

Д. И. СВЕРГУН, Л. А. ФЕЙГИН

РЕНТГЕНОВСКОЕ И НЕЙТРОННОЕ МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ



МОСКВА «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
1986

6-41 МА 7919

Свергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. — М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. — 280 с.

Рассмотрено применение метода малоуглового рассеяния рентгеновского излучения и тепловых нейтронов к анализу структуры вещества на надатомном уровне. Изложены основы теории упругого рассеяния коротких волн неупорядоченными системами. Разобраны теоретические и экспериментальные методы нахождения структуры высокодисперсных объектов в твердой фазе и в растворах по интенсивности малоуглового рассеяния. Общие положения иллюстрируются примерами конкретных структурных исследований биологических объектов, синтетических и природных полимеров, неорганических материалов. Описаны важнейшие типы малоугловых рентгеновских и нейтронных дифрактометров и обобщены методы обработки на ЭВМ данных дифракционного эксперимента.

Рассчитана на широкий круг исследователей — научных работников и инженеров — работающих в области физики твердого тела, органической и неорганической химии, материаловедения, молекулярной биологии и биофизики.

Табл. 13. Ил. 108. Библиогр. 321 назв.

Рецензенты: академик Ю. А. Осипьян,
кандидат физико-математических наук Г. Е. Абросимова



С 1704060000—149
053(02)-86 98-86

© Издательство «Наука».
Главная редакция
физико-математической
литературы, 1986

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Ч А С Т Ь I	
СТРУКТУРА ВЕЩЕСТВА И МАЛОУГЛОВАЯ ДИФРАКЦИЯ	
Глава 1. Основы теории рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов	9
§ 1.1. Рассеяние плоской волны веществом	9
§ 1.2. Преобразования Фурье. Свертка функций	12
§ 1.3. Рассеяние простыми телами	15
1.3.1. Прямоугольный параллелепипед	15
1.3.2. Однородная тонкая пластинка	17
1.3.3. Однородный тонкий стержень	17
1.3.4. Неоднородный параллелепипед	17
1.3.5. Периодическая система центров	18
1.3.6. Сферически-симметричное тело	18
§ 1.4. Рассеяние рентгеновских лучей на атомах	21
§ 1.5. Рассеяние тепловых нейтронов на ядрах	25
§ 1.6. Поглощение рентгеновских лучей и нейтронов	26
§ 1.7. Заключение	26
Глава 2. Основные принципы малоугловой дифракции	27
§ 2.1. Рассеяние объектами с различной упорядоченностью	27
2.1.1. Монокристаллы	28
2.1.2. Одномерно-периодические системы	29
2.1.3. Цилиндрически-симметричные объекты	29
2.1.4. Изотропные системы	30
§ 2.2. Малоугловое рассеяние дисперсными системами	31
2.2.1. Рассеяние объектом с неупорядоченной структурой	31
2.2.2. Рассеяние под малыми углами	33
§ 2.3. Растворы частиц	35
2.3.1. Монодисперсные и полидисперсные системы	35
2.3.2. Понятие контраста	36
2.3.3. Концентрированные и разбавленные системы	37
§ 2.4. Изолированная частица	39
2.4.1. Формула Дебая	39
2.4.2. Корреляционная функция	40
2.4.3. Однородные частицы	41
2.4.4. Асимптотическое поведение интенсивности. Инвариант Порода	44
2.4.5. Особые типы строения частиц	46
§ 2.5. Бесчастичные системы	48
2.5.1. Рассеяние на статистических флуктуациях	48
2.5.2. Двух- и многофазные объекты	50
§ 2.6. Заключение	52
1*	3

Ч А С Т Ь II

ИЗОТРОПНЫЕ МОНОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Глава 3. Определение интегральных параметров частиц	54
§ 3.1. Геометрические и весовые инварианты	54
3.1.1. Полная длина рассеяния и радиус инерции	55
3.1.2. Объем и площадь поверхности	56
3.1.3. Максимальный размер и корреляционная длина	56
3.1.4. Анизотричные частицы	57
§ 3.2. Информативность малоугловых данных	57
3.2.1. Общий подход	58
3.2.2. Число независимых параметров	58
§ 3.3. Методы расчета инвариантов	61
3.3.1. Точность расчета радиуса инерции	62
3.3.2. Абсолютные измерения. Определение молекулярной массы	66
3.3.3. Возможности однородного приближения	68
3.3.4. Оценка максимального размера	73
3.3.5. Расчет параметров анизотричных тел	74
3.3.6. Сводка основных формул	77
§ 3.4. Рассеяние телами простых форм	80
§ 3.5. Метод моделей	83
3.5.1. Требования к методам расчета	83
3.5.2. Субчастичные модели	84
3.5.3. Метод шаров	84
3.5.4. Метод кубиков	85
3.5.5. Моделирование в прямом пространстве	86
§ 3.6. Применения моделирования	87
3.6.1. Гемоцианин <i>Helix pomatia</i>	87
3.6.2. Бактериофаг Сд	88
3.6.3. 30S субчастица рибосомы	90
§ 3.7. Заключение	93
Глава 4. Методы интерпретации рассеяния неоднородными частицами	94
§ 4.1. Рассеяние неоднородной частицей	95
4.1.1. Влияние растворителя	95
4.1.2. Общие формулы для интенсивности и инвариантов	96
4.1.3. Сферически-симметричная частица	97
4.1.4. Среднеугловое рассеяние	98
§ 4.2. Вариация контраста	100
4.2.1. Базисные функции	100
4.2.2. Зависимость инвариантов от контраста	101
4.2.3. Способы контрастирования	103
4.2.4. Примеры использования вариации контраста	106
§ 4.3. Методы изоморфных замещений	112
4.3.1. Тяжелoaтомные метки	112
4.3.2. Метод триангуляции	113
§ 4.4. Изменение используемого излучения	117
4.4.1. Применение разных типов излучений	118
4.4.2. Аномальное рассеяние	119
§ 4.5. Заключение	122
Глава 5. Прямые методы	124
§ 5.1. Частицы, описываемые одномерным распределением плотности	124
§ 5.2. Методы решения одномерной знаковой проблемы	128
5.2.1. Использование характеристических функций	128
5.2.2. Итерационный метод	129
§ 5.3. Мультипольная теория малоугловой дифракции	131
§ 5.4. Определение мультипольных составляющих интенсивности рассеяния	138
5.4.1. Изометричные частицы	138

5.4.2. Однородные частицы	139
5.4.3. Разделение бесселевых функций	140
5.4.4. Примеры прямого определения структуры	147
§ 5.5. Заключение	153

Ч А С Т Ь III

АНАЛИЗ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Глава 6. Малоугловые исследования полимеров	154
§ 6.1. Модели полимерных цепей	154
6.1.1. Гауссовы цепи	155
6.1.2. Персистентная цепь	157
6.1.3. Возмущенные цепи	159
6.1.4. Молекулярно-массовое распределение	160
§ 6.2. Анализ строения полимеров в растворе и аморфном состоянии	162
6.2.1. Полимеры в растворе	162
6.2.2. Аморфные полимеры	165
§ 6.3. Исследования кристаллических полимеров	167
6.3.1. Ламеллярная модель	167
6.3.2. Анализ интенсивности рассеяния стопкой ламелл	168
6.3.3. Использование корреляционных функций	170
6.3.4. Определение конформации цепей	172
§ 6.4. Неизотропные системы	173
6.4.1. Ориентированные аморфные полимеры	173
6.4.2. Фибриллярные системы	173
6.4.3. Ламеллярные системы	176
§ 6.5. Заключение	179
Глава 7. Строение неорганических веществ	180
§ 7.1. Кристаллические материалы	181
7.1.1. Дефекты в монокристаллах	181
7.1.2. Разделение фаз в сплавах	184
§ 7.2. Полидисперсные объекты. Расчет распределения по размерам	189
7.2.1. Аналитические методы	190
7.2.2. Численные методы	194
§ 7.3. Аморфные тела и жидкости	197
7.3.1. Изучение строения стекол	197
7.3.2. Флуктуации концентрации и кластеры	199
§ 7.4. Заключение	201

Ч А С Т Ь IV

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И ОБРАБОТКА ДАННЫХ

Глава 8. Рентгеновская и нейтронная малоугловая аппаратура	202
§ 8.1. Принципы построения малоугловых установок	202
8.1.1. Угловое разрешение	203
8.1.2. Основные характеристики малоугловых дифрактометров	205
§ 8.2. Лабораторные рентгеновские малоугловые установки	208
8.2.1. Рентгеновские трубки	208
8.2.2. Детекторы рентгеновского излучения	209
8.2.3. Точечная коллимационная система	211
8.2.4. Щелевая коллимационная система	213
§ 8.3. Малоугловые установки на синхротронном излучении	217
8.3.1. Основные характеристики синхротронного излучения	217
8.3.2. Монохроматизация и фокусировка рентгеновского излучения	218
8.3.3. Малоугловые дифрактометры	220
§ 8.4. Малоугловые дифрактометры на тепловых нейтронах	222
8.4.1. Источники тепловых нейтронов, монохроматизация, детекторы	223
8.4.2. Коллимационные системы и дифрактометры	224
§ 8.5. Заключение	228

Глава 9. Методы обработки экспериментальной информации	229
§ 9.1. Общая схема обработки данных	230
9.1.1. Нестабильность экспериментальных условий	230
9.1.2. Аддитивные составляющие рассеяния	230
9.1.3. Влияние размеров пучка и детектора	231
9.1.4. Немонохроматичность пучка	233
9.1.5. Статистические погрешности	233
9.1.6. Общее выражение для экспериментальной интенсивности	234
§ 9.2. Предварительная обработка данных эксперимента	235
§ 9.3. Сглаживание экспериментальных данных	236
9.3.1. Алгебраические многочлены	237
9.3.2. Сплайн-функции	240
9.3.3. Частотное фильтрование	243
9.3.4. Проблема оптимальности сглаживания	244
§ 9.4. Введение коллимационных поправок	246
9.4.1. Весовые функции	246
9.4.2. Поправка на ширину щелей	247
9.4.3. Поправка на высоту щелей	249
§ 9.5. Учет немонохроматичности излучения	253
§ 9.6. Эффекты обрыва	255
§ 9.7. Методы одновременного устранения приборных искажений	257
9.7.1. Итерационные методы	257
9.7.2. Разложение по ортогональным функциям	258
9.7.3. Использование теоремы Котельникова	262
§ 9.8. Заключение	265
Послесловие. Тенденции развития малоуглового рассеяния	266
Список литературы	269
Предметный указатель	278

ПРЕДИСЛОВИЕ

Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения и нейтронов — дифракционный метод, который широко используется для изучения надатомной структуры вещества. Этот метод применяется в физике конденсированного состояния, при физико-химическом анализе дисперсных систем, в молекулярной биологии и биофизике, при исследовании полимерных веществ, в металлургии и в других областях науки и техники. Многие приложения упругой дифракции под малыми углами имеют не только фундаментальное значение, но и связаны с решением важнейших технологических задач.

В малоугловом рассеянии, как правило, применяют излучение с длиной волны порядка нескольких ангстрем. Поскольку межатомные расстояния в конденсированной фазе вещества имеют такой же порядок величины, то для исследования надатомной структуры оказывается достаточным регистрировать дифракционную картину в области малых углов рассеяния, откуда и получил название сам метод. Важнейшей особенностью метода малоуглового рассеяния является возможность анализа внутренней структуры разупорядоченных систем, и зачастую его применение — единственный способ получения прямой структурной информации о системах с хаотическим расположением неоднородностей плотности коллоидного размера (порядка 10^{-7} — 10^{-4} см).

Использование малоуглового рассеяния для структурных исследований ведет свое начало от ставших классическими работ А. Гинье (1938 г.). Теоретические и экспериментальные основы метода были развиты в 50-х годах Г. Породом, П. Дебаем, О. Кратки, В. Луззати, В. Бименом. В эти годы были разработаны принципы конструирования экспериментальных малоугловых установок и показаны возможности использования метода для анализа общих характеристик различных высокодисперсных систем. Новый этап развития малоуглового рассеяния начался в конце 60-х годов и продолжается до сих пор. Этот этап характеризуется принципиально новыми возможностями как в эксперименте (мощные нейтронные пучки, синхротронное излучение, координатные детекторы), так и в методах структурной интерпретации (вариация контраста и изоморфные замещения, прямые методы, анализ характеристических функций). Разумеется, огромную роль в прогрессе обоих аспектов метода малоуглового рассеяния играет широкое применение ЭВМ различного уровня. Все это позволяет вести малоугловые исследования самых разнообразных объектов на высоком структурном уровне. Например, оказывается возможным анализировать дисперсную структуру сплавов, порошков, стекол (механизмы разделения фаз, размеры и степень полидисперсности частиц), особенности строения полимерных цепей в различных агрегатных состояниях, весовые и геометрические характеристики (а иногда трехмерную структуру) биологических макромолекул и их комплексов в растворах. В настоящее время малоугловое рассеяние с его развитыми экспериментальными и теоретическими методиками и с широким кругом исследуемых объектов выделилось в самостоятельную область структурного анализа вещества.

Несмотря на широкое применение малоуглового рассеяния для решения самых разных фундаментальных и прикладных задач, монографий на эту тему практически нет. Известны лишь две книги, вышедшие в США в 1955 г. [14] (авторы А. Гинье и Г. Фурне) и в Англии в 1982 г. [255] (это — фактически сборник обзорных статей большой группы авторов под редакцией О. Глаттера и

О. Кратки). Оба эти издания посвящены рентгеновскому рассеянию и не касаются малоугловой дифракции нейтронов. В результате общая информация о методе разбросана по отдельным оригинальным и обзорным статьям, а также изданным сборникам трудов международных малоугловых конференций (1965 г. [22], 1973 г. [81] и 1977 г. [90]).

Такое положение вещей приводит к тому, что исследователи, применяющие малоугловое рассеяние к своим частным задачам, зачастую не вполне осведомлены о возможностях метода и используют его недостаточно эффективно. Цель настоящей книги — показать, каким образом малоугловое рассеяние в современном виде позволяет не только определять целый ряд геометрических и весовых характеристик исследуемых объектов, но и проводить детальный анализ их структуры. При этом основное внимание уделено путям получения структурной информации на надатомном уровне из экспериментальных данных малоуглового рассеяния. В книге параллельно анализируются рентгеновское и нейтронное рассеяние, рассматриваются преимущества того и другого и возможности совместного применения обоих видов излучений.

Часть I настоящей книги посвящена изложению основ теории дифракции и взаимодействия рентгеновских лучей и нейтронов с веществом. В ней рассматриваются основные принципы рассеяния под малыми углами и выводятся соотношения для расчета структурных характеристик объекта.

В части II изложены методы малоуглового анализа изотропных монокристаллических систем (наиболее важным типом такого рода систем являются растворы биополимеров). Рассмотрены способы интерпретации данных, позволяющие рассчитывать общие параметры рассеивающих частиц, строить и проверять модели их строения, а в ряде случаев — непосредственно определять их структуру. Общие положения этой части иллюстрируются примерами исследования строения биополимеров и их комплексов.

Применениям общих теоретических положений малоугловой дифракции к исследованию полимерных и неорганических материалов посвящена часть III. Эта область малоугловых исследований имеет прежде всего прикладную и технологическую направленность. Большое разнообразие изучаемых систем диктует необходимость модификаций общих методов для получения в каждом конкретном случае максимальной структурной информации.

В заключительной части IV изложена постановка малоуглового эксперимента. Представлены принципы построения и основные типы рентгеновских и нейтронных малоугловых дифрактометров. Проанализированы важнейшие методики обработки малоугловых дифракционных данных. Многие из этих методик носят достаточно общий характер и поэтому могут быть использованы при математической обработке экспериментальных данных, полученных другими (в частности, дифракционными и спектральными) методами.

Авторы хотели бы выразить свою благодарность академику Б. К. Вайнштейну за многолетнюю поддержку малоугловых исследований в Институте кристаллографии АН СССР. Они также признательны Б. Н. Гречушникову, И. Н. Сердюку и Д. Я. Цванкину за чтение отдельных глав рукописи и сделанные при этом ценные замечания.

Д. И. Свєргун
Л. А. Фейгин

ЧАСТЬ I

СТРУКТУРА ВЕЩЕСТВА И МАЛОУГЛОВАЯ ДИФРАКЦИЯ

ГЛАВА I

ОСНОВЫ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ И НЕЙТРОНОВ

Для дифракционных исследований пространственной структуры вещества используют сейчас, как правило, рентгеновские лучи в интервале длин волн от 0,5 до 2 Å, пучки тепловых нейтронов (1 — 10 Å) и быстрых электронов (0,05 — 1 Å). В связи со специфическими особенностями малоуглового дифракционного эксперимента (для которого, в частности, желательно выбрать длину волны возможно большей) рассеяние электронов пока не нашло широкого распространения, и для малоуглового рассеяния как метода структурного анализа применяются в подавляющем большинстве случаев рентгеновские лучи и нейтроны. В этой главе мы вначале рассмотрим общие положения теории упругого рассеяния излучения веществом, отвлекаясь и от природы волн и от строения объекта, а затем изложим конкретные особенности рассеяния и поглощения веществом рентгеновских лучей и нейтронов.

§ 1.1. Рассеяние плоской волны веществом

Пусть плоская монохроматическая волна $A_0 \exp(ik_0 r)$ падает на рассеивающий центр O , который под действием излучения становится источником сферической волны (рис. 1.1а). Тогда в точке наблюдения L результирующая волна имеет вид [1]

$$A_0 \exp(ik_0 r) + \frac{A_0 b}{|r|} \exp(ikr). \quad (1.1)$$

Здесь k_0 и k — волновые векторы падающей и рассеянной волн, $|k_0| = |k| = 2\pi/\lambda$, λ — длина волны, A_0 и $A_0 b/|r|$ — амплитуды этих волн, r — вектор, соединяющий точку L с рассеивающим центром в точке O .

Амплитуда рассеянной сферической волны равна произведению амплитуды падающей волны и коэффициента $b/|r|$, где значение b определяется видом падающего излучения и природой рассеивающего центра, находящегося в точке O . Чем сильнее взаимодействие падающей волны с центром O , тем больше коэффи-

циент b . Он имеет размерность длины и носит название длины рассеяния, или амплитуды рассеяния точечного центра.

Рассмотрим теперь рассеяние плоской монохроматической волны на реальных объектах, состоящих из совокупности ядер и электронов, которые можно рассматривать как точечные рассеивающие центры. Рассеивающую способность произвольного скопления

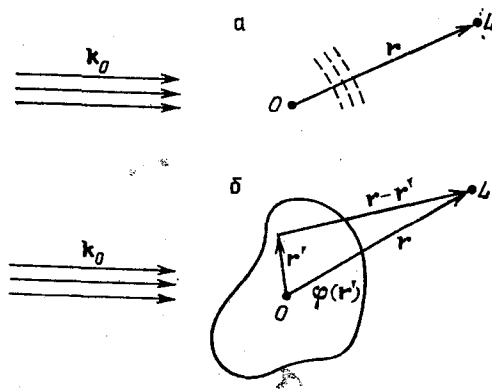


Рис. 1.1. Рассеяние плоской волны точечным центром (а) и ограниченной областью, задаваемой потенциалом $\varphi(r')$ (б)

ядер, электронов при облучении их рентгеновскими лучами или нейтронами можно характеризовать рассеивающей плотностью $\varphi(r)$ — скалярным полем, заданным в ограниченной области пространства (в частности, φ может зависеть и от времени). Для рентгеновского рассеяния $\varphi(r)$ — плотность распределения заряда, в случае нейтронов — это ядерная и спиновая плотности вещества.

Взаимодействие волны с веществом можно представить себе следующим образом. Волна взаимодействует со всеми ядрами и электронами, которые становятся источниками сферических волн. Суперпозиция этих волн представляет собой первое приближение к реальному рассеянию. Рассеянная волна в свою очередь рассеивается на всех центрах, давая совместно с первичным рассеянием второе приближение и т. д. При не очень сильном взаимодействии первичной волны с отдельными центрами последовательные приближения рассмотренного типа сходятся к некоторой результирующей волне. Отметим, что вычисления этих приближений очень громоздки, и поэтому, как правило, стараются ограничиться первым приближением, что допустимо, если взаимодействие достаточно мало [2].

Расчет рассеянной волны как многократной суперпозиции сферических волн основан на теории возмущений. Волна $\psi(r)$, рассеянная полем $\varphi(r)$, дается решением волнового уравнения

$$[\Delta + k_0^2 + v\varphi(r)]\psi(r) = 0,$$

где $k_0 = |k_0|$ — волновое число, Δ — оператор Лапласа, v — параметр, характеризующий силу взаимодействия первичной волны с веществом.

Решение этого уравнения ищут в виде степенного ряда по v . Свободный член этого ряда — это просто падающая волна, а первый член — соответственно первое приближение к рассеянной волне. В случае, когда можно ограничиться первым приближением, амплитуда в точке L будет состоять из двух слагаемых

$$\psi^{(0)}(r) + \psi^{(1)}(r) = A_0 \exp(ik_0 r) + \frac{A_0 v}{4\pi} \int \frac{\exp(ik|r-r'|)}{|r-r'|} \varphi(r') \exp(ik_0 r') dr'. \quad (1.2)$$

Если точка наблюдения L (рис. 1.1б) находится в таком отдалении от объекта, что $|r-r'|$ много больше линейных размеров области задания $\varphi(r)$ (случай дифракции Фраунгофера), то асимптотическое выражение для волны рассеяния имеет вид

$$\psi^{(0)}(r) + \psi^{(1)}(r) = A_0 \exp(ik_0 r) + \frac{A_0 v}{4\pi} \frac{\exp(ik_0 r)}{r} \int \varphi(r') \exp(isr') dr', \quad (1.3)$$

где $s = k - k_0$ — вектор рассеяния ($|s| = 4\pi \sin \theta / \lambda$, 2θ — угол рассеяния).

Сравнивая (1.3) с (1.1), мы видим, что для поля $\varphi(r)$ функция

$$f(s) = \frac{v}{4\pi} \int \varphi(r) \exp(isr) dr \quad (1.4)$$

играет ту же роль, что и коэффициент b для точечного центра, т. е. $f(s)$ является амплитудой упругого рассеяния на скалярном поле $\varphi(r)$. Это — так называемое первое борновское приближение, иными словами — приближение однократного рассеяния.

Выражение (1.4) представляет собой интеграл Фурье, т. е. разложение функции $f(s)$ по базисной системе ортогональных функций — экспоненциальных функций $\exp(isr)$. Решение обратной задачи — нахождения $\varphi(r)$ при известной функции $f(s)$ — дается обратным преобразованием

$$\varphi(r) = \frac{1}{2\pi^2 v} \int f(s) \exp(-isr) ds. \quad (1.5)$$

Таким образом, преобразования Фурье лежат в основе расчетов и амплитуд рассеяния по заданной системе рассеивающих центров и плотности поля рассеяния по заданной амплитуде рассеяния, если, разумеется, выполнены условия первого борновского приближения. При определении атомной и молекулярной структуры вещества стараются всегда так поставить эксперимент, чтобы это приближение (и тем самым взаимные интегральные фурье-преобразования (1.4) и (1.5) для амплитуды и плотности рассеяния) выполнялось. Случаи сильного рассеяния, когда следует учитывать последующие члены разложения решения волнового уравнения, требуют отдельного анализа.

Экспериментально определяется не сама амплитуда рассеяния, а лишь поток рассеянной энергии или поток частиц, пропорциональный квадрату амплитуды рассеяния:

$$\frac{dW(s)}{d\Omega} = \frac{A_0^2}{r^2} |f(s)|^2 = \frac{A_0^2}{r^2} I(s) \quad (1.6)$$

(Ω — телесный угол). Функция $I(s)$ называется интенсивностью рассеяния (название, принятое в рентгеноструктурном анализе) или дифференциальным сечением рассеяния (для дифракции нейтронов). Как легко увидеть, размерность этой функции — квадрат длины. Важной характеристикой объекта является полная интенсивность (или полное сечение) рассеяния, которая дается интегрированием (1.6) по всем углам:

$$\sigma = \int_{\Omega} \frac{I(s)}{r^2} d\Omega. \quad (1.7)$$

Главной задачей структурного анализа вещества является восстановление распределения рассеивающей плотности $\varphi(r)$ по измеренной функции $I(s)$. Основным математическим аппаратом при этом служит теория фурье-преобразований, важнейшие положения которой мы сейчас рассмотрим.

§ 1.2. Преобразования Фурье. Свертка функций

Преобразования Фурье связывают между собой функции, заданные в прямом пространстве (r -пространстве, пространстве объекта), с функциями в обратном пространстве (s -пространстве, пространстве изображения). Пара функций, связанных преобразованием Фурье (трансформант Фурье), записывается как [3]

$$f(q) = \mathcal{F}[\varphi(r)] = \int \varphi(r) \exp(2\pi i q r) dr, \quad (1.8)$$

$$\varphi(r) = \mathcal{F}^{-1}[f(q)] = \int f(q) \exp(-2\pi i q r) dq \quad (1.9)$$

(здесь мы перешли к переменной $q = s/2\pi$ для симметричности записи преобразований). Компоненты вектора r мы будем обозначать как x, y, z , компоненты q — X, Y, Z . Для одномерных функций эти соотношения имеют вид

$$f(X) = \mathcal{F}[\varphi(x)] = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x) \exp(2\pi i x X) dx, \quad (1.10)$$

$$\varphi(x) = \mathcal{F}^{-1}[f(X)] = \int_{-\infty}^{\infty} f(X) \exp(-2\pi i x X) dX. \quad (1.11)$$

Основные свойства фурье-преобразований приведены в табл. 1.1 (они записаны для одномерных функций, но совершенно такие же формулы справедливы и для трехмерного случая). Подчеркнем, что деление на прямое и обратное пространства чисто условное и оба пространства полностью равноправны (в частности, разумеется, все соотношения табл. 1.1 справедливы как слева направо, так и справа налево).

Таблица 1.1. Основные свойства фурье-преобразований

Исходная функция	Фурье-трансформанта
$\varphi(x)$	$f(X)$
$\varphi^*(x)$	$f(-X)$
$\varphi(ax)$	$\frac{1}{a} f(X/a)$
$\alpha\varphi_1(x) + \beta\varphi_2(x)$	$\alpha f_1(X) + \beta f_2(X)$
$\varphi(x-a)$	$\exp(2\pi i a X) f(X)$
$\frac{d}{dx} [\varphi(x)]$	$-2\pi i X f(X)$

Важное практическое значение имеют частные случаи синус- и косинус-фурье-преобразований. Если $\varphi(x)$ — четная (действительная) функция, то

$$f_c(X) = \mathcal{F}[\varphi(x)] = 2 \int_0^{\infty} \varphi(x) \cos 2\pi x X dx$$

— косинус-фурье-образ функции $\varphi(x)$; если же $\varphi(x)$ — нечетная, то

$$f_s(X) = \mathcal{F}[\varphi(x)] = 2i \int_0^{\infty} \varphi(x) \sin 2\pi x X dx$$

— ее синус-фурье-образ.

В первом случае $f_c(X)$ — действительная функция, во втором $f_s(X)$ — чисто мнимая функция.

Таблицы интегралов Фурье [4] обычно представляют собой примеры различных четных и нечетных функций. При пользовании такими таблицами следует иметь в виду, что произвольную действительную функцию можно представить как сумму четной и нечетной функций.

Весьма важное понятие при рассмотрении фурье-преобразований — это так называемая свертка двух функций $\varphi(r)$ и $\psi(r)$:

$$\varphi(r) * \psi(r) = \int \varphi(u) \psi(r-u) du, \quad (1.12)$$

или, в одномерном случае,

$$\varphi(x) * \psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(y) \psi(x-y) dy. \quad (1.13)$$

Приведем два основных соотношения, иллюстрирующие эффективность использования свертки функций при проведении преобра-

зования Фурье. Первое из них — теорема умножения — утверждает, что если

$$\mathcal{F}[\varphi(r)] = f(q), \quad \mathcal{F}[\psi(r)] = g(q),$$

то

$$\mathcal{F}[\varphi(r) \cdot \psi(r)] = f(q) \cdot g(q), \quad (1.14a)$$

т. е. преобразование Фурье произведения двух функций равно свертке их фурье-трансформант. Второе соотношение — теорема свертки —

$$\mathcal{F}[\varphi(r) * \psi(r)] = f(q) \cdot g(q), \quad (1.14b)$$

т. е. преобразование Фурье свертки двух функций, — произведение их фурье-трансформант.

Используя понятие свертки, можно также ввести в рассмотрение известную δ -функцию Дирака, которая по определению должна обеспечивать выполнение соотношения

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x) \delta(x-a) dx = \varphi(a) \quad (1.15)$$

для ограниченной функции $\varphi(x)$ и любого значения a . Основные свойства δ -функции:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1, \quad \delta(x-a) = 0 \quad \text{при } x \neq a. \quad (1.16)$$

Интеграл свертки и δ -функция часто применяются при анализе многих теоретических и экспериментальных задач, связанных с упругим рассеянием волн. Например, для системы N точечных центров с длинами рассеяния b_i , находящихся в точках r_i , рассеивающая плотность может быть записана как

$$\varphi(r) = \sum_{i=1}^N b_i \delta(r-r_i). \quad (1.17)$$

С помощью свертки удобно записывать в аналитическом виде эффекты, связанные с аппаратными искажениями. Пусть, например, $I(X)$ — интенсивность рассеяния объектом, а перед приемником расположена некая (обычно узкая) щель, функция пропускания которой равна $G(X)$. Тогда энергия, регистрируемая приемником, находящимся в точке X_0 , будет равна

$$J(X_0) = \int_{-\infty}^{\infty} I(X) G(X-X_0) dX$$

свертке функций $I(X)$ и $G(X)$, причем в этой записи $G(X)$ инвертирована относительно начала координат. Такая свертка носит название взаимной корреляционной функции.

Наиболее важным применением понятия свертки в теории дифракции является запись с ее помощью явного выражения для интенсивности рассеяния. Действительно, если сделать обращение

Фурье функции $I(s)$ (1.6), то, учитывая свойства интеграла Фурье (см. табл. 1.1), получим

$$P(r) = \mathcal{F}^{-1}[|f(q)|^2] = \mathcal{F}^{-1}[f(q) \cdot f^*(q)] = \\ = \varphi(r) * \varphi(-r) = \int \varphi(u) \varphi(u+r) du,$$

т. е. интеграл Фурье от интенсивности рассеяния дает нам свертку функции $\varphi(r)$ с самой собой, инвертированной в начале координат. Эту функцию $P(r)$ называют автокорреляционной функцией, а в задачах структурного анализа вещества — функцией Паттерсона [5]. Таким образом, можно записать

$$P(r) = \int I(q) \exp(-2\pi iqr) dq, \quad (1.18)$$

$$I(q) = \int P(r) \exp(2\pi iqr) dr, \quad (1.18a)$$

т. е. интенсивность рассеяния и автокорреляционная функция — такие же взаимные трансформанты Фурье, как амплитуда рассеяния и рассеивающая плотность.

Использование свойств преобразований Фурье позволяет также записать важное соотношение для полной энергии рассеяния. Согласно теореме Парсеваля [3] имеем

$$\int I(q) dq = \int \varphi^2(r) dr, \quad (1.19)$$

т. е. суммарная интенсивность рассеяния определяется исключительно количеством рассеивающей материи. Это — один из основных инвариантов потенциального рассеяния при малой амплитуде.

§ 1.3. Рассеяние простыми телами

Рассмотрим некоторые характерные типы объектов рассеяния и рассчитаем для них амплитуды рассеяния и соответствующие интенсивности. Мы будем интересоваться рассеянием трехмерных объектов, однако рассмотрим также в качестве предельных случаев рассеяние одномерными и двумерными телами в трехмерном пространстве.

При расчете амплитуд рассеяния объектами достаточно простой формы удобно пользоваться соотношениями, приведенными в уже упоминавшихся таблицах интегралов Фурье [4]. В табл. 1.2 мы приводим для справок формулы для некоторых практически важных пар одномерных трансформант Фурье.

1.3.1. Прямоугольный параллелепипед. Рассмотрим однородный параллелепипед плотности φ_0 со сторонами a, b, c . В этом случае

$$\varphi(r) = \varphi(x, y, z) = \varphi_0 \Pi(x, a) \Pi(y, b) \Pi(z, c). \quad (1.20)$$

Тогда амплитуда рассеяния

$$f(q) = \varphi_0 V \delta(a, X) \delta(b, Y) \delta(c, Z), \quad (1.21)$$

где $V = abc$ — объем параллелепипеда, а $\delta(u, v) = \sin \pi uv / \pi uv$ (рис. 1.2).

Т а б л и ц а 1.2. Преобразования Фурье некоторых функций

$\varphi(x)$	$f(X)$
$\exp(-\pi x^2)$	$\exp(-\pi X^2)$
1	$\delta(X)$
$\cos 2\pi ax$	$\frac{1}{2} [\delta(X+a) + \delta(X-a)]$
$\sin 2\pi ax$	$\frac{1}{2} [\delta(X+a) - \delta(X-a)]$
$\Pi(x, a) = \begin{cases} 1, & x \leq a/2, \\ 0, & x > a/2 \end{cases}$	$a (\sin \pi a X / \pi a X)$
$\Lambda(x, a) = \begin{cases} 1- x , & x \leq a, \\ 0, & x > a \end{cases}$	$a (\sin \pi a X / \pi a X)^2$

Чем больше то или иное ребро параллелепипеда, тем уже первый (и все другие) максимум. Это является отражением основного метрического свойства преобразований Фурье — взаимно обратного характера расстояний в прямом и обратном пространствах.

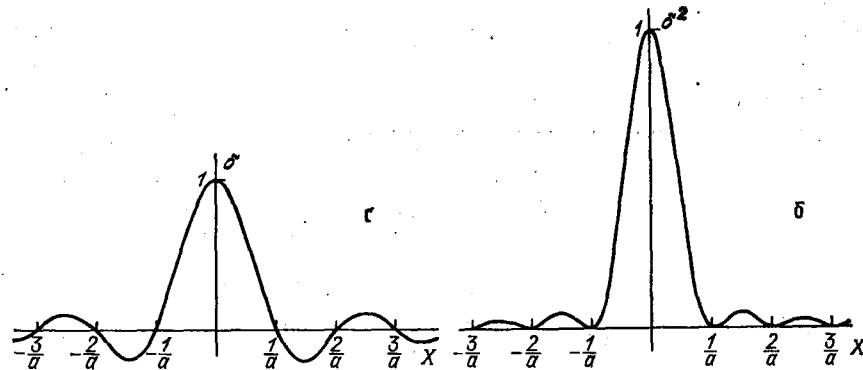


Рис. 1.2. Графики функций $\delta(a, X)$ (а) и $\delta^2(a, X)$ (б)

Из рис. 1.2 видно, что основная доля рассеянной энергии при рассеянии параллелепипедом с ребром a сосредоточена в области $0 \leq X \leq 1/a$. Этот результат можно обобщить следующим образом: для того чтобы получить информацию о неоднородностях в объекте с линейным размером D , необходимо измерить рассеянную интенсивность в области углов

$$|q| \lesssim 1/D \quad (\text{или } |s| \lesssim 2\pi/D). \quad (1.22)$$

Это важнейшее соотношение связывает линейные характеристики прямого и обратного пространств и служит критерием пределов

разрешения любого дифракционного эксперимента. В пределе при $a, b, c \rightarrow \infty$

$$f_{\infty}(q) \rightarrow \varphi_0 \delta(X) \delta(Y) \delta(Z),$$

т. е. все рассеяние сосредоточено в точке $q=0$.

Интенсивность рассеяния параллелепипедом дается соотношением (см. рис. 1.2)

$$I(q) = \varphi_0^2 V^2 \delta^2(a, X) \delta^2(b, Y) \delta^2(c, Z).$$

1.3.2. Однородная тонкая пластинка. Этот случай получается из предыдущего в пределе при $c \rightarrow 0$. Имеем

$$\varphi(r) = \varphi_0 \Pi(x, a) \Pi(y, b) \delta(z)$$

и

$$f(q) = \varphi_0 S \delta(a, X) \delta(b, Y),$$

где $S=ab$ — площадь пластинки. При $a, b \rightarrow \infty$ (бесконечная пластинка) получаем

$$f(q) \rightarrow \varphi_0 \delta(X) \delta(Y),$$

т. е. амплитуда рассеяния отлична от нуля лишь на прямой $X=0, Y=0$.

1.3.3. Однородный тонкий стержень. Этот случай также получается из случая 1.3.1 при $a, b \rightarrow 0$. Тогда

$$\varphi(r) = \varphi_0 \delta(x) \delta(y) \Pi(z, c), \quad f(q) = \varphi_0 c \delta(c, Z)$$

и при $c \rightarrow \infty$ (бесконечно длинный стержень)

$$f(q) \rightarrow \varphi_0 \delta(Z),$$

т. е. все рассеяние сосредоточено в плоскости $Z=0$.

1.3.4. Неоднородный параллелепипед. Пусть распределение рассеивающей плотности в пространстве дается функцией $\varphi_{\infty}(r)$. Тогда можно записать

$$\varphi(r) = \varphi_{\infty}(r) \Phi_p(r),$$

где

$$\Phi_p(r) = \begin{cases} 1, & r \text{ внутри тела,} \\ 0, & r \text{ вне тела} \end{cases}$$

— функция формы (в данном случае она с точностью до множителя φ_0 дается соотношением (1.20)). Тогда

$$f(q) = \mathcal{F}[\varphi_{\infty}(r)] * \mathcal{F}[\Phi_p(r)] = f_{\infty}(q) * \Psi(q),$$

т. е. амплитуда рассеяния дается сверткой фурье-преобразования распределения плотности с фурье-образом функции формы (для параллелепипеда $\Psi(q)$ пропорциональна (1.21)).

1.3.5. Периодическая система центров. Для одномерной бесконечной системы идентичных точечных центров с единичной амплитудой рассеяния, находящихся на равном расстоянии a друг от друга,

$$\varphi_{\infty}(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - na)$$

имеем

$$f_{\infty}(X) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp(2\pi i X n a),$$

что, как можно легко показать [1], переписывается с помощью δ -функции:

$$f_{\infty}(X) = \frac{1}{a} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta\left(X - \frac{n}{a}\right). \quad (1.23)$$

т. е. амплитуда рассеяния представляет собой бесконечную систему дифракционных δ -образных пиков с расстоянием $1/a$ между ними. Если ряд конечен и содержит N центров,

$$\varphi_L(x) = \varphi_{\infty}(x) L(x),$$

где $L(x)$ отлична от нуля лишь при $x = na$, $n = 0, 1, \dots, N$, то

$$f_N(X) = \frac{1}{a} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta\left(X - \frac{n}{a}\right) * Na \delta(Na, X), \quad (1.24)$$

т. е. расстояние между пиками не меняется, но они «размазываются» (полуширина их становится равной $1/Na$).

1.3.6. Сферически-симметричное тело. Если $\varphi(r) = \varphi(r)$ ($r = |r|$), то, переходя в (1.8) к сферическим координатам, имеем

$$f(s) = 4\pi \int_0^{\infty} \varphi(r) \frac{\sin sr}{sr} r^2 dr \quad (1.25)$$

(напомним, что $s = 2\pi q = 4\pi \sin \theta / \lambda$). Здесь мы используем переменную s , которая удобна именно для записи соотношений при изотропном рассеянии (и в большинстве случаев — в малоугловом рассеянии). Ясно, что картина рассеяния также сферически-симметрична. Для ступенчатого распределения

$$\varphi(r) = \Pi(r - R) = \begin{cases} 1, & r \leq R, \\ 0, & r > R \end{cases} \quad (1.26)$$

(рассеяние однородным шаром), имеем, положив $f(0) = 1$,

$$f(s) = 3(sR)^{-3} (\sin sR - sR \cos sR) = \Phi(sR). \quad (1.27)$$

Рассмотренные примеры наглядно иллюстрируют приложения аппарата преобразований Фурье к элементарным задачам рассеяния. Полученные в этом параграфе соотношения будут часто использоваться нами в дальнейшем при анализе ряда общих проблем малоуглового рассеяния.

§ 1.4. Рассеяние рентгеновских лучей на атомах

Рассеяние рентгеновских лучей атомами определяется почти исключительно электронами. Доля ядерного рассеяния ничтожна, так как масса ядра примерно в 10^3 раз больше массы электрона, а рассеянная энергия соответственно в 10^6 раз меньше. Рассмотрим

рассеяние электронной оболочкой атома, сначала выделив отдельный, свободный электрон.

Пусть на электрон падает плоская монохроматическая линейно поляризованная волна

$$E = E_0 \exp\{i(k_0 r - \omega t)\}$$

(здесь E — напряженность электрического поля). Тогда классическая волновая теория [6] приводит к следующему выражению для амплитуды рассеянной волны:

$$E_s = -E_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{r} \sin \psi,$$

где e , m — заряд и масса электрона, c — скорость света, r — расстояние до точки наблюдения, ψ — угол между рассеянным пучком и направлением ускорения электрона. Знак минус означает, что рассеянное излучение сдвинуто по фазе на 180° по отношению к первичной волне.

Таким образом, в соответствии с формулой (1.1) длина рассеяния рентгеновских лучей на свободном электроне

$$b_x = \frac{e^2}{mc^2} \sin \psi = r_0 \sin \psi, \quad (1.28)$$

где

$$r_0 = e^2/mc^2 = 2,82 \cdot 10^{-13} \text{ см}$$

— так называемый классический томсоновский радиус электрона. Соответственно, интенсивность рассеяния одним электроном в данном направлении (или дифференциальное сечение рассеяния рентгеновских лучей на электроне) равна

$$i_x = b_x^2 = r_0^2 \sin^2 \psi.$$

Для малоуглового рассеяния $\psi \approx 90^\circ$, и, кроме этого, можно не учитывать угловые множители, обусловленные поляризацией первичного и рассеянного пучков. Поэтому можно считать $i_x \approx r_0^2 = 7,95 \cdot 10^{-26} \text{ см}^2$.

Точный расчет полной энергии рассеяния электроном (интегрального сечения рассеяния) с учетом угловых множителей дает величину

$$\sigma_x = \frac{8\pi}{3} r_0^2 = 6,66 \cdot 10^{-25} \text{ см}^2. \quad (1.29)$$

При расчете амплитуды рассеяния атомом с атомным номером Z (содержащим Z электронов) удобно пользоваться понятием плотности электронного облака $\rho_a(r)$, которая отвечает усредненной во времени суммарной плотности вероятности распределения электронов внутри атома. Эту функцию с достаточной степенью приближения можно считать сферически-симметричной, и для амплитуды (или длины) рассеяния атомом имеем

$$f_a(s) = r_0 L(\theta) \int_0^{\infty} \rho_a(r) \frac{\sin sr}{sr} 4\pi r^2 dr,$$

где $L(\theta)$ — поляризационный множитель. Для малых углов рассеяния $L(\theta) \approx 1$, а

$$\int_0^\infty \rho_a(r) 4\pi r^2 dr = Z$$

по определению функции $\rho_a(r)$. Поэтому в малоугловом рассеянии длина рассеяния атомом $f_a = r_0 Z$. Часто эту величину выражают в электронных единицах: $f = f_a / r_0 = Z$.

Эти соотношения для длины рассеяния атомом справедливы в предположении, что частота падающего излучения существенно выше частот, соответствующих энергиям возбуждения K -, L - и т. д. оболочек данного атома. Если же частота излучения близка к краю полосы поглощения атома, то существенную роль начинают играть так называемые дисперсионные поправки. Дело в том, что рассеивающий фактор атома, вообще говоря, зависит от длины волны рентгеновских лучей:

$$f(\lambda) = f_0 + f'(\lambda) + if''(\lambda), \quad (1.30)$$

причем поправки f' и f'' , определяющие так называемую аномальную дисперсию [7], могут приводить к изменениям f до 50% по абсолютной величине. На рис. 1.3 показан примерный характер поведения $f'(\lambda)$ и $f''(\lambda)$ вблизи K -края поглощения атома. Эти функции связаны соотношением Крамерса — Кронига

$$f'(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' f''(\omega') d\omega'}{\omega^2 - \omega'^2}, \quad \omega = 2\pi c/\lambda.$$

На практике для определения f' вблизи края поглощения используется упрощенная форма записи

$$f'(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\delta}^{\delta} f''(\omega + \varepsilon) \varepsilon^{-1} d\varepsilon,$$

где δ имеет порядок величины 10^{-2} . Значения f'' вблизи края поглощения можно определить с помощью экспериментально измеряе-

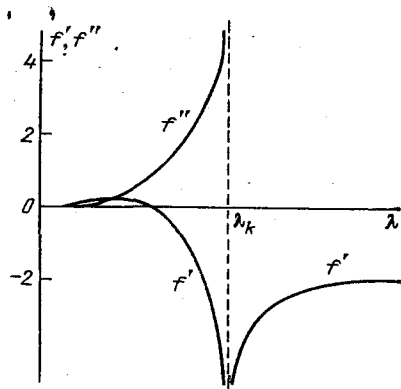


Рис. 1.3. Изменение действительной и мнимой компонент аномального рассеяния рентгеновского излучения f' и f'' в зависимости от длины волны (край K -полосы поглощения атомов соответствует длине волны λ_k)

мого массового коэффициента поглощения (см. далее § 1.6)

$$\mu_m = \frac{2N_A}{A} \kappa_0 f'' \approx 337 A^{-1} \lambda f'', \quad (1.31)$$

где μ_m выражено в мм^{-1} на единицу плотности, N_A — число Авогадро, A — атомная масса резонансного атома. Эффекты аномального рассеяния используются для нахождения фаз структурных амплитуд в рентгеноструктурном анализе, они находят свое применение и в малоугловом рассеянии (см. п. 4.4.2).

§ 1.5. Рассеяние тепловых нейтронов на ядрах

Механизм рассеяния нейтронов атомами существенно отличается от механизма рассеяния рентгеновских лучей. В случае нейтронов эквивалентная длина волны де Бройля λ определяется из соотношения

$$\lambda = h/mv,$$

где m , v — масса нейтрона и его скорость, h — постоянная Планка. Если при выходе из нейтронного реактора поток нейтронов проходит через замедлитель с температурой T , то средний квадрат скорости нейтронов $\langle v^2 \rangle$ удовлетворяет соотношению

$$m \langle v^2 \rangle / 2 = 3k_B T / 2,$$

k_B — константа Больцмана. Тогда максимум в спектре длин волн нейтронов придется на

$$\lambda_{\max} = (h^2 / 3mk_B T)^{1/2}. \quad (1.32)$$

Отсюда следует, что для получения средней длины волны в 1; 3; 10 Å нужно располагать замедлителями с температурой ~660; 73; 6,6 К соответственно.

Рассеяние нейтронов происходит главным образом на атомном ядре, рассеяние на электронах достигает заметной величины лишь в магнитных материалах. Рассмотрим ядро с нулевым спином, на которое падает плоская волна нейтронов. Тогда рассеяние определяется общей формулой (1.1), причем величина $b = b_n$ определяется характером взаимодействия нейтрона с ядром. Не вдаваясь в детали этого взаимодействия, рассмотренные в ряде монографий [8, 9], остановимся на главных выводах и приведем некоторые важнейшие формулы, необходимые для расчетов рассеяния конкретными объектами.

Упругое рассеяние нейтронов может иметь как чисто потенциальный характер, так и быть связано с резонансным поглощением. В случае единственного резонансного уровня длина нейтронного рассеяния определяется формулой Брейта и Вигнера

$$b_n = b_0 + \frac{\Gamma_n(r)/2}{(E - E_r) - (i/2)(\Gamma_n^{(r)} + \Gamma_a^{(r)})}, \quad (1.33)$$

где b_0 отвечает потенциальному рассеянию, E — энергия падающего нейтрона, E_r — энергия, которой должен обладать нейтрон, чтобы вызвать резонанс в составном ядре (энергия возбужденного ядра равна $E_r + E_b$, E_b — энергия связи нейтрона), Γ_n , Γ_a — ширина резонансного уровня соответственно для излучения нейтрона с той же энергией и для его поглощения.

Вдали от резонанса эта формула упрощается:

$$b_n = b_0 - \Gamma_n / 2k_0 E_r.$$

Амплитуда рассеяния нейтронов ядром — постоянная действительная величина в широкой области энергий. Величина b_0 близка к радиусу ядра (порядка 10^{-13} см), растущему как $Z^{1/3}$. Существенное отличие от рентгеновских амплитуд рассеяния состоит в том, что амплитуда рассеяния нейтронов может быть двух знаков — положительная и отрицательная — в зависимости от соотношения слагаемых выражения (1.33) (мнимая составляющая амплитуды рассеяния для большей части ядер отсутствует). Для ряда изотопов второе слагаемое достигает заметной величины, а для некоторых по модулю превосходит b_0 , так, что амплитуда рассеяния меняет знак, например для ^1H , ^7Li , ^{48}Ti , ^{51}V , ^{53}Mn , ^{62}Ni . Амплитуды упругого рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов разными элементами приведены в табл. 1.3.

Для интегрального поперечного сечения нейтронов σ_n формула более проста, чем для интегрального сечения рентгеновского излучения:

$$\sigma_n = 4\pi b_n^2,$$

так как нейтронное упругое рассеяние изотропно и не зависит от угла рассеяния из-за малых размеров ядра.

Предыдущие формулы выведены для неподвижных ядер, закрепленных в начале координат. В твердом теле условия ближе к случаю закрепленных ядер, в газе же можно считать ядро свободным.

Сечение для свободных ядер несколько меньше, чем для жестко связанных:

$$\sigma_f = \left(\frac{A}{A+1} \right)^2 \sigma_n.$$

Это уменьшение σ особенно заметно для атомов водорода, где интегральное сечение падает в четыре раза. С возрастанием атомной массы A это уменьшение быстро становится пренебрежимо малым.

Простая формула (1.33) для расчета интегрального поперечного сечения рассеяния нейтронов несколько усложняется для ядра с ненулевым спином. Если ядро имеет спин I , то для двух состояний со спинами $I+1/2$ и $I-1/2$ (с относительными вероятностями $\omega_+ = (I+1)/(2I+1)$ и $\omega_- = I/(2I+1)$) имеют место различные длины рассеяния b_+ и b_- .

Таблица 1.3. Амплитуды атомного рассеяния b и массовые коэффициенты поглощения μ/d рентгеновского излучения и тепловых нейтронов некоторыми элементами и изотопами

Элемент	Рентгеновское излучение				Тепловые нейтроны	
	$b_x, 10^{-12}$ см	$\mu/d, \text{ см}^2/\text{г}$			$b_n, 10^{-12}$ см	$\mu/d, \text{ см}^2/\text{г}$ $\lambda=1,08\text{\AA}$
		$\lambda=1\text{\AA}$	$\lambda=1,5\text{\AA}$	$\lambda=2\text{\AA}$		
H	0,282	0,395	0,431	0,493	-0,374	0,11
D	0,282	0,395	0,431	0,493	0,667	0,0001
^6Li	0,846	0,316	0,672	1,36	0,18+0,025i	49
^7Li	0,846	0,316	0,672	1,36	-0,233	—
^{10}B	1,41	0,782	2,21	4,98	0,14+0,11i	128
B	1,41	0,782	2,21	4,98	0,54+0,021i	24
^{12}C	1,69	1,4	4,25	9,76	0,665	0,00015
^{14}N	1,97	2,21	6,95	16,1	0,94	0,018
O	2,26	3,31	10,6	24,6	0,580	0,00001
Na	3,10	8,52	27,8	64,3	0,36	0,007
Mg	3,38	11,0	35,6	82	0,52	0,001
Al	3,67	13,8	44,9	103	0,35	0,003
Si	3,94	17,3	56,0	128	0,42	0,002
P	4,23	21,2	68,5	156	0,51	0,002
S	4,51	25,6	82,4	186	0,28	0,0055
Cl	4,79	30,6	97,6	219	0,96	0,33
K	5,36	42,0	132	290	0,37	0,018
Ca	5,64	48,4	150	326	0,47	0,0037
Ti	6,20	63,5	193	409	-0,34	0,044
V	6,49	71,9	217	454	-0,05	0,033
Cr	6,77	80,9	242	500	0,352	0,021
Mn	7,05	89,9	265	62,7	-0,39	0,083
Fe	7,33	99,1	288	72,9	0,95	0,015
Co	7,61	108	310	84,3	0,25	0,21
Ni	7,90	118	42,2	97,1	1,03	0,028
Cu	8,18	128	48,9	112	0,76	0,021
Ge	9,02	157	69,8	160	0,819	0,011
As	9,31	166	77,0	176	0,64	0,020
Ag	13,25	67,3	203	423	0,60	0,20
Pt	22,0	—	187	380	0,95	0,015
Au	22,28	—	194	393	0,76	0,17
Hg	22,56	—	201	406	1,27	0,63
Pb	23,12	—	216	432	0,94	0,0003

Полное сечение рассеяния определяется как

$$\sigma_n = 4\pi (\omega_+ b_+^2 + \omega_- b_-^2),$$

а его когерентная часть дается соотношением

$$\sigma_{cn} = 4\pi (\omega_+ b_+ + \omega_- b_-)^2.$$

Разность этих двух выражений позволяет рассчитать сечение некогерентного рассеяния $\sigma_{in} = \sigma_n - \sigma_{cn}$. При рассеянии на системе

атомов некогерентное рассеяние дает непрерывный фон для всех углов рассеяния, не связанный с конкретной атомной и молекулярной конфигурацией.

Для большинства ядер когерентное рассеяние превосходит некогерентную составляющую. Иногда же имеет место противоположная картина. Классический и важный для приложений пример — ядро атома водорода, для которого $I=1/2$, амплитуда рассеяния триплетного состояния (спин $3/2$) $b_+ = +1,04 \cdot 10^{-12}$ см, а синглетного (спин $1/2$) $b_- = -4,7 \cdot 10^{-12}$ см. Тогда $\sigma_n = 81 \cdot 10^{-24}$ см², $\sigma_{cn} = 2 \cdot 10^{-24}$ см², $\sigma_{in} = 79 \cdot 10^{-24}$ см².

При анализе рассеяния нейтронов веществом следует также учитывать изотопный состав образца, определяемый естественной распространенностью изотопов в природе. Длина когерентного рассеяния изотопической смеси

$$b_{ni} = \sum_k \omega_k b_k,$$

где ω_k — массовая доля k -го изотопа, b_k — длина его когерентного рассеяния.

Примером учета содержания различных изотопов в природном металле может служить Ni, для трех изотопов которого (для всех спин равен нулю) длины рассеяния соответственно равны $+1,44$ (^{58}Ni), $+0,3$ (^{60}Ni), $-0,87 \cdot 10^{-12}$ см (^{62}Ni), так что среднее статистическое значение b_n для природного никеля равно $1,03 \cdot 10^{-12}$ см.

Остановимся вкратце на так называемом магнитном рассеянии нейтронов, которое используется при изучении магнитных материалов. Магнитное рассеяние возникает в результате взаимодействия магнитного момента нейтрона с атомным магнитным моментом. Каждый атом магнетика обладает магнитной длиной рассеяния, которая может быть рассчитана по формуле

$$p = \frac{e^2 \gamma}{2mc^2} g J f = 0,27 g J f \cdot 10^{-12} \text{ см.}$$

Числовой коэффициент определяется величинами e и m (зарядом и массой электрона), γ — магнитный момент нейтрона, выраженный в ядерных магнетонах. Другие величины приведенной формулы — это полное квантовое число J , фактор расщепления g и амплитуда атомного рассеяния f , зависимость которой от угла рассеяния очень близка к такой же зависимости атомного фактора при рассеянии рентгеновских лучей.

Во многих случаях орбитальный вклад в магнитный момент атома очень мал по сравнению со спиновым вкладом. Тогда выражение для p упрощается и может быть записано как

$$p = 0,54 S f \cdot 10^{-12} \text{ см,}$$

где S — спиновое квантовое число.

Если падающий пучок нейтронов не поляризован, то не возникает интерференции между ядерным и магнитным рассеянием и соответствующие интенсивности складываются. Как правило, маг-

нитное рассеяние много слабее, чем ядерное, его вклад ощутим лишь для магнитных материалов, и используется для определения спиновой плотности в ферри- и ферромагнетиках.

§ 1.6. Поглощение рентгеновских лучей и нейтронов

По мере прохождения падающей волны (рентгеновских лучей, нейтронов) сквозь вещество интенсивность потока ослабляется. Это ослабление происходит за счет двух эффектов: изменения направления движения частицы — рассеяния (кратко рассмотренного в § 1.1) и «истинного» поглощения, связанного с «исчезновением» рентгеновского кванта или нейтрона.

Так, в случае рентгеновских лучей истинное поглощение происходит в процессе ионизации атома за счет внутреннего фотоэффекта. Затем атом возвращается в нормальное состояние путем серии различных переходов [7], которыми мы интересоваться сейчас не будем. То же самое относится к истинному поглощению нейтронных пучков и их ослаблению по мере проникновения в вещество [8].

Рассмотрим ослабление падающей плоской монохроматической волны за счет ее взаимодействия с одним атомом. Интегральное сечение рассеяния атомом представляет собой долю ослабления одним атомом потока падающей волны. Аналогичное поперечное сечение можно ввести и для учета эффектов истинного поглощения атомом. Тогда, допуская независимость рассеяния и поглощения, мы можем представить коэффициент ослабления падающего пучка μ_a как сумму двух сечений

$$\mu_a = \sigma_a + \tau_a.$$

Ослабление плотности потока излучения в макрообразце дается соотношением

$$\left(\frac{dW}{d\Omega} \right)_x = \left(\frac{dW}{d\Omega} \right)_0 \exp \left(-\mu_a \frac{dN_A}{A} x \right) = \left(\frac{dW}{d\Omega} \right)_0 \exp(-\mu x),$$

где $(dW/d\Omega)_0$ — плотность потока падающего излучения, d — плотность вещества, x — расстояние от поверхности образца, $\mu = \mu_a dN_A/A$ — линейный коэффициент поглощения.

Для удобства проведения многих важных для практики расчетов вводится массовый коэффициент ослабления μ_m с помощью соотношения

$$\left(\frac{dW}{d\Omega} \right)_m = \left(\frac{dW}{d\Omega} \right) \exp(-\mu_m m),$$

где $m = xd$ — масса вещества, пройденная пучком до данной точки объекта. Массовый коэффициент поглощения $\mu_m = \mu N_A/A$ определяется свойствами атомов вещества и не зависит от его агрегатного состояния. Разумеется, и линейный и массовый коэффициенты поглощения также складываются из двух частей, обусловленных рассеянием и истинным поглощением:

$$\mu = \sigma_l + \tau_l, \quad \mu_m = \sigma_m + \tau_m.$$

Рассмотрим составляющие коэффициента поглощения рентгеновских лучей. Учитывая (1.29), можно записать

$$\sigma_{ix} = \sigma_{ax} \frac{dN_A}{A} = \frac{8\pi}{3} r_0^2 Z \frac{dN_A}{A},$$

$$\sigma_{mx} = \frac{8\pi}{3} r_0^2 \frac{ZN_A}{A}.$$

Так как $Z/A \approx 0,5$ почти для всех атомов, то $\sigma_{mx} \approx 0,2 \text{ см}^2/\text{г}$ — константа, почти не зависящая ни от состава рассеивающего объекта, ни от длины волны рентгеновского пучка.

Совершенно иное дело с истинным поглощением. Приближенная формула для него имеет вид [7]

$$\tau_{ax} \approx CZ\lambda^3, \quad (1.34)$$

где C несколько изменяется в зависимости от области длин волн. Из соотношения (1.34) следует, что поглощение рентгеновских лучей очень быстро возрастает с увеличением атомного номера элемента и длины волны.

Эти простые соотношения на практике во многом определяют возможности использования рентгеновских лучей для малоугловых исследований. В частности, применение рентгеновского излучения с длиной волны больше $2 \text{ \AA}$ нецелесообразно из-за его сильного поглощения образцами и деталями экспериментальных установок. В большинстве случаев для рентгеновского излучения $\tau_{mx} \gg \sigma_{mx}$, т. е. ослабление первичного и рассеянного пучков определяется истинным поглощением.

Для нейтронов истинное поглощение, как правило, очень мало, так что ослабление пучка при их прохождении в веществе определяется главным образом их рассеянием. Сечение поглощения для нейтронов, за редким исключением, существенно ниже, чем для рентгеновских лучей (см. табл. 1.3).

§ 1.7. Заключение

В этой главе приведен тот минимум сведений из теории рассеяния и взаимодействия излучений с веществом, который, по мнению авторов, необходим для практического применения метода малоуглового рассеяния в структурных исследованиях. Вопросы рассеяния и поглощения рентгеновского излучения и нейтронов рассмотрены с единой точки зрения; при этом проводится и краткий анализ особенностей взаимодействия обоих типов излучения с веществом.

Интересующиеся более строгим изложением математического аппарата теории рассеяния могут найти его в соответствующих руководствах (например, [3—5]), а полные справочные данные по рассеянию рентгеновских лучей и нейтронов приведены в «Интернациональных таблицах» [10].

ГЛАВА 2

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ МАЛОУГЛОВОЙ ДИФРАКЦИИ

Методами рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов можно исследовать вещества с самой разнообразной внутренней структурой: поли- и монокристаллы, сплавы металлов, поверхностные слои в полупроводниках, аморфные тела, жидкости, синтетические полимеры и биологические макромолекулы. В § 2.1 рассматриваются особенности картины рассеяния системами с разной степенью упорядоченности. При этом для структурного анализа широкого класса высокодисперсных веществ оказывается достаточным учитывать рассеяние в области самых малых углов — «малоугловое рассеяние» (§ 2.2).

Одной из наиболее общих моделей дисперсной системы как объекта малоуглового рассеяния является ее представление с помощью основной матрицы (например, однородного растворителя) и находящихся в ней частиц (вкраплений другой фазы) (§ 2.3). При этом оказывается, что если все частицы в растворе одинаковы, то интенсивность рассеяния пропорциональна усредненной по всем ориентациям интенсивности рассеяния одной частицей. Рассмотрению одночастичного рассеяния посвящен § 2.4. Анализ рассеяния системами, для которых модель «матрица — частица» неприменима, проводится в § 2.5. В заключении на основе суммирования рассмотренных подходов приводится общая схема структурной связи между объектами и интенсивностью рассеяния при малоугловом исследовании дисперсных систем.

§ 2.1. Рассеяние объектами с различной упорядоченностью

Вид дифракционной картины и возможности извлечения из нее структурной информации существенно зависят от наличия упорядоченности в структуре исследуемого объекта. В общем случае можно сказать, что чем ниже степень упорядоченности объекта, тем менее информативной будет картина дифракции на нем. Поскольку с помощью малоуглового рассеяния исследуются вещества самой разнообразной структуры, то, прежде чем переходить к выводу основных соотношений малоугловой дифракции, мы рассмотрим особенности картины рассеяния при исследовании различных кристаллических и некристаллических объектов. Такое рассмотрение позволит прежде всего выявить задачи, которые возникают при исследовании тех или иных веществ.

Как мы видели в гл. 1, амплитуда упругого рассеяния любым ансамблем N атомов может быть записана как

$$A(q) = \sum_{i=1}^N b_i(q) \exp(2\pi i q r_i), \quad (2.1)$$

где $b_i(q)$ и r_i — длины рассеяния и координаты атомов. Общая задача структурного анализа состоит в восстановлении пространственного размещения атомов по дифракционной картине — распре-

делению интенсивности рассеяния $I(\mathbf{q}) = A(\mathbf{q})A^*(\mathbf{q})$. Эта постановка задачи, однако, разумна лишь тогда, когда число членов в сумме (2.1) достаточно мало. Действительно, для реальных образцов число рассеивающих атомов может достигать величин порядка 10^{20} , и восстановление координат атомов оказывается возможным лишь в случае их высокоупорядоченного расположения в образце. При малой упорядоченности или ее отсутствии имеет смысл лишь решать задачи о восстановлении некоторых общих характеристик размещения атомов в веществе.

2.1.1. Монокристаллы. Для описания строения идеального монокристалла достаточно знать расположение атомов в его элементарной ячейке. Вся структура образуется периодическим повторением этого расположения в пространстве, причем периодичности по осям x , y и z определяются соответствующими размерами ребер ячейки a , b и c . Поэтому при использовании общей формулы для амплитуды рассеяния

$$A(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{q} \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.2)$$

(здесь и далее мы будем обозначать функцию распределения рассеивающей плотности (плотности длины рассеяния) ρ , как это принято в рентгеноструктурном анализе) необходимо учитывать периодичность функции $\rho(\mathbf{r})$, которая, как мы уже видели (см. 1.3.1), приводит к тому, что $A(\mathbf{q})$ отлична от нуля лишь при определенных значениях вектора $\mathbf{q}$, а именно при

$$\mathbf{q} = \mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*,$$

где $\mathbf{a}^* = \mathbf{b} \times \mathbf{c} / \Omega$, $\mathbf{b}^* = \mathbf{c} \times \mathbf{a} / \Omega$, $\mathbf{c}^* = \mathbf{a} \times \mathbf{b} / \Omega$, h, k, l — целые числа, $\Omega = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$ — объем элементарной ячейки.

Таким образом, в этом случае амплитуда рассеяния представляет собой дискретный набор

$$A(\mathbf{q}) = \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot \delta(\mathbf{q} - \mathbf{H}_{hkl}), \quad F_{hkl} = \Omega^{-1} \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{H}_{hkl} \mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

(интегрирование ведется в пределах одной ячейки).

Следовательно, при дифракции на монокристаллах число членов в сумме (2.1) определяется числом атомов в независимой части элементарной ячейки и имеет порядок величины 10^1 — 10^2 для неорганических кристаллов и 10^3 — 10^4 для кристаллов биологических объектов. Это позволяет ставить и решать задачу о размещении атомов в веществе.

Задача структурного анализа монокристаллов состоит в определении атомной структуры вещества. Главной проблемой при этом является определение фаз φ_{hkl} комплексных величин $F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp(i\varphi_{hkl})$ (их модули определяются экспериментально). Для решения этой задачи существует целый ряд методов: прямые методы, метод функции Паттерсона, метод изоморфных замещений и др. [5]. Разрешение при этом достигает 0,5 Å для неорганических и 1,5 Å для органических и биологических кристаллов.

2.1.2. Одномерно-периодические системы. Пусть структура вещества такова, что имеется периодичность в одном направлении, скажем, в направлении z , т. е. $\rho(x, y, z) = \rho(x, y, z+c)$. Тогда картина рассеяния будет представлять собой совокупность слоевых линий, отстоящих друг от друга на $1/c$, причем вдоль слоевых линий из-за отсутствия периодичности по x и y амплитуда рассеяния будет непрерывной функцией:

$$A(\mathbf{q}) = A_l(X, Y) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^c \rho(x, y, z) \exp\{2\pi i [xX + yY + lz/c]\} dx dy dz. \quad (2.3)$$

Тогда решение фазовой задачи для меридиональных амплитуд $A_l(0, 0)$ позволяет построить проекцию структуры на ось z :

$$\sigma(z) = \frac{1}{c} \sum_{l=-\infty}^{\infty} A_l(0, 0) \exp\left(-2\pi i \frac{lz}{c}\right).$$

По значениям амплитуды рассеяния на нулевой слоевой линии можно построить проекцию структуры на плоскость $z=0$:

$$\sigma(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} A_0(X, Y) \exp\{-2\pi i [xX + yY]\} dX dY.$$

Таким образом, мы видим, что в этом случае задача о нахождении атомной структуры не ставится (ибо интегрирование по x и y в (2.3) ведется уже по всему образцу). Более того, методы поиска фаз, развитые при изучении монокристаллов, неприменимы в случае непрерывной функции $A_l(X, Y)$, что значительно затрудняет поиск сечений функции $\rho(x, y, z)$.

2.1.3. Цилиндрически-симметричные объекты. Довольно часто на практике встречаются случаи, когда исследуемый объект обладает одним выделенным направлением (z). К таким системам относятся, например, разного рода полимерные и жидкокристаллические образования, для которых характерна параллельная укладка молекул при их произвольной угловой (азимутальной) ориентации относительно оси z . В результате функция $\rho(\mathbf{r})$ (а значит, и $I(\mathbf{q})$) обладает статистически цилиндрической симметрией.

Для описания дифракции на таких объектах удобно использовать цилиндрические координаты r, φ, z ($x = r \cos \varphi$, $y = r \sin \varphi$, $z = z$). Выражение (2.2) в этих координатах запишется как

$$A(R, \Psi, Z) = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, y, z) \exp\{2\pi i [Rr \cos(\varphi - \Psi) + zZ]\} r dr d\varphi dz. \quad (2.4)$$

Как правило, объекты с выделенным направлением характеризуются периодическим расположением молекул вдоль него. Как мы уже знаем, это приводит к тому, что интенсивность рассеяния распределена вдоль слоевых линий с $Z = l/c$, где c — период по оси z .

Если же учесть известное выражение для бесселевых функций

$$2\pi i^n J_n(u) = \int_0^{2\pi} \exp(iu \cos \varphi + in\varphi) d\varphi,$$

где $\varphi = 2\pi Rr$, то (2.4) можно привести к виду

$$A_l(R, \Psi, Z) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_{nl}(R) \exp(in\varphi),$$

где

$$A_{nl}(R) = \exp\left(in\frac{\pi}{2}\right) \int_0^{\infty} \rho_{nl}(r) J_n(2\pi Rr) 2\pi r dr,$$

$$\rho_{nl}(r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^c \rho(r, \psi, z) \exp\left[-i\left(n\psi - \frac{2\pi lz}{c}\right)\right] d\psi dz.$$

Эти выражения используются, например, при анализе строения цепных молекул. Наличие спиральности в строении молекул приводит к специфическим правилам отбора для бесселевых гармоник. Дифракционные картины рассеяния на спиральных молекулах имеют характерный вид «косого креста» за счет смещения положения максимумов соответствующих функций Бесселя [11].

В случае цилиндрически-симметричных объектов зависимость от ψ исчезает, что существенно упрощает структурную интерпретацию. Так, обратное преобразование амплитуд на нулевой слоевой линии

$$\rho_0(r) = \int_0^{\infty} A_0(R) J_0(2\pi Rr) dR$$

отвечает радиальному распределению рассеивающей плотности в плоскости $z=0$. Определенные данные о структуре можно получить из цилиндрической функции Паттерсона

$$P(r, z) = 2 \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} I(R, Z) J_0(2\pi rR) \cos(2\pi zZ) 2\pi R dR dZ.$$

В целом, однако, можно сказать, что определение структуры молекул в системах, обладающих статистически цилиндрической симметрией, в значительной степени затруднено в отсутствие достаточной априорной информации о молекулах. Как правило, основной задачей при исследованиях такого рода систем является не определение структуры молекул, а анализ особенностей их укладки (искажения типа сдвига или поворота; см., например, [12]).

2.1.4. Изотропные системы. При дифракции на объектах, в которых нет дальнего порядка в расположении атомов ни в каком направлении (аморфные тела, порошки, жидкости, растворы частиц), в общем выражении (2.1) для амплитуды рассеяния необходимо учитывать, вообще говоря, все атомы в образце. Обратная задача о поиске взаимного расположения атомов в этом случае лишена смысла по двум причинам. Во-первых, возможности

дифракционного эксперимента и методов анализа данных не позволяют восстанавливать структуру объектов с таким огромным количеством независимо расположенных атомов. А во-вторых, это не нужно, поскольку особенности строения такого рода объектов (например, размеры и характер взаимного расположения рассеивающих неоднородностей, статистические флуктуации плотности) совершенно не требуют столь детального описания. Изотропность самих образцов приводит к тому, что интенсивность рассеяния также становится изотропной, т. е. зависит только от абсолютной величины вектора рассеяния s . Фурье-обращение интенсивности рассеяния с использованием сферических координат дает выражение для паттерсоновской функции радиального распределения

$$P(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} I(s) \frac{\sin sr}{sr} s^2 ds,$$

по виду которой можно делать определенные заключения, скажем, о характерных расстояниях между атомами в молекулах газа или жидкости, или о размерах кластеров или пор в аморфных телах, или частиц в растворах.

В целом, разумеется, возможности дифракционного излучения таких систем существенно ограничены, однако, как мы увидим дальше, при определенных условиях (например, для двухфазных монодисперсных систем) возможен более детальный анализ их структуры.

§ 2.2. Малоугловое рассеяние дисперсными системами

Результаты предыдущего параграфа показывают, что при понижении упорядоченности в структуре исследуемого объекта уменьшаются возможности структурной интерпретации соответствующей дифракционной картины. Пространственное разрешение, которого можно добиться при исследовании объектов с низкой упорядоченностью, как правило, существенно хуже, чем размеры атомов и межатомные расстояния. Поэтому, если при исследовании кристаллов требуется получить как можно более широкое дифракционное поле, то, изучая разупорядоченные системы, во многих случаях можно ограничиться областью достаточно малых векторов рассеяния, т. е. центральной частью дифракционной картины. Отсюда и возник метод малоуглового рассеяния, который служит для изучения неоднородностей с размерами, существенно превышающими межатомные расстояния в разного рода дисперсных системах.

2.2.1. Рассеяние объектом с неупорядоченной структурой. При исследовании неупорядоченных объектов в дифракционном эксперименте измеряется некоторая усредненная интенсивность рассеяния, которая является функцией макроскопического состояния системы. Поэтому и способ описания состояния системы должен ис-

пользовать некоторую статистическую функцию распределения атомов в объекте.

Пусть исследуемая система состоит из N идентичных атомов (или в более общем случае — N идентичных мотивов атомов — молекул, ячеек, частиц) с длиной рассеяния (формфактором) $f(s)$. Тогда, возводя (2.1) в квадрат, имеем для интенсивности рассеяния ансамблем

$$I(s) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(s) f_j(s) \exp[i s(r_i - r_j)], \quad (2.5)$$

где r_i, r_j — координаты атомов или векторы, характеризующие положения мотивов. Группируя члены с $i=j$ и усредняя по ансамблю, получаем

$$\begin{aligned} \langle I(s) \rangle &= \left\langle \sum_{i=1}^N f_i^2(s) \right\rangle + \left\langle \sum_{i \neq j} f_i(s) f_j(s) \cos(sr_{ij}) \right\rangle = \\ &= \langle N \rangle \langle f^2(s) \rangle + \langle f(s) \rangle^2 \left\langle \sum_{i \neq j} \cos(sr_{ij}) \right\rangle, \end{aligned} \quad (2.6)$$

где $r_{ij} = r_i - r_j$. Мы записали в этой формуле $\langle N \rangle$ вместо N , поскольку в общем случае число частиц в системе также может флуктуировать. Будем предполагать, что изучаемая система изотропна, т. е. характер расположения атомов (частиц) в ней не зависит от направления. Тогда для расчета среднего значения двойной суммы в (2.6) введем функцию вероятности p_{ij} , которая дает вероятность найти частицу в объеме dv_i , положение которого дается вектором r_i , и одновременно другую частицу в объеме dv_j , соответствующем вектору r_j . Учитывая еще, что усреднение функции $\cos(sr)$ по всем ориентациям дает

$$\langle \cos(sr) \rangle = \int_0^\pi \cos(sr \cos \varphi) \frac{\sin \varphi}{2} d\varphi = \frac{\sin sr}{sr} \quad (2.7)$$

(здесь φ — угол между s и r , а $\sin \varphi d\varphi/2$ — вероятность того, что этот угол заключен между φ и $\varphi + d\varphi$), мы получаем

$$\left\langle \sum_{i \neq j} \cos(sr_{ij}) \right\rangle = \int \int \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} p_{ij} dv_i dv_j,$$

где V_0 — облученный объем образца.

Из соображений нормировки удобнее пользоваться функцией $P_{ij} = p_{ij}/v_1^2$, где $v_1 = V_0/\langle N \rangle$ — средний объем, приходящийся на один атом (частицу). Сделав еще замену $P(r) = 1 - [1 - P(r)]$, мы можем записать

$$\begin{aligned} \langle I(s) \rangle &= \langle N \rangle \langle f^2(s) \rangle + \langle f(s) \rangle^2 \int \int \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} \frac{dv_i}{v_1} \frac{dv_j}{v_1} + \\ &+ \langle f(s) \rangle^2 \int \int [1 - P(r_{ij})] \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} \frac{dv_i}{v_1} \frac{dv_j}{v_1}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Рассмотрим внимательнее (2.8). Нетрудно заметить, что первый интеграл в правой части соответствует рассеянию «части-

цей» с объемом V_0 и постоянной плотностью. Вклад от такого члена будет нулевым уже для векторов рассеяния с $s \geq 2\pi/D_0$, где $D_0 \sim V_0^{1/3}$ (см. п. 1.3.1). В реальных экспериментах этот вклад ненаблюдаем.

При рассмотрении второго интеграла учтем, что, как видно из нормировки функции $P(r_{ij})$, $P(r) \rightarrow 1$ при $r \rightarrow \infty$ (отсутствие дальнего порядка делает расположение атомов или частиц практически независимым, когда $v_1^{1/3} \ll r \ll V_0^{1/3}$). Поэтому можно записать

$$\int \int \frac{dv_j}{v_1} \int \frac{dv_i}{v_1} [1 - P(r_{ij})] \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} \frac{dv_i}{v_1} \approx \langle N \rangle \int_0^\infty [1 - P(r)] \frac{\sin sr}{sr} \frac{4\pi r^2}{v_1} dr$$

(первый интеграл равен V_0/v_1 , а во втором мы перешли к сферическим координатам). Таким образом, для всех $s > 2\pi/D_0$ можно записать

$$\langle I(s) \rangle = \langle N \rangle \left\{ \langle f^2(s) \rangle - \frac{\langle f(s) \rangle^2}{v_1} \int_0^\infty [1 - P(r)] \frac{\sin sr}{sr} 4\pi r^2 dr \right\}.$$

Если считать формфактор мотива сферически-симметричным (или близким к этому), то $\langle f^2(s) \rangle = \langle f(s) \rangle^2$, и окончательно мы можем записать

$$I(s) = \langle N \rangle F^2(s) \left\{ 1 - \frac{1}{v_1} \int_0^\infty [1 - P(r)] \frac{\sin sr}{sr} 4\pi r^2 dr \right\}, \quad (2.9)$$

где $I(s)$ и $F^2(s)$ — усредненные интенсивность и формфактор соответственно. Это — классическое соотношение Цернике и Принса [13]. Оно имеет важное значение, так как выражает регистрируемую интенсивность рассеяния через амплитуды рассеяния атомов (мотивов) и статистическую функцию их размещения. Таким образом, вместо бессмысленной задачи о размещении атомов в системе мы можем, например, при известной функции $F^2(s)$ искать $P(r)$, и наоборот.

Мы сейчас рассмотрели частный случай неупорядоченной системы — изотропный ансамбль идентичных атомов (мотивов). В принципе возможно проведение аналогичных выкладок и при рассмотрении систем с неизотропной структурой и неидентичными мотивами — получаемые при этом формулы будут, разумеется, зависеть от конкретных особенностей системы. Отметим, однако, что соотношение (2.9) носит весьма общий характер и применимо в большом числе практических случаев (в частности, если атомы (или частицы) неидентичны, то $F^2(s)$ представляет собой формфактор, получаемый усреднением вклада формфакторов разных атомов или частиц).

2.2.2. Рассеяние под малыми углами. В предыдущем пункте показано, что в центральной части кривой рассеяния разупорядоченным объектом присутствует пик, определяемый формой облученного объема образца (то же самое имеет место и для упорядоченных объектов — так, для монокристаллов уширение всех

рефлексов, включая нулевой, зависит от размера кристалла; ср. п. 1.3.5). Эти пики в центральной части дифракционной картины, однако, регистрировать (на излучении с длиной волны порядка $1 \text{ \AA}$) не удастся, так как вследствие макроскопических размеров образцов они находятся в угловой области, в которой подавляются первичным пучком.

С другой стороны, как видно из (2.9), интенсивность рассеяния неупорядоченной системой $I(s)$ в значительной степени зависит от формфактора рассеивающих неоднородностей (мотивов, частиц, ячеек). Рассмотрим случай, когда размеры рассеивающих неоднородностей, будучи достаточно малыми в макроскопической шкале, существенно превышают длину волны излучения. Для получения достаточно полной информации об этих неоднородностях, как отмечалось в п. 1.3.1, необходимо зарегистрировать картину рассеяния примерно до $s \approx 2\pi/D$, где D — их характерный размер. Простой подсчет показывает, что для того, чтобы исследовать неоднородности «коллоидных» размеров ($10^4 \div 10^1 \text{ \AA}$), требуется измерить интенсивность рассеяния до $s = 0,0006 \div 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ или при длине волны, например, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, $2\theta = 0,008 \div 8^\circ$. Неоднородностями таких размеров обладают самые различные высокодисперсные системы. Регистрация центральной части дифракционной картины («малоугловое рассеяние») представляет собой метод исследования их внутренней структуры. Наиболее успешно метод малоуглового рассеяния применяется к следующим классам объектов.

Биологически активные соединения. С помощью малоуглового рассеяния изучается строение биологических макромолекул и их комплексов (белков, нуклеиновых кислот, вирусов, мембран и др.). При этом удается исследовать строение частиц в водно-солевых растворах, т. е. в условиях, приближенных к условиям их функционирования.

Полимерные соединения. Малоугловым рассеянием исследуются особенности укладки и общие характеристики натуральных и синтетических полимеров как в растворах, так и в твердом состоянии.

Жидкости и аморфные тела. Применение малоуглового рассеяния дает возможность анализа термодинамических характеристик и кластерной структуры жидкостей, флуктуаций плотности и разделения фаз в стеклах и других аморфных телах.

Поликристаллические и пористые вещества, сплавы, порошки. Малоугловое рассеяние позволяет исследовать различные характеристики дисперсной структуры твердых тел — зоны Гинье — Престона в сплавах, пределы растворимости в твердых растворах, размеры зерен в порошках, пор в пористых веществах, кристаллитов в поликристаллах, дефекты в металлах, особенности магнитных систем.

Таким образом, с помощью малоуглового рассеяния удается исследовать самые разнообразные характеристики дисперсных си-

стем. Отметим при этом два важных обстоятельства. Во-первых, поскольку неоднородности атомного масштаба не сказываются на функции рассеяния в ее малоугловой части, метод позволяет определять дисперсные структуры как бы вне зависимости от составляющего их вещества (скажем, приемы анализа кластерной структуры жидкостей и пористости графитов не отличаются друг от друга). Во-вторых, в большинстве случаев каждый из этих объектов можно представить как некоторую матрицу (растворитель, основная твердая фаза, газовое окружение), в которую погружены те или иные неоднородности (макромолекулы, поры, дефекты). Впрочем, малоугловое рассеяние применимо и к объектам, в которых не удается выделить отдельные частицы. В принципе с его помощью можно изучать любые системы, в которых характерные размеры неоднородностей лежат в указанном выше диапазоне $10^1 - 10^4 \text{ \AA}$.

§ 2.3. Растворы частиц

При исследовании дисперсных систем весьма полезной оказывается модель структуры объекта, в которой рассеивающие неоднородности представлены как некоторые частицы, вкрапленные в матрицу — растворитель. В дальнейшем мы часто будем рассматривать такого рода системы, поэтому при выводе общих формул мы будем называть дальше исследуемые неоднородности «частицами», а основную фазу — «растворителем». Конкретная трактовка этих понятий будет зависеть от того, какой объект исследуется (см. п. 2.2.2).

2.3.1. Монодисперсные и полидисперсные системы. При выводе соотношения (2.9) мы пользовались тем, что все рассеивающие частицы идентичны. Это случай монодисперсной системы — тогда мы имеем явную связь между формфактором частицы $F^2(s)$ и интенсивностью рассеяния $I(s)$. Для так называемых полидисперсных систем, когда частицы могут иметь разные размеры, форму и строение, такая запись невозможна, и, как уже отмечалось выше, усреднение по ансамблю в (2.9) будет включать также и усреднение за счет разных формфакторов частиц.

Рассмотрим случай полидисперсной системы. Будем характеризовать частицы некоторым эффективным размером R и введем функцию $D_N(R)$ такую, что $D_N(R)dR$ отвечает числу частиц в ансамбле, размеры которых заключены между R и $R+dR$. Вклад таких частиц в усредненный формфактор дается произведением $\langle F_0^2(s, R) \rangle m^2(R) D_N(R) dR$, где $\langle F_0^2(s, R) \rangle$ — усредненный и нормированный формфактор частиц размера R [$F_0(0, R) = 1$], а $m(R)$ связывает выбранный эффективный размер с полной длиной рассеяния частицей. Тогда общий усредненный формфактор

$$\langle F^2(s) \rangle = \int_0^\infty \langle F_0^2(s, R) \rangle D_N(R) m^2(R) dR.$$

В частном случае изотропной полидисперсной системы, когда все частицы имеют одинаковую форму, но разные размеры, получим

$$F^2(s) = \int_0^\infty i_0(sR) D_N(R) m^2(R) dR, \quad (2.10)$$

где $i_0(sR)$ — усредненный по всем ориентациям и нормированный формфактор частицы.

Отсюда мы сразу же видим, что если для монодисперсных систем можно ставить задачу исследования строения отдельной частицы, то для полидисперсной это возможно лишь при знании функции распределения $D_N(R)$. На практике чаще встречается другая задача — поиск $D_N(R)$ в предположении того, что формфактор $i_0(sR)$ известен. В целом, разумеется, монодисперсные системы позволяют проводить гораздо более детальный анализ строения объекта, чем полидисперсные. С другой стороны, полидисперсные объекты весьма часто встречаются в малоугловых исследованиях (высокой монодисперсности удается добиться, пожалуй, лишь в одном, но чрезвычайно важном случае — при исследовании биологических объектов).

2.3.2. Понятие контраста. До сих пор мы никаким образом не учитывали рассеяние самим растворителем, предполагая, что исследуемые частицы находятся в вакууме. На самом же деле они находятся в растворителе, который имеет некоторую ненулевую рассеивающую плотность со средним значением ρ_s . Если теперь положить плотность каждой частицы равной $\rho(r)$ (возьмем для определенности монодисперсную систему), то рассеивающий объект можно рассматривать как суперпозицию облученного объема V_0 , заполненного растворителем, и N частиц с плотностью

$$g(r) = \rho(r) - \rho_s \quad (2.11)$$

(так называемая «эффективная плотность»). Здесь мы считаем, что размеры неоднородностей в растворителе существенно меньше, чем исследуемые особенности строения частиц, поэтому $g(r)$ может быть получена из $\rho(r)$ простым вычитанием средней плотности растворителя. Пренебрегая интерференционными эффектами между рассеянием двумя этими составляющими (что допустимо ввиду огромной разницы в объеме образца V_0 и отдельной частицы V : $V_0 \gg V$), получаем, что регистрируемая интенсивность состоит из двух аддитивных членов: рассеяния ансамблем N частиц с эффективной плотностью $g(r)$ и рассеяния чистым растворителем. Поэтому, чтобы выделить в рассеянии член, отвечающий частицам, проводят, как правило, измерения рассеяния раствором и чистым растворителем и вычитают второе из первого. Полученные ранее формулы остаются справедливыми для разностной кривой рассеяния при замене $\rho(r)$ на $g(r)$.

Легко видеть, однако, что такая замена может приводить к существенным изменениям в характере разностной кривой, кото-

рые будут зависеть от соотношения между $\rho(r)$ и ρ_s . Наиболее удобно характеризовать это соотношение с помощью контраста $\Delta\rho$ — разницы между средней плотностью частицы и плотностью растворителя:

$$\Delta\rho = \langle g(r) \rangle = \frac{1}{V} \int [\rho(r) - \rho_s] dr = \bar{\rho} - \rho_s. \quad (2.12)$$

При больших значениях $\Delta\rho$ ($\Delta\rho \gg \rho_s$ или $\Delta\rho \ll \rho_s$, сильный контраст) частицы, их форма «видны» на фоне растворителя ясно, «контрастно». С другой стороны, при слабом контрасте ($\bar{\rho} \approx \rho_s$, $\Delta\rho \approx 0$) частицы как бы «размываются», основной вклад в разностную кривую вносит уже не столько форма, сколько неоднородности их строения. Поэтому контраст является одной из важнейших характеристик образов в малоугловых исследованиях. Выбор контраста (например, изменение плотности растворителя) открывает возможности получения дополнительной структурной информации.

2.3.3. Концентрированные и разбавленные системы. Рассмотрение общего выражения (2.9) показывает, что интенсивность рассеяния состоит, вообще говоря, из двух слагаемых, первое из которых зависит только от строения частиц, а второе — также и от статистической функции их распределения $P(r)$ и объема v_1 , входящего на одну частицу. Более того, сама функция распределения $P(r)$ также должна зависеть и от v_1 : $P(r) = P(r, v_1)$. Переписав (2.9) как

$$I(s) = \langle N \rangle \langle F^2(s) \rangle - \langle F(s) \rangle^2 \frac{\langle N \rangle^2}{V} \int_0^\infty [1 - P(r)] \frac{\sin sr}{sr} 4\pi r^2 dr, \quad (2.13)$$

мы видим, что первый член отвечает независимому рассеянию $\langle N \rangle$ частицами, а второй, пропорциональный $\langle N \rangle^2$, обусловлен наличием межчастичной интерференции.

Строгий учет эффектов межчастичной интерференции вряд ли возможен. Основная сложность состоит именно в существовании зависимости функции P от v_1 . Как отмечалось еще в [14], подходы, в которых P априорно полагается не зависящей от v_1 , содержат противоречие, поскольку здесь пытаются исследовать зависимость функции $I(s)$ от концентрации и в то же время полагают не зависящей от концентрации одну из важнейших функций, определяющих $I(s)$.

Для однофазных жидких и газообразных тел межчастичная интерференция интерпретируется с помощью уравнения состояния (см. далее п. 2.5.1). Расчет $I(s)$ для простейшей модели непроницающих шаров был проведен еще Дебаем [15]. Взяв $P(r, v_1)$ в виде

$$P(r, v_1) = P(r) = \begin{cases} 0, & 0 \leq r \leq 2R, \\ 1, & r > 2R, \end{cases}$$

где R — радиус шара, получаем

$$I(s) = \langle N \rangle \Phi^2(sR) \left[1 - \frac{8V}{v_1} \Phi(2sR) \right],$$

где $V=4\pi R^3/3$ — объем шара, $\Phi(sR)$ — нормированная амплитуда рассеяния шаром радиуса R (1.27). Это соотношение дает удовлетворительное описание эффекта интерференции при малых концентрациях, однако при больших концентрациях частиц сказывается противоречие, о котором упоминалось выше, и для $V/v_1 > 1/8$ мы получаем лишние отрицательные значения интенсивности $I(0)$. В целом добиться достаточно строгого описания эффектов интерференции, используя формулу (2.13), пока не удавалось. Существуют и другие подходы к этой проблеме, в частности «функция окружения» Порода [16], однако и они пока не позволили продвинуться дальше качественных выводов.

Очень важным и наиболее благоприятным для изучения строения частиц в растворе является случай сильно разбавленных растворов, когда средний объем образца, приходящийся на одну частицу, существенно превышает ее собственный объем: $v_1 \gg V$. Тогда вторым членом в правой части (2.13) можно пренебречь, и

$$I(s) = \langle N \rangle \langle F^2(s) \rangle. \quad (2.14)$$

Этот классический результат означает, что в случае рассеяния разбавленным раствором идентичных частиц интенсивность малоуглового рассеяния пропорциональна усредненной по всем ориентациям интенсивности рассеяния одной частицы. Это открывает возможности изучения как формы, так и внутреннего строения исследуемых частиц. Получение и малоугловое исследование разбавленных монодисперсных растворов является одним из важнейших подходов к структурному анализу частиц в некристаллическом состоянии. Особенно широкое распространение и развитие получил этот подход при исследовании строения биологических макромолекул и их комплексов.

Если исследуемые частицы неидентичны, а имеют разные размеры при одной и той же форме, то согласно (2.10) имеем

$$I(s) = \langle N \rangle \int_0^\infty i_0(sR) D_N(R) m^2(R) dR. \quad (2.15)$$

Наиболее распространенной задачей, возникающей при исследовании таких систем, является поиск распределения неоднородностей по размерам $D_N(R)$ (их форма предполагается известной). С такими задачами сталкиваются, например, при анализе пористых материалов, кластерной структуры стекол и пр. Помимо этого, для полидисперсных систем возможно также определение отдельных общих характеристик дисперсной фазы.

При возрастании концентрации межчастичная интерференция начинает оказывать влияние на форму кривой рассеяния. Качественное описание интерференционных эффектов состоит в следующем: во-первых, эти эффекты возрастают с ростом концентрации; во-вторых, они значимы в основном для самых малых углов рассеяния, ибо функция $\sin sr$ при росте s становится быстро осциллирующей по сравнению с $P(r, v_1)$, и, следовательно, интеграл

в (2.13) быстро стремится к нулю; в-третьих, они приводят к уменьшению наблюдаемой интенсивности рассеяния, ибо $P(r, v_1) \leq 1$ для всех r . При исследовании растворов промежуточных концентраций ($V/v_1 \sim 0,1$) стремятся, как правило, нивелировать влияние интерференции, проводя серии измерений на образцах с разной концентрацией частиц.

Для объектов с очень высокой концентрацией частиц эффекты интерференции приобретают определяющее значение. Здесь уже, в сущности, происходит переход от полностью разупорядоченной системы к своего рода паракристаллической структуре [17] (в качестве примеров можно привести волокнистые структуры, жидкие кристаллы, твердые полимеры). Методы интерпретации рассеяния такими системами существенно отличаются от соответствующих подходов к рассеянию растворами частиц.

§ 2.4. Изолированная частица

Как мы видели в § 2.3, при исследовании разбавленных монодисперсных растворов экспериментально определяемая интенсивность рассеяния с точностью до постоянного множителя равна усредненной по всем ориентациям интенсивности рассеяния одной частицы (напомним, что здесь и в дальнейшем мы будем предполагать, что рассеяние растворителем исключено). В этом параграфе мы выведем основные соотношения для интенсивности малоуглового рассеяния изолированной частицы.

2.4.1. Формула Дебая. Проще всего формула для усредненной интенсивности рассеяния записывается, когда известны координаты атомов частицы. Если в ней имеется n атомов с координатами r_i и длинами рассеяния $f_i(s)$ (которые для малоуглового диапазона рассеяния можно считать константами $f_i(s) = f_i(0) = f_i$), то по аналогии с (2.5) — (2.7) усредненная интенсивность

$$I(s) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i f_j \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}, \quad (2.16)$$

где $r_{ij} = |r_i - r_j|$, а суммирование ведется по всем атомам в частице. Это — классическая формула Дебая, выведенная им еще в 1915 г. [18]. Она в принципе дает точное выражение для интенсивности малоуглового рассеяния частицей, однако решение с ее помощью обратной задачи, разумеется, невозможно прежде всего из-за огромного числа членов в двойной сумме. Отметим, впрочем, что задача об определении атомной структуры тела в принципе не может быть поставлена в малоугловом рассеянии в силу присущей ему ограниченности углового интервала измерений. Формулу Дебая, как мы увидим дальше, используют для расчета интенсивности рассеяния модельными телами, однако и тогда задается, как правило, не атомная, а более грубая модель.

Если задавать частицу не как совокупность дискретных атомов, а с помощью распределения рассеивающей плотности $\rho(\mathbf{r})$, то формула Дебая принимает вид

$$I(s) = \iint_V \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \frac{\sin sr_{12}}{sr_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.17)$$

Такая запись оказывается зачастую, как мы увидим дальше, удобной для использования.

2.4.2. Корреляционная функция. Рассмотрим другой подход к расчету интенсивности малоуглового рассеяния. Перепишем выражение для интенсивности рассеяния фиксированной частицей (1.18):

$$I(s) = \int_V P(\mathbf{r}) \cos(s\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.18)$$

(здесь мы использовали тот факт, что для действительной $\rho(\mathbf{r})$ функция $P(\mathbf{r})$ — четная, и перешли к косинус-фурье-преобразованию). Для получения интенсивности малоуглового рассеяния $I(s)$ необходимо усреднить по телесному углу в обратном пространстве. Кроме этого, перейдем к сферическим координатам в прямом пространстве r, θ, φ ; $d\omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ — элемент телесного угла. Получим

$$\begin{aligned} \langle I(s) \rangle &= \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} I(s) d\Omega = \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty \int_0^{4\pi} r^2 dr d\omega \int_0^{4\pi} d\Omega P(r) \cos(sr) = \\ &= \int_0^\infty r^2 dr \int_0^{4\pi} P(r) d\omega \frac{1}{4\pi} \int_0^{4\pi} \cos(sr) d\Omega. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Учитывая (2.7), имеем

$$I(s) = 4\pi \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin sr}{sr} r^2 dr, \quad (2.20)$$

где

$$\gamma(r) = \frac{1}{\pi} \int_0^{4\pi} P(\mathbf{r}) d\omega = \langle \rho(\mathbf{r}) * \rho(-\mathbf{r}) \rangle \quad (2.21)$$

— усредненная самосвертка плотности — так называемая корреляционная функция частицы, впервые введенная в малоугловое рассеяние Дебаем и Буше [19]. Преобразование, обратное (2.21), записывается в виде

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(s) \frac{\sin sr}{sr} s^2 ds. \quad (2.22)$$

Соотношения (2.20)—(2.22) имеют важное значение при анализе малоугловых данных. Корреляционная функция, которая может быть непосредственно рассчитана из малоугловой кривой, позволяет сразу же сделать ряд заключений о строении частицы. В частности, из (2.21) следует, что $\gamma(r) \equiv 0$ при $r > D$, где D —

максимальный размер частицы. Поэтому (2.20) можно переписать как

$$I(s) = 4\pi \int_0^D \gamma(r) \frac{\sin sr}{sr} r^2 dr. \quad (2.23)$$

Такой вид записи оказывается, как мы увидим дальше, удобным для проведения различных расчетов.

Функция $\gamma(r)$, а также получаемая из нее функция

$$\rho(r) = r^2 \gamma(r) \quad (2.24)$$

(так называемая функция распределения по расстояниям) широко используются в малоугловом рассеянии. Эти функции связаны как с геометрией формы частицы (они количественно описывают набор отрезков, соединяющих элементы объема частицы), так и с распределением внутричастичных неоднородностей. Особенно ясный смысл приобретают эти функции для случая однородных частиц, который мы сейчас и рассмотрим.

2.4.3. Однородные частицы. Распределение плотности в однородной частице можно описать формулой

$$\rho_u(\mathbf{r}) = \begin{cases} \rho, & \text{если } \mathbf{r} \text{ внутри частицы,} \\ 0, & \text{если } \mathbf{r} \text{ вне частицы.} \end{cases}$$

Легко заметить, что в таком случае $\gamma(0) = \rho^2 V$, где V — объем частицы. Рассмотрим функцию

$$\gamma_0(r) = \frac{\gamma(r)}{\gamma(0)} = \frac{1}{4\pi} \int d\omega \left[\frac{1}{V} \int_V \frac{\rho_u(\mathbf{u})}{\rho} \frac{\rho_u(\mathbf{u}+\mathbf{r})}{\rho} d\mathbf{u} \right]. \quad (2.25)$$

Для любого вектора $\mathbf{u}$, лежащего внутри частицы, подынтегральное выражение будет равно 1, если $\mathbf{u}+\mathbf{r}$ также лежит внутри частицы, и 0, если $\mathbf{u}+\mathbf{r}$ находится вне ее. Таким образом, $\gamma_0(r)$ (так называемая характеристическая функция [20]) зависит только от формы частицы и представляет собой вероятность того, что точка, находящаяся на расстоянии r от некоторой точки частицы, также лежит внутри частицы. Функция $\gamma_0(r)$ равна 1 при $r=0$ и 0 при $r>D$. Наглядное геометрическое построение для $\gamma_0(r)$ дано в [21]: если однородное тело объемом V сдвинуть параллельно самому себе на вектор $\mathbf{r}$ и усреднить по всем ориентациям остающиеся при этом общие объемы $V_c(\mathbf{r})$, то $\gamma_0(r) = \langle V_c(\mathbf{r}) \rangle / V$.

С другой стороны, конкретный расчет $\gamma_0(r)$ для заданной формы тела, как правило, должен проводиться численными методами с использованием (2.21), поскольку аналитическое выражение удается получить достаточно редко. Одним из немногих случаев, когда это можно сделать, является случай однородного шара. Тогда выражение для общего объема не будет зависеть от направления вектора $\mathbf{r}$ и простой расчет дает

$$\gamma_0(r) = 1 - \frac{3}{4} \frac{r}{R} + \frac{1}{16} \left(\frac{r}{R} \right)^3, \quad (2.26)$$

где R — радиус шара (рис. 2.1).

Можно дать наглядную интерпретацию и функции $\rho(r)$. Рассмотрим произвольный элемент объема v_i внутри частицы. Тогда вероятность того, что другой элемент объема v_j , находящийся на расстоянии r от v_i , также находится внутри частицы, равна $\gamma_0(r)$. Количество элементов v_i пропорционально объему частицы V , а количество элементов v_j определяется площадью сферы радиуса r — $4\pi r^2$. Таким образом, произведение $4\pi r^2 V \gamma_0(r) = 4\pi r^2 \rho(r)/\rho$ дает количество отрезков длины r , соединяющих два произвольных элемента объема частицы.

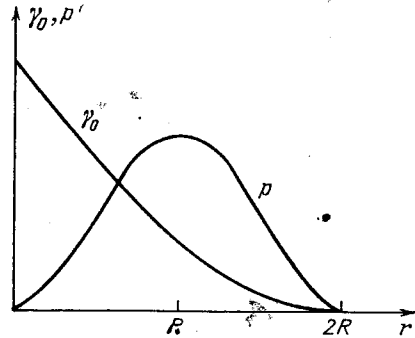


Рис. 2.1. Характеристическая функция $\gamma_0(r)$ и функция распределения по расстояниям $\rho(r)$ для однородного шара радиуса R

Таким образом, для однородных частиц функции $\gamma_0(r)$ и $\rho(r)$ имеют наглядную геометрическую интерпретацию. Как следует из определения функции Паттерсона, они всюду неотрицательны. Функции $\gamma(r)$ и $\rho(r)$ для неоднородных по плотности частиц не имеют столь ясного смысла. Здесь при усреднениях каждый отрезок берется с весом, равным произведению значений эффективной плотности в тех элементах объема, которые он соединяет. Поэтому при наличии в частице областей, в которых знаки эффективной плотности различны, эти функции могут быть и отрицательными.

Мы уже видели, что значение $\gamma(0)$ связано с объемом частицы. Выясним также смысл производных этой функции в нуле. Имеем

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma(r)}{dr} &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{4\pi} d\omega \int \frac{d}{dr} [\rho(u) \rho(r+u)] du = \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{4\pi} d\omega \int_V \rho(u) \nabla \rho(r+u) e du, \end{aligned}$$

где $e = r/r$. Будем считать, что тело односвязно и имеет гладкую замкнутую границу. Тогда объем интегрирования $V = V_- + \Gamma$, где V_- — открытая область, Γ — ее граница (граница тела). Интегрируя отдельно по V_- и $\Gamma(r)$, получаем

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\gamma(r)}{dr} \right|_{r=0} &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{4\pi} e d\omega \int_{V_-} \rho(u) \nabla \rho(r+u) du \Big|_{r=0} + \\ &+ \frac{1}{4\pi} \int_0^{4\pi} d\omega \int_{\Gamma(r)} \rho(u) \rho(r+u) (-ne) dS_{\Gamma(r)} \Big|_{r=0}. \end{aligned}$$

Здесь n — вектор внешней нормали. Первый интеграл равен нулю из-за постоянства $\rho(r)$ в V_- . Во втором интеграле вследствие малости r необходимо учитывать только такие направления вектора r , для которых $(nr) \leq 0$ (т. е. направления внутрь тела — только тогда $\rho(r+u)$ может быть отлично от нуля). Имеем

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\gamma(r)}{dr} \right|_{r=0} &= \frac{1}{4\pi} \int_{\omega_-} d\omega \int_{\Gamma(r)} \rho(r) (-ne) \rho(r+u) dS_{\Gamma(r)} \Big|_{r=0} = \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_{\Gamma(0)} \rho^2(u) dS_{\Gamma} \int_{\omega_-} (ne) d\omega. \end{aligned}$$

(мы подставили значение $r=0$ и поменяли порядок интегрирования); ω_- — та область, в которой $(ne) \leq 0$. Поскольку n и e — единичные векторы, то

$$\int_{\omega_-} (ne) d\omega = \int_0^\pi d\vartheta \int_{\pi/2}^{3\pi/2} \sin^2 \vartheta \cos \vartheta d\varphi = -\pi.$$

Поверхность $\Gamma(0)$ есть не что иное, как поверхность тела. Учитывая постоянство плотности, получаем

$$\left. \frac{d\gamma(r)}{dr} \right|_{r=0} = \frac{1}{4\pi} (-\pi) \int_S \rho^2 dS = -\frac{\rho^2 S}{4}. \quad (2.27)$$

Таким образом, первая производная корреляционной функции в нуле пропорциональна для однородной частицы площади ее поверхности S .

Значение $\gamma''(r)$ при $r=0$ также имеет определенный структурный смысл. Рассмотрим в связи с этим еще одну функцию, характеризующую геометрию формы частицы — так называемое распределение хорд $G(l)$ [22]. Эта функция определяется таким образом, что $G(l)dl$ представляет собой вероятность того, что случайно выбранная хорда (прямая, соединяющая две точки на поверхности частицы) имеет длину в интервале от l до $l+dl$. Выведем соотношение между $\gamma_0(r)$ и $G(l)$. Любой отрезок r , соединяющий две точки в частице, может быть продолжен до хорды длиной $l \geq r$. Число таких расстояний, которые можно разместить на этой хорде, пропорционально разности $l-r$. Вспоминая, что $\gamma_0(r)$ — вероятность найти данное расстояние в частице, мы получаем

$$\gamma_0(r) = \frac{1}{\bar{l}} \int_r^D (l-r) G(l) dl,$$

где

$$\bar{l} = \int_0^D l G(l) dl$$

— нормировочная константа («средняя хорда»). Дифференцируя дважды, имеем

$$\frac{d^2 \gamma_0(r)}{dr^2} = -\frac{1}{\bar{l}} G(r), \quad (2.28)$$

т. е. функция распределения хорд пропорциональна второй производной характеристической функции. В частности, вторая производная $\gamma_0(r)$ при $r=0$ равна $G(0)/l$. Ясно, что для гладких профилей поверхности $G(0)=0$ (в силу кривизны поверхности в любой точке вероятность найти хорду длины $l \rightarrow 0$ также стремится к нулю). Таким образом, нулевое значение $\gamma_0'(0)$ (или $G(0)$) свидетельствует о том, что поверхность частицы не содержит угловатых и плоских участков.

Предпринимался ряд попыток развить подходы, использующие $G(l)$ для структурной интерпретации (например, в [23—25]), однако широкого практического применения эта функция пока не нашла. Причиной этого является трудность ее получения с разумной точностью ($G(l)$ — вторая производная от функции $\gamma_0(r)$, определяемой по экспериментальным данным). По этой же причине в основном чисто теоретический интерес представляет вопрос о структурном смысле производных более высокого порядка функции $\gamma_0(r)$ при $r=0$.

Итак, мы видим, что для однородных частиц функции $\gamma(r)$ и $\rho(r)$ допускают наглядную интерпретацию и отражают геометрические особенности строения этих частиц. Сказанное в этом пункте с известной долей приближения справедливо и для неоднородных частиц в случае, когда неоднородности не слишком велики.

2.4.4. Асимптотическое поведение интенсивности. Инвариант Порода. Рассмотрим теперь особенности поведения $I(s)$ при $s \rightarrow \infty$. Для этого проинтегрируем (2.23) дважды по частям. Учитывая, что $\gamma(D)=0$, имеем

$$I(s) = -\frac{8\pi}{s^4} \gamma'(0) + \frac{4\pi}{s^3} D\gamma'(D) \sin sD + \frac{4\pi}{s^4} [2\gamma'(D) + D\gamma''(D)] \cos sD - \frac{4\pi}{s^4} \int_0^D [r\gamma(r)]''' \cos sr \, dr \quad (2.29)$$

Здесь мы полагаем, что функция $r\gamma(r)$ имеет непрерывные производные порядка не ниже второго, а $[r\gamma(r)]'''$ может иметь разрывы. Гладкость $\gamma(r)$ действительно высока, поскольку она получается сферическим усреднением функции Паттерсона (2.21), поэтому такое предположение для компактных частиц вполне обосновано [26]. Согласно общей теории интегралов Фурье [27] интеграл в правой части (2.29) убывает как $\sum_i c_i \cos sR_i + O(1/s)$, где

c_i — постоянные, а R_i — точки разрывов функции $[r\gamma(r)]'''$ на интервале $[0, D]$. Поэтому (2.29) можно переписать в виде

$$I(s) = -\frac{8\pi}{s^4} \gamma'(0) + \frac{A \sin sD}{s^3} + \frac{B \cos sD}{s^4} + \frac{1}{s^4} \sum_i c_i \cos sR_i + O(s^{-5}),$$

где $A=4\pi D\gamma'(D)$, $B=4\pi[2\gamma'(D)+D\gamma''(D)]$. Все члены порядка s^{-3} и s^{-4} , кроме первого, носят осциллирующий характер, поэтому главная асимптотика убывания $I(s)$ при $s \rightarrow \infty$ определяется как

$$I(s) \approx -\frac{8\pi}{s^4} \gamma'(0). \quad (2.30)$$

Этот закон убывания интенсивности при больших углах рассеяния носит довольно общий характер и находит широкое применение.

Подчеркнем, однако, что проведенные выкладки справедливы лишь для частиц, которые могут рассматриваться как сплошная среда (т. е. распределение рассеивающей плотности $\rho(r)$ внутри частицы — непрерывная гладкая функция). Если это условие выполняется, то $\gamma(r)$ может не удовлетворять условиям гладкости. Действительно, если вспомнить, что вторая производная $\gamma(r)$ дает распределение хорд в частице $G(l)$, то очевидно, что для рыхлых, некомпактных частиц нельзя считать, что $\gamma''(r)$ — гладкая функция. Тогда асимптотика $I(s)$ будет определяться в основном наличием точек разрыва соответствующих производных и (2.30) не выполняется. В частности, учет атомного строения частиц (представление $\rho(r)$ в виде суммы δ -функций согласно (1.17)) приводит к появлению в $I(s)$ постоянной составляющей (см. п. 3.3.3).

Для однородной по плотности частицы производная $\gamma'(0)$ имеет ясный геометрический смысл. Подставляя (2.27) в (2.30), имеем

$$I(s) = \frac{2\pi}{s^4} \rho^2 S. \quad (2.31)$$

Таким образом, для однородной частицы асимптотика поведения интенсивности рассеяния при $s \rightarrow \infty$ непосредственно связана с площадью ее поверхности. Это соотношение было независимо получено в работах [19, 20].

Важнейшей интегральной характеристикой интенсивности рассеяния является так называемый инвариант Порода [28]

$$Q = \int_0^\infty s^2 I(s) \, ds. \quad (2.32)$$

Из сравнения с (1.19) видно, что Q пропорционален полной энергии рассеяния (множитель s^2 появляется при переходе к сферическим координатам). Тем самым в силу равенства Парсеваля он может служить характеристикой полной рассеивающей способности объекта. Для рассеяния частицей из (2.21) и (2.22) имеем

$$Q = 2\pi^2 \gamma(0) = 2\pi^2 \int_V \rho^2(r) \, dr, \quad (2.33)$$

т. е. Q пропорционален среднеквадратичной флуктуации плотности частицы относительно растворителя (при рассмотрении растворов частиц в эту формулу, разумеется, входит $g(r)$, а не $\rho(r)$).

Аналогично, при рассмотрении рассеяния некоторой произвольной системой Q дает среднеквадратичную флуктуацию плотности по всей системе (см. п. 2.5.2). Как мы увидим в дальнейшем, этот инвариант широко применяется при расчете целого ряда структурных параметров. В частном случае однородной частицы он непосредственно связан с ее объемом:

$$Q = 2\pi^2 \rho^2 V. \quad (2.34)$$

2.4.5. Особые типы строения частиц. Здесь мы рассмотрим случаи, когда оказывается возможным учесть особенности формы или структурной организации частиц для видоизменения и упрощения основных уравнений, связывающих их структуру с интенсивностью малоуглового рассеяния.

Сферически-симметричная частица. В этом случае плотность частицы $\rho(\mathbf{r}) = \rho(r)$, и соответственно амплитуда рассеяния фиксированной частицей также зависит только от модуля s (см. (1.25)). Поэтому усреднение не меняет дифракционной картины, и мы можем записать

$$I(s) = |A(s)|^2 = \left[4\pi \int_0^\infty \rho(r) \frac{\sin sr}{sr} r^2 dr \right]^2. \quad (2.35)$$

Сильно вытянутая частица. Рассеяние частицами, протяженными в одном измерении (z) гораздо больше, чем в двух остальных, также обладает характерными особенностями. Рассмотрим для примера так называемую столбчатую структуру, в которой распределение плотности в сечении, перпендикулярном оси z , постоянно для любого z . Пусть

$$\rho(x, y, z) = \rho(x, y) \Pi(z, L);$$

тогда

$$I(s) = A^2(s) = A_0^2(X, Y) L^2 \delta^2(L, Z),$$

где

$$A_0(X, Y) = \iint_{S_c} \rho(x, y) \exp[i(xX + yY)] dx dy,$$

а S_c — сечение частицы в плоскости xy (определения функций $\Pi(z, L)$ и $\delta(L, Z)$ даны в § 1.3). Поскольку нашим предположениям, значение L велико, то функция $\delta(L, Z)$ близка к $\delta(Z)$, т. е. практически вся интенсивность рассеяния сосредоточена вблизи плоскости XY .

Поэтому интенсивность малоуглового рассеяния от такого объекта будет определяться двумерным усреднением интенсивности $A_0^2(X, Y)$ с последующим вращением плоскости $Z=0$. Иными словами, функции $A_0^2(X, Y)$ и $\delta^2(Z, L)$ можно усреднять независимо. Запишем $\delta(Z, L)$ в виде

$$\delta(Z, L) = \frac{\sin \pi L |q| t}{\pi L |q| t} = \frac{\sin Lst/2}{Lst/2},$$

где $t = \cos \alpha$, α — угол между вектором рассеяния s и осью Z обратного пространства. Функцию $\delta^2(Z, L)$ необходимо для усреднения проинтегрировать по t . Вообще говоря, верхний предел интегрирования равен единице. Однако, если $s \geq 2\pi/L$, то $\delta^2(Z, L)$ при $t > 1$ пренебрежимо мало, и можно интегрировать по всей числовой оси. Это дает

$$\langle L^2 \delta^2(L, Z) \rangle = \langle F_L^2 \rangle = L^2 \int_0^\infty \frac{\sin sLt/2}{sLt/2} dt = L \frac{\pi}{s}.$$

и окончательно

$$I(s) = \langle F_L^2 \rangle \langle A_0^2(X, Y) \rangle = L \frac{\pi}{s} I_c(s). \quad (2.36)$$

Таким образом, для столбчатых частиц удается выделить в кривой рассеяния «фактор длины» $\langle F_L^2 \rangle$, пропорциональный s^{-1} , и интенсивность рассеяния $I_c(s)$, обусловленную структурой частицы в поперечном сечении $\rho(x, y)$. Рассмотренный подход применим и в том случае, когда $\rho(x, y)$ не слишком значительно меняется при изменении z : тогда $I_c(s)$ отвечает некоторой усредненной по z функции $\langle \rho(x, y) \rangle$.

Как и для всей частицы, можно ввести характеристическую функцию поперечного сечения

$$\gamma_c(r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \iint_{S_c} \rho(u) \rho(u+r) dx dy,$$

где векторы u и r лежат в плоскости xy , а φ — угол между ними. Действуя аналогично (2.19) — (2.21) и учитывая, что двумерное усреднение функции $\exp[i(xX + yY)]$ дает $J_0(sr)$ (J_0 — функция Бесселя нулевого порядка, $r = (x^2 + y^2)^{1/2}$), получаем

$$I_c(s) = 2\pi \int_0^d \gamma_c(r) J_0(sr) r dr \quad (2.37)$$

(d — диаметр сечения S_c). Обратная формула существует в силу обратимости преобразования Ханкеля и записывается в виде

$$\gamma_c(r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty I_c(s) J_0(sr) s ds. \quad (2.38)$$

Как мы увидим в дальнейшем, функции $I_c(s)$ и $\gamma_c(r)$ широко используются при определении структурных параметров сильно вытянутых частиц. Следует, однако, всегда помнить, что вывод формулы (2.36) справедлив только для $s > 2\pi/L$.

Сплюснутые частицы (ламеллы). Для частиц, у которых два измерения сильно превышают третье, также удастся разделить интенсивность малоуглового рассеяния на разные структурные составляющие. Если записать плотность в виде

$$\rho(x, y, z) = \rho(x) \Pi(y, L_y) \Pi(z, L_z),$$

то, проводя выкладки, аналогичные выполненным в предыдущем пункте, получаем

$$I(s) = \frac{2\pi S_l}{s^2} I_t(s), \quad (2.39)$$

где $S_l = L_y L_z$ — площадь ламеллы. Характеристическая функция толщины частицы

$$\gamma_t(r) = \int_0^T \rho(u) \rho(u+r) du,$$

где r — координата в направлении x , а T — толщина ламеллы ($T \ll L_y, T \ll L_z$), связана с $I_t(s)$ преобразованиями

$$I_t(s) = \pi \int_0^T \gamma_t(r) \cos sr \, dr, \quad (2.40)$$

$$\gamma_t(r) = \frac{1}{\pi} \int_0^T I_t(s) \cos sr \, ds. \quad (2.41)$$

Как и в случае вытянутых частиц, разделение интенсивности на разные составляющие несправедливо для слишком малых углов: должно выполняться условие $s > 2\pi/S_t^{1/2}$.

Таким образом, в данном параграфе рассмотрены основные формулы, связывающие строение частицы с кривой ее малоуглового рассеяния. Из полученных результатов ясно, что единственное решение имеет лишь прямая задача — расчет функции $I(s)$ по $\rho(r)$, в то время как решение обратной задачи заведомо неоднозначно, ибо за счет сферического усреднения теряется информация о направлении векторов, соединяющих элементы объема внутри частицы, и остается лишь информация об их абсолютной величине (ср. функцию Паттерсона и характеристическую функцию частицы (2.21)). Поэтому для определения структурных параметров частиц из малоугловых данных требуется разработка специальных методов их анализа, которые будут рассмотрены в дальнейшем.

§ 2.5. Бесчастичные системы

При исследовании целого ряда систем (например, жидкостей, некоторых стекол, твердых растворов, аморфных полимеров и металлов) встречаются случаи, когда рассеивающие неоднородности не удается трактовать как совокупность частиц, находящихся в основной фазе (матрице, растворителе). При этом следует различать однофазные системы, в которых рассеяние возникает из-за статистических флуктуаций плотности, и двух- (много-) фазные системы, где оно обусловлено различиями в рассеивающей плотности составляющих фаз. Эти случаи мы сейчас и рассмотрим в общем виде.

2.5.1. Рассеяние на статистических флуктуациях. Рассмотрим рассеяние статистически однородным образцом объема V_0 . Как мы уже видели в п. 2.2.1, если не учитывать флуктуации плотности внутри объекта, то мы будем иметь лишь ненаблюдаемый нулевой пик, обусловленный рассеянием на форме образца. Флуктуации плотности приводят к возникновению статистических неоднородностей, причем ясно, что чем больше величина флуктуаций, тем более существен будет их вклад в интенсивность рассеяния.

Оценим количественно интенсивность рассеяния на флуктуациях плотности в нулевой угол. Из (2.9) имеем

$$I(0) = F^2(0) \langle N \rangle \left\{ 1 - \frac{1}{v_1} \int_0^\infty [1 - P(r)] 4\pi r^2 dr \right\}. \quad (2.42)$$

Напомним, что $\langle N \rangle$ — случайная величина, которая может флуктуировать вокруг среднего значения V_0/v_1 . Вычислим интеграл в правой части (2.42). Для этого рассчитаем среднее число пар атомов $\langle N_p \rangle$, находящихся в объеме V_0 . Вспоминая определение функции $P(r)$ (см. п. 2.2.1), можно записать

$$\langle N_p \rangle = \langle N \rangle \int_V P(r) \frac{dv}{v_1} = \frac{\langle N \rangle}{v_1} \int_0^\infty P(r) 4\pi r^2 dr.$$

С другой стороны, очевидно, что

$$\langle N_p \rangle = \langle N(N-1) \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle.$$

Отсюда имеем

$$I(0) = F^2(0) \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle.$$

Из кинетической теории газов [29] известно, что коэффициент изотермического сжатия

$$\beta = - \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V_0}{\partial p} \right)_T = \frac{v_1}{k_B T \langle N \rangle} \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle$$

(p — давление, T — абсолютная температура), что позволяет окончательно записать

$$I(0) = F^2(0) \langle N \rangle k_B T \beta / v_1. \quad (2.43)$$

В частном случае идеального газа $\beta = 1/p$, $p v_1 = k_B T$ и $I(0) = F^2(0) \langle N \rangle$, что соответствует независимому рассеянию $\langle N \rangle$ атомами (молекулами) со структурным фактором $F^2(s)$.

Таким образом, интенсивность рассеяния в нулевой угол, обусловленная статистическими флуктуациями плотности, связана с термодинамическими характеристиками объекта. Ясно, что чем большей сжимаемостью обладает тело (чем ближе оно к газовому состоянию), тем выше значение $I(0)$. Этот факт можно трактовать и по-другому: в жидкостях атомы (молекулы) находятся существенно ближе друг к другу, чем в газах, что приводит к значительным интерференционным эффектам, и, как следствие, занижается рассеяние в области самых малых углов (рис. 2.2). Отметим, что в рассматриваемой нами области малых углов рассеяние на статистических флуктуациях является практически константой. Изучение рассеяния на больших углах позволяет исследовать молекулярное строение объекта (например, строение молекул газа исследуется методами газовой электронографии [30]). Некоторые применения малоуглового рассеяния к исследованию однофазных аморфных и жидких объектов будут рассмотрены в § 7.3.

2.5.2. Двух- и многофазные объекты. Рассмотрим теперь другой тип объектов, для которых неприменима модель частицы — растворитель. Это образец, который состоит из двух (или нескольких) фаз с различной рассеивающей плотностью. Здесь малоугловое рассеяние обусловлено наличием областей коллоидных размеров, занятых различными фазами.

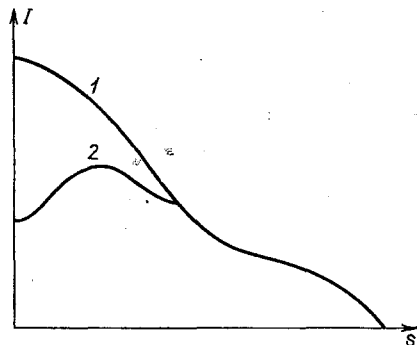


Рис. 2.2. Характерные кривые рассеяния образцами: 1 — газообразного и 2 — жидкостного типов



Рис. 2.3. Двухфазная бесчастичная система

На рис. 2.3 схематически изображена двухфазная система (рассеивающие плотности внутри фаз ρ_1 и ρ_2 предполагаются постоянными). Ясно, что для такой системы не имеет смысла понятие «частицы» и данные рассеяния могут содержать информацию лишь об общих характеристиках системы. В частности, в роли контраста (п. 2.3.2) будет выступать не разность между средней плотностью частицы и плотностью растворителя, а среднеквадратичная флуктуация

$$\langle \Delta \rho^2 \rangle = \langle [\rho(r) - \bar{\rho}]^2 \rangle = (\rho_1 - \rho_2)^2 \varphi_1 \varphi_2, \quad (2.44)$$

где $\bar{\rho} = \varphi_1 \rho_1 + \varphi_2 \rho_2$ — средняя плотность объекта (φ_1 и φ_2 — объемные доли фаз, $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$). Соответственно, для инварианта Q (2.33) имеем

$$Q = 2\pi^2 V_0 \langle \Delta \rho^2 \rangle = 2\pi^2 \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 V_0. \quad (2.45)$$

Сразу же отметим, что, в соответствии с хорошо известным из оптики принципом Бабиня, кривая рассеяния не изменяется, если плотность всей системы изменить на константу (как уже отмечалось выше, рассеяние большим объемом V_0 постоянной плотности создает лишь ненаблюдаемый центральный пик). Поэтому систему можно рассматривать, например, как пористое тело с плотностью $\rho_1 - \rho_2$. При этом, естественно, безразлично, заполнен веществом объем фазы 1 или фазы 2. Отсюда, в частности, ясно, что все формулы для определения структурных характеристик двух-

фазной системы должны быть симметричны относительно ρ_1 и ρ_2 , φ_1 и φ_2 .

Основные соотношения для интегральных характеристик двухфазной системы могут быть получены из выражений, выведенных ранее для растворов частиц. При этом, однако, смысл структурных параметров будет иным. Так, характеристическая функция $\gamma_0(r)$ (п. 2.4.3), обобщенная на двухфазную систему, также носит вероятностный характер, однако ее геометрическая трактовка усложняется [20]. Если выбрать в образце произвольный отрезок длины r , то

$$\gamma_0(r) = \frac{1}{2} [P_{11}(r) + P_{22}(r)] - \frac{1}{2} [P_{12}(r) + P_{21}(r)],$$

где $P_{ij}(r)$ — вероятность того, что отрезок соединяет точки, принадлежащие i -й и j -й фазам. При $r=0$ имеем $P=1$ для $i=j$ и $P=0$ для $i \neq j$, и, следовательно, $\gamma(0)=1$. Для значений r , существенно больших, чем характерный размер неоднородностей, вероятности того, что отрезок соединяет точки одной фазы или разных фаз, становятся практически одинаковыми, и $\gamma_0(r) \approx 0$. Здесь, разумеется, нет четкого понятия «максимального расстояния», и $\gamma_0(r)$ асимптотически стремится к нулю при $r \rightarrow \infty$.

Таким образом, для двухфазной системы характеристическая функция не имеет столь четкого геометрического смысла, как для частицы, хотя содержит определенную оценку среднего размера и формы неоднородностей. Соответственно этому, величина «объема», входящая в (2.34), может рассматриваться лишь как некоторая, весьма приблизительная оценка среднего объема неоднородностей (кластеров фаз).

Общее выражение для производной характеристической функции в нуле (2.27) остается справедливым, если под S понимать полную поверхность раздела фаз в образце, а под ρ — разность $\rho_1 - \rho_2$. Соответственно остается в силе и асимптотика поведения интенсивности рассеяния на больших углах (2.29) (исключая осциллирующие члены, пропорциональные s^{-3} и s^{-4} , ибо $D \rightarrow \infty$). Используя выражение (2.45) для инварианта Q , имеем для удельной поверхности раздела фаз

$$\frac{S}{V_0} = \frac{\pi \varphi_1 \varphi_2}{Q} \lim_{s \rightarrow \infty} [s^4 I(s)]. \quad (2.46)$$

Аналогичные соотношения можно записать и при рассмотрении систем с большим числом фаз. Так, для трехфазной системы имеем

$$\bar{\rho} = \rho_1 \varphi_1 + \rho_2 \varphi_2 + \rho_3 \varphi_3, \quad (2.47)$$

$$\langle \Delta \rho^2 \rangle = (\rho_3 - \rho_2)^2 \varphi_3 \varphi_2 + (\rho_3 - \rho_1)^2 \varphi_3 \varphi_1 + (\rho_2 - \rho_1)^2 \varphi_2 \varphi_1 \quad (2.48)$$

(ρ_3 и φ_3 — плотность и объемная доля третьей фазы, $\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 = 1$). Однако для трехфазных (а тем более многофазных) систем точность расчета структурных характеристик существенно ниже, чем для двухфазных.

Таким образом, мы видим, что малоугловое рассеяние способно давать информацию о строении гетерогенных систем достаточно произвольного фазового состава. Отметим, однако, что численные оценки, согласно приведенным здесь формулам, носят довольно приближенный характер. В случае, когда характерные размеры неоднородностей малы (сравнимы с межатомными расстояниями), эти оценки просто неприменимы. Кроме этого, искажения могут возникать, когда неоднородности коллоидного размера присутствуют внутри одной фазы. Поэтому количественный анализ строения гетерогенных систем представляет собой достаточно сложную проблему.

§ 2.6. Заключение

Характерной особенностью математического аппарата анализа рассеяния на неупорядоченных системах является то, что, в отличие от структурного анализа кристаллов, ни строение системы, ни интенсивность рассеяния не задают, исходя из координат атомов. Для описания рассеяния на таких системах оказывается удобно вводить некоторые общие функции распределения (статистическую функцию $P(r)$, характеристическую функцию $\chi(r)$), для которых удастся записать в явном виде преобразования, связывающие их с интенсивностью рассеяния. На основании рассмотренных в данной главе подходов можно изобразить схему малоуглового дифракционного эксперимента при исследовании дисперсных изо-

тропных систем (рис. 2.4). В этой схеме переход от экспериментальных значений $J_e(s_i)$, содержащих разного рода приборные искажения, к идеальной кривой рассеяния $I(s)$ (которая и имела в виду в данной главе) составляет отдельную задачу обработки данных эксперимента, методы решения которой будут рассмотрены в гл. 9.

Итак, в этой главе были рассмотрены основные типы дисперсных систем, показано, каким образом формируется интенсивность рассеяния на них и как она связана со строением объекта. При этом речь шла в основном о решении прямой задачи — как считать интенсивность рассеяния при известной структуре. В дальнейшем будет рассмотрена обратная проблема — каким образом можно восстановить структурные параметры исследуемого объекта по интенсивности малоуглового рассеяния.

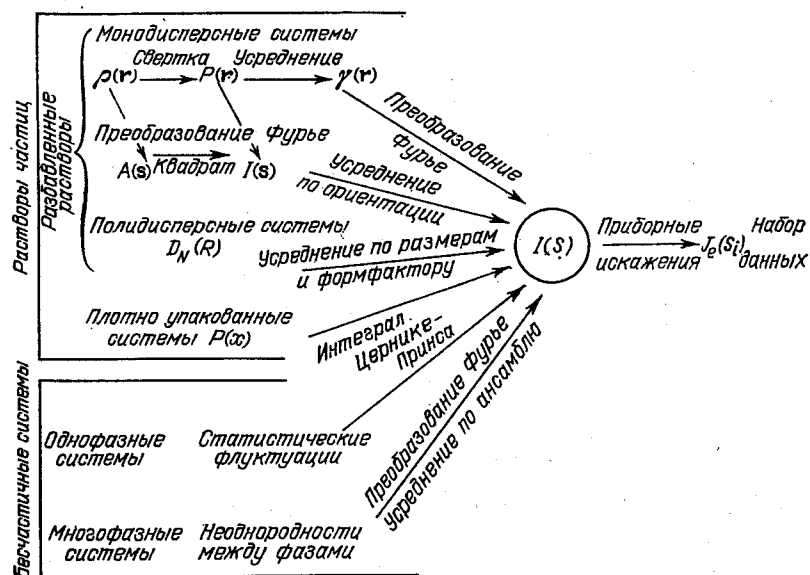


Рис. 2.4. Схема малоугловых структурных исследований дисперсных изотропных систем

ГЛАВА 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ЧАСТИЦ

Сферическое усреднение кривой интенсивности рассеяния, возникающее из-за хаотической ориентации частиц в растворе, приводит к значительной потере информации, содержащейся в дифракционных данных. Поэтому даже в том случае, когда все частицы идентичны, и эффектами интерференции можно пренебречь, из кривой изотропного рассеяния удастся без привлечения априорной информации определять, как правило, лишь некоторые интегральные характеристики исследуемых частиц. Эта глава посвящена традиционным методам анализа кривых малоуглового рассеяния изотропными монодисперсными системами — расчету инвариантов и построению моделей.

Вначале, в § 3.1, выводятся основные соотношения для структурных параметров частиц, инвариантных относительно кривой рассеяния. § 3.2 посвящен связи числа и точности определяемых структурных параметров с объемом и качеством малоугловых дифракционных данных. В § 3.3 рассматриваются практические приемы расчета инвариантов.

Одним из наиболее распространенных методов интерпретации малоугловых данных является метод моделей — своеобразное переложение метода проб и ошибок структурной кристаллографии. В этом методе экспериментальная интенсивность сравнивается с рассеянием на целом ряде модельных тел, которые подбираются с учетом имеющейся априорной информации о частице. В § 3.4 рассмотрено рассеяние простыми геометрическими формами. § 3.5 посвящен анализу приближенных методов расчета модельных интенсивностей. Примеры использования этих методов для моделирования строения конкретных объектов приводятся в § 3.6.

§ 3.1. Геометрические и весовые инварианты

Инвариантами называются структурные характеристики частиц, которые могут быть в явном виде выражены через интенсивность малоуглового рассеяния. В этом параграфе мы выведем соотношения для инвариантов, имеющих наибольшее практическое значение.

3.1.1. Полная длина рассеяния и радиус инерции. Прежде всего рассмотрим поведение $I(s)$ в области самых малых углов рассеяния. Для этого подставим в (2.23) разложение функции $\sin sr/sr$ в ряд Маклорена:

$$\sin sr/sr = 1 - s^2 r^2/6 + s^4 r^4/120 - \dots \quad (3.1)$$

Удержав первые два члена, получим вблизи $s=0$

$$I(s) = I(0) (1 - s^2 R_g^2/3), \quad (3.2)$$

где

$$I(0) = 4\pi \int_0^D r^2 \gamma(r) dr, \quad (3.3)$$

$$R_g^2 = \frac{1}{2} \int_0^D r^4 \gamma(r) dr / \int_0^D r^2 \gamma(r) dr. \quad (3.4)$$

Выражение в скобках в правой части (3.2) можно рассматривать как первые два члена разложения в ряд Маклорена функции $\exp(-s^2 R_g^2/3)$. Поэтому с точностью до членов, пропорциональных s^4 , для начальной части кривой рассеяния можно записать

$$I(s) = I(0) \exp(-s^2 R_g^2/3). \quad (3.5)$$

Это — так называемая формула Гинье, выведенная еще в 1939 г. [31]. Для установления связи параметров $I(0)$ и R_g со строением частицы подставим (3.1) в формулу Дебая (2.17). Имеем

$$I(s) = \iint \rho(r_1) \rho(r_2) dr_1 dr_2 - \frac{s^2}{6} \iint \rho(r_1) \rho(r_2) |r_1 - r_2|^2 dr_1 dr_2. \quad (3.6)$$

Сравнивая (3.6) и (3.2), получаем из первых членов в правых частях, что

$$I(0) = \left| \int \rho(r) dr \right|^2. \quad (3.7)$$

Это не что иное, как квадрат полной длины рассеяния частицей. Приравняв коэффициенты при s^2 , имеем

$$R_g^2 = \frac{\iint \rho(r_1) \rho(r_2) |r_1 - r_2|^2 dr_1 dr_2}{2 \iint \rho(r_1) \rho(r_2) dr_1 dr_2}. \quad (3.8)$$

Поместим начало координат в некоторой точке r_0 . Тогда после элементарных преобразований получим

$$R_g^2 = \frac{\int \rho(r - r_0) |r - r_0|^2 dr}{\int \rho(r) dr} - \left[\frac{\int \rho(r - r_0) (r - r_0) dr}{\int \rho(r) dr} \right]^2. \quad (3.9)$$

Заметим, что (3.8) от выбора начала координат не зависит (интегралы в числителе и знаменателе берутся по всему пространству). Совместим точку r_0 с центром массы частицы. При этом второй член в (3.9) равен нулю, и

$$R_g^2 = \int \rho(r) r^2 dr / \int \rho(r) dr. \quad (3.10)$$

Это — известное выражение для радиуса инерции частицы относительно ее центра массы.

Таким образом, начальная часть кривой рассеяния вне зависимости от конкретного строения частицы описывается с помощью двух параметров: $I(0)$, который характеризует общее количество рассеивающей материи, и R_g , который несет информацию о ее распределении относительно центра массы частицы.

3.1.2. Объем и площадь поверхности. Для однородных по плотности частиц из (3.7) имеем $I(0) = (\rho V)^2$. Учитывая (2.34), можно записать

$$V = 2\pi^2 I(0)/Q = 2\pi^2/Q_0, \quad (3.11)$$

где

$$Q_0 = \int_0^\infty i(s) s^2 ds, \quad i(s) = I(s)/I(0)$$

— соответственно нормированные инвариант Порода и интенсивность рассеяния. Таким образом, для определения объема однородных частиц достаточно знать интенсивность в относительных единицах, поскольку инвариант Q , согласно результатам п. 2.4.4, может использоваться для исключения абсолютного значения рассеивающей плотности из расчетных формул. Подставляя (2.34) в (2.31), получаем формулу для определения удельной поверхности частицы

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi}{Q_0} \lim_{s \rightarrow \infty} [s^4 i(s)]. \quad (3.12)$$

Соотношения (3.11), (3.12) с известной точностью применимы и к неоднородным частицам (см. п. 3.3.3).

3.1.3. Максимальный размер и корреляционная длина. Как уже отмечалось в п. 2.4.2, вид корреляционной функции частицы сразу позволяет оценить максимальное расстояние в ней из условия $\gamma(r) \equiv 0$ при $r > D$. Другой характеристикой является так называемая корреляционная длина

$$l_m = \frac{2}{\gamma(0)} \int_0^D \gamma(r) dr. \quad (3.13)$$

Этот параметр дает оценку ширины распределения $\gamma(r)$. В случае однородных частиц он приобретает ясный геометрический смысл. Используя соотношение между $\gamma_0(r)$ и $G(l)$ (2.28), можно легко показать, что

$$l_m = 2 \int_0^D \gamma_0(r) dr = \frac{1}{l} \int_0^D G(r) r^2 dr,$$

т. е. l_m является средневзвешенной хордой в частице.

Если подставить в (3.13) выражение (2.22), то получим с учетом (2.33)

$$l_m = \frac{2}{\gamma(0)} \int_0^\infty dr \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(s) \frac{\sin sr}{sr} s^2 ds = \\ = \frac{2}{Q} \int_0^\infty I(s) s^2 ds \int_0^\infty \frac{\sin sr}{sr} dr = \frac{2\pi}{Q_0} \int_0^\infty i(s) s ds.$$

Таким образом, и этот параметр частицы можно определять с использованием инварианта Q по интенсивности рассеяния в относительных единицах.

3.1.4. Анизотричные частицы. Для сильно вытянутых и сплюснутых частиц, как мы уже видели (п. 2.4.5), в интенсивности рассеяния удастся выделить члены, отвечающие поперечному сечению и толщине частиц. Так, для вытянутых частиц, пользуясь разложением функции Бесселя $J_0(x)$ в ряд Маклорена:

$$J_0(x) = 1 - x^2/4 + \dots,$$

получаем из (2.37) для малых s

$$I_c(s) = I_c(0) \exp(-s^2 R_c^2/2), \quad (3.14)$$

где $I_c(0)$ характеризует количество рассеивающей материи в поперечном сечении ($I_c(0) = \bar{\rho}_c^2 S_c^2$, $\bar{\rho}_c$ — средняя рассеивающая плотность в сечении, S_c — его площадь), а R_c — радиус инерции этого сечения. Для больших углов рассеяния остается справедливой асимптотика (2.30), следовательно, $I_c(s)$ убывает как s^{-3} (см. (2.36)). Поскольку для вытянутых частиц длины L можно приближенно записать $S = L_c L$, $V = S_c L$, где L_c и S_c — соответственно периметр поперечного сечения и его площадь, то в левой части (3.12) будет стоять отношение L_c/S_c .

Для сплюснутых частиц аналогично имеем из (2.40)

$$I_t(s) = I_t(0) \exp(-s^2 R_t^2), \quad (3.15)$$

$I_t(0) = \bar{\rho}_t^2 T^2$ ($\bar{\rho}_t$ — средняя плотность по толщине ламеллы), R_t — радиус инерции толщины. При $s \rightarrow \infty$ функция $I_t(s)$ убывает как s^{-2} , а в левой части (3.12) будет стоять просто величина $1/T$.

§ 3.2. Информативность малоугловых данных

Проведенные в § 3.1 выкладки дают классические соотношения для инвариантов малоугловых кривых — структурных параметров, которые можно определить из данных рассеяния при минимуме априорной информации об объекте. В данном параграфе мы оценим общую информативность малоугловых данных, а именно рассмотрим вопрос, от чего зависят число и точность определения независимых структурных параметров частицы, которые удастся рассчитать из заданной кривой рассеяния.

3.2.1. Общий подход. Поставим задачу в общем виде: пусть имеется некоторый набор экспериментальных данных — вектор значений $Y = \{Y_i\}$, $i = 1, 2, \dots, N$, $Y_i = Y(s_i)$, измеренный в конечном интервале углов рассеяния ($s_1 = s_{\min}$, $s_N = s_{\max}$) с некоторыми погрешностями $\sigma_i = \sigma(s_i)$. Пусть, далее, мы хотим описать частицу с помощью некоторого набора из n параметров:

$$\rho(r) \sim P(X) \quad (3.16)$$

(вектор $X = \{X_j\}$, $j = 1, 2, \dots, n$), а оператор A решает при выбранном наборе параметров прямую задачу, т. е. вектор

$$Y' = A[X], \quad (3.17)$$

$Y' = \{Y'_i\}$, $i = 1, 2, \dots, N$, дает теоретические значения рассеяния моделью (3.16) в точках s_i . Тогда оптимальные значения параметров — вектор $X^0 = \{X^0_j\}$ — можно найти, например, минимизируя функционал

$$\Phi = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} (Y_i - Y'_i)^2. \quad (3.18)$$

При этом описание функции $\rho(r)$ с помощью $P(X^0)$ обеспечит наилучшее представление частицы в рамках выбранной параметризации.

Подобная постановка задачи требует ответов на следующие вопросы.

Во-первых, исходя из каких соображений надо выбирать параметры X_j и как они соотносятся со структурными характеристиками частицы (т. е. каков вид оператора P)?

Во-вторых, как связано число параметров n и точность их определения с числом N экспериментальных значений, интервалом ($s_{\min}$, $s_{\max}$) и погрешностями эксперимента σ_i ?

В-третьих, каким образом отыскать оптимальные значения X^0_j (при каком виде оператора A это возможно)?

Ясно, что в общем случае дать ответы на эти вопросы не представляется возможным, поэтому для выбора и оценки независимых структурных параметров необходимо использовать специфические особенности данных малоуглового рассеяния.

3.2.2. Число независимых параметров. Из вида формулы (2.23) следует, что функция $sI(s)$ — это синус-фурье-образ функции $r\gamma(r)$, которая отлична от нуля в конечном интервале $0 \leq r \leq D$. Поэтому для $sI(s)$ справедлива хорошо известная теорема Котельникова [32]:

$$\begin{aligned} sI(s) &= \sum_{k=1}^{\infty} s_k I(s_k) \left[\frac{\sin D(s-s_k)}{D(s-s_k)} - \frac{\sin D(s+s_k)}{D(s+s_k)} \right] = \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} s_k I(s_k) \Phi(s, k, D), \end{aligned} \quad (3.19)$$

где $s_k = k\pi/D$. Это означает, что интенсивность рассеяния полностью определяется значениями $I(s)$ в множестве дискретных то-

чек s_k , $k = 1, 2, \dots$. На рис. 3.1 схематически представлено несколько членов такого ряда.

Сама по себе формула (3.19) пока ничего не говорит о числе параметров, описывающих функцию $I(s)$, ибо ряд (3.19) бесконечен. Она лишь налагает определенные условия на угловой шаг

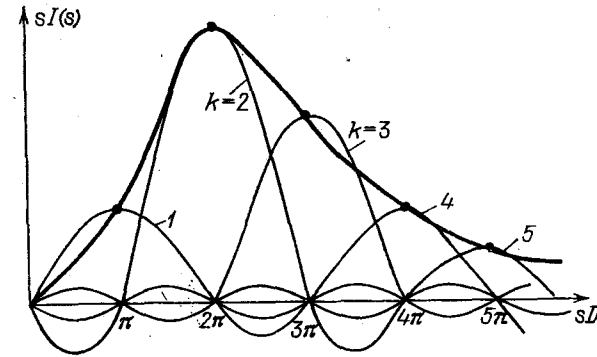


Рис. 3.1. Представление функции согласно теореме Котельникова

эксперимента. Действительно, измерение кривой рассеяния с шагом $\Delta s > \pi/D$ ведет к потере информации [33]. При этом (3.19) вовсе не означает, что $I(s)$ достаточно было бы измерять только в точках s_k . Наличие погрешностей эксперимента, а также конечность интервала измерений делают необходимым существенно более частый угловой шаг Δs .

Рассмотрение рис. 3.1 показывает, что поведение функции в окрестности s_k определяется в основном k -м членом ряда (3.19) (остальные члены в этом интервале близки к нулю). Кроме этого, максимальный вклад каждого члена ограничен сверху величиной $s_k I(s_k)$. Поэтому, учитывая, что при $s \rightarrow 0$ и $s \rightarrow \infty$ функция $sI(s)$ стремится к нулю, можно считать, что если известны точные значения $I(s_k)$ при $s_{\min} \leq s_k \leq s_{\max}$, то функция

$$s\tilde{I}(s) = \sum_{k=k_{\min}}^{k_{\max}} s_k I(s_k) \Phi(s, k, D), \quad (3.20)$$

где $k_{\min} = [s_{\min} D/\pi] + 1$, $k_{\max} = [s_{\max} D/\pi]$, будет удовлетворительно передавать поведение функции $sI(s)$ в этом интервале. Иными словами, число независимых параметров, достаточное для того, чтобы (с точностью до эффектов обрыва ряда (3.19)) описать функцию $I(s)$ в интервале ($s_{\min}$, $s_{\max}$), соответствует числу «базисных» точек s_k , попавших в этот интервал.

Кажется теперь весьма естественным заключить, что это и есть число независимых структурных параметров частицы, которые можно определить из данной кривой рассеяния. Однако это утверждение, к сожалению, конструктивного значения не имеет.

Дело в том, что однозначно найти $n = k_{\max} - k_{\min}$ реальных структурных параметров частицы по n членам ряда (3.20) — задача по меньшей мере неопределенная, а способ параметризации, позволяющий осуществить алгоритм типа (3.16) — (3.18), пока не предложен.

Тем не менее использование теоремы Котельникова позволяет в ряде случаев ввести параметризацию для решения конкретных задач. Ведь совершенно не обязательно считать, что компоненты вектора X отвечают реальным параметрам частицы. Например, Лузати [34] в качестве компонент X выбрал сами значения $s_k I(s_k)$. Для устранения эффекта обрыва при $s > s_{\max}$ им использована асимптотика поведения $I(s)$ на больших углах рассеяния (см. далее п. 3.3.3). Обрыв при $s < s_{\min}$ имеет существенно большее значение ($I(s)$, как правило, резко спадающая функция), поэтому для того, чтобы аппроксимация (3.20) имела смысл, необходимо выполнение условия $k_{\min} = 1$, т. е. $s_{\min} < \pi/D$ (это дает еще одно условие для проведения эксперимента). В [34] на основании такого подхода предлагается метод обработки экспериментальных данных с оценкой точности получаемых результатов.

Наибольшее практическое значение имеет параметризация функции $\gamma(r)$:

$$r\gamma(r) = \sum_{j=1}^n c_j \varphi_j(r), \quad X = \{c_j\}. \quad (3.21)$$

Здесь c_j — постоянные величины, а $\{\varphi_j(r)\}$ — некоторая система ортогональных функций. В частности, весьма интересен подход Мура [35], где применен тригонометрический ряд

$$r\gamma(r) = \frac{2}{\pi} \sum_{j=1}^n c_j \sin \frac{\pi j}{D}. \quad (3.22)$$

Тогда A — интегральный оператор перехода в обратное пространство согласно (2.23) и вектор (3.17) линеен относительно коэффициентов c_j , поэтому задача минимизации функционала (3.18) сводится к системе нормальных линейных уравнений

$$\partial\Phi/\partial c_j = 0, \quad j = 1, 2, \dots, n, \quad (3.23)$$

решение которой дает искомые величины c_j . Такие методы будут подробно рассмотрены в § 9.7, здесь же мы отметим особенности алгоритма [35], которые представляют интерес с точки зрения информационного содержания.

Если подставить (3.22) в (2.23) и сравнить полученные выражения с (3.20), то видно, что коэффициенты c_j есть не что иное, как величины $s_k I(s_k)$ — в этом смысле подход [35] аналогичен [34]. Здесь также требуется, чтобы $k_{\min} = 1$, а $n = k_{\max} - 1$. Основной отличительной чертой [35] является то, что здесь автор не касается вопроса о числе определяемых структурных параметров частицы, а концентрирует внимание на том, с какой точностью можно вычислять инварианты (см. § 3.1) из данного набора экспери-

ментальных интенсивностей. В работе выведены явные выражения для значений инвариантов и точности их определения через величины c_j и их точность, которую можно связать с погрешностями экспериментальных данных σ_j по закону распространения ошибок при решении системы (3.23). Оценены также искажения, возникающие за счет обрыва ряда (3.20) при $k = k_{\max}$. Таким образом, здесь с числом n базисных точек связано не число структурных параметров, а точность вычисления малоугловых инвариантов.

Итак, на основе применения теоремы Котельникова к задачам интерпретации малоуглового рассеяния можно сделать следующие выводы.

Во-первых, величина $s_{\min}$ при измерениях не должна превышать π/D , а угловой шаг Δs должен быть существенно меньше этого значения.

Во-вторых, число независимых параметров («степеней свободы» по Лузати), описывающих функцию рассеяния $I(s)$ в интервале $(s_{\min}, s_{\max})$, примерно равно $n = [(s_{\min} - s_{\max})D/\pi]$.

В-третьих, число степеней свободы явным образом связано с точностью определения инвариантов кривой рассеяния по заданному экспериментальному набору.

Что же касается числа структурных параметров частицы, которые можно определить по экспериментальным данным, то связать его с числом степеней свободы затруднительно. При выполнении указанных условий проведения эксперимента, как правило, удастся надежно определить инварианты кривой рассеяния; с другой стороны, как мы увидим далее, число независимых параметров, которые используются для описания строения частицы, в значительной степени диктуется наличием априорной информации об объекте.

§ 3.3. Методы расчета инвариантов

Формулы для инвариантов, которые приведены в § 3.1, оперируют с абсолютно точной кривой $I(s)$, заданной на участке $0 \leq s < \infty$. На практике всегда приходится иметь дело с информацией, содержащей разного рода погрешности (в частности, из-за конечности интервала измерений $I(s)$ может быть задана лишь на некотором участке $s_{\min} \leq s \leq s_{\max}$). Кроме этого, предположения, в которых выводились соотношения для инвариантов (например, возможность отбрасывания членов порядка s^4 в законе Гинье или гипотеза об однородности частицы при получении выражений для объема и площади поверхности), могут выполняться лишь с известной долей приближения. Поэтому вычисление инвариантов по экспериментальным данным представляет собой в ряде случаев достаточно сложную задачу.

Один из подходов к расчету инвариантов уже был рассмотрен в § 3.2. Он связан с параметризацией функций $I(s)$ и $\gamma(r)$ и позволяет проводить вычисления инвариантов с оценкой точности. Возможности применения такого подхода, однако, лимитируются тем,

что для достижения приемлемой точности кривая должна быть измерена в достаточно широком угловом диапазоне (содержать достаточное число степеней свободы). В то же время для расчета, например, радиуса инерции по методу Гинье в принципе достаточно измерить лишь начало кривой рассеяния. В данном параграфе рассматриваются практические приемы расчета инвариантов и анализируются условия применимости основных соотношений для них.

3.3.1. Точность расчета радиуса инерции. Рассмотрим в первую очередь возможности определения наиболее известного малоуглового структурного параметра — радиуса инерции частицы R_g . Мы видели в § 3.1, что эта величина определяет поведение интенсивности рассеяния вблизи $s=0$. Логарифмируя (3.5), имеем

$$\ln I(s) \approx \ln I(0) - s^2 R_g^2 / 3, \quad (3.24)$$

поэтому величину R_g можно определять из наклона прямолинейного участка зависимости $\ln I(s)$ от s^2 (график Гинье). В табл. 3.1 приведены формулы, связывающие радиус инерции с характерными размерами для некоторых простых геометрических тел.

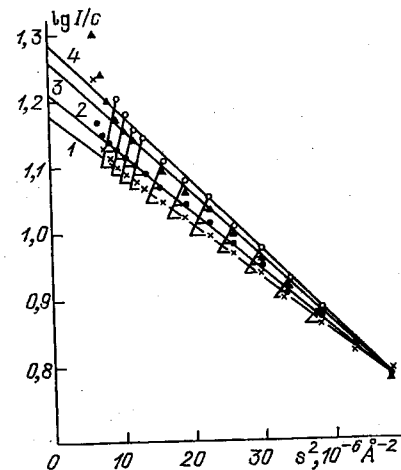
Таблица 3.1. Радиусы инерции некоторых однородных тел

Шар радиуса R	$R_g^2 = \frac{3}{5} R^2$
Сферический слой с радиусами $R_1 > R_2$	$R_g^2 = \frac{3}{5} \frac{R_1^5 - R_2^5}{R_1^3 - R_2^3}$
Эллипс с полуосями a, b	$R_g^2 = \frac{a^2 + b^2}{4}$
Эллипсоид с полуосями a, b, c	$R_g^2 = \frac{a^2 + b^2 + c^2}{5}$
Призма с ребрами A, B, C	$R_g^2 = \frac{A^2 + B^2 + C^2}{12}$
Эллиптический цилиндр с полуосями a, b и высотой h	$R_g^2 = \frac{a^2 + b^2}{4} + \frac{h^2}{12}$
Полый круговой цилиндр с радиусами $R_1 > R_2$ и высотой h	$R_g^2 = \frac{R_1^2 + R_2^2}{2} + \frac{h^2}{12}$

Точность определения R_g из графика Гинье зависит от ряда факторов. Прежде всего, как отмечалось в п. 2.3.3, в начальной части кривой рассеяния существенную роль могут играть эффекты межчастичной интерференции. Для устранения их влияния выполняют экстраполяцию к бесконечному разведению: проводят измерения для нескольких достаточно малых концентраций образца и приводят данные к «нулевой» концентрации, считая, что величина

интерференционных эффектов линейно зависит от концентрации (рис. 3.2).

Другим фактором, который может влиять на поведение кривой рассеяния при самых малых s , является возможное образование агрегатов частицы. Это приводит к резкому возрастанию интенсивности для самых малых углов рассеяния. Дать точное количественное описание такого эффекта затруднительно. Иногда удается визуально определить по графику Гинье наличие агрегатов благодаря явным отклонениям значений интенсивности от прямой линии и рассчитывать R_g без учета этих точек.



Однако основные затруднения при вычислении из графика Гинье создает ограниченность интервала измерений снизу некоторой величиной $s_{\min}$. Она определяется прежде всего минимальным углом рассеяния, при котором удается регистрировать дифрагированное излучение, и зависит от геометрии экспериментальной установки. Поэтому при расчете R_g всегда необходимо анализировать, насколько оправдано применение аппроксимации Гинье на участке $(s_{\min}, s_1)$, на котором ведется поиск линейной зависимости (3.24). При этом, с одной стороны, увеличение s_1 позволяет более точно определить параметры этой зависимости, а с другой — оно ухудшает точность аппроксимации Гинье, ибо разложение (3.1) справедливо лишь для самых малых s .

Проведем численные оценки точности аппроксимации Гинье. Удержим в разложениях (3.5) и (3.1) члены, пропорциональные s^4 . Вводя обозначения

$$\int_0^D r^k \gamma(r) dr = D^{k+1} \int_0^1 x^{k+1} \gamma(xD) dx = \mu^{k+1} R_g^{k+1} M_k,$$

где $\mu = D/R_g$, а M_k — нормализованный k -й момент функции $\gamma(r)$,

имеем из (3.1)

$$I(s) \approx I(0) \left[1 - \frac{1}{6} \frac{M_4}{M_2} \mu^2 (sR_g)^2 + \frac{M_6}{120 M_2} \mu^4 (sR_g)^4 \right],$$

а из (3.5)

$$I_G(s) \approx I(0) \left[1 - \frac{1}{6} \frac{M_4}{M_2} \mu^2 (sR_g)^2 + \frac{M_4^2}{72 M_2^2} \mu^4 (sR_g)^4 \right].$$

Тогда с точностью до членов порядка s^6 получаем для отклонений от закона Гинье оценку

$$\Delta(s) = \frac{I(s) - I_G(s)}{I(0)} = \frac{3M_6 M_2 - 5M_4^2}{360 M_2^2} \mu^4 (sR_g)^4 = \Delta M \mu^4 (sR_g)^4.$$

Очевидно, что величины ΔM и μ могут принимать существенно разные значения для различных распределений плотности $\rho(r)$. Рассмотрим случай частиц, достаточно близких к однородным. Тогда профили функций $\gamma(r)$ имеют характерный спадающий вид, и, поскольку ΔM зависит только от соотношения моментов $\gamma(r)$, можно дать оценку этой величины. Для большинства форм $\Delta M \sim 10^{-4}$ (например, для однородного шара $\Delta M = 1,7 \cdot 10^{-4}$, для бесконечно тонкого стержня — $1,9 \cdot 10^{-4}$). Принимая $\Delta M = 2 \cdot 10^{-4}$, можно записать, что отклонение от закона Гинье (в процентах) для данного s дается формулой

$$n = (\mu/2,7)^4 (sR_g)^4. \quad (3.25)$$

Величина μ для тел различной формы меняется незначительно (например, для шара $\mu = 2,46$, для тонкого диска — $2,82$, для длинного стержня и произвольной призмы — $3,46$). Более того, не наблюдается четкой зависимости между величиной μ и анизотричностью частицы (так, для эллипсоида вращения с $c/a = 2$ $\mu = 3,56$). Поэтому распространенное утверждение, что для анизотричных частиц закон Гинье выполняется хуже, вообще говоря, необосновано. На рис. 3.3 приведено сравнение аппроксимации Гинье с рассеянием однородным шаром и весьма анизотричными телами: бесконечно тонким диском и бесконечно тонким стержнем. Здесь же показаны оценки погрешностей по формуле (3.25) для $\mu = 4,0$.

Подчеркнем, что, поскольку здесь используются приближения, при которых отбрасываются высшие степени величины sR_g (закон Гинье справедлив с точностью до членов порядка $(sR_g)^4$, а оценка — до членов порядка $(sR_g)^6$), все проводимые расчеты справедливы прежде всего в интервале $s_1 R_g < 1$. В этом диапазоне, как видно из (3.25), систематические погрешности не превышают нескольких процентов, что позволяет достаточно надежно определять величину R_g . При $s_1 R_g = 1,5$ отклонения от закона Гинье могут достигать до 20—30%, при $s_1 R_g > 2$ используемые аппроксимации становятся непригодными. Для существенно неоднородных частиц проведение численных оценок затруднено, однако и в этом случае

можно утверждать, что аппроксимация Гинье при $s_1 R_g < 1$ должна удовлетворяться хорошо в силу быстрой сходимости степенных рядов в этом интервале.

Суммируя изложенное, можно сказать, что определение величины R_g по графику Гинье должно проводиться в следующей последовательности: сначала грубая оценка величины R_g , затем выбор участка $s_1 < 1/R_g$ и окончательное уточнение R_g . Это позволяет при достаточно хорошо проведенном эксперименте определять R_g с точностью вплоть до десятых долей процента.

Итак, мы видим, что для расчета R_g привлечение экспериментальных точек с $sR_g > 1$, вообще говоря, нежелательно. На практике, однако (особенно при исследовании частиц достаточно крупных размеров), часто оказывается так, что участок $s_{\min} < s < 1/R_g$ содержит слишком мало экспериментальных точек (либо вообще $s_{\min} > 1/R_g$). Тогда при использовании аппроксимации Гинье приходится заведомо соглашаться на существенные систематические погрешности. К таким же трудностям может приводить и отбрасывание начальной части кривой рассеяния, искаженной, например, влиянием концентрации или наличием агрегатов. В этих случаях оказывается удобнее вычислять R_g из функции $\gamma(r)$ по соотношению (3.4). Расчет самой функции $\gamma(r)$ может быть проведен одним из методов косвенного фурье-преобразования, для которых

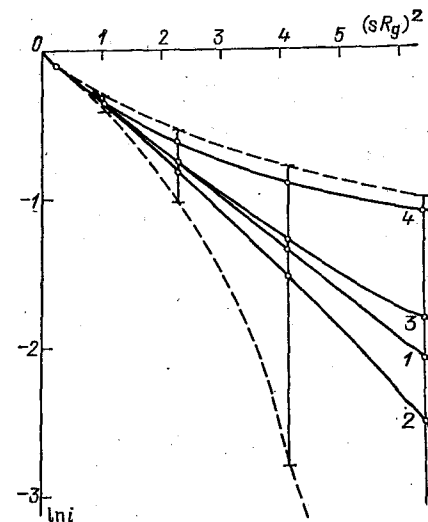


Рис. 3.3. Оценка точности закона Гинье: 1 — аппроксимация Гинье с оценками отклонений по (3.25); 2 — рассеяние однородным шаром; 3 — бесконечно тонким диском; 4 — стержнем

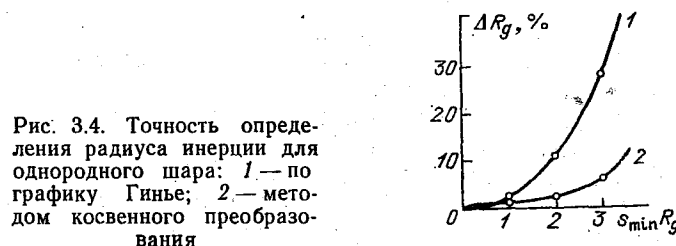


Рис. 3.4. Точность определения радиуса инерции для однородного шара: 1 — по графику Гинье; 2 — методом косвенного преобразования

не столь существенны эффекты обрыва в области самых малых углов рассеяния. На рис. 3.4 приведено сравнение точности определения R_g из графика Гинье и методом Глаттера (п. 9.7.2). Используя методы косвенных фурье-преобразований, можно не только

точнее рассчитать величину R_g , но и до известной степени нивелировать эффекты межчастичной интерференции (концентрации, агрегации), отбрасывая самое начало кривой рассеяния. Однако применение этих методик требует измерения в достаточно широком диапазоне углов кривой рассеяния (т. е. достаточного количества степеней свободы), а также выполнения условия $s_{\min} < \pi/D$ (см. п. 3.2.2).

3.3.2. Абсолютные измерения. Определение молекулярной массы. Как мы видели в п. 3.1.1, величина $I(0)$ (напомним, что она не может быть получена экспериментально, а рассчитывается с помощью экстраполяции $I(s)$ к $s=0$) определяется полной длиной рассеяния частицей (3.7), которая получается при суммировании длин рассеяния всех атомов частицы. Поэтому при известном химическом составе частицы определение $I(0)$ позволяет как в рентгеновском, так и в нейтронном рассеянии рассчитать молекулярную массу частицы M . Действительно, если учесть эффективную длину рассеяния (см. п. 2.3.2), то соотношение (1.6) для потока рассеянной энергии в нулевой угол примет вид

$$\frac{dW(0)}{d\Omega} = \frac{A_0^2}{a^2} I(0) = \frac{A_0^2}{a^2} (b_p - \rho_s V_p)^2,$$

где b_p — длина рассеяния частицей, ρ_s — рассеивающая плотность растворителя, V_p — объем частицы, недоступный проникновению растворителя, a — расстояние от образца до детектора.

Если же мы имеем разбавленный раствор, содержащий N частиц, то, вспоминая (2.14), получаем

$$\frac{dW(0)}{d\Omega} = N \frac{A_0^2}{a^2} \left(z_p - \frac{\rho_s V_p}{M} \right) M^2,$$

где z_p — длина рассеяния на единицу молекулярной массы частицы. Полагая $N = S_A d c N_A / M$, где S_A — сечение пучка, d — толщина образца, c — весовая концентрация частиц, а $A_0^2 = W_0 / S_A$, W_0 — полная энергия падающего излучения, можно записать

$$M = \frac{W(0)}{W_0} \frac{a^2}{(z_p - \bar{v} \rho_s / N_A)^2 d c N_A}, \quad (3.26)$$

где $\bar{v} = V_p N_A / M$ — удельный парциальный объем частицы. Это соотношение и дает явную связь между рассеянием в нулевой угол и молекулярной массой частицы.

Значения параметров, входящих во второй сомножитель, определяются геометрией съемки и физико-химическими свойствами образца. Основной задачей при расчете M является абсолютизация измерений — определение отношения $W(0)/W_0$. Непосредственные измерения в первичном пучке невозможны из-за слишком большой его интенсивности, которую не удастся зарегистрировать используемыми детекторами. Поэтому для проведения абсолютных измерений как в рентгеновском, так и в нейтронном рассеянии необходимо либо ослаблять первичный пучок, либо использовать калиброванные образцы.

В рентгеновском рассеянии, обозначая через z_{px} и ρ_{sx} число моль-электронов соответственно на грамм вещества частицы и на кубический сантиметр растворителя, а также учитывая интенсивность рассеяния одним электроном (см. § 1.4), получаем

$$M = \frac{W(0)}{W_0} \frac{21,0 \cdot a^2}{(z_{px} - \rho_{sx} \bar{v})^2 d c}, \quad (3.27)$$

где a и d выражены в сантиметрах, c — в г/см³ [36].

Для проведения абсолютных измерений в рентгеновском рассеянии предложен целый ряд способов. Методы ослабления пучка падающего излучения предусматривают либо введение поглощающих фильтров [37], либо механическое ослабление с помощью вращающейся секторной диафрагмы («ротатор» [38]) или движущихся щелей [39], либо изменение режима работы источника излучения [40]. В качестве калиброванных образцов можно использовать вещества с известной структурой, у которых можно рассчитать отношение интенсивностей падающего и рассеянного излучений (например, газы [41], силикагель [42]). Широкое распространение получил стандартный образец полиэтилена «Люполен» [43], откалиброванный в лаборатории проф. Кратки (г. Грац, Австрия) с помощью метода ротатора. Абсолютная интенсивность рассеяния люполеном (отношение интенсивностей рассеянного и первичного излучений) определена для геометрии съемки на камере Кратки (см. п. 8.2.4), однако его в принципе можно использовать и для других дифрактометров. Ряд исследований (например, [44]) показал стабильность люполена к воздействию радиации и изменениям температуры. Надежность и простота обращения с люполеном обусловили его применение в целом ряде малоугловых лабораторий.

В нейтронном рассеянии абсолютные измерения также могут быть проведены с помощью ослабителей (кадмий, золото) или стандартных образцов [45]. При исследовании водных растворов оказывается весьма удобным использовать в качестве стандарта некогерентное рассеяние воды. Возможность этого основана на том, что сечение некогерентного рассеяния атомами водорода существенно превосходит сечение когерентного рассеяния и поглощения. Поэтому, если коэффициент поглощения кюветы с водой равен для упругого рассеяния A_H , то можно считать, что $A_H W_0$ нейтронов рассеиваются некогерентно. Таким образом, интенсивность некогерентного рассеяния I_{inc} может служить для оценки W_0 . Если проводить измерения на водном образце в тех же условиях, что и на исходном, то

$$M = \frac{W(0)}{I_{\text{inc}}(0)} \frac{A_H}{4\pi(1 - A_s)f} \frac{1}{(z_p - \bar{v} \rho_s / N_A)^2 c N_A d},$$

где A_s — коэффициент поглощения исходного образца, $f \leq 1$ — множитель, учитывающий анизотропию некогерентного рассеяния ($f = 0,46$ для $\lambda = 1 \text{ \AA}$, $0,75$ для $\lambda = 5 \text{ \AA}$, 1 для $\lambda = 10 \text{ \AA}$).

Точность определения молекулярной массы зависит от целого ряда факторов. К ним относятся как погрешности расчета отношения $W(0)/W_0$, так и ошибки, возникающие из-за трудностей при определении концентрации частиц в растворе. Однако самые большие сложности связаны с неточностью задания величины удельного парциального объема $\bar{v}$. Рассмотрим, например, случай рентгеновских измерений белков в растворе. Величина z_{px} для белка равна 0,535 моль/г, в то время как для воды $\rho_{xx}=0,558$ моль/см³. Легко убедиться, что погрешность в 5% в величине $\bar{v}$ (среднее значение для белков 0,74 см³/г), приводит к 30%-ной ошибке в M . В этом смысле ситуация лучше в нейтронном рассеянии. Среднее значение z_p для белков составляет $2,27 \cdot 10^{-14}$ см/дальтон, а $\bar{v}_p/N_A = -0,7 \cdot 10^{-14}$ см. Поэтому та же погрешность в задании $\bar{v}$ приведет лишь к 1,5%-ной погрешности при расчете M . Однако в нейтронном рассеянии существуют свои трудности. Прежде всего, некогерентное рассеяние водорода, хотя и помогает проводить абсолютные измерения, одновременно снижает точность разностной кривой, в том числе точность определения величины $W(0)$. Использование буферов, содержащих D₂O, требует дополнительного учета процессов дейтерообмена (подробнее об этом см. п. 4.2.3). В целом можно сказать, что точность определения молекулярной массы, как правило, составляет величину порядка 5%.

Отметим еще в заключение, что в случае, когда экстраполяция к $s=0$ по графику Гинье затруднительна, величину $I(0)$ (и по ней значение M) можно получить с лучшей точностью из соотношения (3.3) с применением одного из косвенных методов, о которых говорилось в п. 3.2.1.

3.3.3. Возможности однородного приближения. Мы уже знаем, что ряд структурных параметров частицы (объем, площадь поверхности, корреляционную длину) можно рассчитать в предположении ее однородности. Однако использование соотношений для этих величин, выведенных в § 3.1, затрудняется как ограниченностью углового интервала измерений ($I(s)$, даже считая экстраполяцию к $s=0$ выполненной, может быть известна лишь в некотором диапазоне $0 \leq s \leq s_{\max}$), так и наличием в любой реальной частице неоднородностей, которые могут существенно влиять на результат. В данном пункте мы рассмотрим, какое влияние оказывает конечность интервала измерения и наличие внутренних неоднородностей на расчет величин V , S и l_m .

Современные экспериментальные малоугловые установки позволяют проводить прецизионные измерения кривых рассеяния в весьма широком диапазоне углов. Поэтому на практике, как правило, возможности расчета инвариантов лимитируются не величиной $s_{\max}$, а интервалом $0 \leq s \leq s_{\text{од}}$, в котором рассеяние данной частицей с хорошей точностью совпадает с рассеянием на ее форме (под «рассеянием на форме» мы понимаем рассеяние однородным телом той же формы, что и сама частица). Этот интервал мы будем называть областью однородности (разумеется, это понятие имеет смысл только при измерении с достаточно высоким контра-

стом; см. п. 2.3.2), и именно он должен использоваться для расчета параметров V , S и l_m . Строгую оценку вклада внутренних неоднородностей в эти инварианты можно дать, используя метод вариации контраста (см. п. 4.2.2.). Здесь же мы рассмотрим способы хотя бы частичного учета их влияния на кривую рассеяния.

Прежде всего заметим, что при переходе к описанию частицы с помощью функции распределения плотности $\rho(\mathbf{r})$ мы исключили из рассмотрения неоднородности ее атомного строения. Они нас действительно не интересуют, поскольку не несут информации с точки зрения малоуглового рассеяния, однако это не значит, что они не влияют на саму кривую малоуглового рассеяния. Действительно, выделив в формуле Дебая (2.16) члены с $i=j$, получим, что в интенсивности рассеяния должен присутствовать член $\sum_{i=1}^N f_i^2(s)$.

Поскольку атомные амплитуды в малоугловом диапазоне можно считать константами, интенсивность рассеяния содержит некоторый постоянный член. Здесь нет противоречия с асимптотикой (2.31), поскольку она выводилась в предположении распределения $\rho(\mathbf{r})$, а не суммы сингулярностей $\sum_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)$. Это лишь означает, что асимптотика поведения интенсивности рассеяния реальными частицами будет описываться формулой

$$I(s) \approx \sum_{i=1}^N f_i^2 + \frac{2\pi\rho^2}{s^4} S = c_0 + c_4/s^4. \quad (3.28)$$

Поэтому на практике обычно строят зависимость функции $s^4 I(s)$ от s^4 , которая для достаточно больших s должна иметь прямолинейный характер (точнее, осциллировать вокруг прямой $c_0 s^4 + c_4$). Если такой участок удастся выделить, то коэффициенты c_0 и c_4 можно определить, например, по методу наименьших квадратов (МНК). При дальнейших расчетах значение c_0 следует вычесть из кривой $I(s)$ [47]. Это имеет существенное значение при изучении частиц не слишком большой молекулярной массы. Действительно, постоянный член в формуле Дебая будет содержать N членов, а оставшиеся — $N(N-1)$, поэтому вклад от атомной структуры будет примерно в N раз меньше интенсивности рассеяния в нулевой угол.

Более крупномасштабные неоднородности в частице учесть так просто не удастся. Если их размеры сравнимы с размерами самой частицы (например, если частица состоит из двух компонент примерно одинакового объема и существенно разной плотности), однородное приближение вообще может быть неприменимо, и необходимо применять методы изучения строения неоднородных частиц, рассмотренные далее в гл. 4. Однако, если их размеры не слишком велики, а контраст достаточен (например, неоднородности полипептидных цепей белков при исследовании их водных растворов), то область однородного приближения может быть весьма протяженной. В [48] проведены модельные расчеты с целью оценки границ однородного приближения при различных линейных разме-

рах неоднородностей l и величине отклонения рассеивающей плотности неоднородностей от средней плотности частицы ρ_f , которая характеризовалась среднеквадратичной относительной флуктуацией

$$\sigma^2 = \int [\rho_f(r)]^2 dr / \bar{\rho}^2 V.$$

В качестве модельного тела использован прямоугольный параллелепипед с отношением ребер $a : b : c = 0,8 : 1 : 1,6$. Из рис. 3.5, где приведены расчеты для разных l и σ при хаотическом размещении неоднородностей, а также из других примеров [48] следует, что

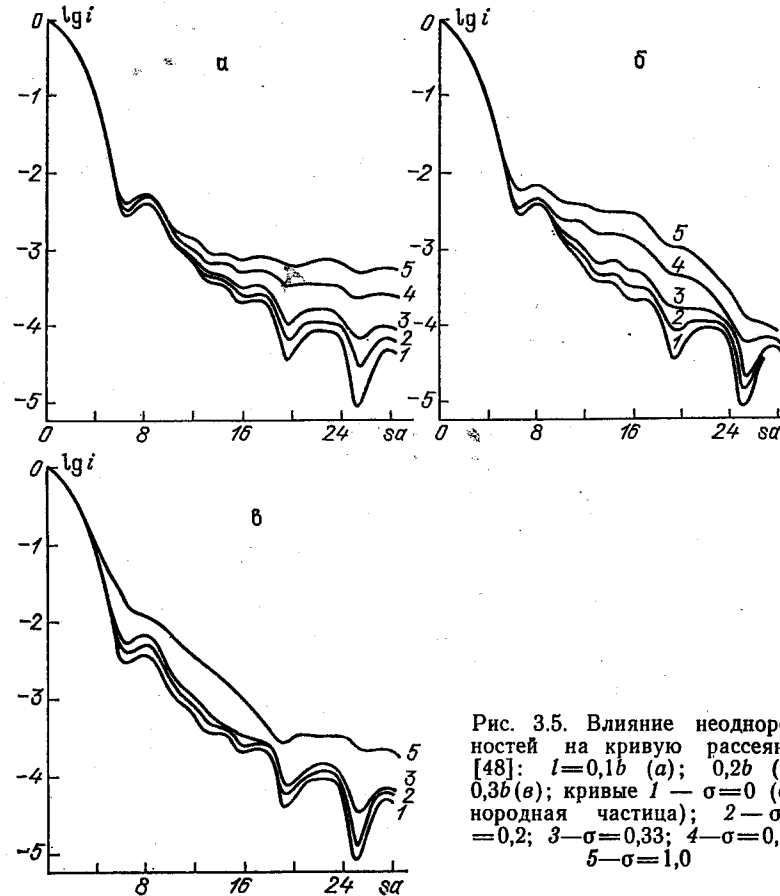


Рис. 3.5. Влияние неоднородностей на кривую рассеяния [48]: $l=0,1b$ (а); $0,2b$ (б); $0,3b$ (в); кривые 1 — $\sigma=0$ (однородная частица); 2 — $\sigma=0,2$; 3 — $\sigma=0,33$; 4 — $\sigma=0,67$; 5 — $\sigma=1,0$

основной величиной, характеризующей участок однородности $(0, s_{од})$, является падение интенсивности рассеяния на конце участка $\rho = I(0)/I(s_{од})$. При этом для «не слишком больших» неоднородностей (численно $l/b \leq 0,2$, $\sigma \leq 0,5$) участок кривой вплоть до $\lg \rho = 2,0 \div 2,5$ может служить хорошей оценкой области однород-

ности (на этом участке $I(s)$ практически совпадает с кривой рассеяния на форме частицы). Таким образом, участок кривой вплоть до падения интенсивности на 2—2,5 порядка, как правило, можно использовать для расчета структурных параметров частицы (а далее и для построения ее модели) в рамках однородного приближения. Этот факт имеет аналог в рентгеноструктурном анализе монокристаллов, где в 15—20% сильных отражений содержится 70—80% информации о структуре, что позволяет строить по ним предварительную модель [49].

Рассмотрим теперь возможности определения структурных параметров частицы по конечному участку кривой рассеяния $(0, s_{од})$. Наиболее естественным кажется применить за пределами этого участка асимптотику (3.28). Если определить константы c_0 и c_4 , то, вычитая c_0 из $I(s)$, получаем из (2.32)

$$\tilde{Q} = \int_0^{s_{од}} s^2 I(s) ds + \int_{s_{од}}^{\infty} \frac{c_4}{s^4} s^2 ds = Q(s_{од}) + c_4/s_{од}. \quad (3.29)$$

Тогда для инвариантов имеем

$$V = 2\pi I(0)/\tilde{Q}, \quad (3.30)$$

$$S = 2\pi^2 c_4 I^2(0)/\tilde{Q}^2. \quad (3.31)$$

Аналогично, для корреляционной длины получаем

$$l_m = 2\pi \tilde{Q}^{-1} \left[\int_0^{s_{од}} s I(s) ds + c_4/s_{од}^2 \right]. \quad (3.32)$$

Применение асимптотики (3.28) позволяет также рассчитать соответствующую корреляционную функцию

$$\tilde{\gamma}(r) = \frac{1}{2\pi^2} \left\{ \int_0^{s_{од}} I(s) \frac{\sin sr}{sr} s^2 ds + \frac{c_4}{2s_{од}} \left[\cos t + \frac{\sin t}{t} + \frac{\text{Si}(t) - \pi/2}{t} \right] \right\}, \quad (3.33)$$

где $t = s_{од}r$, а $\text{Si}(t)$ — интегральный синус. С использованием $\tilde{\gamma}(r)$ можно в свою очередь получить инварианты по соотношению (3.13), а также из формул

$$V = 4\pi \int_0^D \tilde{\gamma}_0(r) r^2 dr, \quad (3.34)$$

$$S = 4\pi \lim_{r \rightarrow 0} [(1 - \tilde{\gamma}_0(r))/r]. \quad (3.35)$$

где $\tilde{\gamma}_0(r) = \tilde{\gamma}(r)/\tilde{\gamma}(0)$ (соотношения (3.34) и (3.35) легко выводятся из (2.23), (2.25) и (2.31)). При этом совпадение значений инвариантов, полученных с их помощью, может служить критерием справедливости однородного приближения и точности определения констант c_0 и c_4 .

В целом применение такого подхода обеспечивает хорошую точность вычисления инвариантов (как правило, порядка 5% в V и 10% в S). Однако может оказаться, что определить параметры зависимости (3.28) затруднительно. Поэтому интересен эмпирический метод оценки величины Q , предложенный в [50]. В этой работе на ряде модельных примеров показано, что погрешность в определении Q зависит в основном от величины падения интенсивности p . На рис. 3.6 приведена полученная усреднением данных

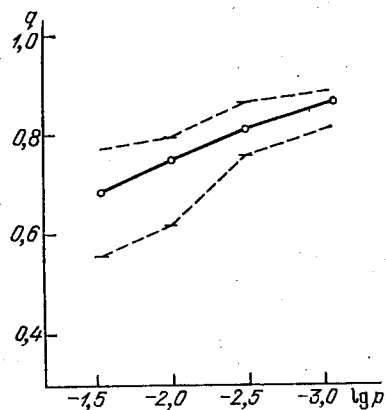


Рис. 3.6. Зависимость величины q от падения интенсивности $\lg p$. Штриховая линия ограничивает область значений q для разных моделей

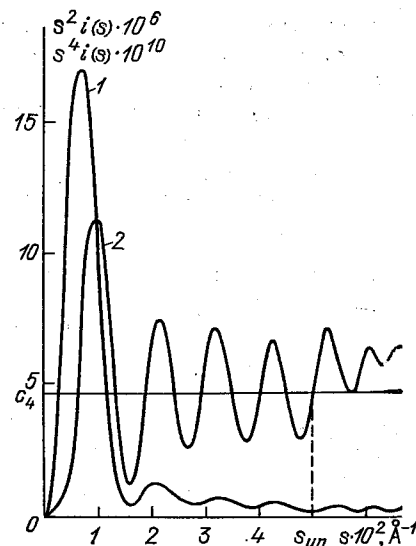


Рис. 3.7. Расчет объема бактериофага T7: 1 — функция $s^2 i(s)$; 2 — функция $s^4 i(s)$ ($c_4 = 4,7 \cdot 10^{-10}$, $s_{од} = s_{un} = 0,05 \text{ Å}^{-1}$)

для десяти однородных моделей разнообразной формы зависимость $q = Q(s_{max})/Q$ от $\lg p$. Аналитически она хорошо аппроксимируется формулой

$$q = -0,0217 \lg^2 p + 0,2185 \lg p + 0,3993 \quad (3.36)$$

(для $\lg p = 2,5$ величина $q = 0,8$). Таким образом, выбрав на кривой участок $(0, s_p)$, характеризуемый падением интенсивности p , можно, определив q по (3.36), вычислить

$$\tilde{Q}_p = Q(s_p)/q(p), \quad (3.37)$$

$$\tilde{c}_4 = s_p Q(s_p) [1 - q(p)]/q(p). \quad (3.38)$$

Практика показывает, что использование (3.36) — (3.38) также обеспечивает точность порядка 5—10%. На рис. 3.7 приведен практи-

ческий пример расчета объема бактериального вируса T7 по кривой рентгеновского малоуглового рассеяния [51]. Значение объема $V = (1,24 \pm 0,05) \cdot 10^8 \text{ Å}^3$ совпадает при использовании обеих методик.

Таким образом, оценка параметров V , S и l_m для реальных частиц связана прежде всего с возможностью выбора области однородного приближения. Полученные при этом величины будут структурными характеристиками «наилучшей однородной модели» — однородного тела, дающего в этой области ту же интенсивность рассеяния, что и данная частица. Очевидно, что более точная оценка этих параметров без привлечения информации о расположении и величине неоднородностей невозможна.

3.3.4. Оценка максимального размера. Максимальное расстояние в частице D , помимо чисто структурного значения, играет существенную роль при обработке и интерпретации экспериментальных данных. Как мы видели в § 3.2, величина D является определяющей для методов, использующих теорему Котельникова, ее задания требует также ряд методов обработки (см. гл. 9). Поэтому определение D во многих случаях является первоочередной задачей, возникающей при обработке эксперимента.

Если определена корреляционная функция частицы $\gamma(r)$, то оценка D из условия $\gamma(r) \equiv 0$ при $r > D$ не представляет особых затруднений (если, разумеется, в растворе нет агрегатов молекул). Отметим только, что концентрационные погрешности занижают функцию $\gamma(r)$ при больших r , приводя к появлению здесь отрицательного пика, причем, как правило, величина D соответствует его минимуму (см., например, [52]).

Таким способом удается оценивать величину D с точностью до 1%. Однако само получение функции $\gamma(r)$ по формуле (2.22) требует проведения ряда процедур обработки данных, с помощью которых восстанавливается по экспериментальным данным функция $I(s)$, а также ее экстраполяции к $s=0$ и при $s \rightarrow \infty$. В [53] разработан подход, позволяющий обойтись без обработки данных. Было показано, что так называемая «частотная функция»

$$F(\omega) = \int_0^\infty J(s) \cos s\omega ds, \quad (3.39)$$

где $J(s)$ — кривая, искаженная приборными (коллимационными) погрешностями (см. п. 9.1.3), отлична от нуля в том же интервале $0 < \omega < D$, что и $\gamma(r)$ при произвольной геометрии съемки. Если еще полагать, что экспериментальные данные содержат статистические погрешности, описываемые функцией $\varepsilon(s)$, то имеем

$$F_\varepsilon(\omega) = F(\omega) + \xi(\omega),$$

где

$$\xi(\omega) = \int_0^\infty \varepsilon(s) \cos s\omega ds.$$

Этот интеграл зависит от величины экспериментального шага из-

мерений Δs и существенно отличается от нуля лишь в области частот $\omega \sim \pi/\Delta s$. Поэтому, если измерения проведены так, что $\Delta s \ll \pi/D$ (как, собственно, и должно быть; см. п. 3.2.1), то для $\omega \lesssim D$ имеем $F_s(\omega) \approx F(\omega)$. Это означает, что оценку D можно проводить по экспериментальным данным без их сглаживания и введения коллимационных поправок. Точность при этом, разумеется, несколько понижается, однако, как показано на модельных примерах в [53], остается в пределах 5—10%. Естественно, значение D может быть уточнено в процессе дальнейшей обработки данных.

Следует, однако, помнить, что эти подходы «прямого» определения D чувствительны к эффектам обрыва кривой $I(s)$ при $s < s_{\min}$ и $s > s_{\max}$. Если кривая интенсивности измерена достаточно далеко (спад на 2,5—3 порядка и больше), обрыв при $s > s_{\max}$ не столь существен, и можно применять как методы, рассмотренные далее в § 9.6, так и экстраполяцию согласно закону Порода (полагают $I(s) \sim s^{-4}$ для точечной коллимации, $I(s) \sim s^{-3}$ для щелевой коллимации). Для экстраполяции к $s=0$ необходимо использовать либо закон Гинье, либо теорему Котельникова (например, по алгоритму [54]). В первом случае, как мы видели, требуется, чтобы $s_{\min} < 1/R_g$, во втором — чтобы $s_{\min} \lesssim \pi/D$.

Другой способ оценки D заключается в использовании одного из косвенных методов. Примерная величина $D \approx D_0$ всегда известна априори (это и позволяет проводить измерения таким образом, чтобы из них можно было извлечь информацию). Поэтому применение косвенных алгоритмов с разными значениями D вблизи D_0 позволяет (путем анализа получающихся отклонений от экспериментальных данных и значений структурных параметров) по крайней мере выделить интервал значений D , дающий стабильные результаты. Далее возможна и более точная оценка D из вида функции $\gamma(r)$. Как уже отмечалось, возможности применения косвенных методов также лимитированы условием $s_{\min} \lesssim \pi/D$.

В целом определение параметра D , как, пожалуй, никакого другого, связано с визуальным анализом данных. Тем не менее при хорошем качестве эксперимента ($s_{\min} \lesssim \pi/D$, $\Delta s \ll \pi/D$, $I(s_{\max})/I(0) \sim 10^{-3}$) величину D можно оценить с достаточно высокой (~ 1 —2%) точностью.

3.3.5. Расчет параметров анизометричных тел. Приемы определения инвариантов сильно вытянутых и сильно сплюснутых частиц в принципе остаются такими же, как и для общего случая. Единственное отличие состоит в том, что здесь при расчетах необходимо контролировать, насколько хорошо выполняются предположения о сильной анизометрии частиц.

Так, радиусы инерции поперечного сечения вытянутой частицы R_c и толщины ламеллярной частицы R_t можно определять, пользуясь (3.14) и (3.15) и проводя, аналогично графику Гинье, построение функций $\ln[sI(s)]$ или $\ln[s^2I(s)]$ от s^2 . Однако, поскольку представления (2.36) и (2.39) несправедливы при $s \rightarrow 0$, область применимости (3.14) и (3.15) будет ограничена как сверху, так и снизу. Потребовав, чтобы одновременно выполнялись условия

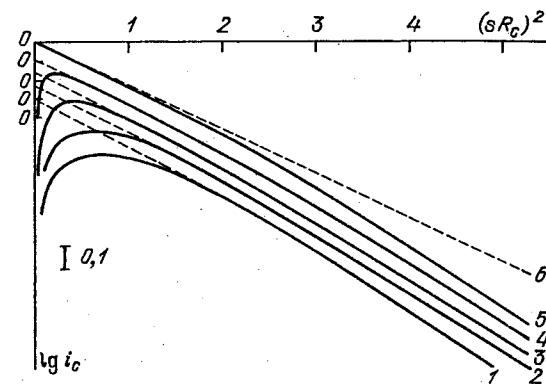


Рис. 3.8. Теоретический фактор рассеяния поперечным сечением вытянутых эллипсоидов вращения [55]: $i_c(s) = sI(s)/\lim_{s \rightarrow 0} [sI(s)]$; кривые 1— $c/a=1,5$; 2— $c/a=1,8$; 3— $c/a=2,5$; 4— $c/a=5$; 5— $c/a=\infty$; кривая 6— $\exp(-s^2 R_c^2 / 2)$ для бесконечно вытянутого эллипсоида

$s < 1/R_c$ и $s > 2\pi/L$ (см. п. 2.4.5), получим оценку $L > 2\pi R_c$: для частиц с такой (или большей) анизометрией мы вправе ожидать надежных результатов при определении R_c . Скажем, для вытянутого эллипсоида с отношением полуосей $a : a : c$ из этой оценки получаем $c/a > \pi/\sqrt{2} = 2,2$. Сказанное иллюстрируется на рис. 3.8, из которого видно, что при $c/a > 2,5$ прямолинейный участок идентифицируется достаточно надежно. Аналогичные подсчеты для ламеллярных частиц показывают, что для определения R_t необходимо, чтобы размеры ламеллы минимум в 2—3 раза превосходили ее толщину.

Определение $I_c(0)$ и $I_t(0)$ позволяет рассчитать массовые характеристики анизометричных частиц. Используя (3.26), а также соотношения (2.36) и (2.39), имеем

$$M_L = \frac{M}{L} = \frac{\lim_{s \rightarrow 0} [sW(s)]}{\pi W_0} \frac{a^2}{(z_p - \bar{v} \rho_s / N_A)^2} \frac{dc N_A}{N_A} \quad (3.40)$$

— молекулярная масса на единицу длины стержня и

$$M_t = \frac{M}{S_t} = \frac{\lim_{s \rightarrow 0} [s^2 W(s)]}{2\pi W_0} \frac{a^2}{(z_p - \bar{v} \rho_s / N_A)^2} \frac{dc N_A}{N_A} \quad (3.41)$$

— молекулярная масса на единицу площади ламеллы. Абсолютизация измерений проводится, как описано в п. 3.3.2. Независимые формулы для определения M и M_L (или M_t) позволяют оценить значения L (или S_t), не вычисляя самих молекулярных масс:

$$L = \pi I(0) / \lim_{s \rightarrow 0} [sI(s)], \quad (3.42)$$

$$S_t = 2\pi I(0) / \lim_{s \rightarrow 0} [s^2 I(s)]. \quad (3.43)$$

Асимптотики рассеяния анизометричными частицами дают с учетом (3.28) для вытянутых частиц

$$L_c/S_c = \pi c_4/Q \quad (3.44)$$

и для сплюснутых частиц

$$1/T = \pi c_4/Q. \quad (3.45)$$

Естественно, что при этом требование однородности частицы сохраняется.

Определенные заключения об анизометрии однородных частиц можно делать, исходя из вида функции $p(r)$. Так, для однородного шара максимум $p(r)$ приходится на расстояние $r_m = 0,525D$. Ясно, что при отклонениях от сферичности отношение r_m/D будет уменьшаться, причем оно будет максимально для глобулярных частиц, меньше для сплюснутых и минимально для вытянутых (это связано с уменьшением относительного вклада больших расстояний). Поэтому значение r_m/D может служить одним из критериев анизометрии формы частицы.

Для сильно анизометричных частиц по виду $p(r)$ можно делать и количественные оценки [56]. Рассмотрим, например, поведение функции $p(r)$ сильно вытянутых частиц при $d < r < D$, где d — диаметр поперечного сечения. В этом диапазоне количество элементов объема, отстоящих друг от друга на r , определяется интегрированием по поперечным сечениям, разделенным этим расстоянием, т. е.

$$p(r) = \frac{2}{4\pi} \int_r^D du \iint_{S_c} \rho_c^2 dS_1 dS_2 = (D-r) \rho_c^2 S_c^2 / 2\pi.$$

Таким образом, при $r > d$ функция $p(r)$ будет иметь линейный характер спада с углом наклона, тангенс которого равен

$$dp/dr = -S_c^2 \rho_c^2 / 2, \quad (3.46)$$

а при $r \approx d$ будет наблюдаться изменение характера поведения $p(r)$ (за счет включения в $p(r)$ расстояний из одного и того же поперечного сечения). Точка перегиба $p(r)$ на этом участке будет примерно соответствовать $r_i \sim S_c^{1/2}$ — характерному размеру сечения (рис. 3.9).

Аналогичное рассмотрение для сплюснутых частиц показывает, что при $r > T$ функция $p(r)$ имеет квадратичный спад, а $r \sim T$ является точкой перехода, когда в $p(r)$ появляется дополнительный вклад от расстояний по толщине ламеллы. Удобно в таких случаях использовать функцию $f(r) = p(r)/r$ (рис. 3.10). Экстраполяция линейного участка функции $f(r)$ к $r=0$ дает оценку площади ламеллы

$$\lim_{r \rightarrow 0} f(r) = \rho_i^2 S_i T^2 / 2. \quad (3.47)$$

Необходимо, однако, отметить, что на практике выделение линейных участков и определение точек перехода функций $p(r)$ и $f(r)$

оказывается (особенно для не слишком анизометричных частиц) непростой задачей, так что точность таких оценок не всегда достаточно высока.

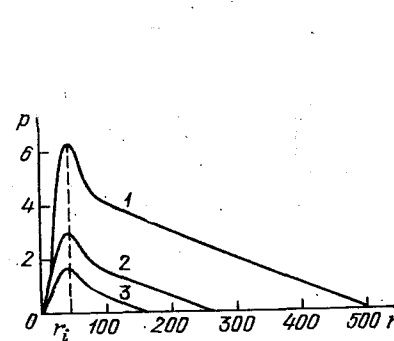


Рис. 3.9. Функции $p(r)$ для однородных призм с одинаковыми основаниями $A \times B = 50 \times 50$ и разной высотой: 1 — $L = 500$; 2 — $L = 250$; 3 — $L = 150$ ($r_i = 52$) [56]

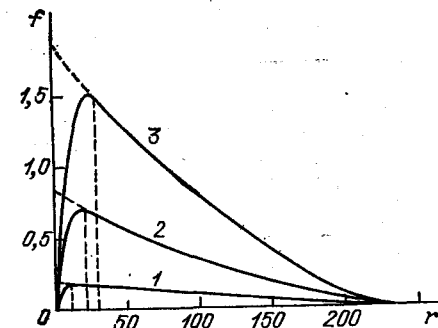


Рис. 3.10. Функции $f(r)$ для однородных призм с одинаковыми основаниями $A \times B = 100 \times 100$ и разной толщиной: 1 — $T = 10$; 2 — $T = 20$; 3 — $T = 30$ [56]

Оценку длины стержня L и толщины ламеллы T можно в предположении однородности частиц дать еще одним способом — используя значения R_c и R_t . Действительно, для однородных цилиндров и призм имеем при сильной вытянутости

$$R_g^2 - R_c^2 = L^2 / 12, \quad (3.48)$$

а при сплюснутости

$$R_t^2 = T^2 / 12. \quad (3.49)$$

Таким образом, для сильно анизометричных в одном и двух направлениях тел можно по кривой малоуглового рассеяния и характеристической функции оценить целый ряд геометрических и весовых параметров. Следует, однако, помнить, что рассмотренные в этом пункте соотношения носят приближенный характер и хорошо выполняются лишь для частиц с высокой анизометрией. Поэтому точность определения параметров анизометричных частиц, как правило, ниже, чем точность расчета инвариантов, рассмотренных в пп. 3.3.1—3.3.4.

3.3.6. Сводка основных формул. В данном параграфе мы рассмотрели основные приемы расчета интегральных параметров частиц, инвариантных относительно кривой малоуглового рассеяния. Для удобства формулы расчета инвариантов, а также необходимые условия для их применения и (где возможно) примерная оценка точности сведены в табл. 3.2 и 3.3. Из них видно, что часто один и тот же параметр можно определять различными способами. Такое «перекрестное» определение инвариантов оказывается весьма

Таблица 3.2. Формулы, точность расчета и условия определения инвариантов

Параметры					
D	R_g	$I(0)$	M	V^*	S^*
Обратное пространство	$\ln I(s) \approx \ln I(0) - s^2 R_g^2/3$ при $sR_g \leq 1$ отклонение $(D/2, 7R_g)^4 (sR_g)^4 \%$. Точность до 1—2%.	$I(0)$	$\frac{W(0)/W_0 \times}{a^2} \times \frac{1}{(z_p - \bar{v}\rho_s/N_A)^2 dc N_A}$ Точность до 5%.	$\frac{2\pi^2 I(0)}{\bar{Q}} \cdot \frac{s_{0d}}{\bar{Q}} = \int_0^{s_{0d}} s^2 I(s) ds + c_4/s_{0d}$ Точность 5%.	$\frac{2\pi^2 c_4 I(0)}{\bar{Q}^2}$ Точность 10%.
			Необходимо иметь достаточное число точек ($n \approx 10$) на интервале $[0, 1/R_g]$. Необходимо проведение абсолютных измерений, знание композиционного состава частицы и растворителя, удельного парциального объема частицы.	Возможность выделения участка $[0, s_{0d}]$, $I(s_{0d})/I(0) \sim 10^{-2} \div 10^{-3}$	$\frac{2\pi}{\bar{Q}} \left[\int_0^{s_{0d}} s I(s) ds + c_4/s_{0d} \right]$ Точность 5%.
Прямое пространство	$\gamma(r) \equiv 0$ или $F(\omega) \equiv 0$ при $r, \omega > D$. Точность до 1% до 1—2%. Необходимо, чтобы $s_{\min} < \pi/D$	$\frac{D}{4\pi} \int_0^D r^2 \gamma(r) dr$ Точность до 1% $s_{\min} < \pi/D, \Delta s \ll \pi/D$	—	$\frac{D}{4\pi} \int_0^D r^2 \gamma_0(r) dr$ Условия и точность те же, что и в обратном пространстве	$\frac{D}{2} \int_0^D \gamma_0(r) dr$

*) Инварианты определяются в однородном приближении.

Таблица 3.3. Формулы для определения параметров анизотрических частиц

Сильно вытянутые частицы ($L \gg d$)		Сильно сплюснутые частицы ($T \ll \sqrt{S_l}$)	
R_c	$\ln [sI(s)] = \ln [I_c(0)] - \frac{s^2 R_c^2}{2}$ $\frac{2\pi}{L} \lesssim s \lesssim \frac{1}{R_c}$	R_t	$\ln [s^2 I(s)] = \ln [I_s(0)] - s^2 R_t^2$ $\frac{2\pi}{\sqrt{S_l}} \lesssim s \lesssim \frac{1}{R_t}$
M/L	$\frac{\lim_{s \rightarrow 0} [sW(s)]}{\pi W_0} \frac{a^2}{(z_p - \bar{v}\rho_s/N_A)^2 dc N_A}$	M/S_l	$\frac{\lim_{s \rightarrow 0} [s^2 W(s)]}{2\pi W_0} \frac{a^2}{(z_p - \bar{v}\rho_s/N_A)^2 dc N_A}$
L	$\frac{\pi I(0)}{\lim_{s \rightarrow 0} [sI(s)]}$	S_l	$\frac{2\pi I(0)}{\lim_{s \rightarrow 0} [s^2 I(s)]}$
L_c/S_c^*	$\pi c_4/Q$	$1/T^*$	$\pi c_4/Q$
S_c^*	$\frac{-2[dp(r)/dr]}{\rho_c^2}, r > d$	S_l^*	$2 \frac{\lim_{r \rightarrow 0} [p(r)/r]}{\rho_l^2 T^2}$
Размер сечения	Отвечает точка перегиба функции $p(r)$ при переходе к линейному участку спада	T^*	Отвечает точка максимума функции $f(r)$
L^*	$\sqrt{12(R_g^2 - R_c^2)}$	T^*	$\sqrt{12R_t^2}$

*) Инварианты определяются в однородном приближении.

полезным. Совпадение значений, полученных разными методами, свидетельствует по крайней мере в пользу того, что в данные не вкрались какие-либо грубые ошибки.

В заключение несколько слов о самом понятии инвариантности параметров относительно кривой рассеяния. Формально считается, что инварианты — это та информация, которую можно получить из данной малоугловой кривой без каких-либо априорных сведений о частице. На самом деле мы видим, что это так лишь тогда, когда идеально точная кривая рассеяния известна во всем диапазоне углов рассеяния. Реально мы имеем экспериментальный набор данных, измеренный в конечном числе дискретных точек и содержащий приборные погрешности. При этом, если он измерен плохо (например, $\Delta s > \pi/D$ или $s_{\min} \gg 1/R_g$), то никакая методика обработки данных не может в дальнейшем сколько-нибудь надежно

восстановить инварианты. Поэтому хотя бы приблизительное знание общих размеров исследуемой частицы совершенно необходимо для правильного проведения эксперимента.

§ 3.4. Рассеяние телами простых форм

Определение инвариантов кривых малоуглового рассеяния позволяет перейти к анализу строения исследуемой частицы. При этом на первом этапе ограничиваются аппроксимацией частицы с помощью простых геометрических тел — эллипсоидов, призм, цилиндров. Скажем, для биологических макромолекул такая аппроксимация дает грубую оценку их формы, анизотропии, размеров, что

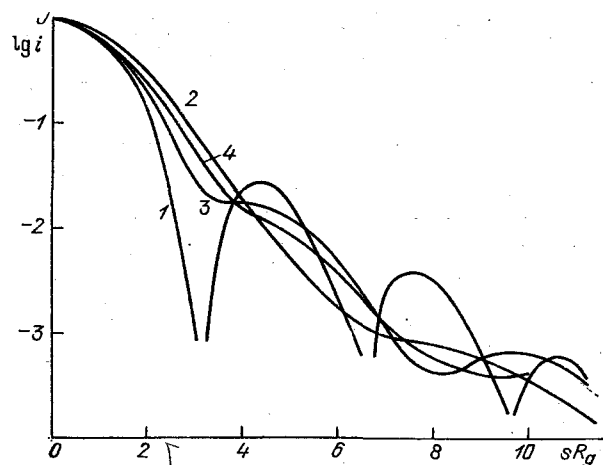


Рис. 3.11. Рассеяние объектами разной формы с одинаковыми R_g и V [57]: 1 — шаровой слой; 2 — трехосный эллипсоид $a:b:c=0,5:1:1,5$; 3 — четыре соприкасающихся эллипсоида вращения с центрами в вершинах тетраэдра; 4 — видоизмененный объект 3 (пустоты между эллипсоидами заполнены веществом)

позволяет делать определенные заключения об их структурной организации в растворе.

Прежде всего отметим, что кривые малоуглового рассеяния достаточно чувствительны для того, чтобы моделировать форму частицы при заданных инвариантах уже в рамках простых однородных моделей. На рис. 3.11 приведены кривые $i(s)$ для различных однородных тел, имеющих одинаковые значения R_g и V [57]. Видно, что изменения формы приводят к характерным отличиям в поведении кривых уже на участке до первого побочного максимума ($sR_g < 5$).

Для целого ряда простых геометрических тел удастся вывести достаточно удобные формулы, выражающие интенсивность малоуглового рассеяния через значения их параметров (осей, высот, радиусов). Способ вывода этих формул состоит в следующем: рассчитывается амплитуда рассеяния фиксированной частицей (как

Таблица 3.4. Формулы для расчета интенсивности малоуглового рассеяния некоторыми телами

Однородный шар радиуса R	$\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)^2 \left(3 \frac{\sin t - t \cos t}{t^3}\right)^2 = V^2 \Phi^2(t),$ $t = sR$
Шаровой слой внешнего радиуса R_1 , внутреннего R_2	$[V_1 \Phi(sR_1) - V_2 \Phi(sR_2)]^2$
Трехосный эллипсоид с полуосями a, b, c	$\int_0^1 \int_0^1 \Phi^2 \left[s \sqrt{\left(a^2 \cos^2 \frac{\pi}{2} x + b^2 \sin^2 \frac{\pi}{2} x\right) (1-y^2) + c^2 y^2} \right] dx dy$
Эллипсоид вращения (полуоси a, a, va)	$\int_0^1 \Phi^2 [sa \sqrt{1+x^2(v^2-1)}] dx$
Прямоугольный параллелепипед с ребрами A, B, C	$\int_0^1 \Psi_p(s, B \sqrt{1-x^2}, A) S^2(sBx/2) dx,$ $S(t) = \sin t/t$ $\Psi_p(s, B, A) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} S^2(sA' \sin y/2) S^2(sB \cos y/2) dy$
Прямой эллиптический цилиндр высоты H . Полуоси эллипса a, va	$\int_0^1 \Psi_{EC}(s, a \sqrt{1-x^2}) S^2(sHx/2) dx$ $\Psi_{EC}(s, a) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \Lambda_1^2 \left(sa \sqrt{\frac{1+v^2}{2} + \frac{1-v^2}{2} \cos y} \right) dy$ $\Lambda_1(t) = \frac{2}{t} J_1(t)$
Прямой полный круговой цилиндр (высота H , внешний радиус R_1 , внутренний R_2)	$\int_0^1 \Psi_{HC}^2(s, R_1 \sqrt{1-x^2}, R_2 \sqrt{1-x^2}) S^2(sHx/2) dx$ $\Psi_{HC}(s, R_1, R_2) = \frac{1}{1-\gamma^2} [\Lambda_1(sR_1) - \gamma^2 \Lambda_2(sR_2)],$ $\gamma = R_2/R_1$
Прямой круговой цилиндр радиуса R и высоты H	$4 \int_0^1 \frac{J_1^2(sR \sqrt{1-x^2})}{(sR \sqrt{1-x^2})^2} S^2(sHx/2) dx$
$R=0$ (бесконечно тонкий стержень высоты H)	$2Si(sH)/sH - S^2(sH/2),$ $Si(t) = \int_0^t S(x) dx$
$H=0$ (бесконечно тонкий диск радиуса R)	$[2 - \Lambda_1(2sR)]/s^2 R^2$

трехмерный фурье-образ ее формы), затем квадрат амплитуды усредняется по всем углам в обратном пространстве. В [31, 58—60] выводятся формулы и приводятся таблицы рассеяния для эллипсоидов, в [58, 61] — для прямоугольных параллелепипедов, в [58, 62] — для цилиндров. В табл. 3.4 приводится сводка расчетных

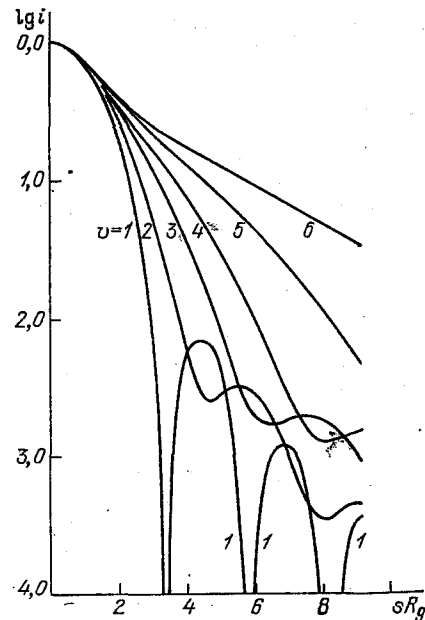


Рис. 3.12. Рассеяние эллипсоидами вращения с разным отношением $v=c/a$

формул для интенсивностей рассеяния некоторыми простыми телами.

Поиск наилучшего приближения в классе однородных (как правило, трехпараметрических) тел может осуществляться как визуально, так и автоматически. В лаборатории проф. Кратки (г. Грац, Австрия) рассчитан целый альбом кривых рассеяния простыми формами, с которыми можно сравнивать экспериментальную кривую. В [63] описывается один из возможных способов переноса процесса сравнения на экран дисплея ЭВМ. Качественно можно сказать, что чем более анизометричной будет частица, тем более гладким, пологим, с менее выраженными максимумами будет профиль кривой рассеяния (что иллюстрируется, например, на рис. 3.12). Примерное соотношение параметров тела можно получить, зная величины

инвариантов. Так, например, если известны величины R_g , V и D , и мы ищем наилучший трехосный эллипсоид, то в качестве примерных оценок значений его полуосей можно выбрать следующие: $c^0 = D/2$, $a^0, b^0 = [(\alpha \pm (\alpha^2 - 4\beta^2)^{1/2})/2]^{1/2}$, $\alpha = 5R_g^2 - D^2/4$, $\beta = 3V/2\pi D$.

Визуальный поиск наилучшего приближения — процесс сугубо субъективный. Автоматический поиск возможно осуществлять для таких тел, у которых существует достаточно быстрый способ расчета $I(s)$ при заданных параметрах, например, для приведенных в табл. 3.4. Задавая интенсивность рассеяния гипотетической модели как функцию угла рассеяния и выбранных параметров $I(s) = I(s, X)$ (например, для эллипсоида $X = (a, b, c)$), можно построить алгоритм по общему принципу, описанному в п. 3.2.1. Из наилучших аппроксимаций для разных классов тел можно выбрать ту, которая дает наилучшее согласие с экспериментом, т. е. с кривой рассеяния и со значениями инвариантов. Следует, однако, отметить, что при достаточно больших s интенсивность рассеяния даже в однородном приближении не может быть адекватно представлена рассеянием простым телом, поэтому мы не можем требо-

вать одинакового согласия расчетной кривой с экспериментом на всем участке приближения и должны вводить в функционал типа (3.18) некоторую весовую функцию $W(s)$, которая стремится к нулю при росте s . Выбор этой функции, а также величина самого участка, на котором ведется поиск аппроксимации, существенно влияют на возможности решения.

Поиск простых моделей можно вести и в прямом пространстве. Мы уже видели (пп. 2.4.2, 3.3.3), что функции $\gamma(r)$, $\rho(r)$ или $f(r)$ зачастую весьма наглядно отражают особенности формы частицы. В [56] проведены расчеты функций $\rho(r)$ и $f(r)$ для ряда простых тел и их агрегатов — иногда такое моделирование может оказаться более удобным. В целом, как и при расчете инвариантов, поиски простых моделей в прямом и обратном пространствах способны дать взаимно дополняющую друг друга информацию.

§ 3.5. Метод моделей

Аппроксимация в рамках простых геометрических тел позволяет дать лишь грубую, примерную оценку формы частицы. В то же время при изучении ряда объектов, например биологических макромолекул, зачастую имеется априорная информация о строении частиц (симметрии, наличии субъединиц и т. п.), полученная другими методами (электронная микроскопия, различные физико-химические измерения). Учет этой информации позволяет искать более тонкие детали строения (в частности, формы) частиц. Поэтому одним из наиболее часто используемых приемов (он получил название метода моделей) является построение целого ряда предполагаемых моделей исследуемых частиц и сравнение рассеяния на них с экспериментальной кривой (как правило, в области однородного приближения). Такой подход, хотя и не гарантирует единственности решения, все же позволяет в ряде случаев подобрать модель, наилучшим образом отвечающую как данным рассеяния, так и априорной информации.

3.5.1. Требования к методам расчета. Задача моделирования состоит в том, чтобы рассчитать кривые рассеяния, меняя некоторым образом предполагаемую модель до получения наилучшего согласия с экспериментом. Построение моделей проводится с учетом полученных значений инвариантов, а также априорной информации о частице. Объективным критерием для выбора наилучшей модели может служить интегральный фактор расхождимости

$$R_I = \frac{\int_{s_{\min}}^{s_{\max}} |I(s) - I_m(s)|^2 ds}{\int_{s_{\min}}^{s_{\max}} I(s)^2 ds}, \quad (3.50)$$

где $I_m(s)$ — интенсивность рассеяния моделью, а $(s_{\min}, s_{\max})$ — участок, на котором ведется ее поиск.

Количество моделей, которые приходится рассматривать при таком подходе, как правило, достаточно велико (исчисляется десятками), поэтому основной проблемой является возможность бы-

строого расчета интенсивности рассеяния целым рядом моделей. Соответственно этому метод расчета модельных интенсивностей должен удовлетворять двум основным требованиям: во-первых, быстрой скорости расчета; во-вторых, удобству задания модели.

Ясно, что с этой точки зрения применение точной формулы Дебая (2.16) не оправдано. При расчетах, как правило, используют разбиение предполагаемых моделей на некоторые области, размеры которых существенно больше межатомных расстояний.

3.5.2. Субчастичные модели. Естественным продолжением рассмотренного в предыдущем параграфе подхода является попытка смоделировать частицу с помощью некоторой совокупности трехпараметрических тел (субчастиц), предложенная в [64]. В качестве субчастиц здесь использованы эллиптические и полые цилиндры, прямые призмы, трехосные эллипсоиды. При этом для построения всей модели требуется задать тип, плотность, координаты центра тяжести, размеры и ориентацию каждой субчастицы. Это значит, что для построения модели из n тел требуется $11n-6$ параметров (первое тело помещается в начало координат и задает направление осей). Такое задание модели весьма удобно. Достаточно просто проводить и изменение исходной модели, поскольку оно, как правило, будет связано лишь с изменением относительной ориентации, веса и размеров отдельных субчастиц. С другой стороны, явное выражение для интенсивности малоуглового рассеяния такой моделью записать не удастся, поэтому при расчетах приходится проводить численное усреднение интенсивности по телесному углу в обратном пространстве. Это приводит к большим затратам машинного времени.

3.5.3. Метод шаров. Более быстрый метод расчета основан на модификации формулы Дебая. Разобьем предполагаемую модель на n одинаковых по форме областей. Тогда можно приближенно записать

$$I_M(s) = g(s) \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n W_i W_j \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}, \quad (3.51)$$

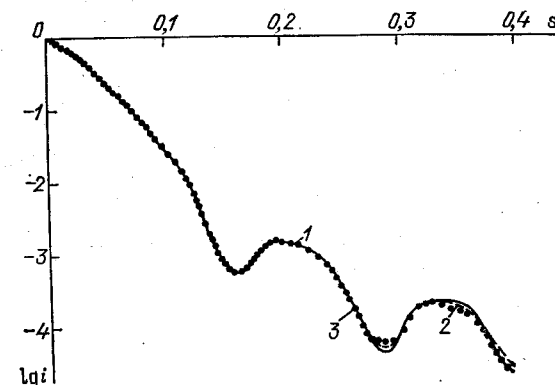
где $g(s)$ — усредненный по всем ориентациям формфактор области, W_i — вес (полная длина рассеяния) i -й области [65]. Точность представления модели, естественно, определяется количеством и размерами областей разбиения. В качестве областей, как правило, используются шары. Для системы шаров радиуса a с одинаковой рассеивающей плотностью (3.51) записывается в виде [66]

$$I_M(s) = n \Phi^2(sa) \left[1 + \frac{2}{n} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} \right]. \quad (3.52)$$

Для удобства построения моделей в [65] предложено укладывать шары в кубическую решетку. Время счета по таким формулам существенно меньше, чем в случае расчета субчастичных моделей. Недостаток метода состоит в том, что приближенная формула (3.52) справедлива лишь до значений $s \sim \pi/a$ (далее уже начинают ска-

зываться погрешности представления модели как совокупности шаров). На рис. 3.13 сравниваются результаты расчетов методами шаров и субчастиц.

Рис. 3.13. Сравнение моделирования методом субчастиц и методом шаров: 1 — теоретическая кривая рассеяния круговым цилиндром с $R=H=150$; 2 — модельная кривая, рассчитанная по методу субчастиц (исходный цилиндр разделен на три одинаковых), $R_t=0,28\%$, время счета на ЭВМ «NORD-100» 92 мин; 3 — рассеяние моделью, рассчитанной по методу шаров. Количество шаров 2400, $R_t=3,2\%$, время счета 8 мин



Метод шаров является в настоящее время весьма популярным способом моделирования. Это объясняется главным образом высокой скоростью счета (что позволяет перебирать большое количество моделей), а также тем, что этот метод позволяет передавать достаточно тонкие детали формы частицы. В то же время искажения за счет неоднородностей, возникающих при упаковке шаров, как правило, не играют существенной роли при моделировании особенностей формы частицы (например, четвертичной структуры биологической макромолекулы), если число шаров порядка 10^3 . Этот метод прост в реализации и может быть запрограммирован на самых малых ЭВМ.

3.5.4. Метод кубиков. Специфической областью применения моделирования является поиск отличий в строении частиц в кристаллическом состоянии и в растворе. В частности, эта задача актуальна для биологических макромолекул, структура которых известна из рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Эти отличия, как правило, связаны не с изменениями формы, а с некоторыми внутренними перестройками, и сказываются на достаточно больших (в малоугловом диапазоне) углах рассеяния.

Интенсивность малоуглового рассеяния частицей в растворе можно записать как

$$I(s) = \langle |A_v(s) - A_s(s)|^2 \rangle,$$

где $A_v(s)$ — амплитуда рассеяния фиксированной частицей в вакууме, а $A_s(s)$ — амплитуда рассеяния объема частицы, недоступного растворителю, равномерно заполненного веществом с рассеивающей плотностью ρ_s (см. п. 2.3.2). Расчет $A_v(s)$ при известной структуре легко выполняется по общей формуле (2.1). При вычислении $A_s(s)$ возникают две проблемы: первая — как определить объем частицы, недоступный растворителю, и вторая — как

рассчитать его формфактор. Эти задачи решаются в так называемом методе кубиков [67, 68]. Весь объем частицы разбивается на кубики с малой длиной ребра (0,5—1,5 Å) и для каждого кубика решается задача, находится он внутри частицы или вне ее (это можно оценить, рассматривая расстояние от центра кубика до ближайших атомов частицы). Соседние кубики объединяются при возможности в параллелепипеды вдоль оси z . Тогда (см. п. 1.3.1)

$$A_s(s) = \rho_s \sum_j \left[8 \frac{\sin aX}{aX} \frac{\sin aY}{aY} \frac{\sin l_j Z}{l_j Z} \right] \exp(isr_j),$$

где суммирование ведется по всем параллелепипедам, $2a$ — ребро кубика, $2l_j$ и r_j — длина и координаты центра тяжести j -го параллелепипеда.

Такое представление частицы позволяет равномерно заполнить веществом ее объем и обеспечивает достаточно точные результаты расчетов для больших углов рассеяния. В этом состоит преимущество метода кубиков перед аналогом метода шаров для такого случая — методом эффективных атомных факторов [69]. Здесь $I(s)$ рассчитывается в предположении, что частица состоит из системы сфер, окружающих (для рентгеновского рассеяния неводородные) атомы, с соответствующими ван-дер-ваальсовыми радиусами. Легко заметить, что задача сводится к расчету формулы типа дебаевской, однако неравномерное заполнение объема частицы приводит к погрешностям при больших углах рассеяния. Применение метода кубиков для моделирования рассмотрено в п. 4.1.4.

3.5.5. Моделирование в прямом пространстве. Поиск сложных моделей можно вести и путем сравнения характеристических функций. В [70] выведено соотношение для функции $p(r)$ частицы, представленной совокупностью n однородных шаров с рассеивающими плотностями ρ_i и радиусами R_i :

$$p(r) = \sum_{i=1}^n \rho_i^2 p_0(r, R_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \rho_i \rho_j \bar{p}(r, d_{ij}, R_i, R_j). \quad (3.53)$$

Здесь $p_0(r, R_i)$ — функция распределения по расстояниям i -го шара (см. (2.26)), $\bar{p}(r, d_{ij}, R_i, R_j)$ — перекрестный член для i -го и j -го шаров, расстояние между центрами которых $d_{ij} = |r_i - r_j|$.

В [70] получены явные выражения для перекрестных членов при различных возможных соотношениях между R_i , R_j и d_{ij} . Все соотношения могут, естественно, быть упрощены в случае, когда радиусы шаров и (или) их плотности одинаковы. Переход в обратное пространство можно выполнять по общей формуле (2.23). Для упрощения записи модели и проведения расчетов в [70], аналогично [65], предлагается использовать дискретный набор расстояний и регулярную упаковку шаров.

§ 3.6. Применения моделирования

Рассмотренные в предыдущих параграфах методы позволяют как искать грубые аппроксимации исследуемых частиц, так и определять достаточно тонкие детали их строения. Здесь мы рассмотрим несколько примеров использования методов моделирования для конкретных структурных исследований. Основной областью приложения этих методов является изучение строения растворов биополимеров, поэтому в качестве примеров мы рассмотрим исследования некоторых биологических макромолекул и их комплексов.

Как уже отмечалось, о единственности решения при использовании моделирования говорить не приходится. Успех применения метода в значительной степени зависит от наличия априорной информации об исследуемой частице. Кроме этого, важную роль могут сыграть и чисто малоугловые данные. Под этим мы понимаем не только использование значений инвариантов, но и учет характерных особенностей кривой рассеяния (наличие максимумов, характер спада и т. п.), которые можно интерпретировать, предполагая наличие тех или иных особенностей в строении частицы. В рассмотренных ниже примерах мы покажем, каким образом может быть учтена как малоугловая, так и априорная информация при поиске модели частицы.

3.6.1. Гемоцианин *Helix pomatia*. Примером постепенного уточнения формы модели с использованием для моделирования все большего участка кривой служит исследование с помощью рентгеновского малоуглового рассеяния строения гемоцианина *Helix pomatia* [71, 72]. По начальной части кривой рассеяния (рис. 3.14) определен радиус инерции $R_g = 164$ Å, а сравнение с теоретическими кривыми рассеяния различными простыми телами показало, что лучше всего частицу аппроксимирует прямой круговой

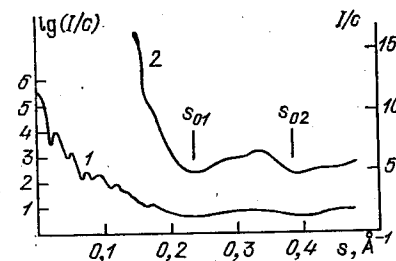


Рис. 3.14. Кривая рентгеновского рассеяния гемоцианином *Helix pomatia* [72]: 1 — единая кривая рассеяния в логарифмическом масштабе; 2 — внешняя часть кривой в прямом масштабе

цилиндр с отношением $2R/H = 1/1,1$. Анализ высоты первого побочного максимума (рис. 3.15) свидетельствует в пользу того, что цилиндр является полым с отношением внутреннего радиуса к внешнему $R_2 : R_1 = 0,45$. Таким образом, наилучшим приближением в классе трехпараметрических тел является полый круговой цилиндр с высотой $H = 360$ Å, внутренним диаметром $2R_2 = 150$ Å

и внешним $2R_1=330 \text{ \AA}$ (значения H , R_1 и R_2 выбраны так, чтобы соответствовать экспериментальной величине R_g).

Дальнейшее уточнение модели связано с анализом рассеяния на больших углах. При $s > 0,15 \text{ \AA}^{-1}$ имеются два выраженных минимума (кривая 2 рис. 3.14), причем их наличие не связано с формой частицы (они же наблюдаются и на отщепленных фрагментах

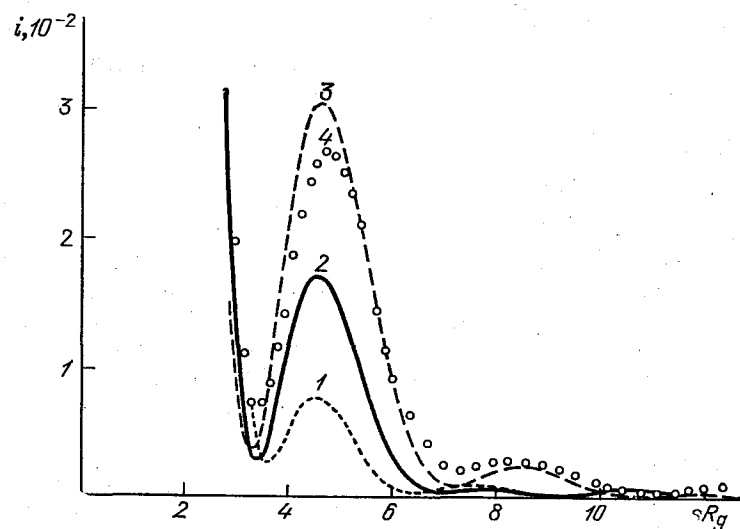


Рис. 3.15. Сравнение первого побочного максимума кривой рассеяния гемоцианином *Helix pomatia* с рассеянием на цилиндрах [71]: 1 — сплошной цилиндр; 2, 3 — полые цилиндры с $R_2/R_1=0,3$ и $R_2/R_1=0,5$; 4 — экспериментальная кривая

молекулы гемоцианина). Поэтому логично считать, что минимумы при $s=s_{01}$ и s_{02} связаны с субъединичным строением частицы. Для глобулярных частиц положения первых минимумов на кривой рассеяния примерно соответствуют положению минимумов кривой рассеяния однородным шаром: $s_{01}R_g=3,48$; $6,08$; $8,45 \dots$ (см. (1.27)). Отсюда (если предположить глобулярность субъединиц) получаем из значений s_{01} и s_{02} , что $R_{gs}=15,5 \text{ \AA}$ (или в сферическом приближении диаметр субъединиц $40 \text{ \AA}$). Моделирование строения частицы с помощью таких субъединиц (при сохранении общей формы частицы, определенной ранее) позволило предложить модель, состоящую из 360 субъединиц и дающую хорошее согласие с экспериментом (рис. 3.16) при падении интенсивности более чем на три порядка по сравнению с рассеянием в нулевой угол.

3.6.2. Бактериофаг Сд. Бактериальный вирус Сд — это крупный фаг, лизирующий атипичный штамм *E. coli* Ск. Он содержит двуспиральную молекулу ДНК и состоит, согласно данным элект-

ронной микроскопии, из изометричной полиэдрической головки и небольшого отростка. Поиск модели этого вируса представляет собой пример одного из наиболее прецизионных определений формы частицы по данным малоуглового рассеяния.

Кривая интенсивности рентгеновского малоуглового рассеяния фага Сд [73], приведенная на рис. 3.17, свидетельствует об изометричной общей форме фага. Определенные по ней инварианты оказались равными $R_g=305 \text{ \AA}$, $V=2,1 \cdot 10^8 \text{ \AA}^3$. Эти параметры определяют общие размеры возможной модели.

Из априорных данных было ясно, что головка фага близка к правильному многограннику (вероятными формами были икосаэдр и октаэдр). Поэтому в основном анализировался вопрос, какой именно многогранник даст наилучшее согласие с экспериментом. Для этого был проведен ряд расчетов на модельных телах [74]. Оказалось, что различия в кривых рассеяния правильными многогранниками удобно описывать с помощью углового положения побочных максимумов (табл. 3.5); при этом добавление небольшого (4—5% по объему) отростка положение максимумов практически не изменяет.

Эти расчеты позволили сделать ряд заключений о размерах и форме головки. Прежде всего, по положению первого побочного максимума был рассчитан ее радиус инерции, оказавшийся равным $281 \text{ \AA}$. Далее, сравнение углового положения первых пяти побочных максимумов экспериментальной кривой с данными табл. 3.5 дало возможность с определенностью утверждать, что форма головки близка к икосаэдрической (в экспериментальной кривой $\Delta(s_m R_g)=2,60$).

Внутрифаговая ДНК в головке фага Сд гидратирована существенно сильнее белка, и частица в рассматриваемой области углов рассеяния ведет себя как однородное тело. Моделирование ее в однородном приближении проводилось с учетом значений инвариантов и сделанных выше заключений о форме головки. Расчет моделей выполняется методом шаров. Наилучшее согласие с экспериментом дала модель, изображенная на рис. 3.17 —

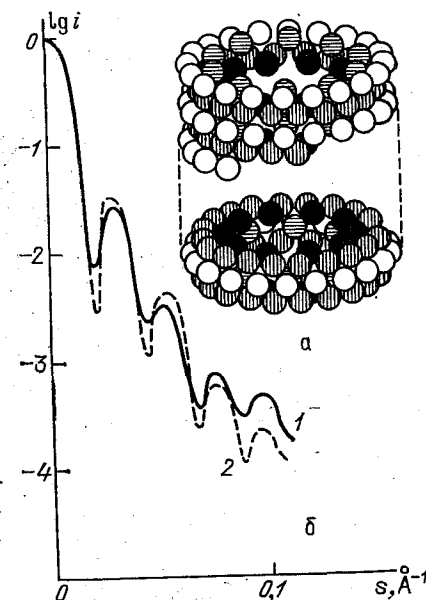


Рис. 3.16. Субъединичное моделирование формы гемоцианина *Helix pomatia* [72]. Модель из 360 субъединиц диаметром $40 \text{ \AA}$ (а); 1 — экспериментальная кривая, 2 — рассеяние моделью (б)

икосаэдр с ребром 450 Å и цилиндрическим отростком, составляющим 5% от объема головки. Из кривых рис. 3.17 видно, что рассеяние моделью очень хорошо совпадает с экспериментальной кривой вплоть до падения интенсивности почти на пять порядков. Это позволяет утверждать, что найденная модель прецизионно передает форму частицы в однородном приближении.

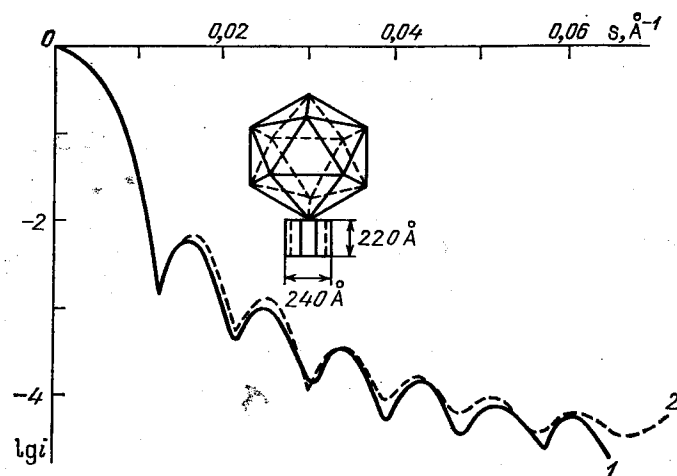


Рис. 3.17. Моделирование формы фага С_Д [73]: 1 — экспериментальная кривая рентгеновского рассеяния; 2 — рассеяние моделью

3.6.3. 30S субчастица рибосомы. Моделирование строения 30S субчастицы рибосомы *E. coli* [75] является, пожалуй, примером наиболее широкого использования априорной информации о частице для построения модели, удовлетворяющей данным малоуглового рассеяния. Объем привлеченной информации позволяет вести моделирование с учетом неоднородности компонентного состава частицы.

Таблица 3.5. Угловое положение побочных максимумов при рассеянии правильными многогранниками

№ максимума	Шар	Икосаэдр	Додекаэдр	Октаэдр	Куб
1	4,50 *)	4,50	4,50	4,50	4,50
2	7,05	7,05	7,05	7,45	7,75
3	9,60	9,60	9,65	10,35	11,00
4	12,05	12,10	12,30	13,35	14,10
5	14,50	14,60	15,10	16,35	17,30
6	16,90	17,35	17,75	—	—
$\Delta(s_m R_g) **)$	2,51	2,55	2,64	2,96	3,20

*) — в единицах sR_g .

**) — среднее расстояние между максимумами.

Рибосомы — частицы, образующиеся при сворачивании рибонуклеопротеиновых тяжей (высокомолекулярных РНК с множеством белковых субъединиц). 30S субчастица рибосомы *E. coli* — это одна из субчастиц 70S рибосомы, состоящая из 16S молекулы РНК и 21 белковой субъединицы. Одним из основных вопросов в исследовании рибосом является вопрос о способе размещения белковых частиц относительно каркаса из РНК. Ряд работ позволил установить, что РНК концентрируется преимущественно внутри молекулы рибосомы, в то время как белки находятся на периферии частицы. В то же время различные методы изучения конкретного способа взаимного размещения белков и РНК, а также формы молекулы рибосомы и ее субчастиц зачастую приводили к противоречиям. Например, аппроксимация данных рентгеновского малоуглового рассеяния с помощью однородных моделей заведомо не могла привести к достоверным результатам, ибо рибосома — существенно неоднородная частица (рассеивающие плотности белков и РНК различны). Значительные расхождения имелись также по вопросу о форме белковых частиц (являются ли они глобулярными или анизометричными).

В [75] было использовано большое количество данных, полученных разными методами, о строении 30S субчастицы рибосомы. Прежде всего было предположено, что 16S РНК в рибосоме имеет форму, подобную V-образной форме, найденной для изолированной 16S РНК в компактной конформации [76] (это предположение нашло в дальнейшем подтверждение в [77]). Далее, основываясь на данных малоугловых исследований изолированных рибосом белков [78], авторы допустили, что все белки в 30S субчастице являются компактными и глобулярными. При размещении белков на поверхности молекулы РНК принимались во внимание следующие соображения: 1) установление контактирующих пар белков (использовались данные химического сшивания белков бифункциональными реагентами, данные по защите белка соседним от йодирования, результаты переноса энергии между флуоресцентно-мечеными белками, расстояния между дейтерированными белками, полученные методом триангуляции (см. п. 4.3.2)); 2) соседство белков вдоль полинуклеотидной цепи РНК; 3) анализ рибонуклеопротеиновых доменов (фрагментов, получающихся при обработке 30S субчастиц рибонуклеазами); 4) данные по топографии рибосомных белков, полученные иммуноэлектронной микроскопией. При этом надежными считались такие результаты, когда данные разных методов совпадали.

Проведенный анализ позволил установить контакты между белками и способ их размещения на поверхности РНК. Полученная модель четвертичной структуры 30S субчастицы рибосомы приведена на рис. 3.18. Проверка этой модели осуществлялась путем анализа данных малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов. При расчете кривых рассеяния область, занятая РНК, задавалась по методу шаров (диаметр шара 10 Å). Белки также

представлялись шарами, радиусы которых рассчитывались из их молекулярных весов. На рис. 3.19 приведены экспериментальные и теоретические кривые рентгеновского и нейтронного рассеяния водными растворами 30S субчастицы рибосомы (1, 2), а также кривые нейтронного рассеяния отдельно РНК и белковой частью

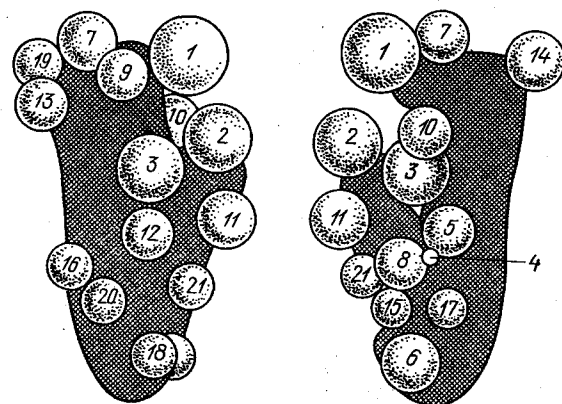


Рис. 3.18. Модель 30S субчастицы рибосомы *E. coli* [75]; светлые кружки — рибосомальные белки (1—21), темным показана РНК. Приведены два вида модели с противоположных сторон

(3, 4) (экспериментальные данные в этих случаях получены в растворителях, содержащих соответственно 42% D_2O и 70% D_2O). Видно, что до падения интенсивности более чем на два порядка все экспериментальные и модельные кривые дают хорошее согласие. В этой же работе рассчитаны кривые рассеяния от рибосомальных белков для моделей расположения белков, получен-

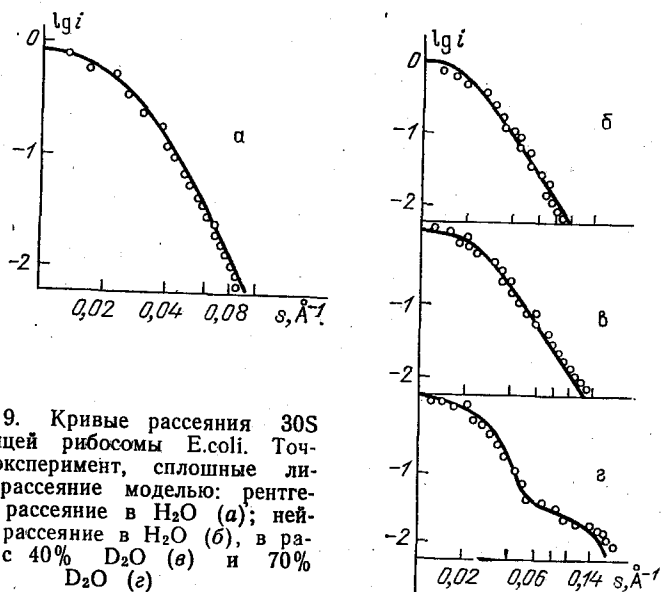


Рис. 3.19. Кривые рассеяния 30S субчастицей рибосомы *E. coli*. Точки — эксперимент, сплошные линии — рассеяние моделью: рентгеновское рассеяние в H_2O (а); нейтронное рассеяние в H_2O (б), в растворе с 40% D_2O (в) и 70% D_2O (г)

ных целым рядом других методов. Все они согласуются с экспериментальной кривой существенно хуже.

Таким образом, наличие значительной дополнительной информации о 30S субчастице рибосомы позволило построить ее сложную неоднородную модель, которая дает хорошее согласие как с рассеянием самой частицы, так и с рассеянием ее компонентами. Разумеется, такая модель также не претендует на однозначность (расстояния между белками отражают лишь приблизительную картину их расположения, их сферичность — также приближение). Тем не менее ее согласие с результатами независимых исследований разными методами позволяет считать, что она в основном передает четвертичную структуру 30S субчастицы рибосомы *E. coli*.

§ 3.7. Заключение

Из результатов этой главы мы видим, что малоугловые кривые способны давать ценную информацию об общих параметрах, характеризующих строение частиц в растворе. При этом вычисление инвариантов при правильно проведенном эксперименте не требует никакой априорной информации о частице. Геометрические характеристики частиц (R_g , V , l_m , S , D) можно определять из кривой рассеяния в относительных единицах, расчет весовых параметров требует абсолютизации измерений. Для анизотричных частиц существуют приемы расчета характеристик поперечного сечения (вытянутые) и толщины (оплюснутые частицы). В целом методы расчета инвариантов хорошо отработаны и позволяют получать вполне надежные результаты.

Фактически не требует априорной информации о частице и поиск наилучшего приближения в классе трехпараметрических тел, применение которого позволяет оценить общую форму и анизотрию частицы. Зато на уровне поиска сложных моделей без дополнительной информации обойтись невозможно даже в однородном приближении. Метод моделей, разумеется, не гарантирует единственности решения, однако можно ожидать, что модель, удовлетворяющая данным других методов и хорошо согласующаяся с малоугловой кривой, действительно адекватно описывает строение частицы. Это, конечно, зависит от объема дополнительной информации. Если ее много, то, как мы видели на примере 30S субчастицы рибосомы, можно искать даже неоднородные модели строения частиц.

Применение теоремы Котельникова дало новый импульс разработке проблемы информативности малоугловых данных. С ее помощью можно сформулировать правильные условия проведения эксперимента, проследить закон распространения ошибок при расчете малоугловых данных. При этом величина погрешности в определении инвариантов связана с числом «степеней свободы» кривой («базисных точек», попавших в интервал измерений (S_{min} , S_{max})).

Сопоставление методов моделирования с результатами теоремы Котельникова приводит к кажущемуся противоречию. Действительно, число степеней свободы (независимых параметров, которыми однозначно описывается кривая рассеяния) для реальных случаев, как правило, не превышает 10^1 — 10^2 . В то же время при моделировании сплошь и рядом применяются методы, использующие значительно большее число параметров (например, метод шаров). Это объясняется тем, что при поиске модели в малоугловом рассеянии всегда делаются те или иные допущения о строении частицы. Например, если мы заведомо считаем частицу эллипсоидом вращения, то мы имеем полное право искать двухпараметрическую модель. Если мы знаем, что частица имеет сложную форму и неоднородное распределение рассеивающей плотности, причем ряд сведений о том и другом нам известен априорно, то мы будем задавать сложную модель, состоящую из тысяч шаров или кубиков. При этом, разумеется, пространственное разрешение d , которого можно добиться при моделировании, ограничено величиной $2\pi/s_{\max}$ — в этом смысле возможности моделирования ограничены участком измерения. На практике, однако, получается наоборот — как правило, модельная кривая начинает сильно отклоняться от экспериментальной при s , заведомо меньших, чем $s_{\max}$. Поэтому число параметров гипотетических моделей, которые ищут по данным малоуглового рассеяния, зависит не столько от числа степеней свободы кривой, сколько от априорной информации о частице.

ГЛАВА 4

МЕТОДЫ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РАССЕЯНИЯ НЕОДНОРОДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Рассмотренные в предыдущей главе подходы к интерпретации кривой интенсивности малоуглового рассеяния — расчет инвариантов и поиск моделей — применимы, как правило, лишь в рамках однородного приближения. При этом не удается получить информацию о неоднородностях, которые неизбежно существуют в любой реальной частице (эти неоднородности могут быть связаны как непосредственно с ее строением, так и с возможностями проникновения растворителя внутрь частицы). Поэтому для того, чтобы продвинуться от анализа общих параметров к исследованию внутренних неоднородностей частиц, необходимы иные приемы интерпретации. Наиболее эффективным среди них является изменение рассеивающей способности частицы (или ее отдельных участков) по отношению к растворителю с последующим анализом изменений, происходящих при этом в кривой рассеяния.

В данной главе после рассмотрения в § 4.1 общего подхода к рассеянию неоднородной частицей с проникающим внутрь нее растворителем будут разобраны основные применяемые на практике приемы изучения внутренней структуры частиц. Прежде все-

го, это метод вариации контраста (§ 4.2), который позволяет разделить рассеяние на неоднородностях и форме частицы. Далее, в § 4.3 рассмотрены методы изоморфных замещений, в которых модификация определенных участков частицы позволяет искать расстояние между ними. § 4.4 посвящен разбору подходов, в которых эффекты вариации контраста и изоморфных замещений достигаются за счет изменения длины волны или типа используемого излучения.

§ 4.1. Рассеяние неоднородной частицей

При общем рассмотрении рассеяния растворами частиц мы уже отмечали, что разностная кривая рассеяния зависит от плотности растворителя (а именно от контраста; см. п. 2.3.2). Это особенно существенно для неоднородных по плотности частиц, поскольку тогда при слабом контрасте рассеяние определяется главным образом распределением внутренних неоднородностей. Поэтому учет влияния растворителя при анализе рассеяния неоднородной частицей имеет принципиальное значение.

4.1.1. Влияние растворителя. Неоднородности внутри частицы, находящейся в растворе, определяются двумя факторами. Во-первых, это крупномасштабные неоднородности строения самой частицы за счет разности уровней плотности ее компонентов (здесь и ниже под словом «плотность» мы будем понимать плотность длины рассеяния). Во-вторых, это неоднородности, которые возникают из-за проникновения растворителя внутрь частицы (напомним, что неоднородности атомного строения частицы и растворителя в малоугловом рассеянии не учитываются).

Плотность частицы в растворе есть функция координат и плотности растворителя: $\rho = \rho(r, \rho_s)$ (мы считаем, что растворитель не меняет конформацию частицы, и поэтому достаточно учитывать его плотность, а не химический состав). Рассмотрим рассеяние неоднородной частицей в растворе в общем виде [79, 80].

Для полной эффективной длины рассеяния частицей в растворе можно записать

$$b_{\text{эфф}} = \int_V [\rho(r, \rho_s) - \rho_s] dr = b_p - V\rho_s,$$

где b_p — полная длина рассеяния частицей, а V — ее парциальный объем. Полагая, что при постоянстве конформации частицы величины b_p и V не зависят от растворителя, и дифференцируя по ρ_s , получаем

$$V = -\frac{\partial b_{\text{эфф}}}{\partial \rho_s} = \int_V \left[1 - \frac{\partial \rho(r, \rho_s)}{\partial \rho_s} \right] dr = \int_V \Phi_p(r, \rho_s) dr, \quad (4.1)$$

где

$$\Phi_p(r, \rho_s) = 1 - \Phi_s(r, \rho_s), \quad (4.2)$$

$$\Phi_s(r, \rho_s) = \partial \rho(r, \rho_s) / \partial \rho_s. \quad (4.3)$$

Введенные таким образом функции $\Phi_p(r, \rho_s)$ и $\Phi_s(r, \rho_s)$ описывают проникновение растворителя внутрь частицы. $\Phi_p(r, \rho_s)$ — «объ-

емная доля частицы» — описывает вклад в $\rho(r, \rho_s)$ того объема частицы, который недоступен растворителю. Аналогично, функция $\Phi_s(r, \rho_s)$ представляет собой объемную долю растворителя.

Будем считать, что при фиксированных внешних параметрах (температура, давление, pH и т. п.) объемные доли частицы и растворителя не зависят от ρ_s , т. е. все растворители проникают в частицу одинаково. Тогда из (4.3) видно, что плотность частицы линейно зависит от плотности растворителя, и можно записать

$$\rho(r, \rho_s) = \Phi_p(r) \rho_p(r) + \Phi_s(r) \rho_s, \quad (4.4)$$

где $\rho_p(r)$ — «внутренняя плотность» — плотность частицы в вакууме. Произвольный элемент объема dV частицы при проникновении растворителя может быть условно разделен на объем dV_p , целиком занятый частицей, и объем dV_s , занятый растворителем. Функции $\Phi_p(r) = \partial V_p / \partial V$, $\Phi_s(r) = 1 - \Phi_p(r) = \partial V_s / \partial V$ в рамках разрешения метода малоуглового рассеяния можно считать непрерывными. Тогда для эффективной плотности (2.11) имеем

$$g(r, \rho_s) = \rho(r, \rho_s) - \rho_s = \Phi_p(r) [\rho_p(r) - \rho_s]. \quad (4.5)$$

Формула (4.5) дает в явном виде разделение вклада в рассеивающую плотность двух факторов: функция $\rho_p(r)$ определяет структуру частицы в вакууме, а функция $\Phi_p(r)$ описывает проникновение растворителя. Расчет этих функций возможен, если определена $g(r, \rho_s)$ хотя бы для двух значений плотности растворителя: ρ_1 и ρ_2 . Тогда

$$\Phi_p(r) = [g(r, \rho_2) - g(r, \rho_1)] / (\rho_1 - \rho_2),$$

$$\rho_p(r) = [g(r, \rho_1) \cdot \rho_2 - g(r, \rho_2) \cdot \rho_1] / [g(r, \rho_1) - g(r, \rho_2)]$$

(отметим, что для определения $\rho_p(r)$ достаточно знать значения эффективных плотностей в относительных единицах).

4.1.2. Общие формулы для интенсивности и инвариантов. Рассмотрим теперь общее выражение для интенсивности рассеяния. Для этого подставим (4.5) в формулу Дебая (2.17). Получим

$$I(s) = I_0(s) + 2\rho_s I_{01}(s) + \rho_s^2 I_1(s), \quad (4.6)$$

где

$$I_0(s) = \iint_V \Phi_p(r_1) \rho_p(r_1) \Phi_p(r_2) \rho_p(r_2) \frac{\sin sr_{12}}{sr_{12}} dr_1 dr_2 \quad (4.7)$$

— рассеяние телом с плотностью $\rho_0(r) = \Phi_p(r) \rho_p(r)$, т. е. на данной частице в вакууме ($r_{12} = |r_1 - r_2|$),

$$I_1(s) = \iint_V \Phi_p(r_1) \Phi_p(r_2) \frac{\sin sr_{12}}{sr_{12}} dr_1 dr_2 \quad (4.8)$$

— член, зависящий от проникновения растворителя в частицу,

$$I_{01}(s) = \iint_V \Phi_p(r_1) \rho_p(r_1) \Phi_p(r_2) \frac{\sin sr_{12}}{sr_{12}} dr_1 dr_2 \quad (4.9)$$

— перекрестный член.

Аналогичную зависимость от плотности растворителя можно получить и для величин инвариантов кривой. Так, если подставить (4.5) в общее выражение для радиуса инерции (3.8), то получим

$$R_g^2 = R_c^2 + \frac{\bar{\rho}}{\Delta\rho} (R_p^2 + L^2 - R_c^2) - \left(\frac{\bar{\rho}}{\Delta\rho}\right)^2 L^2. \quad (4.10)$$

Здесь $\bar{\rho} = b_p/V$ — средняя плотность частицы, $\Delta\rho$ — контраст (см. (1.19)), R_p и R_c — соответственно радиусы инерции области, недоступной растворителю, и той же области в случае постоянства плотности внутри нее:

$$R_p^2 = b_p^{-1} \int \rho_p(r) \Phi_p(r) (r - r_{op})^2 dr, \quad (4.11)$$

$$R_c^2 = V^{-1} \int \Phi_p(r) (r - r_{oc})^2 dr, \quad (4.12)$$

r_{op} и r_{oc} — координаты центров масс области $\Phi_p(r)$ в этих случаях,

$$r_{op} = b_p^{-1} \int r \Phi_p(r) \rho_p(r) dr, \quad r_{oc} = V^{-1} \int r \Phi_p(r) dr,$$

а $L = r_{oc} - r_{op}$. Из (4.10) следует, что зависимость радиуса инерции частицы от плотности растворителя носит, вообще говоря, квадратичный характер. Для однородных частиц $R_p = R_c$, $L = 0$, поэтому R_g от плотности растворителя не зависит.

Породовский объем частицы также будет зависеть от ρ_s . Формально переходя в (3.11) к интегрированию по объему в обратном пространстве и пользуясь теоремой Парсеваля (1.19), имеем

$$V(\rho_s) = 2\pi^2 I(0) \left[\frac{(2\pi)^3}{4\pi} \int I(q) dq \right]^{-1} = I(0) / \int g^2(r) dr.$$

Отсюда, подставляя (4.5) и учитывая, что $I(0) = \bar{\rho}^2 V^2$, получаем

$$V^{-1}(\rho_s) = V^{-2} \left[\int \Phi_p^2(r) dr + 2(\Delta\rho)^{-1} \int \rho_f(r) \Phi_p^2(r) dr + (\Delta\rho)^{-2} \int \rho_f^2(r) \Phi_p^2(r) dr \right], \quad (4.13)$$

где

$$\rho_f(r) = \rho_p(r) - \bar{\rho}. \quad (4.14)$$

Если контраст $\Delta\rho$ много больше, чем флуктуации плотности $\rho_f(r)$, то породовский объем не зависит от ρ_s и равен $V_\infty = V^2 / \int \Phi_p^2(r) dr$. Этот параметр определяет среднее значение объемной гидратации

$$\bar{\Phi}_s = 1 - \bar{\Phi}_p = 1 - V/V_\infty.$$

4.1.3. Сферически-симметричная частица. Рассмотренный формализм, хотя и носит общий характер, не слишком удобен для практического использования. Действительно, функции $\rho_p(r)$ и $\Phi_p(r)$ связаны с соответствующими интенсивностями соотношениями (4.7) и (4.8), совершенно аналогичными формуле Дебая (2.17), и об их однозначном восстановлении говорить не приходится. На

практике такой подход применяется пока только к сферически-симметричным объектам — в этом случае $g(r, \rho_s) = g(r, \rho_s)$, и амплитуда рассеяния частиц в растворе

$$A(s, \rho_s) = A_p(s) - \rho_s A_c(s), \quad (4.15)$$

где $A_p(s)$ и $A_c(s)$ — амплитуды рассеяния «частицами» с плотностями $\rho_p(r)$ и $\rho_s(r)$ соответственно (амплитуды связаны с плотностями преобразованием (1.25)). Соотношение (4.15) может оказать помощь при определении знаков функции $A(r, \rho_s)$ (см. п. 2.4.5, а также § 5.1) — система знаков должна быть такой, чтобы этот линейный закон выполнялся для разных значений ρ_s . Примером использования такой методики может служить рентгеновское исследование в разных плотностях растворителя бактериального вируса Сд. Восстановленные в сферически-симметричном приближении функции $\rho_p(r)$ и $\Phi_s(r)$ приведены на рис. 4.1.

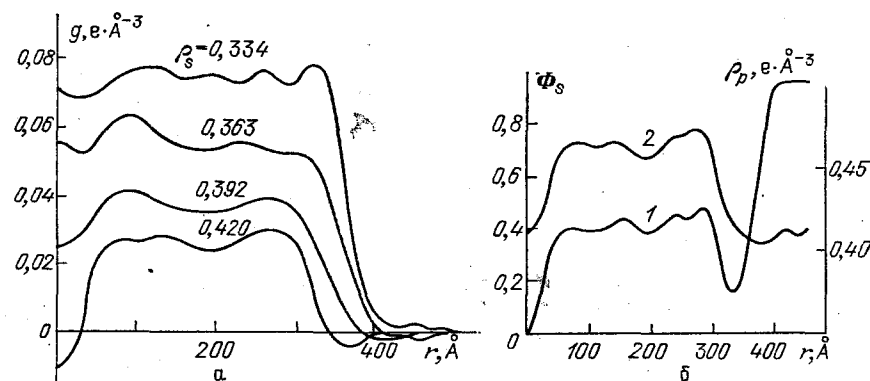


Рис. 4.1. Определение внутренней плотности и гидратации бактериофага Сд. Эффективные плотности фага Сд в разных плотностях растворителя (а); рассчитанные функции 1 — $\Phi_s(r)$, 2 — $\rho_p(r)$ (б)

Анализируя эти кривые, можно сделать вывод, что в областях $0 \leq r \leq 60$ Å и $320 \leq r \leq 365$ Å сосредоточен белок ($\rho_p = 0,41e \cdot \text{Å}^{-3}$, $\Phi_s = 10\%$), область $60 < r < 320$ Å занята ДНК ($\rho_p = 0,465e \cdot \text{Å}^{-3}$, $\Phi_s = 40\%$). Полученный уровень ρ_p для ДНК ниже, чем электронная плотность «сухой» ДНК ($0,55e \cdot \text{Å}^{-3}$). Это говорит о том, что молекула ДНК содержит связанную воду (около 0,6 г H_2O на 1 г «сухой» ДНК).

4.1.4. Среднеугловое рассеяние. Отметим еще одно направление, связанное с рассмотрением влияния растворителя, — так называемое «среднеугловое рассеяние» [81—83]. Этот подход может применяться, если известна структура частицы в кристаллическом состоянии. Тогда, рассчитав кривую малоуглового рассеяния по координатам атомов, можно сопоставить ее с экспериментальной

кривой малоуглового рассеяния. Кривые «среднеуглового рассеяния» (область $0,2 \leq s \leq 2 \text{ Å}^{-1}$) оказываются чувствительными к малым изменениям в структурной организации частицы (например, к изменениям хода полипептидных цепей в белках). На основании сравнения этих кривых можно делать выводы о тождестве или различии в структуре частицы в кристалле и в растворе.

С помощью моделирования (с использованием «метода кубиков»; см. п. 3.5.4) можно искать структурные перестройки в частице, обусловленные проникновением растворителя. Этот подход использован в работе [82], где проводится сравнение кривых малоуглового рассеяния миоглобина кашалота (Mb-SW) в кристаллическом состоянии (расчет по координатам атомов) и в растворе (эксперимент). Эти кривые существенным образом различаются (рис. 4.2, кривые 1 и 2). Анализ возможных структурных перестроек цепей молекулы Mb-SW показывает, что наилучшее согласие с экспериментом дает небольшое (около 2 Å) увеличение расстояния между шпилькой GH и внешней частью молекулы (рис. 4.2, кривые 3 и 4).

Применение «улучшенного метода кубиков» [83] позволяет расширить возможности такого моделирования. В этом методе модель строится из кубиков с ребром с 0,5 Å, а возможность проник-

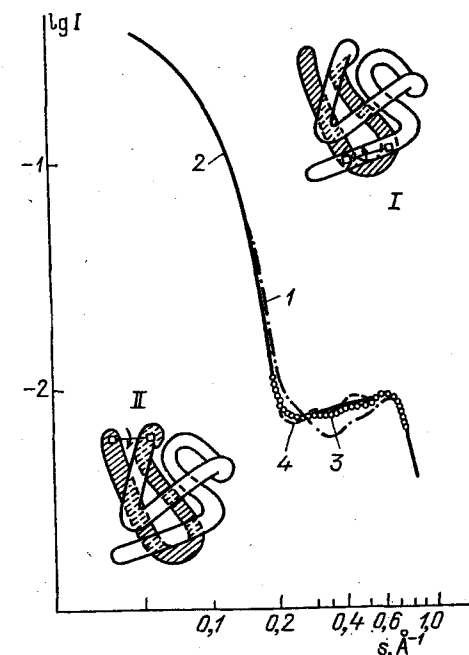


Рис. 4.2. Теоретические кривые рассеяния Mb-SW и его структурных модификаций [82]: 1 — кривая рассеяния «кристаллическим» Mb-SW; 2 — экспериментальная кривая малоуглового рассеяния; 3, 4 — поворот шпильки GH на 5° вокруг осей, обозначенных цифрами 1 и 2

новения молекулы воды в частицу оценивается перемещением этой молекулы в виде сферы с ван-дер-ваальсовым радиусом

1,4 Å по поверхности ван-дер-ваальсовых сфер, окружающих атомы частицы. С использованием такого подхода в [83] были проведены модельные расчеты для различных конформаций ДНК и РНК, которые показали возможность изучения таких тонких эффектов, как, например, изменение углов разворота пар оснований в двойной спирали ДНК.

§ 4.2. Вариация контраста

Результаты предыдущего параграфа показывают, что в общем случае, когда невозможно предсказать степень и характер проникновения растворителя в частицу, извлечение новой структурной информации о ней с помощью вариации плотности растворителя затруднено. Поэтому при использовании такого подхода, как правило, делаются упрощающие предположения о виде функции $\Phi_p(r)$.

4.2.1. Базисные функции. Наиболее плодотворной для практического применения оказалась модель частицы, плотность которой не зависит от растворителя. В этом случае

$$\Phi_p(r) = \begin{cases} 1, & \text{если } r \text{ внутри частицы,} \\ 0, & \text{если } r \text{ вне частицы,} \end{cases} \quad (4.16)$$

представляет собой функцию формы частицы. Тогда удобно записать эффективную плотность частицы в виде

$$g(r, \rho_s) = \Delta\rho\Phi_p(r) + \rho_f(r). \quad (4.17)$$

Метод, основанный на представлении (4.16), (4.17), связан в основном с работами проф. Х. Штурмана (ФРГ) и получил название метода вариации контраста.

В этом случае формула (4.6) для интенсивности рассеяния принимает вид [84]

$$I(s) = I_s(s) + \Delta\rho I_{cs}(s) + (\Delta\rho)^2 I_c(s). \quad (4.18)$$

Здесь $I_c(s)$ — рассеяние на частице с плотностью (4.16), т. е. на «форме» частицы, $I_s(s)$ — рассеяние на неоднородностях частицы (функции $\rho_f(r)$), $I_{cs}(s)$ — перекрестный член, для которого по неравенству Коши — Буняковского можно записать

$$|I_{cs}(s)| \leq 2 [I_c(s) I_s(s)]^{1/2}$$

при любом s .

Введенные таким образом составляющие интенсивности рассеяния называют базисными функциями. Если провести измерения $I(s)$ для n значений контраста $\Delta\rho$, то в каждой точке s_i мы будем иметь систему n уравнений (4.18) с тремя неизвестными: $I_c(s_i)$, $I_s(s_i)$ и $I_{cs}(s_i)$, которая имеет решение при $n \geq 3$. Таким образом, базисные функции однозначно определяются при наличии не менее трех кривых рассеяния для разных контрастов. С помощью такого разложения удается разделить вклад от формы частицы и от ее неоднородностей в интенсивность рассеяния (рис. 4.3). К

функции $I_c(s)$ можно применять рассмотренные ранее приемы вычисления инвариантов и моделирование однородными телами; в функции $I_s(s)$ более явно, чем в $I(s)$, проявляются характерные неоднородности внутреннего строения частицы. Аналогичное разделение справедливо и в прямом пространстве. Действительно,

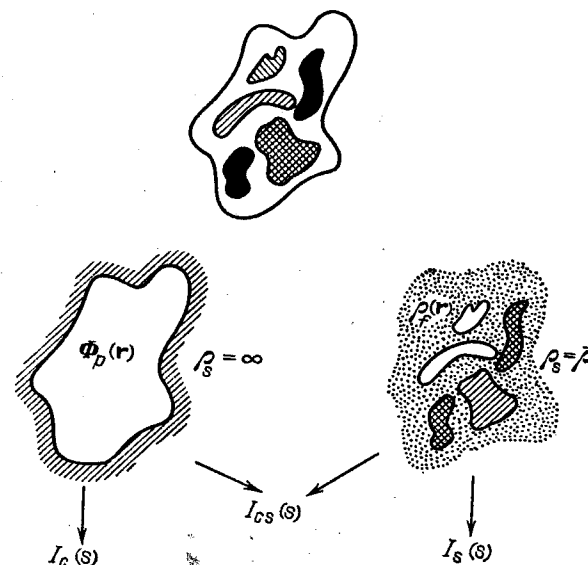


Рис. 4.3. Разделение вклада в рассеяние от формы частицы и внутренних неоднородностей

подставляя (4.17) в выражение (2.21), мы получим

$$\gamma(r) = \gamma_s(r) + \Delta\rho\gamma_{cs}(r) + (\Delta\rho)^2\gamma_c(r), \quad (4.19)$$

где $\gamma_c(r) = V\gamma_0(r)$ — характеристическая функция формы частицы,

$$\gamma_s(r) = \frac{1}{4\pi} \int_{\omega} d\omega \int_V \rho_f(u) \rho_f(u+r) du$$

— корреляционная функция неоднородностей, а $\gamma_{cs}(r)$ — перекрестный член. Легко видеть, что функции $\gamma_c(r)$, $\gamma_s(r)$ и $\gamma_{cs}(r)$ связаны с соответствующими базисными кривыми интенсивности одним и тем же преобразованием (2.23).

4.2.2. Зависимость инвариантов от контраста. Наибольшую практическую ценность имеет анализ зависимости от контраста радиуса инерции частицы. Подставив выражение (4.15) в формулы (4.11), (4.12), можно записать (4.10) в виде [85, 86]

$$R_g^2 = R_c^2 + \alpha/\Delta\rho - \beta/(\Delta\rho)^2, \quad (4.20)$$

где

$$\alpha = V^{-1} \int \rho_f(r) r^2 dr, \quad (4.21)$$

$$\beta = V^{-2} \int \rho_f(r_1) \rho_f(r_2) (r_1 r_2) dr_1 dr_2. \quad (4.22)$$

Коэффициенты этой квадратичной зависимости можно найти, определив R_g для трех и более разных контрастов. При этом R_c — радиус инерции частицы с плотностью $\Phi_p(r)$ (радиус инерции «формы»); сразу же можно отметить, что если R_g не зависит от контраста, то частица однородна и $R_g = R_c$; величина α характеризует взаимное расположение областей с повышенной и пониженной рассеивающей плотностью относительно центра тяжести формы частицы (α положительно, если более плотные области находятся на периферии, и наоборот); величина β дает оценку расстояния между центром тяжести формы частицы и центром тяжести распределения неоднородностей $\rho_f(r)$: когда их положение совпадает, $\beta = 0$, при $\beta \neq 0$ это не так (центр тяжести частицы смещается при изменении ρ_s).

Отметим сразу же практически важный случай, когда частица состоит из двух компонентов с различной рассеивающей плотностью ρ_1 и ρ_2 . Тогда можно, сделав плотность растворителя равной плотности одного компонента, полностью исключить его вклад в интенсивность рассеяния и наблюдать рассеяние на другом компоненте (такая работа была выполнена еще в 1965 г. при малоугловом рентгеновском исследовании апоферритина [87]). Для радиуса инерции можно записать [88, 89]

$$R_g^2 = R_1^2 x_1 + R_2^2 (1 - x_1) + L_{12}^2 x_1 (1 - x_1). \quad (4.23)$$

Здесь R_1 и R_2 — радиусы инерции каждого из компонентов относительно их центров тяжести, L_{12} — расстояние между центрами тяжести компонентов,

$$x_1 = \Delta \rho_1 V_1 / (\Delta \rho_1 V_1 + \Delta \rho_2 V_2) \quad (4.24)$$

— относительная доля рассеяния первого компонента (V_1 , V_2 и $\Delta \rho_1 = \rho_1 - \rho_s$, $\Delta \rho_2 = \rho_2 - \rho_s$ — соответственно объемы и эффективные рассеивающие плотности компонентов). Определив R_g для трех разных значений ρ_s , можно рассчитать величины R_1 , R_2 и L_{12} , характеризующие взаимное расположение компонентов внутри частицы. Применять (4.23) для двухкомпонентных частиц удобнее, чем использовать для них общее соотношение (4.20).

Большое значение имеет и анализ зависимости от контраста интенсивности рассеяния в нулевой угол. Из определения функции $\rho_f(r)$ ясно, что $I_s(0) = I_{cs}(0) = 0$, поэтому

$$I(0) = (\Delta \rho)^2 I_c(0) = (\Delta \rho)^2 V^2, \quad (4.25)$$

т. е. значение $[I(0)]^{1/2}$ линейно зависит от контраста, причем наклон этой зависимости определяется объемом частицы. Важной характеристикой частицы является точка компенсации, при которой $\Delta \rho = 0$ (а значит, и $I(0) = 0$). В этой точке $\rho = \rho_s$, и ее определение дает среднее значение рассеивающей плотности в частице.

Для породовского объема с учетом (4.13) имеем

$$V^{-1}(\rho_s) = V^{-1} + (\Delta \rho V)^{-2} \int \rho_f^2(r) dr,$$

и, определив $V(\rho_s)$ для двух значений $\Delta \rho$, можно рассчитать объем частицы и среднеквадратичную флуктуацию плотности.

4.2.3. Способы контрастирования. Метод вариации контраста позволяет разделить информацию о частице как целом и о ее внутренних неоднородностях, что дает возможность как более точно определять форму частицы, так и находить важные характеристики ее внутреннего строения. Это обусловило его широкое применение в малоугловом рассеянии, в особенности для исследования биологических макромолекул. В рентгеновском рассеянии плотность растворителя меняется путем использования растворов биологически неактивных веществ (глицерина, сахарозы), в нейтронном — путем замены в растворителе части воды на D_2O . На рис. 4.4 и в табл. 4.1 представлены возможности вариации контраста для рентгеновского и нейтронного излучений (использованы данные [90, 91]). Видно, что применение H_2O/D_2O -смесей для нейтронного рассеяния дает возможность вариации контраста в более широких пределах, «затеняя» любой компонент биологических макромолекул.

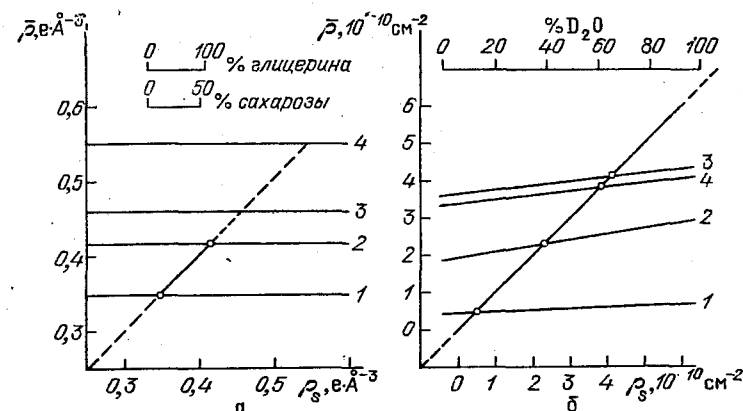


Рис. 4.4. Возможности вариации контраста в рентгеновском (а) и нейтронном рассеянии (б): 1 — липопротейды низкой плотности; 2 — белки; 3 — РНК; 4 — ДНК (наклон кривых на рис. 4.4 обусловлен дейтериевым обменом). Точки компенсации отмечены значком $\circ$

Фактором, который осложняет практическое применение метода вариации контраста, является то, что состав растворителя все-таки влияет на структуру частицы и соотношение (4.15) не выполняется. В рентгеновском рассеянии вариация контраста применима в основном к достаточно большим ($M > 10^5$ дальтон) час-

Таблица 4.1. Примерные значения рассеивающих плотностей некоторых растворителей и компонентов биологических макромолекул

Вещество	Рентгеновское излучение, $e \cdot \text{Å}^{-3}$		Нейтроны, 10^{10} см^{-2}			
	ρ	состав растворителя для компенсации	в H_2O	в D_2O	в точке компенсации	% D_2O в точке компенсации
Растворители						
H_2O	0,334	—	—0,56	—	—	—
D_2O	0,334	—	6,34	—	—	—
Глицерин	0,41	—	1,25	—	—	—
50% сахарозы	0,40	—	1,2	—	—	—
Компоненты биополимеров						
Липопро-теид низкой плотности	0,347	10% сахарозы 17% глицерина	0,47	0,67	0,48	15
Белок	0,42	65% сахарозы	1,9	2,95	2,33	42
РНК	0,46	нет	3,6	4,4	4,15	68
ДНК	0,55	нет	3,4	4,2	3,9	64

тицам, форма которых не будет существенно искажаться от присоединения молекул солей, сахарозы или глицерина. В случае нейтронного рассеяния возникает проблема дейтеробмена — часть атомов водорода в частице может замещаться на атомы дейтерия, что ведет к изменению $\rho_f(r)$. Верхнюю оценку степени дейтеробмена можно дать, предполагая, что в чистой D_2O происходит полное замещение на дейтерий всех атомов водорода в полярных группах (легко доступных для проникновения растворителя и, следовательно, для изотопного обмена). Поскольку отношение числа атомов водорода, находящихся в полярных группах, к общему их числу определяется только химическим составом компонента, то, полагая долю обмениваемых атомов пропорциональной объемной доле D_2O в растворителе, можно рассчитать зависимость рассеивающей плотности компонента от содержания D_2O . Эти зависимости даются соответствующими прямыми на рис. 4.4б, а их пересечение с прямой, отвечающей плотности растворителя, показывает точку компенсации данного компонента.

В [92] была предпринята попытка учесть дейтеробмен, включив в (4.17) функцию «степени обмена» $0 \leq \Phi_e(r) \leq 1$, которая описывает положение и плотность длины рассеяния обмениваемых атомов:

$$g(r, \rho_s) = \Delta\rho [\Phi_p(r) - \Phi_e(r)] + \rho_f(r). \quad (4.26)$$

В принципе вариация контраста способна дать определенные сведения о $\Phi_e(r)$. Так, для зависимости $I(0)$ от контраста имеем

$$[I(0)/\Delta\rho]^{1/2} = \int [\Phi_p(r) - \Phi_e(r)] dr = (1-u)V, \quad (4.27)$$

где параметр $0 \leq u \leq 1$ служит общей характеристикой степени обмена. Однако ясно, что без упрощающих предположений о виде функции $\Phi_e(r)$ мы вернемся к общему выражению типа (4.5), использовать которое для практических целей, как мы уже отмечали, затруднительно. Если допустить, что центр тяжести распределения $\Phi_e(r)$ совпадает с центром тяжести $\Phi_p(r)$, то мы получим соотношение, аналогичное (4.20) с заменой в (4.21) и (4.22) V на $(1-u)V$, а вместо R_c^2 будет стоять

$$R_{ce}^2 = (R_c^2 - uR_e^2)/(1-u), \quad (4.28)$$

где R_e — «радиус инерции» распределения $\Phi_e(r)$, на основании которого можно судить о характере расположения обмениваемых атомов водорода в частице, т. е. о характере проникновения в нее растворителя.

Количественную оценку влияния растворителя при вариации контраста можно получить, анализируя рассеяние в нулевой угол. Действительно, поскольку длина рассеяния на единицу молекулярной массы частицы определяется ее химическим составом

$$z_p = \sum_i x_i b_i / \sum_i x_i A_i \quad (4.29)$$

(x_i — число атомов каждого сорта, b_i — их длины рассеяния, A_i — атомные массы), то, определив значение $\bar{\rho}_p$ в точке компенсации, можно получить оценку удельного парциального объема частицы

$$\bar{v}_z = z_p N_A / \bar{\rho}_p.$$

С другой стороны, значение $\bar{v}$, как правило, известно из данных других методов. Совпадение величины $\bar{v}_z$ с $\bar{v}$ будет свидетельствовать о том, что растворитель в частицу не проникает. Если же они различаются, то степень обмена дается выражением

$$u \approx (\bar{v}_z - \bar{v}) / \bar{v}.$$

В случае нейтронного рассеяния можно оценить количество обмениваемых атомов водорода, включив в (4.29) суммирование по атомам дейтерия и добиваясь совпадения $\bar{v}_z$ и $\bar{v}$.

Отметим еще, что рентгеновская и нейтронная вариация контраста дают различные значения объема частицы V . Для рентгеновского излучения это — объем частицы, недоступный довольно крупным по сравнению с H_2O молекулам солей, сахарозы и т. п., входящим в состав растворителя. Для нейтронов же это — «сухой» объем частей, в который не проникают ни H_2O , ни (что практически одно и то же) D_2O . Поэтому рентгеновские и нейтронные данные дополняют друг друга.

4.2.4. Примеры использования вариации контраста. Рассмотрим конкретные примеры структурных малоугловых исследований с применением вариации контраста. Пожалуй, наиболее интересным случаем использования этого метода в рентгеновском рассеянии является исследование строения плазматических липопroteinов низкой плотности (LDL). Эти частицы, близкие к сферически-симметричным и состоящие из липидного ядра и внешней белковой оболочки, длительное время исследовались самыми разными методами, в том числе и вариацией контраста, как в рентгеновском, так и в нейтронном рассеянии, однако ряд особенностей их строения оставался неясным. В [93] проведено измерение рентгеновского рассеяния образцами LDL при варьировании плотности растворителя от $0,336$ до $0,446 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ с помощью добавления в раствор солей NaBr. Измерялись до 14 растворов с разным контрастом при двух температурах 21 и 41°C , которые соответствовали двум разным фазовым состояниям молекулы LDL (при 39°C наблюдается обратимый температурный структурный переход).

На рис. 4.5 показаны полученные в [93] зависимости значений $I(0)$ и R_g от контраста. Из графиков $[I(0, \Delta\rho)]^{1/2}$ были определены значения $\bar{\rho}_p$ и $\bar{v}$. Полученное значение $\bar{v}$ (для 21°C) хорошо

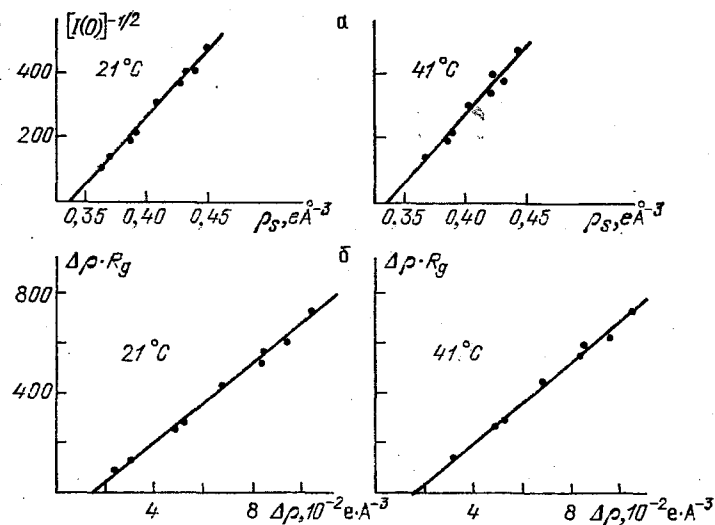


Рис. 4.5. Зависимость рассеяния в нулевой угол от плотности растворителя (а) и радиуса инерции от контраста (б) для двух температурных состояний LDL [93]

отвечает данным денситометрии, что подтвердило предположение о независимости плотности частицы от плотности растворителя. Из зависимостей $R_g^2(\Delta\rho)$ определялись соответствующие величины R_c^2 и α . Значения α оказались, как и следовало ожидать, по-

ложительными (компоненты с большей плотностью — белки — находятся на периферии частицы), а вот отношение $R_c^3/V=0,132$ отличалось от соответствующего отношения для шара (0,111). Это позволяло утверждать, что форма частицы LDL, хотя и достаточно изометрична, все же существенно отличается от шаровой.

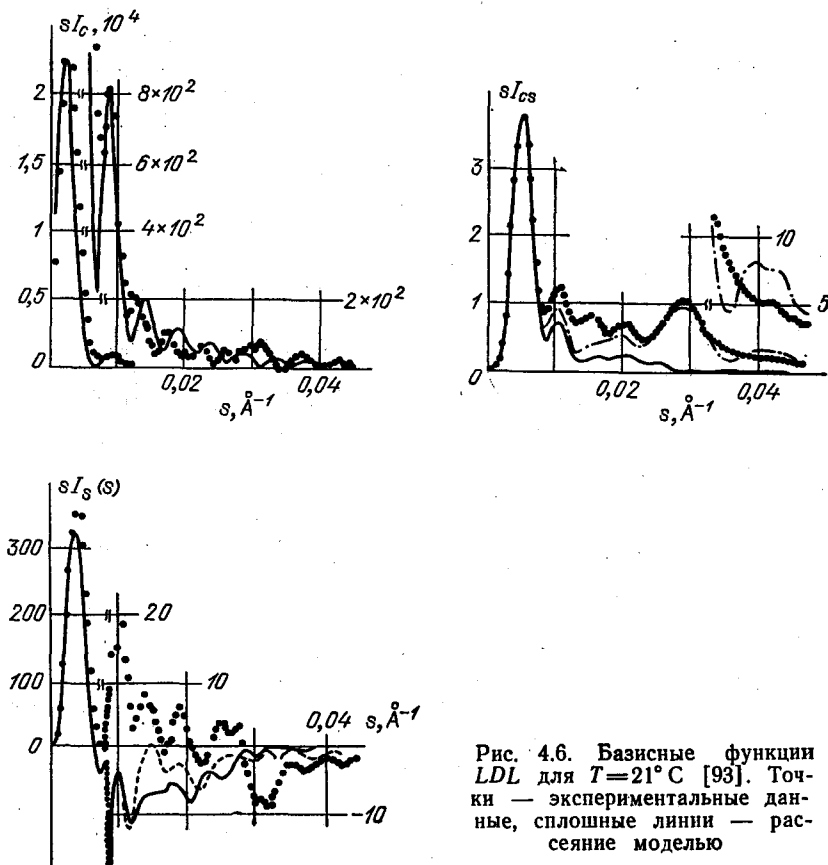


Рис. 4.6. Базисные функции LDL для $T=21^\circ \text{C}$ [93]. Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — рассеяние моделью

На основании экспериментальных данных были также рассчитаны базисные функции, приведенные на рис. 4.6, и соответствующие корреляционные функции. Полученное значение максимального размера $D=295 \pm 5 \text{ \AA}$ также свидетельствовало о том, что форма частицы отличается от сферической. С другой стороны, рассчитанные из функций $\gamma_c(r)$, $\gamma_s(r)$ и $\gamma_{cs}(r)$ функции распределения по расстояниям $\rho(r)$ в точках компенсации белка оказались весьма близки к этой функции для однородного шара. Отсюда можно было заключить, что липидное ядро в центре частицы имеет почти сферическую форму (его диаметр $208 \pm 5 \text{ \AA}$). Таким образом, частица LDL оказалась состоящей из почти сферическо-

го липидного ядра и изометрично расположенных на нем белковых субъединиц.

Для построения моделей были использованы данные электронной микроскопии [94], согласно которым частицы *LDL* обладают тетраэдрической симметрией (точечная группа 23). Моделирование с учетом приведенных выше результатов позволило предложить модели частицы *LDL* при 21 и 41° С, приведенные на рис. 4.7, которые дают весьма хорошее согласие с базисными функциями (рис. 4.6). Они также согласуются с физическими и химическими данными о *LDL* и демонстрируют характерные изменения, происходящие при тепловом фазовом переходе 39° С.

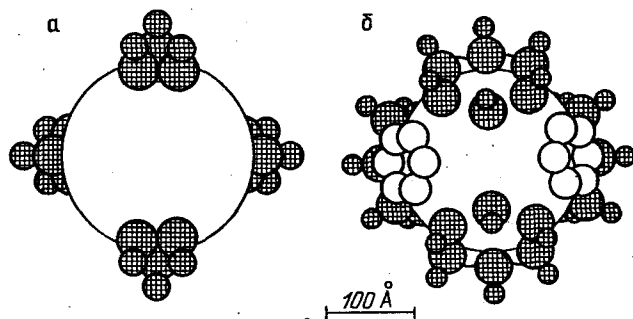


Рис. 4.7. Модели строения *LDL* [93]: $T=21^\circ\text{C}$ (а), $T=41^\circ\text{C}$ (б), белковые частицы заштрихованы

Вариация контраста в нейтронном рассеянии, как мы уже отмечали, особенно популярна благодаря возможности изменения в широких пределах плотности растворителя путем добавления в раствор тяжелой воды. Особенно много работ связано с именем автора самого метода вариации контраста Х. Штурмана: например, исследование лизоцима [95], фибриногена [96], 70S рибосомы и ее 30S и 50S субчастиц [97, 98]. Мы приведем здесь несколько примеров из работ Х. Штурмана, которые представляют как чисто структурный, так и методический интерес.

В работе [92] проводится сравнение данных нейтронной вариации контраста при исследовании раствора миоглобина с результатами вариации контраста в рентгеновском рассеянии и соответствующими малоугловыми кривыми, рассчитанными по координатам атомов. На рис. 4.8 приведены графики зависимости $I(0)$ от плотности растворителя для рентгеновских и нейтронных экспериментов. Расчет удельного парциального объема дает для рентгена 0,765 см³/г, для нейтронов (с учетом дейтерообмена в точке компенсации при 40%-ном D₂O 105 из 270 атомов водорода в полярных группах считались замещенными на дейтерий) 0,74 см³/г. Его значение, определенное с помощью денситометрии, составляет 0,741 см³/г. Эти данные подтверждают правильность учета дейтерообмена (для рентгеновских экспериментов величина

$\bar{v}$ меняется из-за добавления глицерина в раствор). С другой стороны, если не учитывать дейтерообмен, мы получили бы существенное занижение объема частицы ($u \approx 0,2$), а при рентгеновских измерениях $u < 0,05$, т. е. растворитель в молекулу практически не проникает.

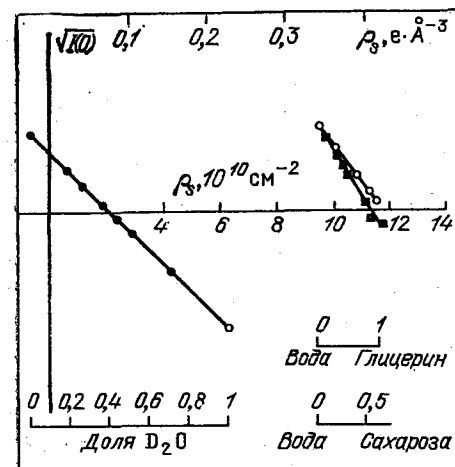


Рис. 4.8. Нулевое рассеяние растворов миоглобина [92]: ● — нейтронное рассеяние; ○ и ■ — рентгеновское рассеяние (контраст за счет добавления соответственно глицерина и сахарозы)

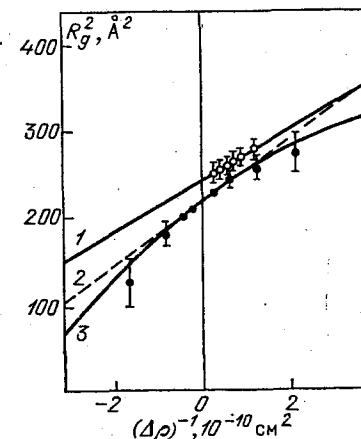


Рис. 4.9. Зависимость радиуса инерции миоглобина от контраста [92]: ○ — рентгеновские, ● — нейтронные данные; 1 и 2 — прямые с наклоном α , рассчитанные вблизи бесконечного контраста; 3 — зависимость, полученная из известной структуры (нейтроны)

Графики зависимости радиуса инерции от контраста приведены на рис. 4.9. Значения R_g^2 при бесконечном контрасте составляют $234 \pm 6 \text{ Å}^2$ для нейтронов и $240 \pm 10 \text{ Å}^2$ для рентгеновских лучей. Эта же величина, определенная из известной структуры, равна 237 Å^2 , т. е. и рентгеновские лучи, и нейтроны позволяют достаточно надежно определять радиус инерции «формы» частицы. Использование соотношений (4.26)–(4.28) для нейтронных данных дает $R_c^2 = 236 \text{ Å}^2$, а $R_e^2 = 300 \pm 60 \text{ Å}^2$, т. е. дейтерообмен происходит в основном на поверхности частицы. Значения α для нейтронов и рентгеновских лучей составляют $(3,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$ и $(3,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-5}$ (теоретические значения соответственно $2,8 \cdot 10^{-5}$ и $2,5 \cdot 10^{-5}$), а вот определить параметр β по рентгеновским данным не удается из-за малости диапазона контрастов (для нейтронов $\beta = (3 \pm 1) \cdot 10^{-12}$ при теоретическом значении $(1,5 \pm 1) \cdot 10^{-12}$).

Анализ базисных функций, рассчитанных в этой работе, приводит авторов к следующим выводам. Кривые $I_c(s)$ для рентге-

новских лучей и нейтронов практически не различаются (нейтронная кривая идет ниже из-за Н—D-обмена) и хорошо соответствуют теоретической. В то же время существенно отличаются друг от друга как теоретические кривые $I_s(s)$ для рентгена и нейтронов, так и точность экспериментальных данных (в области самых малых углов выше точность нейтронных данных, для больших углов — рентгеновских). Ухудшение точности нейтронных данных обусловлено более низкой интенсивностью источника и наличием сильного некогерентного рассеяния атомами водорода. В целом работа позволяет сделать вывод о том, что нейтронная вариация контраста благодаря широким возможностям контрастирования позволяет получать более надежные результаты в области самых малых углов ($s < 0,2 \text{ \AA}^{-1}$), в то время как при $s > 0,3 \text{ \AA}^{-1}$ предпочтительнее использование рентгеновской вариации контраста.

Другим интересным примером является изучение 50S субчастицы рибосомы *E. coli* [97]. Были проведены измерения в одиннадцати растворителях (от чистой H_2O до чистой D_2O) в диапазоне углов $4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1} \leq s \leq 0,5 \text{ \AA}^{-1}$, причем начальные части кривых измерялись для разных весовых концентраций и тщательно экстраполировались к бесконечному разведению. При этом исследовались образцы в двух разных буферах при разных температурах. Эти эксперименты позволили прецизионно определить ряд структурных параметров, в частности зависимость R_g от контраста (рис. 4.10). В этой работе исследовалось взаимное расположение РНК и белка — компонентов, из которых состоит рибосома.

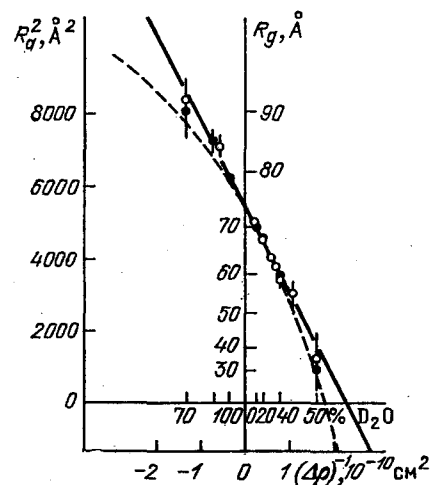


Рис. 4.10. Зависимость радиуса инерции от контраста у 50S субчастицы рибосомы [97]: измерения в разных буферах обозначены ○ и ●

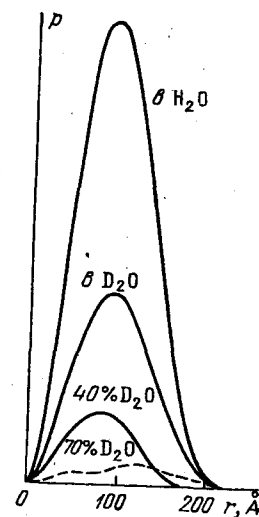


Рис. 4.11. Функции распределения по расстояниям у 50S субчастицы рибосомы при разных контрастах [97]

Для этого анализировались данные, полученные в растворе с 40%-ным D_2O (затенен белок) и 68%-ным D_2O (затенена РНК). На рис. 4.11 приведены полученные кривые $p(r)$ для разных концентраций D_2O . Радиус инерции и диаметр белковой части оказались равными соответственно 90 ± 2 и $220 \text{ \AA}$ (это отвечает диаметру всей частицы), а РНК — 59 ± 1 и $170 \text{ \AA}$. Расстояние между центрами тяжести этих компонентов оценивалось, исходя из кривизны зависимости $R_g(1/\Delta\rho)$ с использованием формул типа (4.23), (4.24), оно составляет около $20 \text{ \AA}$. Отсюда можно заключить, что 50S субчастица состоит из компактного ядра (РНК), окруженного белковой оболочкой. Дальнейший анализ полученной в этой работе кривой $I_c(s)$ позволил определить прямым методом модель формы этой частицы (см. п. 5.4.2).

Эксперименты по определению взаимного расположения компонентов возможны и в более сложных случаях. Например, в [99] проведено исследование 70S рибосомы, которая состоит из 50S и 30S субчастиц. Зависимости величины R_g от контраста приведены на рис. 4.12. Прямая линия отвечает образцу, в котором и 50S, и 30S субчастицы дейтерированы (выделены из рибосомы, выращенной на тяжелой воде), а парабола — образцу с нативной 50S субчастицей и дейтерированной 30S субчастицей. Видно, что если в первом случае смещения центра тяжести с изменением контраста не происходит ($\beta=0$ так же, как и для нативных частиц; см. [98]), то во втором мы имеем ярко выраженную параболу, которая позволяет оценить расстояние между центрами тяжести 50S и 30S субчастиц: $L=88 \pm 15 \text{ \AA}$. При этом, как и следовало ожидать, значения R_g при бесконечном контрасте для обоих образцов совпадают: $R_c=85 \pm 2 \text{ \AA}$.

В заключение упомянем еще о возможности проведения кинетических экспериментов, в которых дейтерий превращается из осложняющего фактора в объект исследования. Действительно, мы уже видели, что величины $I(0)$ и R_g существенно зависят от степени дейтеробмена. Поэтому, если провести серию достаточно быстрых экспериментов сразу же вслед за добавлением D_2O в водный раствор частиц, то, анализируя временную зависимость

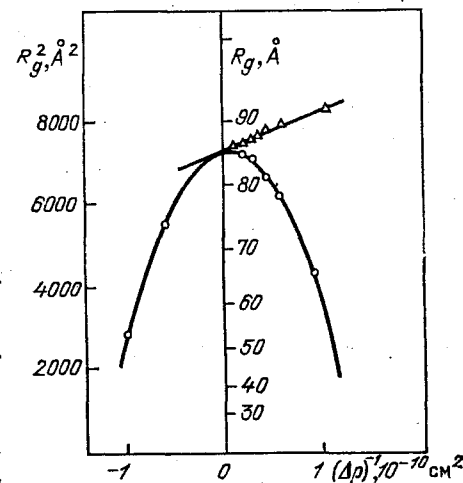


Рис. 4.12. Вариация контраста на 70S рибосоме [99]: прямая линия — дейтерированы обе субчастицы; парабола — дейтерирована 30S субчастица

этих величин, можно оценивать скорость обмена и последовательность дейтерирования разных участков молекулы [100, 90]. Такие эксперименты осуществимы на высокопоточных реакторах с применением позиционно-чувствительных детекторов.

§ 4.3. Методы изоморфных замещений

В методе вариации контраста производится изменение рассеивающей способности частицы как целого относительно растворителя, что позволяет выделить суммарный вклад от всех ее внутренних неоднородностей. Интерпретация этого вклада и определение взаимного расположения неоднородностей, как мы видели, представляют довольно сложную задачу. Поэтому часто прибегают к следующему приему: изменяют эффективную рассеивающую плотность не всей частицы, а ее отдельных участков. Тогда можно с помощью рассмотренного ранее формализма выделить вклад этих участков в интенсивность рассеяния и получить тем самым информацию об их взаимном расположении.

4.3.1. Тяжелоатомные метки. Рассмотрим прежде всего случай, когда к частице добавлено n точечных рассеивающих центров (меток) с длинами рассеяния b_i :

$$\rho_m(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^n b_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

($\mathbf{r}_i$ — координаты меток). Тогда интенсивность рассеяния

$$I_m(s) = I(s) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n b_i b_j \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} + W(s), \quad (4.30)$$

где $I(s)$ — рассеяние частиц без меток, $W(s)$ — перекрестный член (мы снова предполагаем, что рассеяние растворителем элиминировано). Второй член в правой части (4.30) несет информацию о расстояниях между метками r_{ij} — при известном числе меток расстояния можно оценить, анализируя положение максимумов этой функции. Так, для простейшего случая двух одинаковых меток b_m она равна $2b_m^2(1 + \sin sr_{12}/sr_{12})$, и ее максимумы отвечают решениям уравнения $\tan sr_{12} = sr_{12}$, т. е. $sr_{12} = 0; 4,493; 7,854; 10,904$ и т. д.

Такой подход был предложен для определения характерных расстояний в частицах с помощью рентгеновского малоуглового рассеяния [101, 102]. Для того чтобы вклад от рассеяния метками был замечен на фоне рассеяния частицей, они должны обладать достаточно высокими рассеивающими способностями b_m . Поэтому в качестве меток использовались соединения, содержащие тяжелые атомы (откуда и получил название сам метод). Посадка меток осуществлялась с помощью их изоморфного присоединения к определенным центрам частицы. Поскольку перекрестный член $W(s)$ представляет собой, как правило, быстро спадающую функцию (см., например, модельные расчеты в [103]), то удовлетвори-

тельную оценку рассеяния на метках даст разность рассеяния меченой и нативной частицами.

Примером использования метода может служить исследование фермента гистидиндекарбоксилазы (ГДК) [103, 104]. Тяжелые метки, содержащие четыре атома ртути, присоединялись к трем быстротитруемым SH-группам молекулы; измерялись кривые рассеяния меченой ГДК_м и нативной ГДК. Кривые рассеяния метками вычислялись двумя способами из разных серий экспериментов: 1) путем расчета разности кривых рассеяния ГДК_м и ГДК, приведенных на рис. 4.13а; 2) вычислением разности кривых рассеяния

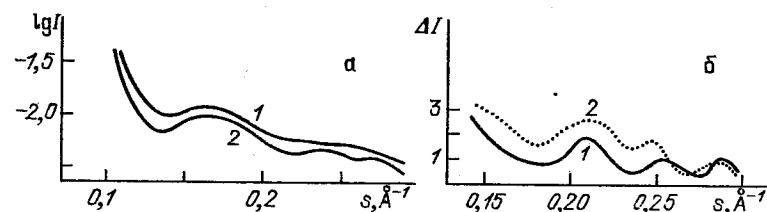


Рис. 4.13. Определение расстояний между тяжелыми метками в ГДК [104]: рассеяние 1 — меченой, 2 — нативной частицами (а); рассеяние на метках (б); здесь 1 и 2 — кривые, полученные разными способами

растворами с одинаковой концентрацией ГДК_м и ГДК (этот способ позволял обходиться без вычета рассеяния буфером). Полученные разностные кривые приведены на рис. 4.13б, они имеют практически совпадающие системы максимумов, наилучшее согласие с которыми дает размещение меток в углах равностороннего треугольника со стороной 69 ± 3 Å.

Таким образом, метод тяжелоатомных меток позволяет получать дополнительные данные о структурной организации исследуемых частиц. Следует, однако, помнить, что метод неприменим к частицам с большим молекулярным весом, поскольку для них весьма затруднительно выделить с достаточной точностью член, отвечающий рассеянию на метках. Согласно расчетам [103] должно выполняться условие $N_m > 4 \cdot 10^{-3} N_p$, где N_m — число электронов в метке, N_p — число электронов в частице.

4.3.2. Метод триангуляции. Рассмотрим теперь общий случай, когда изменяется рассеивающая способность целых участков частицы. Пусть в частице выделены два участка 1 и 2, расстояние между центрами тяжести которых равно d_{12} (рис. 4.14а). Тогда, если каким-либо образом изменить длину рассеяния этих участков (рис. 4.14б), то интенсивность рассеяния

$$I_t(s) = I_a(s) + I_1(s) + I_2(s) + C_{a1}(t) + C_{a2}(s) + C_{12}(s),$$

где $I_a(s)$ — рассеяние нативной частицей, $I_1(s)$ и $I_2(s)$ — интенсивность рассеяния на участках 1 и 2 соответственно, эффективные плотности $g_1(\mathbf{r})$ и $g_2(\mathbf{r})$ которых равны разности плотностей длин рассеяния этих участков в нативном и модифицированном

состояниях, $C_{a1}(s)$ и $C_{a2}(s)$ — интерференция между рассеянием на модифицированных участках и рассеянием на частице; член $C_{12}(s)$ отвечает интерференции при рассеянии на частицах, изображенных на рис. 4.14д.

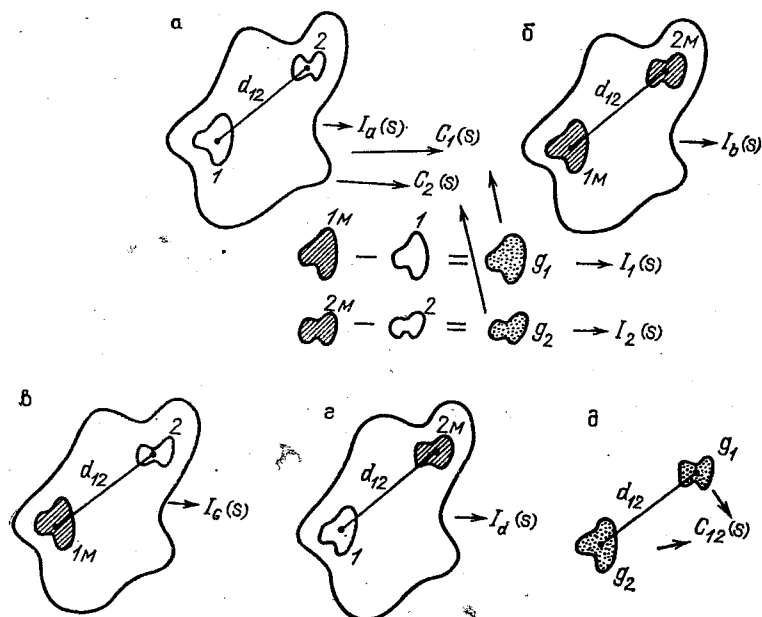


Рис. 4.14. К определению расстояний между участками частицы. Нативная частица (а), оба участка модифицированы (б), модифицировано по одному участку (в, г); рассеивающая плотность, отвечающая члену $C_{12}(s)$

Если теперь модифицировать отдельно сначала один, а затем другой участок, то легко видеть, что (рис. 4.14в, г)

$$I_c(s) = I_a(s) + I_1(s) + C_{a1}(s), \quad I_d(s) = I_a(s) + I_2(s) + C_{a2}(s).$$

Отсюда получаем

$$C_{12}(s) = I_a(s) + I_b(s) - I_c(s) - I_d(s). \quad (4.31)$$

Таким образом, измерив рассеяние на частице в четырех различных состояниях, можно выделить член, который зависит только от разности рассеивающих плотностей двух определенных участков частицы в нативном и модифицированном состояниях и от расстояния между их центрами тяжести [105]. В экспериментальном отношении предпочтительнее измерять не кривые $I_a(s)$, $I_b(s)$, $I_c(s)$, $I_d(s)$, а рассеяние на эквимоларных растворах частиц а и б, с и д. Тогда разность $I_{a+b}(s) - I_{c+d}(s)$ также дает функцию $C_{12}(s)$ [106]. Важное преимущество таких измерений состоит в том, что оказывается возможным проводить измерения при достаточно высоких концентрациях меченых частиц в образце, не опасаясь воз-

никновения интерференции между метками, которые находятся в разных частицах.

Положение максимумов функции $C_{12}(r)$, как и в случае тяжелоатомных меток, зависит от расстояния d_{12} . Отметим, что соотношение (4.31) справедливо и для рассмотренного выше случая тяжелоатомных меток и такой подход дает возможность полностью исключить влияние перекрестного члена $W(s)$ в (4.30). Возможность определения расстояний между заданными участками частицы в принципе позволяет решать далее задачу о трехмерном размещении этих участков с помощью метода триангуляции [107].

Действительно, если в пространстве дано $n \geq 3$ точек, то их взаимное расположение задается $3n-6$ координатами. Эти координаты можно определить, если известно $4n-10$ расстояний между точками. С другой стороны, между n точками существует $n(n-1)/2$ расстояний. Выполнение соотношений

$$n(n-1)/2 \geq 4n-10 \geq 3n-6$$

(которые справедливы для $n \geq 4$) открывает возможность определения трехмерной картины взаимного расположения составных частей объекта. Если расстояния известны точно, то координаты точек определяются с точностью до эантиоморфной структуры простым геометрическим построением [108].

Метод триангуляции применялся для нейтронного исследования расположения белков в 30S субчастице рибосомы *E. coli* [107—111]. Изменение рассеивающей способности участков частицы достигалось дейтерированием выбранных пар белков (общее их число — 21). Далее определялись расстояния между белками и строилась трехмерная картина их размещения в частице. Эти исследования требовали большого объема биохимических работ и высокоточных измерений кривых рассеяния для надежного определения кривой $C_{12}(s)$. Кроме этого, определение расстояния d_{12} по положению максимумов этой кривой возможно лишь тогда, когда оно велико по сравнению с размерами частиц 1 и 2. Поэтому для оценки расстояний использовалась соответствующая $C_{12}(s)$ функция распределения по расстояниям $p_{12}(r)$. Если рассмотреть явное выражение для $C_{12}(s)$:

$$C_{12}(s) = \int_{V_1} \int_{V_2} g(r_1) g(r_2) \frac{\sin s |d_{12} + r_2 - r_1|}{s |d_{12} + r_2 - r_1|} dr_1 dr_2,$$

где r_1 и r_2 — векторы, проведенные из центров тяжести частиц 1 и 2, а d_{12} — вектор, соединяющий эти центры, то видно, что функция

$$p_{12}(r) = r \int_0^\infty C_{12}(s) \sin(sr) s ds$$

дает распределение по длинам векторов, соединяющих точки частиц 1 и 2. В качестве искомого расстояния между центрами тяжести в [107] выбиралась координата центра тяжести этого распределения, однако в этом случае получаемая величина d_{12} зави-

сит от формы и взаимной ориентации этих частиц. Более общий подход предложен в [109]. Используя теорему о параллельных осях, можно показать, что «радиус инерции», отвечающий распределению $p_{12}(r)$ (т. е. его второй момент),

$$R_{12}^2 = M_{12} = \int_0^\infty p_{12}(r) r^2 dr \left[\int_0^\infty p_{12}(r) dr \right]^{-1} = R_1^2 + R_2^2 + d_{12}^2,$$

где R_1 и R_2 — радиусы инерции частиц с плотностями $g_1(r)$ и $g_2(r)$ относительно их центров тяжести. Тогда можно использовать при построении трехмерной картины значения M_{ij} . Это увеличивает число независимых переменных до $4n-6$ (добавились значения R_i), однако число значений M_{ij} , которые можно определить, все равно оказывается большим. В [109] предложен метод поиска координат центров тяжести и значений радиусов инерции исследуемых участков частицы, основанный на минимизации функционала

$$\Phi = \sum_{i,j} \frac{1}{\sigma_{ij}^2} [M_{ij} - (d_{ij}^2 + R_i^2 + R_j^2)]^2,$$

где σ_{ij} — погрешность в определении M_{ij} , а $d_{ij} = (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2$. Значения координат и радиусов инерции участков находятся при решении системы соответствующих нормальных уравнений. Отметим, однако, что эта система нелинейна, поэтому решать ее приходится итерационным методом. Разработанный алгоритм работает для числа участков $n > 8$.

Дальнейшее развитие метод триангуляции получил в работах [110, 111]. В первой из них представлена общая методика обработки нейтронных данных с целью получения разностных кривых, функций распределения и их моментов с соответствующими оценками погрешностей. Во второй проводится анализ данных по триангуляции 30S субчастицы рибосомы *E. coli* с использованием

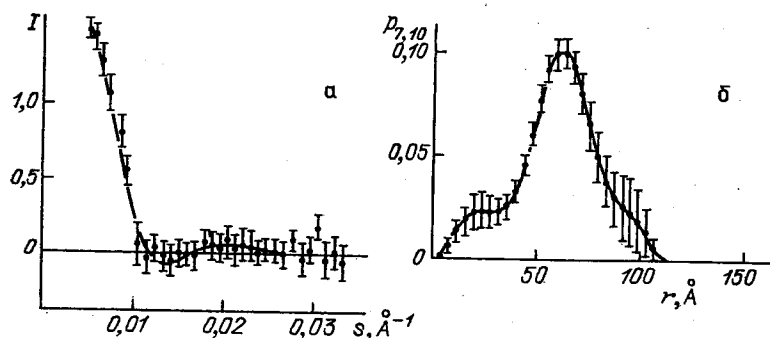


Рис. 4.15. Интенсивности (точки — экспериментальные данные с погрешностями, сплошная кривая — результат обратного пересчета функции $p_{1,10}$ (а); функции распределения по расстояниям $p_{1,10}$ (б) для пары белков S7—S10 [111]. Погрешности оценены по методике [110]

описанных методик. Всего определено 43 разностных кривых и соответствующих моментов (типичный набор данных показан на рис. 4.15). С помощью этих данных установлены координаты и радиусы инерции 12 белков (рис. 4.16; ср. также результаты моделирования в п. 3.6.3).

По-видимому, основной проблемой при использовании метода триангуляции является точность определения величин M_{ij} . Дело в том, что для проведения измерений приходится использовать высококонцентрированные образцы, и эффекты межчастичной интерференции могут существенно исказить результат. Это проявляется, в частности, при определении радиусов инерции рибосомных

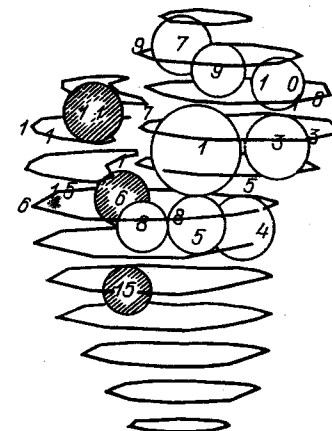


Рис. 4.16. Сравнение положения белков в 30S субчастице рибосомы, полученного методом триангуляции (нумерованные кружки), с данными иммуноэлектронной микроскопии [111] (положения специфических антигенов показаны цифрами)

белков. Уточненные данные в [111] свидетельствуют о компактной форме большинства белков, что находится в согласии с результатами ряда рентгеновских и нейтронных экспериментов (см., например, [112]), однако для крупных белков получены явно завышенные значения R_g (скажем, для белка S1 $R_g = 62,6$ Å, т. е. почти столько же, что и для всей 30S субчастицы). Следует еще отметить, что метод применим лишь к таким объектам, у которых удастся эффективно варьировать рассеивающую способность отдельных участков, не влияя при этом на остальные участки частицы. Кроме этого, его применение в полном объеме представляет собой весьма сложную как в экспериментальном, так и в методическом отношении процедуру.

§ 4.4. Изменение используемого излучения

В рассмотренных методах изменение рассеивающей плотности частицы или ее компонентов относительно растворителя достигалось путем соответствующей модификации исследуемого образца. Это зачастую (особенно в методах тяжелоатомных меток и триангуляции) представляет собой сложную биохимическую задачу. Кроме того, возникают существенные осложнения из-за необ-

ходимости учета возможных структурных перестроек при такой модификации (дейтерообмен, влияние тяжелоатомных меток и т. п.). Поэтому возникает вопрос — нельзя ли получить необходимую информацию о внутренних неоднородностях в частице, не изменяя состав исследуемого образца? Для этого существует только одна возможность — изменить каким-либо образом используемое излучение.

4.4.1. Применение разных типов излучений. Рассмотрим прежде всего вопрос, к каким результатам может привести использование излучений разного типа при изучении одного и того же объекта. Рентгеновские лучи рассеиваются на «свободных» электронах (см. § 1.4), нейтроны — на ядрах (см. § 1.5). Обозначим эффективные рассеивающие плотности на этих излучениях g_x и g_n соответственно. При исследовании высокодисперсных систем используется также светорассеяние — дифракция электромагнитного излучения в области видимого света. Рассеяние света происходит на «связанных» электронах, а эффективная рассеивающая плотность пропорциональна инкременту показателя преломления:

$$g_l = \frac{1}{v} \frac{\partial n}{\partial c} = n - n_0,$$

где $\bar{v}$ — удельный парциальный объем вещества, n — его показатель преломления в растворе, n_0 — показатель преломления растворителя. Ясно, что если частица состоит из нескольких компонентов, каждый из которых имеет свое значение g_x , g_n и g_l , то измерение кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей, нейтронов и видимого света даст информацию, аналогичную измерению в трех разных плотностях растворителя при вариации контраста. Такой подход был предложен в работах [88, 113] для изучения строения синтетических блоксополимеров и двухкомпонентных биологических макромолекул. Возможности вариации контраста с применением этой методики определяются относительными изменениями эффективных рассеивающих плотностей разных компонентов частицы при переходе от одного излучения к другому (данные для водных растворов некоторых биополимеров приведены в табл. 4.2).

Таблица 4.2. Эффективные рассеивающие плотности биологических объектов в водных растворах

Компонент	Плотность		
	Рентгеновское излучение, $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	Нейтроны, 10^{10} см^{-2}	Световое излучение
Белок	0,09	1,9	0,26
РНК	0,23	3,6	0,34
Фосфолипиды	0,01	0,7	0,16
Полисахариды	0,22	2,5	0,25

В работе [114] этот подход с применением методики (4.23), (4.24) был использован для исследования расположения РНК и белков в 50S субчастице рибосомы *E. coli* (в п. 4.2.4 было описано применение к этому же объекту вариации контраста). На рис. 4.17

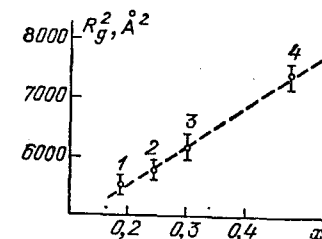


Рис. 4.17. Зависимость радиуса инерции от объемной доли рассеяния белком 50S субчастицы рибосомы, полученная с применением: 1 — рентгеновского рассеяния; 2 — нейтронов в H_2O ; 3 — света; 4 — нейтронов в D_2O [114]

показана зависимость радиуса инерции от относительной доли рассеяния белковым компонентом. Рассчитанные по этой зависимости значения радиусов инерции РНК и белка составляют 65 и 104 $\text{\AA}$, а расстояние между их центрами тяжести не превышает 25 $\text{\AA}$. Эти данные, хотя и несколько отличаются от полученных в [97], тем не менее свидетельствуют в пользу расположения РНК в центре 50S субчастицы рибосомы.

Таким образом, метод совместного использования разных излучений позволяет варьировать контраст, не меняя самого объекта. Отметим, однако, что интервал контрастов (пределы изменения величины x_1 в формуле (4.24) при изучении двухкомпонентных систем) оказывается, как правило, существенно меньше, чем при использовании вариации контраста в нейтронном рассеянии.

4.4.2. Аномальное рассеяние. Еще одним способом вариации эффективной рассеивающей плотности частицы или ее компонентов является использование аномальной дисперсии рентгеновских лучей. Как мы видели в § 1.4, рассеивающие факторы атомов зависят от длины волны рентгеновских лучей, причем дисперсионные поправки становятся существенными вблизи края полосы поглощения атома. Поэтому, если в образце имеются атомы, рассеивающие аномально при некоторой длине волны λ_k , то изменение длины волны падающего излучения вблизи λ_k приводит к изменению рассеивающей способности участков, содержащих эти атомы. При этом резонансные атомы могут находиться как внутри частицы, так и в растворе. Эти возможности мы сейчас и рассмотрим [115, 116].

Аномальные атомы распределены равномерно в растворителе. Тогда плотность растворителя будет зависеть от длины волны согласно (1.30), и, варьируя λ вблизи края поглощения резонансных атомов, можно осуществлять своего рода «комплексную вариацию контраста». Вместо (4.18) мы получим

$$I(s) = [(\Delta\rho_0 - \Delta\rho')^2 + \Delta\rho''^2] I_c(s) + (\Delta\rho_0 - \Delta\rho') I_{cs}(s) + I_s(s),$$

где смысл базисных функций остался тем же; $\Delta\rho_0$ — контраст вдали от края поглощения, $\Delta\rho'$ и $\Delta\rho''$ — действительная и мнимая части аномальных поправок к плотности растворителя. Аналогично, для радиуса инерции имеем

$$R_g^2 = R_c^2 + \frac{(\Delta\rho_0 - \Delta\rho')\alpha}{(\Delta\rho_0 - \Delta\rho')^2 + \Delta\rho''^2} - \frac{\beta}{(\Delta\rho_0 - \Delta\rho')^2 + \Delta\rho''^2}.$$

При высоких контрастах, $\Delta\rho_0 \gg \Delta\rho''$, эти выражения сводятся к (4.18) и (4.20) с заменой $\Delta\rho$ на $\Delta\rho_0 - \Delta\rho'$. Таким образом, подобный подход позволяет проводить вариацию контраста, не меняя растворителя и, значит, будучи уверенным в том, что структура частиц полностью сохраняется.

На рис. 4.18 приведен пример исследования ферритина в 30%-ном растворе CsCl [117] вблизи L_3 -полосы поглощения цезия

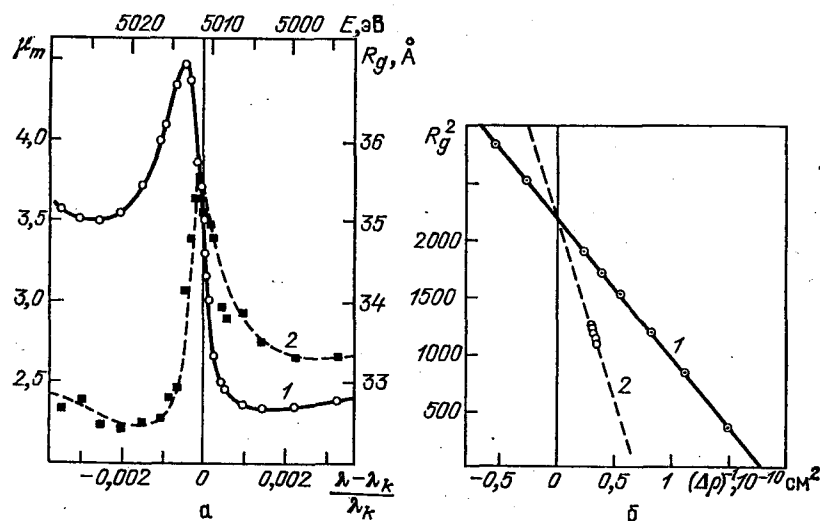


Рис. 4.18. Вариация контраста в ферритине с помощью аномального рассеяния [117]: 1 — спектр поглощения раствора, 2 — радиус инерции ферритина вблизи L_3 -края поглощения Cs, $\lambda = 2,47$ Å (а); зависимость радиуса инерции от контраста: 1 — нейтроны, 2 — аномальное рассеяние (б)

($\lambda_k = 2,47$ Å). Определение величины $\Delta\rho'(\lambda)$ осуществлялось согласно (1.31) с помощью измерения спектра поглощения раствора (рис. 4.18а). На рис. 4.18б сравнивается полученная зависимость R_g от контраста с данными нейтронных исследований. Видно, что, хотя диапазон контрастов при использовании аномальной дисперсии невелик, величина R_c , например, определяется достаточно надежно.

Резонансные атомы распределены в растворе неравномерно. Этот случай отвечает, например, исследованиям растворов электролитов, в которых вокруг заряженных участков молекул об-

разуются ионные облака. Здесь аномальное рассеяние позволяет изучать конфигурацию ионов из раствора, окружающих частицы, и тем самым получать информацию об их структуре [116, 118].

Резонансные атомы связаны с определенными участками рассеивающих частиц (в растворителе их нет). Это, пожалуй, наиболее интересный случай. Запишем рассеивающую плотность частицы в виде

$$\rho(r) = \rho_0(r) + (\rho' + i\rho'')\rho_a(r),$$

где $\rho_0(r)$ — рассеивающая плотность частицы вдали от края поглощения, $\rho_a(r)$ — функция, описывающая положение аномально рассеивающих центров, ρ' и ρ'' — поправки, определяющие аномальное рассеяние. Тогда интенсивность малоуглового рассеяния

$$I(s) = I_0(s) + \rho' I_{a0}(s) + [\rho'^2 + \rho''^2] I_a(s), \quad (4.32)$$

где $I_0(s)$ — интенсивность рассеяния вдали от края поглощения,

$$I_{a0}(s) = 2 \iint \rho_0(r_1) \rho_a(r_2) \frac{\sin sr_{12}}{sr_{12}} dr_1 dr_2$$

— перекрестный член, а $I_a(s)$ — интенсивность аномального рассеяния. Легко видеть сходство соотношения (4.32) с (4.18) и (4.30). Размещение аномально рассеивающих атомов (например, атомов металлов в металлосодержащих белках) описывается суммой δ -функций (см. п. 4.3.1) и изменение длины волны соответствует изоморфному замещению с введением тяжелоатомных меток без всякого биохимического вмешательства.

Отметим, однако, что интенсивность аномального рассеяния в этом случае, как правило, весьма мала и поэтому пока не поддается экспериментальному определению.

На рис. 4.19 приведены функции интенсивности рассеяния гемоглобином вблизи К-края поглощения железа ($\lambda_k = 1,743$ Å). Видно, что вклад перекрестного члена в общее рассеяние составляет ~1%, а интенсивность рассеяния на атомах железа настолько мала, что не может быть определена из экспериментальных данных (приведенная кривая $I_a(s)$ рассчитана из предложенной модели). Поэтому анализ расстояний между резонансными атомами приходится проводить на основе перекрестного члена, что, бесспорно, сложнее, чем анализ рассеяния на метках.

В качестве источников аномального рассеяния при исследовании биологических объектов можно, кроме металлов, использовать атомы фосфора или серы. Содержание этих атомов в биологиче-

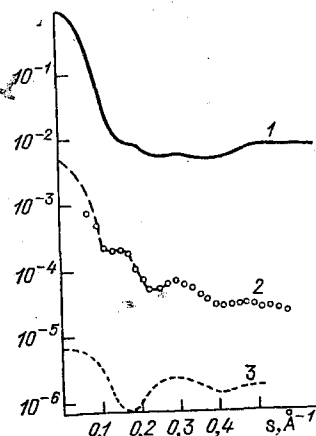


Рис. 4.19. Нормальная и аномальная составляющие рассеяния гемоглобином [115]: 1 — $I_0(s)$; 2 — $I_{a0}(s)$; 3 — $I_a(s)$ (рассчитана из модели)

ских объектах бывает весьма значительным: сера входит в состав бисульфидных мостиков в белках, фосфор — элемент спирали РНК и ДНК. Аномальное рассеяние фосфора и серы может, таким образом, оказать существенную помощь при изучении белков и нуклеиновых кислот.

Таким образом, использование аномального рассеяния представляет дополнительные возможности при исследовании разного рода систем. Эксперименты с применением этой методики оказываются возможным проводить на синхротронном излучении, которое позволяет широко варьировать длину волны при высокой мощности источника.

§ 4.5. Заключение

Методы интерпретации рассеяния неоднородными частицами можно условно разделить на две группы. К первой, «интегральной», относятся подходы, в которых осуществляется изменение контраста — рассеивающей плотности всей частицы относительно растворителя. В классическом методе вариации контраста это достигается за счет изменения плотности растворителя, аналогичного эффекта удается добиться, изменяя тип или (если в растворителе есть аномально рассеивающие атомы) длину волны используемого излучения. Результаты, получаемые этими методами, позволяют в первую очередь определять, является ли исследуемая частица однородной в рамках малоуглового разрешения. Возможно, далее, выделение «неоднородной» и «однородной» составляющих интенсивности рассеяния и инвариантов, определение рассеяния «формой» частицы, рассеяния отдельными ее компонентами, получение общих характеристик распределения внутренних неоднородностей. Вариация контраста позволяет в полной мере использовать для неоднородных частиц традиционные приемы интерпретации, разобранные в гл. 3, и, таким образом, определять общие параметры этих частиц.

Другая группа методов — «дифференциальная» — связана с изоморфным замещением. Здесь происходит изменение эффективной рассеивающей плотности не всей частицы, а отдельных ее участков. Для этого применяют тяжелоатомные метки, дейтерирование субъединиц, аномальную дисперсию. Такой подход позволяет определять расстояния между модифицированными участками, а с использованием триангуляции — также их форму и трехмерное расположение в частице. Следовательно, эта группа методов, в отличие от предыдущей, служит для анализа вполне конкретных деталей строения частицы.

Отметим, что применяемые методики исследования неоднородных частиц имеют свои аналоги в структурном анализе монокристаллов. Так, метод вариации контраста использовался еще в 1952 г. при рентгеновском исследовании монокристаллов гемоглобина [119], а в настоящее время применяется в нейтронном анализе монокристаллов с низким разрешением [120]. Методы тяжелоатом-

ных производных и аномального рентгеновского и нейтронного рассеяния используются для определения фаз при исследовании биологических кристаллов [121]. Можно ожидать применения в малоугловом рассеянии и других возможностей, используемых в структурном анализе, например мессбауэровского излучения [122].

Таблица 4.3. Сравнение различных методов исследования неоднородных частиц

Метод	Преимущество	Недостаток	Подходящие объекты
Вариация контраста			
Рентгеновское излучение (добавление глицерина, сахарозы, солей)	Простота приготовления образцов	Узкий интервал контраста. Применимость только к крупным частицам	Крупные вирусы, макромолекулярные комплексы
Нейтроны (добавление D ₂ O)	Широкий интервал контрастов. Простота приготовления образцов	Структурные изменения за счет дейтеробмена	Двух- и многокомпонентные частицы
Совместное использование разных типов излучения	Проведение измерений на одном и том же образце	Узкий интервал контраста. Применимость только к определенным частицам	Двухкомпонентные частицы (липопротеиды, рибосомы)
Изоморфные замещения			
Рентгеновское излучение (тяжелоатомные метки)	Простота приготовления образцов	Возможность структурных перестроек при присоединении меток	Белки (особенно ферменты)
Нейтроны (триангуляция)	Возможность восстановления трехмерной структуры	Сложность приготовления образцов, эксперимента и интерпретации. Применимость только к определенным частицам	Частицы с выраженной четвертичной структурой и субъединичным строением
Аномальная дисперсия (рентгеновское излучение)	Проведение измерений на одном и том же образце	Слабая интенсивность аномального рассеяния, необходимость интерпретации перекрестного члена	Белки (особенно металлодержащие), нуклеотиды

Каждый из рассмотренных методов обладает определенными достоинствами и недостатками, примерная сводка которых для биологических систем дана в табл. 4.3. В зависимости от особенностей строения объекта, возможностей приготовления образцов и наличия экспериментального оборудования в каждом отдельном случае может оказаться выгодным использовать тот или иной метод.

Рассмотренные в предыдущих главах методы интерпретации позволяют получать прямым путем лишь некоторые общие параметры частиц. Анализ особенностей их внутренней структуры, связанный с изменением условий эксперимента, возможен не всегда и требует дополнительных, зачастую весьма сложных измерений. В этой главе мы рассмотрим возможности прямых методов — методов, которые позволяют при тех или иных допущениях восстанавливать структуру частиц — распределение рассеивающей плотности $\rho(\mathbf{r})$.

Очевидно, что в общем случае задача о восстановлении трехмерной функции $\rho(\mathbf{r})$ по одномерной $I(s)$ имеет бесконечное множество решений. Поэтому под «прямым методом» мы будем понимать метод, который позволяет максимально сузить класс полученных решений на основе наложения на них обоснованных ограничений. При этом ограничения могут определяться геометрическими соображениями, известным химическим составом, физическими свойствами частицы и т. п.

Прежде всего, в § 5.1 будут рассмотрены случаи, когда распределение плотности в частице может быть описано как функция одной переменной. Тогда для некоторых классов частиц удастся, как и в структурном анализе монокристаллов, ввести понятие амплитуды рассеяния, модули которой измеряются экспериментально. Для восстановления плотности достаточно решить знаковую проблему — определить истинные знаки амплитуды рассеяния (§ 5.2).

В § 5.3 рассмотрен общий аппарат описания малоугловой дифракции с помощью сферических гармоник, который позволяет выписать в явном виде класс функций $\rho(\mathbf{r})$, отвечающих заданной функции $I(s)$. Такой аппарат оказался чрезвычайно удобным для постановки и решения обратной задачи — восстановления $\rho(\mathbf{r})$ по $I(s)$. В § 5.4 рассматриваются методы определения мультипольных компонентов рассеивающей плотности, развитые для различных классов частиц. Эти методы позволяют в ряде случаев восстанавливать функцию $\rho(\mathbf{r})$ с разрешением до 10–20 Å.

§ 5.1. Частицы, описываемые одномерным распределением плотности

В общем случае распределение рассеивающей плотности в частице описывается трехмерной функцией $\rho(\mathbf{r})$. Если известна также трехмерная функция интенсивности упругого рассеяния $I(\mathbf{s})$ (интенсивность рассеяния фиксированной частицей), то для восстановления $\rho(\mathbf{r})$ требовалось бы решить хорошо известную фазовую проблему — тем или иным способом определить фазы амплитуды рассеяния $A(\mathbf{s})$ (см. п. 2.1.1). В малоугловом рассеянии мы

имеем дело с усредненной по всем ориентациям, одномерной функцией

$$I(s) = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} I(\mathbf{s}) d\Omega,$$

что лишает нас возможности определять $A(\mathbf{s})$ — фурье-образ плотности $\rho(\mathbf{r})$. Если, однако, рассеивающая плотность есть функция одной переменной $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\xi)$, то амплитуда и интенсивность рассеяния — также функции одной переменной $A(\mathbf{s}) = A(\eta)$, $I(\mathbf{s}) = I(\eta)$. Это позволяет, решив соответствующую фазовую проблему для функции $I(\eta)$, найти $A(\eta)$ и далее восстановить $\rho(\xi)$. Отличие от трехмерного случая состоит в том, что преобразование, связывающее $\rho(\xi)$ и $A(\eta)$, может уже не быть обычным фурье-преобразованием из-за перехода к переменным ξ и η от переменных $\mathbf{r}$ и $\mathbf{s}$.

Из данных малоуглового рассеяния мы получаем функцию $I(s)$, вообще говоря, не совпадающую с $I(\eta)$. Поэтому записать в явном виде преобразование, связывающее амплитуду рассеяния $A(s)$, модули которой определяются экспериментально, с распределением $\rho(\xi)$, удастся лишь для некоторых частных случаев.

Прежде всего, это случай сферически-симметричной частицы ($\xi_s = r$, $\eta_s = s$). Для нее амплитуда рассеяния $A(s) = \pm \sqrt{I(s)}$ связана с плотностью соотношением (1.25), а обратное преобразование записывается в виде

$$\rho(r) = \rho_s(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty A_s(s) \frac{\sin sr}{sr} s^2 ds. \quad (5.1)$$

Таким образом, для сферически-симметричных частиц определение знаков амплитуды рассеяния позволяет восстановить радиальное распределение плотности.

Другое соотношение можно вывести для сильно вытянутых частиц. Если частица цилиндрически-симметрична относительно длинной оси, а ее плотность вдоль этой оси постоянна, то $\rho(\mathbf{r})$ можно описать функцией $\rho_c(\xi_c)$, где ξ_c — расстояние до оси. Тогда можно записать [123]

$$\rho_c(\xi_c) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty A_c(s) J_0(s\xi_c) s ds, \quad (5.2)$$

где $A_c(s) = \pm \sqrt{I_c(s)}$ (см. (2.36)), т. е. определение знаков амплитуды рассеяния поперечным сечением дает функцию распределения плотности в этом сечении частицы.

Еще одним важным случаем является случай сплюснутой частицы. Пусть плотность ρ_t меняется только в направлении, перпендикулярном плоскости ламеллы ($\xi_t = z$), и является симметричной функцией $\rho_t(\xi_t) = \rho_t(-\xi_t)$. Тогда можно записать

$$\rho_t(\xi_t) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty A_t(s) \cos s\xi_t ds, \quad (5.3)$$

а $A_t(s) = \pm \sqrt{I_t(s)}$ (см. (2.39)). Здесь амплитуда рассеяния «толщиной» $A_t(s)$ определяет распределение плотности по толщине ламеллы. [124].

На практике довольно часто исследуемые частицы удается с той или иной степенью приближения отнести к одному из рассмотренных случаев. При этом задача о восстановлении распределения плотности $\rho(\xi)$ по $I(s)$ сводится к разновидности фазовой проблемы — к определению истинных знаков функций $A(s)$, $A_c(s)$ или $A_t(s)$. Затем искомая функция может быть найдена с помощью соответствующего преобразования (5.1), (5.2) или (5.3). Распространенным способом определения знаков амплитуд является графический: полагая, что $A(s)$ может сменить знак только в точке минимума $I(s)$, приписывают различные знаки максимумам функции $I(s)$, считая наиболее вероятным чередующийся порядок знаков для последовательно расположенных максимумов (см., например, [87, 125]). На рис. 5.1 и 5.2 представлены два обычно используемых способа построения функции $A(s)$. При первом способе (рис. 5.1) на одном графике строятся функции $|A(s)|$ и $-|A(s)|$ и по ним проводится гладкая кривая, максимумы которой имеют

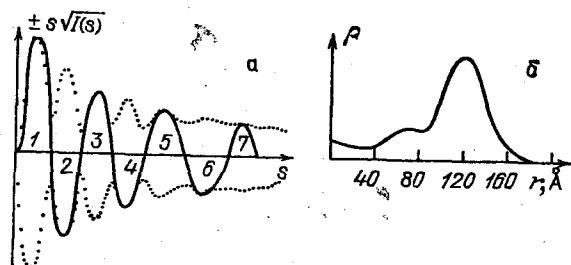


Рис. 5.1. Построение функции амплитуды рассеяния экстраполяцией в минимумах кривой $I(s)$ на примере рассеяния белковой оболочкой вируса огуречной мозаики [126]: построение $A(s)$ (а); восстановленное распределение $\rho(r)$ (б)

переменные знаки. При втором способе (рис. 5.2) проводится вычитание некоего эмпирического «фона», который должен описать отклонения симметрии частицы от предполагаемой. Оба эти способа позволяют, хотя и субъективно, нивелировать разного рода нежелательные факторы (экспериментальные погрешности, которые особенно сильно сказываются в областях минимумов, отклонения от строгой симметрии и т. п.). Для проверки выбранной системы знаков, как правило, строят модели по получившимся функциям $\rho(r)$ и анализируют совпадение рассеяния на этих моделях с экспериментом (рис. 5.2б, в).

К недостаткам подобных подходов относится, во-первых, то, что так можно приписывать знаки, как правило, лишь в начале кривой (где имеются хорошо измеренные и четко выраженные максимумы), и, во-вторых, отсутствие строгого обоснования выбора знаков, что заставляет зачастую сомневаться в конечном результате.

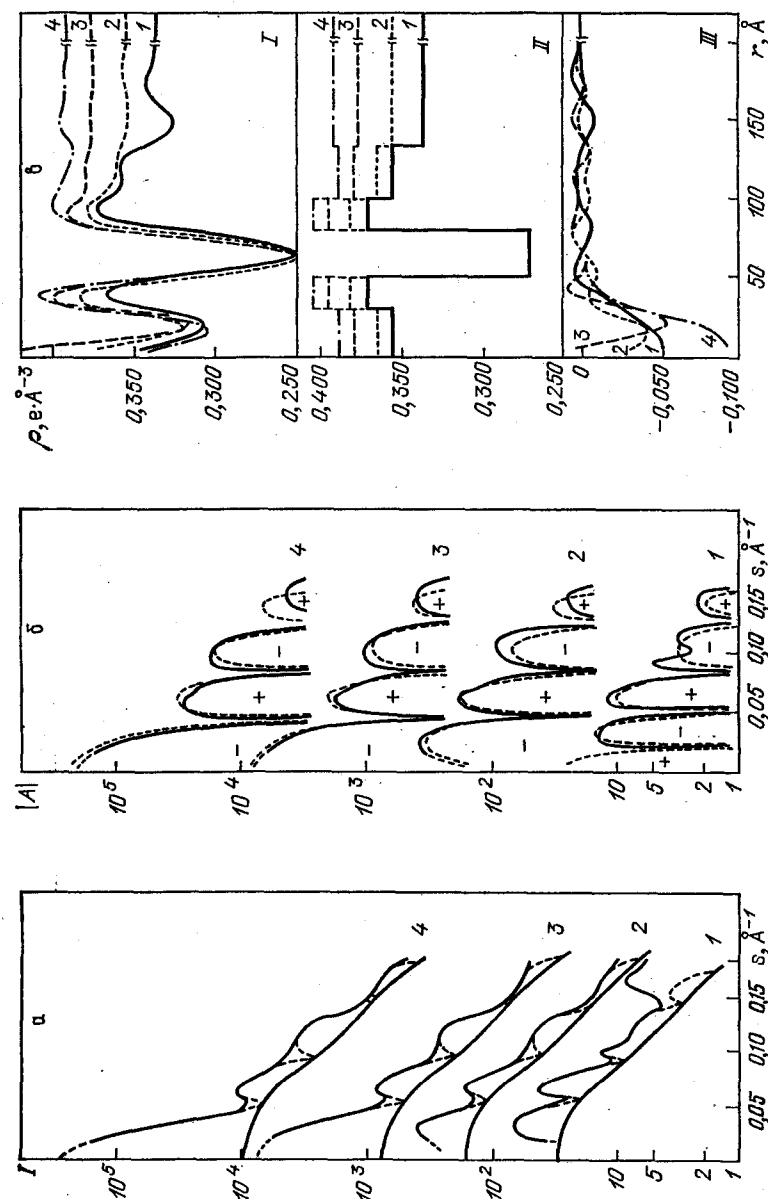


Рис. 5.2. Построение $A(s)$ с помощью вычитания «фона» для липопроренда низкой плотности LDL [125]; плотности распределителя ρ : 1 — 0,335; 2 — 0,354; 3 — 0,376; 4 — 0,391 $e \cdot \text{Å}^{-3}$. Кривые интенсивности (сплошные линии); линия фона (штриховая линия) и экстраполированные к ним интенсивности (точки) (а); приписывание знаков функциям $|A(s)|$ (сплошные линии), пунктир — рассеяние моделями $A_m(s)$ (б); радиальное распределение плотности: I — экспериментальные распределения, II — построенные по ним модели, III — фурье-образы функций $[A(s) - A_m(s)]$ (в)

Определенную помощь при поиске системы знаков может, как мы видели в п. 4.1.3, оказать вариация контраста (см., например, [125, 127]). В ряде случаев возможно и прямое восстановление функции $\rho(\xi)$.

§ 5.2. Методы решения одномерной знаковой проблемы

Возможность решения одномерной знаковой проблемы для фурье-преобразования была исследована в [128]. Здесь было показано, что если $\rho(\xi)$ действительна и симметрична (антисимметрична), а также имеет конечный носитель (т. е. она отлична от нуля лишь в некоем конечном интервале: $\rho(\xi) \equiv 0$ при $|\xi| < R < \infty$), то задача о ее восстановлении по функции $I(\eta) = \{\mathcal{F}[\rho(\xi)]\}^2$ имеет единственное (с точностью до множителя ± 1) решение (существует единственная система знаков, которая отвечает функции $\rho(\xi)$, заданной в этом интервале). Это имеет принципиальное значение для рассмотренных в § 5.1 случаев, поскольку вследствие ограниченных размеров частиц в пространстве условия конечности носителя $\rho(\xi)$ выполняются. При этом диаметр сферически-симметричных частиц, размер поперечного сечения цилиндров или толщина ламелл могут быть легко оценены из соответствующих функций $\gamma(r)$, $\gamma_c(\xi_c)$ или $\gamma_t(\xi_t)$ (см. § 2.4).

5.2.1. Использование характеристических функций. Характеристические функции могут быть также использованы для восстановления $\rho(\xi)$ «в обход» знаковой проблемы — путем решения соответствующих уравнений связи. Для случая одномерного фурье-преобразования $\rho(\xi)$ связана с фурье-образом интенсивности уравнением самосвертки (см. § 1.2)

$$\gamma(\xi) = \mathcal{F}^{-1}[I(s)] = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(u + \xi) \rho(u) du. \quad (5.4)$$

Для функции $\rho(\xi)$ с ограниченным носителем это уравнение, как и знаковая проблема, имеет единственное (с точностью до множителя ± 1) решение. Для решения (5.4) разработан ряд методов. Из них следует отметить метод [129], хотя и довольно сложный, но весьма устойчивый к погрешностям и требующий минимум априорной информации. В нем функция $\rho(\xi)$ представляется в виде суперпозиции ступенчатых функций и (5.4) сводится к системе нелинейных уравнений, которая решается итерационным методом с применением стабилизирующего функционала, повышающего устойчивость решения.

Уравнение самосвертки часто встречается в различных задачах структурного анализа. Отметим, однако, что формальное соотношение (5.4) справедливо лишь для фурье-преобразования. В то же время, как мы видели выше, переход от переменных g и s к ξ и η может приводить к тому, что вид преобразования меняется. Для ламелл амплитуда рассеяния — фурье-образ симметричной функции $\rho_t(\xi_t)$, и $\gamma_t(\xi_t)$ связана соотношением (5.4) с $\rho_t(\xi_t)$, заданной на интервале $(-T/2, T/2)$. Однако для цилиндрических и сферически-

симметричных частиц функции $\gamma_c(r)$ и $\gamma(r)$ получаются дву- и трехмерным усреднением соответствующих самосверток плотностей $\rho_c(\xi_c)$ и $\rho(r)$ (см. пп. 2.4.5 и 2.4.2), и поэтому (5.4) не выполняется. Так, для преобразования Ханкеля, которое отвечает случаю цилиндрической частицы (формулы (2.37) и (5.2)), теоремы свертки не существует [3]. Для случая сферической симметрии, записав $s^2 I(s) = [sA(s) \cdot sA(s)]$ и подставив в (2.22) выражение (1.25), имеем

$$\begin{aligned} \gamma(r) &= \frac{8}{r} \int_0^{\infty} \frac{\sin sr}{sr} ds \int_0^R \lambda \rho(\lambda) \sin s\lambda d\lambda \int_0^{\infty} \eta \rho(\eta) \sin s\eta d\eta = \\ &= \frac{8}{r} \int_0^R \lambda \rho(\lambda) d\lambda \int_0^{\infty} \eta \rho(\eta) d\eta \int_0^{\infty} \frac{\sin sr \sin s\lambda \sin s\eta}{s} ds \end{aligned}$$

(здесь мы воспользовались тем, что $\rho(r) \equiv 0$ при $r > R$, и поменяли порядок интегрирования). Внутренний интеграл по s берется:

$$I(a, b, c) = \int_0^{\infty} \frac{\sin ax \sin bx \sin cx}{x} dx = \frac{\pi}{8} (1 - \varepsilon)$$

(здесь $a \geq b \geq c$, $\varepsilon = \text{sign}(a - b - c)$ [130]). Рассматривая случаи $r \geq \lambda \geq \eta$, $\lambda \geq r \geq \eta$ и $\eta \geq \lambda \geq r$, получаем

$$I(r, \lambda, \eta) = \begin{cases} \pi/4, & |r - \lambda| \leq \eta \leq r + \lambda, \\ 0, & \eta < |r - \lambda|, \quad \eta > r + \lambda, \end{cases}$$

и окончательно

$$\gamma(r) = \frac{2\pi}{r} \int_{\max(0, r-R)}^R \lambda \rho(\lambda) d\lambda \int_{|r-\lambda|}^{\min(R, r+\lambda)} \eta \rho(\eta) d\eta. \quad (5.5)$$

Соотношение (5.5) было получено (непосредственным вычислением трехмерного интеграла самосвертки (2.21)) в [131]. В этой работе предложена конечно-разностная схема восстановления $\rho(r)$ по $\gamma(r)$. Эта схема дает хорошие результаты при точно заданной информации, но, однако, неустойчива к входным погрешностям, что требует дополнительной регуляризации алгоритма.

5.2.2. Итерационный метод. Наиболее простым и надежным методом определения знаков амплитуды рассеяния является итерационный алгоритм типа «box-function refinement». Подобные алгоритмы широко применяются для поиска знаков (и фаз) в тех случаях, когда амплитуда рассеяния представляет собой непрерывную функцию [132], в частности, при уточнении фаз с использованием некрystalлографической симметрии в кристаллах [133].

Суть таких методов состоит в следующем. Пусть функции $\rho(\xi)$ и $A(\eta)$ связаны интегральным преобразованием, например синус-преобразованием Фурье $A(\eta) = \mathcal{F}_s[\rho(\xi)]$, причем $\rho(\xi) \equiv 0$ при $|\xi| > R$. Нам известна функция $|A(\eta)| = \sqrt{I(\eta)}$, и требуется восстановить $\rho(\xi)$ по обратному преобразованию $\rho(\xi) = \mathcal{F}_s^{-1}[\pm A(\eta)]$. Построим итерационный процесс следующим образом. Пусть в качестве k -го приближения мы имеем некоторую функцию $\rho_k(\xi)$,

удовлетворяющую условию финитности (т. е. $\rho_k(\xi) \equiv 0$ при $\xi > R$). Тогда задана некоторая функция $A_k(\eta) = \mathcal{F}_s[\rho_k(\xi)]$, вообще говоря, не совпадающая с $A(\eta)$. Припишем знаки $A_k(\eta)$ модулям $A(\eta)$:

$$\tilde{A}_k(\eta) = \text{sign}[A_k(\eta)] \cdot |A(\eta)|. \quad (5.6)$$

Тогда функция $\tilde{\rho}_{k+1}(\xi) = \mathcal{F}_s^{-1}[\tilde{A}_k(\eta)]$ дает в обратном пространстве искомые модули амплитуды рассеяния, но не является, вообще говоря, финитной. Положим в качестве следующего приближения

$$\rho_{k+1}(\xi) = \Pi(\xi - R) \tilde{\rho}_k(\xi), \quad (5.7)$$

где $\Pi(\xi - R)$ — ступенчатая функция (1.26). Процесс продолжается до тех пор, пока знаки не перестают меняться. В качестве критериев сходимости могут быть использованы R -факторы отклонения в прямом и обратном пространствах:

$$R_p = \int_0^R [\rho_{k+1}(\xi) - \rho_k(\xi)]^2 d\xi / \int_0^R \rho_k^2(\xi) d\xi, \quad (5.8)$$

$$R_I = \int_0^\infty [I(\eta) - A_k^2(\eta)]^2 d\eta / \int_0^\infty I^2(\eta) d\eta. \quad (5.9)$$

В [134] для случая синус- (или косинус-) фурье-преобразования было строго доказано, что такой процесс вне зависимости от начального приближения сходится (с точностью до множителя ± 1) к истинному решению — функции $\rho(\xi)$.

В общем случае одномерного фурье-преобразования $A(\eta) = \mathcal{F}[\rho(\xi)]$ для финитной функции $\rho(\xi)$ (отличной от нуля лишь при $R_1 \leq \xi \leq R_2$) построение процесса аналогично: в (5.6) функции $\tilde{A}_k(\eta)$ приписываются фазы, а в (5.7) входит вместо $\Pi(\xi - R)$ функция

$$\Pi(\xi, R_1, R_2) = \begin{cases} 1, & R_1 \leq \xi \leq R_2, \\ 0, & \xi < R_1, \xi > R_2. \end{cases}$$

Число возможных решений (имеющих тот же носитель и те же модули фурье-образа) зависит от числа комплексных нулей аналитического продолжения функции $A(\eta)$ [135]. Итерационный процесс сходится к одному из них в зависимости от начального приближения.

Из сказанного ясно, что применение метода «box-function refinement» для ламеллярных (косинус-фурье-преобразование) и сферически-симметричных частиц (функции $r\rho(r)$ и $sA(s)$ связаны синус-фурье-преобразованием) строго обосновано и восстанавливает истинную систему знаков. При этом, как показывают модельные расчеты, проведенные в [134, 136], метод устойчив к погрешностям в экспериментальной информации (а именно, к ошибкам в задании R , статистическому шуму в $I(s)$ и обрыву значений $I(s)$ при $s > s_{\max}$). Более того, его применение позволяет уточнить значение R , если провести серию расчетов с разными R (когда R стано-

вится меньше истинного значения, наблюдается резкий рост R_I -фактора восстановленного распределения [136]). Процесс, как правило, сходится быстро — за 3—5 итераций величина R_p становится порядка $10^{-3} - 10^{-4}$. В качестве начального приближения проще всего выбирать функцию $\rho_0(\xi) = \Pi(\xi - R)$. На рис. 5.3 показаны пример применения метода и его устойчивость к погрешностям для синус-фурье-преобразования.

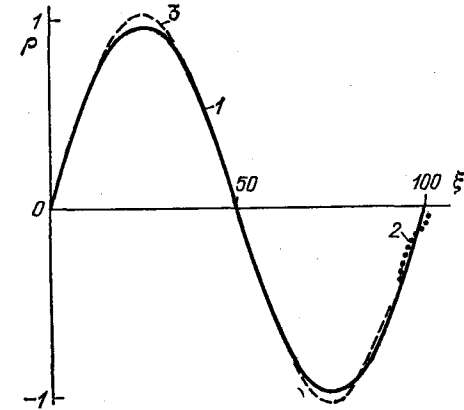


Рис. 5.3 Восстановление модельного распределения плотности [134]: 1 — исходная функция $\rho(\xi)$, $R=100$; 2 — восстановление при точечном задании входных параметров, $s_{\max}=0,5$; 3 — восстановление при наличии погрешностей (статистический шум в $I(s)$, распределенный по нормальному закону с дисперсией $\sigma=20\%$, величина $R=90$, $s_{\max}=0,2$)

Разумеется, аналогичный метод может быть развит и для цилиндрических частиц (преобразование Ханкеля). Строгого доказательства сходимости метода для этого случая не проводилось, однако модельные расчеты показывают, что и здесь метод позволяет надежно восстанавливать систему знаков функции $A_c(s)$ и, следовательно, функцию $\rho_c(\xi_c)$.

§ 5.3. Мультипольная теория малоугловой дифракции

Традиционный аппарат фурье-преобразований оказывается, как мы видим, не слишком удобным для построения прямых методов — понятие амплитуды рассеяния как фурье-образа распределения рассеивающей плотности удается ввести в малоугловом рассеянии лишь в редких частных случаях. Большой прогресс в теории малоуглового рассеяния и развитии прямых методов связан с использованием сферических гармоник [80, 137]. Здесь мы приведем наиболее полное и последовательное описание мультипольной теории малоугловой дифракции, развитое Штурманом в [137].

Любую трехмерную функцию $\rho(r)$ можно представить в виде ряда

$$\rho(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \rho_{lm}(r) Y_{lm}(\omega), \quad (5.10)$$

где

$$\rho_{lm}(r) = \int Y^*(\omega) \rho(r) d\omega \quad (5.11)$$

— радиальные коэффициенты разложения, а $Y_{lm}(\omega) = Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ — сферические гармоники [138].

Амплитуду рассеяния фиксированной частицей также можно записать в виде

$$A(s) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{lm}(s) Y_{lm}(\Omega), \quad A_{lm}(s) = \int Y_{lm}^*(\Omega) A(s) d\Omega. \quad (5.12)$$

С другой стороны, амплитуда рассеяния, симметрично записанная для переменных s и r (см. § 1.2),

$$A(s) = (2\pi)^{-3/2} \int_V \rho(r) \exp(isr) dr, \quad (5.13)$$

а функцию $\exp(isr)$ можно представить в виде [139]

$$\exp(isr) = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(sr) Y_{lm}(\Omega) Y_{lm}^*(\omega), \quad (5.14)$$

где $j_l(sr)$ — сферические функции Бесселя

$$j_l(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J_{l+1/2}(z) = z^l \left(-\frac{1}{z} \frac{d}{dz} \right)^l \frac{\sin z}{z}.$$

Подставляя (5.14) в (5.13), получаем

$$A(s) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sqrt{\frac{2}{\pi}} i^l \int_V \rho(r) j_l(sr) Y_{lm}^*(\omega) dr \cdot Y_{lm}(\Omega),$$

или, учитывая (5.11),

$$A(s) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sqrt{\frac{2}{\pi}} i^l \int_0^{\infty} \rho_{lm}(r) j_l(sr) r^2 dr \cdot Y_{lm}(\Omega).$$

Сопоставляя с (5.12), имеем

$$A_{lm}(s) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} i^l \int_0^{\infty} \rho_{lm}(r) j_l(sr) r^2 dr. \quad (5.15)$$

Аналогично можно получить обратное соотношение

$$\rho_{lm}(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (-i)^l \int_0^{\infty} A_{lm}(s) j_l(sr) s^2 ds. \quad (5.16)$$

Далее, подставляя в формулу Дебая (2.17) выражение [139]

$$\frac{\sin s|r-r'|}{s|r-r'|} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l j_l(sr) j_l(sr') Y_{lm}(\omega) Y_{lm}^*(\omega'),$$

получаем

$$\begin{aligned} I(s) &= 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \int_0^{\infty} \int_0^{4\pi} \rho(r) Y_{lm}^*(\omega) d\omega \cdot r^2 j_l(sr) dr \times \\ &\quad \times (-1)^m \int_0^{\infty} \int_0^{4\pi} \rho(r') Y_{lm}(\omega') d\omega' \cdot r'^2 j_l(sr') dr' = \\ &= 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (-1)^m \int_0^{\infty} \rho_{lm}(r) j_l(sr) r^2 dr \int_0^{\infty} \rho_{lm}(r') j_l(sr') r'^2 dr'. \end{aligned}$$

Здесь использованы соотношение (5.11) и равенство

$$Y_{lm}^*(\omega) = (-1)^m Y_{lm}(\omega).$$

Учитывая далее (5.15), получаем окончательно

$$I(s) = 2\pi^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l |A_{lm}(s)|^2. \quad (5.17)$$

Таким образом, интенсивность малоуглового рассеяния математически можно записать в виде суммы квадратов трансформант Ханкеля соответствующего порядка от мультипольных компонент рассеивающей плотности. Физически же это означает, что использование разложения по сферическим функциям позволяет разделить рассеивающую плотность на такие составляющие

$$\rho_{lm}(r) = \rho_{lm}(r) Y_{lm}(\omega), \quad (5.18)$$

которые вносят аддитивный вклад в общую интенсивность рассеяния. Такой способ описания малоугловой дифракции весьма удобен. Действительно, как мы видели ранее, при записи $\rho(r)$ в виде суммы нескольких слагаемых (например, в методе вариации контраста, § 4.2) неизбежно появление в выражении для интенсивности перекрестных членов, которые усложняют описание. Здесь же каждой составляющей (5.18) отвечает определенная амплитуда рассеяния $A_{lm}(s)$, а перекрестные члены отсутствуют. Поэтому разложение рассеивающей плотности на мультипольные составляющие представляется весьма логичным способом описания изотропного малоуглового рассеяния.

Сферические гармоники $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ суть функции, заданные на сфере единичного радиуса, которые имеют вполне ясный физический смысл. В табл. 5.1 даны общие формулы и явные выражения для некоторых гармоник. Нулевая гармоника Y_{00} равна константе и определяет равномерное распределение плотности на поверхности сферы (рис. 5.4а). При $l=1$ (дипольные члены) плотности $\rho_{lm}(r)$ имеют два полюса с противоположными знаками, члены с $l=2$ (квадрупольные) обладают четырьмя полюсами и т. д. (рис. 5.4б, в). Гармоники с $m=0$ (аксиальные) имеют аксиальную симметрию (не зависят от угла φ), гармоники с $m=l$ (секториальные) делят поверхность на $2l$ равных секторов переменного знака (рис. 5.5).

Угловое разрешение, которое дают отдельные гармоники, определяется их номерами l и m . Возрастание этих индексов приводит к тому, что функции (5.18) дают все более детальное разрешение по углам и, следовательно, все более уменьшающийся характерный размер угловых неоднородностей. В соответствии с общими правилами дифракции это должно приводить к тому, что характерные максимумы на соответствующих частичных амплитудах $|A_{lm}(s)|^2$ должны сдвигаться в сторону больших углов. Математически это получается за счет изменения порядка преобразования Ханкеля (5.15). Анализ выражения (5.15) приводит к еще одному интересному выводу. Рассмотрим это преобразование для двух

Таблица 5.1. Сферические гармоники $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ *)

l, m	$Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$	l, m	$Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$
0, 0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	2, ± 2	$\frac{3}{2} \sqrt{\frac{5}{96\pi}} \cdot (1 - \cos 2\vartheta) \exp(\pm 2i\varphi)$
1, 0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos \vartheta$	3, 0	$\frac{1}{16} \sqrt{\frac{7}{\pi}} \cdot (5 \cos 3\vartheta + 3 \cos \vartheta)$
1, ± 1	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \cdot \sin \vartheta \cdot \exp(\pm i\varphi)$	3, ± 1	$\frac{3}{8} \sqrt{\frac{7}{48\pi}} \cdot (\sin \vartheta + 5 \sin 3\vartheta) \exp(\pm i\varphi)$
2, 0	$\frac{1}{8} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cdot (3 \cos 2\vartheta + 1)$	3, ± 2	$\frac{15}{4} \sqrt{\frac{7}{480\pi}} \cdot \cos \vartheta (\cos \vartheta - \cos 3\vartheta) \times$ $\times \exp(\pm 2i\varphi)$
2, ± 1	$\frac{3}{2} \sqrt{\frac{5}{24\pi}} \cdot \sin 2\vartheta \cdot \exp(\pm i\varphi)$	3, ± 3	$\frac{15}{4} \sqrt{\frac{7}{2880\pi}} \cdot (3 \sin \vartheta - \sin 3\vartheta) \times$ $\times \exp(\pm 3i\varphi)$

Общая формула:

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \cdot P_l^m(\cos \vartheta) \exp(im\varphi),$$

$0 \leq \vartheta \leq \pi, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi$

$P_l^m(\cos \vartheta)$ — присоединенные функции Лежандра l -го рода.

Зональные гармоники:

$$Y_{l0}(\vartheta, \varphi) = Y_{l0}(\vartheta) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \cdot P_l(\cos \vartheta), \quad P_l(\cos \vartheta) \text{ — полиномы Лежандра.}$$

Секториальные гармоники:

$$Y_{ll}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi(2l)!}} \cdot 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2l-1) \cdot \sin^l \vartheta \cdot \exp(il\varphi).$$

радиальных функций $\rho_{lm}(r)$ и $\rho_{nh}(r)$. Ясно, что если равны сами радиальные функции, а также $l=n$, то при любых m и k мы будем иметь $A_{lm}(s) = A_{nh}(s)$. Следовательно, двум, вообще говоря, разным плотностям (5.18) может отвечать одна и та же частичная амплитуда. Этот факт имеет аналогию в квантовой механике. Как известно [2], сферические гармоники представляют собой собственные функции оператора момента импульса. При этом стационарные состояния системы, отвечающие одному и тому же l , обладают одинаковой энергией, а от значения m зависит только величина проекции момента на выделенное направление z .

Рассмотренные особенности поведения функций $A_{lm}(s)$ качественно представлены на рис. 5.4 (радиальные функции плотностей

(5.18) положены равными $\rho_{lm}(r) = \delta(r-R)$, $R = \text{const}$). Если использовать представление сферических функций Бесселя в виде ряда [138]

$$j_l(sr) = \sum_{p=0}^{\infty} d_{lp}(sr)^{l+2p} = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p (sr)^{l+2p}}{2^p p! [2(l+p)+1]!}, \quad (5.19)$$

то видно, что функции $A_{lm}(s)$ при $s \rightarrow 0$ ведут себя как s^l (в частности, при $s=0$ все $A_{lm}(s)$, кроме $A_{00}(s)$, равны нулю). Формулы

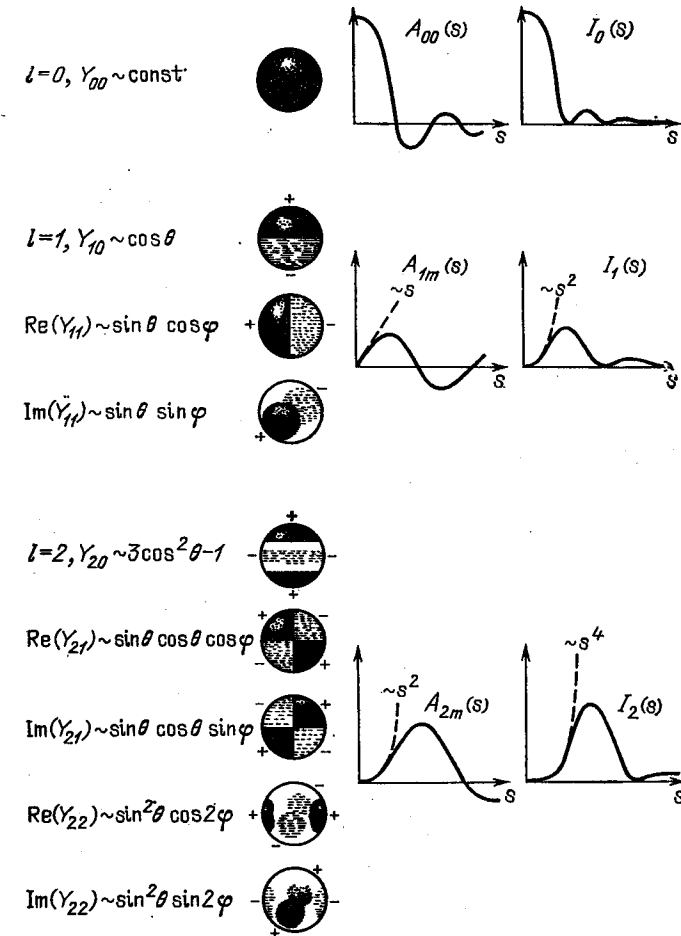


Рис. 5.4. Сферические гармоники и рассеяние частичными мультипольными компонентами плотности

(5.10) и (5.17) дают возможность представить в явном виде те неоднозначности, которые допускает структурная интерпретация дан-

ных малоуглового рассеяния. Действительно, перепишем (5.10) в виде

$$\rho(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \rho_l(r), \quad (5.20)$$

где

$$\rho_l(r) = \sum_{m=-l}^l \rho_{lm}(r) Y_{lm}(\omega) \quad (5.21)$$

— частичные мультипольные плотности. Изменение гармоник

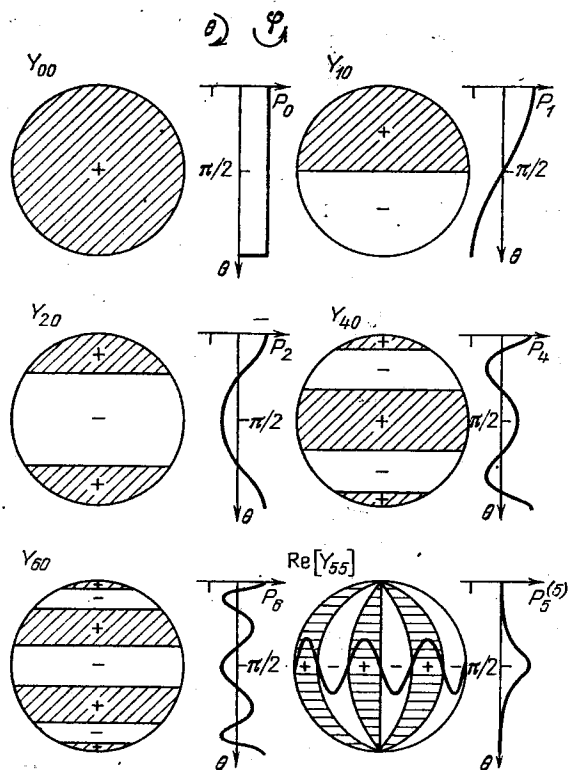


Рис. 5.5. Распределение плотности на поверхности сферы для аксиальных и секториальных гармоник

$Y_{lm}(\omega)$ при вращении системы координат на эйлеровы углы α, β, γ записывается в виде

$$Y_{lm}(\omega') = \sum_{m'=-l}^l \mathcal{D}_{mm'}^l(\alpha, \beta, \gamma) Y_{lm'}(\omega), \quad (5.22)$$

где $\mathcal{D}_{mm'}^l(\alpha, \beta, \gamma)$ — так называемые $\mathcal{D}$ -функции, образующие матрицу конечных вращений [2]. Из симметрических свойств

$\mathcal{D}$ -функций [140] можно показать, что при произвольном вращении в пространстве плотности (5.20), определяемом соотношением (5.22), функция

$$I_l(s) = \sum_{m=-l}^l |A_{lm}(s)|^2 \quad (5.23)$$

не меняется. Поэтому разложению (5.17) отвечает множество функций $\rho(r)$, построенных согласно (5.10) с произвольными независимым вращением частичных плотностей (5.21). При этом, хотя функции $\rho_{lm}(r)$ будут одними и теми же, плотности $\rho(r)$ могут значительно меняться (рис. 5.6 и 5.7). Кроме этого, функция $I(s)$, как обычно для дифракционных методов, не зависит от выбора начала координат при описании $\rho(r)$, изменение положения которого будет приводить к смещению положения частицы и к соответствующему изменению вида радиальных функций.

Таким образом, основные формулы мультипольной теории описывают полный набор структур $\rho(r)$, которые могут давать заданную интенсивность рассеяния. Чтобы использовать эту теорию для определения структур, необходимо, во-первых, уметь восстанавливать радиальные функции $\rho_{lm}(r)$ из суммы (5.17) и, во-вторых, уметь строить по ним (с учетом всех неоднозначностей) структуру частицы. Рассмотренные неоднозначности определения $\rho(r)$ при известных функциях $\rho_{lm}(r)$ из-за возможности независимого вращения частичных плотностей могут быть в принципе преодолены

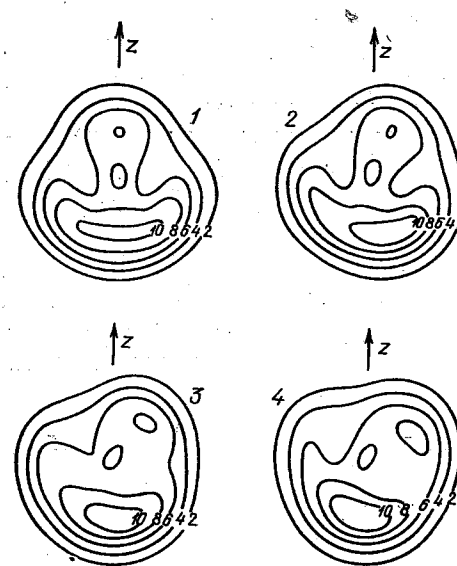


Рис. 5.6. Пример различных структур, получаемых вращением частичных плотностей (даны сечения плотностью $z=0$; структура 1 аксиально-симметричная)

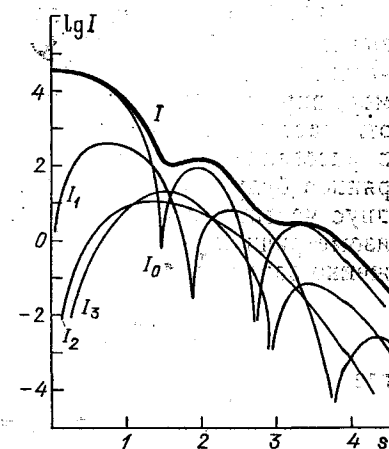


Рис. 5.7. Кривая $I(s)$ и частичные интенсивности $I_{l0}(s)$ ($l=0, 1, 2, 3$), отвечающие структурам, приведенным на рис. 5.6

при наличии некоторой априорной информации о частице. Зато при разбиении суммы (5.17) на отдельные слагаемые можно получить, вообще говоря, произвольное число каких угодно функций $\rho_{lm}(r)$. Поэтому задача о разбиении интенсивности рассеяния на частичные амплитуды, отвечающие реальной структуре частицы, обязательно требует наличия дополнительной информации и является основной при использовании данного математического аппарата. От возможности ее решения и зависит в конечном счете практическая ценность мультипольной теории. Ниже рассматриваются различные подходы к этой проблеме.

§ 5.4. Определение мультипольных составляющих интенсивности рассеяния

Методы выделения частичных амплитуд требуют той или иной априорной информации о частице и применимы, как правило, к определенным классам структур. Общим для всех этих методов является предположение о возможности удовлетворительного описания структуры с помощью конечного числа мультипольных составляющих, что позволяет разбивать интенсивность рассеяния на конечное число слагаемых (5.17). Такое допущение лучше всего работает для компактных частиц глобулярной формы — в этих случаях ряд (5.10) сходится быстро, и в рамках того разрешения, которое дает метод малоуглового рассеяния, отбрасывание высоких гармоник может быть оправдано. В то же время для сильно анизотропных частиц уже ограничение конечным числом гармоник может приводить к значительным погрешностям. Поэтому сразу же можно отметить, что аппарат сферических гармоник может быть применен в основном к глобулярным частицам.

5.4.1. Изометричные частицы. Мультипольное разложение оказывается удобным использовать для интерпретации рассеяния на частицах изометричной формы (такие структуры образуют, например, вирусы, липопротеиды, мономерные хроматины). Поскольку эти частицы близки к сферически-симметричным, основной вклад в рассеяние вносит нулевой мультиполь. Гармоники высших порядков будут существенно отличаться от нуля при $r \approx R$ (R — радиус частицы в сферическом приближении) и будут формировать изометричную внешнюю форму частицы. Поэтому можно приближенно записать

$$\rho(r) \approx \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \rho_{00}(r) + \sum_{l=1}^{\infty} \rho_l \delta(r-R) H_l(\omega), \quad (5.24)$$

где

$$H_l(\omega) = \sum_{m=-l}^l a_{lm} Y_{lm}(\omega).$$

Тогда интенсивность рассеяния

$$I(s) \approx 2\pi^2 A_{00}^2(s) + 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} c_l^2 R^4 j_l^2(sR)$$

$(c_l = \rho_l \sum_{m=-l}^l a_{lm})$. Для изометричных структур симметрия частицы накладывает определенные ограничения на возможные номера гармоник, присутствующих в разложении (5.24). Так, для икосаэдрического случая разрешенные значения $l=6p+10q+15r$ (p, q, r — целые [141]), и первый ненулевой мультиполь отвечает $l=6$. Особенности изометричной структуры могут приводить к тому, что первой ненулевой компонентой окажется и мультиполь более высокого порядка. Практически порядок ненулевых мультиполей и их вклад (определяемый величинами c_l^2) можно оценить, исходя из отклонений структуры от сферической симметрии (при этом максимум вклада от данного мультиполя отвечает максимуму соответствующей функции Бесселя $j_l(sR)$; см. рис. 5.4, а также далее рис. 5.8). Такой подход применялся для анализа особенностей изометричного строения белковой оболочки некоторых сферических вирусов [80, 142].

5.4.2. Однородные частицы. Другим частным случаем, когда априорной информации оказывается достаточно для выделения отдельных мультипольных компонент, является однородная частица. Этот случай имеет важное практическое значение, поскольку однородное приближение часто используется при анализе малоугловых данных, и, кроме того, кривую рассеяния «формой» частицы можно определить методом вариации контраста (п. 4.2.1).

После соответствующей нормировки кривой интенсивности $I_c(s)$ можно положить

$$\rho_c(r) = \Phi_p(r) = \begin{cases} 1, & 0 \leq r \leq F(\omega) \\ 0, & r > F(\omega), \end{cases}$$

где $F(\omega)$ — функция, описывающая форму частицы, $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$. Ясно, что при таких условиях разложение (5.17) не может быть произвольным — между амплитудами $A_{lm}^c(s)$ должна существовать определенная связь. Вывод соответствующих соотношений был проведен в работах [143, 144].

Если представить $F(\omega)$ в виде ряда

$$F(\omega) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l f_{lm} Y_{lm}(\omega), \quad (5.25)$$

где

$$f_{lm} = \int_{\omega} \rho_c(r) Y_{lm}^*(\omega) d\omega,$$

то, учитывая (5.15), имеем

$$A_{lm}^c(s) = i^l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{r=0}^{F(\omega)} \int_{\omega} Y_{lm}^*(\omega) d\omega \cdot j_l(sr) r^2 dr.$$

Используя (5.19), получаем

$$A_{lm}^c(s) = i^l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{d_{lp}}{l+2p+3} f_{lm}^{(l+2p+3)} s^{l+2p}, \quad (5.26)$$

где

$$f_{lm}^{(q)} = \int_{\omega} F^q(\omega) Y_{lm}^*(\omega) d\omega.$$

Подставляя (5.26) в выражение (5.17), имеем

$$I_c(s) = 2\pi^2 \sum_{n=0}^{\infty} a_n s^{2n},$$

где

$$a_n = \sum_{l=0}^n \sum_{p=0}^{n-l} \sum_{m=-l}^l \frac{d_{lp} d_{l, n-p} f_{lm}^{(l+2p+3)} f_{lm}^{*(2n+l-2p+3)}}{(l+2p+3)(2n+l-2p+3)}. \quad (5.27)$$

Таким образом, коэффициенты разложения a_n функции $I_c(s)$ оказываются связанными с коэффициентами f_{lm} , определяющими форму частицы. Величины a_n удобно определять через характеристическую функцию $\gamma(r)$. Действительно, разлагая в степенной ряд функцию $\sin x/x$ в выражении (2.23), можно записать

$$I_c(s) = 4\pi \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} \int_0^D \gamma(r) r^{2n+2} dr \cdot s^{2n},$$

откуда

$$a_n = \frac{(-1)^n}{4\pi(2n+1)!} \int_0^D \gamma(r) r^{2n+2} dr.$$

Рассчитав из экспериментальной кривой $I_c(s)$ коэффициенты a_n , можно в принципе восстанавливать коэффициенты f_{lm} и далее форму исследуемой частицы. Однако прямым способом решить нелинейную систему (5.27) не удастся, поэтому приходится прибегать к разного рода приближенным методам. В [144] при изучении 50S субчастицы рибосомы для решения этой системы применен итерационный алгоритм — задавалась некоторая исходная форма и поиск решения осуществлялся последовательными приближениями. Критериями правильности решения служили согласие коэффициентов a_n для восстановленной модели с экспериментальными, а также устойчивость решения по отношению к начальному приближению. Было проведено около 100 расчетов при разных начальных приближениях и разном числе гармоник в (5.25). Определенная с помощью этого метода модель формы субъединицы представлена на рис. 5.8. Она построена из гармоник с $l=0, 1, 2, 3$ и отвечает пространственному разрешению около 100 Å. В целом, как было показано в [143], система (5.26) может обеспечивать единственное решение, если число неизвестных не превышает шести.

5.4.3. Разделение бесселевых функций. Рассмотренные методы выделения мультипольных составляющих интенсивности рассеяния относились фактически к случаю определения формы однородных частиц (что зачастую может быть достигнуто и путем подбора пробных моделей). Однако поиск разложения (5.17) оказывается возможно вести и при более общих предположениях о структуре частицы.

Основой для выделения составляющих из суммы (5.17) могут служить рассмотренные в § 5.3 особенности поведения функций $A_{lm}(s)$. В работах [95, 96] были предприняты попытки разбиения интенсивности рассеяния на отдельные составляющие с помощью последовательного увеличения разрешения: к кривой $I(s)$ подгонялись мультипольные составляющие с $l=0, 1, 2, \dots$ на тех участках, на которых вклад от них должен быть максимальным (см. рис. 5.4), затем следующий мультиполь подгонялся к остатку и т. д.

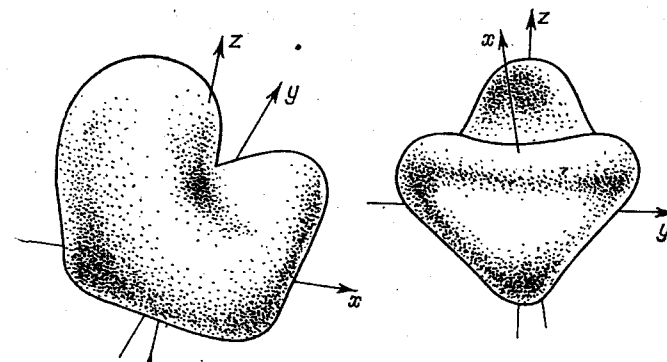


Рис. 5.8. Восстановление формы 50S субчастицы рибосомы [144]

Такой подход, однако, допускает значительный произвол в выборе функций $A_{lm}(s)$ и не позволяет достаточно надежно восстанавливать распределение $\rho(r)$. Метод разложения, основанный на учете особенностей поведения интегралов (5.15) от бесселевых функций разного порядка, предложен в [145, 146]. Основные положения этого метода приводятся ниже.

Одним из наиболее существенных физических условий, которые можно наложить на возможные решения, является условие конечности носителя радиальных функций $\rho_{lm}(r)$: поскольку размеры любой частицы ограничены, существует такое значение R , что при $r > R$ имеем $\rho(r) \equiv 0$ (а значит, и $\rho_{lm}(r) \equiv 0$). Это условие для интегральных преобразований Ханкеля (5.15), как и для рассмотренного в § 5.2 случая фурье-преобразования, накладывает дополнительные ограничения на возможный вид функций $A_{lm}(s)$. Отметим сразу же, что если под R понимать расстояние от центра тяжести до более удаленной от него точки частицы, то это автоматически снимает проблему неоднозначностей из-за возможности сдвига начала координат — оно предполагается помещенным в центр тяжести частицы. Однако, как уже отмечалось ранее, вклад от гармоник с разным m при одном и том же l в интенсивности рассеяния различить в принципе невозможно. Поэтому условие finiteness радиальных функций может быть использовано для таких частиц, у которых вклад какой-либо гармоники $\rho_l(r) = \rho_{lm}(r)$ в каждую частичную плотность (5.21) (а значит, и в частичную ин-

тенсивность (5.23)) существенно превышает вклад остальных, так что можно записать

$$\rho_l(r) = \rho_l(r) Y_{lk}(\omega), \quad I_l(s) = |A_l(s)|^2,$$

где $\rho_l(r)$ финитны, а $A_l(s)$ связаны с ними преобразованием (5.15). Наиболее наглядным является случай аксиально-симметричной частицы $\rho(r) = \rho(r, \theta)$ — для нее $\rho_{lm}(r) \equiv 0$ при $m \neq 0$, $k = 0$ и $\rho_l(r) = \rho_{l0}(r)$. Отметим, кстати, что в этом случае существенно упрощается и проблема построения функции $\rho(r)$ по плотностям $\rho_l(r)$, ибо любое вращение частичной плотности на угол θ , отличный от π , нарушает аксиальную симметрию.

Учитывая еще допущение, что плотность частицы удовлетворительно представима конечным числом $L+1$ гармоник, задачу (5.17) о разбиении интенсивности на частичные амплитуды можно переформулировать в виде

$$I(s) = 2\pi^2 \sum_{l=0}^L |A_l(s)|^2, \quad (5.28)$$

причем спектры (5.16) функций $A_l(s)$ ограничены величиной R .

При сделанных допущениях поведение функций $A_l(s)$ обладает вполне определенными особенностями. На рис. 5.9 приведены функции $A_l(s)$, отвечающие одной и той же ступенчатой финитной функции $\Pi(r-R)$ для разных l . Из этого рисунка видно, что отражением распределения угловых неоднородностей, отвечающего данному номеру гармоники (порядку функции Бесселя) l , и финитности радиальных функций является определенный порядок

следования участков, на которых данная амплитуда вносит максимальный вклад в общую интенсивность рассеяния. При этом угловые неоднородности присущи данной гармонике вне зависимости от вида радиальной функции, а величина R играет роль масштабного множителя по оси абсцисс. Поэтому изменения относительного вклада различных гармоник в значительной степени связаны с их номерами. Эта особенность поведения функций $A_l(s)$ может служить основой для построения алгоритма разложения интенсивности на сумму (5.28).

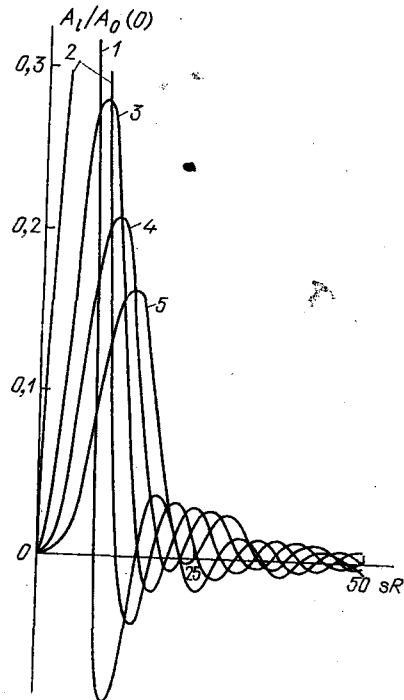


Рис. 5.9. Амплитуды рассеяния частичными плотностями с $\rho_l(r) = \Pi(r-R)$: 1 — $l=0$; 2 — $l=1$; 3 — $l=2$; 4 — $l=3$; 5 — $l=4$

Действительно, пусть задано $L+1$ функций $\rho_l^{(k)}(r)$, удовлетворяющих условию финитности и определяющих в обратном пространстве функции $A_l^{(k)}(s)$ и, согласно (5.28), интенсивность $I^{(k)}(s)$, вообще говоря, не совпадающую с $I(s)$. Перенормируем $A_l^{(k)}(s)$ на интенсивность $I(s)$ с сохранением их относительного вклада:

$$\tilde{A}_l^{(k)}(s) = A_l^{(k)}(s) [I(s)/I^{(k)}(s)]^{1/2}. \quad (5.29)$$

Полученные амплитуды $\tilde{A}_l^{(k)}(s)$ будут обеспечивать выполнение (5.28), но определяемые ими, согласно (5.16), радиальные функции $\tilde{\rho}_l^{(k)}(r)$ не будут, вообще говоря, удовлетворять условию финитности. Поэтому положим

$$\rho_l^{(k+1)}(r) = \tilde{\rho}_l^{(k)}(r) \Pi(r-R). \quad (5.30)$$

Функции $\rho_l^{(k+1)}(r)$ определяют амплитуды следующего приближения.

Таким образом, формулами (5.29) и (5.30) определяется итерационный процесс, на каждом шаге которого происходит перераспределение частичных амплитуд в соответствии с номерами гармоник l , величиной R и интенсивностью рассеяния $I(s)$. В качестве нулевого приближения, если никакой априорной информации, кроме условия финитности, о радиальных функциях нет, естественно выбрать сами ступенчатые функции (1.26). Для контроля сходимости можно использовать R -факторы:

$$R_l = \frac{\int_0^\infty [I(s) - I^{(k)}(s)]^2 s^4 ds}{\int_0^\infty I^2(s) s^4 ds} \quad (5.31)$$

— рассогласование между $I(s)$ и интенсивностью на k -й итерации и

$$R_\rho^{(l)} = \frac{\int_0^R [\rho_l^{(k)}(r) - \rho_l^{(k+1)}(r)]^2 r^2 dr}{\int_0^R [\rho_l^{(k)}(r)]^2 r^2 dr} \quad (5.32)$$

— рассогласование между результатами двух последовательных итераций. Введение весовых множителей s^4 и r^2 следует из теоремы Парсеваля для трансформант Ханкеля [3]:

$$\int_0^R \rho_{lm}^2(r) r^2 dr = \int_0^\infty A_{lm}^2(s) s^2 ds.$$

Легко видеть, что итерационный процесс (5.29), (5.30) является своего рода обобщением метода «box-function refinement», к которому он сводится при $L=0$ (сферически-симметричная частица). Как показано в [146], такой процесс сходится к истинной функции $I(s)$. Однако при $L>0$ это не гарантирует сходимости к истинным радиальным функциям. Эффективность методики проверялась в [145, 146] на ряде модельных примеров. При этом задавались исходные распределения $\rho(r)$, по соответствующим радиальным функциям рассчитывались интенсивности $I(s)$ (на некоторых конечных интервалах $0 \leq s \leq s_{\max}$), затем по ним восстанавливались радиальные функции и далее модельная структура. Результаты мо-

дельных расчетов показали, что применение алгоритма (5.29), (5.30) часто приводит к накоплению погрешностей (за счет неустойчивости преобразований (5.16) при разрывных функциях $\tilde{A}_l^{(k)}(s)$) и может существенно исказить результат даже при точной информации (функция $I(s)$, набор гармоник, величина R). Пример восстановления набора модельных радиальных функций (в качестве их использованы три первых ненулевых радиальных коэффициента однородного эллипсоида вращения, $c/a=2$) приведен на рис. 5.10.

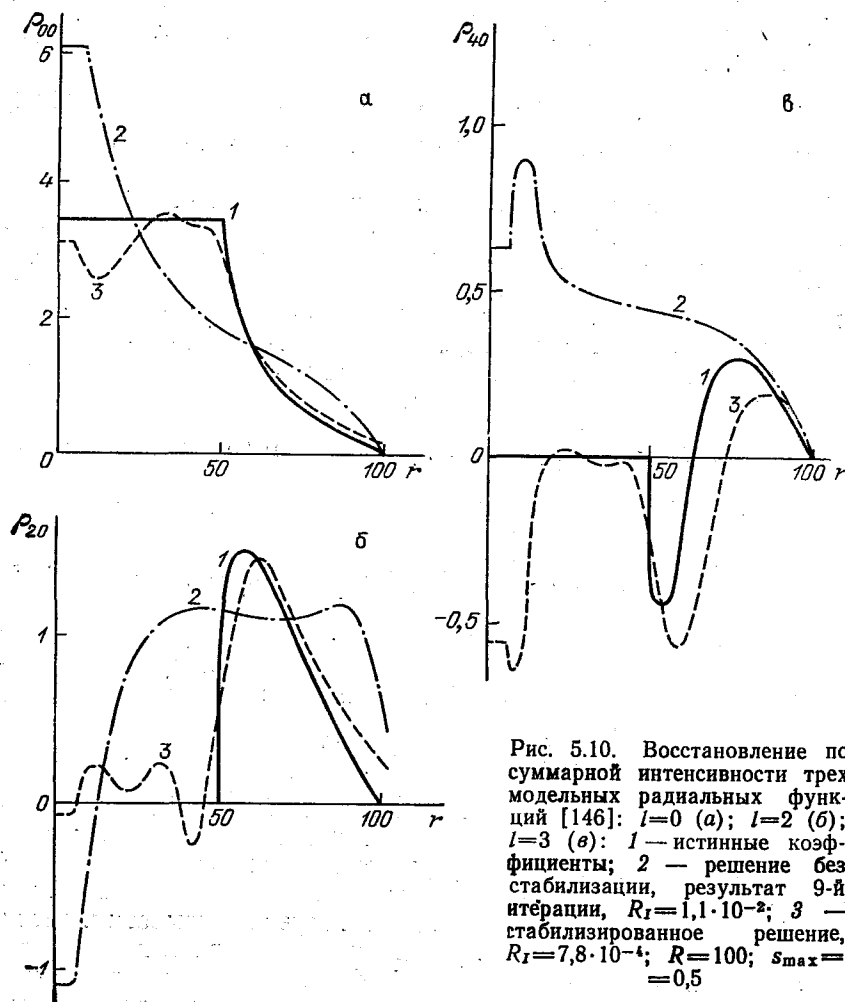


Рис. 5.10. Восстановление по суммарной интенсивности трех модельных радиальных функций [146]: $l=0$ (а); $l=2$ (б); $l=3$ (в): 1 — истинные коэффициенты; 2 — решение без стабилизации, результат 9-й итерации, $R_l=1,1 \cdot 10^{-2}$; 3 — стабилизированное решение, $R_l=7,8 \cdot 10^{-4}$; $R=100$; $s_{\max}=0,5$

Для стабилизации решения использовано дополнительное условие — ограниченность плотности по величине

$$\rho_{\min} \leq \rho^{(k)}(r) \leq \rho_{\max} \quad (5.33)$$

для $0 \leq r \leq R$. Здесь

$$\rho^{(k)}(r) = \sum_{l=0}^L \rho_l^{(k)}(r) Y_{l0}(\omega).$$

Для выполнения условия (5.33) (которое заведомо нарушается при неустойчивости результатов) вводятся поправки $\Delta \rho_l(r)$ к радиальным функциям при одновременном требовании минимальности R_l -фактора (5.31). Соответствующую задачу можно записать

$$\rho_{\min} - \rho^{(k)}(r) \leq \Delta \rho(r) \leq \rho_{\max} - \rho^{(k)}(r), \quad (5.34)$$

$$\min \left\{ \int_0^\infty \left[I(s) - 2\pi^2 \sum_{l=0}^L (A_l^{(k)}(s) - \Delta A_l(s))^2 s^4 ds \right] \right\}, \quad (5.35)$$

где

$$\Delta \rho(r) = \sum_{l=0}^L \Delta \rho_l(r) Y_{l0}(\omega), \quad 0 \leq r \leq R,$$

а $\Delta A_l(s)$ связаны с $\Delta \rho_l(r)$ преобразованиями (5.15). Представляя $\Delta \rho_l(r)$ в виде линейных комбинаций обобщенных полиномов Лагерра $L_n^{(\omega)}(r^2)$ [138], удастся выполнить преобразования (5.15) для поправок аналитически. Считая $\Delta A_l(s)$ малыми по сравнению с $A_l^{(k)}(s)$, можно линейаризовать функционал (5.35) и привести (5.34), (5.35) к стандартному виду задачи линейного программирования, решение которой позволяет найти искомые поправки. Соответствующие формулы для аксиально-симметричного случая выглядят следующим образом. Поправки к радиальным функциям записаны в виде

$$\Delta \rho_l(r) = r^l \exp(-r^2/2) \sum_{n=0}^K c_n L_n^{(l+1/2)}(r^2),$$

где K — максимальный порядок полинома Лагерра, а набор коэффициентов c_n представляет собой вектор решения $\{x\}$ задачи линейного программирования

$$\min \sum_{v=1}^B b_v x_v, \quad \sum_{v=1}^B a_{\mu v} x_v \geq d_\mu, \quad 1 \leq \mu \leq \alpha,$$

где

$$b_v = b_{ln} =$$

$$= (-1)^n \int_0^\infty s^4 A_l^{(k)}(s) [I^{(k)}(s) - I(s)] \exp(-s^2/2) s^l L_n^{(l+1/2)}(s^2) ds,$$

$$x_v = c_{ln}, \quad \beta = (L+1)(K+1),$$

$$l = \{(v-1)/K\}, \quad n = v - (K-1)l - 1,$$

α — число ограничений, $\alpha > \beta$, r_μ , θ_μ — сетка координат ограничений,

$$a_{\mu v} = r_\mu^l \exp(-r_\mu^2/2) L_n^{(l+1/2)}(r_\mu^2) (-1)^n Y_{l0}(\theta_\mu),$$

$$d_\mu = \{[1 - (-1)^\mu]/2\} [\rho^{(k)}(r_\mu, \theta_\mu) - \rho_{\max}] + \{[1 + (-1)^\mu]/2\} [\rho_{\min} - \rho^{(k)}(r_\mu, \theta_\mu)].$$

Отметим, что использование ограничений (5.33) проводится тогда, когда процесс (5.29), (5.30) уже не приводит к существенному улучшению R_I -фактора, а о справедливости линеаризации функционала (5.35) можно судить по поведению R_I -фактора после наложения ограничений. Из рис. 5.9 видно, что наложение ограничений существенно улучшает решение. Применение этого алгоритма позволяет, как показано в [146], восстанавливать структуру аксиально-симметричных частиц. При этом метод устойчив к погрешностям во входных параметрах (кривой $I(s)$, величинах R , $\rho_{\min}$, $\rho_{\max}$), что было исследовано в [146] на модельных примерах (величина R варьировалась до $\pm 10\%$, $\rho_{\min}$, $\rho_{\max}$ — до $\pm 20\%$). Наиболее существенные искажения могут возникать из-за того, что любая частица описывается, вообще говоря, бесконечным рядом (5.10), а ведется поиск конечного разложения (5.28). Однако, как уже отмечалось в начале параграфа, для глобулярных частиц ряд по сферическим гармоникам сходится быстро, и его первые члены достаточно хорошо передают их структуру. Например, восстановление по кривой интенсивности рассеяния модельного тела, приведенного на рис. 5.11, проводилось по конечному набору гармоник ($L=4$), хотя интенсивность рассеяния данной моделью представляется бесконечным рядом (5.10).

Применимость рассмотренного метода для структурных исследований определяется в каждом конкретном случае априорными сведениями о строении частицы, от которых зависит возможность определения набора гармоник Y_{lk} . Величину R можно оценить из малоугловых данных путем сопоставления величин R_g , D и анизотропии частицы, значения $\rho_{\min}$ и $\rho_{\max}$ определяются из химического состава частицы и растворителя. Разрешение при восстановле-

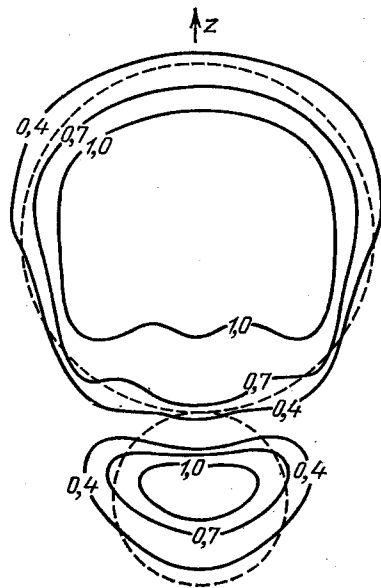


Рис. 5.11. Восстановление модельного тела из двух соприкасающихся шаров [146]. Плотность тела $\rho(r)=1$, радиусы шаров $R_1=54,5$; $R_2=27,3$; $R=100$; $s_{\max}=0,5$. Показано сечение плоскостью, проходящей через ось вращения (задана стрелкой). Штриховая линия — сечение шаров, сплошные линии — уровни плотности восстановленной структуры

нии определяется двумя параметрами: угловое — максимальным номером гармоники в разложении (5.28) (оно равно $\pi/(L+1)$) и радиальное — величиной вектора рассеяния $s_{\max}$, до которого известна кривая рассеяния (оно составляет $2\pi/s_{\max}$). Реконструирование структуры по получившимся радиальным функциям существенно упрощается для аксиально-симметричных тел — в этом случае имеются лишь неоднозначности за счет возможности смены знака у каждой радиальной функции $\rho_l(r)$ и поворота на π частичных плотностей $\rho_l(r)$. Поэтому число независимых решений равно 2^{M-2} , где M — число используемых гармоник. На практике $M=4-5$, поэтому решение может быть найдено простым перебором с учетом дополнительной информации о частице. Таким образом, аксиально-симметричные (или близкие к ним) частицы представляют собой наиболее удобный объект для восстановления этим методом.

В общем случае применять метод значительно сложнее. Прежде всего, для использования итерационной процедуры необходимо, чтобы выполнялись предположения о наличии для каждого l такой гармоники Y_{lk} , вклад которой существенно превышает вклад остальных. Далее, если удалось восстановить соответствующие радиальные функции, при построении распределения плотности необходимо, вообще говоря, проводить полный анализ независимого вращения частичных плотностей на произвольные углы θ и ϕ . Поэтому ясно, что применение метода в общем случае (если это вообще возможно) требует существенной дополнительной информации о частице. Так, для выяснения вопроса о том, какие гармоники играют наибольшую роль в разложении (5.10), могут оказаться полезными данные о субъединичном строении, осях симметрии, других особенностях четвертичной структуры частицы. При наличии априорной информации можно также использовать последовательное увеличение разрешения. Можно, например, задавшись достаточно малым значением L , отбирать для данных l такие k , которые дадут структуру, не противоречащую на данном уровне разрешения имеющейся информации о частице. На каждом шаге можно проводить анализ независимого вращения частичных плотностей, после чего улучшать угловое разрешение, принимая во внимание гармоники более высокого порядка. Однако такие подходы, разумеется, в значительной степени зависят от наличия априорной информации и не поддаются алгоритмизации.

5.4.4. Примеры прямого определения структуры. Здесь мы приведем два примера использования метода, описанного в п. 5.4.3, для структурных исследований: определения структуры биологических объектов — бактериофага Т7 и иммуноглобулина М в растворах.

Бактериофаг Т7 — это крупный бактериальный вирус (молекулярная масса $5,6 \cdot 10^7$ дальтон, размер $870 \text{ \AA}$), содержащий двуспиральную молекулу ДНК и лизирующий клетки бактерий *E. coli*. Этот объект последние годы активно исследовался различными

методами. При этом, если общие весовые и геометрические параметры, форма фаговой частицы изучены достаточно хорошо, ряд вопросов, связанных с его внутренней структурой, оставался открытым. Основная проблема — проблема взаимодействия фаговой ДНК с белками — исследовалась рядом авторов. В работах [147, 148] предлагались модели укладки внутрифаговой ДНК в концентрические сферические слои либо в коаксиальный соленоид. Результаты [149, 150] говорят в пользу существования белкового ядра в центральной части фазовой частицы. Отметим, что работы эти выполнены с помощью различных методов (рентгеновское и нейтронное рассеяние, электронная микроскопия, круговой и линейный дихроизм), причем каждый метод определяет свои, специфические условия приготовления образцов и, следовательно, состояние исследуемых фаговых частиц. Это затрудняет построение по данным этих методов единой картины внутреннего строения вируса.

В [51] было проведено малоугловое рентгеновское исследование бактериофага Т7 и получена единая кривая рассеяния вплоть до $s = 1,35 \text{ \AA}^{-1}$, что соответствует разрешению $4,7 \text{ \AA}$ (рис. 5.12). На основе этой кривой был прецизионно определен ряд геометрических и весовых параметров частицы и предложена ее модель в однородном приближении. При этом, однако, основные данные извлекаются из начальной части кривой ($s < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$) и большая часть экспериментальной информации остается неиспользованной. Такое положение характерно для большинства малоугловых исследований.

В [146] для интерпретации кривой рассеяния бактериофагом Т7 был применен описанный выше итерационный метод определения мультипольных составляющих. Априорная информация о фазе Т7 позволяла с хорошей степенью приближения считать объект аксиально-симметричным. Исходные параметры для применения прямого метода (величины R , $\rho_{\min}$, $\rho_{\max}$, набор гармоник) определялись как по малоугловым данным, так и с учетом дополнительной информации о частице. Для интерпретации использовался участок кривой рассеяния до $s_{\max} = 0,57 \text{ \AA}^{-1}$, что отвечает радиальному разрешению $12 \text{ \AA}$ (рис. 5.13). Угловое разрешение при восстановлении составляло 25° (максимальный номер гармоники $l = 7$). На рис. 5.14 приведен получившийся результат — карта электронной плотности бактериофага Т7 в сечении, содержащем ось вращения. Сечение головки фага выглядит как сглаженный шестиугольник с ребром около $350 \text{ \AA}$, отросток представляет собой прямой круговой цилиндр радиусом $110 \text{ \AA}$ и высотой около $180 \text{ \AA}$. В центральной части имеется глобулярное белковое ядро диаметром около $240 \text{ \AA}$. ДНК внутри фага образует секторные области упаковки в концентрические слои (расстояние между ними составляет около $25 \text{ \AA}$). В части, примыкающей к хвостовой, имеется цилинд-

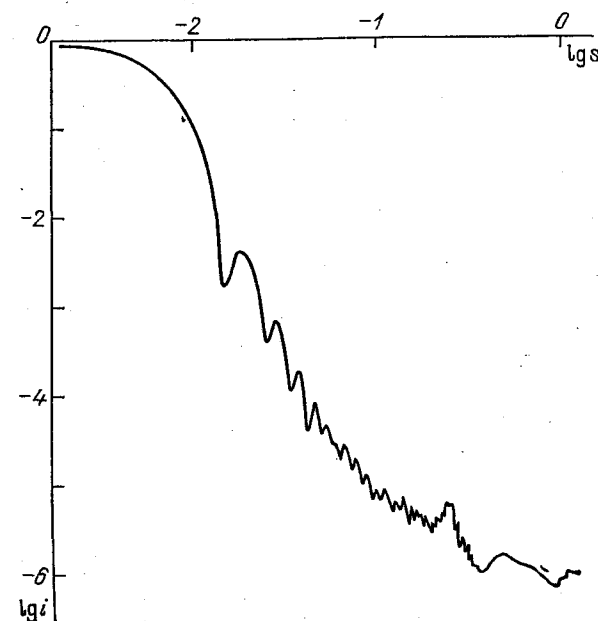


Рис. 5.12. Единая кривая малоуглового рентгеновского рассеяния бактериофагом Т7 [51]

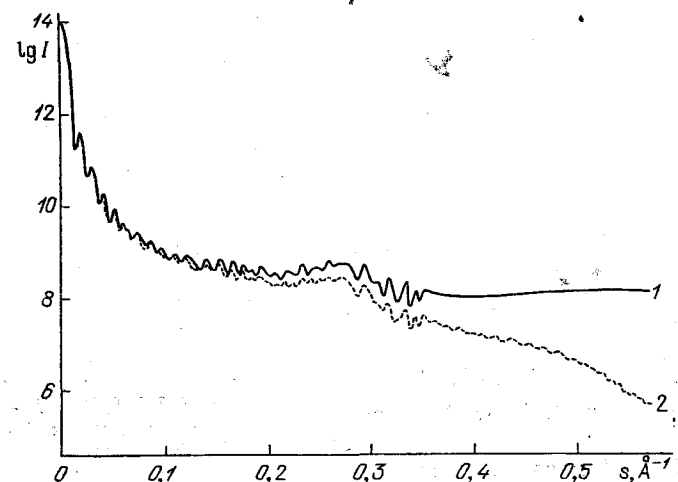


Рис. 5.13. Участок кривой рассеяния фагом Т7, использованный при интерпретации прямым методом [146]: 1 — эксперимент; 2 — рассеяние восстановленной структурой

рическая область радиусом $80 \text{ \AA}$ с повышенной концентрацией ДНК (в целом же ДНК гидратирована существенно больше белка). Кривая рассеяния восстановленной структурой приведена на рис. 5.13 и хорошо соответствует экспериментальным данным вплоть до значений s , соответствующих радиальному разрешению. Все определенные характеристики фага T7 находятся в хорошем согласии с результатами других методов, а данные по его внутренней структуре позволяют выдвинуть единую модель укладки ДНК в головке фага и ее взаимодействия с белками.

Другим примером использования метода является прямое определение строения и конформационных переходов в молекуле иммуноглобулина М (IgM). Нативная частица IgM, согласно совокупности данных разных методов, представляет собой плоскую звездообразную структуру, состоящую из пяти субъединиц [151, 152], каждая из которых подобна молекуле иммуноглобулина G (IgG), структура которого известна из рентгеноструктурного анализа [153]. В процессе функционирования, а также при изменениях внешних условий (температуры, pH) в молекуле IgM происходят существенные конформационные пе-

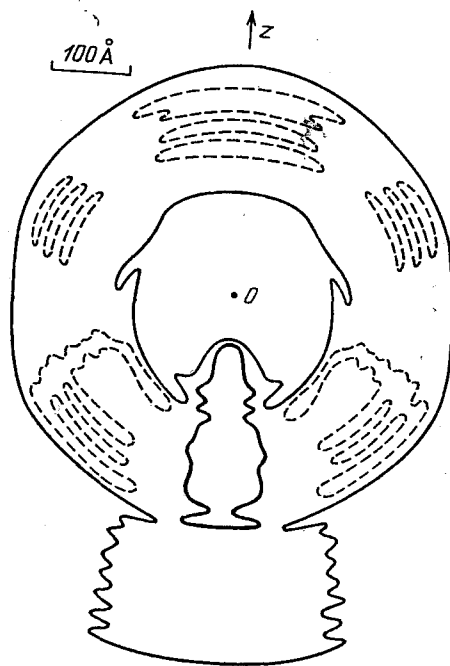


Рис. 5.14. Карта электронной плотности бактериофага T7 [146]. Сплошные линии — уровень $0,38 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ (гидратированный белок); штриховые линии — $0,42 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ (сильно гидратированная ДНК); жирная кривая — $0,52 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ (слабо гидратированная ДНК). Приведено сечение, содержащее ось вращения z

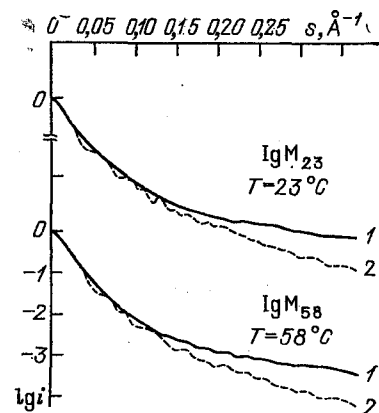


Рис. 5.15. Кривые рентгеновского малоуглового рассеяния при $T=23$ и 58°C [156]: 1 — экспериментальные кривые; 2 — кривые рассеяния восстановленными структурами

рестройки [152, 154, 155]. В [156] прямой метод использован для интерпретации кривых рентгеновского малоуглового рассеяния молекулами IgM в растворе при температуре 23 и 58°C , которые соответствуют нативному и модифицированному состояниям. Кривые рассеяния приведены на рис. 5.15 и измерены вплоть до $s_{\text{max}} = 0,35 \text{ \AA}^{-1}$ (разрешение $18 \text{ \AA}$).

Величины R оценивались из экспериментальных данных и составили $190 \pm 10 \text{ \AA}$ для IgM₂₃ и $160 \pm 10 \text{ \AA}$ для IgM₅₈, значения

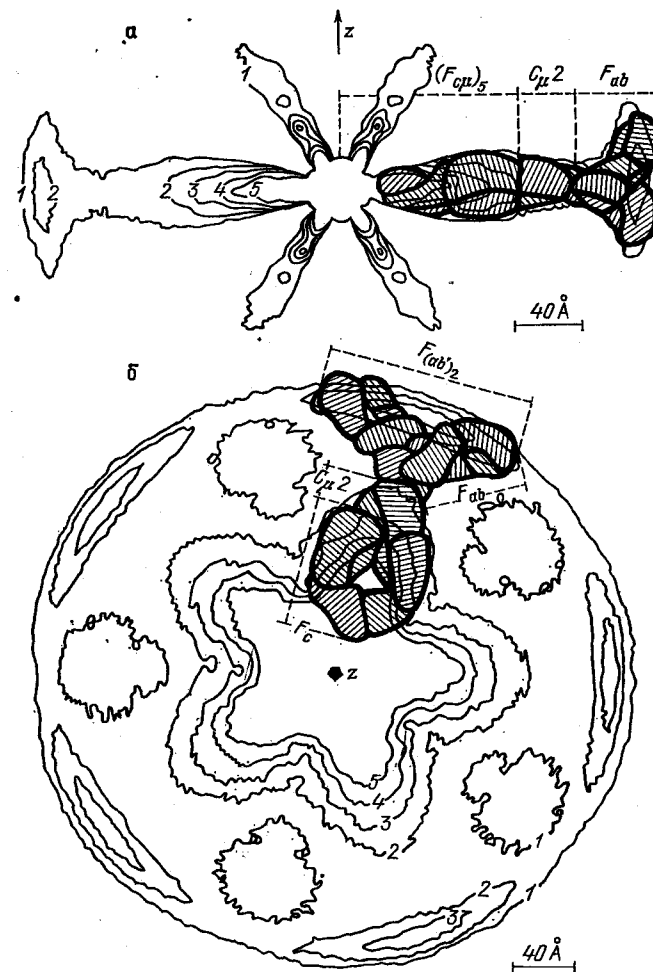


Рис. 5.16. Карта электронной плотности молекулы IgM₂₃ [156]. Показаны сечения, содержащее ось z (а) и перпендикулярное ей (б). Изолинии обозначают уровни электронной плотности: 1 — $0,35 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$; 2 — $0,36 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$; 3 — $0,37 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$; 4 — $0,38 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$; 5 — $0,39 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

$\rho_{\min}=0$, $\rho_{\max}=0,08 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ (последнее дается разностью электронных плотностей белка и растворителя). Для выбора гармоник Y_{lh} использовалась априорная информация. Сплюснутая общая форма молекулы нативного IgM₂₃ описывается рядом четных аксиальных гармоник $Y_{2n,0}$ ($n=0, 1, \dots$), звездообразная структура (экваториальное распределение плотности с симметрией пятого порядка по оси z) дается секториальной гармоникой Y_{55} (см. рис. 5.8). Для IgM₂₃ набор гармоник был $Y_{00}, Y_{20}, Y_{40}, Y_{55}, Y_{60}$, причем учет нечетных гармоник на результате практически не сказывался. В то же время для IgM₅₈ гармоника Y_{10} играет существенную роль, что свидетельствует об асимметрии молекулы относительно плоскости $z=0$. Для того чтобы иметь то же число гармоник, что и в случае нативного IgM, был использован набор $Y_{00}, Y_{10}, Y_{20}, Y_{40}, Y_{55}$.

После восстановления радиальных функций по методу п. 5.4.3 проводилось реконструирование структуры молекул IgM₂₃ и IgM₅₈. При этом перебирались все возможные комбинации знаков радиальных функций (под знаком $\rho_l(r)$ понимается знак первого максимума $A_l(s)$). Для IgM₂₃ наилучший результат дает чередующаяся последовательность знаков четных гармоник, обычная для сплюснутых аксиально-симметричных тел: $0 \ 2 \ 4 \ 6$ (знак $\rho_5(r)$, равно как и ее повороты в плоскости экватора, роли не играют). На рис. 5.16а приведены изолинии восстановленной структуры в сечении, содержащем ось z (аксиальное сечение: для наглядности пятая гармоника в этот синтез не включена). На рис. 5.16б показаны уровни электронной плотности в сечении плоскостью $z=0$, на этих же рисунках приведено размещение молекулы IgM₂₃ (представлена одна IgG-подобная субъединица согласно данным [153]). При построении структуры IgM₅₈ наиболее вероятным представляется результат, отвечающий комбинации знаков $0 \ 1 \ 2 \ 4$

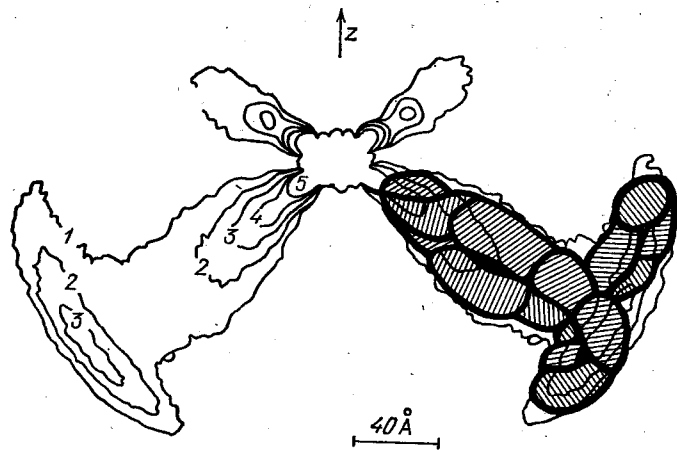


Рис. 5.17. Карта электронной плотности в аксиальном сечении IgM₅₈ [156].
Обозначения те же, что и на рис. 5.15а

(аксиальное сечение вместе с вписанной молекулой приведено на рис. 5.17). Полученные прямым методом результаты согласуются с общими представлениями о строении и механизме функционирования молекулы IgM.

§ 5.5. Заключение

Разработка и использование прямых методов является одним из самых перспективных направлений в интерпретации данных малогоугольного рассеяния монодисперсными системами. Возможность прямого определения строения частицы без длительного перебора возможных моделей, как в методе моделирования, или без тонких дополнительных экспериментов, как в методах вариации контраста и изоморфных замещений, разумеется, весьма привлекательна. Следует, однако, помнить, что и прямые методы требуют наличия дополнительной информации об объекте, а возможности их применения и однозначности решения в значительной степени зависят от особенностей функции распределения плотности $\rho(r)$.

В случаях, когда плотность описывается одномерной функцией $\rho(\xi)$ и проблема сводится к задаче определения знаков амплитуды рассеяния, оказывается возможным однозначное восстановление структуры частицы. Часто встречается случай, когда частицу можно описать функцией двух переменных (однородные частицы — функцией $F(\omega)$, аксиально-симметричные — функцией $\rho(r, \theta)$). Для таких частиц оказался весьма плодотворным подход, использующий математический аппарат сферических гармоник. Методы поиска мультипольных составляющих рассеивающей плотности, описанные в § 5.4, позволяют при наличии минимальной априорной информации реконструировать структуру частицы с достаточно высоким разрешением. В общем случае трехмерной функции $\rho(r)$ задача наиболее сложна, а однозначное восстановление структуры прямым методом крайне затруднительно. При определенных условиях возможно применять алгоритм, описанный в п. 5.4.3, однако для реконструкции функции $\rho(r)$ в этом случае требуется значительная априорная информация.

Можно надеяться, что дальнейшее развитие прямых методов позволит более полно использовать структурную информацию, содержащуюся в кривых рассеяния изотропными монодисперсными системами.

ГЛАВА 6

МАЛОУГЛОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Важной областью применения методов малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов является изучение строения полимерных веществ. Малоугловые исследования могут проводиться как в растворах различной концентрации, так и в твердом (аморфном, кристаллическом) состоянии. С помощью этих исследований часто удается получать информацию о строении полимеров, недоступную другим методам.

Полимерные вещества как объект метода малоуглового рассеяния обладают рядом специфических особенностей. Так, полимерные макромолекулы в растворе и в аморфном состоянии образуют, как правило, весьма рыхлую конформацию — так называемый статистический клубок, кристаллы полимеров состоят из хаотически ориентированных совокупностей ламеллярных слоев. Полимерные образцы практически всегда полидисперсны — в них входят макромолекулы с разной молекулярной массой. Поэтому для анализа строения полимеров используют специальные приемы интерпретации, отличающиеся от рассмотренных в ч. II.

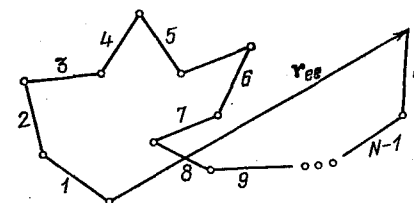
В § 6.1 кратко разбираются основные модели конформации полимерных макромолекул и картины малоуглового рассеяния такими моделями, анализируется влияние полидисперсности полимерных образцов. § 6.2 посвящен применению рассмотренных моделей для анализа конформации полимеров в растворе и в аморфном состоянии. Приемы исследования слоистых структур, которые образуют полимеры, закристаллизованные из раствора или из расплава, описываются в § 6.3. Некоторые типы ориентированных полимерных структур и возможности анализа их строения по картине неизотропного малоуглового рассеяния рассмотрены в § 6.4.

§ 6.1. Модели полимерных цепей

В этом параграфе мы кратко рассмотрим основные модели, с помощью которых описываются цепные макромолекулы в растворах, а также соотношения для интенсивности малоуглового рассеяния такими моделями. При этом мы не будем останавливаться на деталях теории конформации цепных макромолекул, изложение которой можно найти в ряде монографий (например, [157—159]).

6.1.1. Гауссовы цепи. Для описания конформации цепной макромолекулы удобна модель, в которой цепь представляется в виде совокупности N сочлененных элементов (статистических сегментов) длины l каждый; в частности, ими может быть N мономерных единиц размером l (рис. 6.1). В такой цепи возможны взаимодействия двух типов: ближнего порядка (между соседними элементами цепи) и дальнего порядка (между элементами, далекими друг от друга по цепи, но близкими в пространстве). В этом пункте мы будем предполагать, что присутствуют только близкие взаимодействия (наличие дальних взаимодействий определяется растворителем, в котором находится полимерная цепь, и приводит к дополнительным эффектам, которые будут рассмотрены в п. 6.1.3).

Рис. 6.1. Схематическое представление цепной молекулы. Цифрами показаны номера статистических сегментов



В силу того, что полимерные макромолекулы могут принимать огромное многообразие конформаций, имеет смысл говорить лишь об их статистически средних характеристиках в растворе. Одной из наиболее важных таких характеристик является среднее расстояние между элементами цепи. Можно показать, что для достаточно удаленных друг от друга i -го и j -го элементов цепи (таких, что $|i-j| > 30$ — это позволяет использовать статистические закономерности) плотность вероятности того, что расстояние между ними равно r_{ij} , дается гауссовым распределением

$$P(r_{ij}) = \left(\frac{3}{2\pi \langle r_{ij}^2 \rangle} \right)^{3/2} 4\pi r_{ij}^2 \exp \left\{ -\frac{3 r_{ij}^2}{2 \langle r_{ij}^2 \rangle} \right\}, \quad (6.1)$$

где $\langle r_{ij}^2 \rangle$ — средний квадрат расстояния между сегментами,

$$\langle r_{ij}^2 \rangle = \int_0^\infty r_{ij}^2 P(r_{ij}) dr_{ij}.$$

Такие цепи носят название гауссовых [159].

Наиболее простой моделью гауссовой цепи является свободно-сочлененная цепь [160]. Она составлена из N векторов l_i одинаковой длины l , причем углы между соседними векторами могут с равной вероятностью принимать любые значения. Средний квадрат расстояния между концами цепи

$$\langle r_N^2 \rangle = \langle r_{ee}^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{i,j} l_i l_j \right)^2 \right\rangle = Nl^2 + 2 \sum_{i>j} \langle l_i l_j \rangle.$$

Поскольку корреляция между сегментами отсутствует, $\langle l_i l_j \rangle = 0$ при $i \neq j$ и

$$\langle r_{ee}^2 \rangle = Nl^2. \quad (6.2)$$

Этот результат (средний квадрат расстояния между концами цепи пропорционален числу статистических сегментов) имеет, как мы увидим дальше, весьма общий характер для невозмущенных цепей. Средний радиус инерции свободно-сочлененной цепи дается соотношением

$$R_g^2 = \frac{l^2 N(N+2)}{6(N+1)} \approx \frac{l^2 N}{6} = \frac{\langle r_{ee}^2 \rangle}{6}. \quad (6.3)$$

Отсюда, обозначая $L = lN$ контурную длину цепи, M_L молекулярную массу на единицу длины, имеем

$$R_g^2 = lL/6 = Ml/6 M_L = K_r \cdot M. \quad (6.4)$$

Характеристическое отношение $K_r = R_g^2/M$ зависит только от строения мономеров данной цепи.

Другой моделью гауссовой цепи является цепь с фиксированными валентными углами, отличающаяся от предыдущей тем, что валентный угол между связями α фиксирован (рис. 6.2). В этом случае [161]

$$\langle r_{ee}^2 \rangle = L l (1 + \cos \alpha) / (1 - \cos \alpha),$$

что совпадает с (6.2), если полагать статистический сегмент равным $l' = l(1 + \cos \alpha) / (1 - \cos \alpha)$. Для этой модели соотношения (6.3), (6.4) также справедливы, если учитывать замену l на l' .

Аналогичные результаты можно получить, если учитывать и корреляции между внутренними углами вращения ϕ . В целом соотношения (6.2)–(6.4) справедливы для любых линейных (неразветвленных) гауссовых цепей при соответствующем выборе величины статистического элемента цепи l .

Для расчета интенсивности малоуглового рассеяния цепной молекулой необходимо усреднить по всем конформациям формулу Дебая (2.16). Легко видеть, что

$$\left\langle \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} \right\rangle = \int_0^\infty P(r_{ij}) \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} dr_{ij}.$$

Учитывая, что вес каждого члена с данным расстоянием r_{ij} определяется величиной $(N - |i - j|)$, получаем для нормированной интенсивности рассеяния цепной молекулы

$$i(s) = \frac{2}{N^2} \sum_{|i-j|=0}^N (N - |i - j|) \int_0^\infty P(r_{ij}) \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} dr_{ij}.$$

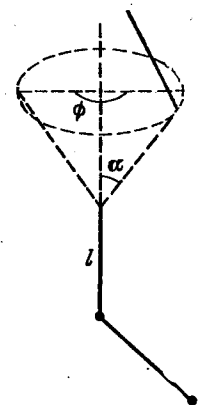


Рис. 6.2. Цепь с фиксированным углом поворота. l — длина звена, α — валентный угол, ϕ — угол поворота

Подстановка гауссова распределения дает [162]

$$i_G(s) = 2(e^{-x} + x - 1)/x^2, \quad (6.5)$$

где $x = s^2 R_g^2$. Таким образом, для идеальной гауссовой цепи нормированная интенсивность малоуглового рассеяния определяется только одним параметром, а именно R_g . Для начальной части кривой (6.5) справедлива аппроксимация Гинье (см. п. 3.1.1), однако асимптотика рассеяния гауссовой цепью при больших s не подчиняется закону Порода для компактных частиц (см. п. 2.4.4): легко видеть, что при $s \rightarrow \infty$ имеем $i_G(s) \sim s^{-2}$, причем

$$\lim_{s \rightarrow \infty} [s^2 i_G(s)] = \frac{2}{R_g^2} (1 - 1/s^2 R_g^2). \quad (6.6)$$

Если интенсивность рассеяния известна в абсолютных единицах ($j_G(s) = i_G(s) \cdot M$), то, кроме R_g , из этой кривой определяются молекулярная масса M и величина характеристического отношения для данной цепи K_r .

Все сказанное выше относится к линейным макромолекулам. Для разветвленных макромолекул, у которых длина боковых ветвей сравнима с длиной основной цепи, разделение на «основную» и «боковые» цепи теряет смысл, так же как и понятие «расстояние между концами цепи». Геометрию разветвленной цепи можно характеризовать только величиной ее радиуса инерции R_{gb} . Ясно, что чем больше цепь разветвлена, тем более она компактна, поэтому отношение

$$g = R_{gb}^2 / R_g^2$$

где R_g — радиус инерции линейной макромолекулы той же степени полимеризации, служит мерой разветвленности макромолекулы (см., например, [163]).

6.1.2. Персистентная цепь. Гауссов клубок служит весьма хорошим приближением для описания поведения целого ряда полимеров в растворах (при отсутствии дальних взаимодействий) уже при степенях полимеризации в несколько десятков (что отвечает молекулярной массе в несколько тысяч). В то же время имеются полимеры, для которых эта модель неприменима даже при молекулярных массах до сотен тысяч. Это обусловлено повышенной жесткостью цепей таких полимеров (например, некоторых производных целлюлозы), вследствие чего число независимых сегментов в цепи становится слишком мало для применения статистических законов (в этом смысле такие цепи аналогичны коротким гибким цепям). Для описания таких макромолекул удобно использовать модель персистентной (червеобразной) цепи [164].

Эта модель является предельным случаем рассмотренной в предыдущем пункте цепи с фиксированными валентными углами: при неизменной длине цепи L и расстоянии между концами r_{ee} длина звена и угол между звеньями стремится к нулю. Такая цепь имеет непрерывную кривизну, которую можно характеризовать

средним косинусом угла между касательными к цепи в двух выбранных точках

$$\langle \cos \psi \rangle = \exp(-l_p/a),$$

где l_p — контурная длина цепи между этими точками. Величина a (персистентная длина цепи) служит мерой жесткости цепи и определяется как такой отрезок цепи, средний косинус угла между концами которого равен $1/a$.

Для среднеквадратического расстояния между концами цепи и радиуса инерции имеем [165]

$$\langle r_{ee}^2 \rangle = 2a^2 [L/a - 1 + \exp(-L/a)],$$

$$R_g^2 = a^2 \left\{ \frac{L}{3a} - 1 + \frac{2a}{L} \left[1 - \frac{a}{L} \left(1 - \exp\left(-\frac{L}{a}\right) \right) \right] \right\}.$$

Отсюда видно, что при $a \rightarrow \infty$ имеем $\langle r_{ee}^2 \rangle \approx L^2$, $R_g^2 \approx L^2/12$ (жесткая палочка), а при $a \ll L$ получаем $\langle r_{ee}^2 \rangle = 2aL$, $R_g^2 = aL/3$ (гауссова цепь с $l=2a$), т. е. с помощью персистентной цепи можно моделировать как самые жесткие, так и гибкие макромолекулярные цепи.

Кривая интенсивности малоуглового рассеяния персистентной цепью может быть качественно разбита на три участка. При $s \rightarrow 0$, как и для других частиц, она описывается гауссианом. При $s \rightarrow \infty$ крупномасштабные (по сравнению с толщиной цепи) особенности ее закручивания перестают влиять на интенсивность рассеяния, которая будет определяться асимптотикой рассеяния тонким стержнем длины L : $i_p(s) \sim \pi/sL$ (см. п. 2.4.5). В области средних углов

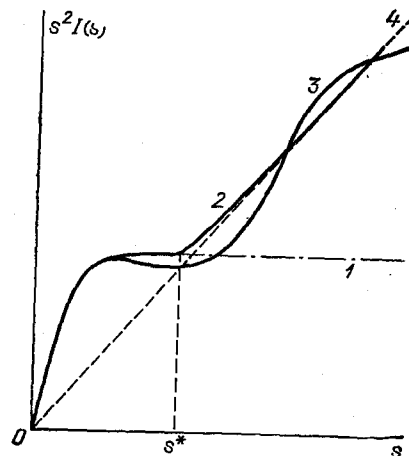


Рис. 6.3. Схематическое представление рассеяния моделями цепных молекул: 1 — гауссова цепь; 2 — персистентная цепь; 3 — персистентная цепь с персистентностью кривизны; 4 — асимптотика рассеяния бесконечно тонким стержнем

будет участок, на котором рассеяние персистентной цепью будет отвечать рассеянию гауссовой цепью с $l=2a$. На рис. 6.3 приведены схематически кривые рассеяния гауссовой и персистентными цепями на так называемом графике Кратки (зависимость $s^2 i(s)$ от s). Точка перехода s^* от асимптотики гауссова клубка к асимптотике стержня может быть определена из условия их пересечения:

$$2/R_g^2 = 12/Nl^2 = \pi/s^* Nl,$$

откуда $s^* l = 12/\pi$, т. е. $a = 1.91 s^*$. Таким образом, уже качественный анализ рассеяния персистентной цепью позволяет (если точка перехода может быть надежно локализована) оценить ее важнейший параметр — персистентную длину.

Для количественных расчетов интенсивности рассеяния персистентными цепями применяется метод Монте-Карло [166]: с помощью ЭВМ генерируется большое число случайных конфигураций цепи при заданном отношении L/a (значения l и a конечны, но малы) и рассчитанные интенсивности рассеяния усредняются. В дальнейшем были развиты также аналитические методы расчета $i_p(s)$. Так, в [167] выведена формула

$$i_p(s) = \frac{2[e^{-x} + x - 1]}{x^2} + \left[\frac{4}{15} + \frac{7}{15x} - \left(\frac{11}{15} + \frac{7}{15x} \right) e^{-x} \right] \frac{2a}{L},$$

где $x = Las^2/3$, дающая хорошую точность при $L > 20a$ и $s < 2/a$.

Дальнейшее развитие модель персистентной цепи получила в работе [168], где в качестве дополнительного условия используются ограничения на угол вращения ϕ (рис. 6.2), которые определяются «предпочтительным радиусом кривизны» цепи R_{curv} . Такая процедура приводит к появлению регулярностей в свертывании цепи и в свою очередь к осцилляциям кривой рассеяния, период которых уменьшается с ростом отношения R_{curv}/a (рис. 6.3, кривая 3).

6.1.3. Возмущенные цепи. Рассмотренные модели полимерных цепей, как отмечалось выше, базируются на предположении об отсутствии дальних взаимодействий в макромолекуле. Это допущение не всегда справедливо. На самом деле конформация макромолекул существенным образом зависит от растворителя.

Осмотическое давление раствора полимера Π может быть записано как

$$\Pi = \frac{RT}{M} c + A_2 c^2 + A_3 c^3 + \dots \quad (6.7)$$

(c — концентрация раствора, M — молекулярная масса полимера). Значения вириальных коэффициентов (для малых концентраций в основном A_2) определяют характер взаимодействия полимера с растворителем; при $A_2 < 0$ (хороший растворитель) будет преобладать отталкивание между сегментами, и цепь будет разворачиваться, при $A_2 > 0$ (плохой растворитель) преобладает притяжение, и цепь сжимается. В идеальном растворителе (так называемый θ -растворитель) $A_2 = 0$, и дальние взаимодействия в цепях практически отсутствуют, к ним применимы модельные рассуждения п. 6.1.1. Поэтому эксперименты, как правило, стремятся проводить в θ -точке.

Бывает, однако, так, что в силу различных причин измерения в θ -растворителе невозможны или нецелесообразны. Одним из простейших способов учета неидеальности растворителя является рассмотрение модели несамопересекающейся цепи, которая подчиняется всем правилам конструирования невозмущенных цепей, за исключением того, что данный статистический элемент не может находиться в объеме пространства, занятом прежде другим элемен-

том. Расчеты с использованием такой модели дают в асимптотике для $|i-j| \rightarrow \infty$ распределение вероятности [169]

$$P(r_{ij}) = Cr_{ij}^h \exp[-(r_{ij}/\sigma)^t], \quad (6.8)$$

где

$$C = \frac{t}{\sigma^{h+1} \Gamma[(h+1)/t]}, \quad \sigma^2 = \frac{\langle r_{ij}^2 \rangle \Gamma[(h+1)/t]}{\Gamma[(h+3)/t]},$$

$\Gamma(x)$ — гамма-функция. Распределение (6.1) является частным случаем (6.8) при $h=t=2$. Для радиуса инерции такая модель дает

$$R_g^2 = K_{r,\varepsilon} \cdot M^{1+\varepsilon}, \quad (6.9)$$

где $\varepsilon = (t-2)/t$ и $K_{r,\varepsilon}$ — постоянные.

Таким образом, характерной особенностью возмущенных цепей является нелинейная связь между квадратом радиуса инерции и молекулярной массой. Значения параметров ε , h и t определяются до известной степени эмпирически. Знак ε совпадает со знаком A_2 (естественно, $\varepsilon=0$ при $A_2=0$). Для достаточно длинных молекул в хороших растворителях $\varepsilon=0,2$.

Попытки расчета кривых рассеяния от возмущенных цепей основаны главным образом на использовании распределений типа (6.8) и условия (6.9). В общем виде асимптотика $i(s)$ может быть записана как

$$\lim_{s \rightarrow \infty} [Mi(s)] = f(\varepsilon, h, t) s^{2/(1+\varepsilon)} K_{r,\varepsilon}^{1/(1+\varepsilon)}, \quad (6.10)$$

где f — константа, зависящая от набора ε , h , t [170]. Поэтому величина ε может быть оценена из характера спада функции $i(s)$ при больших s . В целом получить для рассеяния возмущенными цепями формулу, столь же общую, как (6.5), не удается — характер поведения кривых рассеяния будет зависеть как от молекулярного веса растворенного полимера, так и от типа и температуры растворителя.

6.1.4. Молекулярно-массовое распределение. Выше были рассмотрены основные модели строения полимерных цепей в растворе и вид кривых малоуглового рассеяния такими моделями. Если бы исследуемые растворы полимеров представляли собой идеальные монодисперсные системы, состоящие из полимеров одинаковой длины (одинаковой молекулярной массы), то общая интенсивность рассеяния была бы пропорциональна интенсивности рассеяния одной частицей, как это рассмотрено в ч. II. На практике всегда в растворе одного и того же полимера присутствуют частицы с различной молекулярной массой — растворы полимеров в большей или меньшей степени полидисперсны. Характеристикой полидисперсности раствора может служить численное распределение $N(M)$, дающее относительное число молекул с данной молекулярной массой M или весовое (молекулярно-массовое) распре-

деление $W(M)$ (пропорциональное весовой доле молекул с данной массой):

$$W(M) dM = MN(M) / \int_0^\infty MN(M) dM.$$

Любой параметр X молекулы полимера, который определяется при изучении такой системы, получается соответствующим усреднением по распределениям $N(M)$ или $W(M)$. Наибольшее практическое значение имеют:

среднечисленное значение

$$\langle X \rangle_N = \int_0^\infty X(M) N(M) dM / \int_0^\infty N(M) dM,$$

средневесовое значение

$$\langle X \rangle_W = \int_0^\infty X(M) W(M) dM = \int_0^\infty X(M) MN(M) dM / \int_0^\infty MN(M) dM$$

и так называемое z -среднее

$$\langle X \rangle_z = \int_0^\infty X(M) N(M) M^2 dM / \int_0^\infty N(M) M^2 dM.$$

Параметр $\langle X \rangle_W / \langle X \rangle_N = U_X$ может служить оценкой ширины распределения.

Для кривой малоуглового рассеяния полидисперсной системой

$$I(s) = \int_0^\infty i(s, M) W(M) dM = \langle i(s) \rangle_z \cdot \langle M \rangle_W, \quad (6.11)$$

т. е. из этой кривой можно определять непосредственно средневесовое значение M и z -среднее других структурных параметров (в частности, $\langle R_g^2 \rangle_z$). Как отмечалось в п. 2.3.3, задача при исследовании полидисперсных образцов состоит, либо в отыскании фактора, либо в отыскании распределения $W(M)$ (или $D(R)$). Для полимеров вид распределения $W(M)$ можно в ряде случаев предсказать, исходя из условий полимеризации. Существует целый ряд распределений (см., например, [171]), среди которых одно из наиболее распространенных — распределение Шульца

$$W(M) = \frac{M^k}{\Gamma(k+1)} \left(\frac{k+1}{\langle M \rangle_W} \right)^{k+1} \exp \left[-(k+1) \frac{M}{\langle M \rangle_W} \right], \quad (6.12)$$

где $k=1/U_M$. Использование этого распределения для расчета интенсивности рассеяния полидисперсной системой гауссовых клубков дает [172]

$$\langle i(s) \rangle_z = \frac{2[(1+U\xi)^{-1/U} + \xi - 1]}{(1+U)\xi}, \quad (6.13)$$

где $\xi = \langle R_g^2 \rangle_z s^2 / (1+2U)$, $U = U_M - 1$. Для асимптотики

$$\lim_{s \rightarrow \infty} [s^2 \langle M \rangle_W \langle i(s) \rangle_z] = \frac{12M_L}{l} \left(1 - \frac{6M_L}{s^2 \langle M \rangle_{NL}} \right). \quad (6.14)$$

При известном значении $\langle M \rangle_w$ из этой асимптотики можно в принципе оценить величину $\langle M \rangle_n$. Величина l предполагается постоянной для заданного полимера и поэтому определяется так же, как и для монодисперсной системы. Значение $\langle R_g^2 \rangle_w$ может быть определено для гауссовых цепей по формуле [173]

$$\langle R_g^2 \rangle_w = \frac{1+U}{1+2U} \langle R_g^2 \rangle_z.$$

Для других цепей (у которых не выполняется пропорциональность (6.4)) связь между $\langle R_g^2 \rangle_w$ и $\langle R_g^2 \rangle_z$ носит более сложный характер [170].

§ 6.2. Анализ строения полимеров в растворе и аморфном состоянии

Здесь мы кратко рассмотрим основные возможности определения структурных характеристик полимеров, о которых говорилось выше. При этом внимание будет уделено в основном методическим аспектам. Примеры конкретных исследований желающие смогут найти в оригинальных работах или обзорах (например, [170, 174, 175]).

6.2.1. Полимеры в растворе. Общие параметры. Некоторые структурные характеристики полимеров в растворе могут быть найдены по начальному участку кривой малоуглового рассеяния без каких-либо предположений об особенностях строения полимерной цепи и виде функции молекулярно-массового распределения $W(M)$. К их числу относятся: средневесовая масса $\langle M \rangle_w$, z -средний радиус инерции $(\langle R_g^2 \rangle_z)^{1/2}$ и второй вириальный коэффициент A_2 . Для их определения, как правило, используется двойная экстраполяция кривой рассеяния к $s=0$ и $c=0$, предложенная Зиммом. Из (6.11) видно, что для начальной части бесконечно разбавленного раствора полимера можно записать

$$I^{-1}(s) = (\langle M \rangle_w \cdot \langle i(s) \rangle_z)^{-1} \approx \langle M \rangle_w^{-1} (1 + s^2/3 \langle R_g^2 \rangle_z)$$

(здесь $I(s)$ предполагается измеренной в абсолютных единицах — об абсолютных измерениях см. п. 3.3.2). Интерференционные эффекты при измерениях полимерных растворов конечной концентрации можно учесть с помощью известного соотношения Эйнштейна для интенсивности рассеяния света жидкостями и молекулярно-дисперсными растворами

$$I(s) \sim c \left[\frac{\partial}{\partial c} \left(\frac{\Pi}{RT} \right) \right]^{-1}.$$

Учитывая (6.7), можно записать, что для малых концентраций

$$c I^{-1}(s) \approx (\langle M \rangle_w \cdot \langle i(s) \rangle_z)^{-1} 2A_2 Q(s) \cdot c,$$

где $Q(s) \rightarrow 1$ при $s \rightarrow 0$. На графике Зимма откладывается зависи-

мость значений $c/I(s)$ для разных концентраций от аргумента $s^2 + c_0 \cdot c$, где константа c_0 выбирается так, чтобы слагаемые были одного порядка. По полученным данным проводится одновременная экстраполяция к нулевым значениям s и c (рис. 6.4). Тогда точка $s=c=0$ дает $\langle M \rangle_w$, а значения $\langle R_g^2 \rangle_z$ и A_2 определяются из наклонов прямых, отвечающих $c=0$ и $s=0$ соответственно. Такая экстраполяция, как правило, используется для полимерных образцов взамен экстраполяции к нулевой концентрации по графику Гинье, применяемой для растворов частиц (п. 3.3.1). В принципе обе эти экстраполяции равноправны. График Зимма дает, как правило, большее значение для $\langle R_g^2 \rangle_z$, чем график Гинье, поэтому сравнение обеих методик часто помогает уточнить результат [176].

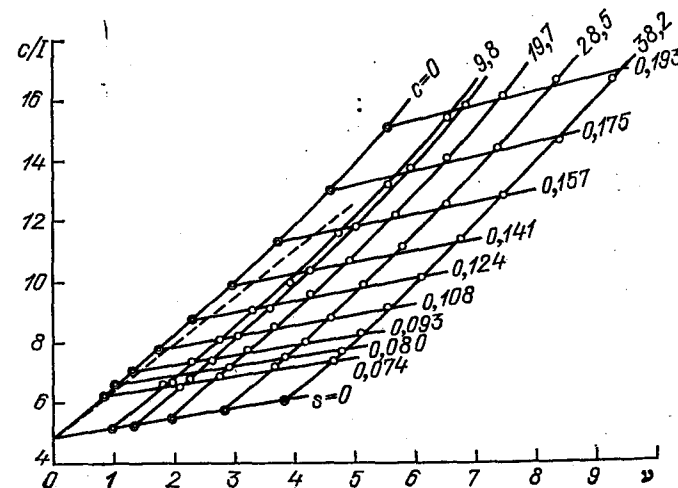


Рис. 6.4. График Зимма для кривой рентгеновского малоуглового рассеяния полиметилметакрилатом [176]. Переменная $v=0,1(1500s^2+c)$, s задано в $\text{\AA}^{-1}$, c — в мг/см^3

Определение общих параметров позволяет сделать ряд заключений о строении полимерной цепи в данном растворителе. На практике, как правило, стремятся, измеряя эти параметры для различных фракций одного и того же полимера, получить зависимости $\langle R_g^2 \rangle_z$ и A_2 от $\langle M \rangle_w$, что дает возможность судить о гауссовости цепи, о воздействии растворителя на молекулы разной длины и т. д. Кроме этого, определение $\langle R_g^2 \rangle_z / \langle M \rangle_w$ при известной величине K_r для данного полимера позволяет оценить параметр g , характеризующий разветвленность цепи (см. п. 6.1.1).

Полидисперсность. В принципе из кривой рассеяния $\langle i(s) \rangle_z$ при известном формфакторе $i(s) \cdot M$ можно пытаться определять молекулярно-массовое распределение $W(M)$. К этой кривой применимы методы нахождения полидисперсности в общем случае, разобранные далее в § 7.2. Однако при исследовании полимеров ис-

пользуют, как правило, двухпараметрические распределения типа (6.12). Наличие такого распределения учитывается при расчетах интенсивностей рассеяния моделями цепей, а его параметры (вместе с параметрами гипотетической модели) могут быть уточнены, например, с помощью подгонки модельной интенсивности к экспериментальным данным по МНК. Впрочем, в ряде случаев определения величин $\langle M \rangle_w$ и U достаточно для оценки степени полидисперсности образца (отметим, что величина $\langle M \rangle_n$ может быть определена независимо, например, с помощью осмометрических экспериментов).

Использование асимптотик. Анализ кривой рассеяния раствором полимера при больших углах дает возможность выяснить дополнительно ряд особенностей его строения. Так, для возмущенных гауссовых цепей асимптотика (6.10) позволяет оценить величину ϵ , определяющую эффект исключенного объема. Анализируя характер асимптотики убывания $\langle i(s) \rangle_z$, можно дать оценку разветвленности гауссовой цепи (см., например, [170]). Кроме этого, важные характеристики строения данной полимерной цепи могут быть получены с помощью моделирования ее строения. Из графика Кратки (см. рис. 6.3), как правило, сразу видно, какую — гауссову или персистентную — модель следует выбрать для описания строения данной цепи. Далее, параметры цепи отыскиваются из условия наилучшего согласия с экспериментальными данными. При моделировании учитывается, как уже отмечалось выше, полидисперсность образца. Кроме этого, для персистентных моделей зачастую оказывается необходимым учитывать и фактор толщины нити. Действительно, в расчетах п. 6.1.2 цепь считалась бесконечно тонкой. При конечной толщине нити с радиусом инерции толщины R_c можно записать

$$i_{pc}(s) \approx i_p(s) \exp(-R_c^2 s^2/2)$$

(ср. п. 3.1.4). Вторым сомножителем можно пренебречь, например, при $R_c \gg a$.

Использование указанных выше асимптотик позволяет рассчитать и величину статистического сегмента l . Отметим, однако, что локализация точки перегиба для персистентной цепи (рис. 6.3) зачастую бывает делом непростым, и поэтому приходится прибегать к моделированию с подгонкой параметров U , R_c , l .

Сказанное выше относится к изучению растворов малых концентраций. Для полуразбавленных ($c \sim 15\%$) и концентрированных растворов интерференционные эффекты могут приводить к существенно более сложным зависимостям получаемых параметров от концентрации. Обзор подходов, применяемых для анализа таких систем, можно найти в [174].

В заключение несколько слов о возможностях изучения гетерофазных полимерных объектов. К ним относятся прежде всего растворы блоксополимеров, цепи которых состоят из двух или более чередующихся группировок (блоков) различных мономеров. В этом случае методы анализа, применяемые для обычных поли-

меров, непригодны. Однако в случае не слишком большого числа блоков в сополимере (например, для dibлоксополимеров, у которых два блока) объект можно трактовать как частицу с несколькими компонентами, различающимися по рассеивающей плотности, и применять методы анализа строения неоднородных частиц, рассмотренные в гл. 4. Так, для dibлоксополимеров справедливы соотношения (4.23), (4.24), и, варьируя контраст, можно определять значения $\langle R_g^2 \rangle_z$ обоих блоков и расстояние $\langle L \rangle_z$ между их центрами тяжести. Для вариации контраста можно применять одновременно свет, рентгеновские лучи и нейтроны (см. п. 4.4.1) либо (в нейтронном рассеянии) изотопное замещение H/D (п. 4.2.3; см., например, [177]).

6.2.2. Аморфные полимеры. Имеются два принципиально разных подхода к изучению строения аморфных полимеров. При первом из них рассматривается рассеяние либо на флуктуациях плотности, либо на кластерном строении объекта. В таком случае можно надеяться определить с помощью малоуглового рассеяния термодинамические характеристики аморфных полимеров, а также наличие доменной структуры в их строении. Во втором подходе ставится задача определения строения отдельных цепей, составляющих полимер. Для этого готовят образцы, в которых незначительная часть макромолекул подвергнута модификации, изменяющей их рассеивающую способность. В этом случае объект можно рассматривать как разбавленный раствор модифицированного полимера в растворителе, представляющем собой обычный полимер. Это позволяет применять для анализа данных методики, рассмотренные в § 6.1, и искать особенности строения отдельных полимерных цепей в аморфном состоянии.

Анализ термодинамических характеристик и разделения фаз в аморфных полимерах проводится на основании общих соотношений, выведенных в § 2.5. Многочисленные эксперименты на различных аморфных полимерах [170] показали, что кривые малоуглового рассеяния имеют, как правило, характерный вид, изображенный на рис. 6.5, кривая 1. При этом нулевой пик интенсивности обусловлен гетерогенностью образца, а экстраполяция, отвечающая кривой 2, дает интенсивность рассеяния, обусловленную «жидкостным рассеянием» образца. Поэтому экстраполированное значение $I(0)$ должно быть пропорционально коэффициенту изотермического сжатия и абсолютной температуре согласно соотношению

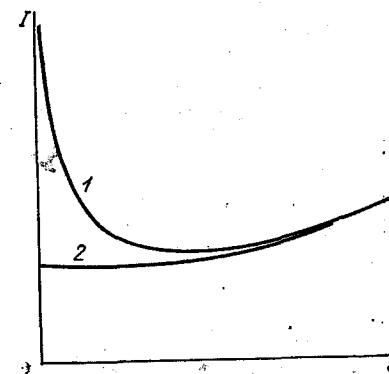


Рис. 6.5. Типичная кривая малоуглового рассеяния аморфным полимером: 1 — экспериментальная кривая; 2 — кривая, отвечающая жидкостному строению

(2.43). Эксперименты показали, что это соотношение хорошо выполняется для $T > T_g$ (температура перехода в стеклообразное состояние). При $T < T_g$ значение $I(0)$ практически не зависит от T и определяется сжимаемостью образца при $T = T_g$. Таким образом, малоугловые измерения позволяют локализовать точки фазовых переходов в аморфных полимерах.

Для кристаллических полимеров, помимо анализа их строения с помощью ламеллярной модели (§ 6.3), малоугловое рассеяние позволяет оценивать степень кристалличности образца (соотношение между объемами кристаллической и аморфной фаз) с помощью анализа значений породовского инварианта (см. п. 2.5.2). При анализе рассеяния на плотно упакованных образцах целлюлозы [178] была использована модель трехфазной системы (кристаллическая и аморфная целлюлоза и воздух) и показано, что объемная доля воздушных пор в образце не превышает 0,7%. Исследование непористых упакованных образцов целлюлозы (которые были получены при набухании целлюлозы в органическом растворителе и ее дальнейшем высушивании) служит примером анализа строения молекул натурального полимера и его кластерной структуры в аморфном состоянии [175, 178].

Для изучения конформации отдельных полимерных цепей в аморфных полимерах и в рентгеновском, и в нейтронном рассеянии применяются методы изоморфного (изотопного) замещения. В рентгеновском рассеянии это достигается приготовлением образцов, в которых небольшой процент молекул модифицирован метками, содержащими тяжелые атомы, в нейтронном — растворением в обычном полимере незначительного числа дейтерированных молекул. Изотопный обмен в нейтронном рассеянии более удобен, так как он вносит меньшие искажения в строение модифицированных молекул. Эксперименты с полиметилметакрилатом [179] и полистиролом [180] показали, что размеры макромолекул близки к их размерам в θ -растворителе, а зависимость $\langle R_g^2 \rangle_z$ от $\langle M \rangle_w$ носит линейный характер. Это свидетельствует в пользу теории Флори [159] строения аморфных полимеров как совокупности случайно упакованных невозмущенных гауссовых цепей. Дальнейшие нейтронные эксперименты с различными полимерами также подтвердили эту модель (в частности, в [181] для стеклообразного полиметилметакрилата найдено нулевое значение A_2). Аналогичные результаты были получены и с помощью рентгеновского рассеяния. Так, в [182, 183] проведен ряд экспериментов с полистиролом в концентрированном растворе и аморфном состоянии путем растворения сополимеров стирола и *p*-йодостирола в растворе полистирола в толуоле при разной концентрации. Для исключения влияния меток йода данные экстраполировались к нулевой концентрации йода. Данные в аморфном состоянии [182] согласовывались с нейтронными результатами, а в [183] прослежен переход от невозмущенного состояния цепей в аморфном полимере к возмущенному в растворе толуола (путем анализа результатов для разных концентраций раствора полистирола).

§ 6.3. Исследования кристаллических полимеров

При кристаллизации из расплава или из раствора полимерные вещества образуют, как правило, структуры, в которых наблюдается чередование кристаллических областей с параллельной укладкой макромолекул и аморфных, в которых сохраняется нерегулярный способ упаковки цепей. Как показали электронномикроскопические исследования, кристаллические области имеют форму ламелл (толщина $\sim 10^2$ Å). Кристаллические ламеллы с чередующимися аморфными слоями образуют стопки, в рамках которых они уложены параллельно, а ориентация стопок относительно друг друга хаотична. Данные малоуглового рассеяния такими образцами позволяют как оценивать общие характеристики (толщина слоев, степень кристалличности и т. п.), так и моделировать особенности кристаллической укладки отдельных полимерных цепей.

6.3.1. Ламеллярная модель. Строение идеального кристаллического полимера схематически показано на рис. 6.6. Здесь изображено сечение в плоскости, перпендикулярной плоскости ламелл; C , A и E — толщины кристаллического, аморфного и переходного слоев соответственно. Распределение плотности в стопке можно описать с помощью одномерной функции $\rho(z)$ (для резких границ $E=0$ и $\rho(z)$ принимает два значения: плотность кристаллического ρ_c и аморфного ρ_a полимера соответственно, $\rho_c > \rho_a$). Хаотическая ориентация стопок приводит к тому, что рассеянное излучение изотропно. Если размеры стопок достаточно велики, то рассеяние на их форме ненаблюдаемо (см. п. 2.2.1), и мы имеем дело с усредненным рассеянием на двухфазной ламеллярной структуре.

При интерпретации картины рассеяния возможны два подхода. Наиболее простой состоит в использовании общих соотношений для двухфазной системы. Если через $\varnothing$ обозначить степень кристалличности вещества (отношение суммарного объема кристаллических областей к облученному объему образца), то для случая резких границ ($E=0$) можно, согласно (2.45) и (2.46), записать

$$Q = 2\pi^2 \varnothing (1 - \varnothing) (\rho_c - \rho_a)^2 V_0, \quad \frac{S}{V_0} = \frac{\pi \varnothing (1 - \varnothing)}{Q} \lim_{s \rightarrow \infty} [s^4 I(s)].$$

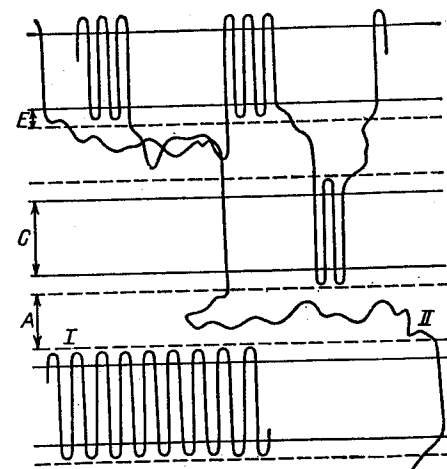


Рис. 6.6. Строение кристаллического полимера. C , A и E — кристаллический, аморфный и переходный слои соответственно. Цепи I и II демонстрируют различные способы укладки молекул

Если $E \neq 0$, но рассеивающая плотность в переходном слое меняется линейно, то [184]

$$Q \approx 2\pi^2 \left[\emptyset (1 - \emptyset) - \frac{E}{6} \frac{S}{V_0} \right] (\rho_c - \rho_a) V_0,$$

а для асимптотики при больших углах рассеяния справедливо выражение [185]

$$I(s) \approx \frac{c_4}{s^4} \left(1 - \frac{2E^2 s^2}{3} \right)$$

и анализ, например, графика зависимости $s^4 I(s)$ от s^2 позволяет оценить величину E .

Отметим, однако, что полученные при такой трактовке оценки не всегда можно уверенно соотнести с параметрами ламеллярной модели. Так, значение $\emptyset$ получается, как правило, заниженным из-за наличия аморфной фазы в промежутках между стопками.

Другой подход состоит в выделении и анализе одномерной картины рассеяния отдельной стопкой. Действительно, поскольку интенсивности рассеяния стопками равномерно распределены по поверхности сферы в обратном пространстве (из-за их хаотической ориентации в образце), функция

$$I_1(s) = 4\pi s^2 I(s)$$

пропорциональна усредненной одномерной интенсивности рассеяния одной стопкой — функции $\{\mathcal{F}[\rho(z)]\}^2$. Если бы толщина кристаллических и аморфных слоев не менялась, то мы имели бы строго периодическую систему, а $I_1(s)$ содержала бы набор максимумов согласно закону Брэгга: $ns = 2\pi/(A+C) = 2\pi/D$. Реально из-за конечных размеров стопок и главным образом из-за того, что толщина слоев варьируется, максимумы в функции $I_1(s)$ размазываются и смещаются. Для изотропных образцов удается получать не больше двух максимумов, причем значения периода, определенные по их положениям согласно правилу Брэгга, могут существенно различаться. Поэтому рассмотрим задачу нахождения параметров ламеллярной модели в более общем виде.

6.3.2. Анализ интенсивности рассеяния стопкой ламелл. Ясно, что при отклонении от идеально периодичной ламеллярной структуры экспериментально определяться могут только средние величины. Параметры ламеллярной модели, которые можно надеяться определить из малоугловых данных, следующие: средняя периодичность D , средняя толщина кристаллического и аморфного слоев и ширина распределений толщины слоев вокруг средних значений ΔA и ΔC , а также средняя кристалличность C/D .

Рассмотрим вначале модель, состоящую из N кристаллических слоев, толщина которых одинакова, а положения их центров вдоль оси z могут меняться. Полагая для простоты $\rho_a = 0$ и обозначая $\rho_c(z)$ распределение рассеивающей плотности в кристаллическом слое, а $p(z)$ распределение центров слоев ($p(z)dz$ дает среднее

число центров слоев в интервале расстояний $(z, z+dz)$ от данного центра), можно записать (см., например, [184])

$$I_1(s) = NF^2(s) Z(s) * V^2(s),$$

где $F(s) = \mathcal{F}[\rho(z)]$, $Z(s) = \mathcal{F}[p(z)]$, $V(s) = \mathcal{F}[\Pi(z, L)]$, $\Pi(z, L)$ — ступенчатая функция, определяющая размеры стопки. Функция $p(z)$ может быть представлена в виде

$$p(z) = \delta(0) + \sum_{i=-\infty}^{\infty} p_i(z),$$

где $p_i(z)dz$ — вероятность того, что центр i -го по счету слоя окажется в интервале расстояний $(z, z+dz)$ от заданного. Функция $p_i(z)$ дается i -кратной самосверткой функции $p_1(z)$, поэтому $p_1(z)$ можно выразить через функцию распределения соседних слоев $p_1(z) = p_D(z) = \delta(z-D) * p_0(z)$ ($p_0(z)$ — функция распределения расстояний между слоями относительно средней величины D). Окончательно можно записать

$$Z(s) = \text{Re} [(1+G(s))/(1-G(s))],$$

где

$$G(s) = \mathcal{F}[p_0(z)] \exp(-iDs).$$

Полученные соотношения легко обобщаются на тот случай, когда толщина слоев может меняться. Обозначая через $\langle F(s) \rangle$ средний фактор толщины слоя, можно записать [184]

$$I_1(s) = N \{ \langle F^2(s) \rangle - \langle F(s)^2 \rangle \} * V(s) + \{ N \langle F(s)^2 \rangle Z(s) \} * V^2(s). \quad (6.15)$$

Эти соотношения позволяют анализировать профиль кривой $I_1(s)$ в зависимости от ширины и вида распределения $p_0(z)$, а также вариаций в толщине кристаллических слоев и размеров стопки.

Функция $V^2(s) = [\sin(Ls/2)/(Ls/2)]^2$, которая определяет влияние конечной толщины стопки, при больших значениях L близка к δ -функции и поэтому не приводит к существенным погрешностям в области максимумов (если $D \ll L$, то при $s \sim 2\pi/D$ имеем $Ls/2 \sim \pi L/D \gg 1$). Как правило, конечные размеры стопок могут приводить к возникновению пика в области самых малых углов, который необходимо исключить из рассмотрения.

Практическое применение формул типа (6.15) связано с модельными расчетами, в которых, задавая вид распределения $p_0(z)$, анализируют связь между параметрами ламеллярной модели и положением и шириной максимумов кривой $I_1(s)$. На основании такого подхода разработан метод, позволяющий оценивать структурные параметры непосредственно из кривой рассеяния [186]. Здесь предположено, что значения толщины кристаллического слоя распределены равномерно в пределах $[C-\Delta C, C+\Delta C]$, $\rho_c(z) = \text{const}$, а переход плотности от кристаллического слоя к аморфному осуществляется линейным образом (т. е. распределение

плотности имеет трапецевидную форму). Тогда вместо (6.15) можно записать

$$I_1(s) = N [\langle F^2(s, \varepsilon) \rangle - \langle F(s, \varepsilon)^2 \rangle] + \langle F(s, \varepsilon)^2 \rangle I_2(s, \alpha, \beta),$$

где $\alpha = C/A$, $\beta = \Delta C/A$, $\varepsilon = E/C$. В [186] первый член был положен равным константе и выведены явные формулы для $\langle F(s, \varepsilon)^2 \rangle$ и $I_2(s, \alpha, \beta)$. На основе этих формул рассчитаны кривые рассеяния $I_1(s)$ для различных значений параметров и отмечены зависимости между этими величинами и положением и шириной максимумов на кривой $I_1(s)$. Конкретно, для различных значений $\beta/\alpha = \Delta C/C$ (определяющих разброс толщины слоев вокруг среднего значения) построены калибровочные кривые зависимости величин $\psi = qd$ (d — положение максимума, q — его ширина), $k = C/(A+C)$ и x_m (расчетное значение максимума) от расчетной ширины максимума p . При известных p и q можно, задавшись определенным значением β/α , найти величины p , x_m и k , и далее

$$D = x_m d, C = kD, A = D - C.$$

Дальнейшее развитие этого подхода предложено в [187], где были модифицированы формулы для $\langle F^2(s) \rangle$ и $\langle F(s)^2 \rangle$ и учтен первый член в (6.15). В этой работе приведены таблицы калибровочных кривых $\psi(p)$, $k(p)$, $x_m(p)$ для разных отношений β/α .

С помощью такой методики можно, задаваясь значением ширины распределения β/α , определять по экспериментальным данным параметры ламеллярной модели (как правило, с использованием первого максимума функции $I_1(s)$). Отметим, однако, что для широких распределений ($\beta/\alpha > 0,5$) этот подход не всегда обеспечивает надежные результаты. В таких случаях можно использовать более сложные модели, в которых учитывается как конечный размер стопок, так и корреляция между функциями распределения кристаллического и аморфного слоев (см., например, [188]). Это часто позволяет добиться лучшего согласия с экспериментальными данными:

6.3.3. Использование корреляционных функций. При рассмотренных выше методах анализа функции $I_1(s)$ используются в основном данные о положении и ширине максимумов, остальная, содержащаяся в ней информация теряется. Альтернативным подходом является анализ соответствующих корреляционных функций. В [189] для функции

$$\gamma_1(z) = \frac{\int_0^\infty I_1(s) \cos sz \, dz}{\int_0^\infty I_1(s) \, ds}$$

(которая аналогична характеристической функции толщины у сильно сплюснутых частиц; см. п. 2.4.5) получено выражение

$$\gamma_1(u) = \gamma_1(z/D) =$$

$$= \frac{\varnothing}{1 - \varnothing} \left[\frac{1}{\varnothing^2} \int_u^\infty (t-u) P(t) \, dt + P_{cac} + P_{cacac} + \dots - 1 \right],$$

где $P_{cacac} \dots c = Q_c * P_a * \dots * Q_c$, $Q_c = \int_0^\infty P_c(t) \, dt / Q$, $P_c(z)$ и $P_a(z)$ —

распределения по толщине кристаллических и аморфных слоев соответственно, и проведены расчеты функций $\gamma_1(u)$ для различной ширины этих распределений. Примерная зависимость вида $\gamma_1(u)$ от ширины распределений показана на рис. 6.7. Видно, что $\gamma_1(u)$

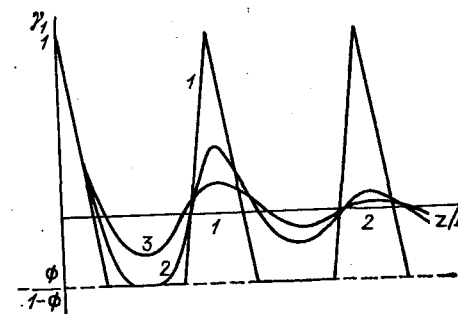


Рис. 6.7. Вид корреляционной функции идеальной ламеллярной модели для разных значений ширины распределений P_a и P_c : 1 — отвечает бесконечно узким распределениям; 2, 3 — постепенному их уширению. Величина $\varnothing < 0,5$

имеет максимум при z , кратном D ; кристалличность образца можно оценить по величине первого минимума этой функции. В [190] предложена процедура определения структурных параметров ламеллярной модели по $\gamma_1(z)$ с использованием в качестве $P_a(z)$ и $P_c(z)$ двухпараметрических лог-нормальных распределений одинаковой ширины. Проведено сравнение этого метода с методом, описанным в [187]; согласие результатов оказалось удовлетворительным. В более поздних работах, связанных с использованием $\gamma_1(z)$ (см., например, [191]), проведен анализ эффектов, обусловленных разного рода отклонениями от идеальной модели.

Можно также использовать аналог функции распределения хорд $G(l)$ (см. п. 2.4.2) — функцию пересечений $g_1(z) \sim \gamma''_1(z)$ [192]. На рис. 6.8 видно, что если пики в $g_1(z)$ не перекрываются, то по ней можно непосредственно определять величину $\varnothing$, а также параметры распределений $P_a(z)$ и $P_c(z)$. Функция $g_1(z)$ может быть рассчитана из экспериментальных данных по формуле

$$g_1(z) = 4\pi^2 \int_0^\infty [s^4 I(s) - c_4] \cos zs \, ds / \int_0^\infty s^2 I(s) \, ds.$$

В [193] проведен ряд модельных расчетов, а также приведены примеры использования $g_1(z)$ для конкретных образцов. Показано, что при соответствующей обработке кривой рассеяния (учете неоднородностей внутри фаз, толщин переходного слоя, при точном определении c_4) получаемые функции $g_1(z)$ весьма удобны для определения структурных параметров ламеллярной модели.

6.3.4. Определение конформации цепей. При изучении кристаллических полимеров особый интерес вызывает вопрос, каким образом формируются кристаллические ламеллы — образуются ли они из цепей, которые в основном принадлежат к одной и той же ламелле (смежный изгиб, цепь 1 на рис. 6.6), или, например, одна и та же цепь случайным образом встраивается в разные ламеллы (случайный изгиб, цепь 2 на рис. 6.6). Изучение индивидуальных свойств цепей в кристаллическом полимере возможно с

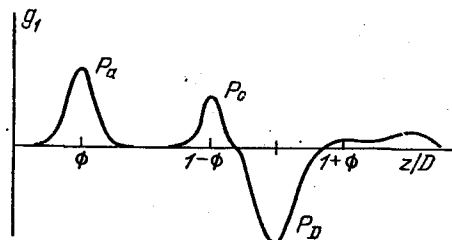


Рис. 6.8. Функция пересечений для идеальной ламеллярной модели

применением нейтронного малоуглового рассеяния аналогично исследованиям аморфных полимеров. В раствор или расплав, из которого кристаллизуется полимер, добавляется малая доля дейтерированных (или протонированных при дейтерированной матрице) цепей, которые при кристаллизации занимают случайные положения. Определение малоуглового рассеяния на таких кристаллах позволяет выделять рассеяние от идеальных цепей.

Основным объектом для такого рода исследований служили образцы кристаллического полиэтилена. Определение конформации проводится путем сравнения с экспериментом модельных кривых рассеяния при задании различных способов укладки цепей. Как показано в [194], в рамках моделей со смежным изгибом не удается добиться согласия с экспериментом для кристаллизованного из расплава полиэтилена. Исследования образцов, кристаллизованных из раствора [195], показали несколько лучшее согласие этой модели с экспериментом, однако в области малых z наблюдались существенные расхождения.

Подробный анализ различных моделей для образцов, кристаллизованных как из раствора, так и из расплава, был проведен в [196]. Расчет моделей осуществлялся методом Монте-Карло для различных значений периода повторяемости (от 100 до 250 Å) и разных моделей (смежный изгиб, случайный изгиб, смежный возврат к той же ламелле с некоторой долей вероятности). Результаты позволяют утверждать, что наилучшее согласие дает для кристаллизованных из расплава образцов модель, в которой цепь с вероятностью 0,7 возвращается к той же ламелле, однако точка входа цепи существенно удалена от точки выхода. Для кристаллизации из расплава расчеты показывают, что, хотя цепь полностью содержится в одном кристаллическом слое и место входа не слишком удалено от точки выхода, упаковка все же не является смежной.

§ 6.4. Неизотропные системы

До сих пор мы рассматривали изотропные образцы — системы, в которых нет выделенных направлений. Однако при изучении полимерных объектов довольно часто встречаются случаи, когда в образце имеется та или иная преимущественная ориентация молекул. Тогда картина рассеяния становится, разумеется, также неизотропной. В принципе такая картина содержит больше информации о структуре, однако, как правило, усложняются и приемы ее анализа. В этом параграфе мы кратко рассмотрим основные типы неизотропных полимерных объектов, которые изучаются малоугловым рассеянием, и приемы структурной интерпретации данных в этих случаях.

6.4.1. Ориентированные аморфные полимеры. Ориентация полимерных молекул в аморфном состоянии может быть достигнута путем растяжения образца в некотором направлении (z). Такие приемы исследования имеют, например, важное значение для изучения эластичности резины и каучука. Если считать происходящую при растяжении деформацию аффинной, то можно записать для радиуса инерции молекулы в направлениях, параллельном и перпендикулярном растяжению,

$$(R_g^2)_z = (R_g^2)_\parallel = (R_g^2)_0 \lambda_\parallel^2, \quad (R_g^2)_\perp = (R_g^2)_0 \lambda_\perp^{-2}.$$

Здесь $(R_g)_0$ — радиус инерции в ненапряженном состоянии, $\lambda_\parallel$ — макроскопический коэффициент увеличения линейных размеров по оси z . Из условия $\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$ имеем $\lambda_\perp = 1/\lambda_\parallel$.

Работы по проверке аффинности деформации проводятся с помощью нейтронного малоуглового рассеяния аналогично исследованиям конформации цепей в аморфном и кристаллическом состояниях. Приготавливается образец, содержащий некоторое количество дейтерированных макромолекул. Затем нагретый образец растягивается и охлаждается, далее регистрируется анизотропная картина рассеяния. Измерения на полистироле [197] показали, что для небольших λ ($\lambda < 1,7$) деформация аффинна в перпендикулярном направлении и несколько неаффинна в параллельном. Измерения для больших λ затруднены в связи с образованием разрывов и пустот в образце и возникновением рассеяния на них.

Измерения ориентированных полимеров возможны и в растворе. В [198] описана методика ориентации полимеров в сдвиговом градиенте. Раствор полимера помещается в зазор между двумя коаксиальными кварцевыми цилиндрами. Тогда при вращении одного из них образуется сдвиговый градиент скорости течения раствора, который заставляет полимерные цепи менять свою конформацию. При не слишком больших скоростях вращения макромолекулы принимают новую устойчивую конформацию, анализ которой позволяет делать выводы о гибкости и мобильности цепей.

6.4.2. Фибриллярные системы. Фибриллярные системы образуются длинными полимерными молекулами, которые агрегируют параллельно (или почти параллельно) некоторому выбранному на-

правлению (оси z). При этом фибриллы, которые получаются при агрегации молекул, также преимущественно ориентированы вдоль этой оси. Такие структуры образуют ряд полимеров биологического происхождения (коллагены, кератины, мышцы), а также природные полимеры (целлюлоза) и соответствующим образом обработанные образцы синтетических полимеров. Ввиду произвольной азимутальной ориентации молекул образцы имеют, как правило, цилиндрическую симметрию относительно оси z .

Картина малоуглового рассеяния на таких объектах содержит, как правило, набор меридиональных рефлексов, отвечающих некоторому периоду повторяемости вдоль оси фибриллы. Анализ этой картины обычно состоит в отыскании периодичности и (если возможно) построении функции $\rho(z)$, дающей проекцию рассеивающей плотности на эту ось.

Классическим примером исследования фибриллярной структуры является изучение строения коллагена — фибриллярного белка, входящего в состав сухожилий, костей, кожи и т. п. Дифракционные картины рассеяния коллагенами позволяют регистрировать до сотни порядков отражений большого периода D (у разных коллагенов он колеблется от 640 до 700 Å), что свидетельствует о высокой упорядоченности вдоль оси z . Этот период не совпадает с длиной молекулы коллагена (около 3000 Å), а возникает из-за регулярного сдвига молекул при образовании фибрилл (рис. 6.9).

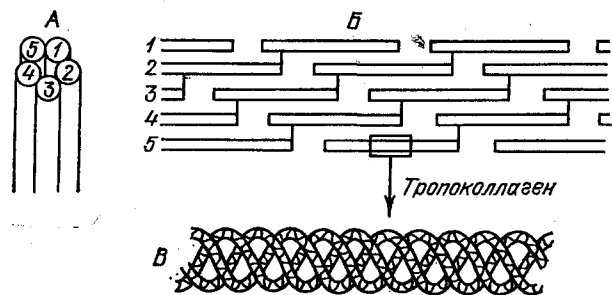


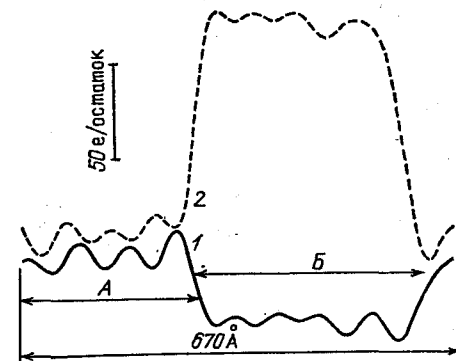
Рис. 6.9. Модельная структура коллагена (А и В — упаковка фибрилл тропоколлагена, В — их тройная спираль)

Определение знаков меридиональных амплитуд (например, с помощью метода проб и ошибок) позволяет построить профиль проекции плотности внутри одного периода, который свидетельствует о том, что большой период образуется совокупностью области фибрилл тропоколлагена (тройная спираль коллагеновых молекул) и «зазора». Нейтронные исследования минерализованных образцов коллагена с помощью вариации контраста показывают, что соли внедряются в зазоры между фибриллами [199] (рис. 6.10). Известная первичная и вторичная структуры коллагена позволя-

ют анализировать тонкие детали строения фибрилл (см., например, [90]).

Ориентированные образцы ряда биополимеров и их комплексов имеют упорядоченность не только в направлении оси фибриллы, но и в плоскости, перпендикулярной ей. Так, волокна мышц

Рис. 6.10. Профиль рассеивающей плотности периодического участка коллагена сухожилий ноги индейки: 1 — в нативном и 2 — в минерализованном состояниях (А — перекрывающийся участок, В — зазор) [90]



составлены из микрофибрилл, каждая из которых состоит из регулярной совокупности толстых нитей (миозин) и тонких нитей (актин) при гексагональной упаковке. Поэтому картина дифракции имеет, кроме меридиональных, ряд других рефлексов. Анализ рассеяния на таких структурах позволяет проводить уточнения основной модели мышечного сокращения [200]. В настоящее время удается проводить измерения на разных стадиях сокращения мышц, используя синхротронное излучение. Подробный анализ методов интерпретации таких богатых рефлексами картин рассеяния не входит в нашу задачу (малоугловые аспекты анализа строения мышц можно найти в обзоре [90]). Равным образом к специальному рода задачам относится установление особенностей структуры спиральных макромолекул (например, ДНК). Здесь для интерпретации необходимо использовать не только малоугловую область, но и дифракционные отражения высоких порядков [11].

Ориентированные фибриллярные полимеры биологического происхождения получают главным образом при деформации изотропных кристаллических полимеров. В работах [201—203] проведен анализ изменений в структуре кристаллических полимеров в процессе их одноосного растяжения или сжатия, а также обратных переходов при усадке ориентированных образцов. Показано, что форма малоугловых рефлексов (рис. 6.11) существенно зависит от формы и ориентации отдельных кристаллических областей (кристаллитов). Сравнивая экспериментальные данные с рентгенограммами, рассчитанными для различных структурных моделей, авторы обнаружили, что как при растяжении, так и при сжатии происходит однотипный структурный переход изотропных ламеллярных структур в ориентированные фибриллярные. Обратный пе-

переход, исследованный при тепловой усадке пленок, содержит промежуточную стадию ориентированной слоевой структуры, которая затем переходит в изотропную. Следует отметить, что величина фибриллярного большого периода зависит в основном от условий деформации, а не от периода D ламеллярной модели (п. 6.3.1). По-видимому, переходы ламелла — фибрилла связаны со скольжением относительно друг друга плоскостей, вдоль которых происходит складывание полимерных цепей в кристаллических слоях.

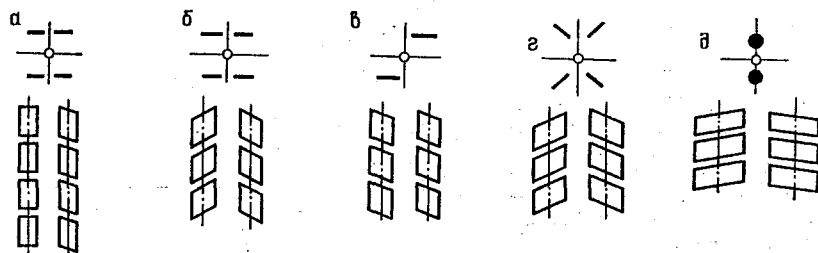


Рис. 6.11. Структурные модели кристаллитов и форма малоугловых рефлексов. Структуры с осевой текстурой: штрих (а); четырехточка (б); двухточка (в); наклонная четырехточка (г); шаровой рефлекс (д) [203]

6.4.3. Ламеллярные системы. Ламеллярную структуру имеет целый ряд веществ (кристаллические полимеры, мембраны, многие жидкие кристаллы). Возможности структурных исследований таких веществ с помощью малоуглового рассеяния в значительной степени зависят от упорядоченности расположения ламелл — чем выше степень их ориентации относительно некоторого направления, тем более полную информацию о строении ламелл можно извлечь. Так, существенно большую, чем при изучении изотропных кристаллических полимеров, информацию можно получить при анализе пленок полимерных монокристаллов, которые получают с помощью последовательного растяжения, прокатки и отжига кристаллических полимеров при различных температурах (см., например, [204]). Такие пленки состоят из ориентированных параллельно (или почти параллельно в зависимости от температуры) друг другу кристаллических слоев. Их растяжение приводит к изменению расстояний между ламеллами и углов между слоями, что легко идентифицируется на картине дифракции.

Тем не менее при исследовании даже полностью ориентированных кристаллических полимеров не удается поставить задачу о восстановлении профиля плотности $\rho(z)$ по толщине ламеллы, поскольку система не является строго периодической. Для ориентированных ламеллярных систем, в которых мотивы одинаковы, дифракционная картина содержит ряд меридиональных рефлексов (см. п. 1.3.5). Решение фазовой проблемы для этого набора позволяет восстановить распределение плотности в пределах периода ламеллярной системы. Примером таких исследований является

изучение фоторецепторных клеток позвоночных, которые состоят из стопок дисков, образованных фоторецепторными мембранами. В фоторецепторной палочке содержится до 10^3 таких дисков (рис. 6.12), причем мембраны содержат около 50% белка (в основном родопсина). Упорядоченное расположение дисков позволяет регистрировать на картинах дифракции до 10—20 порядков отражения. Периодическая функция $\rho(z)$ распределения рассеивающей плотности

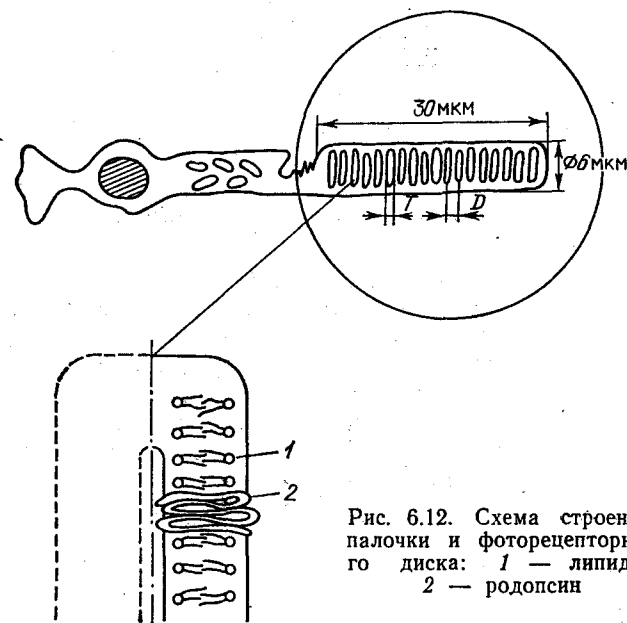


Рис. 6.12. Схема строения палочки и фоторецепторного диска: 1 — липиды; 2 — родопсин

симметрична относительно центра диска и может быть определена из экспериментальных данных по соотношению

$$\rho(z) = \frac{2}{D} \sum_{h=1}^N \pm [I_h L_h]^{1/2} \cos \left(2\pi z \frac{h}{D} \right).$$

Здесь D — значение периода (для фоторецепторных палочек $D \approx 300 \text{ \AA}$), h — номер рефлекса, I_h — его интегральная интенсивность, L_h — фактор Лоренца, отличный от единицы при наличии разориентации палочек в образце (начало координат в центре диска). Проблема состоит в определении знаков соответствующих структурных амплитуд. Для ее решения весьма часто прибегают к простому перебору возможных знаковых комбинаций с учетом того, что $\rho(z)$ должна иметь постоянное значение в междисковом пространстве (заполненном растворителем). Из других подходов к определению знаков отметим использование для этого вариации

контраста в нейтронном рассеянии [205], а также проведение рентгеновских экспериментов на образцах с различной степенью набухания (т. е. с различным периодом D , что позволяет построить непрерывную функцию $\pm \sqrt{I(s)}$ и более уверенно определять точки смены знаков) [206]. Другой подход к расчету $\rho(z)$ связан с использованием одномерной функции Паттерсона либо для прямого определения фаз рекурсивным методом [207], либо для восстановления непрерывного распределения интенсивности и учета величины «нулевого» рефлекса [208].

Основной задачей при исследовании фоторецепторных дисков является определение различий в профилях мембран для темноадаптированного и обесцвеченного (освещенного) состояний. Для этого проводились эксперименты как на целноизолированных сетчатках, так и на сетчатках живых позвоночных (а именно, лягушек).

Однако целый ряд исследований (например, [207, 209]) показывает, что существенных изменений в профиле $\rho(z)$ не наблюдается (происходит, как правило, незначительное (около 5 Å) увеличение большого периода и малый сдвиг плотности во внешней части диска в сторону междискового пространства). В [210], кроме этих двух, исследовано также светопораженное состояние (при очень сильном световом облучении). Профиль плотности в таком состоянии указывает на существенные изменения внешней поверхности мембраны (рис. 6.13), которые могут объясняться необратимой агрегацией молекул родопсина.

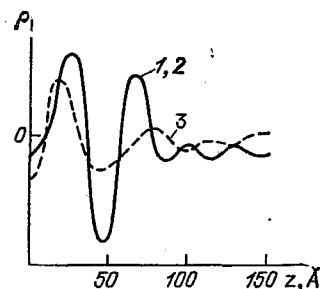


Рис. 6.13. Электронная плотность фоторецепторного диска лягушки *Rana temporaria*: 1 — для темноадаптированной, 2 — для обесцвеченной и 3 — для светоповрежденной сетчатки [210]

Отметим, что исследование структуры фоторецепторных мембран содержит множество методических тонкостей. Хотя различные способы определения фаз, рассмотренные ранее, приводят, как правило, к одинаковым наборам знаков, необходимость регистрации весьма слабых эффектов при облучении светом требует строго учета разного рода погрешностей. Так, теоретическое значение фактора Лоренца для сильной разориентации палочек $L_h = h$ зачастую оказывается непригодным (см., например, [210]). Большой строгости в определении $\rho(z)$ можно добиться, если учитывать возможные отклонения от точной периодичности в упаковке

дисков [211]. В целом же рассмотренные детали исследований фоторецепторных мембран могут служить хорошей иллюстрацией особенностей изучения упорядоченных ламеллярных систем.

§ 6.5. Заключение

Для изучения строения полимеров применяется множество различных физических и физико-химических методов (ядерный магнитный резонанс, светорассеяние, электронография, ИК-спектроскопия, дисперсия оптического вращения, фотон-корреляционная спектроскопия, флуоресцентные метки, осмометрия, ультрацентрифугирование, дифференциальный термический анализ и др.). В данной главе не ставилась задача сравнения этих методов исследования с методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов, равно как и задача изложения теоретических основ физики и химии полимеров. Мы здесь стремились главным образом дать ответ на вопрос, каким образом можно, используя малоугловое рассеяние, определять структурные характеристики полимеров в различных состояниях, очертить возможности и ограничения метода в применении к полимерным веществам.

Наиболее близок к малоугловой методике метод светорассеяния. Для дифракции видимого света мы имеем те же общие соотношения (меняется только понятие рассеивающей плотности; см. п. 4.4.1). Этот метод начал применяться для полимеров раньше, поэтому многие приемы (например, график Зимма) заимствованы отсюда. Длительное время считалось, что светорассеяние применимо лишь для достаточно больших ($R_g \sim 10^3$ Å) макромолекул, однако сейчас показана возможность его использования для частиц с $R_g \sim 10^2$ Å (см., например, [212]), поэтому часто удается комбинировать результаты светорассеяния с применением рентгеновского и нейтронного малоуглового рассеяния (см. п. 6.2.1, а также п. 4.4.1).

Параллельный обзор работ по этим методам можно найти, например, в [174].

В заключение отметим, что зачастую для более глубокого анализа различных типов полимерных структур необходимо проводить специальное рассмотрение их особенностей. Так, при исследовании агрегатов спиральных полимерных макромолекул биологического происхождения (нуклеиновые кислоты, β-структуры белков) требуется отдельный анализ особенностей рассеяния на спиральных молекулах и их агрегатах [11]. При изучении особенностей нарушения упаковки молекул в фибриллярных и ламеллярных структурах весьма полезной оказывается концепция паракристалла [128]. В данной главе мы не касались этих специальных подходов к интерпретации картин рассеяния частично упорядоченными системами, поскольку они, как правило, требуют привлечения информации о рефлексах в области больших углов рассеяния.

СТРОЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Изучение строения неорганических материалов — это область применения методов малоуглового рассеяния, чрезвычайно важная как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Неоднородности субмикронного диапазона (10^1 — 10^4 Å), информацию о которых, как мы знаем, можно получать с помощью малоуглового рассеяния, имеются или образуются при различных воздействиях во многих классах неорганических веществ. Это, например, агломераты дефектов в монокристаллах, выделения фаз в различных кристаллических и аморфных соединениях, частицы и поры в порошках и керамиках, кластеры плотности и статистические флуктуации в стеклах или жидкостях и др. От размеров и характера пространственного распределения таких неоднородностей существенным образом зависят многие физические свойства неорганических материалов.

Существование большого числа различных по строению объектов приводит к тому, что общих методов интерпретации данных малоуглового рассеяния неорганическими объектами практически нет. Хотя в большинстве случаев удается с той или иной степенью достоверности использовать приближение частичного рассеяния или, например, двухфазной системы, структурная интерпретация данных рассеяния, как правило, требует учета специфических особенностей исследуемого объекта. Зачастую весьма трудной становится даже постановка прямой задачи малоуглового рассеяния, так как выбор модели для данной конденсированной фазы может иметь множество физически обоснованных вариантов. Все это привело к тому, что область малоугловых исследований неорганических конденсированных фаз представляет собой, по сути, набор примеров приложения малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния к решению отдельных задач, связанных с теми или иными классами объектов.

Вместе с тем следует отметить, что сам по себе факт обнаружения малоуглового рассеяния образцом достаточно информативен при исследовании неорганических веществ. Он свидетельствует о наличии в объекте неоднородностей коллоидного диапазона, а также позволяет вне зависимости от конкретной структуры образца оценить масштабы неоднородностей в пространстве (их характерный размер) и по величине (контраст). Поэтому одним из распространенных приемов исследований неорганических материалов является регистрация возникновения и исчезновения малоуглового рассеяния при различных способах физического воздействия на образец.

В данной главе будут рассмотрены основные пути использования малоуглового рассеяния для исследования структуры различных неорганических веществ. В § 7.1 излагаются методы изучения надатомной структуры, возникающей в кристаллических веществ-

вах. § 7.2 посвящен одному из важнейших (в первую очередь с прикладной точки зрения) направлений малоуглового анализа высокодисперсных систем — нахождению функций распределения частиц по размерам. Эта методика является основной при малоугловых исследованиях пористых тел, порошков, коллоидных растворов. Методы анализа строения аморфных тел и жидкостей практически не отличаются друг от друга и рассматриваются в § 7.3.

§ 7.1. Кристаллические материалы

Малоугловые исследования кристаллических веществ существенным образом отличаются от рентгеновского или нейтронного структурного анализа этих материалов. Малоугловые эксперименты — это измерения интенсивности рассеяния вблизи нулевого узла обратной решетки (см. п. 2.1.1), а их целью является не установление атомной кристаллической структуры, а, напротив, поиск нарушений этой структуры, характерные размеры которых существенно превышают межатомные расстояния в кристалле (например, кластеры дефектов, дислокации, выделения фаз в сплавах и т. п.). В этом параграфе будут рассмотрены основные методические аспекты таких исследований (подробные обзоры работ по приложению малоуглового рассеяния к изучению кристаллических объектов можно найти, например, в [213, 214]).

Основной трудностью, возникающей при малоугловых исследованиях кристаллов, является то, что весьма часто может возникать сильное двойное брэгговское рассеяние, которое подавляет интересующее нас «структурное» — малоугловое рассеяние. Для совершенных монокристаллов двойного рассеяния можно избежать при соответствующей ориентации образца. При исследовании поликристаллических объектов кардинальным решением этой проблемы является использование излучения с длиной волны, более чем вдвое превышающей период решетки (что возможно либо на синхротронном излучении, либо на нейтронных реакторах с холодным источником).

7.1.1. Дефекты в монокристаллах. Наличие в кристаллической матрице отдельных точечных дефектов не приводит к возникновению малоуглового рассеяния (рассеяние на таких дефектах в малоугловом диапазоне от угла не зависит). Однако при большой концентрации таких дефектов (которой можно достичь, например, при облучении монокристаллов потоком быстрых нейтронов или других частиц) могут возникать кластеры вакансий. Они обладают высоким контрастом по отношению к кристаллической матрице и дают заметное малоугловое рассеяние, анализ которого позволяет делать заключения о размерах (а иногда и о форме) этих кластеров.

Примером обнаружения кластеров вакансий может служить проведенное в [215] рентгеновское малоугловое исследование дефектов в монокристаллах меди. Образцы подвергались облучению

электронами с энергией 3 МэВ при температуре 4 К с последующим отжигом при разных температурах. При этом для температур отжига ниже 200 К рассеяние образцом обуславливалось только точечными дефектами, а при дальнейшем росте температуры возникало рассеяние на кластерах вакансий. На рис. 7.1 приведены графики Гинье для отожженных образцов и оценки соответствующих радиусов инерции кластеров. Для $T=300$ К кластеры содержат около 50 вакансий; при этом кривая малоуглового рассеяния имеет выраженные побочные максимумы, что свидетельствует о примерно одинаковом размере кластеров (около 7 Å).

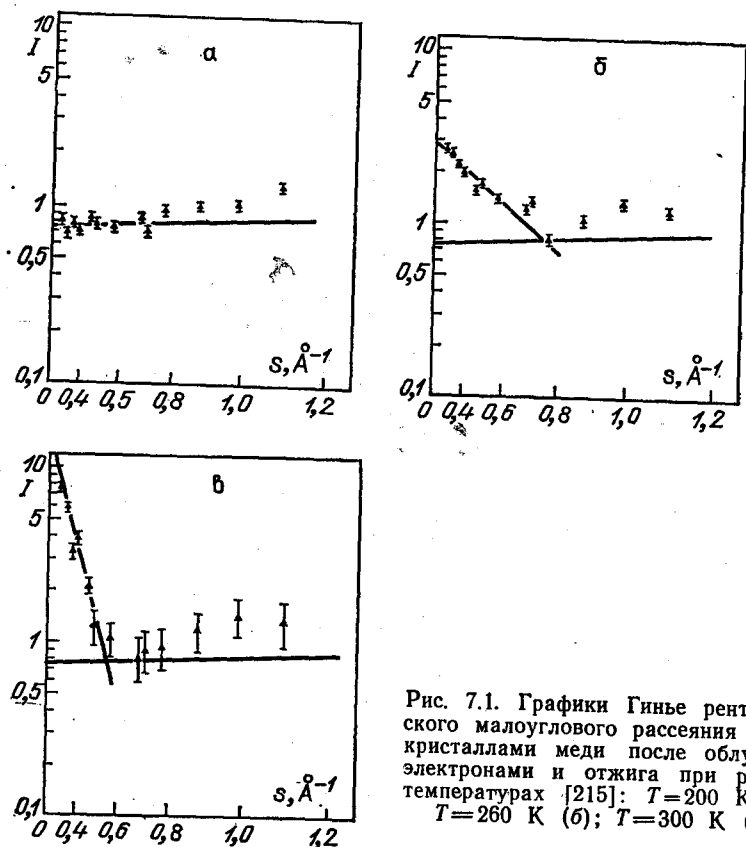


Рис. 7.1. Графики Гинье рентгеновского малоуглового рассеяния монокристаллами меди после облучения электронами и отжига при разных температурах [215]: $T=200$ К (а); $T=260$ К (б); $T=300$ К (в)

Более крупные полости обнаружены в монокристаллах алюминия, облученных потоком нейтронов. Хотя такие полости были обнаружены с помощью рентгеновского малоуглового рассеяния и трансмиссионной электронной микроскопии [216], наиболее полные сведения удалось получить с помощью нейтронного рассеяния [217] с использованием излучения с длиной волны 8 Å, что существенно пре-

вышет величину 4,6 Å, граничную для возникновения брэгговских отражений. В нейтронных экспериментах регистрация картины рассеяния велась с помощью трех параллельно расположенных одномерных позиционно-чувствительных детекторов, что позволило установить ее анизотропию и предложить модель формы этих полостей — усеченный октаэдр с радиусом инерции 215 Å. Дальнейшие эксперименты позволили уточнить эту модель, а также высказать предположение о том, что строение и размеры полостей существенным образом связаны с превращением при облучении некоторого количества (около 0,1 ат.%) атомов алюминия в атомы кремния. На рис. 7.2 приведена зависимость радиуса инерции полостей и набухания (относительного роста их объема) от температуры отжига для рентгеновского рассеяния [218]. Видно, что при $T \sim 306^\circ\text{C}$ (которая близка к температуре растворимости сплава 0,1 ат.% Si в Al) начинается резкий рост (или изменение формы) пустот. В свете этих данных в [218] делается вывод о том, что пустоты при температуре ниже 306°C стабилизируются за счет осаждения атомов кремния на их поверхности.

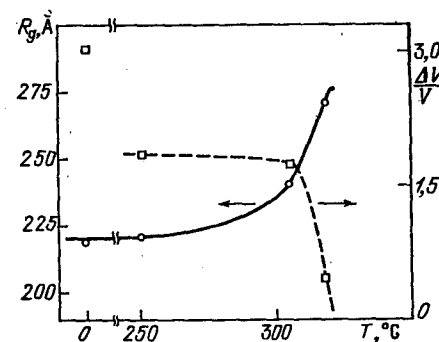


Рис. 7.2. Зависимость радиуса инерции полостей R_g и набухания $\Delta V/V$ от температуры отжига для монокристаллов Al, облученных быстрыми нейтронами при $T=55^\circ\text{C}$ [218]

Другой тип дефектов в монокристаллах, информацию о котором можно получать с помощью малоуглового рассеяния, — это дислокации. Они исследуются в основном нейтронным рассеянием с большими длинами волн, поскольку интенсивность рассеяния на них весьма мала и необходимо полное исключение двойного брэгговского рассеяния. Интенсивность рассеяния неполяризованных нейтронов на дислокациях для ферромагнитного образца, содержащего N атомов, может быть записана в виде [219]

$$I(s) = \frac{1}{N} \{b_n^2 |A_n(s)|^2 + b_m^2 |A_m^\perp(s)|^2\},$$

где b_n и b_m — длины ядерного и магнитного рассеяния (см. § 1.5), а $A_n(s)$ и $A_m(s)$ — соответственно фурье-образы флуктуаций ядерной и магнитной рассеивающей плотностей, обусловленные наличием дислокаций ($A_m^\perp(s)$ — составляющая, перпендикулярная вектору s).

В упруго-изотропном кристалле [220]

$$A_n(s) = i \frac{1-2\nu}{1-\nu} \frac{b \times s}{V_a s^2} \int_{\mathcal{L}} \exp(isr) dr,$$

где V_a — атомный объем, b — вектор Бюргерса, $\mathcal{L}$ — контур дислокации. Это соотношение позволяет рассчитать интенсивность ядерного рассеяния для произвольного расположения дислокаций в образце. Из него, в частности, видно, что винтовые дислокации вклада в рассеяние не вносят, а вклад краевых дислокаций максимален при $b \perp s$. Малоугловые эксперименты по исследованию ядерного рассеяния на дислокациях состоят, как правило, в измерении полярной диаграммы рассеяния (зависимости интенсивности от направления вектора рассеяния при фиксированном s) при различных сдвиговых напряжениях, приложенных к образцу. Изменения в полярных диаграммах дают качественную оценку расположения дислокаций по отношению к плоскости сдвига.

Магнитное рассеяние нейтронов на дислокациях в ферромагнетиках существенно превосходит ядерное (при этом винтовые дислокации также вносят в него вклад). Эффекты ядерного и магнитного рассеяния могут быть разделены путем совместных измерений кривых рассеяния для магнитных полей вблизи точки насыщения и существенно больших ее (где магнитное рассеяние исчезает). Регистрация полярных диаграмм магнитного рассеяния позволяет в ряде случаев строить модели преимущественного расположения дислокаций в образце.

В целом, однако, нужно отметить, что эффекты рассеяния на дислокациях весьма малы, и их весьма трудно регистрировать даже для совершенных монокристаллов (а тем более для поликристаллических образцов). Поэтому на основании малоугловых экспериментов удается делать, как правило, лишь некоторые качественные выводы. Подробный обзор по теории и практике малоуглового рассеяния на дислокациях можно найти, например, в работе [219].

7.1.2. Разделение фаз в сплавах. Изучение сплавов — одна из важнейших областей приложения метода малоуглового рассеяния. Именно исследованию строения сплавов (Al—Cu и Al—Ag) была посвящена первая работа по малоугловому рассеянию, выполненная А. Гинье в 1938 г. [221] (в ней были обнаружены области когерентного рассеяния, получившие название зон Гинье—Престона). Малоугловые исследования сплавов имеют большое практическое значение прежде всего потому, что возникающие в сплавах (при старении, отжиге и пр.) выделения фаз субмикронных размеров существенным образом влияют на физические свойства сплавов (прочность, электрическое сопротивление, магнитную восприимчивость и др.).

Для механизма когерентного расслоения сплавов (т. е. разделения фаз при возникновении только упругих искажений в кристаллической решетке) предложены две основные модели. Одна из них — это зарождение и рост новой фазы, другая (которая реа-

лизуется при температурах ниже так называемой спиноидальной T_s) — спиноидальный распад: рост амплитуды концентрационных флуктуаций с длинами волн, превышающими некоторое критическое значение λ_c . При этом кинетика рассеяния во времени по этим механизмам будет различной. Расслоение фаз из метастабильного твердого раствора при $T > T_s$ требует вначале возникновения зародышей и далее их роста (т. е. возникновения и роста размеров частиц в матрице). Для $T < T_s$ раствор нестабилен, спиноидальный распад должен начинаться немедленно; при этом меняются не линейные размеры концентрационных неоднородностей, а их абсолютная величина. Согласно линейной теории спиноидального распада, предложенной Каном [222], временная зависимость интенсивности малоуглового рассеяния может быть описана как

$$I(s, t) = I(s, 0) \exp[2R(s) \cdot t], \quad (7.1)$$

где $R(s)$ — так называемый коэффициент усиления (фактор скорости роста концентрационной волны с длиной $2\pi/s$), который выражается через термодинамические характеристики данного сплава.

Малоугловые исследования позволяют в ряде случаев проводить качественные и количественные оценки механизмов когерентного рассеяния в сплавах. На рис. 7.3 приведен пример рентгеновского малоуглового исследования сплава Al—22 ат. % Zn [223]. Образцы расплавлялись, затем закачивались (старение исследовалось при 65°C). На рис. 7.3а приведены полученные кривые малоуглового рассеяния, которые хорошо интерпретируются в рамках теории спиноидального распада (точка пересечения кривых соответствует критической длине волны λ_c), на рис. 7.3б показана рассчитанная по этим данным функция $R(s)$.

Примером сравнения двух механизмов расслоения может служить нейтронное малоугловое исследование сплавов Mn—Cu [224]. Изучались образцы с разным содержанием Mn после закалки и отпуска при 380°C. При этом для первого сплава

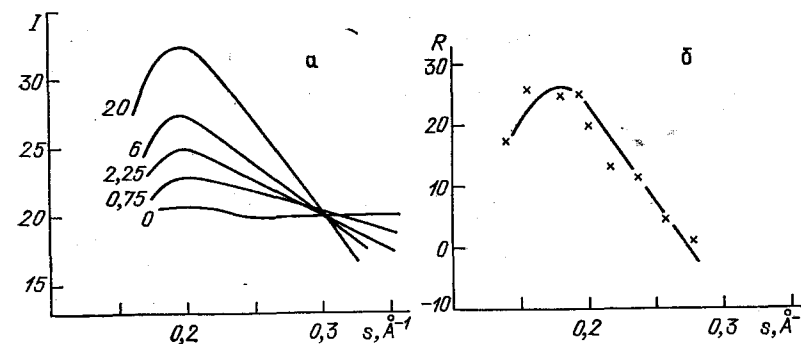


Рис. 7.3. Малоугловое исследование старения сплава Al—22 ат. % Zn [223]. Время старения (в минутах): 0; 0,75; 2,25; 6; 20 (а); рассчитанный коэффициент усиления (б)

(48,5 ат.% Mn) эта температура была выше, чем теоретическое значение T_s , а для остальных (59,7; 66,8; 75,1 ат.% Mn) — ниже. На рис. 7.4 показаны кривые малоуглового рассеяния всеми четырьмя образцами после закалки и отпуска в течение различного времени. Видно, что для первого сплава (рис. 7.4а) на самых начальных стадиях отпуска максимум рассеяния смещается в сторону меньших углов, что свидетельствует об увеличении размеров

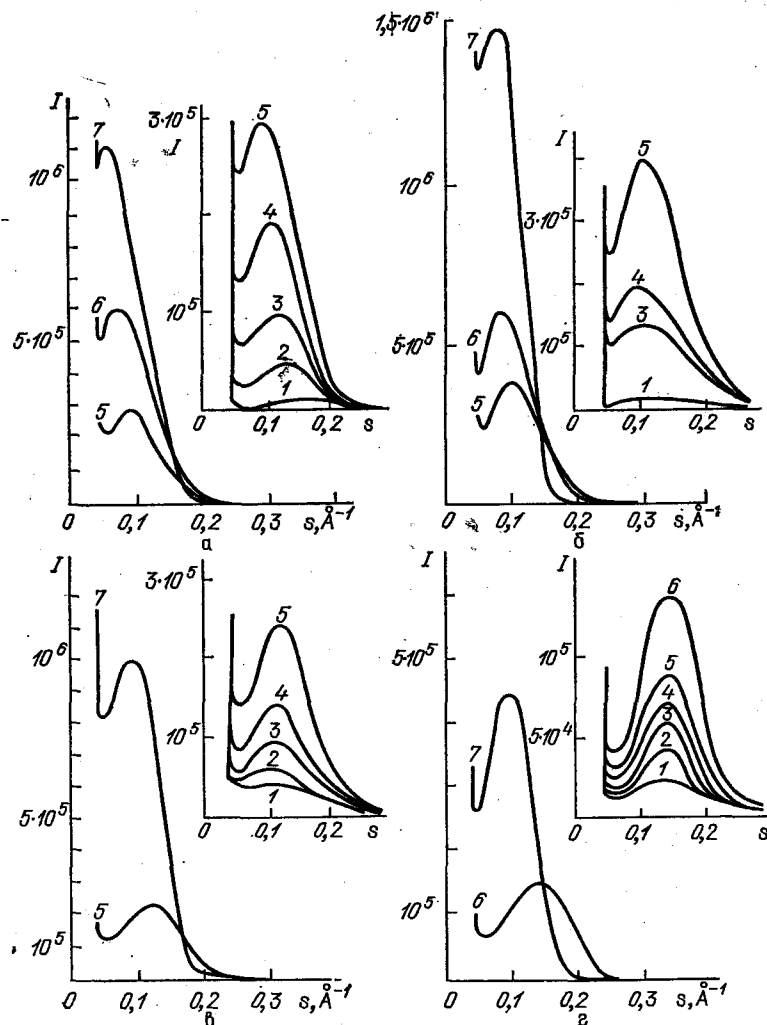


Рис. 7.4. Малоугловое рассеяние нейтронов на сплавах Mn—Cu [224]: 1 — рассеяние после закалки; отпуск при 380°С в течение: 2—0,5 ч; 3—1 ч; 4—2 ч; 5—4 ч; 6—6 ч; 7—10 ч. Состав сплавов: 48,5 (а), 59,7 (б), 66,8 (в), 75,1 (г) ат. % Mn

неоднородностей. В то же время для других образцов максимум рассеяния почти не смещается, что находится в согласии с линейной теорией Кана. Кроме этого, асимптотическое поведение интенсивности рассеяния первого сплава при больших s пропорционально s^{-4} уже для начальных стадий отпуска, что говорит о наличии в образце частиц с резкими границами. Для других сплавов при времени отпуска $t < 6$ ч. функция $s^4 I(s)$ растет с увеличением s , т. е. границы между фазами в них размыты. Полученные результаты позволили авторам сделать общий вывод, что первый сплав расслаивается по механизму зарождения и роста новой фазы, а в остальных имеет место опиноидальный распад. Для исследования механизма расслоения в сплавах выполнен целый ряд малоугловых работ (см., например, обзор [213]). Следует, однако, отметить, что однозначно интерпретировать данные рассеяния удается не всегда. Это связано, в частности, с ограниченной областью применимости теории Кана (более общее соотношение для временной зависимости интенсивности рассеяния получено в [225]).

Использование нейтронного рассеяния позволяет исследовать также и магнитные свойства сплавов при расслоении. В качестве примера можно привести работу [226], где исследовано влияние термомангнитной обработки (ТМО) при расслоении тройного твердого раствора Fe—Cr—Co. Образцы фиксировались закалкой в воде от температуры 1300°С и далее отпускались в магнитном поле напряженностью 6 кЭ. На рис. 7.5 приведены кривые

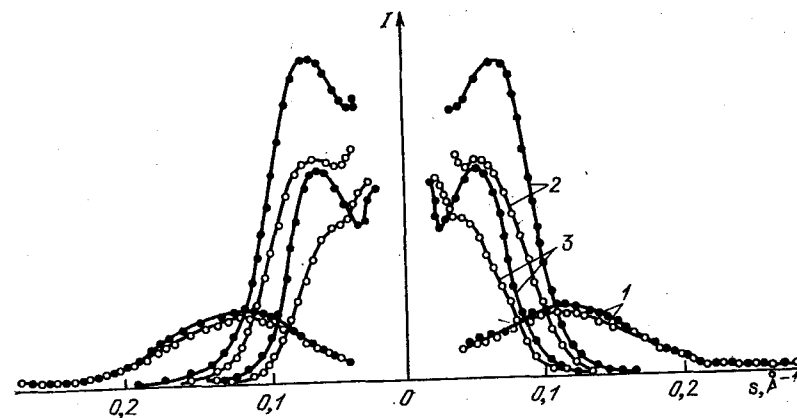


Рис. 7.5. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов на образцах сплава Fe—Cr—Co после ТМО при 580°С [226]. Время отпуска: 1—0,5 ч; 2—2,5 ч; 3—6 ч
● — $s \parallel H_{ТМО}$; ○ — $s \perp H_{ТМО}$

малоуглового рассеяния размагниченными образцами сплава Fe—31,0 мас.% Cr—22,5 мас.% Co, отпущенными при 580°С (что близко к температуре Кюри данного сплава). Видно, что различия в интенсивности рассеяния в направлениях, перпендикулярном и параллельном направлению магнитного поля при ТМО

($H_{\text{тмо}}$), растут с увеличением времени отпуска (без ТМО рассеяние остается изотропным). Разделение ядерного и магнитного вкладов в рассеяние достигалось измерением отпущенных образцов, намагниченных полем 9 кЭ, перпендикулярно и параллельно полю (что отвечало максимальному и нулевому вкладам магнитного рассеяния). При этом кривые рассеяния вдоль и поперек $H_{\text{тмо}}$ практически совпадали. Это свидетельствует о том, что амплитуды концентрационных волн, параллельных и перпендикулярных $H_{\text{тмо}}$, увеличиваются при распаде практически одинаково. В свете этих данных анизотропия рассеяния на рис. 7.5 интерпретируется авторами как преимущественное намагничивание доменов в направлении $H_{\text{тмо}}$. Результаты отпуска с ТМО при больших температурах свидетельствуют также и о появлении анизотропии формы образований новой фазы. Эти данные находятся в согласии с результатами экспериментальной микроскопии, а также подтверждаются в [226] измерениями диффузного рентгеновского рассеяния вблизи узлов 006, 500 и 600 обратной решетки.

Другим подходом к изучению разделения фаз в сплавах является анализ инвариантов кривых малоуглового рассеяния, который позволяет оценивать количественно размер и контраст выделений (например, с помощью определения радиусов инерции и интегральных интенсивностей). Кроме этого, как показано в [227], определение инварианта Порода для сплавов с различным содержанием компонентов позволяет рассчитать их пределы растворимости при данных условиях. Действительно, рассмотрим бинарный сплав, в котором произошло разделение фаз. Пусть концентрация второго компонента равна X_B ; тогда, согласно (2.44), (2.45), можно записать

$$Q = 2\pi^2 V_0 (\rho_B - \bar{\rho}) (\bar{\rho} - \rho_A), \quad (7.2)$$

где $\bar{\rho} = \rho_A (1 - X_B) + \rho_B X_B$ (ρ_A и ρ_B — плотности длин рассеяния атомами первого и второго компонентов). Если при данных условиях расслоение происходит при концентрациях $X_{B1} \leq X_B \leq X_{B2}$ (при $X_B < X_{B1}$ и $X_B > X_{B2}$ получаются твердые растворы), то (7.2) должно быть справедливо для всех X_B из этого диапазона и, в частности, для X_{B1} и X_{B2} . Отсюда имеем

$$Q_c(X_B) = (X_{B1} + X_{B2}) X_B - X_{B1} X_{B2}, \quad (7.3)$$

где

$$Q_c(X_B) = X_B^2 + Q(X_B) / [2\pi^2 V_0 (\rho_A - \rho_B)^2].$$

Таким образом, определение $Q(X_B)$ для разных X_B (разумеется, в абсолютных единицах) позволяет найти параметры линейной зависимости (7.3) и далее пределы растворимости X_{B1} и X_{B2} . На рис. 7.6 показан пример [228] использования такого подхода для оценки пределов растворимости в сплаве Al—Zn (сплошная линия). Значения X_{B1} и X_{B2} составляют 1,7 и 81 ат.% Zn. Здесь же штриховой линией показаны уточненные расчеты, которые учиты-

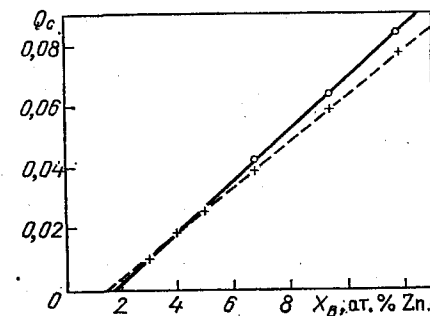


Рис. 7.6. Определение пределов растворимости в сплаве Al—Zn [228].
○ — использовано соотношение (7.3), × — введена поправка на изменение атомного объема

вают изменение атомного объема при замещении атома Al на Zn (здесь $X_{B1} = 1,8$ и $X_{B2} = 71$ ат.% Zn). Этот подход, как показано в [228], может быть распространен и на трехфазные системы.

§ 7.2. Полидисперсные объекты. Расчет распределения по размерам

При исследованиях целого ряда высокодисперсных неорганических материалов образец можно трактовать как матрицу, в которую вкраплены внедрения («частицы») коллоидных размеров. С помощью такой модели описываются, например, пористые материалы (частицами являются поры), жидкости с кластерной структурой (кластеры), сплавы, распадающиеся по механизму зарождения новой фазы (образования новой фазы), коллоидные растворы и др. В таких случаях границы между фазами достаточно резкие, а частицы расположены, как правило, хаотично. Поэтому подобные объекты можно рассматривать как изотропные, полидисперсные системы (см. п. 2.3.1).

Одна из наиболее актуальных задач, возникающих при исследовании таких систем, — поиск функции распределения частиц по размерам — $D_N(R)$. Эта задача имеет прежде всего большое прикладное значение, поскольку от размеров частиц в высокодисперсных объектах существенно зависят их свойства. Для различных классов объектов поиск функции распределения по размерам можно вести методами электронной микроскопии, седиментации, хроматографии и др. Однако малоугловое рассеяние представляет собой универсальный метод определения полидисперсности образцов, поскольку здесь совершенно не важна физическая природа частиц (достаточно того, чтобы они имели отличную от матрицы рассеивающую способность). Это обуславливает широкое применение малоуглового рассеяния к изучению высокодисперсных объектов.

Согласно § 2.3 для разностной кривой рассеяния разбавленной полидисперсной системой можно с точностью до постоянного множителя записать

$$I(s) = \int_0^\infty i_0(sR) D_N(R) m^2(R) dR \quad (7.4)$$

(R — эффективный размер частиц, $i_0(sR)$ — усредненный формфактор; функция $m(R)$ связывает R с объемом частицы). В этом параграфе мы рассмотрим основные методы расчета функции $D_N(R)$ из уравнения (7.4) при заданном формфакторе (во многих случаях частицы с хорошей степенью приближения можно считать сферическими, и $i_0(sR)$ дается формфактором однородного шара $\Phi^2(sR)$ (1.27)).

Отметим сразу же, что для систем, в которых концентрация частиц в матрице высока, равенство (7.4) может нарушаться из-за эффектов межчастичной интерференции. В таких случаях, вообще говоря, желательно проведение экстраполяции к нулевой концентрации (см. п. 3.3.1), однако некоторые из рассмотренных ниже методов оказываются не слишком чувствительными к этим эффектам.

7.2.1. Аналитические методы. Наиболее простым способом анализа полидисперсности является описание распределения $D_N(R)$ аналитической функцией с малым числом параметров и поиск значений этих параметров по экспериментальным данным. Как правило, используются различные двухпараметрические распределения. Например, если предположить, что $D_N(R)$ отвечает максвелловскому распределению

$$D_N(R) = (R/R_0)^n \exp [-(R/R_0)^2] K(n)/R_0, \quad (7.5)$$

которое описывается двумя параметрами R_0 и n ($K(n) = 2\Gamma((n+1)/2)/\Gamma(n/2)$, $n \geq -1$), то для начальной части кривой рассеяния такой полидисперсной системой глобулярных частиц

$$\ln [I(s)] = \text{const} - \{(n+4) \ln [1 - s^2 R_0^2/5]\}/2.$$

Если построить график зависимости $\ln I$ от $\ln(s^2 - \sigma^2)$ для различных значений параметра σ , то при $\sigma = \sqrt{5}/R_0$ он будет представлять собой прямую линию, наклон которой $(n+4)/2$. Этот метод, предложенный в [229], позволяет оценить параметры распределения (7.5) по начальному участку кривой рассеяния.

Разработан еще ряд аналогичных подходов (см., например, [230, 231]). В частности, в [230] проводится одновременная аппроксимация формы частиц (с помощью эллипсоида вращения) и полидисперсности (однопараметрическим распределением). Значения анизотрии частицы и параметров распределения $D_N(R)$ можно рассчитать, определив из кривой рассеяния усредненные инварианты. Так, для экспериментального радиуса инерции в случае глобулярных частиц ($m(R) \sim R^3$) имеем, согласно (6.25),

$$\langle R_g^2 \rangle_z = \int_0^\infty R_g^2(R) D_N(R) R^6 dR / \int_0^\infty D_N(R) R^6 dR.$$

В частности, для системы сфер $\langle R_g^2 \rangle_z = 3\langle R^8 \rangle/5\langle R^6 \rangle$, для эллипсоидов вращения с $c/a = v$ $\langle R_g^2 \rangle_z = (2+v^2)\langle R^8 \rangle/5\langle R^6 \rangle$, где

$$\langle R^k \rangle = \int_0^\infty D_N(R) R^k dR.$$

Аналогичные зависимости от формы частиц и моментов распределения можно записать и для других экспериментально определяемых инвариантов. Из сопоставления таких соотношений можно в рамках сделанных предположений получить значения анизотрии v и функцию $D_N(R)$.

Рассмотренные методы просты в реализации и позволяют в ряде случаев получать удовлетворительные результаты. Следует, однако, отметить, что при исследованиях неорганических объектов вид распределения $D_N(R)$, как правило, предсказать не удается, и поэтому применение этих методов менее обосновано, чем параметризация молекулярно-массового распределения для полимеров (п. 6.1.4).

Другим аналитическим подходом является попытка выписать в явном виде решение интегрального уравнения (7.1). При определенных формфакторах это сделать удается. Выводу явных соотношений для $D_N(R)$ был посвящен целый ряд работ. Так, широкое применение нашло соотношение для распределения по радиусам системы однородных шаров [232]

$$D_N(R) = \frac{\text{const}}{R^2} \int_0^\infty [s^4 I(s) - c_4] \left\{ \cos 2sR \cdot \left[1 - \frac{2}{(sR)^2} \right] - \frac{2 \sin sR}{sR} \left[1 - \frac{1}{2(sR)^2} \right] \right\} ds; \quad (7.6)$$

напомним, что $c_4 = \lim_{s \rightarrow \infty} [s^4 I(s)]$. Общее решение уравнения (7.1), объединяющее все случаи, для которых удавалось ранее выписать в явном виде функцию $D_N(R)$, получено в [233]. Это оказывается возможным, если формфактор можно представить в виде

$$i_0(sR) = J_\nu^2(sR)/(sR)^\beta, \quad m^2(R) \sim R^{2\alpha}, \quad (7.7)$$

где $J_\nu(x)$ — функция Бесселя первого рода порядка ν , β — целое, α — число измерений частицы ($\alpha=3$ для глобулярных частиц, 2 для плоских, 1 для бесконечно тонкого стержня). Тогда можно переписать (7.4) как

$$s^n I(s) = \int_0^\infty s J_\nu^2(sR) R D_N(R) R^m dR, \quad (7.8)$$

где $n = \beta + 1$, $m = 2\alpha - \beta - 1$. Интеграл в правой части (7.8) представляет собой преобразование Титчмарша, для которого можно записать обратное преобразование

$$R^m D_N(R) = -2\pi \int_0^\infty J_\nu(sR) N_\nu(sR) s \frac{d}{ds} [s^n I(s) - c_n] ds. \quad (7.9)$$

Здесь $N_\nu(x)$ — функция Бесселя второго рода порядка ν , а $c_n = \text{const}$. Выбирая $c_n = \lim_{s \rightarrow \infty} [s^n I(s)]$ и интегрируя по частям,

имеем

$$R^m D_N(R) = \int_0^\infty [s^n I(s) - c_n] \varphi(sR) ds, \quad (7.10)$$

где

$$\begin{aligned} \varphi(x) &= 2\pi \frac{d}{dx} [x J_\nu(x) N_\nu(x)] = \\ &= 4 \{ 1 + \frac{1}{2} \pi N_\nu(x) [J_\nu(x) (1 - 2\nu) + 2x J_{\nu-1}(x)] \}. \end{aligned} \quad (7.11)$$

Соотношения (7.10), (7.11) позволяют рассчитать функцию $D_N(R)$ для формфакторов вида (7.7). Табл. 7.1 дает явные выражения для $i_0(sR)$, ν , m и $\varphi(x)$ и позволяет восстанавливать $D_N(R)$ по экспериментальной кривой для систем частиц с перечисленными в ней формами. В случаях 1—6, 8, 10, 11 величина R имеет

Таблица 7.1. Формулы для расчета функции $D_N(R)$ частиц с разными формфакторами [233]

Форма	$i_0(sR)$	ν	m	$\frac{1}{4} \varphi(x)$
1. Однородные шары	$\frac{J_{3/2}^2(sR)}{(sR)^3}$	4	2	$\cos 2x \left(1 - \frac{2}{x^2} \right) - \frac{2 \sin 2x}{x} \left(1 - \frac{1}{2x^2} \right)$
2. Длинные цилиндры, перпендикулярные плоскости рассеяния	$\frac{J_1^2(sR)}{(sR)^2}$	3	1	$1 - \frac{\pi}{2} N_1(x) [J_1(x) - 2x J_0(x)]$
3. Тонкие диски в плоскости рассеяния				
4. Шары (дифракция Фраунгофера)				
5. Длинные хаотически ориентированные цилиндры	$\frac{J_1^2(sR)}{s(sR)^2}$	4	1	
6. Сферический слой	$\frac{J_{1/2}^2(sR)}{sR}$	2	2	
7. Тонкие хаотически ориентированные пластинки	$\frac{J_{1/2}^2(sR)}{s^2(sR)}$	4	0	
8. Длинные цилиндры (дифракция Фраунгофера)	$\frac{J_{1/2}^2(sR)}{s(sR)}$	3	0	$-\cos 2x$
9. Тонкие стержни, перпендикулярные первичному пучку и плоскости рассеяния	$\frac{y_{1/2}^2(sR)}{sR}$	2	0	
10. Полые цилиндры, перпендикулярные пучку	$J_0^2(sR)$	1	1	$1 + \frac{\pi}{2} N_0(x) [J_0(x) -$
11. Хаотически ориентированные полые цилиндры	$\frac{1}{s} J_0^2(sR)$	2	1	$- 2x J_1(x)]$

смысл радиуса сферы или сечения цилиндра, в случае 7 под R понимается половина толщины пластинки, в случае 9 — половина длины стержня.

Такой подход позволяет без каких-либо предположений о виде распределения $D_N(R)$ восстанавливать его для некоторых форм частиц (наибольшее практическое значение имеет, как уже отмечалось, случай сферических частиц). Следует, однако, отметить, что метод весьма чувствителен к значению c_n — неверная оценка этой величины приводит к сильным эффектам обрыва в интеграле (7.10), который всегда приходится рассчитывать в конечных пределах (0, $s_{\max}$). Одним из возможных подходов к оценке c_n является анализ зависимости функции $s^n I(s)$ от s^n (см., например, п. 3.3.3). Кроме этого, из (7.10) легко увидеть, что

$$\int_0^\infty [s^n I(s) - c_n] ds = 0.$$

Это соотношение также может оказать помощь в определении c_n . Возможна также полиномиальная экстраполяция $I(s)$ при $s \rightarrow \infty$ (см. [234]).

В случае, когда надежно определить c_n не представляется возможным (например, когда измерения в области больших углов рассеяния ненадежны), можно использовать непосредственно соотношение (7.9). Здесь, однако, мы сталкиваемся с проблемой дифференцирования экспериментальной информации, и результат будет неустойчив к случайным погрешностям. В этом случае необходимо особенно тщательное проведение статистической обработки данных (т. е. сглаживания; см. § 9.3).

Иногда оказывается полезной форма записи полидисперсности через корреляционную функцию. Как показано в [232], для функции $\gamma(r)$ полидисперсной системы (связанной с $I(s)$ общим соотношением (2.22)) можно записать

$$\gamma(r) = \int_r^\infty V_R \bar{V}^{-1} \gamma_R(r) D_N(R) dR, \quad (7.12)$$

где $\gamma_R(r)$ — характеристическая функция частицы данной формы и размера R , $V_R = m(R)$,

$$\bar{V} = \int_0^\infty m(R) D_N(R) dR$$

— нормировочная константа. В частности, для сферических частиц из (7.12) можно получить выражение

$$D_N(R) = -\frac{d}{dr} \left[\frac{\gamma''(r)}{r} \right]_{r=2R}$$

(R — радиус сферы).

Непосредственно использовать эту формулу для расчета $D_N(R)$ затруднительно, поскольку здесь требуется трижды дифференцировать определяемую по экспериментальным данным функцию

$\gamma(R)$. В [235] для случая, когда функция $I(s)$ задана с постоянным шагом, выражение для $\gamma(r)$ записывается в виде ряда Фурье и дифференцирование выполняется аналитически, а эффекты обрыва нивелируются экстраполяцией по закону Порода аналогично формуле (3.33). Это позволило авторам [235] записать явное выражение для $D_N(R)$ через $I(s)$, которое (как, впрочем, и следовало ожидать) совпадает с (7.6), если в последнем заменить интегрирование на суммирование по формуле трапеций. Следует тем не менее отметить, что, как и при расчете инвариантов кривых малоуглового рассеяния (см. § 3.3), применение соотношения (7.12), альтернативного (7.11), может оказаться более удобным.

7.2.2. Численные методы. К другой группе методов расчета распределения по расстояниям относятся методы численного решения уравнения (7.1). Их преимущество состоит в том, что не требуется ни предположений о виде распределения, ни экстраполяции функции $I(s)$ при $s \rightarrow \infty$. С другой стороны, здесь возникают свои проблемы, связанные с возможной нестабильностью решения.

Один из путей решения уравнения (7.1) — это сведение его к системе линейных уравнений с помощью численного интегрирования. Такой прием использован в работах [236—238]. Для каждого экспериментального значения $I(s_i)$ можно записать

$$I(s_i) \approx \sum_{j=1}^n D_N(R_j) m^2(R_j) i_0(s_i R_j) W_j \Delta R_j,$$

где R_j — опорные точки, в которых определяется функция $D_N(R)$ на интервале $(R_{\min}, R_{\max})$, $j=1, 2, \dots, n$, W_j и ΔR_j — значения, которые зависят от сетки в этом интервале и используемой квадратурной формулы (например, для равномерного шага и формулы трапеций $\Delta R_j = (R_{\max} - R_{\min}) / (n-1)$, $W_1 = W_n = 1/2$, $W_k = 1$, $k=2, 3, \dots, n-1$). Таких уравнений будет N (по числу экспериментальных точек). В матричном виде это запишется как

$$AD = I, \quad (7.13)$$

где

$$A_{ij} = m^2(R_j) W_j \Delta R_j i_0(s_i R_j), \\ I_i = I(s_i), D_j = D_N(R_j), \quad i = 1, 2, \dots, N; j = 1, 2, \dots, n.$$

При $N > n$ можно решить эту систему и найти искомое распределение $D_N(R)$. Однако как вектор I , так и матрица A содержат погрешности (ошибки измерений и ошибки численного интегрирования). Поэтому решение (7.13) представляет собой типичную некорректную задачу [239] и требует регуляризации (наложение на возможное решение физически обоснованных ограничений). Упомянутые выше методы различаются по способу задания этих ограничений: в [236] используется условие неотрицательности $D_N(R)$, в [237, 238] применена классическая регуляризация по Тихонову [239]: вместо (7.13) решается система

$$(A + \alpha \Omega) D = I \quad (7.14)$$

($\alpha > 0$ — параметр регуляризации, Ω — стабилизатор). В качестве стабилизатора в [237] использована интегральная норма второй производной решения, а в [238], кроме этого, сумма квадратов значений $D_N(R)$ на концах интервала $(R_{\min}, R_{\max})$. Выбор оптимального значения параметра регуляризации осуществляется в этих работах по методу проб и ошибок (сравнением результатов, полученных для разных α).

Более общий подход связан с использованием метода косвенного преобразования [240]. В этом методе $D_N(R)$ представляется в интервале $(R_{\min}, R_{\max})$ в виде суперпозиции ортогональных функций — кубических B -сплайнов:

$$D_N(R) = \sum_{v=1}^m c_v B_v(R). \quad (7.15)$$

Метод косвенного преобразования будет подробно изложен в п. 9.7.2 (с заменой функции $D_N(R)$ на $\gamma(r)$, а преобразования (7.1) на преобразование Фурье, что не имеет существенного значения). Здесь отметим, что алгоритм [240] позволяет рассчитывать $D_N(R)$ одновременно с введением аппаратных поправок и получил в настоящее время широкое распространение.

Приемы регуляризации, применяемые для решения интегрального уравнения (7.1), характерны для решения некорректно поставленных задач и будут еще анализироваться нами при рассмотрении проблем обработки экспериментальных данных. Так, сведение задачи к решению системы (7.13) аналогично методу матричной инверсии при введении коллимационной поправки на высоту щелей (п. 9.4.3).

В большинстве рассмотренных ранее методов вид формфактора $i_0(sR)$ фиксировался, т. е. постулировалась определенная форма (и внутренняя структура) частиц. На практике в образце, как правило, могут присутствовать частицы разной формы. Тогда в уравнение (7.1) входит некоторый усредненный формфактор, описывающий, например, среднюю анизометрию частиц. Для систем глобулярных частиц в [241, 242] предложен простой метод приближенной оценки полидисперсности. Считая переменную R радиусом инерции, можно записать

$$I(s) = \int_0^\infty D_V(R) i_0(sR) R^3 dR. \quad (7.16)$$

Функция $R^3 i_0(sR)$ имеет для глобулярных частиц главный максимум при значении $sR \approx 2$, и основной вклад в интеграл (7.16) будут вносить частицы с $R_m \approx 2/s$. Поэтому можно приближенно записать

$$D_V(R_m) \approx s^4 I(s) \left[\int_0^\infty t^3 i_0(t) dt \right]^{-1}.$$

В этих работах рассмотрены различные аппроксимации формфактора. Для частиц с анизометрией $1 \leq v \leq 2,5$ в [242] предло-

жен формфактор $i^3 i_0(t) \sim t^3/(1+t^4)$, а верхний предел интегрирования положен равным $t_{\max} = sR_{\max}$ ($R_{\max}$ — радиус инерции наибольшей частицы, который эмпирически оценивается из кривой рассеяния). Окончательная формула, выведенная в [242] для распределения по радиусам инерции, выглядит так:

$$D_V(R_m) = s^4 I(s) / \ln[2s/s_{01}], \quad R_m = 2/s, \quad s > s_{01}, \quad (7.17)$$

где s_{01} — значение угла рассеяния, при котором величина $s^4 I(s)$ на порядок меньше ее максимального значения ($s_{01} < 2/R_m$). Это соотношение позволяет довольно легко рассчитывать функцию распределения по размерам для полидисперсных систем глобулярных частиц. Ясно, однако, что полученная таким образом функция $D_V(R)$ дает лишь примерную характеристику размеров частиц в объекте, которая нуждается в дальнейшем уточнении.

Численные методы позволяют, как правило, достаточно надежно восстанавливать функцию распределения по размерам при минимальных априорных допущениях (диапазон размеров частиц в системе ($R_{\min}, R_{\max}$) в большинстве случаев известен). Однако, в отличие от аналитических методов, они (за исключением приближенного метода [242]) требуют большого объема счетной работы и могут быть реализованы только на достаточно мощных ЭВМ. Сравнение различных методов на модельных примерах проводилось в ряде работ (например, [235, 240]). При этом оказывается, что аналитические методы [234, 235] при тщательной проведенной экстраполяции при $s \rightarrow \infty$ дают примерно те же результаты, что и численные алгоритмы [238, 240] при оптимальном выборе параметра регуляризации. Сравнение использования различных методов при восстановлении распределения по размерам по экспериментальным данным рентгеновского рассеяния раствором арабиногалактана (компактные сополимерные частицы с формой, близкой к сферической) приведено на рис. 7.7. На рис. 7.7а показан расчет асимптотического поведения интенсивности рассеяния (см. (3.28)), на рис. 7.7б даны восстановленные разными методами

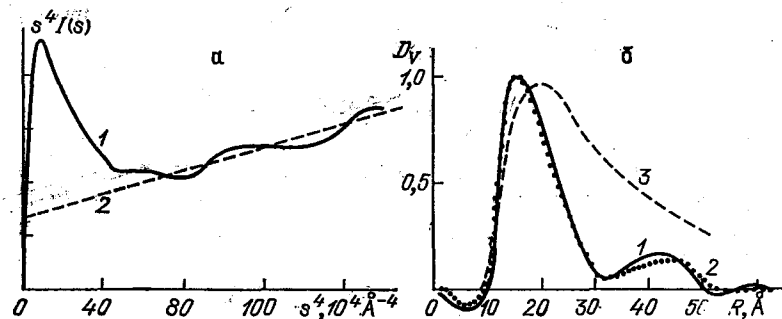


Рис. 7.7. Расчет функции распределения по размерам арабиногалактана в растворе. Определение асимптотики и величины s_0 : 1 — экспериментальная кривая 2 — асимптотика (3.28). (а); восстановленные распределения: 1 — по методам [234] и [235], 2 — [240], 3 — [242] (б)

распределения $D_V(R)$. Видно, что методы [234] и [235] дают одинаковые результаты, алгоритм [240] — довольно близкое к ним и также бимодальное распределение, а приближенная методика [242] — более размытое одномодальное.

Таким образом, мы видим, что для расчета распределения частиц по размерам разработан ряд различных подходов, в разной степени использующих предположения о виде распределения, типе формфактора или анизотропии частицы. Поэтому предпочтительность использования того или иного метода расчета функции $D_N(R)$ существенным образом зависит от характера априорной информации об объекте, которой располагает исследователь.

§ 7.3. Аморфные тела и жидкости

Аморфные тела и жидкости имеют весьма сходное строение. Они характеризуются отсутствием какой бы то ни было анизотропии и существованием только ближнего порядка в расположении молекул. Поэтому приемы анализа дифракционных картин аморфных тел и жидкостей практически одинаковы.

При отсутствии неоднородностей субмикронных размеров интенсивность рассеяния на таких объектах в малых углах практически не зависит от величины угла (см. п. 2.5.1), а при больших углах рассеяния имеется протяженное гало, обусловленное наличием ближнего порядка. Малоугловое рассеяние, регистрируемое на многокомпонентных аморфных или жидких телах, как правило, свидетельствует о разделении фаз или наличии в объекте концентрационных неоднородностей.

7.3.1. Изучение строения стекол. Стеклообразное состояние вещества — классическая область приложения методов малоуглового рассеяния для исследования связи неоднородностей надатомного масштаба с физическими свойствами и технологией получения аморфных тел. Малоугловые исследования являются, пожалуй, единственным способом непосредственной оценки наличия и величины субмикроскопических неоднородностей в одно- и многокомпонентных стеклах.

Для однокомпонентных стекол в случае достаточно совершенных образцов интенсивность малоуглового рассеяния практически не зависит от угла. На рис. 7.8а приведены полученные в [243] кривые рентгеновского малоуглового рассеяния различными стеклами, которые свидетельствуют об отсутствии в них субмикронной неоднородной структуры. По мнению авторов, наблюдавшиеся ранее неоднородности в кварцевых стеклах — это следствие поверхностных эффектов или недостатков технологии их получения. Поэтому интенсивность рассеяния в нулевой угол обусловлена только тепловыми флуктуациями плотности. Вспоминая соотношение (2.43), можно записать

$$I(0) = \rho^2 k_B T \beta V_0, \quad (7.18)$$

где $\rho = F(0)/v_1$ — средняя плотность длины рассеяния объектом.

Температурные зависимости величины $I(0)$ приведены на рис. 7.8б. Из них видно, что для каждого образца существует своя температура T_0 (близкая к температуре стеклования), при которой происходит «замораживание» структуры (изменения уровня флуктуаций при дальнейшем понижении T не происходит). С другой стороны, экстраполяция прямых (7.18) для $T < T_0$ в область меньших T не дает значения $I(0) = 0$ при $T \rightarrow 0$ К, что объясняется авторами наличием зависимости коэффициентов изотермического сжатия от температуры.

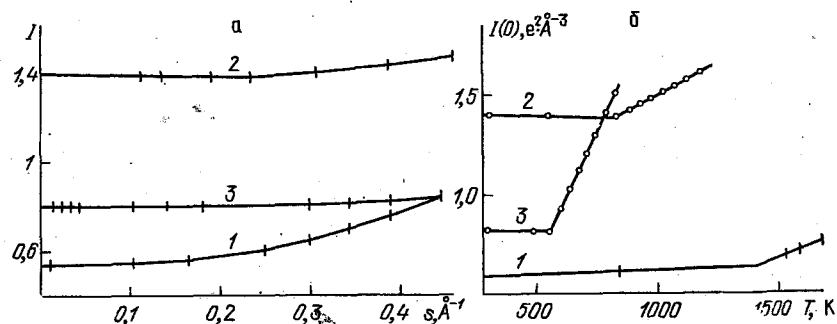


Рис. 7.8. Рентгеновское малоугловое исследование однокомпонентных стекол [243]: интенсивности малоуглового рассеяния (а) и зависимости рассеяния в нулевой угол от температуры (б): 1 — SiO_2 ; 2 — GeO_2 ; 3 — B_2O_3

Для многокомпонентных стекол большое практическое значение имеет исследование процессов ликвации (разделения фаз). Возможные механизмы этого разделения были рассмотрены нами в п. 7.1.2. Исследование стекол 80% PbO — 15% B_2O_3 — 5% A_2O_3 (мас. %), проведенное в [244] (образцы быстро охлаждались из раствора), обнаружило разделение фаз, отвечающее механизму спиноидального распада. С другой стороны, изучение боркремнеземных стекол B_2O_3 — SiO_2 [245] показало, что кривые рентгеновского малоуглового рассеяния в процессе отжига образцов не менялись. Кроме того, интенсивность рассеяния была на два порядка ниже, чем та, которая получалась бы в результате разделения фаз (последняя оценивалась, исходя из выражения для среднеквадратичной флуктуации плотности двухфазной системы (2.44)). Такие результаты были получены для образцов с различным содержанием SiO_2 (от 4 до 50 мол. %), что позволило авторам говорить об отсутствии фазового разделения в этих стеклах. Тем не менее в образцах, содержащих более чем 10 мол. % SiO_2 , кроме рассеяния на тепловых флуктуациях наблюдалось также малоугловое рассеяние на областях, размеры которых, по оценкам авторов, составляют 10—15 Å (рис. 7.9). Этот факт интерпретируется авторами как образование «псевдофазной структуры» — областей с повышенным содержанием кремнезема (аналогов концентрационных флуктуаций; см. ниже). Такое объясне-

ние коррелирует также с температурными зависимостями величины $I(0)$, рассчитанными в этой работе. Аналогичные результаты были затем получены для борогерманитных стекол B_2O_3 — GeO_2 [246] (здесь образование псевдофазной структуры наблюдается уже при самых малых концентрациях GeO_2).

Другие примеры исследования строения одно- и многокомпонентных стекол можно найти в [247]. Важную роль играет малоугловое рассеяние и при изучении пористых стекол (см., например, [248]). Отметим, что до сих пор подавляющее большинство работ было выполнено на «обычных» (силикатных, боратных и т. п.) стеклах, пропускающих видимую часть спектра. Однако развитые при этом методики применимы и к новым видам стекол — металлическим и полупроводниковым аморфным материалам, исследование которых только начинается.

7.3.2. Флуктуации концентрации и кластеры. Мы уже видели, что рассеяние аморфными и жидкими объектами можно связать с их термодинамическими характеристиками (тепловые флуктуации). Для многокомпонентных систем в объекте могут возникать также флуктуации концентрации компонентов, приводящие к появлению малоуглового рассеяния. Для бинарных систем, согласно [249], можно записать

$$I(s) = (\Delta b - \delta \bar{b})^2 S_{cc}(s) + \bar{b} S_{nn}(s), \quad (7.19)$$

где $\Delta b = b_2 - b_1$ — разность атомных амплитуд рассеяния компонентов, $\bar{b}$ — средняя длина рассеяния; $\delta = (\partial V / \partial c) / V$ описывает изменение размеров атомов (c — концентрация второго компонента, V — объем заданного числа атомов). При этом первый член в правой части (7.19) отвечает рассеянию на концентрационных флуктуациях, и

$$S_{cc}(0) = k_B T (\partial^2 g / \partial c^2)^{-1},$$

где g — удельная свободная энтальпия Гиббса. Второй член обусловлен рассеянием на тепловых флуктуациях, и его значение при $s=0$ дается соотношением (7.18). Если система имеет критическую точку, то вблизи нее влияние концентрационных флуктуаций становится весьма существенным. Согласно теории Орнштейна — Цернике (см., например, [250])

$$S_{cc}(s) = S_{cc}(0) / (1 + \xi^2 s^2), \quad (7.20)$$

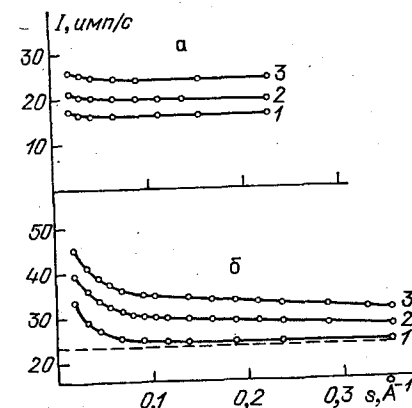


Рис. 7.9. Рентгеновское малоугловое рассеяние боросиликатными стеклами [245]. Содержание SiO_2 : 4 мол. %, температуры: 1 — 200 °C, 2 — 300 °C, 3 — 375 °C (а); 25,4 мол. %, температуры: 1 — 250 °C, 2 — 350 °C, 3 — 425 °C (б)

где ξ — так называемая корреляционная длина, которая характеризует длины волн концентрационных флуктуаций. При наличии больших концентрационных флуктуаций вторым членом в (7.19) обычно можно пренебречь, и (7.20) дает выражение для интенсивности рассеяния.

Малоугловые эксперименты с использованием соотношений (7.19), (7.20) широко применяются для изучения строения различных сплавов в жидком состоянии вблизи критической точки. В частности, нейтронные малоугловые исследования сплава Al—Zn (с критическим составом 39,5 ат. % Zn) при температурах от 10 до 100°С выше критической ($T_c = 322^\circ\text{C}$) позволили наблюдать изменение корреляционной длины от 22 до 5 Å [251]. В последнее время такая методика стала активно использоваться также для анализа аморфных сплавов (обзор работ на эту тему, а также специальных способов анализа таких веществ можно найти в [252]).

Другим механизмом формирования неоднородностей субмикронного диапазона в жидких и аморфных телах является образование кластеров, состоящих из совокупностей атомов (молекул) одной фазы. Такая структура определяется с помощью обычных методик: появление малоуглового рассеяния свидетельствует о наличии кластеров, а их размеры оцениваются, например, по аппроксимации Гинье. Примером может служить работа [253], где исследованы расплавы Cu—Bi и в широком диапазоне концентрации Bi обнаружено существование кластерной структуры. На рис. 7.10 показаны аппроксимации по Гинье и по Орнштейну—

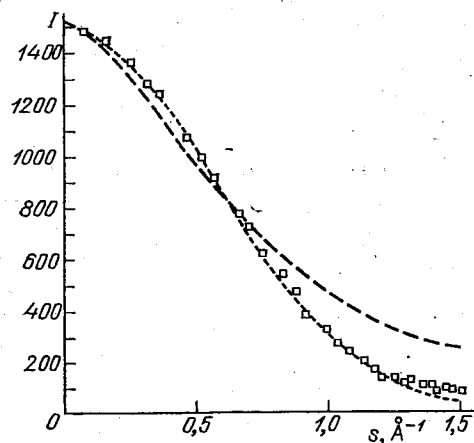


Рис. 7.10. Данные нейтронного малоуглового рассеяния сплавом Cu—50 ат. % Bi [253]: □ — эксперимент; штриховая линия — приближение Гинье; пунктир — аппроксимация Орнштейна (7.20). Температура образца на 5°С выше температуры плавления

Цернике для сплава Cu—50 ат. % Bi. Видно, что приближение Гинье лучше удовлетворяет экспериментальным данным. В пользу существования кластерной структуры, а не флуктуаций концентрации, говорит также тот факт, что в интервале от 30 до 70 ат. % Bi оценки по (7.20) дают слишком маленькое значение

корреляционной длины $\xi = 1,4 \text{ Å}$, в то время как диаметр кластеров, рассчитанный по Гинье, составляет вполне приемлемую величину от 6 до 8 Å.

§ 7.4. Заключение

Как видно из материалов данной главы, малоугловое рассеяние с успехом используется для анализа структуры самых разнообразных неорганических материалов. Применение этого метода позволяет не только получать общие характеристики надатомного строения веществ, но и в ряде случаев помогает принять или отвергнуть различные теоретические модели их структурной организации на этом уровне. Вместе с тем надо подчеркнуть, что эффективность использования методики малоуглового рассеяния (как, например, и при изучении биополимеров в растворе) в значительной степени зависит от наличия априорной информации об объекте, от возможности выдвинуть адекватную модель. Как правило, малоугловые эксперименты являются частью более широкой программы исследований, включающей измерения различных физических характеристик и свойств объектов.

При исследованиях неорганических материалов часто возникают различные специфические экспериментальные трудности. Так, многие неорганические соединения содержат тяжелые атомы, сильно поглощающие рентгеновское излучение, и рентгеновские малоугловые исследования таких объектов приходится проводить на очень тонких образцах. Изучая кристаллические вещества, необходимо учитывать двойное брэгговское рассеяние, а при анализе аморфных объектов существенное влияние могут оказывать поверхностные эффекты. Большое значение имеют также вопросы технологии приготовления и совершенства образцов. Поэтому при изучении неорганических материалов необходим, как правило, тщательный анализ экспериментальных условий, чтобы быть уверенным в том, что картина рассеяния действительно отвечает исследуемой структуре образца, а не обусловлена побочными эффектами.

Разумеется, в рамках этой главы мы не могли охватить весь спектр приложений малоуглового рассеяния к задачам исследования неорганических веществ, тем более что возможности применения метода постоянно растут. Расширяющиеся экспериментальные возможности позволяют, в частности, проводить кинетические эксперименты и использовать аномальное рассеяние на синхротронных пучках, исследовать магнитную структуру металлов и сверхпроводников на нейтронных реакторах, надежно регистрировать и далее интерпретировать картины малоуглового рассеяния на неанизотропных системах. Более подробное изложение отдельных вопросов можно найти в оригинальных статьях и рекомендованных обзорных работах.

ГЛАВА 8

РЕНТГЕНОВСКАЯ И НЕЙТРОННАЯ МАЛОУГЛОВАЯ АППАРАТУРА

Получение надежных экспериментальных данных об интенсивности и геометрии дифракции под малыми углами рентгеновского излучения и нейтронов — исходная, определяющая процедура, позволяющая проводить все дальнейшие операции по нахождению структурных неоднородностей в конденсированных фазах, изложенные в гл. 3—7. Техника измерения интенсивности рассеяния под малыми углами развивается как часть рентгеновского и нейтронного структурного эксперимента (см., например, [254, 255]). Здесь мы сосредоточимся лишь на специфике малоуглового эксперимента, на основных принципах построения соответствующих установок и на некоторых особенностях постановки экспериментальных исследований. Эта специфика состоит в том, что измерения интенсивности при малых углах рассеяния наталкиваются на принципиальную трудность: мощный пучок, падающий на образец, не позволяет вплотную «подойти» к достаточно малым углам рассеяния.

В § 8.1 излагаются общие принципы построения малоугловых камер и дифрактометров, анализируются в общем виде их основные элементы и обсуждаются важнейшие характеристики. Любая малоугловая установка содержит следующие основные элементы: источник излучения, коллиматор узкого пучка с монохроматором, блок образца и детектор рассеянного излучения.

Несомненно, что вид источника излучения, по существу, определяет конструкцию прибора и условия измерения. Поэтому классификация малоугловых установок проведена для трех основных источников излучения: характеристического излучения рентгеновских трубок (§ 8.2), синхротронного излучения (§ 8.3) и пучков тепловых нейтронов (§ 8.4).

§ 8.1. Принципы построения малоугловых установок

Рассмотрим основные условия измерения интенсивности при малых углах рассеяния и проанализируем принципы построения и характеристики малоугловых установок. Эти принципы не зависят от вида используемого излучения и конкретного типа примененного детектора. Главное, что отличает малоугловые установки от

других дифракционных приборов — это высокое угловое разрешение, дающее возможность исследовать структуру высокодисперсных систем. Поэтому сейчас мы остановимся на условиях достижения в экспериментальных установках высокого углового разрешения.

8.1.1. Угловое разрешение. Цель малоуглового эксперимента — это измерение интенсивности рассеяния $I(s)$ при малых величинах модуля вектора рассеяния $s = 4\pi(\sin \theta)/\lambda$, существенно меньших, чем a^{-1} , где a — межатомное расстояние (см. § 2.2). Для исследования частиц или вообще каких-либо неоднородностей плотности масштаба 10—1000 Å нужно иметь возможность вести измерения рассеянного излучения в интервале значений s от 10^{-4} до 10^{-1} Å⁻¹. Для более крупномасштабных дисперсных систем соответственно надо использовать еще меньшие значения s . Поэтому измерения рассеянного излучения необходимо проводить при очень малых углах рассеяния 2θ , так как реально используемые длины волн не могут существенно превышать межплоскостные расстояния: для рентгеновского излучения это 1—2 Å, а для тепловых нейтронов — 2—10 Å. Разумеется, даже незначительное увеличение λ облегчает проведение экспериментов по малоугловому рассеянию.

Рассмотрим традиционную схему малоуглового эксперимента. Формирование весьма узкого пучка первичного излучения, падающего на образец, достигается коллимационной системой первичного монохроматического пучка (рис. 8.1). Система двух круговых

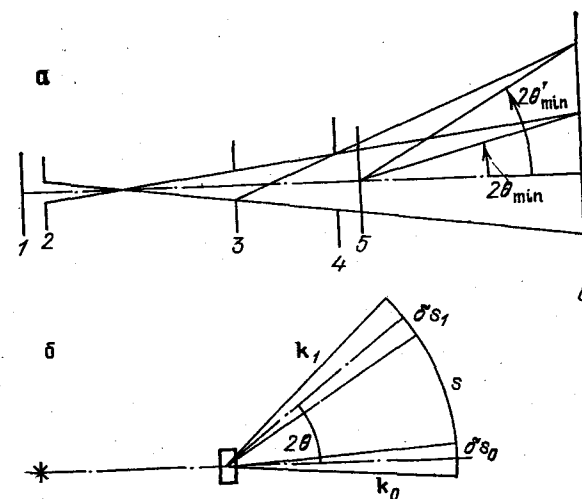


Рис. 8.1. Схема формирования первичного и рассеянного излучения при малых углах рассеяния в прямом (а) и обратном (б) пространствах: 1 — источник излучения; 2, 3, 4 — круглые отверстия коллиматора; 5 — образец; 6 — плоскость приемника излучения

диафрагм малого размера, разнесенных на большое расстояние (по сравнению с размером отверстий), позволяет приблизиться к условиям плоской волны (см. § 1.1) с точностью до отношения r/R , где r , R — соответственно диаметр отверстий диафрагм и расстояние между ними. Величина r/R определяет размер проекции первичного пучка в плоскости приемника, а в сочетании с выбранным расстоянием от образца до детектора R_D и тот наименьший угол $2\theta_{\min}$ (соответственно $s_{\min}$), начиная с которого в принципе можно вести измерение интенсивности рассеянного излучения. Эта величина и определяет малоугловое разрешение данной коллимационной системы и верхний предел размеров тех неоднородностей, которые могут быть исследованы на данной установке.

На самом деле, к сожалению, $s_{\min}$ существенно больше, так как неопределенность в значении s дается также конечными размерами образца, конечным пространственным разрешением детектора и некогерентностью излучения. Эти причины приводят к неопределенности Δs в определении s , разумеется, на всей измеряемой кривой рассеяния, но в области предельно малых для данной установки углов Δs сравнимо с $s_{\min}$ и поэтому может существенно увеличить $s_{\min}$. Таким образом, при построении малоугловых установок возникают две взаимно связанные проблемы — измерение интенсивности, начиная с очень малых значений $s_{\min}$, и достижение высокого разрешения по s , т. е. существование достаточно малых инкрементов Δs , для которых возможно различить интенсивность при значениях s и $s + \Delta s$. При малых s значение Δs становится величиной того же порядка, что и s — в этом и состоит основная специфика малоуглового эксперимента.

Рассмотрим схему рассеяния в обратном пространстве, но с учетом конечной апертуры падающего и рассеянного пучков, конечного размера образца и некогерентности излучения (рис. 8.1б). Приведем, следуя [256], оценку величины Δs :

$$\Delta s = \frac{\partial s}{\partial (2\theta)} \Delta (2\theta) + \frac{\partial s}{\partial \lambda} \Delta \lambda = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta (2\theta) + s \frac{\Delta \lambda}{\lambda},$$

где $\Delta (2\theta)$ — неоднозначность угла рассеяния, $\Delta \lambda$ — характеризует некогерентность излучения. Величина $\Delta (2\theta)$ связана с расходимостью первичного пучка $\Delta \Omega_1$ и неоднородностью в расчете угла рассеяния, связанную с конечным размером образца и конечным пространственным разрешением детектора $\Delta \Omega_2$. Тогда $\Delta (2\theta)$ можно приближенно представить в виде (рис. 8.1б)

$$\Delta (2\theta) = \Delta \Omega_1^{1/2} + \Delta \Omega_2^{1/2}.$$

Следовательно, величина Δs может быть выражена как сумма трех составляющих:

$$\Delta s = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta \Omega_1^{1/2} + \frac{2\pi}{\lambda} \Delta \Omega_2^{1/2} + s \frac{\Delta \lambda}{\lambda}, \quad (8.1)$$

и соответственно ее относительное значение

$$\frac{\Delta s}{s} = \frac{\Delta \Omega_1^{1/2}}{2\theta} + \frac{\Delta \Omega_2^{1/2}}{2\theta} + \frac{\Delta \lambda}{\lambda}. \quad (8.2)$$

Соотношениями (8.1) и (8.2) определяется уровень углового разрешения.

Наконец, помимо $s_{\min}$ и Δs есть и третий параметр, характеризующий пространственное разрешение малоуглового эксперимента — максимальная величина $s_{\max}$, до которой ведутся измерения интенсивности. $s_{\max}$ характеризует нижний предел пространственных неоднородностей, который может быть зафиксирован в эксперименте.

8.1.2. Основные характеристики малоугловых дифрактометров.

Только что мы рассчитали малоугловое разрешение коллимационных систем в общем виде для случая идеальной коллимационной системы. В любой реальной коллимационной системе с неизбежностью возникает «паразитное», фоновое рассеяние, обязанное своим происхождением рассеянию на краях коллимационных отверстий или щелей, держателем образца, атмосферой вдоль распространения пучка, окнами установки и т. д. Это паразитное рассеяние, особенно сильное именно при малых углах, приводит к тому, что реальный эксперимент можно начинать не с угла $2\theta_{\min}$, а со значительно большего угла $2\theta'_{\min}$ (рис. 8.1а), величина которого зависит от исследуемого объекта, так как рассеяние объектом должно ощутимым образом превосходить так называемое «паразитное» рассеяние в данном интервале малых углов. Задача уменьшения $2\theta'_{\min}$ и приближения этой величины к $2\theta_{\min}$ — одна из самых тонких проблем в экспериментах по малоугловому рассеянию.

Интенсивность малоуглового рассеяния может быть записана в таком виде (см. § 1.1):

$$\frac{dW(s)}{d\Omega} = P_0 \Delta \Omega_1 \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \Delta \Omega_2 V_0 \exp \{-\mu d\} \frac{d\sigma}{d\Omega}, \quad (8.3)$$

где P_0 — плотность потока первичного излучения, Ω_1 , Ω_2 , $\Delta \lambda/\lambda$ имеют тот же смысл, что и в формулах (8.1) и (8.2), V_0 , μ , d — соответственно объем, коэффициент поглощения и толщина образца, $d\sigma/d\Omega$ — сечение рассеяния. Тогда оптимальной будет конструкция камеры, обеспечивающая максимальную величину $dW/d\Omega$ при заданных параметрах углового разрешения, определяемого значениями $\Delta \Omega_1$, $\Delta \Omega_2$ и $\Delta \lambda/\lambda$ «паразитным» рассеянием.

Современный малоугловой дифрактометр — это прибор, привязанный к данному виду источника излучения и использующий ту или иную систему детектирования рассеянного пучка. Рассмотрим теперь более подробно некоторые параметры малоуглового дифрактометра как прибора в целом. Прежде всего — это интенсивность скользящего (монохроматизированного) пучка, падающего на образец — P_0 . Во всех случаях стремятся увеличить P_0 , так как для большинства объектов малоугловое рассея-

ние составляет небольшую долю суммарного рассеяния, причем плавно размытую в пространстве. Путь увеличения P_0 — это сочетание высокой мощности источника с разумной геометрией коллимационной системы, с правильным выбором условий монохроматизации и детектора излучения. В области малых углов интенсивность рассеяния определяется не только величиной P_0 , но и распределением интенсивности в области $0 < 2\theta < 2\theta_{\min}$, т. е. внутри пучка.

Следующая характеристика камеры, чисто геометрическая, — это объем рассеивающего образца $V_0 = Sd$, где S — поперечное сечение пучка в плоскости образца, d — толщина образца. Интенсивность рассеяния пропорциональна объему V_0 , поэтому выгодно иметь его большим. Выбор оптимальной толщины образца d (см. § 1.6), естественно, определяется поглощением данного излучения объектом исследования. Увеличение же S в k раз, которое дает выигрыш в светосиле, имеет тот недостаток, что для сохранения прежнего углового разрешения длина установки должна возрасти в $k^{1/2}$ раз.

Таким образом, источник излучения и система формирования пучка определяют ряд основных характеристик прибора: природу используемого излучения, интенсивность и спектральный состав падающего на образец пучка, угловое разрешение коллимационной системы, уровень фонового рассеяния, размер образца.

Угловое разрешение прибора и другие его параметры определяются также типом детектора рассеянного излучения. Измерение интенсивности рассеяния может быть осуществлено по двум принципиально различным схемам (рис. 8.2) — по схемам последовательного (одноканального) и параллельного (многоканального) сбора информации. Вторая схема сейчас представлена в двух вариантах, первый, наиболее широко распространенный — с применением позиционно-чувствительного детектора, и второй, еще редко встречающийся, где используется энергодисперсионный детектор. Схема параллельного сбора информации позволяет в одном опыте измерить кривую рассеяния в большом интервале значений s (иногда при этом удается получить сразу всю кривую рассеяния).

Рассмотрим ряд параметров систем детектирования рассеянного излучения. Важная характеристика детектора — его чувствительность A_D , определяемая той долей попадающих на его поверхность квантов, которую он способен зафиксировать. A_D — величина, обратная числу квантов, приходящихся на один всплеск детекторного устройства, изменяется от 1 до 0,1, меньшие значения на практике не используются.

Каждый детектор характеризуется величиной пространственного разрешения Δx_D , которая существенным образом определяет размытие $\Delta\Omega_2$ (8.1). Угловое разрешение детектора определяется как $\Delta(2\theta_D) = \Delta x_D / R_D$. Величина Δx_D резко меняется в зависимости от вида детектора. Отметим, что для схемы последовательного сбора информации $\Delta(2\theta_D)$ определяется в основном коллимационной сис-

темой рассеянного излучения, а в случае позиционно-чувствительного детектора (рис. 8.2б) — свойствами детектора, так как коллимационной системы перед детектором нет. Преимущество одноканальной схемы состоит в том, что $\Delta(2\theta_D)$ может быть сделано очень малым.

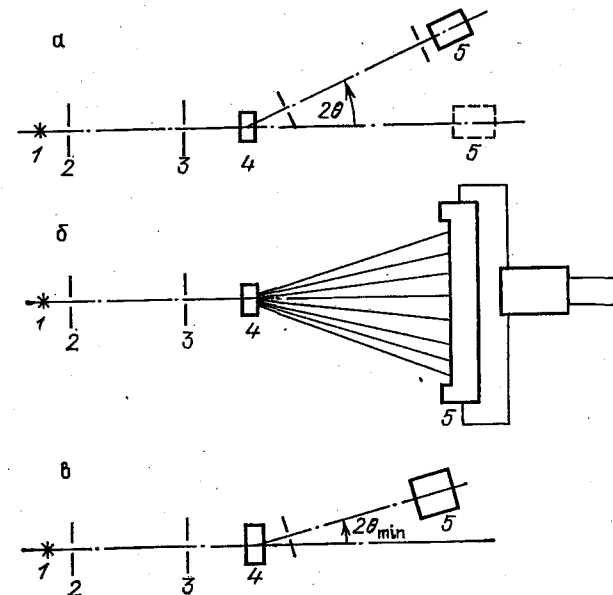


Рис. 8.2. Общие схемы постановки измерения малоуглового рассеяния в зависимости от вида детектора: одноканальный (а), позиционно-чувствительный (б) и энергодисперсионный (в) детекторы: 1 — источник излучения; 2—3 — коллимационная система; 4 — образец; 5 — детектор

Детектор характеризуется динамическим диапазоном измеряемых интенсивностей, который определяется двумя параметрами: уровнем шумов $I_{\text{ш}}$ (собственных и фонов излучения) и максимально возможной детектируемой интенсивностью I_{max} . Для малоуглового эксперимента эти параметры очень существенны при выборе детектора, так как часто малоугловое рассеяние образца изменяется на несколько порядков величины в узком интервале изменения s .

Самостоятельная область малоуглового эксперимента — вывод данных с детектора и количественная характеристика точности измеренных дифракционных картин рассеяния. Без оценки точности применение последующих процедур обработки (гл. 9) и получение структурных характеристик (гл. 3—7) неоднозначны, а порой и бессмысленны. Современные детекторы, связанные с ЭВМ, в значительной мере обеспечивают анализ точности измерений интенсивности и угла рассеяния.

При решении большинства задач с помощью малоуглового рассеяния нужны измерения интенсивности рассеяния в абсолютной

шкале, т. е. требуется знать отношение рассеянного и падающего потоков излучения. Сделать это достаточно трудно, так как требуется измерить в одних и тех же условиях потоки излучения, отличающиеся на три—пять порядков. К счастью, для рентгеновского излучения сейчас распространены вторичные эталоны (см. п. 3.3.2), которые позволяют калибровать новые установки.

Детектор — после установления вида источника излучения — во многом определяет конструкцию малоуглового дифрактометра, прежде всего схему измерения интенсивности — одно- или многоканальную.

Таким образом, рассмотренные выше основные характеристики источника излучения, коллимационной системы и детектора позволяют сравнивать между собой различные рентгеновские и нейтронные малоугловые дифрактометры.

§ 8.2. Лабораторные рентгеновские малоугловые установки

В настоящее время установки, использующие в качестве источника рентгеновского излучения коммерческие вакуумные трубки, обеспечивают подавляющее большинство структурных исследований с применением метода малоуглового рассеяния. В течение многих лет отработан ряд схем и построены на их основе несколько распространенных моделей лабораторных установок, оправдавших себя и в исследовательской работе и в условиях контроля промышленного производства.

8.2.1. Рентгеновские трубки. Для структурных исследований в лабораторных условиях используется характеристическое рентгеновское излучение атомами металлов при возбуждении их электронами с энергией 10^4 — 10^5 эВ. Этот принцип получения рентгеновского излучения осуществлен в многочисленных системах изготавливаемых промышленностью отпаянных высоковакуумных приборов — «рентгеновских» трубках со многими излучающими материалами (анодами), с различными размерами светящейся поверхности, различной мощности.

Интервал длин волн используемого характеристического излучения обычно изменяется от 0,2 Å (вольфрам) до нескольких ангстрем (2,3 Å; хром). Излучение с большими длинами волн из-за сильного поглощения в веществе, как правило, не используется, хотя при соответствующих специальных ухищрениях можно вести измерения и в более длинноволновой области рентгеновского спектра. Как правило, используют K_α -излучение, остальные характеристические линии и неизбежный белый спектр исключают с помощью различных монохроматоров.

Наиболее употребительны в экспериментах по малоугловому рассеянию трубки с анодами из Mo (0,71 Å), Cu (1,54 Å), Ni (1,65 Å), Fe (1,93 Å), Cr (2,3 Å), и ряд других (в скобках приведена длина волны обычно используемого K_α -излучения).

Трубки различаются также по размеру фокусного пятна, по величине светящейся поверхности анода трубки, которая представляет собой геометрический источник рентгеновского излучения. Размеры фокусного пятна, определяющие во многом геометрию малоугловых коллимационных систем, изменяются от десяти микрон до десяти-двадцати миллиметров. При этом используются и изометричные, «квадратные», фокусные пятна (размеры пятна в двух измерениях примерно равны) и линейчатые, где фокус представляет собой «штрих», ширина которого в 50—100 раз меньше высоты. Соответственно, первые источники используются для формирования точечной коллимационной системы, вторые — для щелевой. Наиболее распространены размеры точечного фокуса — от 50 мкм до 1 мм, штриховых — (0,02—0,1 мм) × (10—20 мм).

Интенсивность излучения рентгеновской трубки определяется также ее мощностью, которая составляет от нескольких ватт до десятков киловатт. Удельная мощность (число рентгеновских квантов на единицу площади) существенно возрастает при уменьшении размеров фокусного пятна, так как мощность излучения ограничивается нагревом материала анода.

Наиболее мощными лабораторными источниками оказались рентгеновские трубки с вращающимся анодом, конструкций которых достаточно много. Во всех таких трубках хорошо охлаждаемый металлический анод быстро вращается, за счет чего дополнительно возрастает отвод большого количества тепла, возникающего при торможении электронов материалом анода трубки. Вакуум в камере обеспечивается постоянно работающими насосами. Трубки с вращающимся анодом обладают мощностью до 10—50 кВт, что в несколько десятков раз превосходит мощность отпаянных рентгеновских трубок. По своим рентгеновским характеристикам излучение трубок с вращающимся анодом идентично обычным трубкам, так как определяется только материалом анода. Конечно, стабильность рентгеновского излучения отпаянных трубок много выше.

8.2.2. Детекторы рентгеновского излучения. В настоящее время имеется несколько широко применяемых методов детектирования радиоактивных излучений, в частности мягких рентгеновских квантов, и огромное число конструкций и моделей таких детекторов. Область эта развивается с необыкновенной быстротой. Рассмотрим некоторые общие возможности детекторов с точки зрения использования их при измерении малоуглового рассеяния.

Как мы уже отметили при обсуждении общей схемы построения приборов для измерения малоуглового рассеяния (рис. 8.2), в зависимости от типа детектора имеются два принципиально различных метода регистрации рассеянного излучения — последовательная (одноканальная) схема, при которой мы сканируем детектор, обходя точка за точкой нужную область углов рассеяния, и параллельная (многоканальная) система сбора данных, при которой детектор неподвижен, и мы непосредственно одновременно регистрируем всю дифракционную картину.

Вначале широкое распространение получил фотографический метод с использованием фотопластины (фотопленки) — метод, широко применяемый и сейчас. Это — метод параллельного сбора дифракционных данных с высоким пространственным разрешением (~ 10 мк), но низкой чувствительностью ($\sim 1\%$), малой точностью измерений интенсивности и малым динамическим диапазоном — отношением максимальной и минимальной интенсивности, измеряемой в одном эксперименте. С 50-х годов широко распространились счетчики квантов — сцинтилляционные, пропорциональные и полупроводниковые детекторы самых различных конструкций для широкого спектра энергии регистрируемых квантов. Энергетическое разрешение для рентгеновских квантов в области 5—8 кэВ составляет 50, 15 и 1% для сцинтилляционного, пропорционального и полупроводникового счетчиков соответственно (последний может применяться и как энергодисперсионный детектор). Такие счетчики и легли в основу различных малоугловых дифрактометров последовательной (одноканальной) схемы сбора данных. Эти счетчики квантов обладают высокой эффективностью счета и удобны для сбора дифракционных данных и вывода их для дальнейшего анализа с помощью ЭВМ.

В случае дифрактометра последовательного действия переход от одной точки обратного пространства к другой производится путем механического перемещения детектора и последовательного измерения числа квантов в каждой точке. Пространственное разрешение детектора определяется коллимационной системой рассеянного пучка и может быть сделано практически сколь угодно высоким; при этом точность установления угла рассеяния (координата в обратном пространстве) обычно очень высока, так как определяется лишь механической точностью перемещения детектора в гониометре. Статистическая точность измерения в каждой точке, определяемая числом регистрируемых квантов, также высока, и часто ошибки не превосходят 1%, а могут быть и меньше. Динамический диапазон измерений также мало ограничен, так как большие изменения интенсивности (на несколько порядков) компенсируются соответствующим изменением времени измерения или размера приемной диафрагмы в различных угловых диапазонах. Недостатки одноканальной схемы — большая длительность измерений при переходе от «точки к точке», требование высокой стабильности излучения первичного пучка, большая доза облучения образца и ряд других.

И наконец, с 70-х годов начали применяться для рентгеновских и нейтронных структурных исследований одно- и двумерные позиционно-чувствительные (координатные) детекторы (например, многопроволочные пропорциональные камеры), которые одновременно измеряют и число попадающих в них квантов, и координату пересечения кванта с поверхностью детектора. Таким образом, в позиционно-чувствительных детекторах мы имеем удивительное сочетание положительных свойств фотопленки и традиционного (одноканального) счетчика квантов, а именно параллельная реги-

страция всей (или большей части) дифракционной картины, высокая эффективность детектора, высокая точность измерений и естественная связь с ЭВМ. Разумеется, возникли и новые проблемы, очень существенные для малоуглового эксперимента: пространственное разрешение детектора, динамический диапазон измерений, неоднородность свойств детектора по приемной поверхности, стабильность этих величин, «установка» нулевого угла рассеяния. Важнейшие (усредненные) характеристики для пропорциональных газонаполненных камер, часто применяемых в малоугловых дифрактомерах, следующие [257]: эффективность для квантов в интервале энергии 1—50 кэВ равна 10—100%, пространственное разрешение 0,05—1 мм, быстродействие составляет 0,1—10 МГц, энергетическое разрешение 10—30%.

В последнее время все большее применение получают твердотельные детекторы, представляющие собой одно- и двумерные матрицы из чувствительных элементов размерами 15—20 мкм. При этом чувствительная область составляет с устройствами считывания единую микросхему. Детекторы с таким высоким пространственным разрешением делаются на основе фотодиодной матрицы, либо с помощью приборов с зарядовой связью (ПЗС). Первые обладают большим быстродействием, вторые — существенно меньшим шумом. Каждый элемент диодной матрицы может поглотить до насыщения $\sim 10^3$ фотонов, для детекторов на основе ПЗС-структур эта величина $\sim 10^4$. Вместе с тем скорость счета может быть очень высокой, так как мозаика приемных элементов может опрашиваться параллельными группами, состоящими из нескольких элементов. Так, у линейного ПЗС-детектора фирмы Reticon (США) 1024 элемента объединены в группы по 128 элементов, окрашиваемые со скоростью 8 МГц, что эквивалентно единому детектору со скоростью счета 128 МГц [258]. Указанные детекторы позволяют резко сократить размеры малоугловых установок.

8.2.3. Точечная коллимационная система. Естественный путь для образования достаточно узкого пучка в малоугловой камере — система круглых диафрагм, так называемая «точечная» коллимационная система. Эта система, как мы уже отмечали, позволяет приблизиться в эксперименте к условиям падения на образец плоской волны, что обеспечивается малой угловой расходимостью пучка. В конечном счете эта расходимость определяет и минимальный угол $2\theta_{\min}$, с которого могут начаться измерения, и угловое разрешение во всем интервале измеряемых углов рассеяния (см. рис. 8.1). Помимо двух основных (формирующих) диафрагм (иногда первая диафрагма отсутствует и ее роль играет фокус рентгеновской трубки) устанавливается еще и третья диафрагма, которая уменьшает рассеяние на краях второй щели и тем самым позволяет существенно приблизиться при измерении рассеяния к краю первичного пучка. Такие камеры просты в изготовлении и в сочетании с фотопленкой в роли детектора и острофокусными трубками применяются уже много лет в большом

числе лабораторий; одна из первых моделей была построена Киссигом в 40-х годах [259]. Геометрическая схема рассчитывается элементарно, условия оптимального расположения диафрагмы рассмотрены в ряде работ. Однако точечная коллимационная система обладает низкой светосилой, катастрофически снижающейся при увеличении пространственного разрешения и снижении минимального угла рассеяния; фотопленка обладает малой чувствительностью. Поэтому долгое время такие камеры применялись лишь для сильно рассеивающих, как правило, ориентированных объектов.

В настоящее время точечные коллимационные системы используются с более мощными источниками излучения и новыми детекторами. Такие камеры строятся при синхротронных источниках излучения и для особо мощных рентгеновских трубок с вращающимся анодом. При этом наряду с фотопленкой может быть применен двумерный позиционно-чувствительный детектор. Одна из таких установок эффективно работает в Окриджской национальной лаборатории в США [260].

Эта уникальная установка с длиной оптического пути 10 м состоит из мощного аппарата с вращающимся анодом, кристалла-монохроматора, установленного на первичном пучке, коллимационной системы с «точечными» отверстиями и двумерного позиционно-чувствительного детектора. Прибор рассчитан на использование двух длин волн $1,542 \text{ \AA}$ ($\text{CuK}\alpha$) и $0,707 \text{ \AA}$ ($\text{MoK}\alpha$), излучение монохроматизируется плоским пиролитическим графитом. Детектор имеет 200×200 элементов размером в 1 мм каждый, так что облучаемая площадь детектора равна 20×20 см. Расстояние от источника до образца и от образца до детектора может изменяться от 0,5 до 5 м с интервалом 0,5 м. Это обеспечивает малоугловое разрешение $2\theta_{\min} \sim 0,4 \cdot 10^{-3}$ рад. Скорость счета приемного устройства достигает 10^5 квант/с. Поток монохроматизированного с помощью пиролитического графита первичного рентгеновского излучения, падающего на образец, составляет 10^6 квант/мм². Суммарный фон детектора (электрическое + паразитное рассеяние) равен $\sim 100\text{--}200$ имп/с.

Важная особенность камеры — большое фиксированное для любого разрешения облучаемое сечение образца — 1×1 мм, что обеспечивает сильное рассеяние образцом. Разумеется, большие размеры расстояний от источника до образца и от образца до детектора удобны для размещения ряда специальных приспособлений для исследований, в частности держателей образцов, помещаемых в самые разные условия (электрические и магнитные поля, высокие и низкие температуры, высокое давление и т. д.). Интересно подчеркнуть, что окриджский гигант имеет примерно то же угловое разрешение, что и миниатюрная камера Киссига. Но так как пространственное разрешение двумерного детектора (1 мм) на два порядка ниже, чем фотопленки (~ 10 мкм), то и длина оптического пути в первом варианте примерно в 100 раз больше. При этом получается существенный выигрыш в интен-

сивности рассеяния за счет большего рассеивающего объема образца.

8.2.4. Щелевая коллимационная система. Для исследования изотропного рассеяния — обычно слабого, сравнимого с фоном, наибольшее распространение получили малоугловые камеры с щелевыми коллимационными системами. Такими камерами оснащены большинство исследовательских лабораторий — физических, химических, биологических, материаловедческих. Поэтому остановимся на них подробнее.

Применение щелевых систем увеличивает светосилу установки примерно в $100\text{--}1000$ раз (по сравнению с точечной коллимацией), но радикально искажает зависимость интенсивности от угла рассеяния относительно условий падения на образец плоской волны.

Эти так называемые коллимационные искажения воспринимаются сейчас исследователями как неизбежное зло, как плата за резкое увеличение интенсивности. Проблема учета коллимационных искажений, проблема их расчетного устранения (см. § 9.4) — одна из обязательных процедур обработки экспериментальных данных малоуглового рассеяния. Разумеется, эти исправления сочетаются и с исправлением других аппаратных искажений, прежде всего немонохроматичности излучения, его нестабильности, статистических погрешностей и др. (§ 9.1).

Рассмотрим схему формирования первичного пучка в щелевом гониометре (рис. 8.3). Даже в самых простых малоугловых установках нельзя ограничиться двумя формирующими пучок щелями, а необходима еще и третья щель для снижения паразитного

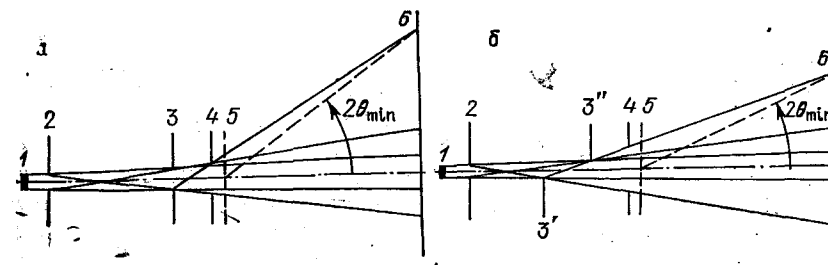


Рис. 8.3. Традиционная схема трехщелевого коллиматора первичного пучка (а) и ее модификация с разнесенными створками второй щели 3' и 3'' (б). Обозначения те же, что и на рис. 8.1а

рассеяния на краях второй щели. Кромки третьей щели не находятся в пучке, а лишь максимально сужают расходимость вторичных волн, рассеянных на кромках второй щели. В случае разнесенных по длине коллиматора створок второй щели (рис. 8.3б) существенно сужается (по одну сторону от пучка) область паразитного рассеяния. По такой схеме построено много вариантов малоугловых дифрактометров, в частности коммерческие приборы фирмы Rigaku-Denki (Япония). В Институте кристаллографии

АН СССР такие коллиматоры первичного пучка использованы в дифрактометрах типа АМУР, причем измерения возможно вести в обеих основных модификациях — с последовательным съемом дифракционных данных (одноканальный вариант [261]) и с параллельным сбором с использованием одномерного позиционно-чувствительного детектора [262].

На рис. 8.4 представлена рентгенооптическая схема гониометра дифрактометра АМУР в одноканальном варианте. Гониометр расположен на массивной оптической скамье, на которой устанавливается рентгеновская трубка (как элемент гониометра), монохроматор, щели коллиматора первичного пучка, держатель образца и

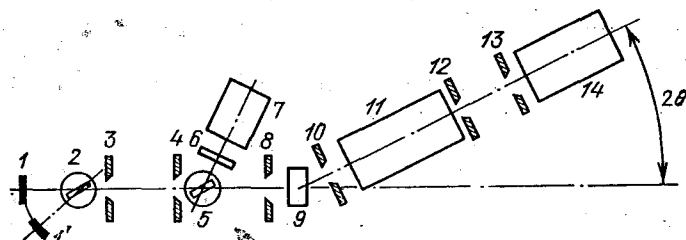


Рис. 8.4. Геометрическая схема гониометра АМУР-1: 1 — фокус трубки; 2 — кристалл-монокроматор; 3 — входная щель; 4 — формирующая щель; 5 — кристалл отбора; 6 — дополнительный поглотитель; 7 — детектор первичного пучка; 8 — защитная щель; 9 — образец; 10 — входная щель приемника; 11 — вакуумная камера; 12 — рассеивающая щель; 13 — приемная щель; 14 — детектор рассеянного излучения

подвижная скамья с трехщелевым коллиматором рассеянного излучения и сцинтилляционным (или пропорциональным) счетчиком квантов. Угловой интервал расходимости первичного пучка, равный $15''$ — $50'$, достигается изменением ширины формирующих щелей от 0,02 до 2 мм (с точностью не хуже 0,002 мм) и изменением длины коллиматора от 150 до 600 мм. Коллиматор рассеянного излучения состоит из трех щелей; при этом щель непосредственно перед приемником определяет пространственное разрешение $\Delta(2\theta_D)$ приемника, а остальные две экранируют паразитное рассеяние. Длина такого коллиматора может изменяться от 300 до 700 мм.

Диапазон изменения углов рассеяния гониометра ограничен областью -3° — $+20^\circ$, так что в самых малых углах измерения можно вести по обе стороны от первичного пучка. Точность воспроизводства угла поворота гониометра не хуже 5 — $10''$; на больших углах она несколько хуже, но и там относительная погрешность не превосходит 0,1—0,2%. Электронная схема сцинтилляционного детектора обладает низким уровнем шумов менее 0,1 имп/с, что позволяет измерять интенсивность слабо рассеивающих объектов. В зависимости от вида образца измерения на дифрактометре АМУР возможны, начиная с 1 — $5'$.

В варианте дифрактометра АМУР с параллельным съемом информации в большом интервале углов рассеяния использован одномерный координатный детектор [263], который представляет собой пропорциональную камеру с семью анодными нитями, с линией задержки. Пространственное разрешение детектора 0,1 мм, что при расстоянии от образца до детектора, равном 700 мм, позволяет получать разрешение 0,01 град на 1 канал многоканального детектора, связанного с мини-ЭВМ. Чувствительная поверхность камеры 10×100 мм. Эффективность регистрации для рентгеновских квантов энергии 8 кэВ составляет $\sim 70\%$, энергетическое разрешение 20%. Среднеквадратичная величина неоднородности ширины каналов равна 2%, максимальное отклонение $\sim 5\%$. Интегральная нелинейность измерения координаты менее 2%, быстродействие ~ 100 кГц.

Дифрактометр АМУР снабжен также приставкой для измерения малоуглового рассеяния по методу Бонзе и Харта (см. ниже) для изучения неоднородностей размерами $\sim 10^4$ Å.

Несколько иной путь уменьшения паразитного рассеяния осуществлен в «блочной» коллимационной системе, более известной как система по Кратки. Пучок в этой системе (рис. 8.5) формируется двумя блоками B_1 и B_2 , а также входной щелью S . Форма проекции первичного пучка в плоскости детектора — асимметричный треугольник, точка m_0 показывает смещение вершины

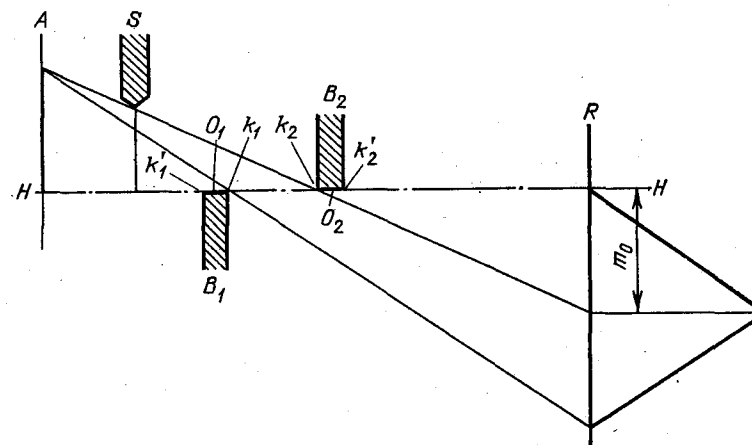


Рис. 8.5. Схема блок-коллиматора (по Кратки [264]). S , B_1 , B_2 — блоки формирования первичного пучка, HH — «нулевая» плоскость, k_1 , k'_1 , k_2 , k'_2 — ребра блоков, облучаемые входящим пучком, A , R — соответственно плоскости источника и детектора

треугольника относительно плоскости H , величина m_0 определяет величину $2\theta_{min}$. Если при изготовлении блочного коллиматора удалось совместить проекции O_1 и O_2 , то выше плоскости (измерения проводятся только в этом направлении) паразитное рассеяние бу-

дет отсутствовать, так как рассеяние от ребер k_1 и k_2 проявляется лишь ниже H , а ребра k'_2 первичный пучок не касается. Такие коллиматоры позволяют исследовать неоднородности размерами до 10^4 Å. Важная особенность камер по Кратки — это обычно небольшие ее размеры — длина коллиматора первичного пучка равна 100—150 мм, расстояние образец — детектор 200—400 мм. Это дает возможность использовать образцы малого размера. Детектор обычно перемещается не по дуге, а в плоскости, перпендикулярной первичному пучку. Коллиматор и путь рассеянного пучка вакуумируются, образец может находиться как в вакууме, так и в атмосфере. По этой схеме построены многие лабораторные и коммерческие камеры и несомненно, что эта самая распространенная малоугловая камера в исследовательских лабораториях всех стран. Наиболее полное описание вариантов камер этого типа дано в [264].

Для исследования при очень малых углах используется иной принцип коллимирования, предложенный Бонзе и Хартом. В этой схеме (рис. 8.6) рентгеновский пучок многократно отражается от двух параллельных плоскостей одного и того же совершенного

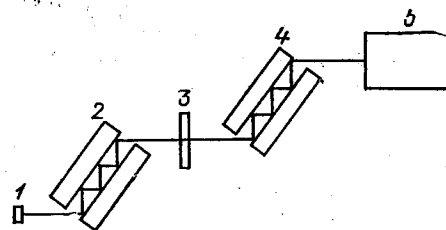


Рис. 8.6. Схема малоугловой камеры по Бонзе и Харту: 1 — фокус трубки; 2, 4 — формирующий пучок кристалл и кристалл-анализатор; 3 — образец; 5 — детектор

монокристалла (германия), на выходе образуется почти параллельный (в одной плоскости) и монохроматический пучок. Рассеянное образцом излучение выделяется вторым кристаллом — анализатором, поворот которого на угол 2θ и позволяет измерять рассеянное излучение при угле, равном 2θ . При этом хотя светосила коллиматора по Бонзе — Харту и мала, она не зависит от предельного разрешения $2\theta_{\min}$ (см. рис. 8.1), а определяется размерами и свойствами кристаллов-анализаторов. Поэтому, в отличие от щелевых коллиматоров, где уменьшение предельного угла $2\theta_{\min}$ ведет к существенному снижению интенсивности, система Бонзе — Харта свободна от такого недостатка. Это приводит к тому, что камеры, построенные по принципу Бонзе — Харта, позволяют «подобраться» к значительно меньшим углам рассеяния, чем даже коллиматор системы Кратки, и именно для таких необычно малых углов она предпочтительнее, так как не требует уменьшения размеров щелей. Начиная с разрешения 7000 Å и более высокого, схема по Бонзе — Харту обеспечивает существенно большую интенсивность, чем щелевая геометрия. Напротив, в обычных малых углах, а тем более в средних углах рассеяния использовать гео-

метрию Бонзе — Харта смысла не имеет, так как интенсивность в этом случае на несколько порядков ниже. Так как изменение угла рассеяния производится поворотом кристалла-анализатора на тот или иной угол, то коллимационная схема применяется лишь в режиме последовательного (пошагового) измерения интенсивности, т. е. нет возможности использовать позиционно-чувствительные детекторы.

§ 8.3. Малоугловые установки на синхротронном излучении

Синхротронные источники рентгеновского излучения значительно расширили применение малоуглового рассеяния в структурных исследованиях. Вместе с тем это привело к существенным изменениям конструкции малоугловых камер.

В рентгеновских трубках излучение происходит при резком торможении электронов, летящих со скоростью порядка 10^4 м/с в тонком слое металла и при этом практически вся энергия электронов превращается в тепло, что и ограничивает мощность рентгеновского пучка. В случае синхротронного ускорителя коротковолновое электромагнитное излучение возникает при движении электрона по замкнутой орбите с релятивистской скоростью. Именно это излучение накладывает ограничение на энергию ускоряемого электрона [265]. Будучи нежелательным при ускорении электронов, это излучение, названное впоследствии синхротронным, стало мощным источником электромагнитного излучения в далекой ультрафиолетовой и рентгеновской частях спектра.

8.3.1. Основные характеристики синхротронного излучения. Синхротронное излучение [265, 266] в известном смысле создало новую эру в структурных исследованиях вещества в конденсированном состоянии. Это вызвано сочетанием следующих важнейших для структурных приложений свойств:

- очень высокая интенсивность рентгеновского излучения,
- очень широкий спектральный интервал,
- малая угловая расходимость,
- малый размер фокуса,
- высокая степень поляризации,
- периодическое прерывание пучка во времени.

Каждое из этих свойств и комбинация ряда из них позволили ставить исследования фундаментального и прикладного плана, немислимые до применения синхротронного излучения. Для малоуглового рассеяния пока используется главным образом высокая интенсивность пучка, малая угловая расходимость его, широкий спектральный интервал. Последнее свойство позволило применить аномальное рассеяние непосредственно вблизи края поглощения определенных атомов, что привело к созданию принципиально новой методики — комплексной вариации контраста (см. п. 4.4.3). Область длин волн в синхротронных источниках охватывает интервал от долей ангстрема до диапазона вакуумного ультрафиолетового излучения.

8.3.2. Монохроматизация и фокусировка рентгеновского излучения. Синхротронное излучение дает непрерывный («белый») спектр рентгеновского излучения, поэтому основная задача при создании малоугловых дифрактометров на синхротронном пучке — это монохроматизация пучка. Монохроматизация, как мы видели (см. § 8.1.1) необходима при любом способе измерения интенсивности рассеяния под малыми углами. При использовании в качестве источника излучения характеристического спектра металлов монохроматизация в значительной мере достигается уже в самом источнике при возбуждении характеристической линии. Так как часто используется интенсивная K_α -линия спектра, то исключение сопутствующего слабого белого фона и других (менее интенсивных) характеристических линий спектра осуществляется обычно с помощью ряда стандартных приемов: выбора специального режима работы трубки (дающего максимальное отношение интенсивности K_α -линии к фоновому излучению), установки селективных фильтров, энергетической дискриминации фотонов в детекторе. Это позволяет получить излучение с высокой степенью монохроматичности.

Выделение узкого участка спектра в случае синхротронного пучка осуществляется с помощью отражения от поверхности монокристалла, когда выполнено условие Брэгга $n\lambda = 2d \sin \theta$ для той или иной длины волны. Изменением угла θ достигается плавное изменение λ на выходе монохроматора. Наиболее часто сейчас используются кристаллы Ge(111) и Si(220), которые позволяют в удобном интервале углов от 9 до 30° получить область длин волн от 0,6 Å (Si(220) при 9°) до 3,25 Å (Ge(111) при 30°). Такой интервал λ оказывается достаточным в большинстве малоугловых исследований, кроме случаев использования аномального рассеяния. Для более мягкого излучения нужны кристаллы с большими значениями межплоскостных расстояний.

Ширина спектра после монохроматизации кристаллом определяется как свойствами кристалла, так и геометрией установки — размытием по углам θ . Рабочая формула для оценки ширины линии после монохроматора имеет следующий вид:

$$\Delta\lambda/\lambda = [(d^2 F_{hkl})^2 + (\text{ctg } \theta \cdot \Delta\theta_g)^2]^{1/2},$$

где d_{hkl} — межплоскостное расстояние, используемое при монохроматизации, F_{hkl} — структурная амплитуда отражения, $\Delta\theta_g$ — угловая апертура, определяемая размерами щелей и источника. В случае использования двойного кристалла-монокроматора величина $\Delta\lambda/\lambda$ достигает часто значения $\sim 10^{-4}$. Отметим, однако, что такая монохроматизация приводит к существенному проигрышу в интенсивности рассеяния, поэтому часто используют менее сильно монохроматизированные пучки с дальнейшим введением поправок на немонхроматичность (§ 9.5).

Как правило, все малоугловые дифрактометры на синхротронных пучках снабжены устройствами для фокусировки пучка. Ино-

гда используют схему «косого» среза одного из кристаллов — схему Фанкухена (рис. 8.7); при этом кристалл 2 вырезан таким образом, что его поверхность составляет угол ($\sim 7-10^\circ$) с системой отражающих плоскостей. В этом случае монохроматическое излучение сжимается в пространстве, что удобно при исследовании

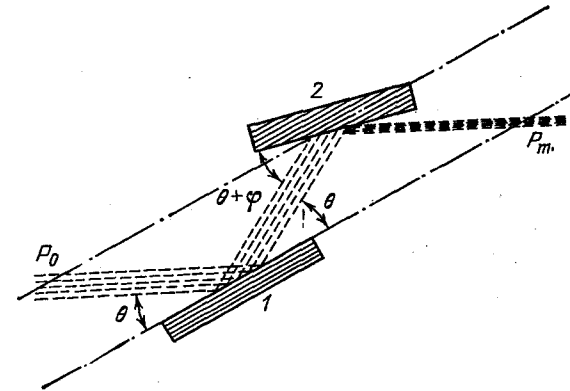


Рис. 8.7. Схема монохроматизации и сжатия падающего пучка с помощью двух плоских кристаллов с отражающей системой плоскостей. Монохроматизированный и сжатый луч P_m совпадает по направлению с падающим пучком P_0 ; 1, 2 — кристаллы-монокроматоры

малых образцов. Эта схема применяется также для исключения высших гармоник основной частоты. Для получения линейного пучка — эквивалентного щелевой коллимационной системе — часто используют два монокристалла-монокроматора: плоский и цилиндрический. Второй кристалл помимо монохроматизации обеспечивает фокусировку, при этом плотность потока существенно возрастает. В случае синхротронного пучка фокусировка может существенно уменьшить его расходимость в горизонтальной плоскости. Часто это осуществляется отражением от зеркальных поверхностей за счет эффекта полного внешнего отражения. Показатель преломления рентгеновских лучей

$$n = 1 - \rho e^2 \lambda^2 / 2\pi m c^2,$$

где ρ — электронная плотность вещества зеркала. Вторым член в этом выражении мал по сравнению с единицей, поэтому при достаточно малых углах преломленный луч отсутствует и остается лишь полностью отраженный от поверхности пучок. Для данной длины волны полное отражение возникает при критическом значении угла θ_c :

$$\theta_c = \lambda (\rho e^2 / \pi m c^2)^{1/2}.$$

Из этого соотношения следует, что при определенном значении угла могут отразиться только волны с длиной λ , большей некоторой $\lambda_{кр}$. Поэтому полное внешнее отражение часто используется и для того, чтобы исключить коротковолновую часть спектра. Наи-

более часто используются зеркала из плавленого кварца, тогда $\theta_c = 0,00263 \lambda$ (Å). В случае покрытия зеркала золотом θ_c в 2,4 раза больше.

Если желательно получить «точечное» изображение, то необходима двойная — горизонтальная и вертикальная — фокусировка. Для этого зеркальная поверхность должна быть эллипсоидом: источник и изображение его находятся в двух фокусах эллипсоида. Большие расстояния между источником и образцом, используемые в синхротронных установках, позволяют заменить эллиптические поверхности цилиндрическими, а их в свою очередь представить набором плоских зеркал. Такие зеркала полного внутреннего отражения рекомендуется ставить, если это осуществимо, после монохроматора, так как белое излучение довольно быстро портит покрытие и поверхность зеркала. Опыт показывает, что монокристаллы более устойчивы к действию всего спектра синхротронного излучения, чем стеклянные или кварцевые зеркала с металлическим покрытием или без него.

8.3.3. Малоугловые дифрактометры. Все требования к малоугловым коллимационным системам и детекторам обязательны и для установок на синхротронных пучках. Можно сказать, что малоугловые дифрактометры, конструируемые для синхротронов и накопительных колец при них, — это сочетание традиционных малоугловых коллимационных систем с эффективной монохроматизацией и фокусировкой синхротронного рентгеновского пучка. В этих дифрактометрах в качестве приемников рассеянного излучения обычно используются позиционно-чувствительные детекторы, двумерные или одномерные [266].

Дифрактометр D24 (ЛЮРЕ, Орсе, Франция) (рис. 8.8) разработан [265] для решения широкого круга задач с применением малоуглового рассеяния. Монохроматор представляет собой треугольный монокристалл германия длиной 18 см, вырезанный под углом 8° (или 10°) к плоскости (111) (геометрия Фанкухена). Отражающий угол юстируется с помощью шагового двигателя, а величина угла устанавливается по оптической шкале. Небольшое эксцентрическое колесико при вершине треугольного кристалла позволяет изгибать кристалл и тем самым фокусировать пучок. В горизонтальном направлении кристалл захватывает 40 мм исходного пучка, а полуширина пучка в фокусе (плоскость детектора) составляет 0,8—1,1 мм, в зависимости от расстояния образец — детектор. Все элементы камеры после монохроматора укреплены на скамье длиной 3,8 м. Расстояние образец — детектор может изменяться от 20 до 200 см. В дифрактометре используются два позиционно-чувствительных детектора с линиями задержки — линейный (50 мм) и кольцевой радиусом 50 мм ($2\theta_{\min}$ достигает $(2-5) \cdot 10^{-3}$ рад). Обычно используется длина волны $\sim 1,6$ Å.

Весьма совершенная конструкция малоуглового дифрактометра, вобравшая богатый опыт европейских лабораторий, создана [267] на фотонной фабрике в Японии. Здесь, помимо фокусиров-

ки в горизонтальной плоскости с помощью треугольного кососрезанного монокристалла кремния, применена фокусировка в вертикальной плоскости с помощью изогнутого кварцевого зеркала длиной 1,4 м. Эта часть камеры оптически и механически выполнена с чрезвычайной тщательностью, что дало возможность получить камеру высокого разрешения с точечным фокусом, с изменяемой длиной волны, с высокой степенью монохроматизации. Основные характеристики камеры следующие: $\Delta\lambda/\lambda - 10^{-3}$, $(\lambda_{\min}, \lambda_{\max}) = (1-2,2 \text{ Å})$, пространственное разрешение $\sim 1000 \text{ Å}$, расстояние образец — детектор 30—300 см, максимальная интенсивность $10^{11}-10^{12}$ квант/с. Размер пучка в плоскости образца $(5-10) \times (2-5) \text{ мм}$.

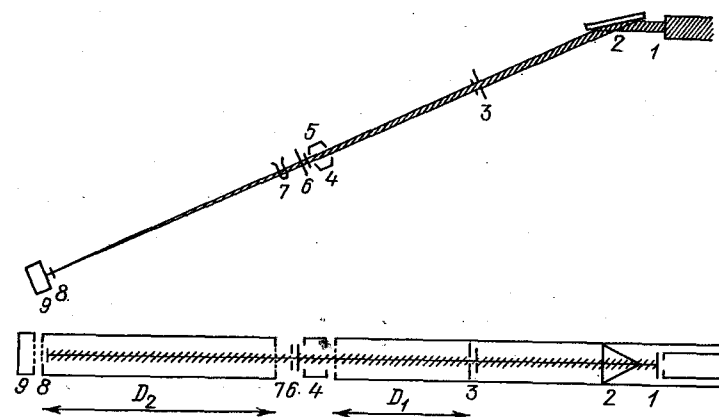


Рис. 8.8. Схема малоуглового дифрактометра D24(LURE): 1 — входные щели; 2 — изогнутый кристалл; 3 — коллимационные щели; 4 — ионизационная камера; 5 — держатель фильтров; 6 — защитные щели; 7 — термостатированный держатель образцов; 8 — ловушка пучка; 9 — одномерный позиционно-чувствительный детектор

Для изучения аномального рассеяния растворов под малыми углами разрабатываются специальные дифрактометры, позволяющие изменять длину волны в очень широких пределах — от 1 до почти 10 Å. Дифрактометр X15 был построен несколько лет назад [117] в Гамбургском филиале Европейской молекулярнобиологической лаборатории. Монохроматор состоит из двух разнесенных параллельных плоских кристаллов, каждый из которых поворачивается и управляется независимо. При этом прямой и монохроматизированный пучок разнесены на 120 см, так что паразитное рассеяние сильно уменьшено. Длина волны плавно изменяется от 0,6 до 3,2 Å. Камера снабжена мультитрассовым двумерным позиционно-чувствительным детектором размером $200 \times 200 \text{ мм}$ с разрешением 2 мм. Общая длина камеры 15 м. Расстояние обра-

зец — детектор может изменяться от 0,5 до 7 м. Эта камера уже успешно использовалась для экспериментов по резонансному малоугловому рассеянию. Удалось достигнуть разрешения 1 эВ на L -краю поглощения Cs.

Новая оригинальная конструкция разработана Штурманом [268] для аномального малоуглового рассеяния в области мягкого рентгеновского излучения (рис. 8.9). Фокусирующая система

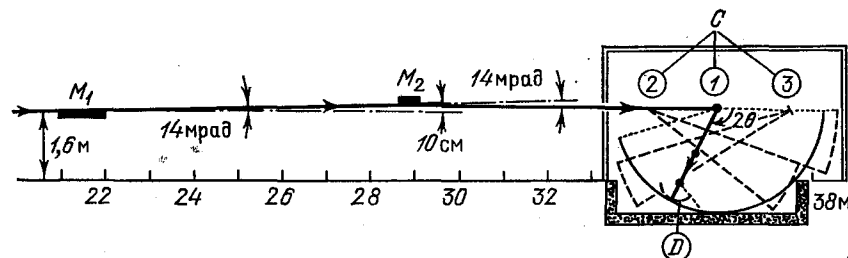


Рис. 8.9. Схема малоуглового дифрактометра для исследований методом аномального рассеяния [268]: M_1 — тороидальное зеркало; M_2 — плоское зеркало; C — кристалл-монохроматор (1, 2, 3 — места его установки); D — детектор

состоит из двух зеркал и одного кристалла-монохроматора. Первое, тороидальное, зеркало (длиной 1 м и шириной 8 см) служит для фокусировки и предварительной монохроматизации синхротронного излучения — исключения области спектра $\lambda \leq 1$ Å. Второе, плоское, зеркало состоит из двух сменяемых поверхностей — одна кварцевая, другая с золотым покрытием. Угол падения для обоих зеркал 7 мрад. В случае зеркала с золотым покрытием спектр существенно не меняется, кварцевое зеркало отсекает все излучение с длиной волны, меньшей 2,5 Å. После второго зеркала луч снова становится горизонтальным. В вертикальной плоскости пучок отражается и монохроматизируется с помощью кристалла-монохроматора. В зависимости от желаемого интервала длин волн (в пределах 0,8—8 Å) используется один из трех кристаллов: Ge(111), InSb или кварц. Минимальное расстояние образец — детектор равно 35 см, максимальное — от 1,2 до 3 м. Пространственное разрешение может достигать от 500 до нескольких тысяч ангстрем.

§ 8.4. Малоугловые дифрактометры на тепловых нейтронах

Оптические схемы нейтронных и рентгеновских малоугловых дифрактометров различаются мало. Вместе с тем специфика привязки этих приборов к атомным реакторам, методы монохроматизации пучков нейтронов, особенности взаимодействия нейтронов с веществом, прежде всего малый коэффициент поглощения нейтронов (см. § 1.5), особенности детектирования тепловых нейтронов приводят к тому, что конструкции нейтронных малоугловых

дифрактометров существенно отличаются от конструкций рентгеновских приборов, даже предназначенных для синхротронного излучения. Число нейтронных малоугловых дифрактометров едва ли превышает десять экземпляров, каждый из которых представляет уникальное инженерное сооружение длиной иногда во много десятков метров.

Все установки такого рода снабжены монохроматорами и позиционно-чувствительными детекторами, содержат в своем составе одну-две мини-ЭВМ, которые часто напрямую связаны с большими компьютерами. К установкам придаются, как правило, держатели образцов для работы в различных условиях (высокие и низкие температуры, электрические и магнитные поля и др.). Исследования на таких установках проводятся широким кругом пользователей, часто из многих стран. Приборы эти непрерывно модернизируются главным образом в части монохроматоров и детекторов, их связи с ЭВМ, так что мы приведем лишь примеры таких установок, выбрав их из центров различных стран.

8.4.1. Источники тепловых нейтронов, монохроматизация, детекторы. Экспериментальные исследования, связанные с изучением дифракции тепловых нейтронов, возможны лишь в случае использования интенсивных источников излучения нейтронов. Такими источниками в настоящее время являются ядерные реакторы. Реакторы, используемые для экспериментальных целей в физике твердого тела, можно разделить на стационарные, позволяющие получать непрерывные во времени потоки тепловых нейтронов и импульсные реакторы, дающие мощные импульсы нейтронного потока при относительно малой средней мощности (по сравнению с реакторами стационарного типа) [8, 9].

Создание эффективных нейтронных малоугловых дифрактометров во многом определяется формированием спектра и геометрией падающего на образец пучка. Поскольку реакторное излучение содержит γ -фон и быстрые нейтроны, а спектр тепловых нейтронов является полихроматическим, необходимо отфильтровать определенную часть спектра и монохроматизировать пучок. Фильтрация γ -излучения и быстрых нейтронов может быть проведена путем применения нейтронновода-отсекателя. Принцип действия такого устройства основан на явлении зеркального отражения нейтронов от стенок нейтронновода: отражаются лишь нейтроны с длинами волн $\lambda > \lambda_{кр}$ (где $\lambda_{кр}$ — граничная длина волны для материала зеркального покрытия), а нейтроны с $\lambda < \lambda_{кр}$ и γ -излучение гасятся окружающей нейтронной защитой.

Проблема монохроматизации решается существенно разными способами при работе на реакторах стационарного и импульсного типов. В первом случае используются кристаллические монохроматоры, механические селекторы, а также магнитные монохроматоры поляризованных нейтронов; во втором — измерения ведутся по времяпролетной методике, позволяющей оптимально использовать поток импульсов источника. Спектр длин волн нейтронов на выходе канала реактора имеет форму максвелловского типа,

обычно с максимумом в области $1,1 \div 1,6 \text{ \AA}$. Применение источника холодных нейтронов позволяет получить существенный выигрыш потока нейтронов в области $2-4 \text{ \AA}$ и расширить диапазон рабочих длин волн в длинноволновую область до $\sim 20 \text{ \AA}$, что очень важно в малоугловом нейтронном эксперименте по ряду причин. Во-первых, увеличение длины волны позволяет оптимизовать условия эксперимента без изменения геометрии прибора, во-вторых — изучать неоднородности в кристаллах, отстраиваясь от двойного брэгговского рассеяния с помощью выбора длины волны $\lambda > 2d_{\max}$. Наличие у нейтрона спина позволяет создать эффективный метод монохроматизации на основе поляризации нейтронов в магнитном поле, что невозможно, разумеется, для рентгеновского излучения. Вместе с тем широко применяемая в рентгеновских малоугловых исследованиях фокусировка пучков в случае рассеяния нейтронов практически невозможна из-за большой протяженности активной зоны реактора.

Для детектирования тепловых нейтронов в настоящее время наиболее широко применяются газонаполненные счетчики Гейгера, в которых в качестве конвертирующего газа обычно используются BF_3 либо ^3He . Для регистрации малоуглового рассеяния созданы мультidetекторные системы, представляющие собой как общую одно- или двухкоординатную камеру, так и многоканальные секции из отдельных стандартных счетчиков. Оба типа мультidetекторов имеют свои недостатки и преимущества конструктивного плана, однако, следует отметить, что не удается получить пространственное разрешение выше нескольких миллиметров. Это обстоятельство является одной из основных причин больших геометрических размеров нейтронных малоугловых дифрактометров. Что касается эффективности регистрации нейтронов, то она особенно высока при использовании ^3He и может достигать $\sim 90-95\%$. В качестве примера двухкоординатной позиционно-чувствительной камеры можно привести мультidetекторы, выпускаемые фирмой LETI (Франция). Многоканальная детекторная система, собранная на отечественных счетчиках типа СММ-50, создана в Ленинградском институте ядерной физики [269].

8.4.2. Коллимационные системы и дифрактометры. Рассмотрим некоторые примеры установок, построенных для изучения рассеяния тепловых нейтронов под малыми углами.

Одним из примеров рациональной организации может служить Национальный центр малоугловых исследований при Окриджской национальной лаборатории в США. Там собраны пять малоугловых установок — три нейтронных и два рентгеновских дифрактометра, что позволяет в одном месте решать широкий круг малоугловых задач. Параметры одной рентгеновской камеры приведены в § 8.2, вторая установка представляет собой камеру Кратки с позиционно-чувствительным детектором.

Основным нейтронным малоугловым прибором центра является

30-метровый дифрактометр [270]. В дифрактометре осуществлена точечная коллимация первичного пучка, монохроматизация достигается с помощью плоского кристалла графита на входе, рассеянное излучение падает на двумерный позиционно-чувствительный детектор. Длина волны имеет два фиксированных значения 4,75 и 2,38 А, $\Delta\lambda/\lambda=6\%$, расстояние источник — образец 10 м, образец — детектор 1,5—18 м, размер детектора $64 \times 64 \text{ см}$ с пространственным разрешением $0,5 \times 0,5 \text{ см}$. Интервал значений s изменяется от $5 \cdot 10^{-3}$ до $0,6 \text{ \AA}^{-1}$.

Еще один нейтронный дифрактометр [271] предназначен для измерения в самых малых углах с очень высоким угловым разрешением. Прибор построен по принципу двухкристального спектрометра с использованием кремниевых монокристаллов для монохроматора и для анализатора, применены щелевая коллимация первичного и рассеянного пучков, одноканальный детектор. В

приборе используются $\lambda=2,6 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda/\lambda=2\%$, расстояние источник — монохроматор равно 4,5 м, монохроматор — образец 2,5 м, образец — детектор 1 м, размеры пучка на образце $4 \times 2 \text{ см}$. Максимальная плотность потока $10^4 \text{ нейтрон/см}^2 \cdot \text{с}$. Измерения ведутся в области $10^{-3} \text{ \AA}^{-1} < s < 2 \cdot 10^{-2}$, разрешение по s составляет $4 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$. Прибор снабжен криостатом ($1,5 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$), устройством для получения вертикального магнитного поля до 20 кГс и горизонтального поля до 6 кГс.

Несколько нейтронных дифрактометров работают в Институте Лауэ — Ланжевена (Гренобль, Франция). Очень большое число ставших уже классическими малоугловых исследований (особенно в области биологии) было выполнено на одном из первых нейтронных приборов — дифрактометре D11, построенном в начале 70-х годов [272]. Основные его элементы показаны на рис. 8.10:

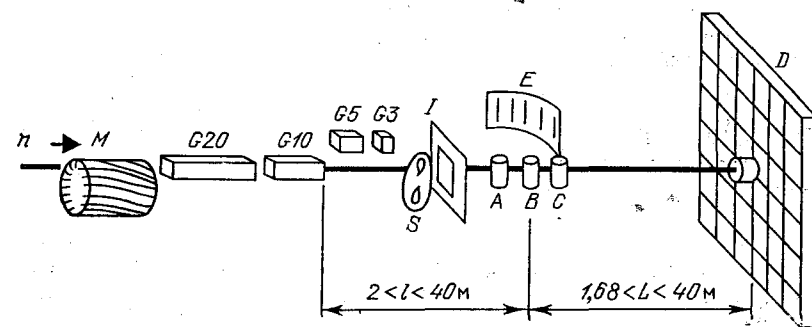


Рис. 8.10. Схема расположения узлов в нейтронном малоугловом дифрактометре D11 (Гренобль, Институт Лауэ — Ланжевена): n — поток нейтронов из реактора; M — механический селектор скоростей нейтронов; $G3, G5, G10, G20$ — сменяемые нейтронотводы, позволяющие иметь коллиматоры длиной 3, 5, 10 и 20 м; S — прерыватель; I — диафрагма; A, B, C — места для установки образцов; E — гребенка из 32 одноканальных счетчиков; D — мультidetектор

вращающийся селектор со спиральными канавками для монохроматизации потока нейтронов от холодного источника, почти точечная коллимационная система первичного пучка, двумерный детектор для регистрации рассеянного излучения. Длина волны может меняться от 4,5 до 20 Å при использовании холодного источника, $\Delta\lambda/\lambda=50\%$ и 9%. Максимальный размер пучка на образце 3×5 см. Детектор имеет 64×64 элемента, размер каждого 1×1 см.

Измерения ведутся в области 10^{-3} Å^{-1} — 1 Å^{-1} . Прибор позволяет также измерять диффузное рассеяние в средних и больших углах. Общая длина этого гиганта составляет почти 100 м.

В Гатчине, в Ленинградском институте ядерной физики АН СССР, построен и активно функционирует многоканальный нейтронный малоугловой дифрактометр «Мембрана II» (рис. 8.11).

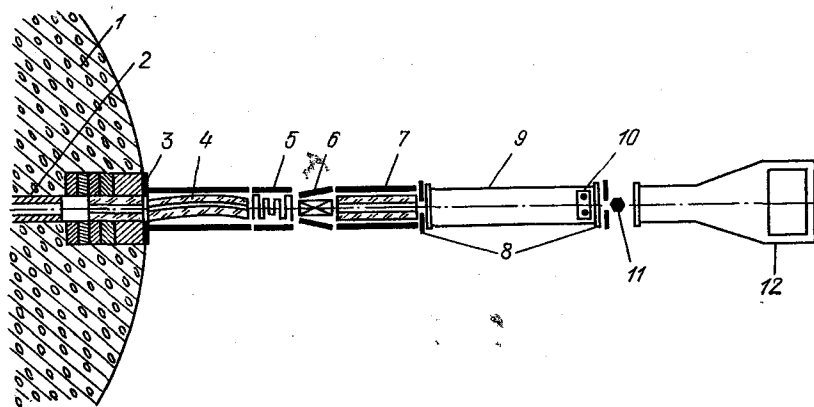


Рис. 8.11. Схема дифрактометра «Мембрана II» [273]; 1 — биологическая защита реактора; 2 — коллиматор; 3 — прямой нейтронотвод; 4 — изогнутый нейтронотвод-поляризатор; 5 — магнитный резонатор; 6 — адиабатический переориентатор спина; 7 — прямой нейтронотвод-анализатор; 8 — кадмиевые щели; 9 — вакуумируемый объем; 10 — мониторинг модуль; 11 — узел образца; 12 — детекторная система

Особенностями этого прибора являются применение магнитного монохроматора поляризованных нейтронов, использование мультидетектора и чрезвычайно низкий уровень фона в канале каждого счетчика — 2—4 имп/ч. Последнее обстоятельство, обеспеченное за счет конструкции и расположения прибора, позволило при относительно невысокой светосиле дифрактометра проводить измерения малоуглового рассеяния даже слабоссеивающих объектов [273].

Некоторые основные характеристики дифрактометра «Мембрана II». Монохроматизация в интервале $2,2 \text{ Å} < \lambda < 5 \text{ Å}$ достигает величины $\Delta\lambda/\lambda=0,07$, плотность потока на образец $0,7 \cdot 10^4$ нейтрон/см²·с. Размеры пучка на образце 0,7×6 см, расстояние источник — образец и образец — детектор 8 м. Число

счетчиков (наполненных ³He) в детекторе — 41, угловое расстояние между соседними счетчиками $2 \cdot 10^{-3}$ радиан. Перекрываемый диапазон в обратном пространстве $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-1} < s < 0,6 \text{ Å}^{-1}$.

В Объединенном институте ядерных исследований (Дубна, СССР) построен малоугловой дифрактометр на импульсном реакторе ИБР-2. Этот прибор (рис. 8.12) использует широкий спектр

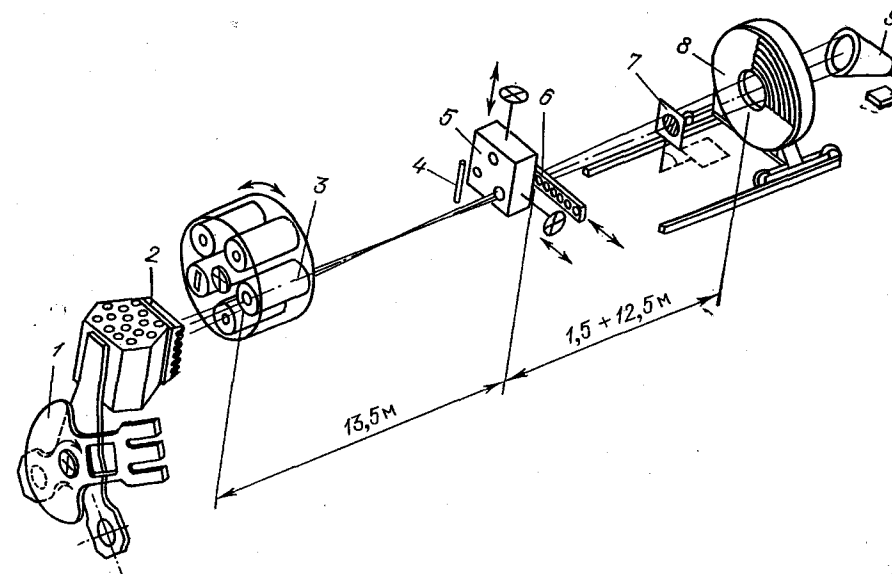


Рис. 8.12. Основные узлы установки малоуглового рассеяния нейтронов по методу времени пролета [274]: 1 — активная зона ИБР-2 с главным и дополнительными подвижными отражателями; 2 — гребенчатый замедлитель; 3 — сменный коллиматор K1; 4 — мониторинг детектор; 5 — юстируемый коллиматор K2; 6 — образец; 7 — ванадиевый рассеиватель; 8 — кольцевой многоканальный детектор рассеянных нейтронов; 9 — детектор прямого пучка

длин волн нейтронов (временноразлетная методика) и кольцевой детектор. Оба этих фактора позволяют существенно повысить интенсивность рассеяния при сохранении преимуществ точечной коллимационной системы (для изотропных образцов), но угловое разрешение дифрактометра при этом невысоко. Диапазон переданных импульсов: $8 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-1} < s < 2 \text{ Å}^{-1}$. При этом, как и во всех экспериментах по методу времени пролета, рассеяние объектом регистрируется как зависимость интенсивности рассеяния от длины волны, которая затем с помощью специальной процедуры обработки преобразовывается в первичную функцию $I(s)$ [274].

Приведем практический пример, иллюстрирующий уникальные свойства малоугловой аппаратуры как инструмента структурных исследований — изучение образцов MnSi_x [256]. Из различных данных следовало, что в этих образцах при температуре ниже 40 К происходят процессы магнитного упорядочения, однако ней-

троноструктурный анализ поликристаллических образцов не обнаружил магнитных сателлитов при больших углах рассеяния на брэгговских рефлексах. В то же время нейтронные малоугловые исследования позволили зарегистрировать сильные магнитные рефлексы в области самых малых углов рассеяния и установить существование магнитной упорядоченности с периодом 160 Å. Такая информативность малоугловых данных объясняется как использованием излучения с большей длиной волны (8 Å вместо 2 Å в нейтроноструктурных экспериментах), так и существенно лучшим угловым разрешением малоугловой установки по сравнению с дифрактометрами, применяемыми в структурном анализе.

§ 8.5. Заключение

Начиная с 70-х годов, к традиционному способу измерения интенсивности рассеяния под малыми углами с помощью обычных рентгеновских трубок добавились две новые экспериментальные возможности — использования синхротронных ускорителей и атомных реакторов в качестве источников излучения. В ряде ядерно-физических исследовательских центров (СССР — Новосибирск, Дубна, Гатчина; ФРГ — Гамбург, Юлих; Франция — Гренобль, Орсе; Англия — Дарсбери; США — Брукхейвен, Окридж, Стенфорд; Япония — Цукуба) построены и действуют уникальные, весьма светосильные малоугловые дифрактометры, привязанные к пучкам нейтронов и синхротронного излучения.

Дифрактометры для всех трех видов источников весьма разнообразны по конструкциям в зависимости от объектов и задач исследования. Разработаны более или менее универсальные дифрактометры, а также специализированные, например, для использования аномального рассеяния или для изучения ориентированных образцов. Выбор оптимальных условий решения экспериментальной проблемы — и в случае собственной разработки дифрактометра, и в случае проведения работы в каком-либо центре малоугловых исследований — определяется не только техническими, но и экономическими возможностями.

Светосила рентгеновских установок на синхротронном пучке в 100—1000 раз выше, чем при применении рентгеновских трубок. В случае нейтронных малоугловых дифрактометров используются падающие пучки холодных нейтронов, интенсивность которых на несколько порядков ниже, чем в случае рентгеновских источников. Вместе с тем, как отмечается в [256], благодаря большой длине волны, оптимальной монохроматизации, большим размерам образца в нейтронных экспериментах достигается увеличение на 3—4 порядка доли рассеянной энергии по сравнению с рентгеновскими лучами. Это дает возможность получения достаточно светосильных нейтронных дифрактометров.

В целом постановка экспериментов по малоугловому рассеянию характеризуется своеобразным дуализмом: определенная часть

самых сложных фундаментальных исследований и особо важные прикладные работы проводятся в специальных ядерно-физических центрах, остальная масса научных и производственных задач решается с помощью лабораторных рентгеновских малоугловых установок. Это положение напоминает короткий период в конце тридцатых — начале сороковых годов в ядерной физике, когда строились ускорители, но многие работы продолжались на лабораторных источниках радиоактивного излучения и с использованием космических лучей. В малоугловых рентгеновских исследованиях подобная двойственная ситуация продлится достаточно долго.

ГЛАВА 9

МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ИНФОРМАЦИИ

Способы структурной интерпретации данных малоуглового рассеяния, как мы видели в ч. II и III, в большинстве случаев оперируют с идеальной, абсолютно точно измеренной кривой интенсивности рассеяния объектом — функцией $I(s)$. В эксперименте, однако, вместо нее определяется некоторый набор точек $J_e(s_i)$, который содержит самые разнообразные искажения. Здесь и статистический шум, и конечность интервала измерения, и рассеяние деталями экспериментальной установки и растворителем, и «заглаживание» идеального профиля кривой за счет конечных размеров пучка и детектора, а также немонохроматичности излучения и др. Поэтому первоочередной задачей при анализе экспериментальных данных является, как правило, переход от набора $J_e(s_i)$ к функции $I(s)$.

В данной главе рассматриваются основные методики обработки экспериментальной информации, которые позволяют осуществить этот переход. В § 9.1 анализируются источники искажений экспериментальных данных и даются математические выражения для записи этих искажений. § 9.2 посвящен первичной обработке данных. В § 9.3 рассматриваются различные методы устранения статистического шума и проводится их сравнительный анализ. Далее изложены методы введения поправок на конечные размеры (§ 9.4) и немонохроматичность (§ 9.5) пучка излучения, которые связаны с решением соответствующих интегральных уравнений. В § 9.6 разбираются способы нивелирования искажений, которые возникают как при обработке, так и при интерпретации малоугловых данных за счет конечности интервала измерения экспериментальных интенсивностей.

В последнее время получили широкое распространение более общие методы обработки — методы, в которых одновременно осуществляется сразу несколько основных процедур обработки данных. В § 9.7 рассматриваются как методы, объединяющие отдельные процедуры, так и методы, применение которых дает одновременное устранение всех искажений и позволяет сразу же восстанавливать функцию $I(s)$ (или даже $D(r)$).

§ 9.1. Общая схема обработки данных

Для того чтобы представить себе общую схему обработки данных малоуглового эксперимента, рассмотрим прежде всего возможные источники искажений идеальной кривой рассеяния, которые встречаются на практике. Там, где это возможно, мы будем приводить формулы, соответствующие влиянию данного источника погрешностей (в предположении, что все остальные отсутствуют).

9.1.1. Нестабильность экспериментальных условий. К числу наиболее трудно формулируемых математически источников погрешностей относятся разного рода самопроизвольные изменения условий эксперимента. Среди них достаточно просто учитывается, пожалуй, лишь нестабильность самого источника излучения: для введения поправок на флуктуации интенсивности первичного пучка I_0 достаточно измерять (перед каждым экспериментом или в каждой экспериментальной точке) интенсивность рассеяния одним и тем же стандартным образцом и проводить соответствующую перенормировку экспериментальных значений. Однако существует еще целый ряд причин, которые приводят к разного рода искажениям в процессе эксперимента. Это и причины, связанные с самой экспериментальной установкой (самопроизвольные механические изменения геометрии съёмки, нестабильность вакуумирования пути луча, нестабильность электроники), и изменения в образце (температура, разрушение под действием излучения). Такие погрешности довольно трудно распознать, а тем более учесть с помощью математических операций. Для того чтобы быть уверенным, что в процессе съёмки не произошло каких-либо серьезных изменений подобного рода, проводят, как правило, сразу несколько последовательных экспериментов («прогонов») на одном и том же образце. Совпадение результатов этих экспериментов может служить критерием их достоверности. При усреднении такой серии экспериментов «плохие» (выпадающие из нее) прогоны (или их части) можно исключить. Критерии «плохого» прогона могут быть как чисто субъективными, так и обоснованными статистически (см. § 9.2).

9.1.2. Аддитивные составляющие рассеяния. При исследованиях двухфазных систем (например, растворов частиц) нас часто интересует рассеяние $I(s)$ на одной фазе (частицах). Экспериментальная кривая содержит, однако, также и рассеяние другой фазой (основной матрицей, растворителем) $I_s(s)$, которое в большинстве случаев мы предполагаем аддитивным (благодаря отсутствию интерференции между частицами и растворителем). Кроме этого, первичный пучок рассеивается также и на деталях камеры (коллимирующие щели, держатель и т. п.), что также дает некую добавку к рассеянию $I_a(s)$. Для устранения этих нежелательных вкладов в регистрируемую интенсивность проводят, как правило, измерения рассеяния чистым растворителем $I_2(s)$ и вычитают его из рассеяния образцом $I_1(s)$. При этом элиминируются оба аддитивных вклада — и $I_s(s)$ и $I_a(s)$. С учетом поправок на различные

коэффициенты поглощения образца и растворителя μ_1 и μ_2 , а также на интенсивности первичного пучка I_{01} и I_{02} , интересующая нас часть интенсивности рассеяния записывается в виде

$$I(s) = \frac{\mu_1}{I_{01}} I_1(s) - \frac{\mu_2}{I_{02}} I_2(s).$$

При этом, как отмечалось ранее (см. п. 2.3.2), $I(s)$ отвечает эффективной рассеивающей плотности частиц (за вычетом рассеивающей плотности растворителя).

9.1.3. Влияние размеров пучка и детектора. В большинстве современных малоугловых дифрактометров для повышения интенсивности первичного и рассеянного пучков излучений используют щелевую коллимацию. Кроме этого, конечные размеры имеют и детекторы дифрагированного излучения. Это приводит к «размытию» кривой $I(s)$ в некотором интервале углов, определяемом геометрическими параметрами коллимирующей системы, размерами и чувствительностью детектора. Такое размытие, как правило, приводит к существенным искажениям истинного профиля кривой и, следовательно, к необходимости восстановления кривой рассеяния, которая отвечала бы идеальным («точечным») условиям эксперимента. Методы восстановления «точечной» кривой, т. е. введения коллимационных поправок, имеют важное значение, поскольку камеры с точечной коллимацией находят пока лишь ограниченное применение (см. п. 8.2.3).

Рассмотрим причины возникновения коллимационных искажений и выведем общее соотношение между идеальной и искаженной кривыми рассеяния. На рис. 9.1 изображена схема дифракционного эксперимента, в которой источник излучения, образец, детектор рассматриваются как объекты, имеющие конечные размеры. Регистрирующая система находится в положении, когда номинальный угол рассеяния для точечной коллимации равен 2θ . Рассмотрим

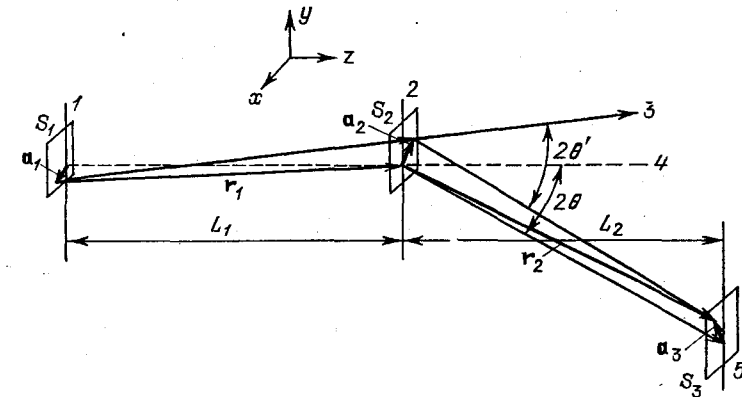


Рис. 9.1. Схема образования коллимационных искажений: 1 — источник; 2 — образец; 3 — первичный пучок; 4 — ось камеры; 5 — детектор; координаты вектора $a_1 = (x_1, y_1, -L_1)$; $a_2 = (x_2, y_2, 0)$; $a_3 = (x_3 + L_2 \tan 2\theta, y_3, L_2 \cos 2\theta)$

рим произвольный луч, регистрируемый детектором, который может не проходить через центры источника, образца и детектора. Пусть его путь описывается векторами $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$ и $\mathbf{a}_2$; тогда фактический угол рассеяния

$$2\theta' = \arcsin \left\{ \frac{(\mathbf{r}_1 - \mathbf{a}_2) \times (\mathbf{r}_2 - \mathbf{a}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{a}_2| |\mathbf{r}_2 - \mathbf{a}_2|} \right\}.$$

На рис. 9.1 приведены координаты концов векторов $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$ и $\mathbf{a}_2$ (начало системы координат помещено в центр образца). Учитывая, что для малоуглового рассеяния расстояния между источником, образцом и детектором значительно больше их размеров, а угол рассеяния достаточно мал для того, чтобы положить $\lg 2\theta \approx \approx 2\theta$, $\cos 2\theta \approx 1$, имеем

$$2\theta' \approx [y'^2 + (2\theta - x')^2]^{1/2},$$

где

$$y' = y_3/L_2 + y_1/L_1 - y_2(L_1^{-1} + L_2^{-1}),$$

$$x' = x_3/L_2 + x_1/L_1 - x_2(L_1^{-1} + L_2^{-1}).$$

При заданном угле 2θ будут регистрироваться детектором такие лучи, для которых векторы $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ не выходят за пределы размеров источника, образца и детектора соответственно. Полная интенсивность рассеяния будет даваться интегрированием по всем возможным направлениям этих лучей. При этом необходимо учитывать, что в разных точках источника и детектора интенсивность излучения и эффективность его регистрации могут различаться. Если ввести функции $\varphi(x_1, y_1)$ распределения интенсивности в первичном пучке и $\psi(x_3, y_3)$ эффективности детектора, то общее выражение для регистрируемой интенсивности запишется в виде

$$\tilde{I}(2\theta) = A \int_{S_1} \int_{S_2} \int_{S_3} \varphi(x_1, y_1) \psi(x_3, y_3) \times \\ \times I([y'^2 + (2\theta - x')^2]^{1/2}) dx_1 dx_2 dx_3 dy_1 dy_2 dy_3, \quad (9.1)$$

где S_1 , S_2 , S_3 — площади источника, образца и детектора соответственно, а A — нормировочная константа.

Уравнение (9.1) можно привести к более удобному виду. Предполагая, что $\varphi(x_1, y_1) = \varphi_x(x_1)\varphi_y(y_1)$, $\psi(x_3, y_3) = \psi_x(x_3)\psi_y(y_3)$ (общепринятое допущение, которое на практике выполняется с достаточной точностью для всех экспериментальных установок), и переходя к переменным s , $t = 4\pi y'/\lambda$, $u = 4\pi x'/\lambda$, можно записать

$$\tilde{I}(s) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} W_w(u) W_l(t) I([t^2 + (s-u)^2]^{1/2}) du dt, \quad (9.2)$$

где весовые функции $W_w(u)$ и $W_l(t)$ определяются геометрией системы (функциями φ и ψ) и подчиняются условиям нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} W_w(u) du = \int_{-\infty}^{\infty} W_l(t) dt = 1. \quad (9.3)$$

Интегрирование по t ведется в направлении y (так называемые «искажения на высоту щелей»), и по u — в направлении x («искажения на ширину»). Возможности расчета весовых функций для конкретных дифрактометрических установок и решения уравнения (9.2) относительно функции $I(s)$ рассматриваются ниже.

9.1.4. Немонохроматичность пучка. До сих пор мы вели рассмотрение, предполагая, что падающее на образец излучение строго монохроматично. Представим себе, однако, что наряду с основным излучением (длина волны λ_0) в падающем пучке присутствует также некоторое другое излучение с длиной волны λ_1 . Тогда при данном угле регистрации 2θ будет фиксироваться как рассеяние с $s = 8\pi\theta/\lambda_0$, так и рассеяние с $s_1 = 8\pi\theta/\lambda_1$, т. е. можно записать

$$I(s) = I(s) + \gamma I(s/\lambda), \quad (9.4)$$

где $\lambda = \lambda_1/\lambda_0$, а γ — относительная интенсивность излучения с длиной волны λ_1 .

Если же в падающем излучении присутствует целый набор длин волн, характеризуемый весовой функцией $W_\lambda(\lambda)$, то, считая, что аномально рассеивающих атомов (см. п. 4.4.2) в образце нет, для регистрируемого излучения имеем

$$I(s) = \int_0^\infty W_\lambda(\lambda) I(s/\lambda) d\lambda, \quad (9.5)$$

где весовая функция нормирована условием

$$\int_0^\infty W_\lambda(\lambda) d\lambda = 1. \quad (9.6)$$

Таким образом, немонхроматичность излучения, так же как и коллимационные искажения, приводит к «размыванию» профиля кривой рассеяния. Для устранения влияния немонхроматичности также требуется решать соответствующее интегральное уравнение (9.5).

9.1.5. Статистические погрешности. Интенсивность малоуглового рассеяния измеряется для некоторых дискретных значений угла рассеяния. Поэтому результатом каждого эксперимента является не непрерывная функция $I(s)$, а набор дискретных значений I_i , отвечающих определенным величинам s_i (погрешностями в определении s_i , как правило, можно пренебречь). При этом значения I_i являются, вообще говоря, случайными величинами, т. е. $I_i = I(s_i) = I(s_i) + \varepsilon_i$, где ε_i — погрешность измерения в точке s_i . Погрешности измерений — независимые друг от друга случайные числа, разброс которых зависит от точности эксперимента. Для проверки согласия между последовательными экспериментами и для восстановления истинного профиля кривой рассеяния требуется применить методы статистического анализа данных, рассматриваемые ниже.

9.1.6. Общее выражение для экспериментальной интенсивности. Объединяя рассмотренные источники искажений, мы можем записать в общем виде

$$J(s) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} W_w(u) W_l(t) W_\lambda(\lambda) I([(s-u)^2 + t^2]^{1/2} \lambda^{-1}) du dt d\lambda, \quad (9.7)$$

$$J_e(s_i) = \alpha_1 [J(s_i) + \varepsilon_i] + \alpha_2 [J_a(s_i) + \varepsilon_{ai}], \quad (9.8)$$

где $J_e(s_i)$ — экспериментальная интенсивность рассеяния образцом, $J_a(s_i)$ — аддитивная составляющая (буфер), искаженная теми же интегральными эффектами, α_1, α_2 — константы нормировки на поглощение, интенсивность первичного пучка и пр., ε_i и ε_{ai} — погрешности измерений.

Исходя из этого соотношения, можно сформулировать основные этапы обработки данных малоуглового рассеяния.

1. Предварительная обработка (нормировка, анализ согласия прогонов и их усреднение для образца и буфера).

2. Сглаживание усредненных наборов и вычет аддитивной составляющей (буфера).

Вообще говоря, предпочтительнее именно такая последовательность действий, ибо вычитание буфера до сглаживания может привести к существенному росту погрешностей, особенно при больших углах рассеяния, где, как правило, $J_e(s)$ незначительно превышает $J_a(s)$, однако некоторые методы, как мы увидим дальше, требуют предварительного вычитания буфера.

3. Введение поправок на размеры и немонохроматичность пучка излучения.

Существуют процедуры для решения общего интегрального уравнения (9.7). Возможно, однако (см., например, [275]), трактовать различные искажения независимо. Тогда (9.7) распадается на три отдельных уравнения и последовательность введения поправок должна быть такой [276].

Коллимационная поправка на ширину — решение относительно $F(s)$ уравнения свертки

$$J(s) = \int_{-\infty}^{\infty} W_w(u) F(s-u) du. \quad (9.9)$$

Коллимационная поправка на высоту — решение относительно $I_n(s)$ уравнения

$$F(s) = \int_{-\infty}^{\infty} W_l(t) I_n(\sqrt{s^2 + t^2}) dt. \quad (9.10)$$

Поправка на немонохроматичность пучка — решение относительно $I(s)$ уравнения

$$I_n(s) = \int_0^{\infty} W_\lambda(\lambda) I(s/\lambda) d\lambda. \quad (9.11)$$

Последовательный подход к решению (9.7) применяется довольно часто, поскольку, как правило, оказывается возможным в

условиях данного конкретного эксперимента пренебречь тем или иным эффектом (чаще всего шириной пучка и (или) немонохроматичностью излучения) и более точно учесть оставшиеся.

Таким образом, рассмотрение источников искажений приводит нас к общей схеме обработки данных эксперимента — последовательности задач, которые надо решить, чтобы восстановить кривую рассеяния $I(s)$ по набору экспериментальных данных $J_e(s_i)$. В последующих параграфах будут рассмотрены основные методы решения сформулированных задач обработки.

§ 9.2. Предварительная обработка данных эксперимента

Задачами предварительной обработки являются нормировка (учет различий в интенсивности источника и поглощения для разных образцов), а также усреднение результатов, полученных при повторных измерениях одного и того же образца. Нормировка является стандартной процедурой и не представляет трудностей. Определенные проблемы, которые могут возникать при усреднении данных, связаны с тем, что отдельные экспериментальные точки или целые прогоны (назовем их «выбросами» и «плохими прогонами») в силу, скажем, сбоев аппаратуры или разрушения образца могут явно выпадать из остальных. При усреднении такие погрешности могут существенно исказить результат.

Пусть проведено K отдельных измерений одного и того же образца, каждое в N точках s_i . Тогда экспериментально определяемые интенсивности рассеяния $J_{ik} = N_{ik}/T_{ik}$, где N_{ik} — число импульсов, зарегистрированных в i -й точке k -го прогона ($i=1, \dots, N$; $k=1, \dots, K$), а T_{ik} — время измерения в этой точке. Величины J_{ik} содержат статистические погрешности, и можно записать $J_{ik} = J_i + \varepsilon_{ik}$, где J_i — точное значение интенсивности рассеяния в данной точке, а ε_{ik} — случайная величина, распределенная при достаточно больших N_{ik} ($N_{ik} > 30$) по нормальному закону с нулевым математическим ожиданием и дисперсией $\sigma_{ik} = J_i/\sqrt{N_{ik}} \approx J_{ik}/\sqrt{N_{ik}}$ [277]. При этом вероятность того, что $|\varepsilon_{ik}|$ превышает значение $\alpha\sigma_{ik}$, дается интегралом ошибок

$$P(\alpha) = 1 - \Phi(\alpha) = 1 - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\alpha \exp(-t^2/2) dt$$

и составляет 32% для $\alpha=1$, 4,5% для $\alpha=2$ и 0,3% для $\alpha=3$, т. е. отклонения случайной величины с $\alpha \geq 3$ крайне маловероятны, и если такое происходит, то можно считать, что произошел какой-либо сбой аппаратуры или внесена систематическая погрешность.

Поскольку точная величина J_i , разумеется, неизвестна, при анализе выбросов необходимо использовать ее оценку $\bar{J}_i$. Тогда дисперсия случайной величины $\bar{\varepsilon}_{ik} = J_{ik} - \bar{J}_i$ будет равна $\sigma_{ik} = (\sigma_{ik}^2 + \bar{\sigma}_i^2)^{1/2}$, где $\bar{\sigma}_i$ — дисперсия оценки $\bar{J}_i$. Поэтому анализ разности $J_{ik} - \bar{J}_i$ позволяет (с уровнем доверия, определяемым величиной α) судить, является ли данное измерение выбросом. В качестве оцен-

ки J_i можно выбирать просто усредненное значение по всем прогонам (в этом случае $\bar{\sigma}_i = \bar{J}_i / \left[\sum_{j=1}^K N_{ij} \right]^{1/2}$). Такой алгоритм рассмотрен в [278] и при $K > 3$ дает достаточно надежные результаты. Используя априорные сведения о гладкости кривой рассеяния, можно также применять для оценки J_i экстраполяцию (например, полиномиальную) по соседним экспериментальным точкам (см. § 9.3). Это позволяет при анализе выбросов в прогоне ограничиваться только данными этого прогона.

Анализ согласия прогонов проще всего проводить, используя χ^2 -критерий. Поскольку разность $J_{ik} - J_{im}$ между k -м и m -м измерениями в i -й точке — случайная величина с центром 0 и дисперсией $(\sigma_{ik}^2 + \sigma_{im}^2)^{1/2}$, выражение

$$\chi_{km}^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(J_{ik} - J_{im})^2}{\sigma_{ik}^2 + \sigma_{im}^2} \quad (9.12)$$

есть сумма квадратов стандартизованных случайных величин (с центром 0 и дисперсией 1). Оно подчиняется χ^2 -распределению с N степенями свободы, которое при $N > 30$ асимптотически переходит в нормальное [277]. Поэтому, например, величина $R_{km} = [\chi_{km}^2/N]^{1/2}$ распределена нормально с центром 1 и дисперсией $(2/N)^{1/2}$, и если, скажем, выражение $|R_{km} - 1|$ не попадает в доверительный интервал $\alpha(2/N)^{1/2}$, то хотя бы один из прогонов (k -й или m -й), скорее всего, «плохой». Поскольку «плохой» прогон будет давать значительное рассогласование со всеми «хорошими», то, проведя такой взаимный анализ для всех прогонов, его можно будет легко выделить.

Рассмотренные приемы позволяют проводить отбраковку выбросов и плохих прогонов с помощью ЭВМ в автоматическом режиме. Подчеркнем, однако, что получаемые результаты, основанные на законах математической статистики, носят вероятностный характер и, разумеется, зависят от выбранной величины доверительного интервала. На практике используют, как правило, значения $\alpha = 2,5-3$, которые отвечают уровню доверия 98,8—99,7%.

§ 9.3. Сглаживание экспериментальных данных

Дискретный набор нормированных усредненных значений интенсивностей J_i ($i=1, \dots, N$) содержит некоторые погрешности σ_i , остающиеся после усреднения. Наличие статистических ошибок затрудняет введение приборных поправок (эти процедуры, связанные с решением интегральных уравнений, являются некорректно поставленными задачами [239] и могут приводить к резкому возрастанию погрешностей). Поэтому часто возникает задача нивелирования статистического шума, т. е. сглаживания экспериментальных данных.

Возможность сглаживания набора J_i основана на априорном знании вида кривой рассеяния — мы знаем, что она представля-

ет собой гладкую функцию, причем на каждый максимум этой функции приходится несколько экспериментальных точек. Такая уверенность основана как на чисто физических соображениях (малоугловые кривые получаются усреднением рассеяния по всем ориентациям частиц, а также «размазываются» за счет эффектов коллимации и немонохроматичности), так и подтверждена математически. Действительно, рассеяние растворителем, как правило, близко к константе, а кривые рассеяния монодисперсными системами, как мы уже видели (см. п. 3.2.2), подчиняется теореме Котельникова. Эксперимент же планируется таким образом, что угловой шаг Δs существенно меньше величины π/D (это и позволяет применять сглаживание). В случае полидисперсных систем кривые рассеяния становятся еще более гладкими из-за усреднения по форме и размерам частиц.

Задача сглаживания состоит в восстановлении гладкой кривой $J(s)$ по набору точек. Для сглаживания малоугловых данных используется несколько методов, которые отличаются друг от друга способами задания требуемой гладкости этой кривой.

9.3.1. Алгебраические многочлены. Потребуем, чтобы гладкость кривой $J(s)$ была не ниже m , т. е. всюду в области ее задания $s_{\min} \leq s \leq s_{\max}$ существовали все ее производные до порядка $m+1$ включительно. Тогда в окрестности любой точки $s_0 \in [s_{\min}, s_{\max}]$ $J(s)$ можно разложить в ряд Тейлора

$$J(s) = J(s_0) + \sum_{k=1}^m \frac{1}{k!} (s-s_0)^k J^{(k)}(s_0) + e(s, s_0),$$

где точность аппроксимации $|e(s, s_0)| \leq |(s-s_0)J^{(m+1)}(\xi)/(m+1)!|$, $\xi \in [s_0, s]$. Поэтому функция $J_0(s)$ во всей области задания может быть кусочно аппроксимирована с некоторой точностью полиномами степени m . Это дает основания для получения сглаженного значения J в каждой точке s_i путем построения по экспериментальному набору данных алгебраического многочлена m -й степени в некоторой окрестности этой точки.

Для построения этого многочлена применяется метод наименьших квадратов (см., например, [279]). Как правило, проводят сглаживание на среднюю точку, т. е. выбирают $2p+1$ значение аргумента $s_{i-p}, \dots, s_{i+p}$, и по значениям J_i в этих точках ведется поиск алгебраического многочлена наилучшего приближения

$$P_m(s) = \sum_{k=0}^m a_k (s-s_i)^k.$$

Значение $P_m(s_i)$ и принимается за сглаженную величину $J^{(p)}(s_i)$.

Согласно МНК наилучшим аппроксимирующим многочленом будет тот, который обеспечивает минимум функционала

$$\Phi = \sum_{i=-p}^p \frac{1}{\sigma_{i+j}^2} [\bar{J}(s_{i+j}) - P_m(s_{i+j})]^2. \quad (9.13)$$

Коэффициенты такого многочлена a_k даются решением системы $m+1$ нормальных линейных уравнений

$$\partial \Phi / \partial a_k = 0, \quad k = 0, 1, \dots, m. \quad (9.14)$$

В частном случае равнооточных измерений с постоянным шагом ($\sigma_i = \sigma = \text{const}$, $\Delta s = \text{const}$) для сглаженных значений можно записать явные выражения. Так, при сглаживании по полиномам с $m=3$ имеем для внутренних точек $p+1 \leq i \leq N-p$

$$\tilde{J}^{(p)}(s_i) = \sum_{j=-p}^p b_j \bar{J}(s_{i+j}) = \sum_{j=-p}^p \frac{9p^2 + 9p - 3 - 15j^2}{(2p+1)(4p^2 + 4p - 3)} \bar{J}(s_{i+j}). \quad (9.15)$$

При $i \leq p$ и $i > N-p$ можно проводить экстраполяцию по кубическим параболом, полученным в $(p+1)$ -й и $(N-p)$ -й средних точках. В общем случае систему (9.14) необходимо решать для всех внутренних точек. При этом ясно, что в любом случае результаты сглаживания будут существенным образом зависеть от соотношения величин m и p , поэтому при использовании такого метода необходимо иметь критерии для выбора этих параметров.

С увеличением значения p при заданном m возрастает точность определения аппроксимирующих многочленов (а следовательно, и значений $\tilde{J}^{(p)}(s_i)$), но, как правило, ухудшается точность аппроксимации $\varepsilon(s, s_i)$. Поэтому оптимальная величина p для сглаживания каждой конкретной точки должна зависеть от особенностей поведения функции $J(s)$ в окрестности этой точки, а также от углового шага и точности измерений. Часто дающиеся рекомендации типа « $2p+1$ должно в 2—3 раза превосходить m » отнюдь не являются универсальными.

В работе [280] предложен простой метод для определения оптимального значения числа соседей при заданной степени полинома. Отметим прежде всего, что из практических соображений в малоугловом рассеянии оказывается удобным ограничиваться величиной $m=3$, достаточной для передачи характерных особенностей профиля кривой $J(s)$ (действительно, кубическая парабола позволяет локализовать как максимумы и минимумы, так и точки перегиба при кусочной аппроксимации). В [280] рассмотрен характерный для малоуглового эксперимента случай, когда проводится сглаживание экспериментального набора в угловом интервале, в котором характер поведения функции $J(s)$ (выраженность и ширина ее максимумов) меняется незначительно (разбиение на такие участки обычно проводится самим экспериментатором). Это позволит предположить существование оптимального (например, в смысле среднеквадратичного отклонения сглаженных значений от истинных) числа $p_{\text{опт}}$ при сглаживании всей кривой с постоянным числом соседей. Для поиска этой величины рассмотрим выражение

$$R_\sigma[\bar{J}, \tilde{J}^{(p)}] = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{[\bar{J}(s_i) - \tilde{J}^{(p)}(s_i)]^2}{\sigma_i^2 + \tilde{\sigma}_i^2} \right]^{1/2}. \quad (9.16)$$

При этом следует учесть, что по аналогии с (9.12) величина $R_\sigma[J, J]$ распределена асимптотически нормально с центром 1 и дисперсией $\sqrt{2/N}$. Ясно, что для малых p величина $R_\sigma[J, J^{(p)}]$ должна быть малой (степень сглаживания мала и сглаженные значения незначительно отличаются от исходных). Затем она растет, стремясь к единице, а если средняя точность аппроксимации е ухудшается настолько, что становится сравнима с точностью эксперимента, то R_σ превышает 1 и далее возрастает по мере ухудшения е. На рис. 9.2 приведены три возможные функции $R_\sigma(p)$. Кривая 1 соответствует случаю слишком большого углового шага эксперимента (точность аппроксимации сравнима с точностью эксперимента уже для минимального значения p ($p_{\text{min}}=2$ для $m=3$)). Кривая 2 получается тогда, когда профиль функции $J(s)$ не имеет характерных особенностей (например, рассеяние растворителем), либо они полностью тонут в статистическом шуме. Такие кривые $R_\sigma(p)$ свидетельствуют о том, что эксперимент был проведен неверно, и для надежного выявления особенностей профиля функции $J(s)$ необходимо либо уменьшить угловой шаг (случай 1), либо повысить точность (случай 2).

Рис. 9.2. Возможные виды функций $R_\sigma(p)$ [280]

Для правильно проведенного эксперимента должна получиться кривая типа 3, а оптимальное значение можно оценивать, определяя положение точки перегиба этой кривой. Таким образом, анализ зависимости $R(p)$ позволяет не только находить оптимальное число соседей, но и оценивать качество проведенного эксперимента.

Остаточные погрешности в величинах $\tilde{J}^{(p_{\text{опт}})}(s_i)$ могут быть рассчитаны с помощью закона распространения ошибок при решении системы (9.14). Общую оценку снижения уровня статистического шума можно получить с помощью теории линейных фильтров. Любое сглаживание по МНК отвечает нерекурсивному линейному фильтру

$$\tilde{J}_i = \sum_{j=-k_1}^{k_2} \alpha_j \bar{J}_{i+j}, \quad \sum_{j=-k_1}^{k_2} \alpha_j = 1 \quad (9.17)$$

(в (9.15) — $k_1=k_2=p$, $\alpha_j=b_j$). Снижение уровня погрешностей дается отношением [281]

$$B_p \approx R_\sigma^2[\bar{J}, J] / R_\sigma^2[\tilde{J}^{(p)}, J] \approx \sum_{j=-p}^p b_j^2.$$

При заданном m величина B_p монотонно убывает с ростом p .

p	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$B_p (m=3)$	0,486	0,333	0,255	0,208	0,175	0,151	0,133	0,119	0,108

Если уменьшение погрешностей недостаточно, т. е. набор $J_i^{(p_{\text{опт}})}$ также не обеспечивает требуемой гладкости, то можно проводить второе сглаживание. Оптимальное число соседей для этого сглаживания $p_{\text{опт}}^{(2)}$ можно найти с помощью аналогичной процедуры, заменив J_i на $J_i^{(p_{\text{опт}})}$. Как показывает практика, двукратное сглаживание с оптимальным числом соседей позволяет практически полностью нивелировать статистический шум при сохранении деталей истинного профиля кривой. Эффективность такой методики проиллюстрирована в [280] на ряде модельных примеров, один из которых приводится на рис. 9.3. Отметим еще, что кривые малоуглового рассеяния зачастую представляют собой резко спадающие функции и абсолютные ошибки в больших J_i могут доминировать при определении параметров полинома при минимизации функционала (9.13). В таких случаях лучше проводить сглаживание малоугловых кривых в масштабе, который выравнивает абсолютные значения интенсивностей (например, в логарифмическом).

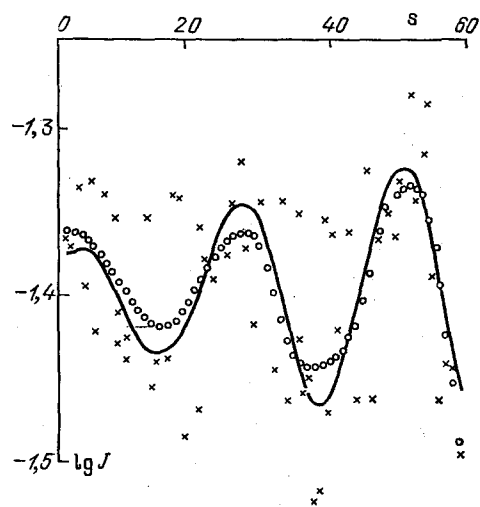


Рис. 9.3. Оптимальное сглаживание модельной кривой полиномами третьей степени [280]. Сплошная кривая — модельная функция $J(s)$; $\times$ — значения $J(s_i)$, содержащие статистический шум с $\sigma=10\%$; $\circ$ — результат двукратного сглаживания $p_{\text{опт}}=9$, $p^{(2)}_{\text{опт}}=4$

9.3.2. Сплайн-функции. Другим методом использования априорной гладкости функции $J(s)$ для нивелирования статистических погрешностей является построение аппроксимационного сплайна. Сплайн-функции в последнее время широко применяются при ре-

шении ряда прикладных задач и, в частности, в малоугловом рассеянии, поэтому мы приведем здесь краткие сведения из теории сплайнов.

Чаще всего в прикладных целях используются так называемые полиномиальные сплайны третьего порядка — кубические сплайны. Они определяются следующим образом. Пусть задана сетка значений аргумента $s_1 < s_2 < \dots < s_N$. Тогда кубическим сплайном называется функция $S_3(s)$, удовлетворяющая следующим условиям: во-первых, $S_3(s)$ является полиномом третьей степени на каждом интервале $[s_i, s_{i+1}]$, $i=1, \dots, N$, и константой при $s < s_1$, $s > s_N$; во-вторых, $S_3(s)$ и ее производные $S'_3(s)$ и $S''_3(s)$ непрерывны, $S'''_3(s)$ может иметь разрывы в узлах сетки.

Важнейшим свойством кубических сплайнов является следующее. Пусть в узлах сетки s_i заданы значения f_i и требуется построить по этим значениям функцию $f(s)$, которая дает минимум функционала

$$\Phi = \int_{s_1}^{s_N} [f''(s)]^2 ds \quad (9.18)$$

при заданных граничных условиях (значениях первой или второй производных $f'(s)$ при $s=s_1$ и $s=s_N$). Как показано в теории сплайнов, решением такой задачи и будет являться сплайн $S_3(s)$ (так называемый интерполяционный кубический сплайн) [282].

Таким образом, сплайн-интерполяция сеточной функции позволяет построить кривую, обладающую наименьшей интегральной кривизной (9.18). Равным образом, кубический сплайн будет давать минимум функционала

$$\Phi_\lambda = \int_{s_1}^{s_N} [f''(s)]^2 ds + \lambda \sum_{i=1}^N P_i [f(s_i) - f_i]^2, \quad (9.19)$$

где $\lambda \geq 0$, $p_i > 0$. Такой сплайн называется аппроксимационным или сглаживающим. Он будет зависеть от величины множителя Лагранжа λ — при $\lambda=0$ мы имеем интерполяционный сплайн, при $\lambda \rightarrow \infty$ — кусочно-кубическую аппроксимацию по МНК.

Для параметризации сплайна удобно использовать так называемые B -сплайны. Кубические B -сплайны — это сплайны, заданные на пяти узлах сетки согласно соотношениям

$$B(s) = 4 \sum_{i=k}^{k+4} \frac{(s_i - s)_+^3}{\omega'_k(s_i)},$$

где $s_+ = \max(0, s)$, $\omega_k(s) = \prod_{i=k}^{k+4} (s - s_i)$. Очевидно, что $B(s)$ отличен от нуля лишь в интервале $s_k \leq s \leq s_{k+4}$. B -сплайны линейно независимы и могут служить базисом в пространстве сплайнов [283]. При некоторой модификации краевых B -сплайнов любой сплайн

при $s_1 < s < s_N$ можно представить в виде линейной комбинации N B -сплайнов:

$$S_3(s) = \sum_{i=1}^N c_i B_i(s). \quad (9.20)$$

Набор B -сплайнов для равномерной сетки с $N=6$ представлен на рис. 9.4.

При таком представлении коэффициенты c_i , минимизирующие функционал (9.19), даются решением системы нормальных линейных уравнений

$$\sum_{i=1}^N (\alpha_{ki} + \lambda \beta_{ki}) c_i = \lambda \gamma_k, \quad 1 \leq k \leq N, \quad (9.21)$$

где

$$\alpha_{ki} = \int_{s_1}^{s_N} B_k''(s) B_i''(s) ds,$$

$$\beta_{ki} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N p_j B_k(x_j) B_i(x_j),$$

$$\gamma_k = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N p_j f_j B_k(s_j).$$

Теперь заметим, что если под f_i понимать значения J_i , а под p_i — величины $1/\sigma_i$, то мы имеем процедуру сглаживания, которая отличается от рассмотренной в п. 9.3.1 наложением дополнительного условия — требования минимальности интегральной кривизны. Сплайн, построенный таким образом, и представляет собой сглаженную функцию $J(s)$. Отметим, что подобная постановка задачи сглаживания встречалась и раньше: кусочно-полиномиальное сглаживание по МНК с дополнительным требованием «плавности» (а именно, минимизацией третьих разностей) рассмотрено еще в монографии [284].

Степень сглаживания здесь будет зависеть от значения параметра λ . Для поиска его оптимального значения также можно использовать χ^2 -критерий: проводить сглаживания с разными λ до тех пор, пока отклонение

$$R(\bar{J}, c) = \left\{ \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{1}{\gamma_j^2} \left[\sum_{i=1}^N c_i B_i(s_j) - \bar{J}(s_j) \right]^2 \right\}^{1/2}$$

не окажется внутри доверительного интервала $[1-\epsilon, 1+\epsilon]$, $\epsilon = \alpha \sqrt{2/N}$. При этом, если $R(J, c) > 1+\epsilon$, то λ надо увеличивать; если $R(J, c) < 1-\epsilon$ — уменьшать.

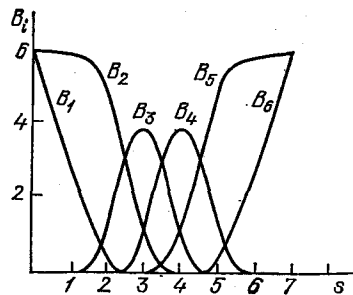


Рис. 9.4. Полный набор кубических B -сплайнов для равномерной сетки с шестью углами

Таким образом, аппарат сплайн-функций дает возможность проводить сглаживание экспериментальных данных, варьируя соотношение требований гладкости кривых и их отклонения от набора экспериментальных данных. Отметим, однако, что необходим тщательный выбор параметра λ и контроль устойчивости решения системы (9.21), в противном случае можно получить значительные погрешности параметров сплайна и, как следствие, сильные осцилляции на сглаженной кривой.

9.3.3. Частотное фильтрование. Как мы уже видели (см. п. 3.3.4), косинус-фурье-образ кривой рассеяния монодисперсной системой частиц вне зависимости от коллимационных условий будет отличен от нуля только в конечном диапазоне частот, определяемом максимальным размером частиц D . Конечность спектра функции — это достаточно жесткое условие, которое само по себе требует определенной гладкости этой функции и может, следовательно, быть использовано для сглаживания экспериментальных данных.

Пусть мы получили экспериментальные значения $J_{di} = J_d((i-1)\Delta s)$ разностной кривой (прямым вычитанием усредненного рассеяния растворителем из усредненных значений J_i интенсивности рассеяния образцом). Заданную таким образом сеточную функцию можно представить в виде ряда Фурье

$$\bar{J}_{di} = \frac{A_0}{2} + \frac{A_{N-1}}{2} \cos \pi(N-1) + \sum_{p=1}^{N-2} A_p \cos \left(\frac{\pi p^2}{N-1} \right), \quad (9.22)$$

где коэффициенты косинус-фурье-образа A_p рассчитываются из экспериментальных данных. Тогда сглаженные значения J_{di} можно получить по соотношению [285, 286]

$$\begin{aligned} \tilde{J}_{di} = & \frac{A_0}{2} + \sum_{p=1}^{\bar{M}} A_p \cos \left(\frac{\pi p^2}{N-1} \right) + \\ & + \sum_{p=\bar{M}+1}^M A_p \exp[-a(p-M)^2] \cos \left(\frac{\pi p^2}{N-1} \right), \end{aligned} \quad (9.23)$$

где $\bar{M} = Ds_{\max}/\pi$ отвечает граничной частоте, а величина экспоненциального демпфирующего множителя составляет 10^{-2} — 10^{-3} для $p = \bar{M}$ ($\bar{M} < M < N-1$). Такая процедура убирает из экспериментальной кривой высокие гармоники, отвечающие статистическому шуму (параметры a и M подбираются таким образом, чтобы в функции J_{di} не появилось осцилляций за счет резкого обрыва ряда (9.22) при $p = \bar{M}$). В то же время гармоники, которые могут присутствовать в рассеянии частиц (с $p < \bar{M}$) остаются неизменными (если кривая измерена с переменным угловым шагом, это не вносит принципиальных изменений, за исключением усложнения формул (9.22), (9.23)).

Отметим, однако, что такой метод требует экстраполяции экспериментальных данных к $s=0$ и $s \rightarrow \infty$ для расчета коэффициентов A_p . Этот подход применим в основном к кривым рассеяния со

спадом интенсивности не менее, чем на три порядка по величине. Модифицированный метод частотного фильтрования [287] использует этот же принцип сглаживания несколько по-иному. Частотная функция

$$C(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \bar{J}_d(s) \cos sx \, ds$$

умножается на функцию $F(x)$, являющуюся сверткой ступенчатой функции $\Pi(x-D)$ и некоторой функции $W(x)$, которая сглаживает разрыв в точке $x=D$. Этому отвечает в обратном пространстве свертка J_d с произведением фурье-образов функций $\Pi(x-D)$ и $W(x)$, которую можно записать в виде некоторого линейного фильтра. Для постоянного шага измерений $\Delta s = \beta(\pi/D)$, $\beta < 1$, и так называемого окна Хемминга

$$H_j = \mathcal{F}_c[W(x)] = \begin{cases} \cos(j\pi/2J), & |j| \leq J, \\ 0, & |j| > J, \end{cases}$$

мы получаем линейный фильтр (9.17) при значениях $-k_1 = k_2 = J$,

$$\alpha_j = \sin \left\{ \frac{j\pi\beta}{(1-2/\beta J)} \right\} \left[j\pi \cos^2 \frac{j\pi}{2J} \right]^{-1}, \quad (9.24)$$

а величина $F(D) = 0,999$. Параметр J определяет степень сглаживания (в [287] на основании тестовых примеров рекомендуется выбирать его таким образом, чтобы величина J_β составляла $10 \div 25$). Такой фильтр, так же как и (9.23), нивелирует влияние гармоник с частотой, большей D , но вместе с тем может применяться к кривым, спад интенсивности которых достаточно мал.

9.3.4. Проблема оптимального сглаживания. Оптимальное сглаживание экспериментальных данных должно нивелировать, насколько это возможно уровень случайных ошибок при минимальных искажениях истинного профиля кривой $J(s)$. Все рассмотренные методы вне зависимости от способа задания требуемой гладкости кривой используют некоторые параметры, варьирующие степень сглаживания. От возможности поиска оптимальных значений этих параметров зависит предпочтительность применения того или иного метода сглаживания.

Сравнительному анализу методов сглаживания посвящен ряд работ (см., например, [287, 288]), однако в них в основном сравниваются лишь результаты приложения методов с конкретными значениями параметров сглаживания. В этом пункте мы суммируем преимущества и недостатки разобранных методов и возможности проведения оптимального сглаживания с каждым из них.

Общность. Сглаживание по кубическим полиномам и сплайнам применимо к любым функциям с гладкостью не ниже $m=3$. Для использования частотного фильтрования необходима финитность фурье-образа функции $J(s)$. Ясно, что область применимости первых двух способов шире. В частности, с их помощью можно сглаживать данные рассеяния бесчастичными системами, а также про-

водить отдельное сглаживание данных рассеяния образцом и буфером (при частотном фильтровании предварительное вычитание буфера необходимо).

Определение оптимальных параметров. Рассмотренные в пп. 9.3.1 и 9.3.2 способы использования χ^2 -критерия позволяют определять параметры сглаживания p_{opt} и λ_{opt} для полиномов и сплайнов в автоматическом режиме. Пожалуй, p_{opt} определяется проще, ибо пределы изменения p фиксированы (для $m=3$ $p_{\text{min}}=2$, $p_{\text{max}} < (N-1)/2$, на практике, как правило, полагают $p_{\text{max}}=15-20$ для образца и $20-25$ для буфера). При сглаживании с помощью частотного фильтрования основной параметр (величина D), как правило, известен. Однако погрешности в его определении, а также необходимость подбора значений a (9.23) или J (9.24) также требуют оптимизации сглаживания (это в принципе также может быть достигнуто применением χ^2 -критерия).

Учет точности данных. Для полиномов и сплайнов погрешности отдельных измерений σ_i явным образом учитываются при сглаживании. Остаточные погрешности сглаженных величин могут быть получены с помощью закона распространения ошибок при реше-

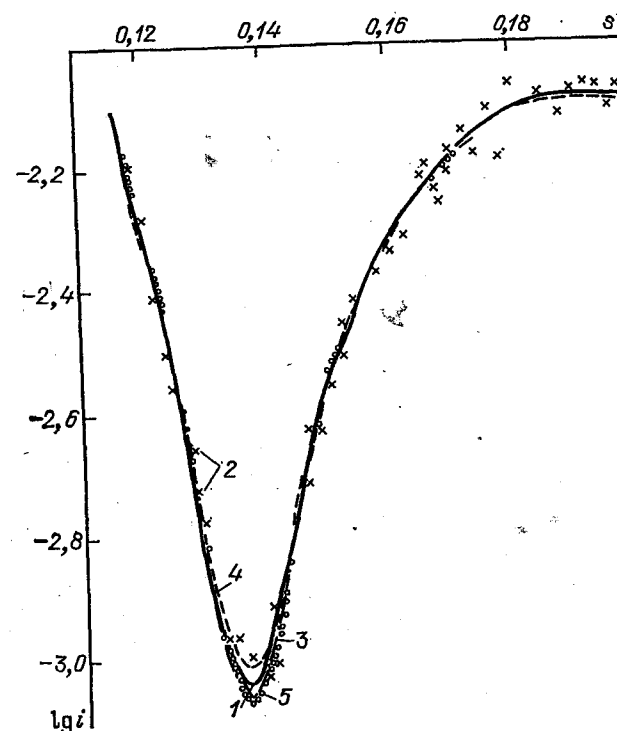


Рис. 9.5. Сравнение разных методов сглаживания: 1 — истинная кривая $J(s)$; 2 — значения $J(s_i)$, $\sigma=5,4\%$; 3 — с использованием частотного фильтрования, 4 — полиномов и 5 — сплайнов

нии систем (9.14) и (9.21). Принять во внимание погрешности о при использовании частотного фильтрования сложнее. Общую оценку нивелирования уровня шума для этого метода можно получить с помощью коэффициента B_p согласно теории линейных фильтров (см. п. 9.3.1).

В целом можно отметить, что наиболее простым и общим является метод полиномиального сглаживания по МНК с выбором оптимальных параметров согласно [280], который позволяет одновременно контролировать качество проведенного эксперимента. Методы сплайн-функций и частотного фильтрования также позволяют получать надежные результаты, но они сложнее в реализации и поиске оптимальных степеней сглаживания. На рис. 9.5 приведен пример сравнения результатов разных методов при сглаживании типичной кривой малоуглового рассеяния.

§ 9.4. Введение коллимационных поправок

Учет коллимационных искажений — одна из наиболее сложных задач при обработке данных малоуглового эксперимента. Процедуры введения коллимационных поправок связаны с решением соответствующих интегральных уравнений, приведенных в § 9.1. Это уравнения Фредгольма 1-го рода, и для их решения разработан целый ряд различных математических методов (см., например, [239, 282]). В этом параграфе мы рассмотрим основные подходы, которые применяются для последовательного введения поправок на ширину щелей согласно уравнению

$$J(s) = \int_{-\infty}^{\infty} W_w(u) F(s-u) du \quad (9.25)$$

и на высоту:

$$F(s) = \int_{-\infty}^{\infty} W_l(t) J(\sqrt{s^2 - t^2}) dt. \quad (9.26)$$

Методы решения общего интегрального уравнения (9.7) анализируются в § 9.7.

9.4.1. Весовые функции. Как уже отмечалось в п. 9.1.3, весовые функции $W_w(u)$ и $W_l(t)$ определяются геометрией коллимационной системы, распределением интенсивности в первичном пучке и чувствительностью детектора. В принципе их можно определить экспериментально, измерив интенсивность рассеяния в отсутствие образца. Действительно, в этом случае $J(s) \approx \delta(s)$ и, как видно из (9.2), $J(u, t) \approx W_w(u) W_l(t)$. Однако результаты таких измерений будут искажаться паразитным рассеянием от деталей камеры. Кроме этого, измерения по направлению, перпендикулярному направлению регистрации (по высоте щелей), как правило, невозможны. Поэтому важно иметь возможность рассчитать весовые функции аналитически.

В [289] разработаны общие методы расчета весовых функций для различных геометрий коллимационных систем и приведены

явные выражения для широко распространенных дифрактометров с коллимацией по Кратки и по Бимену (см. п. 8.2.4). Процесс расчета и сами соотношения, хотя и довольно сложны, носят весьма общий характер. Для дифрактометров с прямоугольными щелями часто бывает удобно использовать упрощенную формулу

$$W(x) = \begin{cases} 1/a, & |x| \leq (a-l)/2, \\ [(a+l)/2 - |x|]/al, & (a-l)/2 \leq |x| \leq (a+l)/2, \\ 0, & |x| > (a+l)/2, \end{cases} \quad (9.27)$$

как для $W_w(u)$, так и для $W_l(t)$. Здесь предполагается, что источник точечный, а чувствительность детектора равномерна. Величина a — проекция ширины (высоты) пучка в плоскости детектора, l — ширина (высота) детекторной щели. Расчет весовых функций для более сложных случаев возможен по программе, описанной в [290].

9.4.2. Поправка на ширину щелей. Размеры ширины щелей, как правило, значительно меньше высоты и малы настолько, что размытием на ширину можно пренебречь, положив $W_w(u) = \delta(u)$ и соответственно $J(s) = F(s)$. Однако в ряде случаев введение поправки на ширину оказывается необходимым. Это связано с тем, что дальнейшее введение поправки на высоту — процесс, связанный с обострением всех характерных особенностей функции и весьма чувствительный к малейшим отклонениям $F(s)$ от $J(s)$. Кроме этого, эффект размытия на высоту сокращается с ростом угла рассеяния, а влияние ширины от него не зависит (см. § 9.6). Поэтому при больших значениях s эффекты ширины и высоты щелей могут оказаться сравнимы друг с другом.

Простейшим способом решения (9.25) является использование преобразования Фурье. Поскольку интеграл в правой части есть не что иное, как свертка $W_w(s)$ и $F(s)$ (см. § 1.2), то, взяв фурье-преобразование от обеих частей (9.25), имеем

$$\mathcal{F}[J(s)] = \mathcal{F}[W_w(s)] \mathcal{F}[F(s)]$$

или

$$F(s) = \mathcal{F}^{-1} \{ \mathcal{F}[J(s)] / \mathcal{F}[W_w(s)] \}. \quad (9.28)$$

Это «точное» решение, однако, весьма чувствительно к малейшим погрешностям в $J(s)$. Устойчивое решение может быть построено с применением регуляризации [239] (см. далее § 9.5).

Другой простой метод предложен в [275, 291]. Если разложить $F(s)$ в ряд Тейлора в окрестности точки s , то с точностью до членов третьей степени имеем

$$J(s) \approx \int_{-\infty}^{\infty} W_w(u) \left[F(s) - F'(s)u + F''(s)\frac{u^2}{2} - F'''(s)\frac{u^3}{6} \right] du.$$

Для часто встречающихся четных функций $W_w(u)$ моменты k -го порядка

$$M_k = \int_{-\infty}^{\infty} u^k W_w(u) du$$

равны нулю при нечетных k . Учитывая еще условие нормировки (9.3) и полагая, что для достаточно узких щелей $J''(s) \approx \bar{F}''(s)$, имеем

$$F(s) \approx J(s) - \frac{M_2}{2} J^{(2)}(s). \quad (9.29)$$

Это соотношение получило довольно широкое распространение. В [291] для расчета $J''(s)$ используется кусочно-гладкая полиномиальная аппроксимация, авторы [292] применяют для этой же цели дифференцирование аппроксимационного сплайна. Такие приемы повышают устойчивость решения к погрешностям в $J(s)$, но не устраняют основные ограничения: требование четности $W_w(u)$, конечность разложения в ряд Тейлора и, что самое главное, условие равенства вторых производных $J''(s)$ и $F''(s)$, которое может удовлетворительно выполняться лишь для чрезвычайно узких щелей. Поэтому такой подход применим лишь в случае, когда эффекты ширины щелей очень малы.

Более общий метод, предложенный в [293], использует стандартный прием поиска решения в виде степенного ряда [282]. Если представить $F(s)$ с помощью полинома n -й степени:

$$F(s) = P_n(s) = \sum_{i=0}^n a_i s^i,$$

то, как видно из (9.25), $J(s)$ — также полином n -й степени:

$$J(s) \approx D_n(s) = \sum_{i=0}^n b_i s^i,$$

причем a_i и b_i связаны друг с другом системой $n+1$ линейных уравнений с треугольной матрицей

$$b_{n-k} = M_0 a_{n-k} + \sum_{p=1}^k (-1)^p C_{n-k+p}^p M_p a_{n-k+p}, \quad (9.30)$$

где M_p — моменты весовой функции, $k=0, 1, 2, \dots, n$, а C_n^k — биномиальные коэффициенты [294]. Построение $D_n(s)$ рекомендуется проводить на базе ортогональных полиномов Чебышева [294]. Коэффициенты при полиномах определяются аппроксимацией $J(s)$ по МНК на участке $[s+a_w, s+b_w]$ ($a_w \leq u \leq b_w$ — интервал, в котором $W_w(u)$ отлична от нуля), причем степень n повышается до тех пор, пока не будет достигнута заданная точность аппроксимации

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m \sigma_i^{-2} [J(s_i) - D_{n+1}(s_i)]^2};$$

здесь m — число точек $J(s_i)$ на участке $[s+a_w, s+b_w]$. Эта методика носит весьма общий характер и позволяет контролировать точность решения. Как показано в [293], она позволяет получать надежные результаты для такой ширины щелей, при которой использование (9.29) приводит к значительным ошибкам (рис. 9.6).

9.4.3. Поправка на высоту щелей. Эффекты высоты щелей, как уже отмечалось, существенно превышают искажения на ширину. Соответственно этому для решения (9.26) разработано существенно большее число алгоритмов. Мы здесь рассмотрим наиболее часто применяемые методики, учитывающие конкретные особенности ядра этого уравнения.

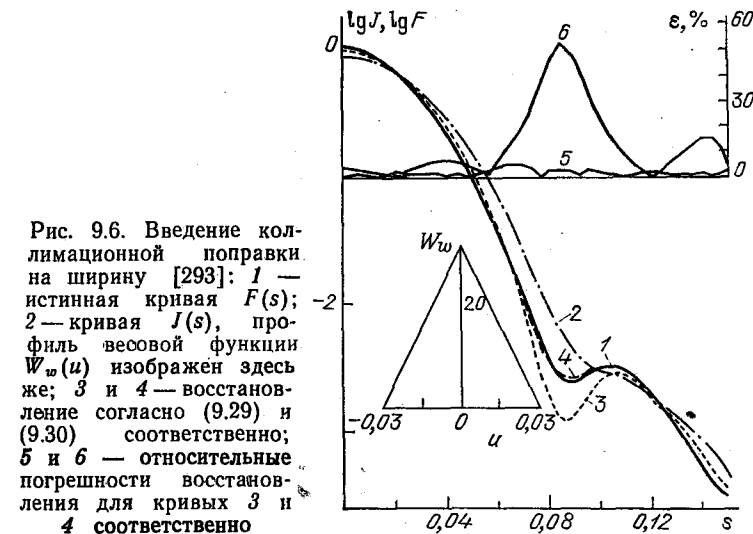


Рис. 9.6. Введение коллимационной поправки на ширину [293]: 1 — истинная кривая $F(s)$; 2 — кривая $J(s)$, профиль весовой функции $W_w(u)$ изображен здесь же; 3 и 4 — восстановление согласно (9.29) и (9.30) соответственно; 5 и 6 — относительные погрешности восстановления для кривых 3 и 4 соответственно

Прежде всего заметим, что (9.26) не изменится, если любую весовую функцию $W_i(t)$ симметризовать по формуле $W_i(t) = [W_i(-t) + W_i(t)]/2$. Поэтому без ограничения общности $W_i(t)$ можно считать четной функцией и переписать (9.26) в виде

$$F(s) = 2 \int_0^{\infty} W_i(t) I(\sqrt{s^2 + t^2}) dt. \quad (9.31)$$

Явное решение уравнения (9.31) было получено еще в работе [295] и может быть записано в виде

$$I(s) = -\frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{F'(\sqrt{s^2 + x^2})}{\sqrt{s^2 + x^2}} g(x) dx, \quad (9.32)$$

где функция $g(x)$ удовлетворяет уравнению

$$\int_0^{\pi/2} W_i(r \sin \tau) g(r \cos \tau) d\tau = \pi/2 \quad (9.33)$$

для любого r . На первый взгляд такое решение кажется бессмысленным — мы просто заменили одно интегральное уравнение на другое. Принципиальная разница, однако, состоит в том, что (9.31) надо решать для каждой экспериментальной кривой, в то время как решение (9.33) зависит только от весовой функции $W_i(t)$ и

может быть использовано для всех кривых $J(s)$, снятых при данной геометрии.

Для некоторых частных случаев вид явного решения упрощается. Так, если весовая функция есть гауссиан: $W_l(t) = p\pi^{-1/2} \times \exp(-p^2 t^2)$, то [295]

$$I(s) = \frac{\exp(-p^2 s^2)}{p\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{N'(\sqrt{s^2+x^2})}{\sqrt{s^2+x^2}} dx,$$

где $N(x) = \exp(-p^2 x^2) F(x)$. При $p \rightarrow 0$ весовая функция стремится к константе $W_l(t) = W_l(0)$, и

$$I(s) = -\frac{1}{\pi W_l(0)} \int_0^\infty \frac{F'(\sqrt{s^2+x^2})}{\sqrt{s^2+x^2}} dx$$

(случай «бесконечно высокой» щели, который выполняется на практике тогда, когда интервал, в котором $W_l(t) = \text{const}$, доходит до таких значений t , что при любом s значение $F(\sqrt{s^2+t^2})$ пренебрежимо мало) [296, 297]. Численная реализация этих частных случаев осуществлялась в ряде работ (например, [292, 298]).

Общий подход к решению (9.33) предложен в [299] и далее развит в [300]. Если в этом уравнении перейти к переменным $z = r^2$, $y = z \cos^2 \tau$, то оно принимает вид

$$\int_0^z H(y) G(z-y) dy = \pi, \quad z \neq 0,$$

где $H(t^2) = W_l(t)/t$, $G(t^2) = g(t)/t$. Применяя теперь теорему свертки для трансформант Лапласа [294], имеем аналогично (9.28)

$$g(x) = \pi x \left[\frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{\exp(ux^2)}{u\hat{H}(u)} du \right], \quad (9.34)$$

где

$$\hat{H}(u) = 2 \int_0^\infty W_l(t) \exp(-ut^2) dt.$$

Эти соотношения дают возможность рассчитать функцию $g(x)$. В [300] кроме этого показано, что, проинтегрировав (9.32) по частям, можно записать

$$I(s) = F(s) + \frac{1}{\pi} \int_0^\infty [F(\sqrt{s^2+x^2}) - F(s)] \frac{d}{dx} \left[\frac{g(x)}{x} \right] dx. \quad (9.35)$$

Такая запись более удобна для практических расчетов, поскольку здесь не требуется дифференцировать кривую $F(s)$.

В [300—303] развиты численные подходы для расчета (9.35) и получены выражения для часто встречающихся типов функции $W_l(t)$. Так, для уже рассмотренной нами трапецевидной весовой

функции (9.27) имеем

$$g(x) = \begin{cases} 1+\alpha, & 0 \leq u \leq \alpha, \\ \alpha \leq 1/\sqrt{2}, & (1+\alpha)[1+(u-\alpha)/(1-\alpha)], \quad \alpha < u \leq \alpha\sqrt{2}, \\ 1+\alpha, & 0 \leq u \leq \alpha, \\ \alpha > 1/\sqrt{2}, & (1+\alpha)[1+(u-\alpha)/(1-\alpha)], \quad \alpha < u \leq 1, \\ & 2(1+\alpha), \quad 1 < u \leq \alpha\sqrt{2} \end{cases}$$

(здесь $\alpha = (a-l)/(a+l)$, $u = x/(a+l)$). Асимптотическое поведение $g(u)$ при $u > 1$ дается прямой $g(u) = \pi x$. Авторами [303] протабулированы функции $g(x)$ для различных $W_l(t)$, что делает возможным практическое применение рассмотренного общего подхода.

Другим подходом является численное решение уравнения (9.31). Здесь мы рассмотрим один из наиболее распространенных численных методов решения подобных уравнений — так называемый метод матричной инверсии (другие численные методы изложены в § 9.7). Идея метода матричной инверсии состоит в следующем. Выполнив в (9.31) численное интегрирование, например, по методу трапеций, можно записать

$$F(s_i) \approx 2 \sum_j W_l(\sqrt{s_j^2 - s_i^2}) \Delta t_j I(s_j),$$

где $s_j^2 = s_i^2 + t_j^2$, $\Delta t_j = \sqrt{s_j^2 - s_i^2} - \sqrt{s_{j-1}^2 - s_i^2}$, причем сетки значений s_i , s_j могут быть выбраны в экспериментальных точках. Поскольку интервал интегрирования в (9.31) конечен из-за конечности интервала, в котором $W_l(t) \neq 0$ (случай «бесконечно высокой щели» мы уже рассматривали), каждое экспериментальное значение представляется в виде

$$F(s_i) = \sum_{j=1}^N A_{ij} I(s_{ij}), \quad i, j = 1, \dots, N. \quad (9.36)$$

Таким образом, мы приходим к системе N линейных уравнений с N неизвестными, решение которой

$$I(s_j) = \sum_{i=1}^N B_{ij} F(s_i) \quad (9.37)$$

($B = A^{-1}$) позволяет восстановить значения искомой функции $I(s)$.

Такой метод является, пожалуй, наиболее простым и быстрым способом решения (9.31) для произвольной весовой функции. Однако при его применении возникает ряд проблем. Основной трудностью является то, что решение (9.36) обладает численной неустойчивостью по отношению к погрешностям в $F(s_i)$. Поэтому практические алгоритмы реализации этого метода должны тем или иным образом обеспечивать стабилизацию решения.

Наиболее просто эта задача решается в [304]. Если проинтегрировать правую часть (9.31) по частям, то получим

$$F(s) = 2 \int_0^{\infty} K(s, t) I'(\sqrt{s^2 + t^2}) dt, \quad (9.38)$$

где новое ядро уравнения

$$K(s, t) = t \int_0^t W_1(x) dx / \sqrt{s^2 + t^2}.$$

Решая описанным методом уравнение (9.38), мы получим соотношение, аналогичное (9.37), но уже не для самих значений $I(s_i)$, а для их производных. Дальнейший переход к $I(s)$ состоит в интегрировании значений $I'(s_i)$, что позволяет существенно улучшить стабильность решения.

Другой способ стабилизации предложен в [305]. Здесь производится искусственное снижение числа неизвестных в системе (9.36) в n раз (на практике $n=3 \div 5$). Вначале предполагаются неизвестными величины $I(s_i)$ с $i=1, n+1, 2n+1, \dots$. Значения $I(s_i)$ для других индексов i записываются как линейные комбинации неизвестных величин с использованием квадратичной интерполяции (т. е. с использованием априорной информации о гладкости кривой $I(s)$). Такая система N уравнений с N/n неизвестными решается с использованием метода наименьших квадратов, что, разумеется, повышает устойчивость решения. Далее, процесс повторяется для переменных $I(s_i)$ с $i=2, n+2, 2n+1, \dots$ и т. д. Таким образом, в данном случае для стабилизации неявным образом используется требование гладкости решения.

Методы матричной инверсии получили весьма широкое распространение, в основном благодаря своей надежности и простоте реализации. Следует, однако, помнить, что их применение (как, впрочем, и использование аналитического подхода) требует предварительного сглаживания экспериментальных данных. Процедуры стабилизации решения, рассмотренные выше, способны в лучшем случае не допускать возрастания статистического шума, но никоим образом не уменьшать его. Например, завышение n в методе [305] может привести лишь к систематическим ошибкам в $I(s)$.

Ряд работ посвящен сравнению различных методов введения поправок на высоту. Так, в [288] на характерных для малоуглового рассеяния модельных кривых проведено сравнение алгоритмов [297, 298, 305] и итерационного метода Лэйка (п. 9.7.1). На рис. 9.7 показан пример их применения для восстановления кривой рассеяния шаром с $R=100$ и двумя концентрическими слоями плотности: ρ_1 при $r \leq 60$ и $\rho_2 = -\rho_1/4$ при $60 < r \leq 100$. Точная кривая искажалась, согласно (9.31), при условии «бесконечной высоты», затем в нее вносился статистический шум с $\sigma=3\%$. После этого проводилось сглаживание (по методу частотного фильтрования), экстраполяция кривой $F(s)$ при $s \rightarrow \infty$ и далее ее восстановление по указанным методикам. Видно, что рассмотренные алгоритмы да-

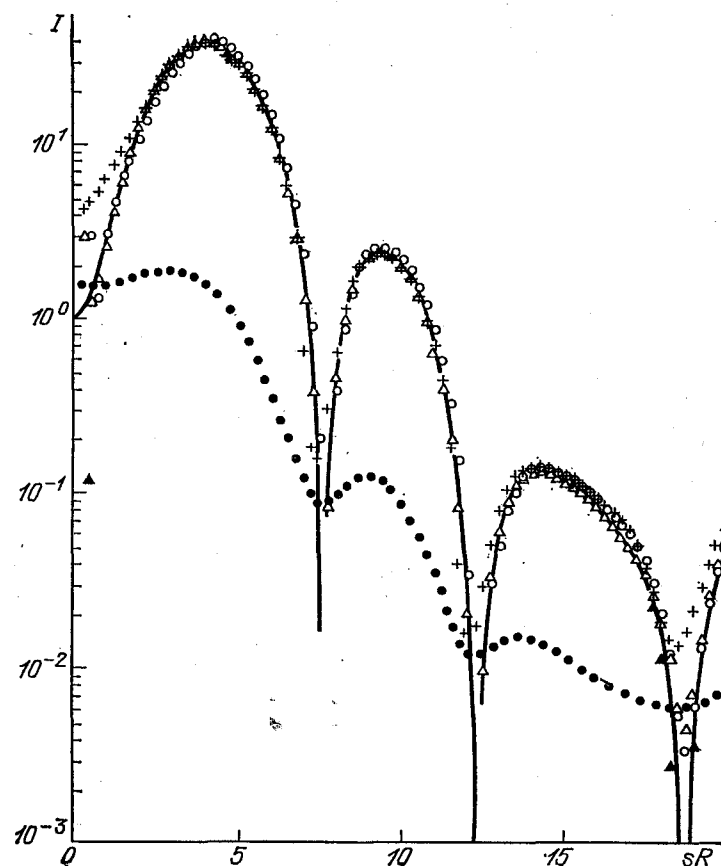


Рис. 9.7. Сравнение различных методов введения коллимационной поправки на высоту [288]. Сплошная кривая — истинная кривая $I(s)$, пунктир — кривая $F(s)$. Восстановление по методикам: $\blacktriangle$ — [297]; $\triangle$ — [298]; $\circ$ — [305]; $+$ — по итерационному методу

ют примерно одинаковые и вполне удовлетворительные результаты. С другой стороны, результаты [288] показывают, что все эти методы неустойчивы к статистическим погрешностям и сглаживание экспериментальных данных является для них необходимой предварительной процедурой.

§ 9.5. Учет немонохроматичности излучения

Специальных методов введения поправок на немонохроматичность пучка известно существенно меньше, чем алгоритмов учета коллимационных искажений. Такое положение было обусловлено тем, что до недавнего времени основными источниками излучения для малоугловых исследований служили рентгеновские трубки и высокая монохроматичность пучка обеспечивалась узостью харак-

теристических линий рентгеновских спектров. Упрощенный алгоритм для рентгеновских исследований предложен в [306]. В этой работе в предположении того, что в спектре присутствует излучение с двумя длинами волн ($\lambda_1 = \lambda_\alpha$, $\lambda_2 = \lambda_\beta$; см. (9.4)), развит способ введения поправки на характеристическую K_β -линию.

В настоящее время все большую роль в малоугловом рассеянии играют исследования, выполненные на синхротронных источниках и нейтронных реакторах (см. гл. 8). Здесь спектры излучения непрерывны, а чрезмерная монохроматизация существенно снижает светосилу источника. В работе [307] предложен метод введения поправок на немонохроматичность пучка при произвольном спектре излучения $W_\lambda(\lambda)$. Взяв преобразование Меллина от обеих частей (9.11) и пользуясь теоремой о свертке для этого преобразования [294], имеем

$$\hat{I}_n(\xi) = \hat{I}(\xi) / \hat{W}_\lambda(\xi),$$

где

$$\hat{I}(\xi) = \int_0^\infty I(s) s^{\xi-1} ds$$

— образ Меллина функции $I(s)$, а $\hat{I}_n(\xi)$ и $\hat{W}_\lambda(\xi)$ — образы Меллина функций $I_n(s)$ и $\lambda W_\lambda(\lambda)$ соответственно. Отсюда имеем

$$I(s) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{\hat{I}_n(\xi)}{\hat{W}_\lambda(\xi)} s^{-\xi} d\xi.$$

Это решение, однако, неустойчиво. Согласно [239] устойчивое, регуляризованное решение может быть записано в виде

$$I_\alpha(s) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{\hat{W}_\lambda^*(\xi) \hat{I}(\xi) s^{-\xi} d\xi}{\hat{W}_\lambda^*(\xi) \hat{W}_\lambda(\xi) + \alpha M(\xi)}, \quad (9.39)$$

$$\hat{W}_\lambda^*(\xi) = \int_0^\infty \lambda W_\lambda(\lambda) \lambda^{\xi-1} d\lambda.$$

Здесь $\alpha > 0$ — параметр регуляризации, $M(\xi)$ — стабилизатор. В [307] с использованием стабилизатора типа $M(\xi) = |\xi|^{2p}$, $p > 0$, и выбором оптимального значения α по методу невязки (аналогичному χ^2 -критерию для сглаживания) на модельных примерах показано, что регуляризованное решение позволяет надежно восстанавливать функцию $I(s)$ при достаточно больших искажениях за счет немонохроматичности и наличии погрешностей как в функции $I_n(s)$, так и в функции $W_\lambda(\lambda)$ (о нивелировании эффектов обрыва $I_n(s)$ см. § 9.6).

Отметим, что аналогичным образом регуляризованное решение может быть построено по (9.28) при введении поправки на ширину. Разница будет состоять лишь в замене образов Меллина образами Фурье (функция $\hat{W}_w^*(\xi)$ будет комплексно сопряженной функции $\mathcal{F}[W_w(s)]$).

§ 9.6. Эффекты обрыва

Все формулы, определяющие размытие кривой $I(s)$ из-за приборных искажений, записаны в общем виде — интегрирование ведется от 0 до ∞ . На практике интервал интегрирования конечен по двум причинам: во-первых, как правило, все весовые функции отличны от нуля лишь в конечном диапазоне значений аргумента $a_w \leq u \leq b_w$, $0 \leq t \leq b_t$, $a_\lambda \leq \lambda \leq b_\lambda$; во-вторых, измерения ведутся в конечном диапазоне углов рассеяния.

Рассмотрим, к каким результатам приводит учет этих факторов.

Введение конечности интервалов задания весовой функции позволяет оценить зависимость влияния соответствующего эффекта от угла рассеяния s . Действительно, учитывая диапазоны, в которых меняются переменные u , t и λ , мы получим для величины интервалов, в которых ведется интегрирование в (9.25), (9.31) и (9.11):

$$\Delta s_w = b_w - a_w, \quad \Delta s_t = \sqrt{s^2 + b_t^2} - s,$$

$$\Delta s_\lambda = s(b_\lambda - a_\lambda) / b_\lambda a_\lambda,$$

т. е. эффекты ширины щелей не зависят от угла, эффекты высоты щелей уменьшаются с углом, а эффекты немонохроматичности линейно растут (рис. 9.8).

Измерение экспериментальных данных в конечном интервале $s_{\min} \leq s \leq s_{\max}$ создает определенные затруднения при введении поправок. Если мы хотим восстанавливать кривую $I(s)$ в том же интервале, то у его краев пределы интегрирования будут определяться уже не диапазоном задания весовой функции, а самой величиной $s_{\min}$ или $s_{\max}$ (при введении поправки на высоту это имеет место лишь для правого края кривой $I(s)$). Это приводит к эффектам обрыва, которые зачастую могут сильно искажать края восстановленной кривой. Поэтому, как правило, используя различные методы восстановления $I(s)$, экстраполируют экспериментальную кривую для $s < s_{\min}$ и $s > s_{\max}$. Наиболее распространенными приемами являются экстраполяция согласно Гинье (п. 3.3.1) в области малых углов и пропорционально s^{-3} в области больших s (аналог закона Порода для кривых, искаженных коллимационными эффектами). Если эти способы неприменимы, можно использовать, например, полиномиальную экстраполяцию.

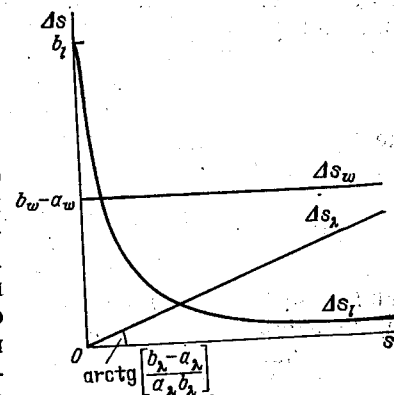


Рис. 9.8. Зависимость интервала усреднения от угла рассеяния при искажениях на ширину и высоту щелей и немонохроматичность излучения

Проблема эффектов обрыва при введении поправки на высоту была рассмотрена с использованием метода матричной инверсии в [308]. На модельных примерах было показано, что эффекты обрыва пренебрежимо малы, если $s_{\max} \geq 2b_l$; если же $s_{\max} < 2b_l$, то для нивелирования эффекта обрыва достаточно правильно задать общий ход кривой $F(s)$ в интервале $[s_{\max}, 2b_l]$ (например, промелив на этом интервале несколько экспериментальных значений).

Наибольшее влияние эффекты обрыва для больших s оказывают при введении поправки на немонохроматичность излучения. В методе, развитом в [307] (см. § 9.5), нивелирование этих эффектов достигается аналитически: если положить $I(s) \approx c_4/s^4$ при $s > s_{\max}$, то в (9.39) вместо $J(\xi)$ будет входить функция $J(\xi) + c_4 s_{\max}^4 / (4 - \xi)$.

С проблемами, связанными с обрывом, приходится также сталкиваться при вычислении интегралов типа

$$f(r) = \int_0^{\infty} s^2 \varphi(s) \frac{\sin sr}{sr} ds, \quad (9.40)$$

где $\varphi(s)$ — функция, определенная из эксперимента. Преобразования такого рода выполняются при расчете характеристической функции, величины D , радиального распределения плотности $\rho(r)$ (см. п. 2.4.2, § 5.1). Экстраполяция $\varphi(s)$ к $s=0$, как правило, осуществляется по закону Гинье и остается проблема обрыва для больших углов. Учтя, что $\varphi(s)$ достаточно быстро убывает при $s \rightarrow \infty$, можно записать

$$\tilde{f}(r) = f(r) + \Delta f(r, s_{\max}),$$

где $\tilde{f}(r)$ — функция, которая определяется из (9.40) по конечному интервалу $[0, s_{\max}]$, а

$$\Delta f(r, s_{\max}) \approx \frac{\sin s_{\max} r}{s_{\max} r} \int_{s_{\max}}^{\infty} \xi \varphi(\xi) d\xi + \cos s_{\max} r \int_{s_{\max}}^{\infty} \xi^2 \varphi(\xi) d\xi.$$

Таким образом, $\tilde{f}(r)$ получается за счет наложения на $f(r)$ «волн обрыва» — эффект аналогичный явлению Гиббса для фурье-преобразования [309]. Часто для усреднения этого эффекта использовался «температурный» множитель [310], т. е. вместо $\tilde{f}(r)$ вычислялась функция

$$f_{\alpha}(r) = \int_0^{s_{\max}} s^2 \varphi(s) \exp(-\alpha s^2) \frac{\sin sr}{sr} ds,$$

где α — некоторый параметр, подбором которого необходимо добиваться уменьшения амплитуды волн обрыва при сохранении истинного профиля кривой $f(r)$. В [311] развит метод, который позволяет нивелировать волны обрыва без подгоночных параметров. Показано, что оператор

$$\Omega[\tilde{f}(r)] = \frac{1}{2tr} \int_{r-t}^{r+t} \xi \tilde{f}(\xi) d\xi, \quad (9.41)$$

где $t = \pi/s_{\max}$, эквивалентен так называемому σ -множителю Ланцоша [309], который, как показано в [312], позволяет получать результат лучше, чем температурный множитель с оптимальным α .

Фильтр (9.41), как легко заметить, отвечает усреднению по периоду волны обрыва $2t = 2\pi/s_{\max}$ и не будет существенно искажать детали профиля $f(r)$ в случае, если она является медленно меняющейся функцией по сравнению с $\exp(isr)$. Поэтому на практике он позволяет надежно устранять эффекты обрыва в интеграле (9.40), когда кривая рассеяния измерена с достаточным разрешением.

Более общий характер, чем (9.41), имеет фильтр

$$\Omega_l[\tilde{f}_l(r)] = \frac{l+2}{(r+t)^{l+2} - (r-t)^{l+2}} \int_{r-t}^{r+t} \xi^{l+1} \tilde{f}_l(\xi) d\xi, \quad (9.42)$$

который может применяться для устранения эффектов обрыва в преобразованиях Ханкеля

$$f_l(r) = \int_0^{\infty} s^2 \varphi(s) j_l(sr) ds,$$

используемых в мультипольной теории малоугловой дифракции (см. § 5.3 и п. 5.4.3).

§ 9.7. Методы одновременного устранения приборных искажений

Мы рассмотрели способы последовательного устранения приборных искажений, когда каждая процедура нивелировала какой-либо отдельный тип искажения (сглаживание, поправки на коллимацию и немонохроматичность). При этом для многих процедур требовалось подбирать некоторые параметры, определяющие результаты их работы, некоторые из рассмотренных методов обладали численной неустойчивостью и требовали регуляризации. Поэтому возникает вопрос, нельзя ли каким-либо образом объединить некоторые (или даже все) действия, которые требуется произвести при обработке данных (см. п. 9.1.6). Алгоритмы, реализующие эти возможности, и будут рассмотрены в данном параграфе.

9.7.1. Итерационные методы. Распространенным способом решения интегральных уравнений является использование итерационных алгоритмов [282]. Их суть можно сформулировать следующим образом: если задано уравнение вида

$$A I = J, \quad (9.43)$$

где A — линейный интегральный оператор (например, оператор интегрального преобразования (9.7)), то его решение может быть получено с помощью итерационного процесса

$$I^{(k+1)} = I^{(k)} - \tau_k (J - A I^{(k)}), \quad (9.44)$$

где τ_k — некоторая функция (оператор, параметр), от которой зависит сходимость метода.

В работе [313] были рассмотрены возможности такого подхода для решения общего интегрального уравнения (9.7) (учитывались лишь коллимационные искажения, что принципиального значения не имеет). Оказалось, что для лучшей сходимости метода в области экстремумов функции $I(s)$ имеет смысл выбрать $\tau_k = I(s)/J^{(k)}(s)$, что дает итерационную формулу

$$I^{(k+1)}(s) = I^{(k)}(s) \frac{J(s)}{J^{(k)}(s)}. \quad (9.45)$$

В качестве начального приближения используется функция $I^{(0)}(s) = J(s)$. Благодаря общности и простоте в реализации этот алгоритм получил довольно широкое распространение. Критерием окончания процесса может служить расхождение между результатами двух последовательных итераций (на практике, как правило, число итераций не превышает 5–6).

Следует, однако, отметить, что такой итерационный процесс обладает неустойчивостью к случайным погрешностям, а также может приводить к систематическим ошибкам в минимумах кривой $I(s)$ ([288, 300]; см., например, рис. 9.7). В [314] предложена модификация алгоритма (9.45), улучшающая его стабильность и сходимость, однако при этом требуется подгонка ряда параметров. В целом, как отмечено в [292], итерационные методы обеспечивают надежные результаты лишь для кривых, измеренных с малым угловым шагом и высокой точностью.

9.7.2. Разложение по ортогональным функциям. Другим общим методом решения интегральных уравнений типа (9.43) является следующий. Представим $I(s)$ как линейную комбинацию некоторых ортогональных функций $\varphi_v(s)$:

$$I(s) \approx I_\varphi(s) = \sum_{v=1}^n c_v \varphi_v(s). \quad (9.46)$$

Тогда, подставив (9.46) в (9.43), получим $J(s)$ в виде суперпозиции функций $\psi_v(s)$:

$$J_v(s) \approx \sum_{v=1}^n c_v \psi_v(s),$$

где $\psi_v = A\varphi_v$. Коэффициенты c_v можно искать, например, с помощью МНК, минимизируя отклонение функции $J_v(s)$ от экспериментального набора $J(s_i)$.

Такой подход был использован в [292] для решения проблем, связанных с введением коллимационных поправок. Кривая $I(s)$ представлялась линейной суперпозицией кубических B -сплайнов. При этом вариационная проблема поиска коэффициентов наилучшей аппроксимации сводилась к решению системы (9.21) с замедленной $B_k(s_j)$ на функции

$$\beta_k(s_j) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} B_k[\sqrt{(s_j - u)^2 + t^2}] W_t(t) W_w(u) dt du.$$

Подобная процедура позволяет одновременно проводить сглаживание и вводить коллимационные поправки (а при желании — и поправку на немонохроматичность пучка). При этом алгоритм оказывается ненамного сложнее, чем при проведении сглаживания с использованием B -сплайнов. В то же время рассматриваемому методу присущи определенные недостатки. Главная проблема состоит в том, что, в отличие от сглаживания, число сплайнов N должно быть меньше, чем число экспериментальных точек N (для обеспечения стабильности решения). В то же время профиль кривой $I(s)$ имеет, вообще говоря, более резко выраженные характерные особенности (т. е. участки со значительной кривизной), чем профиль $J(s)$, и использование такого метода может приводить к систематическим погрешностям на этих участках.

Другой пример использования ортогонального разложения — так называемый метод «косвенного фурье-преобразования» [315, 316]. Здесь с помощью ряда (9.46) представляется не функция $I(s)$, а функция распределения по расстояниям $p(r)$:

$$p_v(r) = r^2 \gamma_v(r) = \sum_{v=1}^n c_v \varphi_v(r). \quad (9.47)$$

Это разложение ведется в некотором конечном интервале $0 \leq r \leq D$ (если система монодисперсна, D совпадает с максимальным размером частицы).

Общее интегральное уравнение связи $p(r)$ с $J(s_i)$ можно с учетом (9.7) записать в виде

$$J(s_i) = T_4 T_3 T_2 T_1 [p_v(r)] + \varepsilon(s_i), \quad (9.48)$$

где последовательность интегральных преобразований состоит из T_1 — перехода в обратное пространство согласно соотношению (2.20), T_2 — искажения на немонохроматичность (9.11), T_3 и T_4 — коллимационных искажений (9.26) и (9.25). Коэффициенты разложения c снова могут быть определены минимизацией среднеквадратичного отклонения

$$\Phi = \sum_{i=1}^N \left[J(s_i) - \sum_{v=1}^n c_v \psi_v(s_i) \right]^2, \quad (9.49)$$

где

$$\psi(s) = T_4 T_3 T_2 T_1 [\varphi_v(r)].$$

Однако решение, следующей из условия минимума (9.49) системы линейных уравнений, может быть неустойчиво. Для его регуляризации в [315] предлагается минимизировать функционал

$$\Phi_\alpha = \Phi + \alpha N_c, \quad (9.50)$$

где величина

$$N_c = \sum_{v=1}^{n-1} (c_{v+1} - c_v)^2$$

(«стабилизатор» согласно Тихонову [239]) вводит требование гладкости получаемого решения, а параметр $\alpha > 0$ определяет сте-

пень требуемой гладкости. Решение этой задачи сводится к системе линейных нормальных уравнений

$$(B_{\mu\nu} + \alpha K_{\mu\nu}) c_\nu = d_\mu, \quad (9.51)$$

где

$$B_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^N \psi_\mu(s_i) \psi_\nu(s_i) / \sigma^2(s_i),$$

$$d_\mu = \sum_{i=1}^N J(s_i) \psi_\mu(s_i) / \sigma^2(s_i),$$

а матрица $K_{\mu\nu}$ определяется как

$$K = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & -1 & 2 & -1 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & -1 & 1 \end{pmatrix}.$$

В качестве системы ортогональных функций в [315], как и в [292], используются кубические В-сплайны, однако методика [315] имеет ряд преимуществ. Прежде всего, функции $p(r)$ имеют, как правило, менее сложный профиль, чем $I(s)$, что позволяет с большим основанием аппроксимировать их суперпозицией достаточно малого числа n ортогональных функций. Далее, функции $\psi(s)$ определены на всей числовой оси, что автоматически нивелирует эффекты обрыва (расчет коэффициентов с использованием экспериментального участка $[s_{\min}, s_{\max}]$ означает одновременно экстраполяцию для $s < s_{\min}$ и $s > s_{\max}$). Это позволяет, в частности, определять величины R_g и $I(0)$, пользуясь функцией $p(r)$, а не прибегая к экстраполяции по Гинье, что зачастую дает более точные результаты (см. п. 3.3.1).

При использовании такого подхода результат будет зависеть от трех параметров: величины D , числа сплайнов n и значения α , поэтому необходимо иметь возможности их определения или хотя бы оценки. Величину D для монодисперсных систем можно оценить из эксперимента с некоторой погрешностью (см. п. 3.3.4), в рамках которой ее можно варьировать при использовании метода. При этом очевидно, что занижение D будет приводить к принципиальным погрешностям, а завышение — к снижению устойчивости решения. Для полидисперсных систем можно параметризовать согласно (9.47) функцию распределения по размерам $D_N(R)$, в этом случае D — размер наибольших частиц в системе (см. п. 7.2.2).

Вопросы оптимального выбора n и α тесно связаны между собой. Дело в том, что разрешение в прямом пространстве определяется величиной $\Delta r = \pi/s_{\max}$ и, следовательно, число сплайнов в принципе не должно превышать $n_{\max} = D/\Delta r = s_{\max} D/\pi$ (такой же результат следует из теоремы Котельникова; см. п. 3.2.2). Однако на практике такое ограничение приводит к слишком малым зна-

чениям n и, как следствие, к невозможности адекватно представить $p(r)$. Введение регуляризации, определяемой параметром α , позволяет использовать значения $n > n_{\max}$ (практически число сплайнов может доходить до $n=30$). Для выбора оптимального значения α предложен метод «точки перегиба», изображенный на рис. 9.9 (подобная процедура применяется при выборе значения p_{opt} , рис. 9.2). При этом невозможность определения α_{opt} , т. е. отсутствие характерного вида функций $N_c(\alpha)$ и Φ_α , свидетельствует о том, что параметры D и (или) n выбраны неверно.

Аналогичный подход предложен для устранения эффектов обрыва при расчете сферически-симметричного распределения рассеивающей плотности [316] (согласно (9.47) представляется функция радиального распределения $p(r)$). Он применяется для специальных случаев рассеяния ламеллярными и цилиндрическими частицами [317] (разлагаются функции $p_t(r)$ и $p_c(r)$ соответственно), а также для анализа рассеяния полидисперсными системами [240] (разлагаются функции распределения по расстояниям $D_N(R)$; см. п. 7.2.2). Эти методики реализованы в виде комплекса программ ITP-79, который в настоящее время находит широкое применение, поскольку дает возможность одновременного учета всех приборных искажений при высокой устойчивости к экспериментальным погрешностям и эффектам обрыва. Модельный пример использования метода приводится на рис. 9.10.

Метод косвенного фурье-преобразования имеет важное прикладное значение и позволяет в ряде случаев получать более ценные с точки зрения практической интерпретации данные, чем другие приемы. В частности, в работе [318] показано на модельных примерах, что применения этого метода позволяют проводить оценки радиусов инерции и формы частицы в случае, когда кривые рассеяния измерены на «белом» синхротронном излучении (без монохроматизации) (см. п. 8.3.2). Это дает возможность в полной мере использовать возможности синхротронных источников для проведения кинетических экспериментов.

В то же время следует отметить некоторые недостатки и ограничения метода. Прежде всего, как мы уже видели, число сплайнов n — величина, выбираемая, до известной степени, произвольно. В то же время от нее существенно зависит решение (особенно при не слишком высокой точности и малом угловом интервале измеренных экспериментальных данных) (см., например, [319]). Поэтому, чтобы быть уверенным в результате, иногда следует применить описанную процедуру для разных значений n . Далее, выбор В-сплайнов как системы ортогональных функций также достаточно произволен и не имеет такого же математического обоснова-

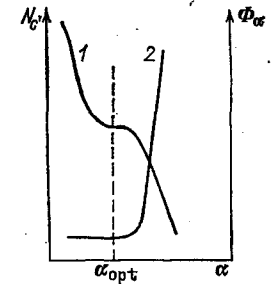


Рис. 9.9. Выбор оптимального α в методе косвенного фурье-преобразования [315]: 1 — $N_c(\alpha)$; 2 — Φ_α

ния, как, скажем, использование сплайнов для сглаживания (см. п. 9.3.2). Более того, из (9.47) легко усмотреть, что, поскольку сплайны заданы на сетке с шагом $\Delta r_n = D/(n-1)$, кривая рассеяния, отвечающая такому разложению, будет квазипериодической с длиной волны $2\pi/\Delta r_n = 2\pi(n-1)/D$, т. е. мы имеем серьезные искажения в асимптотическом поведении аппроксимирующей интенсивности рассеяния.

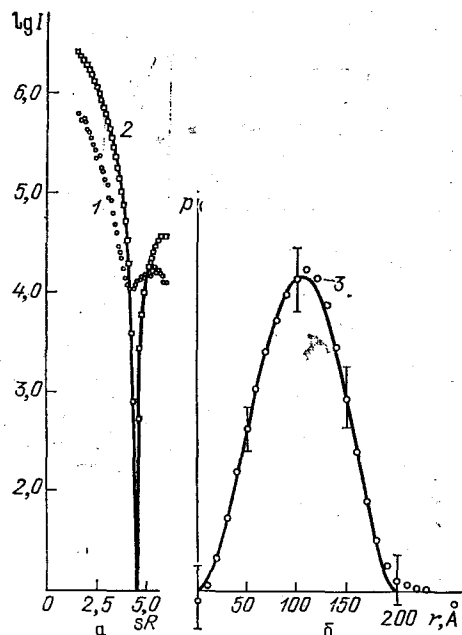


Рис. 9.10. Пример использования косвенного фурье - преобразования для обработки искаженных данных рассеяния однородным шаром: кривые рассеяния (а), функции $p(r)$ (б). Сплошные линии — теоретические функции $p(r)$ и $I(s)$. 1 — кривая рассеяния с искажениями на высоту щелей и статистическим шумом, $\sigma = 5\%$; 2 и 3 — восстановленные функции $I(s)$ и $p(r)$ соответственно ($n=20$, $D=250$). Радиус шара $R=100$, $s_{\min}=0,016$, $s_{\max}=0,06$

9.7.3. Использование теоремы Котельникова. Как видно из предыдущего пункта, выбор числа независимых параметров n , с помощью которых можно описать кривую рассеяния (или функцию $p(r)$), представляет собой серьезную проблему. Желание возможно более точно описать искомую функцию заставляет нас увеличивать n , что, однако, ухудшает стабильность результатов и вынуждает прибегать к дополнительным регуляризирующим процедурам, которые в свою очередь также требуют подбора стабилизаторов и параметров регуляризации. Поэтому возникает вопрос о поиске числа независимых переменных n , необходимого и достаточного для параметризации задачи.

Как мы видели в п. 3.2.2, согласно теореме Котельникова идеальная кривая интенсивности рассеяния $I(s)$ для монодисперсной системы полностью определяется своими значениями на сетке $s_k = k\pi/D = k\Delta s$. Пусть кривая известна в интервале $s_{\min} \leq s \leq s_{\max}$. Тогда, предполагая, что асимптотическое поведение $I(s)$ при $s \rightarrow \infty$ описывается формулой (3.28), получаем согласно (3.20) для лю-

бого s из этого интервала [34]

$$I(s) = \frac{1}{s} \left\{ \sum_{k=1}^{k_{\max}} W_k \Phi(s, k, D) + \sum_{k=k_{\max}+1}^{\infty} \left(\frac{A}{(k\Delta s)^3} + c_4 k \Delta s \right) \Phi(s, k, D) \right\}, \quad (9.52)$$

где

$$W_k = k\Delta s I(k\Delta s)$$

(мы предполагаем, что условие $s_{\min} < \pi/D$ выполнено). Легко видеть, что функция $I(s)$, содержащая приборные искажения, представляется аналогично, только вместо $\Phi(s, k, D)/s$ в (9.52) надо подставить

$$\Psi(s, k, D) = T_4 T_3 T_2 \{ \Phi(s, k, D)/s \}.$$

Такой способ описания содержит $n = [s_{\max} D/\pi] + 2$ независимых параметров (степеней свободы). Его преимущества состоят в том, что мы можем быть уверены — описание (9.52) с таким числом параметров (которое заведомо меньше, чем, скажем, число сплайнов в методах [292] и [315]) адекватно передает кривую рассеяния (с точностью до справедливости предположения об асимптотическом поведении $I(s)$). Незвестными при этом являются величины W_k , A и c_4 , которые могут быть определены стандартной процедурой МНК, приводящей к уже хорошо знакомой нам системе нормальных уравнений. Точность их определения может быть оценена с помощью стандартных приемов с использованием закона распространения ошибок при ее решении.

В [34] проводится и дальнейшее обобщение такого подхода для случая, когда проведен ряд измерений кривых рассеяния с разной плотностью растворителя. Тогда, записывая каждую базисную кривую (4.18) согласно (9.52), мы получаем систему уравнений для $3n$ неизвестных, решение которой позволяет определить кривые рассеяния формой, неоднородностями и интерференционным член (отметим, однако, что приписывание асимптотики (3.28) функциям $I_{cs}(s)$ и $I_s(s)$ вызывает сомнения; см. п. 2.4.4). В качестве примера проведены модельные расчеты на искаженной кривой рассеяния липопротенидом низкой плотности и показано, что такой подход позволяет проводить обработку данных и определять структурные параметры частиц.

Аналогичный подход (с тем же числом параметров) развит в работе [35], где используется разложение функции $r\gamma(r)$ в тригонометрический ряд (3.22) (коэффициенты разложения, как уже отмечалось в п. 3.2.2, совпадают с величинами W_k). Определение этих коэффициентов проводится в [35] аналогично [315], с той лишь разницей, что здесь регуляризации решения не требуется и единственным подгоночным параметром является величина D . При использовании этого алгоритма проводят ряд вычислений с разными D и выбирают D_{opt} аналогично рассмотренному выбору α_{opt} . На рис. 9.11 приведены результаты, полученные автором [35] для экспериментального набора нейтронных данных из [320]. Они

позволяют утверждать, что значение $D=100 \text{ \AA}$ является в данном случае надежной верхней оценкой для величины D . Отметим, что при выборе $100 \text{ \AA} < D < 150 \text{ \AA}$ значения вычисляемых в интервале $D < 100 \text{ \AA}$ структурных параметров меняются незначительно. Сравнение с методом косвенного фурье-преобразования показывает, что

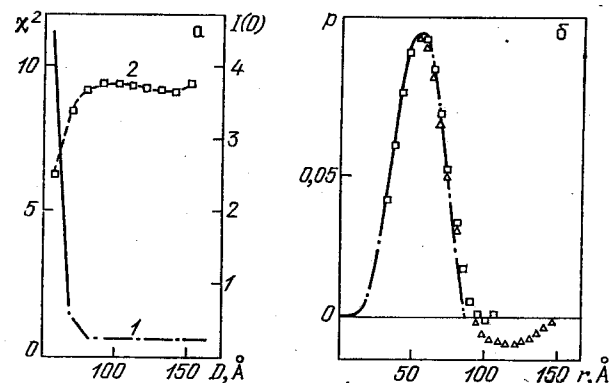


Рис. 9.11. Пример использования методики [35]; зависимости: 1 — χ^2 -критерия и 2 — вычисленного значения $I(0)$ от величины D (a); функция $p(r)$: штрих-пунктирная линия — $L=80$; $\square$ — $L=100$; $\triangle$ — $L=140 \text{ \AA}$

метод [35] дает, как правило, результаты, аналогичные результатам [315] с максимальным α из стабильного диапазона (рис. 9.9). В целом метод [35] проще в использовании, чем алгоритм [315], однако, если эффекты обрыва велики (число степеней свободы слишком мало), использование косвенного преобразования с оптимальной регуляризацией позволяет получать лучшие результаты.

Общие проблемы использования теоремы Котельникова для обработки данных малоуглового рассеяния рассмотрены в [320]. В этой работе, в частности, показано, что при фиксированном суммарном времени эксперимента измерения, проводимые с угловым шагом $\Delta s = \pi/D$ и $\Delta s \ll \pi/D$, позволяют при их последующей обработке (сглаживании, экстраполяции) с применением теоремы Котельникова получать практически совпадающие результаты. Это означает, что величина Δs при проведении эксперимента может выбираться столь малой, сколь это позволяют конкретные экспериментальные условия, чтобы обеспечить выполнение неравенства $\Delta s \leq \pi/D$.

В целом следует отметить, что методы, использующие теорему Котельникова, являются надежным инструментом обработки данных. К их преимуществам относятся математическое обоснование параметризации задачи и ее устойчивость, малое число параметров, возможность одновременного расчета структурных параметров

и оценки их погрешностей (см. п. 3.2.2). Следует, однако, помнить, что условие конечности носителя функции $\gamma(r)$ является принципиально необходимым для применения этих методов, поэтому основной областью их использования является обработка данных рассеяния монокристаллическими системами.

§ 9.8. Заключение

Математический аппарат обработки экспериментальных данных малоуглового рассеяния претерпел за последнее время существенные изменения. Большое распространение получили методы математического программирования, использование рядов ортогональных функций (B-сплайны, полиномы, тригонометрические функции), методы регуляризации некорректных задач, операционное исчисление. Широкое использование современных мощных ЭВМ позволяет вместо поиска точного аналитического решения задачи реализовать тот или иной численный метод решения. Поэтому численные методы стали сейчас основным инструментом целого ряда проблем обработки данных.

Существование разных подходов к решению одних и тех же задач привело к появлению работ, в которых проводится сравнение таких подходов, исследуются присущие им достоинства и недостатки, устойчивость, законы распространения ошибок. Наблюдается тенденция к разработке общих алгоритмов с возможностями оптимизации решения. Отметим, что многие рассмотренные здесь методы (сглаживание по полиномам и сплайнам, ряд способов решения интегральных уравнений, методы регуляризации) являются применением к проблемам малоуглового рассеяния общих вычислительных методов в областях статистического анализа данных и решения некорректно поставленных задач. С другой стороны, имеются и алгоритмы, учитывающие специфику малоугловых данных. В частности, методы, использующие теорему Котельникова, дают адекватное представление кривой рассеяния, а также строгие оценки погрешностей результатов.

Мы не стремились здесь дать однозначный ответ на вопрос, какие же именно методы следует применять при обработке данных. Основной задачей было дать представление о возможностях и ограничениях основных методов, применяемых для обработки данных малоуглового рассеяния в настоящее время. Не все методы универсальны, а выбор того или иного из них может диктоваться спецификой конкретного эксперимента и возможностями имеющихся ЭВМ.

Метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов находит в настоящее время все более широкое применение для изучения структуры вещества. Это обусловлено не только универсальностью самого метода, который можно применять к объектам различной степени упорядоченности и самого разного происхождения, но и возрастающей важностью структурных исследований на надатомном уровне. При этом основные направления развития малоуглового рассеяния как дифракционного метода анализа определяются как достигнутым уровнем методики проведения эксперимента и его интерпретации, так и требованиями областей науки и техники, в которых этот метод применяется. Здесь мы рассмотрим основные перемены, которые произошли за последнее время в малоугловом рассеянии, его современное состояние в СССР и постараемся наметить в общих чертах тенденции развития метода в ближайшем будущем.

Объекты исследования. При рассмотрении круга объектов, к которым применяется малоугловое рассеяние, обращает на себя внимание некоторое снижение доли малоугловых исследований биологических объектов и возрастание доли работ, посвященных изучению неорганических материалов. Это объясняется следующими причинами. Прежде всего, наблюдается определенное снижение интереса биологов и биофизиков к чисто структурным исследованиям биологически активных макромолекул. С другой стороны, поскольку надатомная структура многих веществ существенным образом влияет на их важные с прикладной точки зрения свойства, малоугловые исследования имеют все возрастающее технологическое значение. Кроме этого, применения малоуглового рассеяния к неорганическим объектам растут и чисто количественно, за счет возрастания числа материалов, к которым оказывается применим этот метод. В результате на последней международной малоугловой конференции в ФРГ (Гамбург, 1984 год) наибольшее количество сообщений (29 из 92) было посвящено неорганическим материалам (биологическим объектам — 24, вопросам теории и методики — 22, полимерным веществам — 17) [321].

В СССР в настоящее время активно развивается ряд направлений малоугловых исследований неорганических материалов. Среди них необходимо отметить изучение поликристаллических веществ в Куйбышевском политехническом институте (ряд мето-

дических вопросов этой области применения малоуглового рассеяния разобран в работах [322, 323]), исследования структуры стекол в Институте химии силикатов АН СССР, изучение пористости твердых тел в Харьковском политехническом институте (см. [324]), анализ дисперсной структуры композитных материалов (Институт машиноведения АН СССР), исследования процессов разделения фаз и магнитной структуры сплавов (ВНИИ Чермет), изучение графитов, саж и катализаторов в Институте физической химии АН СССР. Развиваются также и новые направления, в частности малоугловые исследования аморфных металлов и сплавов (Институт физики твердого тела и Институт кристаллографии АН СССР). Безусловно, применение малоуглового рассеяния к исследованию неорганических материалов будет расширяться.

С другой стороны, не следует забывать, что малоугловые исследования биологических объектов были и остаются активным стимулом для развития теории малоуглового рассеяния. Ряд подходов, первоначально сформулированных для изотропных монодисперсных систем (в частности, изоморфные замещения, вариация контраста), удалось в дальнейшем развить для более общих случаев. Предложенные в настоящее время методики (триангуляция, прямые методы) позволяют искать уже не интегральные параметры, а трехмерную структуру частиц в растворе; кинетические эксперименты на синхротронных пучках дают возможность наблюдать динамику биополимеров в нативном состоянии, что, быть может, окажется важнее, чем расшифровка их статической атомной структуры. Малоугловые исследования растворов биополимеров ведутся в Институте кристаллографии и Институте белка АН СССР, ориентированные структуры (мышечные волокна, нуклеиновые кислоты) изучаются в Институте биофизики и Институте молекулярной генетики АН СССР.

Полимерные вещества остаются традиционными объектами малоуглового рассеяния. Основными центрами малоугловых рентгеновских исследований полимерных соединений в СССР являются Институт элементоорганических соединений АН СССР, Московский государственный университет и Институт высокомолекулярных соединений АН СССР (дискретное рассеяние), Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Физико-технический институт АН СССР (диффузное рассеяние). Мембраны и жидкокристаллические вещества изучаются в Институте кристаллографии АН СССР, Ивановском государственном университете. Нейтронные исследования ведутся в Объединенном институте ядерных исследований (гидратация макромолекул в растворе), в Ленинградском институте ядерной физики (применяются как неполяризованные, так и поляризованные нейтроны). Новой, активно развивающейся областью применения малоуглового рассеяния является изучение мультислойных структур, в частности лэнгмюровских пленок (Институт кристаллографии АН СССР).

Экспериментальные и вычислительные методы. Современные малоугловые установки позволяют выполнять самые сложные

эксперименты. Это стало возможным в основном благодаря появлению светосильных источников (синхротронное излучение, высокоточные нейтронные реакторы) и позиционно-чувствительных детекторов. В СССР имеются малоугловые установки на синхротронном излучении (Новосибирск), на нейтронных реакторах (Дубна, Гатчина, Москва), а также единичные лабораторные дифрактометры, оборудованные позиционно-чувствительными детекторами (Институт кристаллографии, Институт белка АН СССР). В то же время плохо обстоит дело с лабораторными рентгеновскими установками — выпускавшаяся камера КРМ-1 (ЛНПО «Буревестник») в начале 80-х годов снята с производства. Это, конечно, осложняет применение малоуглового рассеяния в научных исследованиях и в промышленности.

Развитие теории и методов обработки данных в малоугловом рассеянии связано в основном с широким применением ЭВМ различного уровня. Благодаря ЭВМ стало возможным активное использование современных методов вычислительной математики. Недавно разработанные методы интерпретации с применением минимизационных алгоритмов, сферических гармоник, ортогональных разложений, а также алгоритмы решения некорректных задач обработки данных (в первую очередь регуляризирующие) существенно расширили возможности малоуглового рассеяния как метода структурного анализа. Повысилась точность определения структурных параметров, улучшилось пространственное разрешение метода, в ряде случаев стало возможным прямое определение деталей структуры объекта. В то же время применение ЭВМ в эксперименте обеспечивает оперативный сбор и анализ информации, повышает эффективность и качество экспериментальной работы. В настоящее время ряд малоугловых установок в СССР включает в себя мини-ЭВМ (типа СМ-4 или Электроника-60) для сбора данных и их обработки. В дальнейшем мини-ЭВМ должна стать обязательной составной частью малоуглового дифрактометра.

В заключение несколько слов о связи малоуглового рассеяния с другими методами исследования внутренней структуры вещества. Как отмечалось в книге, интерпретация данных малоуглового рассеяния зачастую требует априорной информации об объекте. Поэтому малоугловые исследования, как правило, являются частью широкой программы исследований с применением ряда физических и физико-химических методов изучения структуры. Здесь в первую очередь следует упомянуть методы электронной микроскопии [325] и рентгеноструктурного анализа [17, 121]. Эти методы изучения структуры применяются при исследовании самых разнообразных типов объектов — биологических, неорганических, полимерных. Сопоставление электронно-микроскопических и рентгеноструктурных данных с результатами малоугловых экспериментов позволяет во многих случаях обогатить структурную информацию и сузить класс возможных моделей, соответствующих дифракционным данным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каули Дж. Физика дифракции/Пер. с англ. под ред. З. Г. Пинскера. — М.: Мир, 1979.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. — М.: Наука, 1974.
3. Снеддон И. Преобразования Фурье/Пер. с англ. под ред. Ю. Л. Рабиновича. — М.: ИЛ, 1955.
4. Бейтмен Г., Эрдейи А. Таблицы интегральных преобразований/Пер. с англ. под ред. Н. Я. Виленькина. — М.: Наука, 1969, т. 1.
5. Вайнштейн Б. К. Современная кристаллография. — М.: Наука, 1979, т. 1.
6. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория поля. — М.: Наука, 1973.
7. Блохин М. А. Физика рентгеновских лучей. — М.: Гостехиздат, 1957.
8. Бэкон Дж. Дифракция нейтронов/Пер. с англ. под ред. Э. Л. Бурштейна. — М.: ИЛ, 1957.
9. Нозик Ю. З., Озеров Р. П., Хенниг К. Структурная нейтронография. — М.: Атомиздат, 1979, т. 1.
10. International Tables of X-ray Crystallography/Ed. McGilvary C. H., Rieck G. D. — Birmingham: Kynoch Press, 1962, v. 3.
11. Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. — М.: Изд-во АН СССР, 1963.
12. Deas H. D. — Acta Cryst., 1952, v. 5, p. 542—546.
13. Zernike F., Prins J. A. — Z. Physik., 1927, B.41, S. 184—194.
14. Guinier A., Fournet G. Small-Angle Scattering of X-rays., — N. Y.: Wiley, 1955.
15. Debye P. — Physik. Z., 1927, B. 28, S. 135—141.
16. Porod G. — Monatsh. Chem., 1972, B. 103, S. 395—405.
17. Гинье А. Рентгенография кристаллов/Пер. с франц. под ред. Н. В. Белова. — М.: Физматгиз, 1961.
18. Debye P. — Ann. Physik., 1915, B. 46, S. 809—823.
19. Debye P., Bueche A. M. J. — J. Appl. Phys., 1949, v. 20, p. 518—525.
20. Porod G. — Kolloid. Z., 1951, B. 124, S. 83—114.
21. Wilson A. J. C. X-ray optics. — N. Y.: Wiley, 1949.
22. Porod G. In: Small-angle X-ray scattering/Ed. H. Brumberger. — N. Y.: Gordon & Breach, 1967, p. 1—15.
23. Schmidt P. W. — J. Math. Phys., 1967, v. 8, p. 475—477.
24. Wu H., Schmidt P. W. — J. Appl. Cryst., 1971, v. 4, p. 224—231.
25. Luzzati V., Tardieu A., Mateu L., Stuhmann H. B. — J. Mol. Biol., 1976, v. 101, p. 115—127.
26. Филипович В. Н. — ЖТФ, 1956, т. 26, с. 398—416.
27. Бохнер С. Лекции об интегралах Фурье/Пер. с англ. под ред. Я. И. Житомирского. — М.: Физматгиз, 1962.
28. Porod G. — Kolloid Z., 1952, B. 125, S. 51—57; 109—122.
29. Леонтович М. А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. — М.: Наука, 1963.
30. Вилков Л. В., Матрюков В. С., Садова Н. И. Определение геометрического строения свободных молекул. — Л.: Химия, 1978.
31. Guinier A. — Ann. Phys., 1939, v. 12, p. 161—237.

32. Котельников В. А., Николаев А. М. Основы радиотехники. — М.: Связьиздат, 1950.
33. Damaschun G., Müller J. J., Pürschel H. — V. — Monatsh. Chem., 1968, B. 99, S. 2343—2348; 1969, B. 100, S. 274—279.
34. Taupin D., Luzzati V. — J. Appl. Cryst., 1982, v. 15, p. 289—300.
35. Moore P. B. — J. Appl. Cryst., 1980, v. 13, p. 168—175.
36. Kratky O., Porod G., Kahovec L. — Z. Elektrochem., 1951, B. 55, S. 53—59.
37. Luzzati V. — Acta Cryst., 1960, v. 13, p. 939—945.
38. Kratky O., Wawra H. — Monatsh. Chem., 1963, B. 94, S. 981—987.
39. Stabinger H., Kratky O. — Makrom. Chem., 1978, B. 179, S. 1655—1659.
40. Сосфенов Н. И., Фейгин Л. А. — Аппаратура и методы рентгеновского анализа, 1970, т. 7, с. 15—22.
41. Shaffer L. B., Beeman W. W. — J. Appl. Cryst., 1970, v. 3, p. 379—384.
42. Patel I. S., Schmidt P. W. — J. Appl. Cryst., 1971, v. 4, p. 50—55.
43. Kratky O., Pilz I., Schmitz P. J. — J. Colloid. Interface Sci., 1966, v. 21, p. 24—34.
44. Pilz I. — J. Colloid Interface Sci., 1969, v. 30, p. 140—144.
45. Jacrot B. — Rep. Progr. Phys., 1976, v. 39, p. 911—953.
46. Jacrot B., Zaccal G. — Biopolymers, 1981, v. 20, p. 2413—2426.
47. Luzzati V., Witz J., Nicolaieff A. — J. Mol. Biol., 1961, v. 3, p. 367—378.
48. Каюшина Р. Л., Рольбин Ю. А., Фейгин Л. А. — Кристаллография, 1974, т. 19, с. 724—729.
49. Вайнштейн Б. К., Каюшина Р. Л. — Кристаллография, 1966, т. 11, с. 526—535.
50. Каюшина Р. Л., Рольбин Ю. А., Фейгин Л. А. — Кристаллография, 1974, т. 19, с. 1161—1165.
51. Рольбин Ю. А., Свєргун Д. И., Фейгин Л. А. и др. — Докл. АН СССР, 1980, т. 255, с. 1497—1500.
52. Pilz I., Goral K., Noyaerts M. e. a. — Eur. J. Biochem., 1980, v. 105, p. 539—543.
53. Müller J. J., Schmidt P. W., Damaschun G. e. a. — J. Appl. Cryst., 1980, v. 13, p. 280—283.
54. Damaschun G., Müller J. J., Pürschel H.-V. — Acta Cryst., 1971, v. A27, p. 11—18.
55. Mittelbach P. — Acta Phys. Austr., 1964, B. 19, S. 53—102.
56. Glatter O. — J. Appl. Cryst., 1979, v. 12, p. 166—175.
57. Фейгин Л. А. — Кристаллография, 1971, т. 16, с. 711—714.
58. Porod G. — Acta Phys. Austr., 1948, B. 2, S. 255—292.
59. Mittelbach P., Porod G. — Acta Phys. Austr., 1962, B. 15, S. 122—147.
60. Шолер И. — Кристаллография, 1975, т. 29, с. 1175—1177.
61. Mittelbach P., Porod G. — Acta Phys. Austr., 1961, B. 14, S. 185—211.
62. Mittelbach P., Porod G. — Acta Phys. Austr., 1961, B. 14, S. 405—439.
63. Hiragi Y. — J. Appl. Cryst., 1979, v. 12, p. 628.
64. Müller J. J., Damaschun G., Hübner G. — Acta Biol. Med. Germ., 1979, R38, S. 1—10.
65. Рольбин Ю. А., Фейгин Л. А., Щедрин Б. М. — Аппаратура и методы рентгеновского анализа, 1971, т. 9, с. 46—50.
66. Рольбин Ю. А., Каюшина Р. Л., Фейгин Л. А., Щедрин Б. М. — Кристаллография, 1973, т. 18, с. 701—709.
67. Ninio J., Luzzati V., Yaniv M. — J. Mol. Biol., 1972, v. 71, p. 217—299.
68. Fedorov B. A., Ptitsyn O. B., Voronin L. A. — FEBS Lett., 1972, v. 28, p. 188—190.
69. Langridge R., Marvin D. A., Seeds W. E. e. a. — J. Mol. Biol., 1960, v. 2, p. 38—65.
70. Glatter O. — Acta Phys. Austr., 1980, B. 52, S. 243—256.
71. Pilz I., Kratky O., Moring — Claesson I. — Z. Naturf., 1970, B.25b, S. 600—606.
72. Pilz I., Glatter O., Kratky O. — Z. Naturf., 1972, B. 27b, S. 518—524.
73. Бояринцева А. К., Рольбин Ю. А., Фейгин Л. А. — Докл. АН СССР, 1977, т. 237, с. 709—712.

74. Бояринцева А. К., Дембо А. Т., Рольбин Ю. А., Фейгин Л. А. — Кристаллография, 1975, т. 20, с. 149—151.
75. Спирин А. С., Сердюк И. Н., Шпунгин И. Л., Васильев В. Д. — Молекулярная биология, 1979, т. 13, с. 1384—1396.
76. Vassiliev V. D., Selivanova O. M., Koteliarsky V. E. — FEBS Lett., 1978, v. 95, p. 273—276.
77. Serdyuk I. N., Spirin A. S., May R. P. e. a. — J. Mol. Biol., 1983, v. 169, p. 409—425.
78. Serdyuk I. N., Zaccal G., Spirin A. S. — FEBS Lett., 1978, v. 94, p. 349—352.
79. Фейгин Л. А., Шолер И. — Кристаллография, 1975, т. 20, с. 494—500.
80. Harrison S. C. — J. Mol. Biol., 1969, v. 42, p. 457—483.
81. Fedorov B. A., Ptitsyn O. B., Voronin L. A. — J. Appl. Cryst., 1974, v. 7, p. 181—186.
82. Fedorov B. A., Denesuyuk A. I. — J. Appl. Cryst., 1978, v. 11, p. 473—477.
83. Müller J. J. — J. Appl. Cryst., 1983, v. 16, p. 74—82.
84. Stuhmann H. B., Kirste R. G. — Z. Phys. Chem. Frankfurt, 1965, B. 46, S. 247—250.
85. Stuhmann H. B., Kirste R. G. — Z. Phys. Chem. Frankfurt, 1967, B. 59, S. 333—337.
86. Stuhmann H. B. In: Small-angle X-ray scattering/Ed. Glatter O., Kratky O. — London: Acad. Press, 1982, p. 197—213.
87. Fischbach F. A., Anderegg J. W. — J. Mol. Biol., 1965, v. 14, p. 458—473.
88. Serdyuk I. N., Fedorov B. A. — J. Polym. Sci. (Polymer Lett.), 1973, v. 11, p. 645—647.
89. Moore P. B., Engelman D. M., Schoenborn B. P. — Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1974, v. 71, p. 172—176.
90. Stuhmann H. B., Miller A. — J. Appl. Cryst., 1978, v. 11, p. 325—345.
91. Остапевич Ю. М., Сердюк И. Н. — Успехи физ. наук, 1982, т. 137, с. 85—116.
92. Ibel K., Stuhmann H. B. — J. Mol. Biol., 1975, v. 93, p. 255—265.
93. Luzzati V., Tardieu A., Aggerbeck L. — J. Mol. Biol., 1979, v. 131, p. 435—473.
94. Gulik-Krzywicki T., Yates M., Aggerbeck L. — J. Mol. Biol., 1979, v. 131, p. 475—484.
95. Stuhmann H. B., Fuess H. — Acta Cryst., 1976, v. A32, p. 67—74.
96. Marguerie G., Stuhmann H. B. — J. Mol. Biol., 1976, v. 102, p. 143—156.
97. Stuhmann H. B., Haas J., Ibel K. e. a. — Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1976, v. 73, p. 2379—2383.
98. Stuhmann H. B., Koch M. H. J., Parfait J., e. a. — J. Mol. Biol., 1978, v. 119, p. 203—212.
99. Koch M. H. J., Parfait R., Haas J. e. a. — Biophys. Struct. Mechan., 1978, v. 4, p. 251—262.
100. Schelten J., Schlecht P., Schmatz W. e. a. — J. Biol. Chem., 1972, v. 247, p. 5436—5441.
101. Kratky O., Worthman W. — Monatsh. Chem., 1947, B. 76, S. 263—281.
102. Вайнштейн Б. К., Сосфенов Н. И., Фейгин Л. А. — Докл. АН СССР, 1970, т. 190, с. 574—577.
103. Фейгин Л. А., Львов Ю. М., Маракушев С. А. и др. — Кристаллография, 1978, т. 23, с. 749—755.
104. Vainshtein B. K., Feigin L. A., Lvov Yu. M. e. a. — FEBS Lett., 1980, v. 116, p. 107—110.
105. Engelman D. M., Moore P. B. — Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1972, v. 69, p. 1997—1999.
106. Hoppe W. — J. Mol. Biol., 1973, v. 78, p. 581—585.
107. Lagner J. A., Engelman D. M., Moore P. B. — J. Mol. Biol., 1978, v. 119, p. 463—485.
108. Engelman D. M., Moore P. B., Schoenborn B. R. — Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1975, v. 72, p. 3888—3892.
109. Moore P. B., Weinstein E. — J. Appl. Cryst., 1979, v. 12, p. 321—326.
110. Ramakrishnan V. R., Moore P. B. — J. Mol. Biol., 1981, v. 153, p. 719—738.

111. Ramakrishnan V. R., Yabuki S., Sillers I. — Y. e. a. — J. Mol. Biol., 1981, v. 153, p. 739—760.
112. Serdyuk I. N. — Comments Mol. Cell. Biophys., 1983, v. 2, p. 17—39.
113. Сердюк И. Н. — Докл. АН СССР, 1974, т. 217, с. 232—234.
114. Serdyuk I. N., Grenader A. K. — FEBS Lett., 1975, v. 59, p. 133—136.
115. Штурман Х. Б. — Кристаллография, 1981, т. 26, с. 956—964.
116. Stuhmann H. B. — Quart. Rev. Biophys., 1981, v. 14, p. 433—460.
117. Stuhmann H. B., Gabriel A. — J. Appl. Cryst., 1983, v. 16, p. 563—571.
118. Templeton D. H., Templeton L. K., Phillips J. C. e. a. — Acta Cryst., 1980, v. A36, p. 436—442.
119. Bragg W. L., Perutz M. F. — Acta cryst., 1952, v. 5, p. 277—283.
120. Saibil H., Charbe M., Worcester D. — Nature, 1976, v. 262, p. 266—270.
121. Бландел Т., Джонсон Л. Кристаллография белка/Пер. с англ. под ред. Б. К. Вайнштейна. — М.: Мир, 1979.
122. Hermes C., Parak F., Moessbauer R. L., Stuhmann H. B. — Research proj. EMBL, Hamburg, 1980.
123. Федоров Б. А., Алешин В. Г. — Высокомолекуляр. соед., 1966, т. 8, с. 1506—1513.
124. Lesslauer W., Cain J. E., Blasie J. K. — Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1971, v. 69, p. 1499—1503.
125. Mateu L., Tardieu A., Luzzati V. e. a. — J. Mol. Biol., 1972, v. 70, p. 105—116.
126. Anderegg J. W. In: Small-angle X-ray Scattering/Ed. H. Brumberger N. Y.: Gordon and Breach, 1965, p. 243—265.
127. Müller K., Laggner P., Kratky O. e. a. — FEBS Lett., 1974, v. 40, p. 213—218.
128. Hosemann R., Bagchi S. W. Direct analysis of diffraction by matter. — Amsterdam: North Holland, 1962.
129. Glatter O. — J. Appl. Cryst., 1981, v. 14, p. 101—108.
130. Прудников А. П., Брычков Ю. А., Маричев О. И. Интегралы и ряды. — М.: Наука, 1981.
131. Фейгин Л. А., Шимдт П. В., Щедрин Б. М. — Кристаллография 1981, т. 26, с. 920—924.
132. Makowski L. — J. Appl. Cryst., 1981, v. 14, p. 160—168.
133. Crowther R. A. — Acta cryst., 1967, v. 22, p. 758—764; 1969, v. B25, p. 2571—2580.
134. Svergun D. I., Feigin L. A., Schedrin B. M. — Acta cryst., 1984, v. A40, p. 137—142.
135. Fiddy M. A., Ross G. — Opt. Acta, 1979, v. 26, p. 1139—1146.
136. Свергун Д. И., Фейгин Л. А., Щедрин Б. М. — Кристаллография, 1983, т. 28, с. 252—259.
137. Stuhmann H. B. — Acta cryst., 1970, v. A26, p. 297—306.
138. Справочник по специальным функциям/Под ред. М. Абрамовиц, И. Стеган; Пер. с англ. под ред. В. А. Диткина и Л. Н. Крамазиной — М.: Наука, 1979.
139. Никифоров А. Ф., Уваров В. Б. Основы теории специальных функций. — М.: Наука, 1974.
140. Edmonds A. R. Angular momentum in quantum mechanics. — Princeton: Princeton Univ., 1957.
141. Finch J. T., Holmes K. C. In «Methods in Virology»/Ed. K. Moramorph and H. Korpowski. — N. Y.: Acad. Press, 1967, v. 3 p. 351—474.
142. Jack A., Harrison S. C. — J. Mol. Biol., 1975, v. 99, p. 15—25.
143. Stuhmann H. B. — Z. Phys. Chem. Frankfurt, 1970, v. 72, p. 177—184; 185—198.
144. Stuhmann H. B., Koch M. H. J., Parfait J. e. a. — Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1975, v. 72, p. 2316—2320.
145. Свергун Д. И., Фейгин Л. А., Щедрин Б. М. — Докл. АН СССР, 1981, т. 261, с. 878—882.
146. Svergun D. I., Feigin L. A., Schedrin B. M. — Acta cryst., 1982, v. A38, p. 827—835.
147. Earnshaw W. C., Harrison S. C. — Nature (London), 1977, v. 268, p. 598—602.

148. Kosturko L. D., Hogan M., Datagupta N. — Cell., 1979, v. 16, p. 515—522.
149. Serwer P. — J. Mol. Biol., 1976, v. 107, p. 271—291.
150. Агамалян М. М., Драбкин Г. М., Львов Ю. М. и др. — Кристаллография, 1982, т. 27, с. 92—96.
151. Структура и функции антител/Под ред. Л. Глинн, М. Стьюарт; Пер. с англ. под ред. Е. В. Чернохвостовой. — М.: Мир, 1983.
152. Wilhelm P., Pilz I., Palm W. e. a. — Eur. J. Biochem., 1978, v. 84, p. 457—463.
153. Huber R., Bennett W. S. — Biopolymers, 1983, v. 22, p. 261—279.
154. Иммуноглобулины/Под ред. Г. Литмен, Р. Гуд; Пер. с англ. под ред. Е. Д. Каверзнева. — М.: Мир, 1981.
155. Kayushina R. L., Mogilevsky L. Yu., Isotova T. D. e. a. — Studia biophysica, 1982, v. 87, p. 281—282.
156. Свергун Д. И., Каюшина Р. Л., Изотова Т. Д., Хургин Ю. И. — Докл. АН СССР, 1985, т. 282, с. 103—108.
157. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. — М.: Изд-во АН СССР, 1959.
158. Цветков В. Н., Эскин В. Б., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. — М.: Наука, 1964.
159. Флори П. Статистическая механика цепных молекул/Пер. с англ. под ред. М. В. Волькенштейна. — М.: Мир, 1971.
160. Kuhn W. — Kolloid. Z., 1934, B. 68, S. 2—15.
161. Eyring H. — Phys. Rev., 1932, v. 39, p. 746—748.
162. Debye P. — J. Phys. Colloid. Chem., 1947, v. 51, p. 18—32.
163. Zimm B. H., Stockmayer W. H. — J. Chem. Phys., 1949, v. 17, p. 1301—1314.
164. Kratky O., Porod G. — Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1949, v. 68, p. 1106—1122.
165. Beniot H., Doty P. — J. Phys. Chem., 1953, v. 57, p. 958—963.
166. Peterlin A. — J. Polymer Sci., 1960, v. 47, p. 403—415.
167. Sharp P., Bloomfield V. A. — Biopolymers, 1968, v. 6, p. 1201—1211.
168. Kirste R. G. — J. Polymer. Sci., 1967, v. 16, p. 2039—2048.
169. Fisher M. E. — J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 616—622.
170. Kirste R. G., Oberthür R. G. In: «Small-angle X-ray Scattering»/Ed. Glatter O., Kratky O. — London: Acad. Press, 1982, p. 387—431.
171. Фракционирование полимеров/Под ред. М. Кантова; Пер. с англ. под ред. М. С. Наметкина и А. Д. Литмановича. — М.: Мир, 1971.
172. Greschner G. S. — Makromol. Chem., 1973, B. 170, S. 203—229.
173. Aitgelt K., Schulz G. V. — Makromol. Chem., 1960, B. 36, S. 209—219.
174. Higgins J. S., Stein R. S. — J. Appl. Cryst., 1978, v. 11, p. 346—375.
175. Kratky O. — In: Small-angle X-ray Scattering/Ed. Glatter O., Kratky O. — London: Acad. Press, 1982, p. 361—386.
176. Kirste R. G., Wunderlich W. — Z. Phys. Chem. Frankfurt, 1968, B. 58, S. 133—147.
177. Cotton J. P., Beniot H. — J. Phys. (Paris), 1975, v. 36, p. 905—910.
178. Kratky O. — Pure Appl. Chem., 1966, v. 12, p. 483—523.
179. Kirste R. G., Kruse W. A., Schelten J. — Makromol. Chem., 1972, B. 162, S. 299—303.
180. Beniot H., Decker D., Higgins J. S. e. a. — Nature (London), 1973, v. 245, p. 13—15.
181. Kirste R. G., Kruse W. A., Ibel K. — Polymer, 1975, v. 16, p. 120—124.
182. Hayashi H., Hamada F., Nakajima A. — Macromolecules, 1976, v. 9, p. 543—547.
183. Hayashi H., Hamada F., Nakajima A. — Makromol. Chem., 1977, B. 178, S. 827—842.
184. C. G. Vonk — In: «Small-angle X-ray scattering»/Ed. Glatter O., Kratky O. — London: Acad. Press, 1982, p. 433—466.
185. Ruland W. — J. Appl. Cryst., 1971, v. 4, p. 70—73.
186. Цванкин Д. Я. — Высокомолекуляр. соед., 1964, т. 6, с. 2078—2082; 2083—2130.
187. Buchanan D. R. — J. Polym. Sci., 1971, v. 9, p. 645—658.
188. Brämer R. — Kolloid Z. Z. Polym., 1972, B. 250, S. 1034—1038.
189. Vonk C. G., Kortleve G. — Kolloid Z. Z. Polym., 1967, B. 220, S. 19—24.
190. Kortleve G., Vonk C. G. — Kolloid Z. Z. Polym., 1968, B. 225, S. 124—131.

191. Vonk C. G. — J. Appl. Cryst., 1978, v. 11, p. 540—546.
192. Ruland W. — Colloid Polym. Sci., 1977, v. 255, p. 417—427.
193. Stribeck N., Ruland W. — J. Appl. Cryst., 1978, v. 11, p. 536—539.
194. Yoon D. Y., Flory P. J. — Polymer, 1977, v. 18, p. 509—513.
195. Sadler D. M., Keller A. — Macromolecules, 1977, v. 10, p. 1128—1140.
196. Yoon D. Y. — J. Appl. Cryst., 1978, v. 11, p. 531—535.
197. Picot C., Duplessix R., Decker D., e. a. — Macromolecules, 1977, v. 10, p. 436—442.
198. Linder P., Oberthür R. G. — Revue Phys. Appl., 1984, v. 19, p. 759—763.
199. White S. W., Hulmes D. J. S., Miller A., Timmins P. — Nature (London), 1977, v. 266, p. 421—425.
200. Гаджиев А. М., Вазина А. А. — Молекулярная биология, 1984, т. 18, с. 792—797.
201. Герасимов В. И., Цванкин Д. Я. — Высокомолекул. соед., 1969, т. А11, с. 2652—2665.
202. Генин Я. В., Герасимов В. И., Цванкин Д. Я. — Высокомолекул. соед., 1973, т. А15, с. 1798—1807.
203. Gerasimov V. I., Genin Ya., Tsvankin D. Ya. — J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 1974, v. 12, p. 2035—2046.
204. Pope D. P., Keller A. — J. Polym. Sci. Phys. Ed., 1975, v. 13, p. 533—566.
205. Chabre M., Saibil H., Worchester D. L. — Proc. Brookhaven Symp., 1975, v. 27, p. 77—85.
206. Franks N. P., Lieb W. R. — J. Mol. Biol., 1979, v. 133, p. 469—500.
207. Worthington C. R. — Exp. Eye Res., 1973, v. 17, p. 487—501.
208. Worthington C. R. — J. Appl. Cryst., 1981, v. 14, p. 383—386, 387—391.
209. Blaurock A. E., Wilkins M. H. F. — Nature (London), 1969, v. 223, p. 906—909; 1972, v. 236, p. 313—314.
210. Кривандин А. В., Львов Ю. М., Островский М. А. и др. — Докл. АН СССР, 1981, т. 260, с. 485—488.
211. Schwartz S., Cain J. E., Dratz E. A. e. a. — Biophys. J., 1975, v. 15, p. 1201—1233.
212. Serdyuk I. N., Grenader A. K. — Makromol. Chem., 1974, v. 175, p. 1881—1892.
213. Gerold V., Kotorz G. — J. Appl. Cryst., 1978, v. 11, p. 376—404.
214. Kotorz G. In: «Small-angle X-ray Scattering»/Ed. Glatter O., Kratky O. — London: Acad. Press, 1982, p. 467—498.
215. Haubold H.-G., Martinsen D. — J. Appl. Cryst., 1978, v. 11, p. 592—596.
216. Epperson J. E., Hendricks R. W., Farrell K. — Philos. Mag., 1974, v. 30, p. 803—817.
217. Hendricks R. W., Schelten J., Schmatz W. — Philos. Mag., 1974, v. 30, p. 819—837.
218. Lindberg V. W., McGervey J. D., Hendricks R. W. e. a. — Philos. Mag., 1977, v. 36, p. 117—128.
219. Schmatz W. — Riv. Nuovo Cimento, 1975, v. 5, p. 398—422.
220. Seeger A., Krüner E. — Z. Naturforsch., 1959, B. 14A, S. 74—80.
221. Guinier A. — Nature (London), 1938, v. 142, p. 569—570.
222. Cahn J. W. — Acta Metall., 1962, v. 10, p. 907—913.
223. Agarwal S. C., Hergman H. — Siemens Rev., 1974, v. 41, p. 34—40.
224. Винтайкин Е. З., Дмитриев В. Б., Удовенко В. А. — Физ. металлов и металлостроение, 1978, т. 46, с. 790—795.
225. Cook H. E. — Acta Metall., 1970, v. 18, p. 297—306.
226. Винтайкин Е. З., Баркалая А. А., Беляцкая И. С. и др. — Физ. металлов и металлостроение, 1977, т. 43, с. 734—742.
227. Gerold V. — In: «Small-angle X-ray scattering»/Ed. by H. Brumberger N. Y.: Gordon and Breach, 1967, p. 277—317.
228. Gerold V. — J. Appl. Cryst., 1977, v. 10, p. 25—27.
229. Shull C. G., Roess L. C. — J. Appl. Phys., 1947, v. 18, p. 295—307; 308—313.
230. Mittelbach P., Porod G. — Kolloid Z. Z. Polym., 1965, B. 202, S. 40—49.
231. Sjöberg B. — J. Appl. Cryst., 1974, v. 7, p. 192—199.
232. Letscher J. H., Schmidt P. W. — J. Appl. Phys., 1966, v. 37, p. 649—655.
233. Fedorova I. S., Schmidt P. W. — J. Appl. Cryst., 1978, v. 11, p. 405—411.

234. Brill O. L., Weil C. G., Schmidt P. W. — J. Colloid Interface Sci., 1968, v. 27, p. 479—492.
235. Walter G., Gerber Th., Kranold R. — Studia Biophys., 1983, v. 97, p. 129—134.
236. Hendricks R. W., Schelten J., Schmatz W. — Philos. Mag., 1974, v. 30, p. 819—837.
237. Плавник Г. М., Кожевников А. И., Шишкин А. В. — Докл. АН СССР, 1976, т. 226, с. 630—633.
238. Vonk G. G. — J. Appl. Cryst., 1976, v. 9, p. 433—440.
239. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. — М.: Наука, 1985.
240. Glatter O. — J. Appl. Cryst., 1980, v. 13, p. 7—11.
241. Плавник Г. М. — Кристаллография, 1979, т. 24, с. 737—742.
242. Плавник Г. М. — Кристаллография, 1984, т. 29, с. 210—214.
243. Голубков В. В., Порай-Кошиц Е. А. — Физ. и хим. стекла, 1981, т. 7, с. 278—282.
244. Asua R. J., Craievich A. F. — J. Non-Cryst. Solids, 1979, v. 34, p. 13—27.
245. Василевская Т. Н., Голубков В. В., Порай-Кошиц Е. А. — Физ. и хим. стекла, 1980, т. 6, с. 51—58.
246. Василевская Т. Н., Голубков В. В., Порай-Кошиц Е. А. — Физ. и хим. стекла, 1981, т. 7, с. 31—37.
247. Porai-Koshitz E. A., Golubkov V. V., Totov A. P., Vasilevskaya T. N. — J. Non-Cryst. Solids, 1982, v. 49, p. 143—156.
248. Kranold R., Heyer W., Walter G. — Studia biophys., 1983, v. 98, p. 53—60.
249. Bhatia A. B., Thornton D. E. — Phys. Rev., 1970, v. B2, p. 3004—3012.
250. Кривоглаз М. А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. — Киев: Наукова думка, 1983.
251. Schmann D., Schmatz W. — Acta Metall., 1978, v. 26, p. 1571.
252. Steeb S., Lamparter P. — J. Non-Cryst. Solids, 1984, v. 61—62, p. 237—248.
253. Zaiss W., Steeb S., Bauer G. S. — Phys. Chem. Liquid., 1976, v. 6, p. 21—41.
254. Schelten J., Hendricks R. W. — J. Appl. Cryst., 1978, v. 11, p. 297—324.
255. Small-Angle X-ray Scattering/Ed. by O. Glatter, O. Kratky, London: Acad. Press., 1982, p. 53—118.
256. Schelten J. In: «Scattering Techniques Applied to Supramolecular and Nonequilibrium Systems»/Ed. Sow-Hsin Chen, B. Chu, R. Nossal. — N. Y.: Plenum Press, 1982, p. 35—48.
257. Заневский Ю. В. Проволочные детекторы элементарных частиц. — М.: Атомиздат, 1978.
258. Borso C. S. — Nucl. Instr. Meth., 1982, v. 201, p. 65—71.
259. Kiessig H. — Kolloid z., 1942, B. 98, S. 213—221.
260. Hendricks R. W. — J. Appl. Cryst., 1978, v. 11, p. 15—30.
261. Сосфенов Н. И., Фейгин Л. А., Бондаренко К. П. и др. — Аппаратура и методы рентгеновского анализа, 1969, т. 5, с. 53—72.
262. Могилевский Л. Ю., Дембо А. Т., Свєргун Д. И., Фейгин Л. А. — Кристаллография, 1984, т. 29, с. 587—591.
263. Бару С. Е., Провиз Г. И., Савинов Г. А. и др. — Кристаллография, 1980, т. 25, с. 371—379.
264. Kratky O., Stabinger H. — Coll. Polym. Sci., 1984, v. 262, p. 345—360.
265. Uses of Synchrotron Radiation in Biology/Ed. H. B. Stuhmann — London: Academic Press, 1982.
266. Handbook on Synchrotron Radiation/Ed. Koch E.-E. — Amsterdam: North Holland, 1983, v. 1.
267. Y. Amemiya, K. Wakabayashi, T. Hamanaka e. a. — Nucl. Meth., 1983, v. 208, p. 417—477.
268. Stuhmann H. — Advances in Polymer Science, 1985, v. 67, p. 123—163.
269. Agamalyan M. M., Penev G. A., Zavediya A. A. — Nucl. Instr. Meth., 1983, v. 213, p. 488—493.
270. Koehler W. C., Hendricks R. W. — J. Appl. Phys., 1979, v. 50, 1951 — 1951.
271. Christen D. K., Kerchner H. R., Sekula S. T. e. a. — Phys. Rev., 1980, v. B 21, p. 102—117.
272. K. Ibel — J. Appl. Cryst., 1976, v. 9, p. 296—309.

273. Агамалян М. М., Драбкин Г. М., Дериглазов В. В., Крившич Т. И. — Препринт ЛИЯФ, 1984, № 921, Ленинград.
274. Вагов В. А., Кунченко А. Б., Останевич Ю. М., Саламатин И. М. — Сообщения ОИЯИ (Дубна), 1983, № 14-83-898.
275. Kratky O., Porod G., Skala Z. — Acta Phys. Austr., 1960, v. 13, p. 76—128.
276. Glatter O., Zipper P. — Acta Phys. Austr. 1975, B. 43, S. 307—310.
277. Брандт З. Статистические методы анализа наблюдений/Пер. с англ. под ред. В. Ф. Писаренко. — М.: Мир, 1975.
278. Zipper P. — Acta Phys. Austr., 1972, B. 36, S. 27—38.
279. Березин И. С., Жидков Н. П. Методы вычислений. — М.—Л.: Физматгиз, 1959, т. 1.
280. Рольбин Ю. А., Свергун Д. И., Щедрин Б. М. — Кристаллография, 1980, т. 25, с. 231—239.
281. Mongro A. J. Digital Processes for Sampled Data Systems. — N. Y.: Wiley, 1962.
282. Марчук Г. И. Методы вычислительной математики. — М.: Наука, 1980.
283. Стечкин С. Б., Субботин Ю. Н. Сплайны в вычислительной математике. — М.: Наука, 1976.
284. Уиттекер Э., Робинсон Г. Математическая обработка результатов наблюдений/Пер. с англ. под ред. Н. М. Гюнтера. — Л. — М.: ОНТИ, 1935.
285. Damaschun G., Müller J. J., Pürschel H.-V. — Acta crystal., 1971, v. 127, p. 11—18.
286. Damaschun G., Müller J. J., Damaschun H., e. a. — Studia Biophys., 1974, v. 47, p. 63—81.
287. Müller J. J., Damaschun G. — J. Appl. Cryst., 1979, v. 12, p. 267—274.
288. Вальтер Г., Кранольд Р., Геке В. и др. — Кристаллография, 1977, т. 22, с. 951—961.
289. Hendricks R. W., Schmidt P. W. — Acta Phys. Austr., 1967, v. 26, p. 97—122; 1973, v. 37, p. 20—30.
290. Buchanan M. G., Hendricks R. W. — J. Appl. Cryst., 1971, v. 4, p. 176—177.
291. Taylor T. R., Schmidt P. W. — Acta Phys., Austr., 1967, v. 25, p. 293—296.
292. Schelten J., Hossfeld F. — J. Appl. Cryst., 1971, v. 4, 210—223.
293. Рольбин Ю. А., Фейгин Л. А., Щедрин Б. М. — Кристаллография, 1977, т. 22, с. 1166—1175.
294. Корн Г., Корн Т. — Справочник по математике/Пер. с англ. под ред. И. Г. Арамановича. — М.: Наука, 1984.
295. Kratky O., Porod G., Kahovec L. — Z. Electrochem., 1951, B. 55, S. 53—59.
296. Guinier A., Fournet G. — J. Phys. Radium, 1947, v. 8, p. 345—351.
297. Heine S., Roppert J. — Acta Phys. Austr., 1962, v. 15, p. 148—166.
298. Schmidt P. W. — Acta Cryst., 1965, v. 19, p. 938—942.
299. Федоров Б. А. — Кристаллография, 1968, т. 13, с. 763—769.
300. Deutch M., Luban M. — J. Appl. Cryst., 1978, v. 11, p. 87—97; 98—101.
301. Федоров Б. А., Андреева Н. А., Волкова Л. А., Воронин Л. А. — Кристаллография, 1968, т. 13, с. 770—775.
302. Schmidt P. W., Fedorov B. A. — J. Appl. Cryst., 1978, v. 11, p. 411—416.
303. Luban M., Deutch M. — J. Appl. Cryst., 1980, v. 13, p. 233—243.
304. Щедрин Б. М., Фейгин Л. А. — Кристаллография, 1966, т. 11, с. 159—163.
305. Vonk S. G. — J. Appl. Cryst., 1971, v. 4, p. 340—342.
306. Zipper P. — Acta Phys. Austr., 1969, v. 30, p. 143—151.
307. Свергун Д. И., Семенюк А. В. — Доклады АН СССР, 1985, т. 284, с. 621—626.
308. Рольбин Ю. А., Свергун Д. И., Фейгин Л. А., Щедрин Б. М. — Кристаллография, 1981, т. 26, с. 592—595.
309. Хемминг Р. В. Численные методы/Пер. с англ. под ред. Р. С. Гутера. — М. Наука, 1968.
310. Waser J., Schomaker V. — Rev. Mod. Phys., 1953, v. 25, p. 671—690.
311. Рольбин Ю. А., Свергун Д. И., Фейгин Л. А., Щедрин Б. М. — Кристаллография, 1980, т. 25, с. 1125—1128.
312. Щедрин Б. М., Симонов В. И. — Кристаллография, 1969, т. 14, с. 502—504.
313. Lake J. A. — Acta Cryst., 1967, v. 23, p. 191—194.
314. Glatter O. — J. Appl. Cryst., 1974, v. 7, p. 147—153.

315. Glatter O. — J. Appl. Cryst., 1977, v. 10, p. 415—421.
316. Glatter O. — Acta Phys. Austr., 1977, v. 47, p. 83—102.
317. Glatter O. — J. Appl. Cryst., 1980, v. 13, p. 577—584.
318. Glatter O., Laggner P. — J. Appl. Cryst., 1983, v. 16, p. 42—46.
319. Laggner P., Müller K. — Quart. Rev. Biophys., 1978, v. 11, p. 371—425.
320. Gerber Th., Schmidt P. W. — J. Appl. Cryst., 1983, v. 16, p. 581—589.
321. Symposium on Small Angle Scattering and Related Methods (abstracts) EMBL. — Hamburg, 1984.
322. Бекренев А. Н., Терминасов Ю. С. Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами. Основы теории и эксперимента. — Куйбышев: КПТИ, 1979.
323. Бекренев А. Н. Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами. Расчет рентгенограмм. — Куйбышев: КПТИ, 1981.
324. Черемской П. Г. Методы исследования пористости твердых тел. — М.: Энергоатомиздат, 1985.
325. Хокс П. Электронная оптика и электронная микроскопия/Пер. с англ.; под ред. И. Г. Стояновой. — М.: Мир, 1974.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абсолютные измерения 66
Амплитуда рассеяния 10, 27
Аппаратурные искажения 230
Асимптотика интенсивности 44, 69

Базисные точки 59
— функции 100
Бактериофаги 88, 147
Большие периоды 167, 174

Влияние растворителя 36, 95

График Гинье 62
— Кратки 158
— Цимма 163

Дейтерообмен 103, 111
Детекторы нейтронные 224
— позиционно-чувствительные 210, 224
— рентгеновские 209
— твердотельные 211
Длина рассеяния 9

Знаковая проблема 126
— —, методы решения 128

Изоморфные замещения 112
Инвариант Породы 45
Инварианты 54
—, методы расчета 61
Итерационные методы 129, 142, 257

Кластеры 181, 198
Коллимационные искажения 231
— поправки 246, 249
— системы точечные 211
— — по Бонзе — Харту 216
— — по Кратки 215
— — щелевые 213
Контраст 36
—, вариация 100, 119

278

Корреляционная длина 56
— функция 40, 170
Косвенное Фурье-преобразование 259
Косвенные методы интерпретации 58, 258

Максимальное расстояние в частице 56
Матричная инверсия 251
Мембраны 176
Методы моделей 83
— — в прямом пространстве 86
— наименьших квадратов 237
Молекулярная масса 66
Монокристаллы, дефекты 181
—, структурный анализ 28
Монохроматоры нейтронные 223
— рентгеновские 218
Мультипольное разложение 131

Некорректные задачи 246
Немонохроматичность 223
—, учет 253

Образцы калибровочные 67
— —, люполен 67
Объем частицы породовский 45, 56, 71
Одномерные распределения 124
Однородное приближение 68

Поверхность частицы 43, 56, 71
— раздела фаз 51
Поглощение нейтронов 26
— рентгеновского излучения 26
Полимеры аморфные 165
— в растворе 162
— кристаллические 167
Преобразование Меллина 254
— Титчмарша 191
— Фурье 12
— Ханкеля 47, 132
Принцип Бабинне 50
Прямые методы 124

Радиус инерции 55, 62, 97
— — формы 102
Разделение фаз 184, 198
Разрешение 16
Распределение молекулярно-массовое 160
— по размерам 35, 189
— по расстояниям 41
— хорд 43
Рассеивающая плотность 10
Рассеяние, аддитивные составляющие 230
— аномальное 20, 119
— магнитное 24, 187
— на дислокациях 183
— на флуктуациях 49
— некогерентное 23, 67
— простыми телами 15, 80
— среднеугловое 100
— формой 100
Реакторы нейтронные импульсные 227
— —, постоянной мощности 224
— —, холодные источники 224
Регуляризация 254, 259
Рентгеновские трубки 208
Рибосома 90, 110, 117

Самосвертка 40
Светорассеяние 118
Свертка 12, 247, 254
Сглаживание 236
— оптимальность 244
— полиномиальное 237
Синхротронное излучение 217
Системы бесчастичные 48
— бинарные 50, 188
— изотропные 30, 54
— концентрированные 37
— ламеллярные 167, 176
— монодисперсные 38, 54
— одномерно-упорядоченные 17, 168, 176
— полидисперсные 35

Системы разбавленные 38
— фибриллярные 173
Сплаины 240, 258
Статистический шум 233
Стекла 197
Сферические гармоники 132

Теорема Котельникова 58, 262
Триангуляция 113

Фазовая проблема 28
Флуктуации концентрации 199
— статистические 48
Фокусировка пучка 218
Форма малоугловых рефлексов 176
Формула Дебая 39
— Орнштейна — Цернике 199
— Цернике — Принса 33
Формфактор 32, 190
Функция Паттерсона 15
— частотная 73
— характеристическая 41, 51

Цепи полимеров возмущенные 159
— — гауссовы 154
— — персистентные 157
— — разветвленные 157

Частицы аксиально-симметричные 145
— вытянутые 46, 74
— изометричные 89, 138
— неоднородные 95
— однородные 41, 139
— сплюснутые 47, 74
— сферически-симметричные 46
Частотное фильтрование 243

Эффекты интерференционные 62
— обрыва 255
 δ -функция 14
 θ -растворитель 159
R-фактор 83, 130