной волны и относительно друг друга. С ростом угла 20 (природу двойки в угле увидим позднее) амплитуда будет спадать по некоторому закону, зависящему от пространственного расположения рассеивающих точек, т.е. от структуры вещества. Таким образом, можно надеяться, что анализ зависимости амплитуды рассеянного излучения от угла рассеяния позволит определять те или иные структурные параметры облучаемого объекта. Можно, например, предположить, что при больших размерах рассеивающих неоднородностей кривая интенсивности будет спадать быстрее, так как в них достаточное количество точек, разнесенных на большие расстояния и разность хода лучей будет быстрее увеличиваться с ростом 2θ (рис. 1.3).

В случае видимого света длина волны излучения намного больше межатомных расстояний (примерно в 5000 раз), поэтому, в частности, в оптическом диапазоне невозможно наблюдать дифракцию на скоплениях атомов и изучать структуру на атомном разрешении. Длина волны рентгеновского излучения, нейтронов и электронов (обычно 0,5–5 ангстрем) соответствует межатомным расстояниям.



В дальнейшем мы будем предполагать, что расстояние L до детектора много больше размеров облученного объема образца (случай дифракции Фраунгофера), что позволяет не учитывать непараллельность рассеянных пучков: угол φ на рисуеке 1.2 стремится к 0.

В дальнейшем мы будем рассматривать кинематическое, или первое Борновское, приближение к рассеянию, т.е. не будем учитывать повторное рассеяние уже рассеянных волн. Основанием для этого служит относительно слабое взаимодействие рентгеновских лучей и нейтронов с веществом (см. рассеяние на одном электроне в приложении). В случае дифракции электронов взаимодействие с веществом гораздо сильнее и приходится использовать формулы динамической теории рассеяния. При выводе основных формул рассеяния мы не будем также учитывать поляризацию и поглощение рентгеновских лучей, хотя эти эффекты используются в некоторых дифракционных экспериментах.

Итак, интерференционная картина формируется сложением множества вторичных когерентно рассеянных волн (**принцип суперпозиции**), которые имеют одинаковую длину волны и отличаются по фазе. Фазовые отличия и амплитуды слагаемых зависят от пространственного распределения электронной плотности, т.е. от структуры объекта. Следовательно, можно ставить задачу **восстановления структуры объекта** или, по крайней мере, определения некоторых структурных параметров, по экспериментальной картине интерференции.

1.4. Электромагнитные волны – рассеяние рентгеновских лучей

Плоская монохроматическая волна записывается в виде решения волнового уравнения для волновой функции, т.е. комплексной функции пространственных координат $\psi(\mathbf{r})$. Для электромагнитных волн волновое уравнение обычно записывают в векторном виде (для векторов электрического или магнитного поля):

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial^2 z} \equiv \nabla^2 E = \varepsilon \mu \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}, \qquad (1.1)$$

где *E*-вектор эелектрического поля, ε – диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная), μ – магнитная проницаемость среды (в свободном пространстве скорость волн равна $c = \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}$). Для наших целей векторная природа амплитуды волны не имеет большого значения. Влияние поляризации волны, например, может быть просто учтено путем введения некоторой поправки, зависящей только от угла рассеяния. Предположим поэтому, что функция амплитуды $A(\mathbf{r})$ (напряженности электрической составляющей *E*) есть скалярная величина *A*, которая есть решение волнового уравнения

$$\nabla^2 A = \varepsilon \mu \frac{\partial^2 A}{\partial t^2}.$$
(1.2)

Пространственное распределение ε (μ предполагаем равным 1, что справедливо для большинства случаев) описывает распределение рассеивающей (электронной в случае рентгеновских лучей) плотности, т.е. рассеивающую структуру. Соответственно, показатель проеломления $n = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}}$ или скорость $\upsilon = \frac{c}{n}$ являются функциями положения в пространстве, соответствующего изменению электронной плотности. В случае упругого рассеяния (ω = const) можно предположить, что волновая функция имеет вид $A e^{i\omega t}$.

Тогда $\frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = -\omega^2 A$. Если это подставить в волновое уравнение, то получим

$$\nabla^2 A = -\varepsilon \mu \omega^2 A$$

или, если ввести понятие волнового числа,

$$k = \omega \sqrt{\varepsilon \mu} = \frac{\omega}{\upsilon} , \qquad (1.3)$$

где *v* – скорость распространения волны, то

$$\nabla^2 A = -k^2 A \ . \tag{1.4}$$

Для рентгеновских лучей є и *n* очень близки к 1 (см. далее). Не зависящее от времени решение этого уравнения дается формулой

$$A = A_0 e^{-i\varphi} = A_0 e^{-i(\boldsymbol{k}_0 \boldsymbol{r} + \alpha_0)}$$
(1.5)

- A_0 амплитуда источника;
- *r* вектор текущей координаты;
- *k*₀ **волновой вектор**, перпендикулярный плоскости фронта исходной волны, задающий направление распространения и длину волны:

$$\mathbf{k} = \mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{1.6}$$

- φ фаза, или фазовый сдвиг, равный в текущей точке $k_0 r + \alpha_0$;
- $e^{i\varphi}$ фазовый множитель, осциллирующая функция (по формуле Эйлера:

 $e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi);$

*α*₀ – начальный фазовый сдвиг фронта, будем считать его равным 0.

Знак минуса в показателе экспоненты многие авторы заменяют плюсом, что принципиально не меняет рассмотрения.

Формула (1.5) – запись **статической** картины распространения волнового фронта в отличие от временной и общей формул:

$$A_0 e^{i(\omega_0 t)}; \quad A_0 e^{i(\omega_0 t - \mathbf{k}\mathbf{r})} \tag{1.7}$$

где ω_0 – круговая частота, равная $2\pi\nu_0 = 2\pi/T$ рад/сек, T – длительность периода; $\omega_0 t + \alpha_0$ – текущая фаза в радианах. Знаки в показателе экспоненты выбраны произвольно, важно лишь следовать принятым соглашениям. В данном случае при постоянном времени *t* фаза уменьшается с возрастанием расстояния в направлении *k*, а для фиксированного положения фаза увеличивается со временем.

Так как нас интересует **статическая** картина пространственного распределения рассеивающих центров (предполагается, что структура объекта стабильна во времени), то в дальнейшем мы будем пользоваться формулой (1.5), т. е. будем изучать **статическое** распределение амплитуды и интенсивности рассеянного излучения в пространстве.

Важное свойство решений вида (1.5) состоит в том, что сумма любых двух решений также является решением волнового уравнения: если в пространстве существует N волн с амплитудами (функциями) A_i , то результирующая амплитуда будет представляться уравнением

$$A = \sum_{i=1}^{N} A_i$$
 (принцип суперпозиции). (1.8)

Принцип суперпозиции является основой рассмотрения явлений дифракции, интерференции когерентных волн.

1.7. Основные определения.

СПРАВКА. Для описания положения рассеивающих центров в прямом пространстве будем использовать сферическую систему координат (r, θ, ϕ):



Здесь:

$$r$$
 – полярный радиус-вектор θ – широта (угол β по Эйлеру), $0 \le \theta \le \pi$ φ – долгота (угол α по Эйлеру), $0 \le \varphi < 2\pi$ $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = \| r \|$, (1.9) $0 \le r < +\infty$ $\cos \theta = \frac{z}{r}$ $x = r \sin \theta \cos \varphi$ $y = r \sin \theta \sin \varphi$ $z = r \cos \theta$

Примем суммарное угловое изменение равным $d\omega = d\theta d\varphi$, тогда элемент объема в полярных координатах $dv = r^2 d\omega dr$.

Будем представлять координаты рассеивающих центров в пространстве координат структуры объекта (в **прямом пространстве**) с помощью векторов:

Рис 1.5.

Векторное описание структуры образца множеством рассеивающих центров, которые имеют координаты, соответствующие концам векторов *r*, построенных из некоторого (произвольного, но фиксированного) начала координат.



Рассеивающие центры имеют разные пространственные координаты, следовательно, по геометрическим соображениям, в точке суммирования рассеянных ими волн между этими волнами возникает **разность фаз**, обусловленная разностью хода лучей. Нам осталось выразить в векторном виде угловую меру. Она непосредственно вытекает из величины разности фаз. Пусть A и B – два рассеивающих центра, расстояние между которыми определено вектором r (рис. 1.6).



Пусть волновой вектор рассеянной волны k_s задает направление рассеяния на угол 2 θ , k_0 – вектор падающей волны. Тогда длина вектора рассеяния (вектора разности между векторами рассеянной и падающей волн) равна

$$|\mathbf{s}| = 2|\mathbf{k}_0|\sin\theta = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda}.$$
(1.11)

Эта величина и будет служить нам угловой мерой.

Подсчитаем теперь разность хода между путями распространения 1 и 2 (рис.1.6.), которая складывается из отрезков Δ_1 и Δ_2 .

Проекция r на k_0 равна $\Delta_1 = -\frac{k_0 \cdot r}{|k_0|}$ (в пространственных единицах размерности), проекция r на k_s равна $\Delta_2 = \frac{k_s \cdot r}{|k_s|}$, тогда разность хода между двумя путями равна:

$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_2 = \frac{1}{|\boldsymbol{k}_0|} [\boldsymbol{k}_s \cdot \boldsymbol{r} - \boldsymbol{k}_0 \cdot \boldsymbol{r}] = \frac{\lambda}{2\pi} [(\boldsymbol{k}_s - \boldsymbol{k}_0) \cdot \boldsymbol{r}] = \frac{\lambda}{2\pi} [\boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{r}]$$
(1.12)

Иногда, для упрощения записи формул, вместо вектора *s* (который обычно используют в теории дифракции нейтронов) используют векторы q, h, S (или даже s но с другим значением) равные $s/2\pi$ (т.е. модуль волнового вектора полагают равным $1/\lambda$, а не $2\pi/\lambda$).

Мы тоже будем использовать такое определение, для того, чтобы подчеркнуть, что формулы относятся к ОРИЕНТИРОВАННЫМ структурам:

$$|q| = 2|k_0|\sin\theta = \frac{2\sin\theta}{\lambda} = \frac{s}{2\pi}$$
 при $|k| = \frac{1}{\lambda}$

Разность хода записывается в виде $\Delta = \lambda | \boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{r} |$.

Фазовый сдвиг (разность фаз), измеряемый числом волновых периодов, укладывающихся в разность хода, равен

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \Delta = 2\pi \cdot q\mathbf{r} = s\mathbf{r} \; .$$

Согласно принципу суперпозиции (1.8), амплитуду рассеяния образцом можно записать как сумму всех вторичных волн для данного вектора рассеяния s:

$$\left(A_{s}(\boldsymbol{q}) = \sum_{i=1}^{N} f_{i}(\boldsymbol{q}) \cdot e^{2\pi i \cdot \boldsymbol{q} \boldsymbol{r}_{i}}\right), \qquad (1.13)$$

где $f_i(q)$ – амплитуда рассеяния *i*-м центром, которая, в свою очередь, также зависит от угла. Выражение (1.13) для суммарной амплитуды рассеяния имеет универсальный характер, так как в качестве рассеивающей способности центра f можно использовать функцию амплитуды рассеяния любым физическим центром (атомом, молекулой, кластером или иной структурной единицей) и это широко используется при интерпретации экспериментальных данных. Например, атомная амплитуда рассеяния выражается функцией (в силу близости симметрии электронной плотности атома к сферической, а q и *г* здесь скалярные величины, как мы это увидим дальше):

$$f_a(q) = 4\pi \int_0^{\infty} r^2 \rho_a(r) \frac{\sin 2\pi q r}{2\pi q r} dr$$
(1.14)

Здесь $\rho_a(r) - радиальная$ функция электронной плотности атома. Эти функции в настоящее время вычислены с помощью методов квантовой механики с высокой точностью для всех атомов и их ионов. Соответственно, вычислены и табулированы f(q) (International tables, 1974). С помощью формулы (1.13) можно рассчитать амплитуду рассеяния от любой молекулы или их совокупности.

<u>ПРИЛОЖЕНИЕ 2</u>

Лекция 3. Рассеяние от ориентированного объекта. Самосвертка функции плотности

Темы:

- 3.1. Функция электронной плотности представление амплитуды рассеяния от объекта в виде интегрального преобразования – преобразования Фурье. Формулы, связывающие функции амплитуды рассеяния и структуры объекта.
- 3.2. Переход от амплитуды к интенсивности рассеяния. Переход в прямом пространстве от функции электронной (рассеивающей) плотности к автокорреляционной функции. Функция Паттерсона, ее смысл.
- 3.3. Интерференционная часть в рассеянии от составного объекта. Равенство Парсеваля общая интенсивность рассеяния.

Так как число электронов (атомов) в образце велико, а расстояния между ними достаточно малы по сравнению с длиной волны, то обычно работают с непрерывной функцией рассеивающей электронной плотности, $\rho(\mathbf{r})$. Это распределение концентрации электронов в пространстве. $\rho(\mathbf{r})dV$, где dV – элемент объема, дает число электронов в этом элементе, расположенном в точке пространства, заданной координатами \mathbf{r} . Такое описание соответствует и квантовомеханическому подходу – средняя по времени электронная плотность определяется квадратом волновой функции системы: $\rho(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|^2$. Для малых углов функцию рассеяния одним электроном $f_i(\mathbf{q})$ можно положить равной константе, и

вынести за знак суммирования. Тогда суммирование (1.13) $A_s(q) = \sum_{i=1}^N f_i(q) \cdot e^{2\pi i \cdot q r_i}$

заменяется интегрированием по всему облученному объему, с точностью до этой константы:

$$A(\boldsymbol{q}) = \iiint_{V} dV_{\boldsymbol{r}} \cdot \rho(\boldsymbol{r}) \cdot e^{2\pi i \boldsymbol{q} \boldsymbol{r}} = \int \rho(\boldsymbol{r}) \cdot e^{2\pi i \boldsymbol{q} \boldsymbol{r}} \cdot d\boldsymbol{r} , \qquad (3.1)$$

где A(q) – амплитуда рассеяния образцом в заданном направлении, определяемом вектором q. Здесь нас интересует не абсолютное значение амплитуды рассеянного излучения A_q , а функциональная зависимость (форма графика) A(q).

Эта наиболее общая формула есть преобразование Фурье от функции плотности (структуры), т.е. разложение функции амплитуды A(q) в непрерывный спектр гармонических составляющих $e^{2\pi i q r}$, с коэффициентами $\rho(r)$, про которые говорят, что они определены в прямом пространстве.. Для того, чтобы избавиться от констант перед интегралами, вместо введенного нами волнового вектора *s* будем использовать величину $q = s/2\pi$. Как обычно, эти коэффициенты определяются соотношением

$$\rho(\mathbf{r}) = \int A(\mathbf{q}) \cdot e^{-2\pi i \mathbf{q} \mathbf{r}} \cdot d\mathbf{q} , \qquad (3.2)$$

т.е. обратное преобразование позволяет по известной (измеренной?) функции A(q) найти структуру $\rho(r)$. Таким образом, мы имеем пару фундаментальных формул, связывающих структуру и амплитуду рассеяния:

$$A(\boldsymbol{q}) = \int \rho(\boldsymbol{r}) \cdot e^{2\pi i \boldsymbol{q} \boldsymbol{r}} \cdot d\boldsymbol{r}$$
(3.1)

$$\rho(\mathbf{r}) = \int A(\mathbf{q}) \cdot e^{-2\pi i \mathbf{q} \mathbf{r}} \cdot d\mathbf{q}$$
(3.2)

Функция A(q), описывающая рассеяние, задана в пространстве вектора q, которое называется <u>обратным пространством</u>.

В эксперименте измеряют не амплитуду, а <u>интенсивность рассеяния</u>, которая пропорциональна потоку энергии, потоку квантов через единицу площади. Энергия пропорциональна квадрату скорости (поля). То есть она пропорциональна квадрату модуля амплитуды, которая есть комплексная величина:

$$I(\boldsymbol{q}) = A(\boldsymbol{q}) \cdot A^{*}(\boldsymbol{q}) = \iint d\boldsymbol{r}_{1} \cdot d\boldsymbol{r}_{2} \cdot \rho(\boldsymbol{r}_{1}) \cdot \rho(\boldsymbol{r}_{2}) \cdot e^{2\pi i \boldsymbol{q}(\boldsymbol{r}_{1} - \boldsymbol{r}_{2})}$$
(3.3)

Этот интеграл связывает экспериментальные данные рассеяния I(s) и некоторую функцию в прямом пространстве, которая уже не является функцией, непосредственно описывающей пространственное распределение рассеивающей плотности. Определение $\rho(r)$ по I(q) и является основной проблемой большинства дифракционных методов.

Интеграл (3.3) зависит от <u>относительных расстояний</u> между двумя центрами, (r_1 - r_2). Это расстояние возникло из-за того, что при возведении в квадрат комплексного значения амплитуды второй сомножитель входит в виде <u>комплексно сопряженной</u> величины.

Двойное интегрирование принято выполнять в два этапа: сначала – суммировать все пары с одинаковыми относительными расстояниями, $|\mathbf{r}|=|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|=$ const (при $e^{2\pi i q \mathbf{r}}=$ const), а потом – суммировать по относительным расстояниям, включая и фазовый множитель $e^{2\pi i q \mathbf{r}}$

Первый этап есть вычисление так называемой автокорреляционной функции:

$$P(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}_1 \cdot \rho(\mathbf{r}_1) \cdot \rho(\mathbf{r}_2) = \int d\mathbf{r}_1 \cdot \rho(\mathbf{r}_1) \cdot \rho(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \Big|_{|\mathbf{r}| = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = const}$$
(3.4)

Эта функция, известная как функция Паттерсона, центросимметрична, т.к. каждая пара точек учитывается дважды, для расстояний r и -r. P(r) трактуется как функция распределения количества электронных пар в зависимости от расстояния внутри пары.

Второй шаг интегрирования есть суммирование по пространству Паттерсона, т.е. по пространству электронных пар (по всем длинам и всем ориентациям пар расстояний между источниками вторичного, рассеянного излучения):

$$I(\boldsymbol{q}) = \int P(\boldsymbol{r}) \cdot e^{2\pi i \boldsymbol{q} \boldsymbol{r}} \cdot d\boldsymbol{r}, \qquad (3.5)$$

что тоже есть Фурье-преобразование. Оно теперь связывает интенсивность рассеяния I(s) (экспериментально измеряемую величину) и автокорреляционную функцию, которая, к сожалению, только косвенно связана со структурой объекта, но может быть непосредственно вычислена по экспериментальным данным с помощью обратного Фурье-преобразования:

$$P(\mathbf{r}) = \int I(\mathbf{q}) \cdot e^{-2\pi i \mathbf{q} \mathbf{r}} \cdot d\mathbf{q}$$
(3.6)

Таким образом, мы получили вторую пару формул, связывающих экспериментальные данные по дифракции с функцией, связанной со структурой объекта:

$$I(q) = \int P(r) \cdot e^{2\pi i q r} \cdot dr$$

$$P(r) = \int I(q) \cdot e^{-2\pi i q r} \cdot dq$$
(3.5)
(3.6)

Заметим, что пока во всех формулах фигурировали векторные величины r и q, т.е. мы рассматривали структуру, определенным образом ориентированную в пространстве. Если для объекта известны координаты всех рассеивающих центров (см. формулу 1.13), то интенсивность можно вычислять через суммирование:

$$I(q) = \sum_{j=1}^{N} \sum_{k=1}^{N} f_j(q) f_k(q) e^{2\pi i q (r_j - r_k)}$$
(3.7)

Фазовые соотношения определяются здесь не векторами координат центров r_j и r_k

(атомов, например), а разности этих векторов – векторные межатомные расстояния. Нас здесь интересует именно факт, что интенсивность определяется набором межатомных расстояний.

Формулу (3.4) можно переписать в виде:

$$P(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}_1 \cdot \rho(\mathbf{r}_1) \cdot \rho(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})$$
(3.8)

где $r = r_1 - r_2$, что есть запись самосвертки функции структуры с самой собой:

$$P(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) \otimes \rho(-\mathbf{r}) \tag{3.10}$$

Геометрически, эту формулу можно интерпретировать так. Пусть $\rho(r)$ описывает рассеивающий объект. Пусть r – вектор сдвига объекта относительно самого себя:



Тогда самосвертку можно представить как функцию распределения величины общего объема (показанного на рисунке более темным цветом) в зависимости от величины сдвига. При нулевом сдвиге функция Паттерсона достигает максималной величины, пропорциональной квадрату объема частицы, и достигает нуля при величине сдвига, равного максимальной хорде. Таким образом, по $P(\mathbf{r})$ уже можно получить некоторые структурные параметры.

Из (3.10) видно, что функция $P(\mathbf{r})$ должна быть центросимметрична, т.к. вектору $\mathbf{r}_{jk} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$ всегда соответствует вектор $-\mathbf{r}_{kj} = -(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)$, а суммирование в (3.8) идет по всем точкам (и \mathbf{r}_j , и \mathbf{r}_k в качестве \mathbf{r}_1). Согласно свойствам преобразования Фурье, тогда и $I(\mathbf{q})$ является центросимметричной, а трансформации (3.5) и (3.6) должны быть косинус – трансформациями. Это объясняет тот факт, что интенсивность и функция Паттерсона являются действительными функциями. Центросимметричность и действительность $I(\mathbf{q})$ проявляется, если мы объединим в (3.6) члены, содержащие в показателе фазового множителя симметричные разности $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$ и $\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j$ и раскроем экспоненту в по формуле Эйлера (соs + *i* sin). Это даст сумму только с действительными членами:

$$I(q) = \sum_{j=k} f_j^2(q) + 2\sum_{j>k} f_j(q) f_k(q) \cos 2\pi q r_{jk}$$
(3.11)

Таким образом, интенсивность рассеяния от объекта равна сумме интенсивностей от всех атомов (первый член в 3.11, "газовая составляющая" или "атомная составляющая") плюс интерференционный член, который зависит от величин межатомных расстояний. Если расстояния велики, то интерференционные эффекты значительны только при малых q, т.е. вблизи первичного пучка (газовое рассеяние). В конденсированных системах влияние интерференционный член а распространяется на весь диапазон измерений q. Так как интерференционный член есть суперпозиция осциллирующих функций, то его интеграл по r равен 0 (при достаточно больших q). Смысл: межатомная интерференция не изменяет общей интенсивности рассеяния, а только перераспределяет ее, определяя форму

кривой интенсивности рассеяния. Формула (3.11) имеет большое значение в интерпретации данных рассеяния, так как позволяет разделить вклады от рассеяния от структурных мотивов (при условии, что они заранее известны) и рассеяния от их упаковки.

$$\int I(q) dq = \sum_{j=1}^{N} \int_{0}^{\infty} f_{j}^{2}(q) 4\pi q^{2} dq$$
(3.12)

Это общая интенсивность от объекта, которая не зависит от того, как расположены рассеивающие атомы или мотивы в пространстве, образуют ли они, например, кристалл или газ, и которая только перераспределяется интерференцией. Отсюда и большая интенсивность узких рефлексов от кристаллов, как мы увидим позднее. (3.12) есть интеграл Фурье (3.6) для случая r = 0, т.е.

$$I(\boldsymbol{q})d\boldsymbol{q} = P(0) \tag{3.13}$$

Это значение функции межатомных расстояний в начале координат: она максимальна и дает количество расстояний атомов до самих себя. С другой стороны,

$$P(0) = \int \rho^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{3.14}$$

Т.е. общая интенсивность рассеяния (1.17) определяется «квадратом количества рассеивающей материи» (1.28):

$$\int I(\boldsymbol{q})d\boldsymbol{q} = P(0) = \int \rho^2(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}$$
(3.15)

(равенство Парсеваля: интегралы по квадратам модулей фурье-трансформант $\rho(r)$ и A(q) равны друг другу).

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Лекция 5. Рассеяние на неупорядоченных системах, малоугловое рассеяние

Темы:

- 5.1. Усреднение функции. Формула (множитель) Дебая. Усредненная интенсивность рассеяния от неупорядоченной структуры. Корреляционная функция. Основная пара формул малоуглового рассеяния, связывающая интенсивность и корреляционную функцию.
- 5.2. Значение корреляционной функции на больших расстояниях и при нулевом сдвиге. Понятие рассеивающего контраста, принцип Бабине. Нормировка корреляционной функции, характеристическая функция, функция распределения по расстояниям.
- 5.3. Расчет корреляционной функции, расчет распределений по расстояниям и размерам. Метод прямого моделирования функции распределения по размерам частиц.
- 5.4. Подход к интерпретации интенсивности рассеяния с использованием функции статистического распределения рассеивающих структурных единиц. Формула Цернике и Принса. Разделение вкладов в рассеяние от формы образца, от изолированного структурного мотива (атома) и от структуры расположения мотивов.

5.1. Подход с использованием функций корреляции.

Порошки, аморфные среды, растворы частиц, растворы биополимеров,... Особенности таких систем: отсутствует дальний порядок; в пределе – хаотическая ориентация рассеивающих структурных единиц, флуктуаций электронной плотности. Следовательно, интенсивность рассеяния должна быть усреднена по ориентациям рассеивающих мотивов.

Усреднение функции

Пусть мы усредняем функцию f(x) на интервале [a,b]. "Средняя функция" – это высота прямоугольника той же площади, что и интеграл самой функции на данном отрезке:

$$\overline{f_{ab}}(x) = \frac{1}{b-a} \int_{a}^{b} f(x) dx$$
(5.1)

здесь $b - a = \int_{a}^{b} dx$ – это мера функции на данном отрезке.

В 3-мерном случае мерой функции рассеивающей плотности будет объем образца V, если мы усредняем по прямому пространству. Нас интересует сейчас усреднение не по объему, а по всем ориентациям. Будем проводить его в сферических координатах r, θ, φ (см. лекцию 1).

Справка. Преобразование из декартовых координат в сферические сопровождается, как всегда, функциональным определителем, который задает функциональную зависимость между двумя наборами функций и представляет собой якобиан (Фихтенгольц, т. 2, с. 349–350):

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial r} \\ \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta} & \frac{\partial z}{\partial \theta} \\ \frac{\partial x}{\partial \varphi} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sin\theta\cos\varphi & \sin\theta\sin\varphi & \cos\theta \\ r\cdot\cos\varphi\cos\varphi & r\cdot\cos\theta\sin\varphi & -r\cdot\sin\theta \\ -r\cdot\sin\theta\sin\varphi & r\cdot\sin\theta\cos\varphi & 0 \end{vmatrix} = r^{2}\sin\theta$$
(5.2)

Такие линейные операции, как дифференцирование и интегрирование, связаны между собой якобианом:

$$dx \cdot dy \cdot dz = J \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\varphi = r^2 \sin \theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\varphi = r^2 dr \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi$$
(5.3)

и эта формула дает нам связь между записями для элемента объема в разных системах координат. Для наглядности эту связь можно вывести и геометрически. Рассмотрим элемент объема в сферических координатах. Мы занимаемся сейчас элементом объема, т. к. для получения общей амплитуды рассеяния необходимо просуммировать амплитуды от всех элементов объема:



Геометрически, получаем ту же формулу (5.3), при этом выделим зависящую только от углов часть:

$$dV = (r^2 \cdot dr)(\sin\theta \cdot d\theta \cdot d\varphi)$$

Будем усреднять рассеяние от структуры по всем ориентациям.

Определим элемент телесного угла:

$$d\Omega = \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\phi \qquad (5.4)$$

Для того, чтобы получить формулу усреднения, надо определить **меру** (аналогично *b-а* в рассмотренном одномерном случае (5.1)).

Мера для угловой области усреднения, с учетом пределов изменения углов:

$$\int_{\Omega} d\Omega = \int_{0}^{2\pi} d\varphi \int_{0}^{\pi} \sin \theta \cdot d\theta = 2\pi \cdot \left[-\cos \theta \mid_{0}^{\pi} \right] = 2\pi \cdot \left(-\cos \pi + \cos \theta \right) =$$

$$= 2\pi \cdot \left(-(-1) + 1 \right) = 4\pi$$
(5.5)

Значит, усреднение некоторой функции *F* по всей области определения телесного угла будет выглядеть так:

$$\overline{F} = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} F \cdot d\Omega$$
(5.6)

Усредним теперь экспоненциальный фазовый множитель, это нам скоро понадобится. Результат усреднения не зависит от выбора начала координат.

$$\begin{split} \left| e^{isr} \right\rangle &= \frac{1}{4\pi} \int_{0}^{2\pi} d\varphi_{0}^{\pi} e^{isr} \sin \theta \cdot d\theta = \frac{B \text{Lifepem OCL } Z \parallel \text{BEKTOPY } s \text{ in } \text{Gydem}}{\text{ycpedhatts no } \theta \text{ in } \varphi} \\ &= \frac{1}{4\pi} \cdot 2\pi \cdot \int_{0}^{\pi} e^{i(sr\cos\theta)} \sin \theta \cdot d\theta = \text{T. K. } sr = sr\cos\theta; \\ &= \frac{1}{2} \cdot \int_{0}^{\pi} [\cos(sr\cos\theta) + i\sin(sr\cos\theta)] \cdot \sin\theta \cdot d\theta = \text{T. K. } e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta; \\ &= \frac{1}{2} \cdot \int_{0}^{\pi} [\cos(sr\cos\theta) + i\sin(sr\cos\theta)] \cdot [-d(\cos\theta)] = \text{T. K. } d\cos\theta = \sin\theta \ d\theta; \\ &= \frac{1}{2} \cdot \int_{1}^{\pi} [\cos(sr \cdot u) + i\sin(sr \cdot u)] \cdot [-du] = 3\text{amema: } \cos\varphi = u; \text{ ytrem, tro} \\ &= \frac{1}{2} \cdot \int_{-1}^{1} [\cos(sr \cdot u) + i\sin(sr \cdot u)] \cdot d(sr \cdot u) = \\ &= \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{sr} \cdot [\sin(sr \cdot u) - i\cos(sr \cdot u)] \quad \Big|_{-1}^{1} = \text{T. K. } sr = \text{const; mehatem 3hak;} \\ &= \frac{1}{2sr} \cdot [\sin(sr) - \sin(-sr) - i\cos(sr) + i\cos(-sr)] = \\ &= \frac{1}{2sr} \cdot 2\sin(sr) = \frac{\sin(sr)}{sr} \qquad \Im \text{ to } \phi \text{opmyna } \text{Je6aa}(5.7) \end{split}$$

<u>Усредним теперь интенсивность рассеяния</u> по телесному углу Ω в обратном пространстве (забудем пока, что мы собирались усреднять в прямом пространстве), пользуясь основной формулой для нее (1.11):

$$I(s) = \int P(\mathbf{r}) \cdot e^{is\mathbf{r}} \cdot d\mathbf{r}$$
$$\langle I(s) \rangle = \frac{1}{4\pi} \cdot \int_{\Omega} I(s) \cdot d\Omega = \frac{1}{4\pi} \cdot \int_{\Omega} \left\{ \int P(r) e^{is\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right\} \cdot d\Omega.$$

В прямом пространстве $dV = (r^2 \cdot dr)(\sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi) = (обозначим) dr d\omega$, где $d\omega$ – элемент телесного угла в пространстве структуры объекта. Пределы изменения телесного угла равны $0 \le \omega \le 4\pi$ (см. 5.5). Тогда

$$\int_{V} d\mathbf{r} = \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} r^{2} dr \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi = \int_{r=0}^{\infty} \int_{\omega=0}^{4\pi} r^{2} dr \cdot d\omega.$$

Пусть $d\Omega$ – элемент телесного угла в обратном пространстве. Так как ориентацию структуры при усреднении по Ω мы считаем **фиксированной** ($d\omega = const$), то можно отделить часть, не зависящую от угла в обратном пространстве.

$$\left\langle I(s)\right\rangle = \frac{1}{4\pi} \cdot \int_{r=0}^{\infty} \int_{\omega=0}^{4\pi} P(r) \cdot r^2 dr \cdot d\omega \int_{\Omega=0}^{4\pi} e^{isr} d\Omega =$$

(с учетом формулы Дебая (5.7))

$$=\int_{r=0}^{\infty}\int_{\omega=0}^{4\pi}P(\mathbf{r})\cdot r^{2}dr\cdot d\omega\cdot \left[\frac{1}{4\pi}\cdot\int_{\Omega=0}^{4\pi}e^{isr}d\Omega\right]=\int_{r=0}^{\infty}\int_{\omega=0}^{4\pi}P(\mathbf{r})\cdot r^{2}dr\cdot d\omega\cdot\frac{\sin(sr)}{sr}=$$

Как и раньше, выделим часть, не зависящую от телесного угла в прямом пространстве:

$$= \int_{r=0}^{\infty} r^2 dr \cdot \int_{\omega=0}^{4\pi} P(\mathbf{r}) \cdot d\omega \cdot \frac{\sin(sr)}{sr} = 4\pi \cdot \int_{r=0}^{\infty} r^2 dr \cdot \left\{ \frac{1}{4\pi} \int_{\omega=0}^{4\pi} P(\mathbf{r}) \cdot d\omega \right\} \cdot \frac{\sin(sr)}{sr} .$$
(5.8)

Выражение в фигурных скобках есть не что иное, как формула усреднения функции Паттерсона по ориентациям в прямом пространстве. Это замечательный результат: мы получили, что усреднение интенсивности в обратном пространстве связано с усреднением в прямом пространстве. Усредненная функция Паттерсона называется корреляционной функцией (функцией корреляции):

$$\gamma(r) = \left\langle P(\mathbf{r}) \right\rangle_{\omega} = \frac{1}{4\pi} \int_{\omega=0}^{4\pi} P(\mathbf{r}) \cdot d\omega$$
(5.9)

По определению Порода (1948) и Вилсона (1949), $\gamma(r)$ –функция распределения **усредненного по ориентациям** сдвинутого объема в зависимости от величины сдвига. Это определение вытекает из определения функции Паттерсона, как самосвертки функции рассеивающей плотности (лекция 3). Корреляционная функция, в отличие от автокорреляционной функции Паттерсона, есть **усредненное** значение произведения двух флуктуаций плотности в точках, разнесенных на расстояние *r*:

$$\gamma(r) = \langle \eta(r_1) \cdot \eta(r_2) \rangle_{\overline{o}}$$
 при $r = |r_1 - r_2| = const$

С учетом этих определений, можно записать пару формул, которые являются прямым и обратным синус–Фурье преобразованиями:

$$I(s) = \langle I(s) \rangle_{\Omega} = 4\pi \int_{r=0}^{\infty} r^2 \gamma(r) \cdot \frac{\sin(sr)}{sr} dr$$
(5.10)

$$\gamma(r) = \left\langle P(\mathbf{r}) \right\rangle_{\omega} = \frac{1}{2\pi^2} \int_{s=0}^{\infty} s^2 I(s) \cdot \frac{\sin(sr)}{sr} ds$$
(5.11)

Здесь $r^2 \chi(r) = p(r) - функция распределения по расстояниям. Полученные формулы примечательны еще и тем, что в них$ *r*и*s* $теперь скаляры, а не векторы. Функции <math>\chi(r)$ можно придать вероятностные свойства, отнормировав ее.

Выражение (3.4) $P(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}_1 \cdot \rho(\mathbf{r}_1) \cdot \rho(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})$ для автокорреляционной функции можно записать в виде:

$$P(\boldsymbol{\delta}) = \iiint dV \cdot \rho(\boldsymbol{r}) \cdot \rho(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\delta})$$
(5.12)

где $dV\rho(\mathbf{r})$ есть число электронов в единице объема. При нулевом сдвиге $\boldsymbol{\delta}$

$$P(0) = \iiint_{V} \rho^{2}(\mathbf{r}) \cdot dV = \overline{\rho^{2}} \cdot V = \max, \qquad (5.13)$$

где $\overline{\rho^2}$ – усредненный по всему объему образца квадрат рассеивающей плотности. На больших расстояниях в неупорядоченных системах рассеивающие плотности независимы

и при интегрировании и усреднении их можно заменить средним значением плотности $\overline{\rho}$. Тогда при больших расстояниях **\delta**

$$\gamma(\infty) = \langle P(\infty) \rangle = \overline{\rho}^2 \cdot V = const.$$
(5.15)

Если подставить const вместо $\chi(r)$ в (5.10), то при больших расстояниях I(s) будет стремиться к 0. Таким образом, рассеивающая неупорядоченная структура будет описываться расстояниями r, для которых $\chi(r)$ отклоняется от предельного значения $\rho^2 \cdot V$. Это приводит нас к понятию контраста: рассеяние происходит на флуктуациях

плотности относительно среднего значения. Это среднее значение нужно вычесть из величины электронной плотности:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \overline{\rho}(\mathbf{r})$$
 (контраст). (5.16)

В дальнейшем будем понимать под $\rho(r)$ именно величину контраста. Принцип Бабине (Babinet's theorem):

комплементарные объекты дают одинаковые кривые рассеяния (другая формулировка: кривая рассеяния не изменяется, если плотность всей системы изменить на константу – принцип сохранения контраста):



Иными словами, важно только абсолютное значение перепада плотности, знак ее изменения роли не играет. Этим принципом надо пользоваться с осторожностью, т.к. суммарный рассеивающий контраст (разностная плотность) должен оставаться в некоторых исследованиях неизменным.

Доказательство.

Поменяем плотность $\rho_1(\mathbf{r})$ на константу $\rho_{\rm C}$:

$$\rho_2(\mathbf{r}) = \rho_C - \rho_1(\mathbf{r})$$

$$A_1(\mathbf{q}) = \int_V [\rho_1(\mathbf{r})] \cdot e^{2\pi i \mathbf{q} \mathbf{r}} \cdot d\mathbf{r}$$

$$A_2(\mathbf{q}) = \int_V [\rho_C - \rho_1(\mathbf{r})] \cdot e^{2\pi i \mathbf{q} \mathbf{r}} \cdot d\mathbf{r}$$

Выделим рассеяние от постоянной плотности:

$$A_0(q) = A_1(q) + A_2(q) = \int_V [\rho_0] \cdot e^{2\pi i q r} \cdot dr$$

Эта амплитуда достигает максимуиа при нулевом угле и равна $\rho_0 V$, где V – облученный объем образца. С ростом угла она быстро спадает (из-за относительно большого линейного размера образца D_{max}) и достигает нуля при $q = 2\pi / D_{max}$, как правило, это неизмеряемая область прямого пучка. Следовательно, в экспериментально доступной области углов влиянием рассеяния от облученного объема можно пренебречь, и мы имеем:

$$A_0(\boldsymbol{q}) = 0, \quad \Rightarrow \quad I_1(\boldsymbol{q}) = I_2(\boldsymbol{q})$$

Автокорреляционная функция будет, как мы ранее и отмечали, достигать нуля на больших расстояниях.

$$\widetilde{P}(\boldsymbol{r}) = P(\boldsymbol{r}) - \overline{\rho}^2 V$$
$$\widetilde{P}(0) = \overline{\rho^2} V - \overline{\rho}^2 V = V(\overline{\rho^2} - \overline{\rho}^2) = \max, \quad \overline{\rho^2} > \overline{\rho}^2$$

Для того, чтобы избавиться от объема в корреляционной функции, для монодисперсных систем, например, в качестве нормирующего коэффициента естественно выбрать величину $\rho^2 V$:

$$\gamma_0(r) = \frac{1}{\rho^2 V} \cdot \gamma(r), \qquad \gamma_0(0) = 1$$
 (5.17)

(характеристическая функция) трактуется как вероятность того, что 2 точки, $\mathcal{H}(r)$ разделенные расстоянием *г*, лежат внутри частицы. Это будет рассмотрено более подробно в лекции 7.



Функция Паттерсона и, следовательно, корреляционная функция тождественно равны 0 при r > D, где D – максимальный линейный размер рассеивающего объекта.

Рассмотренный формализм применяется для интерпретации рассеяния ОТ разбавленных монодисперсных систем. состоящих ИЗ одинаковых хаотично расположенных частиц. Кривая рассеяния от такого образца (например, раствора белковых молекул с концентрацией порядка 0.5-1.0 вес.%) является кривой рассеяния от одной частицы, усредненной по всем ориентациям.

Форма графика характеристической функции $\mathcal{H}(r)$ в случае рассеяния от монодисперсной системы идентичных частиц зависит только от формы частицы. В случае полидисперсных систем график $\chi(r)$ должен достигать нуля на максимальном размере облученного объема образца, но на практике он становится практически нулевым при расстояниях, превышающих размер самых больших частиц в системе.



Выберем направление в частице, представим ее в виде набора параллельных отрезков, соединяющих точки на поверхности, введем функцию распределения длин хорд по всем направлениям: G(l): $G(l) \cdot dl$ есть вероятность того, что случайно выбранная хорда имеет длину между l и $(l+\Delta l)$.

Из рисунка видно, что часть любой хорды длиной (l > r), т. е. ее часть (l-r) содержится внутри пересеченного объема $\hat{V}(r)$. Тогда определение $\gamma_0(r) = \frac{\left<\hat{V}(r)\right>_{\omega}}{V}$ можно переписать с использованием понятия хорды:

$$\gamma_{0}(r) = \frac{\left\langle \hat{V}(\boldsymbol{r}) \right\rangle_{\omega}}{V} = \frac{1}{\bar{l}} \int_{r}^{D} (l-r) \cdot G(l) \cdot dl \qquad npu \quad \bar{l} = \int_{0}^{D} l \cdot G(l) \cdot dl$$
$$\frac{d\gamma_{0}(r)}{dr} = -\frac{1}{\bar{l}} \int_{r}^{D} G(l) \cdot dl; \qquad \frac{d^{2}\gamma_{0}(r)}{dr^{2}} = \frac{1}{\bar{l}} G(r) \qquad (5.20)$$

Тогда G(l), так же, как и $\chi(r)$, должна отражать форму частицы. Сложности такой интерпретации возникают в случае полых частиц, многофазных частиц, конденсированных систем.

Для сферы:

$$G(l) = \frac{1}{2R_0^2}; \qquad \bar{l} = \frac{4}{3}R_0; \qquad \gamma_0(r) = 1 - \frac{3}{2}\left(\frac{r}{D}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{r}{D}\right)^3.$$

Для произвольной двухфазной системы функция распределения длин хорд описывает распределение длин частей отрезков, попадающих внутрь одной из фаз при произвольной ориентации этих отрезков:



5.2. Расчет корреляционной функции.

Обычные алгоритмы Фурье-преобразования при расчете $\chi(r)$ по формуле (5.11) не позволяют найти физически разумные решения из-за плохой обусловленности задачи и влияния обрыва функции I(s) (так как она измерена в конечном диапазоне углов). Все вместе это приводит к сильным осцилляциям решения. Выход состоит в том, что можно коэффициенты Фурье (значения $\chi(r)$) находить как решения системы линейных уравнений, в которой коэффицентами являются рассчитанные величины базисных $sin(s_i r_j)$

функций $\frac{\sin(s_i r_j)}{s_i r_j}$ при данных значениях s_i (заданы из эксперимента) и r_j (определены

пользователем), а правыми частями являются экспериментальные интенсивности рассеяния. При этом решение можно стабилизировать с помощью регуляризации, добавляя малое число a к диагонали матрицы коэффициентов нормальных уравнений. Оказывается, что смещение решения в данном случае нарастает гораздо медленнее, чем увеличивается стабильность решения и гладкость контура $\mathcal{H}(r)$. Критерием оптимальной величины параметра регуляризации a является совпадение рассчитанной по формуле (5.10) кривой рассеяния с экспериментальной без систематических отклонений. В случае полидисперсных систем частиц указанный подход можно применять для вычисления

распределения объемных долей частиц в зависимости от их размера. Однако при этом необходимо априори задать формфактор частиц, так как задача одновременного нахождения распределения по размерам и формы частиц является неопределенной: всегда можно подобрать формфактор, чтобы описать экспериментальные данные заданным заранее распределением, и наоборот. Например, объемные распределения по размерам $D_V(R)$ в предположении сферических частиц можно вычислять по программе GNOM (Д. Свергун, А. Семенюк, 1993) с использованием косвенного Фурье преобразования по формуле

$$I(s) = \int_{0}^{\infty} D_V(R) \cdot m^2(R) \cdot i_0(sR) \cdot dR$$
(5.21)

где R – радиус сферы, $i_0(x) = \{ [sin(x) - x cos(x)] / x^3 \}^2$ форм-фактор сферы (интенсивность рассеяния однородной сферической частицей) и $m(R) = (4\pi/3)R^3 \Delta \rho$, где $\Delta \rho$ – рассеивающий контраст (разница в электронной плотности частицы и окружающей ее матрицы).

5.3. Общий метод расчета интенсивности малоуглового рассеяния от многокомпонентной полидисперсной системы – метод прямого моделирования структуры

Малоугловое рассеяние от смеси, содержащей различные типы невзаимодействующих компонентов, может быть представлено в виде суммы парциальных интенсивностей рассеяния этими компонентами, взвешенных согласно их объемным долям. Если парциальные интенсивности известны, объемные доли можно определить с помощью минимизации разницы между модельной и экспериментальной интенсивностями линейным методом наименьших квадратов. Если рассеивающие частицы имеют определенные формы, но различаются по размерам, то средний размер и ширина распределения по размерам могут быть параметризованы и определены вместе с объемными долями частиц данного диаметра также с помощью метода наименьших квадратов. Рассмотрим систему, состоящую из *K* невзаимодействующих компонентов, и опишем полидисперсность *k*-й компоненты функцией распределения по размерам $N_k(R)$, соответствующий числу частиц с размером *R*. Интенсивность $s=(4\pi/\lambda)sin\theta$ и может быть представлена в виде:

$$I_k(s) = \int_0^\infty N_k(R) \left[v_k(R) \ \Delta \rho_k(R) \right]^2 i_{0k}(s, R) \ dR,$$
(5.22)

где $\Delta \rho_k(R)$, $v_k(R)$ и $i_{0k}(s, R)$ обознчают контраст, объем и нормализованную интенсивность рассеяния (форм-фактор) частицы радиусом R (эти функции определяются формой и внутренней структурой частицы, при этом $i_{0k}(0,R)=1$). Полный объем компоненты равен

$$V_k = \int_0^\infty v_k(R) N_k(R) dR, \qquad (5.23)$$

поэтому уравнение (5.22) может быть переписано в виде

$$I_{k}(s) = V_{k} \frac{\int_{0}^{\infty} D_{k}(R) v_{k}(R) [\Delta \rho_{k}(R)]^{2} i_{0k}(s, R) dR}{\int_{0}^{\infty} D_{k}(R) dR},$$
(5.24)

где $D_k(R) = N_k(R)v_k(R)$ обозначает функцию объемного распределения, что как видно из

уравнения (5.24) приводит без потери общности к соотношению $\int_{a}^{b} D_{k}(R) dR = 1$.

Интенсивность рассеяния от смеси определяется как линейная комбинация парциальных интенсивностей.

$$I(s) = \sum_{k=1}^{K} V_k I_{k0}(s) , \qquad (5.25)$$

где интенсивность рассеяния компонентами

$$I_{k0}(s) = \int_{0}^{\infty} D_{k}(R) \cdot v_{k}(R) \cdot [\Delta \rho_{k}(R)]^{2} \cdot i_{0k}(s,R) \cdot dR (5.26).$$

Функции объемного распределения $D_k(R)$ могут быть представлены нормированным распределением Шульца, описываемым двумя параметрами, средним значением R_{0k} и дисперсией ΔR_k :

$$D_{k}(R) = G(R, R_{0k}, \Delta R_{k}) = \left(\frac{z+1}{R_{0k}}\right)^{z+1} \frac{R^{z}}{\Gamma(z+1)} \exp\left[-\frac{(z+1)R}{R_{0k}}\right],$$
(5.27)

где $z = (R_{0k} / \Delta R_k)^2 - 1.$

В уравнениях (5.22) и (5.25) эффекты межчастичного интерференционного взаимодействия не учитывались, что справедливо только для малых концентраций частиц. Так как в общем случае не существует аналитического выражения для рассеяния от системы взаимодействующих частиц различной формы, необходимо сделать упрощающие предположения. Предположим, что взаимодействия происходят только между частицами, принадлежащими одной компоненте, в этом случае парциальные интенсивности берутся в форме

$$J_{k0}(s) = I_{k0}(s) S_k(s), (5.28)$$

где $S_k(s)$ структурный фактор, описывающий интерференционные эффекты для k-й компоненты. Проверка показала, что введение структурного фактора слабо влияет на результаты определения размеров и ширины распределения частиц.

Чтобы определить функции $\Delta \rho_k(R)$, $v_k(R)$, $i_{0k}(s,R)$ и $S_k(s)$, необходимо иметь априорное знание о форме, внутренней структуре и потенциале взаимодействия между частицами компонент. Выражения для форм-факторов от сферических и других типов частиц имеются в разных книгах, например в [6].

Чтобы определить объемные доли и другие параметры, определяющие структурные характеристики компонентов, экспериментальная кривая рассеяния должна быть разложена на парциальные функции (5.25). Это можно сделать с помощью нелинейной минимизации функционала наименьших квадратов:

$$\chi^{2} = \sum_{j=1}^{N} \left\{ [c I(s_{j}) - I_{\exp}(s_{j})] / \sigma(s_{j}) \right\}^{2},$$
(5.29)

где N – число экспериментальных точек и $\sigma(s)$ определяет случайную составляющую экспериментальной ошибки. Использование масштабирующего множителя

$$c = \sum_{j=1}^{N} I(s_j) I_{\exp}(s_j) / \sigma^2(s_j) / \sum_{j=1}^{N} \left\{ [I(s_j) / \sigma(s_j)] \right\}^2$$
(5.30)

позволяет проводить поиск решения в относительных единицах интенсивности рассеяния.

5.4. Подход с использование функций статистического распределения. Краткое рассмотрение.

Более детальное рассмотрение будет дано в следующей лекции, которую можно рассматривать как факультативный материал. Но его рекомендуется прочитать.

Рассмотрим неупорядоченный объект, состоящий из N рассеивающих центров (атомов, одинаковых групп атомов – кластеров и т.п.). Предположим, что все центры одного сорта и определим их статистическое распределение в пространстве. Если $f_i(s)$ – амплитуда рассеяния центром с координатами r_i , в соответствии с принципом Дебая суммирования амплитуд рассеянных волн,

$$A(s) = \sum_{i=1}^{N} f_i(s) \cdot e^{isr_i}$$

$$I(s) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} f_i(s) f_j(s) \cdot e^{is(r_i - r_j)}.$$
(5.40)

Теперь проведем усреднение и перегруппируем суммы, выделив перекрестные (интерференционные) члены. Пусть все рассеивающие центры (атомы) идентичны, тогда:

$$\langle I(\mathbf{s}) \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{N} f_i^2(\mathbf{s}) \right\rangle + \left\langle \sum_{i \neq j}^{N} f_i(\mathbf{s}) f_j(\mathbf{s}) \cdot e^{is(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle =$$

$$= \left\langle N \right\rangle \left\langle f^2(\mathbf{s}) \right\rangle + \left\langle f(\mathbf{s}) \right\rangle^2 \left\langle \sum_{i \neq j}^{N} e^{is(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle$$

$$(5.41)$$

Введем функцию вероятности p_{ij} одновременного нахождения двух рассеивающих центров *i* и *j* в элементах объема dv_i и dv_j , заданных векторами r_i и r_j , и пусть эти элементы объема равны в среднем объемам рассеивающих центров (атомов): $v = \frac{V}{N}$, где V – облученный объем образца. Вероятность одновременного нахождения одного центра в заданном элементе объема dv_i и другого центра в другом элементе dv_j равна $p_{ij} dv_i dv_j$. Тогда пространственное распределение рассеивающей плотности можно характеризовать функцией вероятности.

Оценим вероятность $p_{ij} dv_i dv_j$. Вероятность одновременного осуществления двух событий равна в данном случае вероятности первого умноженной на вероятность второго с поправкой на знание того, что первое событие осуществилось. Вероятность первого попадания в центр равна

$$\frac{dv_i}{v} = \frac{N}{V} dv_i.$$
(5.42)

Определим поправки к условиям для второй вероятности (попадания вторым концом отрезка в другой центр):

1. Оставшиеся *N*-1 центров распределены в оставшемся объеме $V - dv_i$.

2. Разные расстояния внутри структурированного объекта соответствуют и разным вероятностям попадания в рассеивающие центры, учтем это **функцией вероятности распределения центров** W(r). Для высокоупорядоченного монокристалла W(r) = 0 везде, где r НЕ совпадает с векторами решетки и продолжает флуктуировать на больших расстояниях (имеется дальний порядок). Для **неупорядоченных** систем вероятность **где**-

нибудь попасть вторым концом отрезка данной длины тоже в рассеивающий центр с ростом длины r_{ij} отрезка $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ <u>стремится к единице</u>. Будем записывать функцию вероятности как $W_{ij} = W(r_{ij})$. Тогда вторая вероятность равна $\frac{N-1}{V-dv_i}W_{ij} \cdot dv_j$ и, окончательно, вероятность одновременного попадания концов отрезка \mathbf{r}_{ij} в рассеивающие центры равна произведению вероятностей

$$p_{ij}dv_i dv_j = \frac{N}{V} dv \frac{N-1}{V-dv_i} W_{ij} \cdot dv_j.$$
(5.43-1)

Учитывая, что *N* – велико, dv_i – мал, N/V = 1/v по определению, можно упростить:

$$p_{ij}dv_idv_j = \frac{dv_i}{v}\frac{dv_j}{v}W_{ij}.$$
(5.43-2)

Как и раньше, перейдем к интегрированию, учитывая формулу усреднения Дебая и соотношение, выведенное Цернике и Принсем:

$$\left\langle \sum_{i \neq j} e^{is(\mathbf{r}_{ij})} \right\rangle_{\Omega} = \iint_{V} \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} \cdot p_{ij} dv_{i} dv_{j} = \iint_{V} \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} \cdot W_{ij} \frac{dv_{i}}{v} \frac{dv_{j}}{v}, \quad (5.43-3)$$

где, как обычно, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$; а $p_{ij} dv_i dv_j$ определяет долю слагаемого в общей сумме.

Когда нет дальнего порядка, функция распределения W_{ij} быстро стремится к единице с ростом расстояния. Тогда удобно **выделить флуктуирующую часть** (область ближнего порядка), т. е. вычесть W_{ij} из единицы (или из W_{ij} вычесть единицу, как делает часть авторов). Вместо рассеивающей плотности подставим ее вероятностное определение и подставим вместо W_{ij} величину 1 + [W_{ij} - 1].

$$\langle I(s) \rangle = \langle N \rangle \langle f^{2}(s) \rangle + + \langle f(s) \rangle^{2} \iint_{V} 1 \cdot \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} \cdot \frac{dv_{i}}{v} \frac{dv_{j}}{v} + + \langle f(s) \rangle^{2} \iint_{V} [W_{ij} - 1] \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} \frac{dv_{i}}{v} \frac{dv_{j}}{v}$$

$$(5.44)$$

Первое слагаемое есть усиленная в <N> раз усредненная интенсивность рассеяния атомом (центром) данного типа, табулированная известная функция. Как правило, это относительно медленно спадающая функция (см. рис. 1.7, 1.15).

Второе слагаемое можно понимать как рассеяние от частицы постоянной плотности с объемом, равным объему облученной части образца V, т.е. средним размером $D \sim V^{1/3}$. Так как D относительно велик, множитель Дебая будет мал уже при малых значениях s, порядка $2\pi/D$. Это настолько малые углы, что в эксперименте соответствующую интенсивность померить, как правило, нельзя и вторым слагаемым можно пренебречь, хотя в очень малых углах (менее $2\pi/D$) интенсивность велика.

Рассмотрим третье слагаемое.

$$\iint_{V} [W_{ij} - 1] \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} \frac{dv_i}{v} \frac{dv_j}{v} = \int_{V} \frac{dv_i}{v} \int_{V} [W_{ij} - 1] \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} \frac{dv_j}{v} =$$
$$= \left[\frac{V}{v}_{(=N)} \right] \cdot \int_{V} [W_{ij} - 1] \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} \frac{dv_j}{v} =$$

Перейдем, как и раньше, к сферическим координатам:

$$= N \cdot 4\pi \int_{0}^{\infty} \frac{1}{\upsilon} [W(r) - 1] \frac{\sin(sr)}{sr} \cdot r^2 dr = \frac{N}{\upsilon} \int_{0}^{\infty} 4\pi r^2 [W(r) - 1] \frac{\sin(sr)}{sr} \cdot dr$$

Пренебрегая в (5.44) при $s > 2\pi/D$ вторым слагаемым, имеем:

$$\left\langle I(s)\right\rangle = N\left\{\left\langle f^{2}(s)\right\rangle + \frac{\left\langle f(s)\right\rangle^{2}}{\upsilon}\int_{0}^{\infty} 4\pi r^{2} \left[W(r) - 1\right] \frac{\sin(sr)}{sr} \cdot dr\right\}$$
(5.45)

Если рассеяние атомом (центром, мотивом) изотропно, то

$$\langle f^2(s) \rangle = \langle f(s) \rangle^2 = F^2(s),$$

и мы получаем классическое соотношение Цернике и Принса:

(

$$I(s) = N \cdot F^{2}(s) \cdot \left\{ 1 + \frac{1}{v} \int_{0}^{\infty} 4\pi r^{2} [W(r) - 1] \frac{\sin(sr)}{sr} \cdot dr \right\}$$
(5.46a)

или

$$I(s) = N \cdot F^{2}(s) \cdot \left\{ 1 - \frac{1}{v} \int_{0}^{\infty} 4\pi r^{2} \left[1 - W(r) \right] \frac{\sin(sr)}{sr} \cdot dr \right\}$$
(5.46b)

Интенсивность рассеяния выражается здесь через статистическую функцию относительного распределения центров мотивов (атомов) в пространстве. Эта функция отражает термодинамические характеристики образца, например, сжимаемость. I(s) зависит и от формфакторов рассеивающих мотивов f(s), которые, в свою очередь, можно оценивать по (1.13, 1.14). Так как вклад в рассеяние при $s > 2\pi/D$, где D – размер мотива, практически нулевой, то для получения достаточно полной информации об объекте достаточно измерить интенсивность до $s = 2\pi/D$.

Второе слагаемое в (5.46) представляет, по сути, интерференционный член (вклад от межчастичной интерференции), который необходимо учитывать при исследовании конденсированных и концентрированных систем. Его учет весьма сложен, т. к. W(r) зависит и от v, а мы полагали независимость. Это противоречие делает вывод (5.46) нестрогим, качественным. В частных случаях необходимо использовать (5.43-1) вместо (5.43-2).

Другой взгляд на функцию распределения. Пусть имеется рассеивающий мотив, существенно то, что он находится в начале координат. Тогда всю структуру целиком мы сможем получить, свернув структуру мотива со статистической функцией расположения, состоящей из дельта-функции в начале координат и функции распределения:

$$z(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}) + \frac{1}{v}W(\mathbf{r})$$

Переписав функцию распределения, как и раньше, в виде суммы единицы с флуктуирующей частью 1+[W(r)-1], запишем

$$z(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{\delta}(\boldsymbol{r}) + \frac{1}{\upsilon} + \frac{1}{\upsilon} [W(\boldsymbol{r}) - 1].$$

По теореме, Фурье-трансформанта от свертки функции структуры мотива с функцией расположения, есть произведение Фурье-трансформант от обеих функций. Рассмотрим Фурье-преобразование

$$Z(s) = \Im\{z(r)\}.$$

Фурье-преобразование от дельта-функции есть константа (единица), Фурьепреобразование от константы есть дельта-функция, помещенная в начало координат, умноженная на эту константу, т. е.

$$Z(s) = 1 + \frac{1}{v}\delta(s) + \frac{1}{v} \cdot \Im\{W(r) - 1\}.$$

Суммарная интенсивность рассеяния тогда может быть представлена в виде <u>произведения</u> **функции интенсивности рассеяния одним мотивом, умноженной на функцию** Z(s). Опять приходим к формуле Цернике и Принса (5.46).

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Лекция 7. Монодисперсные системы частиц. Разбавленные растворы

Темы:

7.1. Свойства функции интенсивности рассеяния от монодисперсных разбавленных систем при малых и больших углах. Структурные инварианты, которые можно найти из функции интенсивности.

7.2. Свойства характеристической функции при малых и больших углах. Структурные инварианты, которые можно найти из анализа формы этой функции.

Ранее нами было показано, что принцип суммирования амплитуд для общей интенсивности рассеяния объектом приводит к формуле Дебая для конденсированной системы хаотично ориентированных рассеивающих частиц:

$$I(s) = \sum_{j=1}^{N} I_{j}(s) + 2 \sum_{j \neq k} F_{j}(s) \cdot F_{k}(s) \cdot \frac{\sin sr_{jk}}{sr_{jk}},$$
(7.1)

где $F_j(s)$ – усредненные амплитуды рассеяния от отдельных частиц. Второе слагаемое в этой формуле есть интерференционный член, рассеянием от формы образца мы здесь пренебрегаем, т. к. это рассеяние существенно только на сверхмалых ненаблюдаемых углах.

Если к тому же частицы в системе одинаковы и концентрация их настолько мала, что можно пренебречь интерференционным членом (при больших расстояниях между частицами r_{jk} дробь в формуле стремится к нулю), форма кривой малоуглового рассеяния от такого образца совпадает с кривой рассеяния от одной частицы:

$$I(s) = N \cdot I_i(s), \tag{7.3}$$

и, значит, можно поставить задачу определения ее структуры по экспериментальным данным. Вспомним основные формулы:

$$I(s) = \langle I(s) \rangle_{\Omega} = 4\pi \int_{r=0}^{\infty} r^2 \gamma(r) \cdot \frac{\sin(sr)}{sr} dr$$
$$\gamma(r) = \langle P(r) \rangle_{\omega} = \frac{1}{2\pi^2} \int_{s=0}^{\infty} s^2 I(s) \cdot \frac{\sin(sr)}{sr} ds$$
$$\gamma(r) = \langle P(r) \rangle_{\omega} = \left\langle \int_{0}^{D} \rho(r_1) \cdot \rho(r_1 - r) \cdot dr_1 \right\rangle \Big|_{\omega}^{|r| = const} = \frac{1}{4\pi} \int_{\omega=0}^{4\pi} P(r) \cdot d\omega.$$

Проанализируем $\gamma(r)$ и I(s) при предельных значениях аргументов. Сначала – корреляционную функцию $\gamma(r)$.

<u>1.</u> Мы уже видели, что

$$\gamma(0) = \left\langle \int d\mathbf{r}_1 \cdot \rho(\mathbf{r}_1) \cdot \rho(\mathbf{r}_1 - 0) \right\rangle = \overline{\rho^2} \cdot V , \qquad (7.4)$$

где $\overline{\rho^2}$ – средний квадрат контраста или, в нашем случае, однородной частицы, для которой

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \rho, & \mathbf{r} - внутри частицы \\ 0 & \mathbf{r} - вне \cdot частицы \end{cases}$$

просто квадрат контраста ее электронной плотности, V – ее объем.

<u>2.</u> Подставим это значение в (3.11) и учтем, что $\frac{\sin 0}{0} = 1$:

$$\frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty s^2 \cdot I(s) \cdot ds = \overline{\rho^2} \cdot V = \frac{Q}{2\pi^2} = const .$$
(7.5)

Q – инвариант Порода: полная энергия рассеяния пропорциональна квадрату среднего контраста частиц. Таким образом, интегральная интенсивность позволяет определять или контраст, или объем, при известной второй величине. Инвариант Порода используют для нормировки корреляционной функции и получения характеристической функции $\mathcal{H}(r)$:

$$\gamma_{0}(r) = \frac{\gamma(r)}{\gamma(0)} = \frac{1}{4\pi} \int_{\underbrace{0}_{=4\pi}}^{4\pi} d\omega \cdot \left[\frac{1}{V} \int_{V} \frac{\rho(u)}{\rho} \cdot \frac{\rho(u+r)}{\rho} \cdot du \right] =$$

$$= \frac{1}{V} \int_{V} \frac{\rho(u)}{\rho} \cdot \frac{\rho(u+r)}{\rho} \cdot du$$
(7.6)

Если $\rho(r)$ – функция плотности вероятности, то по определениям статистики функция вида (7.6) является характеристической функцией. Для однородной частицы, если и u и u+r лежат внутри оболочки, подинтегральное выражение равно 1, и 0 в противном случае. Следовательно, $\gamma_0(r)$ определяется только формой оболочки и в силу нормировки представляет вероятность того, что отрезок длиной r может уместиться внутри частицы. Располагая функцией вероятности, можно построить функцию количества отрезков, попадающих внутрь оболочки.

1). Пусть V – объем частицы, измеряемый в v_i – элементах объема. Пусть положение элемента v_i произвольно, но внутри частицы. Тогда вероятность того, что другой элемент v_i , отстоящий от первого на $r = r_i - r_i$ тоже лежит внутри, равна $\chi(r)$.

пропорционально *V*, т. к.

они всегда внутри.

3). Количество v_j определяется площадью сферы радиуса r:



4). Количество отрезков длины г попадающих внутрь тела полностью, равно:

$$4\pi r^2 \times V \times \gamma_0(r) =$$

 $4\pi r^2$ – количество элементов v_i в шаровом слое данного радиуса;

- *V* общее количество пробных отрезков, равно количеству элементов *v_i* внутри общего объема
- $\gamma_0(r)$ вероятность попадания отрезка внутрь оболочки

$$= 4\pi \cdot r^{2} \gamma_{0}(r) \cdot V = \begin{cases} p(r) = r^{2} \gamma(r); \\ \gamma_{0}(r) = \frac{\gamma(r)}{\gamma(0)}; \\ \gamma(0) = \rho^{2} V \end{cases} = 4\pi \cdot \frac{1}{\rho} \cdot p(r).$$
(7.7)

Здесь мы определили функцию распределения по расстояниям p(r) внутри однородного тела, с которой уже встречались в (3.9). Она определяет относительное количество отрезков данной длины, попадающих внутрь оболочки.



Для неоднородных частиц смысл $\chi(r)$ и p(r) другой, они могут быть и отрицательны, но в любом случае они отражают структуру частицы.

<u>3.</u> Проанализируем поведение корреляционной функции около начала. Вспомним определение (3.8) и запишем производную по направлению $d/dr = e\nabla$, где е – единичный вектор с направлением r; ∇ – оператор Набла:

$$\nabla \Phi(x, y, z) = grad \{ \Phi(x, y, z) \} = \frac{\partial \Phi}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial \Phi}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial \Phi}{\partial z} \mathbf{k} ,$$

i, *j*, *k* – единичные векторы координатных осей; если вектору *r* соответствует единичный вектор $e = \frac{r}{r} = \cos \alpha_x i + \cos \alpha_y j + \cos \alpha_z k$, $\cos \alpha_x \cos \alpha_y \cos \alpha_z$ – направляющие косинусы,

то

$$\frac{d\Phi}{dr} = \frac{\partial\Phi}{\partial x}\cos\alpha_x + \frac{\partial\Phi}{\partial y}\cos\alpha_y + \frac{\partial\Phi}{\partial z}\cos\alpha_z = (\mathbf{e}\cdot\nabla)\Phi$$

Тогда имеем:

$$\frac{d\gamma(r)}{dr} = \frac{1}{4\pi} \int_{0}^{4\pi} d\omega \cdot \int_{V} \frac{d}{dr} \left\{ \rho(\boldsymbol{u}) \cdot \rho(\boldsymbol{u}+\boldsymbol{r}) \right\} d\boldsymbol{u} = \frac{1}{4\pi} \int_{0}^{4\pi} d\omega \cdot \int_{V} \rho(\boldsymbol{u}) \cdot \nabla \rho(\boldsymbol{u}+\boldsymbol{r}) \cdot \frac{\boldsymbol{r}}{\boldsymbol{r}} d\boldsymbol{u} =$$

вблизи *r* = 0, расщепим интеграл на две составляющих: интеграл по внутреннему объему, "без кожуры":

$$=\frac{1}{4\pi}\int_{0}^{4\pi} e \cdot d\omega \int_{V^{-}} \rho(\boldsymbol{u}) \cdot \nabla \rho(\boldsymbol{u}+\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{u} \bigg|_{\boldsymbol{r}=0} +$$

И

$$\left. + \frac{1}{4\pi} \int_{0}^{4\pi} d\omega \int_{S} \rho(\mathbf{u}) \cdot \rho(\mathbf{u} + \mathbf{r}) \cdot \{-\mathbf{n}\mathbf{e}\} dS \right|_{\mathbf{r}=0} =$$

(интеграл по "кожуре" постоянной толщины, которая описывается множеством векторов нормалей к поверхности n, направленных к центру тела, т.е. противоположно u, отсюда и знак минуса в формуле:



Первый интеграл равен 0, т. к. плотность постоянна внутри тела, т.е. ее градиент равен 0: $\nabla \rho(\mathbf{r}) = 0$. Второй интеграл: надо учитывать только направления к центру тела, т.е. такие, для которых $n\mathbf{r} = n\mathbf{e} < 0$:

$$=\frac{1}{4\pi}\int_{\substack{\omega^-, \\ ne<0}} d\omega \int_{S} \rho(u) \cdot \{-ne\} \cdot \rho(u+r) dS \bigg|_{r=0} = \frac{1}{4\pi} \int_{\omega^-} (ne) d\omega \int_{S} \rho^2(u) dS$$
(7.8)

Если учесть, что $ne = \cos\theta (\theta$ - угол между единичными векторами, так как при усреднении направление r выбирают вдоль оси z), поставить условие – вектор n должен смотреть внутрь тела (ne < 0, т.е. $\cos\theta < 0$, что справедливо для области значений [$\pi/2$, $3\pi/2$]) и вспомнить определение телесного угла $d\omega = \sin\theta d\theta d\varphi$, то можно записать:

$$\int_{\omega^{-}} ne \cdot d\omega = \int_{0}^{\pi} d\varphi \int_{\pi/2}^{3\pi/2} \theta \cos \theta \cdot d\theta = -\pi$$

При постоянной плотности окончательно получаем:

$$\frac{\left. \frac{d\gamma(r)}{dr} \right|_{r=0} = \frac{1}{4\pi} (-\pi) \int_{S} \rho^2 dS = -\frac{\rho^2 S}{4} \right)$$
(7.9)

т.е. по наклону начального участка можно определять площадь поверхности.

Другое рассмотрение (Гинье).

Опять рассмотрим оболочку однородной частицы толщиной r. Пусть r намного меньше размеров частицы.



Выберем сферическую оболочку внутри частицы также радиуса *г*. Тогда

$$V(r+dr) - V(r) = 4\pi r^2 dr$$

(см. интерпретацию (5.7) выше). Для сферы, частично вылезающей из оболочки тела, надо учитывать только ту часть объема, которая принадлежит телу:

$$V(r+dr) - V(r) = 2\pi r(r+x)dr,$$

так как площадь поверхности шарового сегмента высотой *r*+*x* лежащего внутри тела равен

$$S = 2\pi r(r+x).$$

Тогда число возможных центров (число возможных отрезков) равно внутреннему объему V_{inner} (исчисляемому в единицах элемента объема v_i)

$$\int_{V_{inner}} \left[V_i(r+dr) - V_i(r) \right] dv_i = 4\pi r^2 (V - Sr) dr$$

плюс число отрезков, попадающих одним концом в приповерхностный слой толщиной |r|:

$$\int_{Shell=Sr} \left[V_i(r+dr) - V_i(r) \right] dv_i = \int_{x=0}^{x=r} 2\pi r(r+x) S dx dr = 3\pi r^3 S dr$$

что дает в сумме

$$4\pi r^2 \left(V - \frac{Sr}{4}\right) dr \, .$$

Это можно приравнять выражению (7.7):

$$4\pi \cdot r^2 \gamma_0(r) \cdot V dr = 4\pi \cdot r^2 \left(V - \frac{Sr}{4} \right) dr.$$

"*dr*" здесь – единица измерения объема, тогда *V* – количество этих единиц, т.е. общее количество отрезков.

Получаем выражение для характеристической функции:

$$\gamma_0(r) = 1 - \frac{S}{4V}r + \dots$$

Отсюда первая производная пропрциональна S.

<u>4.</u> Теперь проанализируем поведение **интенсивности**. Ранее мы уже видели, что амплитуда рассеяния в нулевой угол равна сумме амплитуд от всех рассеивающих центров

(так как все волны в фазе) и равна ρV , при этом осциллирующий множитель $\frac{\sin 0}{0} = 1$, и

$$I(0) = |A(0)|^{2} = \rho^{2} V^{2} = 4\pi \int_{0}^{D} r^{2} \cdot \gamma(r) \cdot dr = \rho^{2} V \cdot V.$$
(7.10)

Учитывая выражение для инварианта Порода (7.5):

$$Q = \int_{0}^{\infty} s^2 \cdot I(s) \cdot ds = 2\pi^2 \cdot \overline{\rho^2} \cdot V ,$$

имеем, подставляя из (7.10) выражение для $\rho^2 V$:

$$Q = 2\pi^{2}\rho^{2}V = 2\pi^{2} \cdot \frac{I(0)}{V}$$
$$V = 2\pi^{2}\rho^{2}V = 2\pi^{2} \cdot \frac{I(0)}{Q}$$

И

т.е. объем частицы можно оценить по I(s) без знания плотности и без проведения абсолютных измерений, необходимых для правильного нахождения интенсивности рассеяния в нулевой угол.

<u>5.</u> Теперь посмотрим на поведение интенсивности **вблизи нуля**, как ранее мы анализировали корреляционную функцию. При малых *s* разложим фазовый множитель в ряд Маклорена:

$$\frac{\sin(sr)}{sr} = 1 - \frac{s^2 r^2}{3!} + \frac{s^4 r^4}{5!} - \dots$$
(7.11)

(для простоты формул опустим 2π) и подставим первые два члена разложения в формулу для I(s):

$$I(s) = 4\pi \int_{0}^{D} r^{2} \gamma(r) \frac{\sin sr}{sr} dr = 4\pi \int_{0}^{D} r^{2} \gamma(r) dr - \frac{s^{2}}{6} 4\pi \int_{0}^{D} r^{4} \gamma(r) dr =$$

первое слагаемое – это выражение для *I*(0):

$$= I(0) \cdot \left[1 - \frac{s^2}{3} \cdot \frac{0}{\frac{D}{2}} r^2 \gamma(r) dr \right] = I(0) \cdot \left[1 - \frac{s^2}{3} \cdot R_g^2 \right].$$
(7.12)

Вывод Гинье.

Формула Дебая для усредненной по всем ориентациям частицы (7.1):

$$I(s) = \sum_{j} \sum_{k} f_j f_k \frac{\sin sr_{jk}}{sr_{jk}} , \qquad (7.13)$$

где j и k по-прежнему относятся к разным атомам, а r_{jk} модуль расстояния между ними. Подставляя аппроксимацию (7.11), получаем:

$$I(s) = \sum_{j} \sum_{k} f_{j} f_{k} \left\{ 1 - \frac{s^{2}}{6} r_{jk}^{2} + \ldots \right\} = \sum_{j} \sum_{k} f_{j} f_{k} - \frac{s^{2}}{6} \sum_{j} \sum_{k} f_{j} f_{k} r_{jk}^{2} + \ldots$$
(7.14)

Первый член есть интенсивность рассеяния в нулевой угол. Выбор начала координат в центре масс *r*₀ означает, что

$$\sum_{k} f_k \left(r_k - r_0 \right) = 0 \, .$$

Тогда

$$r_{jk}^{2} = (r_{j} - r_{0})^{2} + (r_{k} - r_{0})^{2} - 2(r_{j} - r_{0})(r_{k} - r_{0})\cos\phi_{jk}.$$

Подставим это в (5.17). Вклад $(r_k - r_0)^2$ можно переписать так:

$$-\frac{s^2}{6}\sum_j \sum_k f_j f_k (r_k - r_0)^2 = -\frac{s^2}{6}\sum_j f_j \sum_k f_k (r_k - r_0)^2.$$

Аналогично выглядит выражение и для $(r_j - r_0)^2$ Слагаемое, зависящее от угла:

$$2\sum_{j}\sum_{k}f_{j}f_{k}(r_{j}-r_{0})(r_{k}-r_{0})\cos\phi_{jk} = 2\sum_{j}f_{j}(r_{j}-r_{0})\left\{\sum_{k}f_{k}(r_{k}-r_{0})\cos\phi_{jk}\right\}$$

Сумма по k есть проекция $\sum_{k} f_k (r_k - r_0)$ на вектор $(r_j - r_0)$ и равна в среднем 0.

Тогда

$$I(s) = \left\{ \left(\sum_{k} f_{k}\right)^{2} - 2\frac{s^{2}}{6} \sum_{j} f_{j} \sum_{k} f_{k} (r_{k} - r_{0})^{2} + \ldots \right\} = \left(\sum_{k} f_{k}\right)^{2} \left\{ 1 - \frac{s^{2}}{3} \frac{\sum_{k} f_{k} (r_{k} - r_{0})^{2}}{\sum_{k} f_{k}} + \ldots \right\}$$

$$(7.15)$$

(т.к. суммирование по *j* и *k* идет по <u>одним и тем же</u> атомам, мы можем заменять эти индексы в суммированиях). Обозначим:

$$R_g^2 = \frac{\sum_{k} f_k (r_k - r_0)^2}{\sum_{k} f_k}.$$
(7.16)

Если электронную плотность интерпретировать как рассеивающую массу, то (7.16) есть выражение для электронного радиуса инерции частицы *R*:

$$M \cdot R^2 = J = \int r^2 dm \tag{7.17}$$

М – масса частицы, J – момент инерции. Далее, выражение в квадратных скобках в (5.15) есть первые два члена разложения в ряд экспоненциальной функции:

$$I(s) = I(0) \cdot \left[1 - \frac{s^2}{3} \cdot R_g^2\right] = I(0) \cdot e^{-\frac{s^2}{3}R_g^2}$$
(7.19)

(известная ФОРМУЛА ГИНЬЕ, 1939).

$$\ln I(s) \approx \ln I(0) - \frac{s^2 R_g^2}{3}$$
(7.20)

Таким образом, по тангенсу угла наклона прямого участка графика { $\ln(I(s))$, s^2 }можно оценить радиус инерции.

Факторы, снижающие точность такой аппроксимации (рис. 7.5):

Межчастичная интерференция (концентрационный эффект) – обычно занижает оценку.
 Агрегация частиц – завышает оценку.

На практике точность оценки в несколько процентов достигается при выборе s_{max} таким, что $s_{max}\,R_{\rm g} < 1.0.$

Альтернативная формула вычисления радиуса инерции дается, из (7.12):

$$R_{g}^{2} = \frac{\int_{0}^{D} r^{4} \gamma(r) dr}{2 \int_{0}^{D} r^{2} \gamma(r) dr} , \qquad (7.21)$$

что на практике оказывается более надежным, так как используется ВСЯ кривая характеристической функции, вычисленная по полному угловому набору экспериментальных данных. Сравнение оценок (7.20) и (7.21) позволяет определить наличие агрегации или межчастичной интерференции.

Если учитывать в (7.12) члены более высоких порядков, то тем самым мы начнем учитывать влияние на I(s) формы частицы.