

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 538.911

ВЫБОР СТАРТОВЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ ДЛЯ ИХ РАСЧЕТА ПО ДАННЫМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

© 2023 г. С. В. Амарантов^{1,*}, Г. С. Петерс²

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: amarantov_s@mail.ru

Поступила в редакцию 02.12.2022 г.

После доработки 30.03.2023 г.

Принята к публикации 31.03.2023 г.

Предложены простые методы определения стартовых значений параметров моделей (среднего радиуса и его стандартного отклонения) распределения частиц по размерам, рассчитываемым по кри-вым малоуглового рентгеновского рассеяния. Для систем с узкими распределениями для этих пара-метров предложены оценки сверху на основе полученного аналитического выражения для области Гинье кривой рассеяния от полидисперсной системы с распределением Шульца. Нижние оценки для параметров, как и диапазон размеров, предложено проводить на основе полученного выраже-ния для асимптотики “Порода для полидисперсной системы”. Предложен метод расчета обобщен-ного приближения Гинье–Порода в координатах Кратки, из которого также могут быть получены независимые оценки среднего размера и дисперсии. Эффективность разработанного подхода про-демонстрирована на примере анализа интенсивности рассеяния от водных растворов наночастиц кремнезольей.

DOI: 10.31857/S0023476122600549, EDN: JOJQKJ

ВВЕДЕНИЕ

В работе представлен метод выбора наиболее подходящих стартовых параметров для расчета распределений частиц по размерам в предполо-жении, что частицы однородны, имеют сфериче-скую форму, а сам образец можно отнести к си-стеме так называемого “разбавленного раствора”, т.е. частицы между собой не взаимодействуют. Выбор начального приближения необходим, что-бы при запуске поиска распределения частиц по размерам (программы POLYMIX [1]) программа сразу уходила в область минимума целевой функ-ции, при этом пользователю не придется зани-маться многократным перебором стартовых зна-чений. В качестве образцов были выбраны вод-ные растворы коллоидных кремнезольей Ludox® двух марок — SM и TM50, поставляемые компа-нией Grace Davison. Частицы коллоидных крем-незольей имеют сферическую форму, не пори-стые, диспергированы в воде, имеют плотное яд-ро (диоксид кремния SiO₂), а их поверхность покрыта силанольными группами (Si—OH). На-личие силанольных групп делает невозможным моделирование частиц однородными сфериче-скими частицами. Однако в предположении, что

дисперсия радиусов частиц существенно больше, чем ошибка в их определении, вызванная нали-чием приповерхностного слоя, для простоты расчета, использовали форм-фактор однород-ного шара. Выбор коллоидных кремнезольей обусловлен подходящим размером их частиц. Такие образцы удобны для отработки методики определения данных эксперимента малоугло-вого рентгеновского рассеяния (МУРР) от по-лидисперсных систем с узким распределением частиц по размерам.

Актуальность настоящей работы заключается в том, что восстановление структурных парамет-ров исследуемого вещества по данным МУРР яв-ляется плохо обусловленной обратной задачей, ее решение может быть неустойчивым. Без привле-чения дополнительных данных об исследуемом объекте конечный результат может оказаться не-удовлетворительным. Рассмотрим подход к опти-мизации работы алгоритма программ обработки на основе параметров, рассчитываемых из самого графика экспериментальной кривой.

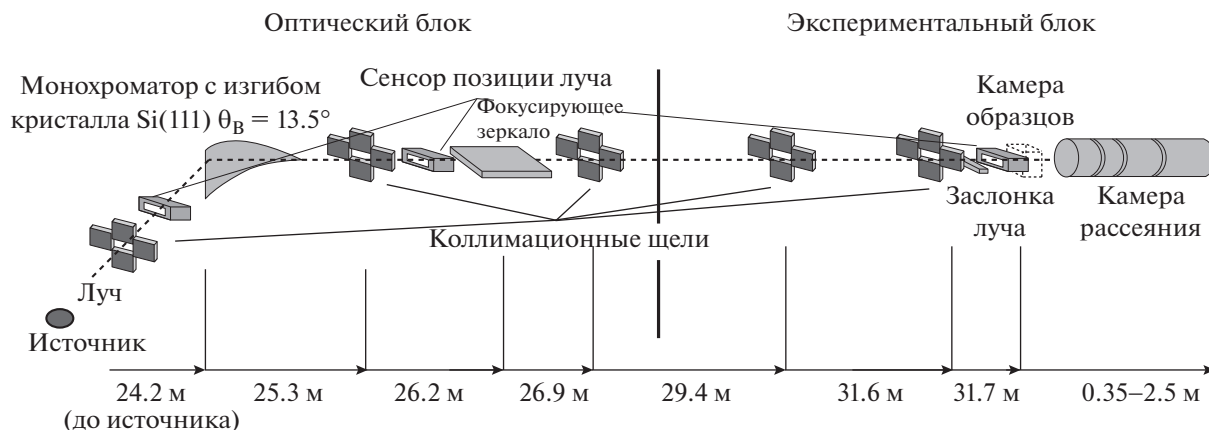


Рис. 1. Схема экспериментальной малоугловой станции “БиоМУР” на курчатовском источнике синхротронного излучения “Сибирь-2”.

ЭКСПЕРИМЕНТ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

Экспериментальная установка “БиоМУР” [2, 3] на источнике синхротронного излучения НИЦ “Курчатовский институт” содержит оптическую и экспериментальную части (рис. 1).

В оптической части расположены блоки щелей, задающие геометрические размеры луча и фокусирующее зеркало. Монохроматор в виде кристалла кремния Si(111) установлен под углом Брегга 13.5° и снабжен шаговым двигателем для изгиба кристалла и фокусировкой луча в горизонтальной плоскости. Энергия луча после кристалла-монохроматора составляет 8 кэВ ($\lambda = 0.1445$ нм), разрешение по энергии $\Delta E/E \sim 5 \times 10^{-3}$. Далее по ходу луча установлено большое (длина 1 м) плоское зеркало с родиевым напылением. Для фокусировки луча в вертикальной плоскости зеркало имеет механизм изгиба.

В экспериментальной части установки расположен блок держателя образца. Образец помещается в капилляр с рабочим объемом 100–200 мкл. Минимальный размер пучка – 500×350 мкм, поток излучения на образце – 10^{10} – 10^{11} фотон/с при токе накопителя 100 мА. Минимальный модуль вектора рассеяния $s_{\min} = 3 \times 10^{-2}$ нм $^{-1}$, что соответствует максимально доступным размерам частиц до 200 нм, где s определено как $s = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$, (θ – половина угла рассеяния), $\lambda = 0.145$ нм – рабочая длина волны излучения. За образцом расположена вакуумная секционная камера рассеяния, обеспечивающая максимальный модуль вектора рассеяния $s_{\max} \sim 7.2$ нм $^{-1}$ при минимальном расстоянии образец–детектор, равном 350 мм. За камерой рассеяния располагается двумерный детектор Pilatus-3 1M (DECTRIS, Швейцария). Переход к шкале модуля вектора рассеяния осуществляли через измерение ди-

фракционного стандарта бегената серебра. Это преобразование и усреднение двумерной дифракционной картины рассеяния проводили с помощью программы Fit2D [4].

МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Модель полидисперсной системы невзаимодействующих частиц сферической формы. В качестве полидисперсной модели возьмем систему невзаимодействующих частиц в виде M -фракций сферических частиц, для каждой из которых средний радиус R_{0i} и его стандартное отклонение σ_{0i} , где радиусы для каждой i -й фракции подчиняются распределению Шульца [5]. Тогда наблюдаемая интенсивность – величина аддитивная, т.е. может быть представлена в виде суммы интенсивностей рассеяния $I_i(s)$ частиц от всех M -фракций:

$$I_{\text{Poly}}(s) = \sum_{i=1}^M \alpha_i I_i(s, R_{0i}, \sigma_{0i}), \quad (1)$$

где $I_{i\text{Poly}}$ определяется формулой (П.2.1), а весовые коэффициенты α_k входят в квадрат объема i -й фракции $\alpha_i = W_i V_i^2$. Тогда $W_i = \alpha_i / V_i^2$. Нормируя весовые вклады на их сумму $|W| = \sum_i W_i$, получим $w_i = W_i / |W|$ – нормированный весовой множитель, а сумма нормированных весовых вкладов

$$D_V(R) = \sum_{i=1}^M w_i f(R_{0i}, \sigma_{0i}, R), \quad (2)$$

где R_{0i} – средний радиус R_0 в i -й фракции, а σ_{0i} – его стандартное отклонение. Таким образом, определили распределение частиц по объемам $D_V(R)$ как функцию распределения однородных ша-

ров, в которой каждая фракция подчиняется распределению Шульца [5]:

$$f_{\text{Sch}} = Cf, \quad (3)$$

$$f = (R/R_0)^z \exp(-z_1 R/R_0),$$

где $C = z_1^{z_1}/\Gamma(z_1)R_0$ — постоянная нормировки, $z_1 = z + 1 = (R_0/\sigma_0)^2$ согласно (П.1.8), R_0 — среднее значение размера частицы, σ_0 — его стандартное отклонение, $\Gamma(z)$ — гамма-функция.

Численная реализация. С целью получения достоверных результатов для сравнения между собой были использованы два метода решения обратной задачи рассеяния.

В первом, непараметрическом методе для решения обратной задачи рассеяния, используя программу GNOM [6] для полидисперсной системы однородных частиц, решали уравнение Фредгольма I рода [7], а именно находили распределение D_V по радиусам R из уравнения

$$I_{\text{exp}}(s) = (\Delta\rho_e)^2 \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} D_V(R) i_0(sR) V(R) dR, \quad (4a)$$

где $V(R) = 4\pi/3 R^3$ — объем частицы. Если предположить, что электронный контраст рассеяния $(\Delta\rho_e)^2 = (\rho_e - \rho_0)^2$ — постоянная величина, интенсивность рассеяния однородным шаром $i_0(sR) = \Phi_{\text{mono}}^2(sR)$ (формула (П.2.10)) — ядро интегрального уравнения $A(s, R) = \Phi_{\text{mono}}^2(sR)$, а неизвестная функция $y(R)$, определенная как $y(R) = R^3 D_V(R)$ с точностью до постоянной уравнения (4a), примет вид

$$\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} A(s, R) y(R) dR = I_{\text{exp}}(s). \quad (4b)$$

Метод квазирешений сводится к минимизации функционала

$$\int_{s_{\min}}^{s_{\max}} \left[\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} A(s, R) y(R) dR - I_{\text{exp}}(s) \right]^2 ds, \quad (5)$$

где $s_{\min}$ и $s_{\max}$ — экспериментальный угловой диапазон модуля вектора рассеяния. Задачу решали в программе GNOM регуляризованным методом наименьших квадратов (МНК), а именно, вводили условие минимизации функционала (5) в операторном виде: $\|Ay - I_{\text{exp}}\|^2 + \alpha\|y\|^2 = \min_y$. При $\alpha = 0$ метод регуляризации Тихонова, или регуляризованный метод наименьших квадратов (РМНК) [8] переходит в МНК с минимальной невязкой $\|Ay - f\| = \min_y$ и крайне неустойчивым решением. С увеличением α решение y_α становится

глаже и устойчивей, т.е. уменьшается норма решения $\|y_\alpha\|^2$, но увеличивается невязка. При некотором α решение y_α будет иметь умеренную гладкость и умеренную невязку. РМНК, или метод регуляризации Тихонова устойчив [9, 10].

Во втором, параметрическом методе использовали программу POLYMIX. В этом случае минимизацию невязки между экспериментальной и модельной кривыми рассеяния численно оценивали величиной среднеквадратичной невязки. Поскольку обычно кривые МУРР представляют собой быстроспадающие функции, подгонка непосредственно интенсивностей приводит к большой разнице вклада в невязку между начальными $I(s_i)$ $s_i \sim s_{\min}$ и конечными $s_i \sim s_{\max}$ точками $I_{\min}$, $I_{\max}$ соответственно. В данном случае для уменьшения динамического диапазона кривых рассеяния осуществляли поточечное “взвешивание” кривых рассеяния $\tilde{I}(s_j) = (s_j I_j)^v / s_j^\mu$. Задачу решали МНК с целевой функцией, имеющей вид

$$\chi^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n \frac{[\tilde{I}_{\text{exp}}(s_j) - \tilde{I}_{\text{mod}}(\omega, s_j)]^2}{\tilde{\sigma}_j}, \quad (6)$$

где n — число экспериментальных точек, $\tilde{I}_{\text{mod}}(\omega, s_j)$, $\tilde{I}_{\text{exp}}(s_j)$ — “взвешенные” модельная и экспериментальная кривые рассеяния, $\tilde{\sigma}_j$ — ошибка измерения в j -й точке. При работе программы POLIMIX использовали $v = \mu = 1/3$, т.е. $\tilde{I}(s_j) = \sqrt[3]{I_j}$, $\omega = [\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_R]^T$ — вектор параметров модели. При вычислении стартовых значений в координатах Кратки $(s_j I_j)^2$ соответственно брали значения $v = 1$, $\mu = -1$. Наилучшей оказывается такая модель $I_{\text{mod}}(s)$, при которой значения варьируемых параметров дают минимальное значение χ^2 .

В данной работе использовали модифицированный метод Левенберга—Марквардта, основанный на алгоритме Гаусса—Ньютона [11], реализованный в алгоритме NL2SOL [12] для программы POLYMIX [1].

Графический выбор характерного радиуса частицы и его дисперсии как стартовых параметров для расчета распределения. В основе предлагаемого подхода лежит тезис о том, что в отсутствие межчастичного взаимодействия и без учета дисперсии в размерах частиц зависимость интенсивности от вектора рассеяния в приближении очень малых углов может быть описана приближением Гинье. Используя этот факт для системы частиц, удобно оценить структурные параметры вещества. В частности, размер предполагаемой псевдочастицы может быть найден просто из графика. При построении кривой в координатах Кратки, т.е. $I s^2$, система, сводящаяся к монодисперсной,

должна иметь четко выраженный максимум, положение которого однозначно определяет искомый радиус:

$$I s^2 = I_0 s^2 \exp(-s^2 R_0^2/5), \quad s_{\max} R_0 = \sqrt{5}. \quad (7)$$

Используя (7), для работы программы можно определить стартовое значение R_0 . Поскольку рассматриваемая система является полидисперсной, для корректной работы программы POLYMIX необходимо также задавать дисперсию R_0 в виде σ_0 — среднего квадратичного отклонения R_0 . Последнее можно оценить, если аналитические выражения для приближения Гинье рассеяния от полидисперсной системы R_0^* приравнять с тем же приближением к монодисперсной системе. На практике сначала из графика Гинье находили характерный радиус инерции R_g^* системы частиц и далее в однородном приближении вычисляли характерный радиус. Далее R_g^* и R_0^* будем обозначать наблюдаемый радиус инерции и радиус шара в такой достаточно узко-полидисперсной системе, в какой графически R_g^* можно найти, как обычно делается, по наклону касательной для монодисперсных систем:

$$\ln I \equiv \ln(0) - s^2 R_g^{*2}/3 \quad (8a)$$

$$\text{или} \quad \ln I \equiv \ln(0) - s^2 R_0^{*2}/5,$$

$$R_0^* = R_g^* \sqrt{5/3}. \quad (8b)$$

Если приравнять приближение Гинье (формула (П.2.7)) для системы частиц, радиусы которых подчиняются распределению Шульца (с параметром z и средним радиусом R_0), к приближению Гинье для монодисперсной системы (8), получим

$$1 - \frac{1}{5} \frac{(z_1 + 4)(z_1 + 3)}{z_1^2} (s R_0)^2 = 1 - \frac{1}{5} (s R_0^*)^2, \quad (9)$$

откуда следует выражение для квадрата отношения радиусов $(R_0^*/R_0)^2$ в зависимости от параметра z_1 ($z_1 = z + 1$) в распределении Шульца:

$$\alpha = (R_0^*/R_0)^2 = (z_1 + 4)(z_1 + 3)/z_1^2 > 1. \quad (10)$$

Подробнее вывод формул (9), (10) описан в Приложении 2, формулы (П.2.2) и (П.2.7).

Выражение (10) — квадратное уравнение относительно z_1 :

$$(\alpha - 1) z_1^2 - 7 z_1 - 12 = 0, \quad (11)$$

одно из решений которого отрицательно, а второе дает оценочное значение z_1 . Зная z_1 , можно найти стандартное отклонение σ_0 для среднего радиуса R_0 по формуле (П.1.8).

Если из приближения Гинье и графика в координатах Кратки можно сделать “оценку сверху”

размера частиц для фракции, дающей основной вклад в рассеяние, то “оценкой снизу” может служить аппроксимация асимптотики Порода [13]. С этой целью запишем нормированный форм-фактор сферически симметричных частиц, радиусы которых подчиняются распределению Шульца (П.2.14а, П.2.14б), и вычислим асимптотику при $\xi = 2sR_0/z_1 \gg 1$ (подробнее в Приложении 2, формула (П.2.16)):

$$I(s, R_0, z) \sim \Phi_{\text{poly}}^2(\xi) \Big|_{\xi \gg 1} \approx \frac{C}{\xi^4} \left(1 + \frac{1}{(1 + \xi^2)^{z/2}} \right). \quad (12)$$

Таким образом, получили асимптотику Порода. Здесь C постоянная с целью подгонки экспериментальной кривой в области углов $sR_g > 1$. Интервал на кривой рассеяния для аппроксимации по асимптотике Порода можно выбрать приблизительно равным ширине одного шенноновского канала [14, 15] (рис. 4б, 4г, 4е):

$$\Delta s = \frac{s_{\max} - s_{\min}}{N + 1} = \frac{\pi}{D_{\max}}. \quad (13)$$

В случае сферически симметричных частиц $D_{\max} = 2R_0$, следовательно $\Delta s = \pi/2R_0$.

КРЕМНЕЗОЛИ

В качестве модельных систем для отработки описанного выше подхода были выбраны растворы кремнезелей Ludox TM50™ (50% SiO₂, 0.3% Na) и SM™ (30% SiO₂, 0.2% Na), изготовленные компанией Grace Davidson. Использовали растворы в концентрации 0.5 мг/мл. Расстояние образец—детектор составляло ~2500 мм, время экспозиции — 600 с. На рис. 2 представлены экспериментальные кривые МУРР для растворов кремнезелей.

Исследуемые растворы представляют собой не взаимодействующие системы. Показателем высокой достоверности проведенного эксперимента является тот факт, что кривая рассеяния от смеси в равных пропорциях растворов TM50 и SM практически является средним арифметическим между кривыми от растворов TM50 и SM (рис. 2, кривая 3).

ВЫЧИСЛЕНИЕ СРЕДНЕГО РАДИУСА ЧЕРЕЗ ИНВАРИАНТ ПОРОДА

Важной интегральной характеристикой интенсивности рассеяния является так называемый инвариант Порода [13]:

$$Q = \int_0^\infty s^2 I(s) ds. \quad (14)$$

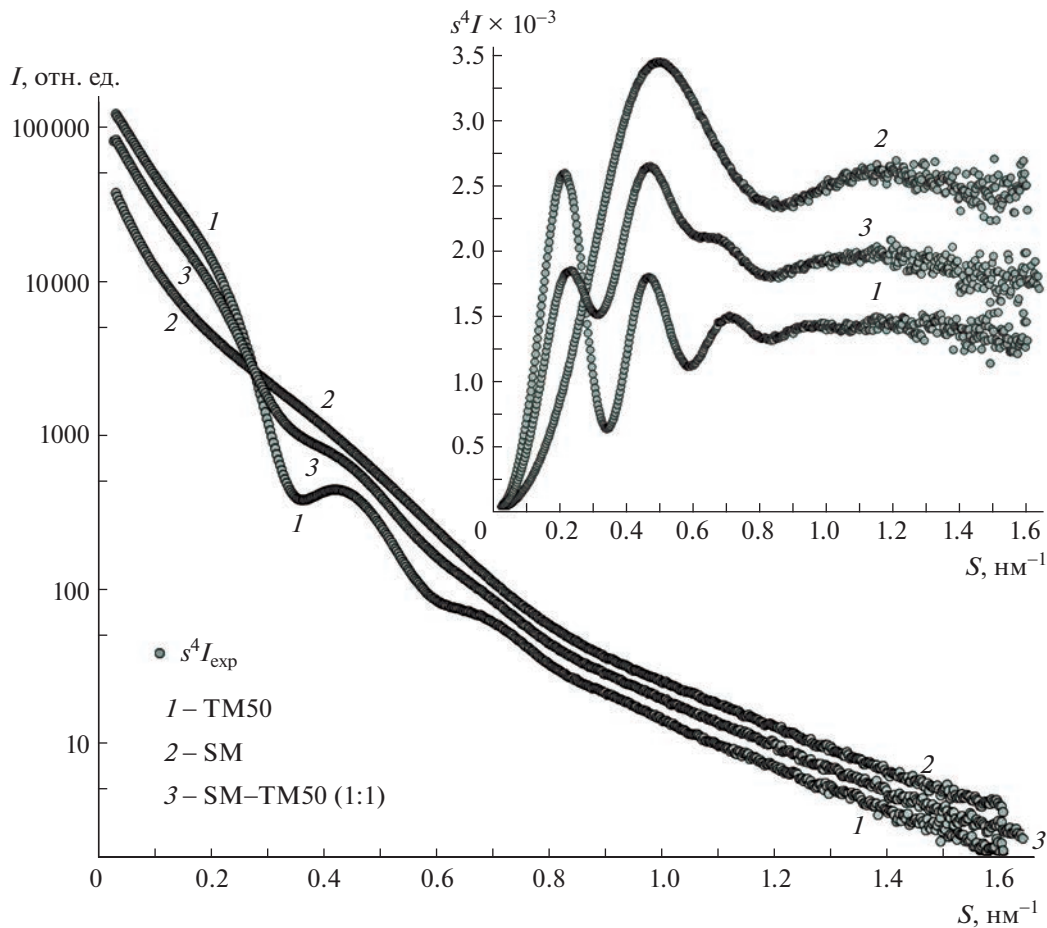


Рис. 2. Экспериментальные кривые МУРР от растворов кремнезелей: 1– ТМ50, 2 – SM, 3 – смешанный (1:1) раствор SM–ТМ50. На вставке те же графики в зависимости от $s^4I(s)$.

Графический расчет Q в программе Origin [16] представлен на рис. 3.

В частности, для однородных частиц из соотношений $\lim_{s \rightarrow \infty} s^4 I(s) = 2\pi\rho S$ и $Q = 2\pi^2\rho^2V$ (здесь ρ – плотность частицы, S и V – площадь поверхности и объем частицы соответственно) можно получить формулу для определения удельной поверхности частиц [17–19]:

$$S/V = (\pi/Q) \lim_{s \rightarrow \infty} s^4 I(s). \tag{15}$$

Разделив S/V на плотность $\rho \sim 2 \text{ г/см}^3 = 2 \times 10^6 \text{ г/м}^3$, получим $S/(V\rho)$ – удельную поверхность частицы. Кроме этого соотношения можно найти характерный радиус частиц: $S/V = 3/R$. Полученные результаты сведены в табл. 1.

**РАСЧЕТ СТАРТОВЫХ ЗНАЧЕНИЙ
ИЗ ОБЛАСТИ ГИНЬЕ**

По новому алгоритму, описанному выше, был проведен расчет стартовых значений R_0 и STD

(стандартного отклонения для R_0), обозначенного ниже σ_0 . Построения, проведенные по результатам вычислений, представлены на рис. 4.

Для ТМ50 и SM (рис. 4а, 4в) характерные радиусы инерции R_g^* рассчитывали геометрически по наклону касательной в координатах Гинье $\lg I(s^2)$: для ТМ50 (рис. 3а) $R_g^* = 11.5 \text{ нм}$ в диапазоне $s \in [0.042, 0.34] \text{ нм}^{-1}$, для SM (рис. 3в) $R_{g1}^* = 10.7 \text{ в}$

Таблица 1. Результаты расчета из графиков рис. 2 малоугловых инвариантов inv-Q, характерного радиуса частиц и их удельной поверхности

Характеристики	SM	TM50
$\lim_{s \rightarrow \infty} (s^4 I(s))$	25	14
inv-Q	114.3	153.5
$S/V, \text{ нм}^{-1}$	0.687	0.287
$R, \text{ нм}$	4.4	10.5
$S/(V\rho), \text{ м}^2/\text{г}$	343	144

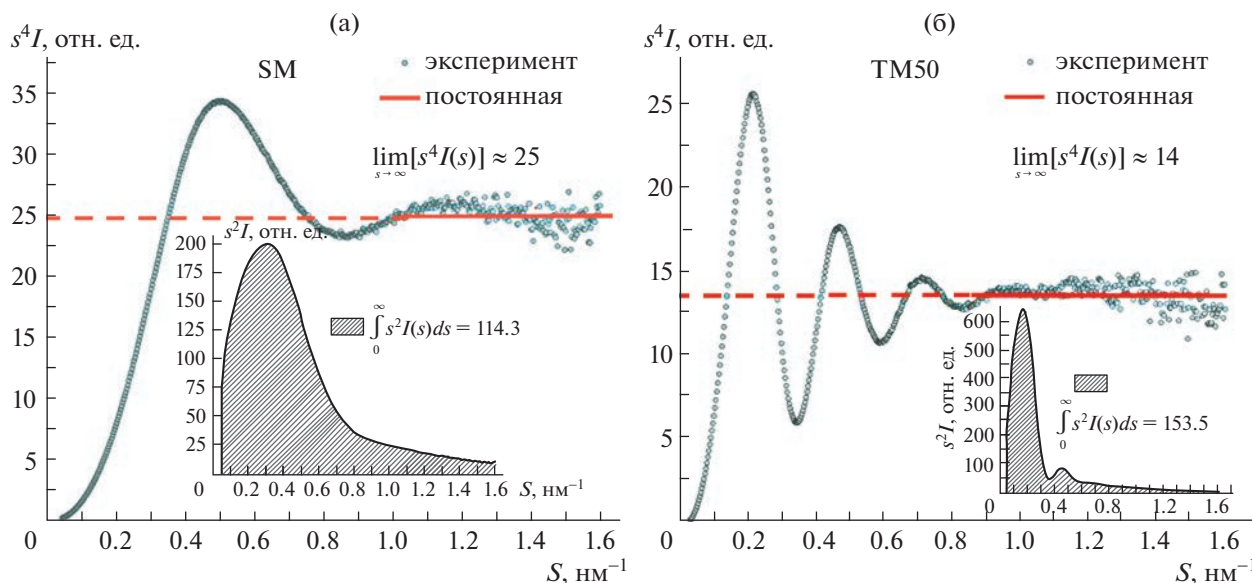


Рис. 3. Экспериментальные кривые рассеяния от образцов SM (а) и TM50 (б) в зависимости от $s^4 I$. На вставке — площадь под кривой рассеяния в координатах Кратки $s^2 I$.

диапазоне $s \in [0.013, 0.019] \text{ nm}^{-1}$, $R_{g2}^* = 5.4 \text{ nm}$ $s \in [0.039, 0.063] \text{ nm}^{-1}$. Затем вычисляли среднее арифметическое $\langle R_g^* \rangle = (R_{g1}^* + R_{g2}^*)/2 = 8.1 \text{ nm}$, откуда $R_0^* = \langle R_g^* \rangle \sqrt{5/3} = 10.4 \text{ nm}$. Подгонку в координатах Кратки по формуле (7) осуществляли по всей кривой. На вставках рис. 3 можно заметить существенный сдвиг в положении максимума между экспериментальной кривой, построенной в координатах Кратки, и подгоняемой к ней кривой стартового приближения, взятого в данном случае по экспоненциальному приближению. Смещение в положении максимумов определяет величину стандартного отклонения σ_0 для стартового значения радиуса R_0 , рассчитанного по экспериментальной кривой в экспоненциальном приближении (5) как $R_0 = \sqrt{5/s_{\max}}$. Различие в положении максимумов, точнее квадрат их отношения $(R_0^*/R_0)^2$, определяет полуширину в распределении Шульца для стартового приближения через формулы (8), (9) и

(П.1.8). Найденные из графиков и вычисленные параметры R_0 , R_0^* приведены на рис. 3, а все параметры, в том числе промежуточные α и z_1 , приведены в табл. 2. Из-за более широкой полидисперсности для раствора SM найти R_0^* из области Гинье оказалось сложнее, чем для образца TM50. Неопределенность в выборе области, к которой можно провести касательную, привела к расчету среднего арифметического по двум касательным (рис. 4в). Такой вариант расчета вызван тем, что раствор SM оказался более полидисперсным, и для него область Гинье плохо выражена. Другой вариант расчета R_0^* для образца SM предложен в следующем разделе и в Приложении 3. Из рис. 4д видно, что для смеси TM50–SM в интенсивности рассеяния сами фракции хорошо разделены, поэтому подгонку по формуле (7) можно провести отдельно для каждой составляющей, интервалы подгонки вблизи соответствующего максимума показаны на рис. 4д вертикальными стрелками.

Таблица 2. Стартовые параметры по приближению Гинье и положению максимумов в координатах Кратки, вычисленные из графиков рис. 3а, 3в, 3д

Образец	R_g^* , нм	R_0^* , нм	$s_{\max}$, нм	R_0 , нм	α	$z_1(\alpha)$	σ_0 , нм
TM50	11.5	14.8	0.162	13.3	1.24	31.0	2.4
SM	8.1	10.4	0.313	7.14	1.45	17.1	1.72
смесь SM–TM50 (1 : 1)							
TM50		13.5	0.167	13.1	136	136	1.12
SM		5.72	0.436	5.13	30.4	30.4	0.93

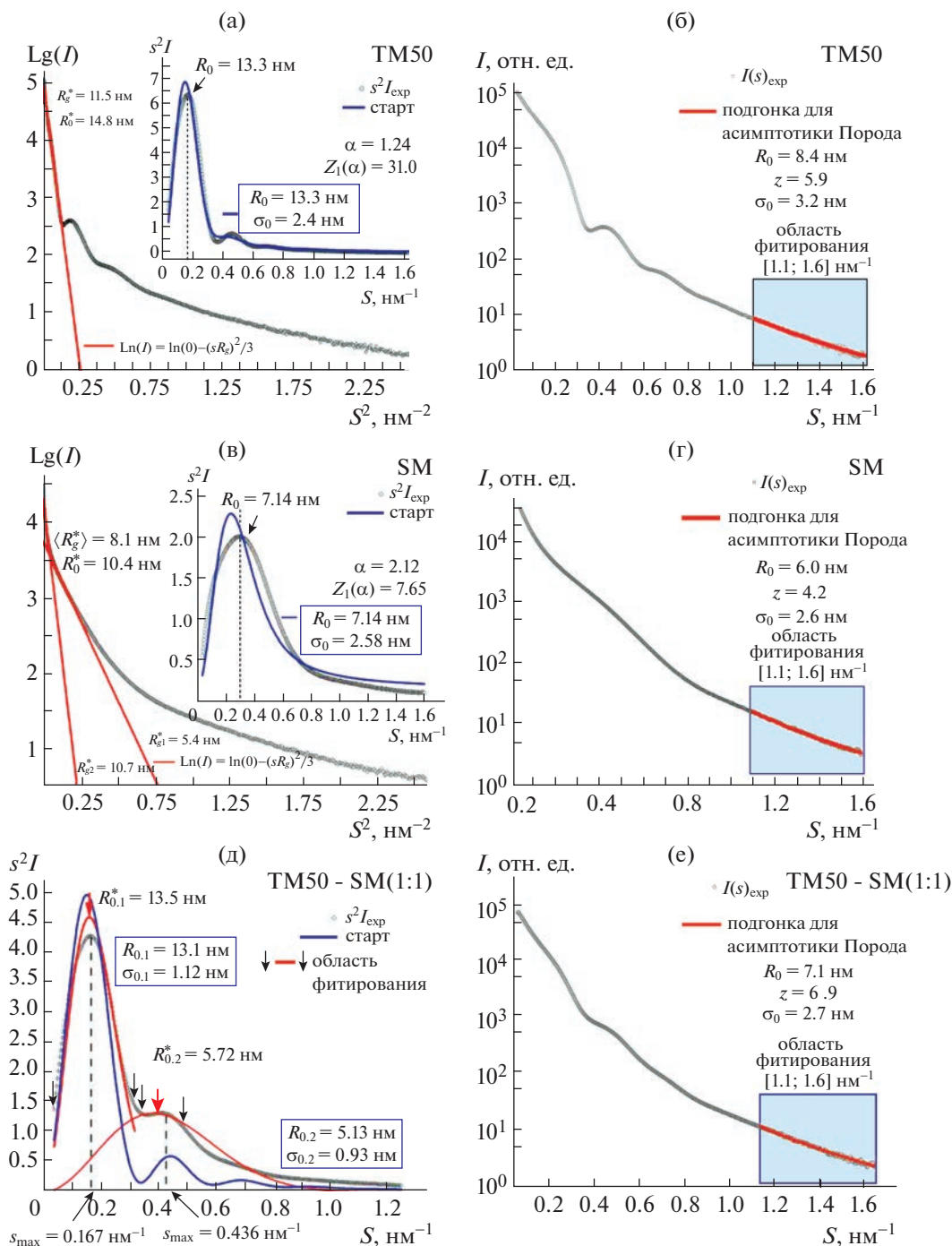


Рис. 4. Расчет стартовых параметров распределений для кривых МУРР растворов TM50 (а, б) и SM (в, г). Вычисленные из приближения Гинье (R_0)_{max} для “оценки сверху” (а, в, д) и из асимптотики Порода (R_0)_{min} для “оценки снизу” (б, г, е). Точки – эксперимент, сплошная линия: на основном графике – приближение Гинье, на вставке – кривая рассеяния в координатах Кратки, СТАРТ – стартовое приближение, вычисленное по предложенной методике расчета стартовых параметров.

ВЫВОД ОБОБЩЕННОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ ГИНЬЕ–ПОРОДА В КООРДИНАТАХ КРАТКИ

На практике для сильно полидисперсных систем, таких как образец SM, области Гинье вообще может не существовать, в этом случае в каче-

стве модельной кривой можно использовать обобщенное приближение Гинье–Порода. Получить его можно разными методами. Поскольку необходимо получить из него R_0 как “оценку сверху”, можно разложить его до более высоких,

Таблица 3. Результат расчета интервала $R_0 \in [R_0^{\max}, R_0^{\min}]$ для стартовых параметров при “оценке сверху” по приближению Гинье и положению максимумов (7) и “оценки снизу” по асимптотике Порода (12)

START	Приближение Гинье (max)		Асимптотика Порода (min)	
	R_0 , нм	σ_0 , нм	R_0 , нм	σ_0 , нм
TM50	13.3	2.4	8.4	3.2
SM	7.1	1.72	6.0	2.6
Смесь SM–TM50 (1 : 1)				
TM50	13.1	1.1	7.1	2.7
SM	5.1	0.9		

чем квадрат, степеней ряда по переменной sR_0 при $sR_0 \ll 1$ квадрата форм-фактора однородного шара $\Phi_{\text{mono}}^2(sR_0)$ [17], [18], [19], подробнее в Приложении 2 (П.2.10).

$$\Phi_{\text{mono}}^2(sR_0) = 9 \left(\frac{\sin(sR_0) - sR_0 \cos(sR_0)}{(sR_0)^3} \right)^2 \approx \approx 1 - \frac{(sR_0)^2}{5} + \frac{3(sR_0)^4}{175} + \frac{4(sR_0)^6}{4725}, \quad (16)$$

если ограничиться следующим за квадратичным слагаемым и построить обобщенное приближение Гинье–Порода вида: $I_{\text{mod}}(s) = I_0 / [1 + k_1 (sR_0)^2 + k_2 (sR_0)^4]$, где I_0 постоянная, k_1 и k_2 – числовые коэффициенты, их легко определить через Паде-аппроксимацию [20] $k_1 = 1/5$, $k_2 = 4/175$. Тогда модельная интенсивность рассеяния в координатах Кратки запишется в виде

$$s^2 I_{\text{mod}} = \frac{I_0 s^2}{1 + (sR_0)^2/5 + 4(sR_0)^4/175}. \quad (17)$$

Эта функция имеет максимум в точке $\max(sR_0) = 2.57$. Взяв в расчет в (16) следующий член разложения, тем же способом можно вычислить соответствующее приближение Гинье–Порода:

$$s^2 I_{\text{mod}} = \frac{I_0 s^2}{1 + (sR_0)^2/5 + 4(sR_0)^4/175 + 47(sR_0)^6/23625} \quad (18)$$

с $\max(sR_0) = 2.206$, откуда характерный радиус частиц можно найти из положения максимума $R_0 = 2.206/s_{\text{max}}$. Таким образом, чем с большей точностью вычислено $s^2 I_{\text{mod}}$, тем ближе к единице отношение R_0^*/R_0 , больше z_1 и, следовательно,

меньше стандартное отклонение σ_0 для найденного стартового значения R_0 . Рост точности приближения Гинье–Порода при использовании аппроксимации Паде увеличивается вместе с показателем степени полинома в знаменателе $M = 4.6$. (подробнее в Приложении 3).

РАСЧЕТ ХАРАКТЕРНЫХ ЗНАЧЕНИЙ РАДИУСА ЧАСТИЦ И ЕГО СТАНДАРТНОГО ОТКЛОНЕНИЯ ДЛЯ ПОЛИДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ

Наибольший интерес для рассмотрения представляет именно смесь растворов TM50 и SM, так как при решении по программе POLYMIX такая система должна задаваться двумя отдельными компонентами со своими стартовыми параметрами. Поиск радиуса частиц R_0^* в координатах $\lg I(s^2)$ (координатах Кратки) (рис. 4в) не является единственно возможным. Учитывая сделанный выше вывод об отсутствии межчастичного взаимодействия, распределение по размерам в смеси представляет собой хорошо разрешающиеся максимумы, соответствующие распределению для растворов TM50 и SM по отдельности.

Поэтому для экспериментальной кривой от смеси растворов TM50 и SM (1 : 1) на рис. 4д можно в два этапа найти стартовое значение радиуса и его стандартное отклонение:

– по положению каждого максимума $s_{\text{max}1}$, $s_{\text{max}2}$ вычислить радиусы частиц в бинарной смеси $R_{0i} = \sqrt{5}/s_{\text{max}i}$ ($i = 1, 2$);

– осуществить подгонку по формуле (7) вблизи каждого из максимумов, области указаны вертикальными стрелками, вычислить, соответственно, R_{0i}^* ($i = 1, 2$), найти квадрат отношения $\alpha = (R_0^*/R_0)^2$, затем, решив квадратное уравнение (11) относительно параметра Шульца z_1 , найти стандартное отклонение σ_0 по формуле (П.1.8).

В табл. 2 приведены вычисленные по предложенному алгоритму параметры R_0 , σ_0 как для отдельных фракций TM50 и SM, так и для их смеси. Кроме того, расчет z_1 необходим для построения стартового приближения (кривые СТАРТ на рис. 5в, 5ж, 5л)). В табл. 3 представлены полученные области распределения частиц по размерам $D_V(R)$ как из начального участка кривой, так и из области Порода (рис. 3б, 3г, 3е). Область подгонки выделена на рис. 3б, 3г, 3е серым фоном, она соответствует последнему шенноновскому каналу на кривой рассеяния, вычисленному по формуле (13). Асимптотика Порода (10) вычислена в Приложении 2, формулы (П.2.13) и (П.2.14).

Вычисленные по описанному выше алгоритму значения параметров, приведенные в табл. 3, использовали как стартовые. Для расчета по про-

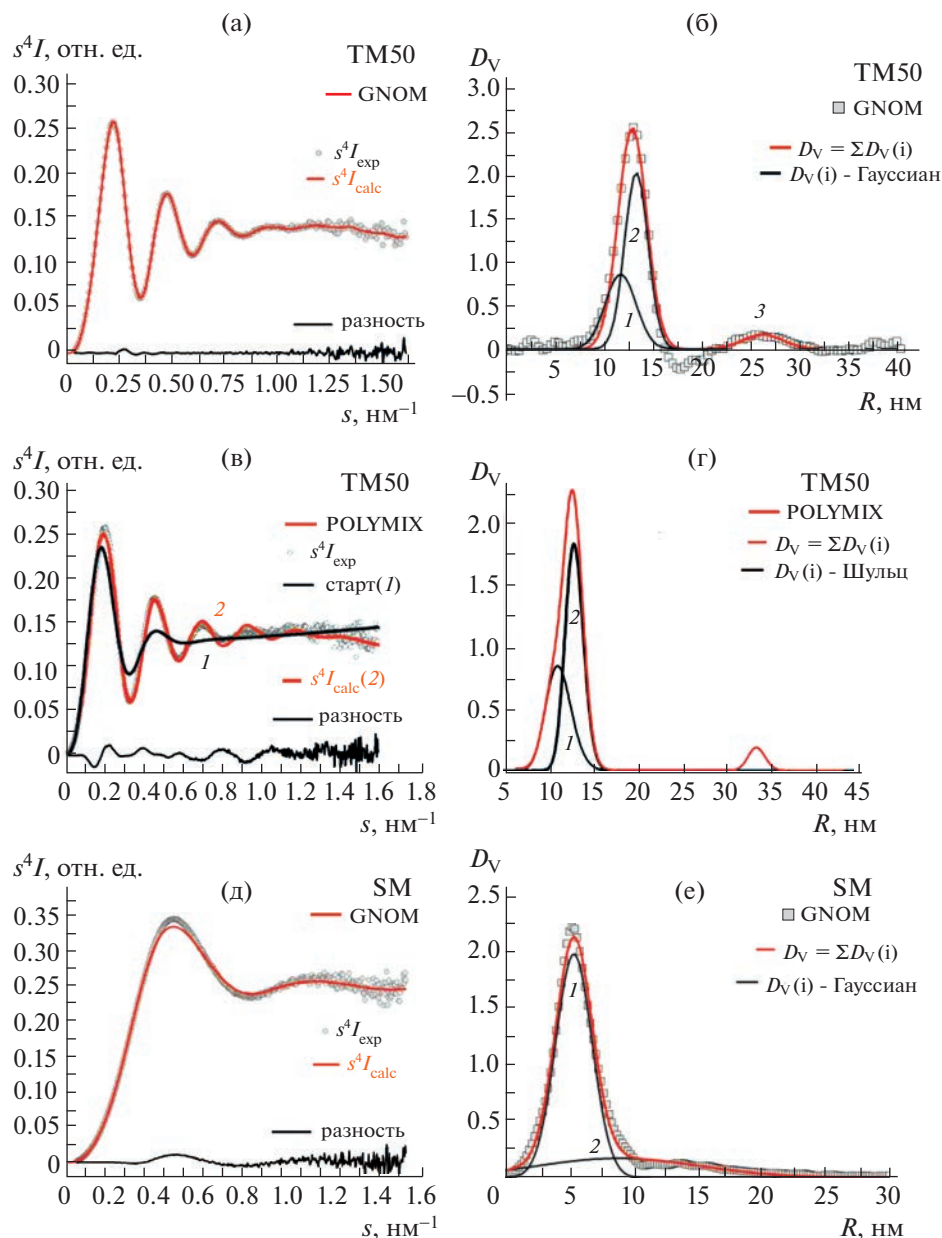


Рис. 5. Экспериментальные и теоретические кривые МУРР от исследуемых растворов, построенные в координатах Кратки (а, в, д, ж, и, л) и распределения по размерам, полученные по программам GNOM (б, е, к), профиль распределения D_V и его разложение на гауссовы компоненты. Для POLIMIX также показана стартовая кривая, рассчитанная из табл. 3 (в, ж, л).

грамме POLYMIX был проведен поиск самих распределений, а также сравнение результатов работы программ GNOM и POLYMIX. На рис. 5 представлены получившиеся распределения (б, г, е, ж, к, м), а также построенные в зависимости от $s^4I(s)$ модельные и экспериментальные кривые рассеяния (а, в, д, ж, и, л).

На рис. 5 обозначены компоненты, для которых в соответствующих программах были рассчитаны окончательные параметры распределений, представленные в табл. 4.

Из рис. 5к, 5м и табл. 4 можно заметить, что распределения по размерам для смеси TM50 и SM включают в себя максимумы, присутствующие в распределениях для отдельных систем, что свидетельствует о корректности работы программ. Расхождение в распределении примеси больших частиц между расчетами по программам GNOM и POLYMIX связано с их малым вкладом в рассеяние и неустойчивости их обнаружения при обработке экспериментальных кривых рассеяния. Параметр R_f в табл. 4 — это интегральная невязка

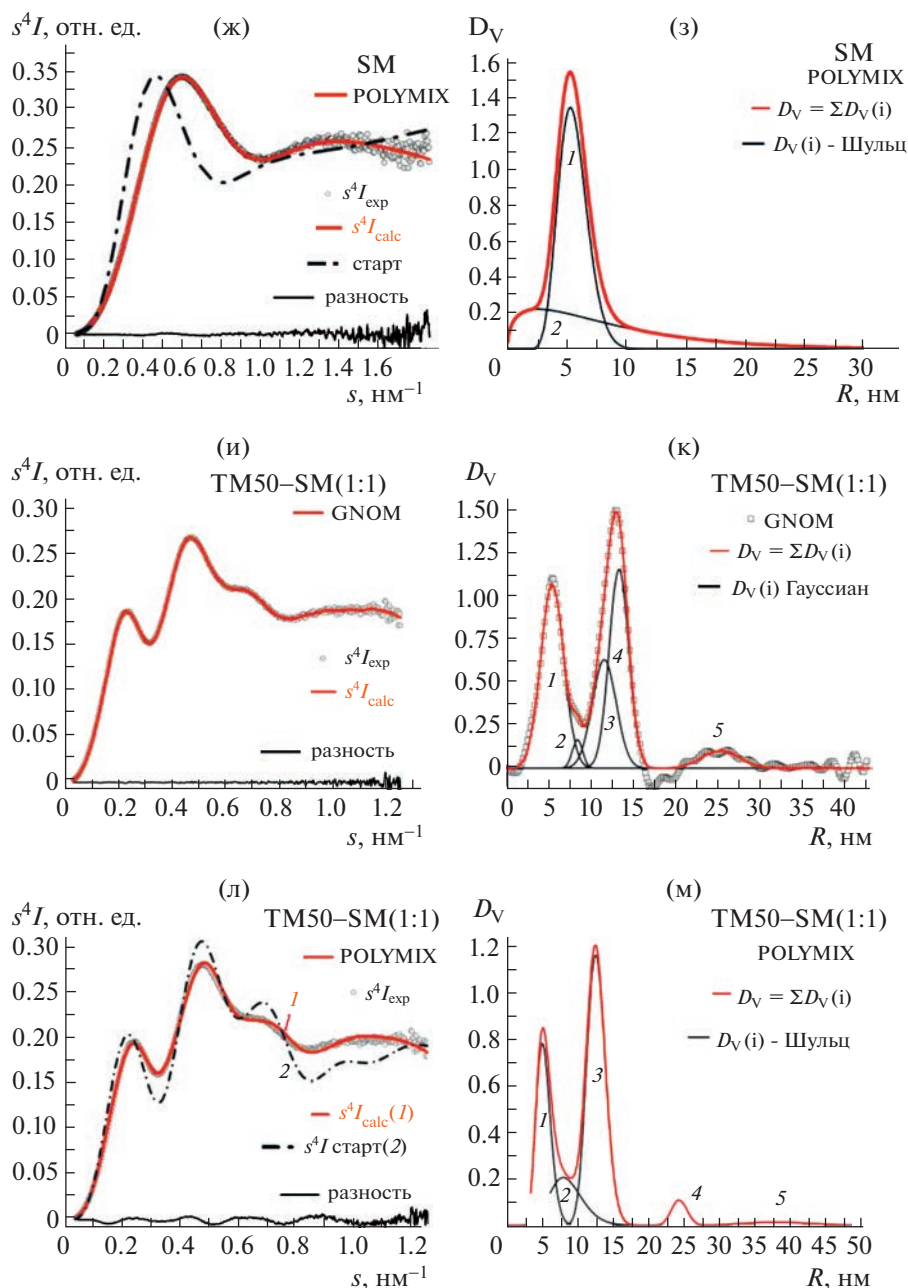


Рис. 5. Окончание

между экспериментальными и теоретическими кривыми в координатах Кратки (поточечная разность между экспериментальной и модельными кривыми на рис. 5).

ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет стартового приближения из области Гинье возможен для полидисперсных систем с достаточно узким распределением по размерам. В данном случае область Гинье на кривой рассеяния образца TM50 выглядит более однозначно,

чем на кривой рассеяния образца SM. Для сильно полидисперсных образцов область Гинье вообще может не наблюдаться. В этом случае радиус R^* удобнее искать, например, так же, как и для смеси SM-TM50, т.е. используя экспоненциальное приближение (7) или паде-аппроксимацию (Приложение 3). В частности, можно строить стартовое приближение для образца SM при разных степенях полинома в знаменателе (рис. 7б, кривые 1, 2). При этом с ростом степени знаменателя от $M = 4$ до 6 уменьшается стандартное отклонение для стартового распределения Шульца.

Таблица 4. Итоговые параметры распределений компонентов, рассчитанные по программам GNOM и POLYMIX с заданием стартовых значений по использованной методике

Образец	TM50 GNOM			TM50 POLYMIX		
	$w, \%$	$R_0, \text{нм}$	$\sigma_0, \text{нм}$	$w, \%$	$R_0, \text{нм}$	$\sigma_0, \text{нм}$
1	32.8	11.5	1.56	37.0	11.4	1.44
2	58.9	13.1	1.19	57.6	13.2	1.03
3	8.3	25.9	2.07	5.4	33.7	0.95
R_f	8.88×10^{-5}			1.91×10^{-4}		
$\langle \text{max1} \rangle$	$w = 91.7; \langle R_0 \rangle = 12.5; \langle \sigma_0 \rangle = 1.3$			$w = 94.6; \langle R_0 \rangle = 12.5; \langle \sigma_0 \rangle = 1.2$		
$\langle \text{max2} \rangle$	$w = 8.3; \langle R_0 \rangle = 25.9; \langle \sigma_0 \rangle = 2.1$			$w = 5.4; \langle R_0 \rangle = 33.7; \langle \sigma_0 \rangle = 1.0$		
	SM GNOM			SM Polymix		
1	73	5.4	1.4	60	5.5	1.4
2	27	8.8	6.4	40	8.8	6.8
R_f	1.85×10^{-4}			1.64×10^{-4}		
$\langle \text{max} \rangle$	$\langle R_0 \rangle = 6.3; \langle \sigma_0 \rangle = 2.75$			$\langle R_0 \rangle = 6.8; \langle \sigma_0 \rangle = 3.7$		
	смесь SM–TM50 (1 : 1)					
	GNOM			POLYMIX		
1	36.2	5.4	1.4	26.6	5.4	1.0
2	2.5	8.4	0.6	15.6	8.8	2.3
3	22.2	11.5	1.4	51.4	12.8	1.3
4	33.4	13.3	1.2	4.1	24.5	2.1
5	5.7	25.3	2.2	2.3	38.6	4.9
R_f	5.19×10^{-5}			9.16×10^{-5}		
$\langle \text{max1} \rangle$	$w = 38.7; \langle R_0 \rangle = 5.6; \langle \sigma_0 \rangle = 1.35$			$w = 42.2; \langle R_0 \rangle = 6.7; \langle \sigma_0 \rangle = 1.5$		
$\langle \text{max2} \rangle$	$w = 55.6; \langle R_0 \rangle = 12.6; \langle \sigma_0 \rangle = 1.3$			$w = 51.4; \langle R_0 \rangle = 12.8; \langle \sigma_0 \rangle = 1.3$		
$\langle \text{max3} \rangle$	$w = 5.7; \langle R_0 \rangle = 25.3; \langle \sigma_0 \rangle = 2.2$			$w = 6.4; \langle R_0 \rangle = 29.6; \langle \sigma_0 \rangle = 3.1$		

На графиках, построенных по результатам программ GNOM и POLYMIX, можно проследить за соответствием между параметрами в разложении распределения $D_V(R)$ на парциальные составляющие.

В частности, из них следует минимальное различие среднего радиуса R_0 и его стандартного отклонения σ_0 для образца SM и первых двух парциальных распределений для образца TM50. В расчетах по программам GNOM и POLYMIX для массовых долей компонент w (%) также наблюдается небольшое различие (табл. 4, рис. 6).

Аналогично для смеси SM–TM50 (1 : 1) совпадение в результатах расчетов по программам GNOM и POLIMIX наблюдается для первых двух парциальных распределений по радиусам. В целом наблюдается практически полное совпадение между параметрами для парциальных распределений, вычисленных по программе POLIMIX,

и разложений $D_V(R)$ на составляющие, полученные по программе GNOM.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью инварианта Порода из кривых МУРР водных растворов кремнезоль SM и TM50 были найдены средний радиус частиц и их удельная поверхность $SSA = S/(V\rho)$. Для SM получены средний радиус $R_0 = 6.8$ нм, удельная поверхность $S/(V\rho) = 343$ м²/г, по данным Ludox® для SM $R = 7$ нм, $SSA = 350$ м²/г. Для TM50 получены $R_0 = 12.5$ нм, $S/(V\rho) = 144$ м²/г, литературные данные отсутствуют.

Получено аналитическое выражение (9) (П.2.7) области Гинье для полидисперсной системы с достаточно узким распределением частиц по размерам. С помощью полученного выражения сделана “оценка сверху” для среднего радиуса

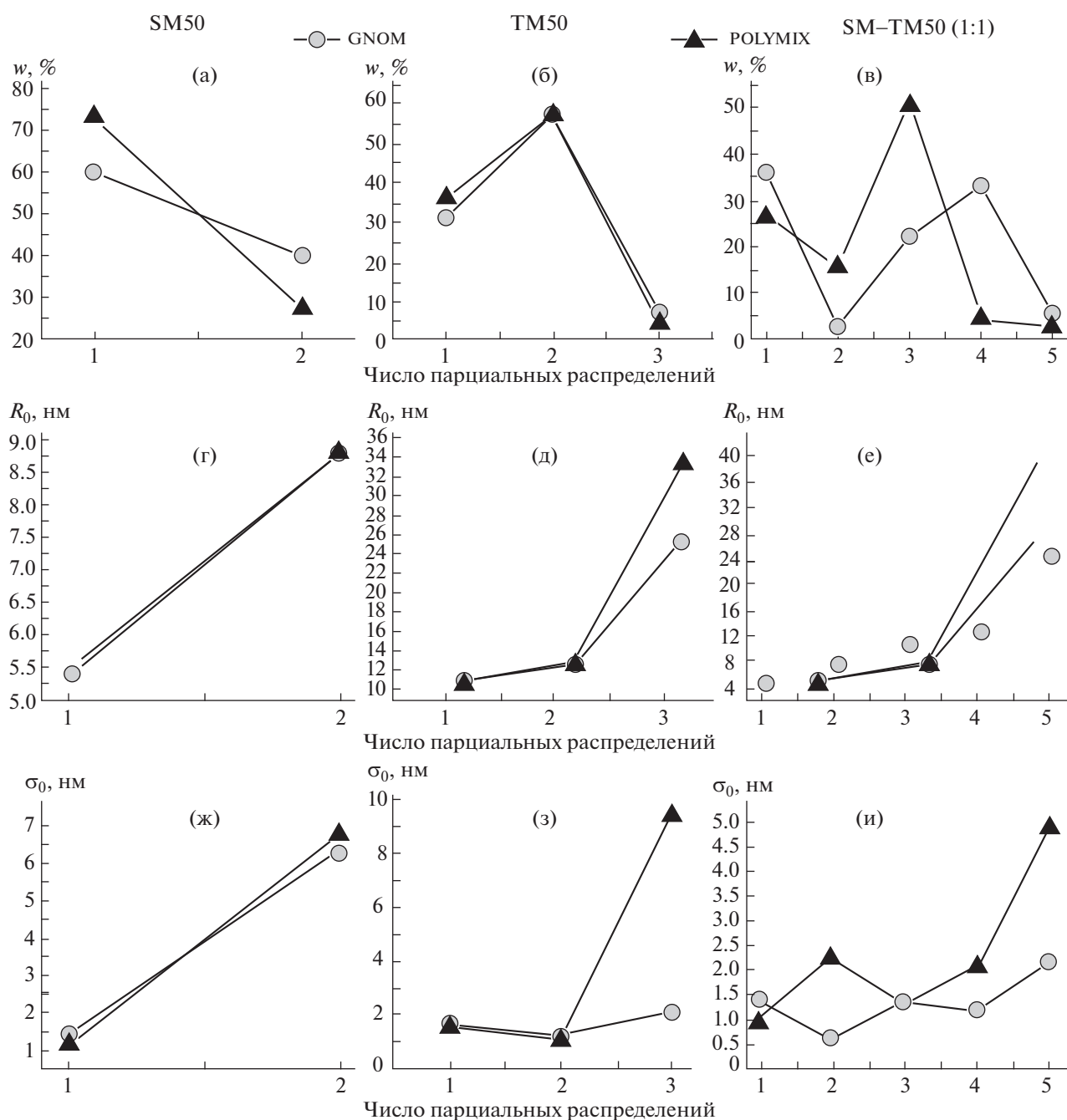


Рис. 6. Графическое представление (табл. 4) зависимостей параметров распределений: массовых вкладов $w, \%$ (а, б, в), средних радиусов R_0 (г, д, е) и стандартного отклонения σ_0 (ж, з, и) от порядкового номера парциального распределения. Первый столбец для образца SM, второй – TM50; третий – смесь SM–TM50 (1:1).

$(R_0)_{\max}$ и его стандартного отклонения σ_0 (формулы (П.2.7), (П.2.8)). Предложены два варианта для “оценки сверху” радиуса полидисперсной системы:

– для узкополидисперсной системы частиц из приближения Гинье и экспоненциального приближения (7) в координатах Кратки для образца TM50 (рис. 3а);

– для широкополидисперсной системы, когда область Гинье не определена, можно использо-

вать обобщенное приближение Гинье–Порода в координатах Кратки (рис. 7 в Приложении 3).

Рассчитана асимптотика Порода для полидисперсной системы, из нее была получена “оценка снизу” для диапазона радиусов частиц.

Из оценок “сверху” и “снизу” найдены интервалы распределений $D_V(R)$ стартовых значений радиусов $R = R_0 \pm \sigma_0$:

– для TM50 $R \in [8.4 \pm 3.2, 13.3 \pm 2.4]$,

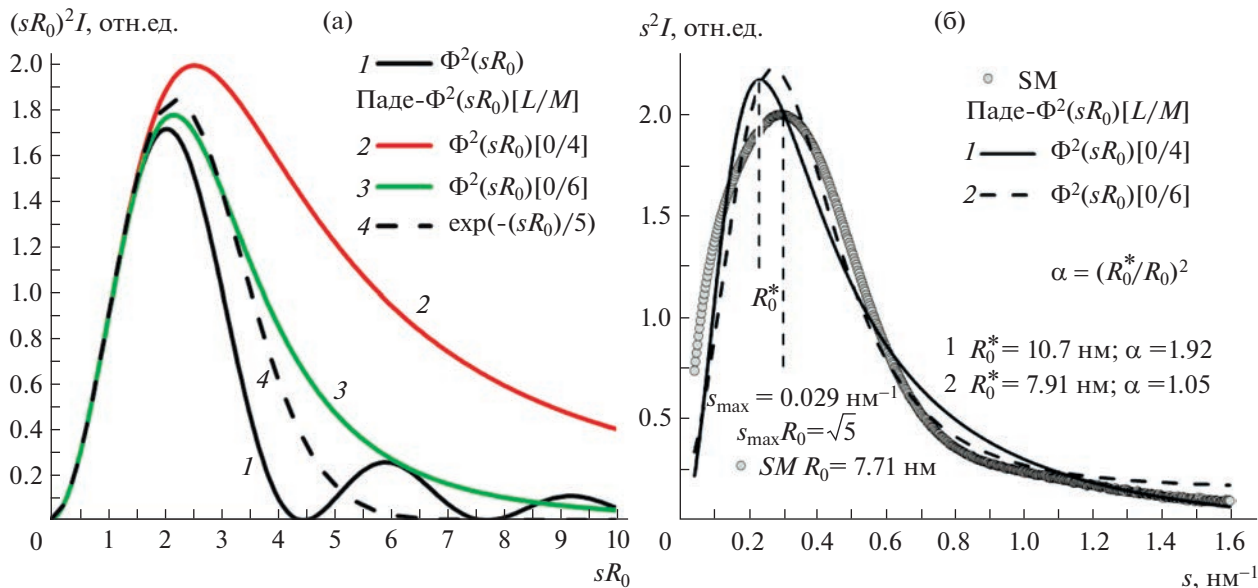


Рис. 7. Обобщенные приближения Гинье–Порода интенсивности рассеяния в безразмерных координатах Кратки для однородного шара (1) и его паде-аппроксимация со степенью полинома в знаменателе (2 – $M=4$, 3 – $M=6$), а также экспоненциальное приближение (4) (а); б – подгонка к экспериментальной кривой кремнезоля SM обобщенного приближения Гинье–Порода, полученного из аппроксимации Паде со степенью полинома (1 – $M=4$, 2 – $M=6$).

– для SM $R \in [6.0 \pm 2.6, 7.1 \pm 2.6]$,

– для смеси SM–TM50 (1 : 1) два интервала: $R_1 \in [7.1 \pm 2.7, 13.1 \pm 1.1]$ и $R_2 \in [5.1 \pm 0.9, 7.1 \pm 2.7]$.

Выявлено, что образцы кремнезелей достаточно монодисперсны, поэтому их смесь можно рассматривать как две отдельные компоненты (фракции) распределения частиц. Однако сами по себе фракции имеют сложный профиль: компонента для TM50 состоит из трех элементарных составляющих, а компонента SM – из двух. Для смеси TM50 и SM (1 : 1), соответственно, получается $3 + 2 = 5$ элементарных составляющих, описывающих профиль распределения бинарной смеси. Для повышения достоверности решения с помощью программы POLYMIX был проведен сравнительный анализ параметров распределений $D_V(R)$, полученных по программе GNOM. С этой целью распределение, полученное по программе GNOM, было параметризировано с использованием Гауссовых компонент. Показано, что параметры компонент в распределении Шульца, рассчитанные по программе POLYMIX, близки с точностью не более чем 7% к гауссовым компонентам распределения $D_V(R)$, вычисленным по программе GNOM.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Средний объем и радиус для частиц, подчиняющихся распределению Шульца

Используя формулу (3) для распределения Шульца, определение среднего объема одной частицы запишем в виде

$$\begin{aligned} \langle V_1 \rangle &= \int_0^\infty V(R) f_{\text{Sch}}(z, R_0, R) dR = \frac{4\pi}{3} \frac{z_1^{z_1}}{R_0 \Gamma(z_1)} \times \\ &\times \int_0^\infty R^3 (R/R_0)^z \exp(-z_1 R/R_0) dR, \\ \langle V_1 \rangle &= \frac{4\pi}{3} \frac{(z_1/R_0)^{z_1}}{\Gamma(z_1)} \int_0^\infty R^{z+3} \exp(-z_1 R/R_0) dr, \end{aligned}$$

обозначим $\lambda \equiv z_1/R_0$; $z + 3 = z_1 + 3 - 1$

$$\langle V_1 \rangle = \frac{4\pi}{3} \frac{\lambda^{z_1}}{\Gamma(z_1)} \int_0^\infty \exp(-\lambda R) R^{\beta_V-1} dR,$$

где $\beta_V = z_1 + 3$.

Воспользуемся табличным интегралом

$$J(\lambda, \beta) = \int_0^\infty \exp(-\lambda x) x^{\beta-1} dx = \Gamma(\beta)/\lambda^\beta, \quad (\text{П.1.1})$$

и получим

$$\begin{aligned} \langle V_1 \rangle &= \frac{4\pi}{3} \frac{\lambda^{z_1}}{\Gamma(z_1)} \frac{\Gamma(\beta_V)}{\lambda^{\beta_V}} = \frac{4\pi}{3} \frac{\lambda^{z_1}}{\Gamma(z_1)} \frac{\Gamma(z_1 + 3)}{\lambda^{z_1+3}} = \\ &= \frac{4\pi}{3} \frac{\Gamma(z_1 + 3)}{\Gamma(z_1)} \frac{1}{\lambda^3}, \end{aligned}$$

используя свойство

$$\Gamma(p+n) = (p+n-1)(p+n-2)\dots(p+1)p\Gamma(p), \quad (\text{П.1.2})$$

получим

$$\langle V_1 \rangle = (4\pi/3)(z_1+2)(z_1+1)z_1/\lambda^3.$$

Таким образом, средние объемы частиц, радиусы которых можно описать распределением Шульца, могут быть рассчитаны по формуле

$$\langle V_1 \rangle = \frac{4\pi(z_1+2)(z_1+1)}{3} \frac{R_0^3}{z_1^2}, \quad (\text{П.1.3})$$

где R_0 – параметр в распределении Шульца. Покажем, что R_0 совпадает со средним значением для распределения Шульца:

$$\begin{aligned} \langle R \rangle &= \int_0^\infty R f(z, R_0, r) dR, \\ \langle R \rangle &= \frac{z_1^{z_1}}{R_0 \Gamma(z_1)} \int_0^\infty R (R/R_0)^z \exp(-z_1 R/R_0) dR. \end{aligned} \quad (\text{П.1.4})$$

Чтобы привести интеграл к стандартному виду, введем переменную $\beta_0 = z_1 + 1$, тогда, используя $\Gamma(z_1 + 1) = z_1 \Gamma(z_1)$, получим

$$\begin{aligned} \langle R \rangle &= \lambda^{z_1} / \Gamma(z_1) \int_0^\infty \exp(-\lambda r) r^{\beta_0-1} dr = \left[\lambda^{z_1} / \Gamma(z_1) \right] \times \\ &\times \left[\Gamma(z_1 + 1) / \lambda^{z_1+1} \right] = z_1 / \lambda = R_0. \end{aligned}$$

Таким образом, средний радиус системы частиц в точности равен одному из параметров в распределении Шульца:

$$\langle R \rangle = \int_0^\infty r f(z, R_0, r) dr = R_0. \quad (\text{П.1.5})$$

Аналогично вычисляется стандартное отклонение σ_0 . Для этого воспользуемся формулой для дисперсии

$$D(r) = \langle R^2 \rangle - (\langle R \rangle)^2,$$

где

$$\langle R^n \rangle = \int_0^\infty r^n f(z, R_0, R) dR.$$

Причем случай при $n = 1$ уже вычислен ((П.1.4) и (П.1.5)): $\langle R \rangle = R_0$. Вычислим $\langle R^2 \rangle$:

$$\langle R^2 \rangle = \frac{z_1^{z_1}}{R_0 \Gamma(z_1)} \int_0^\infty R^2 (R/R_0)^z \exp(-z_1 R/R_0) dR. \quad (\text{П.1.6})$$

Делая ту же подстановку $\lambda = z_1/R_0$, как при вычислении объема частицы, и полагая $\beta = z_1 + 2$,

получим выражение (П.1.6) в виде табличного интеграла:

$$\langle R^2 \rangle = \lambda^{z_1} / \Gamma(z_1) \int_0^\infty \exp(-\lambda r) r^{\beta-1} dr.$$

Воспользовавшись (П.1.1), получим

$$\begin{aligned} \langle R^2 \rangle &= \left[\lambda^{z_1} / \Gamma(z_1) \right] \left[\Gamma(z_1 + 2) / \lambda^{z_1+2} \right] = \\ &= (z_1 + 1) z_1 / \lambda^2. \end{aligned} \quad (\text{П.1.7})$$

Возвращаясь к исходным параметрам $\lambda = z_1/R_0$, запишем $\langle R^2 \rangle = R_0^2(z_1 + 1)/z_1$. Тогда дисперсия равна $D(r) = [(\mu_1 + 1)/\mu_1 - 1] R_0^2 = R_0^2/z_1$, откуда для стандартного отклонения σ_0 :

$$\sigma_0 = R_0 / \sqrt{z_1}. \quad (\text{П.1.8})$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

2.1. Приближение Гинье интенсивности рассеяния полидисперсной системы шаров, радиусы которых можно описать распределением Шульца

Для интенсивности рассеяния полидисперсной разбавленной системы без учета межчастичной интерференции можно записать

$$\begin{aligned} I_{i \text{ Poly}} &= \langle N \rangle \langle V_i \rangle \langle \Phi_{\text{Poly}}^2 \rangle_\Omega = \\ &= \langle N_i \rangle \int_0^\infty V(R) f_{\text{Sch}}(z, R_0, R) \langle \Phi_{\text{mono}}^2(sR) \rangle_\Omega dR, \end{aligned} \quad (\text{П.2.1})$$

где $\langle \Phi_{\text{poly}}^2 \rangle_\Omega$, $\langle \Phi_{\text{mono}}^2 \rangle_\Omega$ – форм-факторы рассеяния поли- и монодисперсной системой частиц соответственно, $\langle \rangle_\Omega$ – знак пространственного усреднения по телесному углу Ω для форм-фактора шара (далее опустим из-за сферической симметрии), $\langle N_i \rangle$ – среднее число частиц в облучаемом объеме образца для i -й фракции, $\langle V_i \rangle$ – средний объем частицы, он определен в Приложении 1 (П.1.3). Используя приближения Гинье $\Phi_{\text{mono}}^2 = 1 - (sR_g^*)^2/3$, R_g^* – радиус инерции частицы, в частности для монодисперсной системы шарообразных частиц $R_g^* = R_0^* \sqrt{3/5}$, получим известное выражение

$$\Phi_{\text{mono}}^2 = 1 - (sR_g^*)^2/5, \quad (\text{П.2.2})$$

где R_0^* – радиус шара для монодисперсной системы. Будем считать радиус частицы переменной величиной $R_0 = r$, подчиняющейся распределению Шульца. (П.2.2) перепишем в виде $\Phi_{\text{mono}}^2(sR) = 1 - (sR)^2/5$, в результате выражение (П.2.1) примет вид

$$I_{\text{Poly}} = \langle N \rangle \langle V_1 \rangle \Phi_{\text{Poly}}^2(z, R_0, s) = \langle N \rangle \int_0^\infty V(R) f_{\text{Sch}}(z, R_0, R) (1 - (sR)^2/5) dR, \quad (\text{П.2.3a})$$

где

$$\Phi_{\text{Poly}}^2(z, R_0, s) = \frac{1}{\langle V_1 \rangle} \int_0^\infty V(R) f_{\text{Sch}}(z, R_0, R) (1 - (sR)^2/5) dR, \quad (\text{П.2.3б})$$

нормированный на единицу, при значении $s = 0$, форм-фактор $\Phi_{\text{Poly}}^2(z, R_0, 0) = 1$ полидисперсной системы. Если подставить в (П.2.3б) средний объем частицы из (П.1.3) и распределение Шульца из (3), то (П.2.3б), используя обозначение $z_1 = z + 1$, можно записать в развернутом виде

$$\Phi_{\text{Poly}}^2 = \frac{3z_1^2}{4\pi(z_1 + 2)(z_1 + 1)R_0^3 \Gamma(z_1) R_0} \times \int_0^\infty (4\pi/3) R^3 (R/R_0)^z \exp(-z_1 R/R_0) (1 - (sR)^2/5) dR,$$

делая подстановку: $sR = x$, $sR_0 = x_0$, $R = x/s$, $dR = dx/s$, $R/R_0 = x/x_0$, получим:

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{Poly}}^2 &= \frac{z_1^2}{(z_1 + 2)(z_1 + 1) x_0^4 \Gamma(z_1)} \times \\ &\times \int_0^\infty x^3 (x/x_0)^z \exp(-z_1 x/x_0) (1 - x^2/5) dx, \Rightarrow \\ \Rightarrow \Phi_{\text{Poly}}^2 &= \frac{z_1^2}{(z_1 + 2)(z_1 + 1) x_0^3 \Gamma(z_1)} (z_1/x_0)^{z_1} \times \\ &\times \int_0^\infty x^{z+3} \exp(-z_1 x/x_0) (1 - x^2/5) dx, \end{aligned}$$

обозначим $\lambda_s \equiv z_1/x_0$, тогда:

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{Poly}}^2 &= \frac{z_1^2}{(z_1 + 2)(z_1 + 1) x_0^3 \Gamma(z_1)} \times \\ &\times \int_0^\infty x^{z+3} \exp(-\lambda_s x) (1 - x^2/5) dx, \Rightarrow \\ \Rightarrow \Phi_{\text{Poly}}^2 &= \frac{1}{(z_1 + 2)(z_1 + 1) z_1 \Gamma(z_1)} \times \\ &\times \int_0^\infty x^{z+3} \exp(-\lambda_s x) (1 - x^2/5) dx, \end{aligned}$$

обозначая $\beta_1 = z_1 + 3$; $\beta_2 = z_1 + 5$, получим

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{Poly}}^2 &= \frac{1}{(z_1 + 2)(z_1 + 1) z_1 \Gamma(z_1)} \times \\ &\times \int_0^\infty \exp(-\lambda_s x) (x^{\beta_1-1} - x^{\beta_2-1}/5) dx. \end{aligned} \quad (\text{П.2.4})$$

Далее, используя табличный интеграл (П.1.1), запишем последнее выражение в виде

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{Poly}}^2 &= \frac{1}{(z_1 + 2)(z_1 + 1) z_1 \Gamma(z_1)} \times \\ &\times [J(\lambda_s, \beta_1) - J(\lambda_s, \beta_2)/5], \end{aligned}$$

вынося первый интеграл за скобки и учитывая, что согласно свойству гамма-функции (П.1.2) $(z_1 + 2)(z_1 + 1) z_1 \Gamma(z_1) = \Gamma(z_1 + 3)$, перепишем формулу (П.2.4) в виде

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{Poly}}^2 &= \frac{\lambda_s^{z_1+3}}{\Gamma(z_1 + 3)} J(\lambda_s, \beta_1) \times \\ &\times [1 - (1/5) J(\lambda_s, \beta_2)/J(\lambda_s, \beta_1)], \end{aligned} \quad (\text{П.2.5})$$

где $\lambda_s \equiv z_1/x_0$ и $\beta_1 = z_1 + 3$; $\beta_2 = z_1 + 5$.

Учитывая, что $J(\lambda_s, \beta_1) = \Gamma(\beta_1)/\lambda_s^{\beta_1} = \Gamma(z_1 + 3)/\lambda_s^{z_1+3}$ (П.1.1), выражение (П.2.5) примет вид

$$\Phi_{\text{Poly}}^2 = 1 - (1/5) J(\lambda_s, \beta_2)/J(\lambda_s, \beta_1). \quad (\text{П.2.6})$$

Используя тот же табличный интеграл (П.1.1), осталось вычислить отношение интегралов в (П.2.6):

$$\begin{aligned} \frac{J(\lambda_s, \beta_2)}{J(\lambda_s, \beta_1)} &= \frac{\Gamma(z_1 + 5) \lambda_s^{z_1+3}}{\Gamma(z_1 + 3) \lambda_s^{z_1+5}} = \\ &= \frac{(z_1 + 4)(z_1 + 3)}{\lambda_s^2} = \frac{(z_1 + 4)(z_1 + 3)}{z_1^2} x_0^2. \end{aligned}$$

Вспоминая, что $x_0 = sR_0$, в итоге получим приближение Гинье для частиц, радиусы которых подчиняются распределению Шульца:

$$\Phi_{\text{Poly}}^2 = 1 - \frac{1}{5} \frac{(z_1 + 4)(z_1 + 3)}{z_1^2} (sR_0)^2, \quad (\text{П.2.7})$$

где, как показано в (П.1.5), R_0 — параметр в распределении Шульца $f(z, R_0, r)$, определяет средний радиус частиц в этом распределении. Сравнивая полученное приближение Гинье с аналогичным приближением для монодисперсной системы (П.2.2), можно сделать вывод, что наличие полидисперсности занижает радиус частиц в $\sqrt{\alpha}$ раз, где

$$\alpha = (R_0^*/R_0)^2 = (z_1 + 4)(z_1 + 3)/z_1^2. \quad (\text{П.2.8})$$

В пределе для “сильно-полидисперсных” систем, когда $z_1 = 1 \Rightarrow \alpha = 20$, $\sqrt{\alpha} = \sqrt{20} \approx 4.47$ а для “уз-

ко-полидисперсных” систем, вычисляя предел $z_1 \rightarrow \infty$, получим $\alpha = 1$.

Зависимость параметра z_1 от α получается из (П.2.8) через решение квадратного уравнения $(\alpha - 1)z_1^2 - 7z_1 - 12 = 0$, имеющего при $\alpha \geq 1$ единственный положительный корень:

$$z_1 = \frac{7 + \sqrt{1 + 48\alpha}}{2(\alpha - 1)}. \quad (\text{П.2.9})$$

Согласно (П.1.8) стандартное отклонение σ_0 будет стремиться к нулю ($\sigma_0 \rightarrow 0$) при $z_1 \rightarrow \infty$, т.е. когда параметр $\alpha \rightarrow 1$. В этом случае (П.2.8) средний радиус частиц в полидисперсной системе будет стремиться к значению радиуса частиц в монодисперсной системе: $R_0^* = R_0$.

2.2. Расчет интенсивности и асимптотики Порода для однородных сферических частиц, радиусы которых подчиняются распределению Шульца

Используя (П.2.1), запишем

$$\Phi_{\text{poly}}^2(z, R_0, s) = \frac{1}{\langle V_1 \rangle} \int_0^\infty V(r) f(z, R_0, r) \Phi_{\text{mono}}^2(sr) dr, \quad (\text{П.2.10})$$

где Φ_{mono}^2 – форм-фактор однородного шара [12, 13]:

$$\Phi_{\text{mono}}^2(sr) = 9 \left(\frac{\sin(sr) - sr \cos(sr)}{(sr)^3} \right)^2, \quad (\text{П.2.11})$$

а средний по распределению Шульца объем частицы определен формулой (П.1.3). С учетом этого выражение (П.2.10) можно переписать в виде

$$\Phi_{\text{poly}}^2(z, R_0, s) = \frac{z_1^2}{(z_1 + 2)(z_1 + 1)R_0^3} \frac{z_1^{z_1}}{R_0 \Gamma(z_1)} \times \int_0^\infty (r/R_0)^z \exp(-z_1 r/R_0) r^3 9 \times \times \left(\sin(sr) - sr \cos(sr) / (sr)^3 \right)^2 dr, \quad (\text{П.2.12})$$

где $z_1 = z + 1$. Вводя переменные $t = r/R_0$, $dr = R_0 dt$, $sR_0 = x$, получим

$$\Phi_{\text{poly}}^2(z_1, x) = C(z_1) \int_0^\infty t^{z_1+2} \exp(-z_1 t) \times \times \left[\sin(xt) - xt \cos(xt) / (xt)^3 \right]^2 dt, \quad (\text{П.2.13})$$

где $C(z_1) = [9z_1^{z_1+3} / \Gamma(z_1 + 3)]$. Раскрывая квадрат разности и интегрируя каждое слагаемое, при условии $z_1 > 1$ в итоге получим

$$\Phi_{\text{poly}}^2(z_1, sR_0) = \frac{144}{\Gamma(z_1 + 3) \xi^4} \times \times [A(z_1, \xi) - B(z_1, \xi) + C(z_1, \xi)], \quad (\text{П.2.14a})$$

где $\xi = 2sR_0/z_1$, а входящие в (П.2.14a) слагаемые A , B , C определены как:

$$A(z_1, \xi) = \frac{2}{\xi^2} \Gamma(z_1 - 3) \left[1 - \frac{\cos[(z_1 - 3) \arctg(\xi)]}{(1 + \xi^2)^{(z_1-3)/2}} \right],$$

$$B(z_1, \xi) = \frac{2}{\xi} \Gamma(z_1 - 2) \frac{\sin[(z_1 - 2) \arctg(\xi)]}{(1 + \xi^2)^{(z_1-2)/2}}, \quad (\text{П.2.14b})$$

$$C(z_1, \xi) = \frac{1}{2} \Gamma(z_1 - 1) \cdot \left[1 + \frac{\cos[(z_1 - 1) \arctg(\xi)]}{(1 + \xi^2)^{(z_1-1)/2}} \right].$$

При $\xi = 2sR_0/z_1 \gg 1$ и $z_1 > 1$ получим асимптотику Порода:

$$\Phi_{\text{poly}}^2(\xi) \approx \frac{C_0}{\xi^4} \left(1 + \frac{1}{(1 + \xi^2)^{z/2}} \right), \quad (\text{П.2.15})$$

где C_0 – постоянная.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Аппроксимация Паде – это рациональная функция вида

$$[L/M] = \frac{a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_L x^L}{b_0 + b_1 x + b_2 x^2 + \dots + b_M x^M}. \quad (\text{П.3.1})$$

Для того чтобы получить обобщенное приближение Гинье–Порода, достаточно разложить интенсивности рассеяния для однородного шара $\Phi^2(sR_0)$ в ряд Паде $P[L/M]$ по степеням знаменателя при $L = 0$, т.е. получить дробно-рациональное выражение вида $s^2 I_{\text{mod}} = P(\Phi^2(sR_0)) [0/M]$:

$$s^2 I = s^2 I_0 / \sum_{k=0}^M b_k z^k, \quad (\text{П.3.2})$$

где $z = sR_0$. В частности получим:

$$s^2 I_{\text{mod}} = \frac{I_0 s^2}{1 + (sR_0)^2 / 5 + 4(sR_0)^4 / 175}, \quad (\text{П.3.2a})$$

$$s^2 I_{\text{mod}} = \frac{I_0 s^2}{1 + (sR_0)^2/5 + 4(sR_0)^4/175 + 47(sR_0)^6/23625}. \quad (\text{П.3.26})$$

Вычисление обобщенного приближения Гинье—Порода из аппроксимации интенсивности рассеяния для однородного шара представлено на рис. 7. Из рис. 7а видно, что экспоненциальное приближение (7) по положению максимума расположено между [0/4] и [0/6] паде-аппроксимации. Из рис. 7б можно заметить, что с ростом степени знаменателя M положение максимума смещается, соответственно, при этом отношение $\alpha = (R_0/R_0^*)^2$ стремится к единице. Поскольку у экспериментальной кривой $s_{\text{max}} = 0.029 \text{ нм}^{-1}$, то из $s_{\text{max}} R_0 = \sqrt{5}$ следует $R_0 = 7.71 \text{ нм}$. В данном случае для $M = 4$, согласно табл. П.4, $s_{\text{max}} R_0^* = 2.572$, откуда $R_0^* = 10.7 \text{ нм}$, а для $M = 6$ $s_{\text{max}} R_0^* = 2.206$ и $R_0^* = 7.91 \text{ нм}$, соответственно, для $M = 4$ получаем $\alpha = 1.92$, а для $M = 6$ — $\alpha = 1.05$. На практике сами значения R_0^* находятся как параметры при подгонке по формулам (П.3.2а) или (П.3.2б) для $M = 4$ или $M = 6$ соответственно. Результат подгонки для этих значений степени M представлен на рис. 7б. Очевидно, что здесь нет необходимости увеличивать степень полинома в знаменателе, поскольку уже при $M = 6$ и $\alpha = 1.05$, следовательно, $z_1 = 141.7$. Это дает достаточно узкое стартовое распределение Шульца со стандартным отклонением для $R_0 = 7.71 \text{ нм}$, равным $\sigma = R_0/\sqrt{z_1} = 0.65$. Таким образом, с ростом порядка аппроксимации M положение максимума модельной кривой смещается ближе к эксперименту и качество подгонки возрастает. Отметим, что для экспоненциального приближения $s_{\text{max}} R_0 = \sqrt{5} = 2.236$, следовательно, как отмечено выше, экспоненциальное приближение расположено между [0/4] и [0/6] паде-аппроксимации для обобщенного приближения Гинье—Порода, численные значения положения максимумов для которых приведены в табл. 5.

Таблица 5. Зависимость положения максимумов модельных кривых в зависимости от степени Паде аппроксимации для интенсивности рассеяния однородного шара $s^2 \Phi^2(sR_0)$ в безразмерных координатах Кратки

max(sR_0)	$(sR_0)^2 \Phi^2(sR_0)$	$(sR_0)^2 \Phi^2(sR_0)[0/4]$
	2.082	2.572
	$(sR_0)^2 \Phi^2(sR_0)[0/6]$	$(sR_0)^2 \Phi^2(sR_0)[0/8]$
	2.206	2.118

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Svergun D.I., Konarev P.V., Volkov V.V. et al.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 1651. <https://doi.org/10.1063/1.481954>
2. *Peters G.S., Zakharchenko O.A., Konarev P.V. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2019. V. 945. P. 162616. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.162616>
3. *Peters G.S., Gaponov Yu.A., Konarev P.V. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2022. V. 1025. P. 166170. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2021.166170>
4. *Hammertsley A.P.* // J. Appl. Cryst. 2016. V. 49. P. 646. <https://doi.org/10.1107/S1600576716000455>
5. *Schulz G.V.* // J. Phys. Chem. B. 1935. V. 30. P. 379.
6. *Svergun D.I.* // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 495.
7. *Васильева А.Б., Тихонов Н.А.* Интегральные уравнения. Изд. 2-е. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. 160.
8. *Тихонов А.Н., Арсенин В.Я.* Методы решения некорректных задач. Учебное пособие для вузов. Изд. 3-е, исправленное. М.: Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. 288 с.
9. *Верлань А.Ф., Сизиков В.С.* Методы решения интегральных уравнений с программами для ЭВМ. Киев: Наук. думка, 1978. 292 с.
10. *Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г.* Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1990. 232 с.
11. *Гулл Ф., Мюррей У., Райт М.* Практическая оптимизация. М.: Мир, 1985. 509 с.
12. *Dennis J.E., Gay D.M., Welsch R.E.* // ACM Trans. Math. Softw. 1981. V. 7. № 3. P. 369.
13. *Porod G.* // Kolloid-Zeitschrift. 1952. V. 125. P. 108.
14. *Jerri Abdul J.* // A Tutorial Review. Proc. IEEE. 1977. V. 65. P. 1565. <https://doi.org/10.1109/proc.1977.10771>
15. *Шеннон К.Э.* Работы по теории информации и кибернетике. Сб. статей. М.: Изд-во. иностр. лит. 1963. 807 с.
16. <http://www.OriginLab.com>
17. *Svergun D.I., Koch M.H.J., Timmins P.A., May R.P.* // Small Angle X-Ray and Neutron Scattering from Solution of Biological Macromolecules. Oxford University Press, 2013.
18. *Guinier A., Fournet G.* // Small-Angle Scattering of X-Rays. John Wiley & Sons, Inc., 1955.
19. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. 280 с.
20. *Бейкер Дж. мл., Грейвс-Моррис П.* Аппроксимация Паде. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 502 с.