

## ПОСТАНОВКА И РЕШЕНИЕ КОЛЛИМАЦИОННОЙ ЗАДАЧИ ПРИ МАЛОУГЛОВОМ РЕНТГЕНОВСКОМ РАССЕЙНИИ НА АНИЗОТРОПНЫХ ОБЪЕКТАХ

Д. Д. Захаров<sup>1</sup>, А. В. Смирнов<sup>1</sup>, Б. А. Федоров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики  
smirnav@phd.ifmo.ru

PACS 61.05.C-, 02.30.Rz

Представлена математическая постановка задачи и развиты методы учета коллимационных искажений, возникающих при рентгеновском малоугловом рассеянии на *анизотропных* объектах. В этом случае интенсивность рассеяния является функцией двух переменных – угла рассеяния и угла ориентации образца относительно первичного пучка. Первый метод – метод базисных функций – состоит в том, что экспериментальная интенсивность рассеяния представляется в виде линейной комбинацией двухмерных базисных функций (*B*-сплайнов). Предложен модифицированный метод наименьших квадратов, с помощью которого достигается наилучшее согласие между исходной экспериментальной интенсивностью рассеяния и интенсивностью, полученной с помощью разложения по базисным функциям. Второй подход основан на итерационном методе Фридмана, который существенно модифицирован в соответствии с особенностями настоящей задачи. Вводится функция, учитывающая степень влияния локального значения искомой интенсивности рассеяния на значения функции, аппроксимирующей экспериментальную интенсивность. Эта «функция влияния» позволяет точнее корректировать текущее приближение на каждом шаге итерационного процесса, что приводит к существенному улучшению сходимости.

Показано, что оба подхода дают достаточно высокую точность коллимационного пересчета как в случае рассеяния на ряде анизотропных модельных объектах, так и в случае экспериментальных индикатрис рассеяния при анизотропном рассеянии на отожженных пленках из высокоориентированного полиэтилена.

**Ключевые слова:** малоугловое рентгеновское рассеяние, анизотропные объекты, метод базисных функций, итерационный метод Фридмана, высоко ориентированный полиэтилен.

### 1. Введение

Анализ и учет коллимационных искажений является одной из наиболее важных и сложных задач в методике малоуглового рентгеновского диффузного рассеяния [1, 2]. Суть проблемы сводится к тому, что на практике для повышения светосилы рентгеновской установки используют, как правило, щелевые коллиматоры и щелевые приемники, в то время как почти вся развитая теория рентгеновского рассеяния основывается на точечном источнике и точечном приемнике. Очевидно, что использование щелей приводит к определенному искажению экспериментальных интенсивностей рассеяния, в результате которого затруднен их анализ с точки зрения общей теории дифракции. Возникает «коллимационная» задача – численный пересчет экспериментальных данных, полученных с использованием щелей («искаженная» интенсивность рассеяния), на данные, которые были бы получены при использовании точечного источника и точечного приемника («точечная» интенсивность рассеяния).

Задача указанного коллимационного пересчета имеет существенно различную сложность в зависимости от того, является ли исследуемый объект изотропным или он проявляет

анизотропные свойства. В случае изотропного объекта его интенсивность рассеяния зависит только от угла рассеяния и является функцией одной переменной. Для изотропных объектов в различных лабораториях мира (в том числе, и в нашей) разработана целая серия алгоритмов введения коллимационных поправок [3–5], позволяющих с высокой точностью, достигающей до нескольких процентов [6, 7], осуществлять пересчет искаженной интенсивности на точечную.

В случае анизотропного объекта его интенсивность рассеяния зависит не только от угла рассеяния, но и от ориентации объекта в пространстве. В практическом отношении наиболее важным является случай рассеяния от анизотропных пленок, расположенных перпендикулярно первичному пучку. При этом интенсивность рассеянного излучения зависит от двух параметров: угла рассеяния и угла поворота пленки относительно коллимационной щели. Очевидно, задача коллимационного пересчета на точечную интенсивность в этом случае оказывается несравненно более сложной. К настоящему времени этот вопрос обсуждался только в работе [8], однако достаточно корректного алгоритма для введения коллимационных поправок описано не было.

Разумеется, рассматриваемая задача не является актуальной для тех исследователей, которые имеют возможность использовать синхротронное излучение (в сочетании с двухкоординатным детектором) или другой мощный рентгеновский источник с высокой плотностью излучения. Однако далеко не все лаборатории, использующие метод малоуглового рентгеновского рассеяния, имеют в настоящее время такие возможности.

В настоящей работе разработаны два альтернативных подхода для решения коллимационной задачи в случае анизотропных объектов. Первый подход состоит в том, что экспериментальная интенсивность рассеяния аппроксимируется линейной комбинацией двумерных базисных функций. При этом коэффициенты разложения находятся модифицированным методом наименьших квадратов для достижения наилучшего согласия между интенсивностью, полученной с помощью разложения по базисным функциям, и исходной экспериментальной интенсивностью рассеяния.

Второй подход основан на итерационном методе Фридмана, который существенно модифицирован в соответствии с особенностями настоящей задачи. Вводится функция, учитывающая степень влияния локального значения искомой интенсивности рассеяния на значения функции, аппроксимирующей экспериментальную интенсивность. Эта «функция влияния» позволяет точнее корректировать текущее приближение на каждом шаге итерационного процесса, что приводит к существенному улучшению сходимости.

Показано, что оба подхода дают достаточно высокую точность коллимационного пересчета как в случае рассеяния на модельных объектах, так и в случае экспериментальных интенсивностей при анизотропном рассеянии.

## 2. Математическая постановка задачи

Пусть  $J = J(q, \varphi)$  — искаженная (экспериментальная) интенсивность рассеяния плоским анизотропным образцом с осью симметрии, лежащей в плоскости образца,  $I = I(q, \varphi)$  — искомая точечная интенсивность рассеяния того же образца. Здесь  $q$  — модуль вектора рассеяния,  $\varphi$  — угол поворота образца относительно коллимационной щели. В дальнейшем в качестве первого аргумента обеих интенсивностей будем использовать угол рассеяния  $\theta$ , связанный с модулем вектора рассеяния соотношением  $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ , где  $\lambda$  — длина волны рентгеновских лучей.

Принципиальная схема хода лучей в рентгеновской камере (типа камеры Kratky) представлена на рис. 1. При малоугловом рассеянии  $\theta \ll 1$ , и почти параллельные лучи, формируемые коллимационной щелью, дают в плоскости регистрации изображение, длина

которого  $2h_1$ . Образец расположен перпендикулярно падающему излучению. Рассеянные лучи, прошедшие через образец, регистрируются щелью детектора длиной  $2h_2$ , расположенной под углом  $\varphi$  к первичному пучку (ось поворота совпадает с осью  $y$  в плоскости образца). Использование щелей повышает светосилу установки, но регистрируемая щелью детектора интенсивность  $J$  будет отличаться от  $I$ , причем тем сильнее, чем больше длины  $2h_1$  и  $2h_2$ .

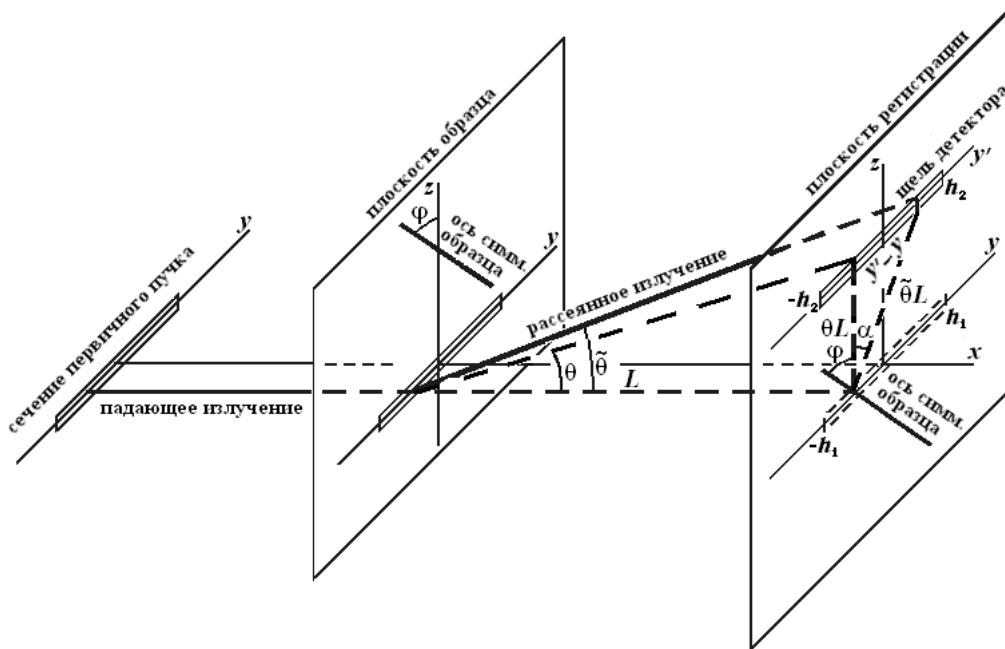


Рис. 1. Схема хода лучей при щелевой коллимации

Связь между интенсивностями  $J$  и  $I$  выражается в общем случае интегральным соотношением

$$J(\theta, \varphi) = \frac{1}{L^2} \int_{-h_1}^{h_1} \left[ \int_{-h_2}^{h_2} I(\tilde{\theta}, \tilde{\varphi}) u(y') dy' \right] g(y) dy. \quad (1)$$

В этом уравнении (см. рис. 1)  $L$  — расстояние между плоскостью образца и плоскостью регистрации;  $y$  — координата, отсчитываемая вдоль проекции первичного пучка в плоскости регистрации;  $y'$  — координата, отсчитываемая вдоль детекторной щели;  $\tilde{\theta}$  — фактический угол рассеяния;  $\tilde{\varphi} = \varphi + \alpha$  — угол между плоскостью рассеяния и осью симметрии образца;  $\alpha$  — угол между осью  $y$  и плоскостью рассеяния;  $g(x)$  — распределение интенсивности вдоль проекции первичного пучка в плоскости регистрации;  $u(y')$  — распределение чувствительности вдоль детекторной щели. Если ввести функции  $U(y') = \begin{cases} u(y'), & \text{при } |y'| \leq h_2 \\ 0, & \text{при } |y'| > h_2 \end{cases}$  и

$G(y) = \begin{cases} g(y), & \text{при } |y| \leq h_1 \\ 0, & \text{при } |y| > h_1 \end{cases}$ , а также перейти к новым переменным  $\chi = (y' - y)/L$  и  $\zeta = y/L$ , то уравнение (1) можно привести к виду

$$J(\theta, \varphi) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\sqrt{\theta^2 + \chi^2}, |\text{arctg}(\chi/\theta) + \varphi|) W(\chi) d\chi, \quad (2)$$

где  $W(\chi)$  – «весовая функция», определяемая соотношением

$$W(\chi) = \int_{-H}^H U((\chi + \zeta)L) G(\zeta L) d\zeta \quad , \quad \text{при } H = (h_1 + h_2)/L, \quad (3)$$

и зависящая только от параметров рентгеновской установки.

Уравнение (2) представляет собой интегральное уравнение I рода типа Вольтерра, записанное в нестандартной форме, поскольку в нем нет в явном виде ядра, и искомая функция  $I$  зависит не от одного внутреннего аргумента  $\chi$ , а от комбинаций аргументов:  $\sqrt{\theta^2 + \chi^2}$  и  $\arctg(\chi/\theta) + \varphi$ .

Задача состоит в нахождении точечной интенсивности  $I$  из уравнения (2) по экспериментальной интенсивности  $J$ , измеренной в области значений аргументов  $[\theta_{\min}, \theta_{\max}] \times [\varphi_{\min}, \varphi_{\max}]$ . Эта задача является некорректной, поскольку одной функции рассеяния  $J$  формально соответствует бесконечное множество решений  $I$  уравнения (2) [9]. Среди них необходимо найти решение, достаточно близкое к действительной точечной интенсивности. Поиску такого решения и посвящена настоящая работа.

В работе будет использована следующая терминология:

$I(\theta, \varphi)$  – точечная интенсивность рассеяния, рассчитанная для выбранной анизотропной модели в условиях точечного источника и точечного приемника рентгеновского излучения;

$J(\theta, \varphi)$  – искаженная интенсивность рассеяния, рассчитанная по формуле (2) с учетом параметров используемой коллимационной системы;

$I'(\theta, \varphi)$  – восстановленная точечная интенсивность рассеяния, рассчитанная на основе развитых методов (метода базисных функций и модифицированного метода Фридмана);

$J'(\theta, \varphi)$  – восстановленная искаженная интенсивность рассеяния, рассчитанная по формуле (2) с использованием  $I'(\theta, \varphi)$  как новой точечной интенсивности.

В случае обработки экспериментальных данных для  $J(\theta, \varphi)$  используется термин «экспериментальная» интенсивность; для  $J'(\theta, \varphi)$  – восстановленная «экспериментальная» интенсивность.

### 3. Метод базисных функций

Введем  $\|f\|$  – норму в пространстве квадратично интегрируемых функций двух переменных  $\theta$  и  $\varphi$ :  $\|f\| = \sqrt{\int_{\varphi_{\min}}^{\varphi_{\max}} \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} f^2(\theta, \varphi) d\theta d\varphi}$ . С использованием данной нормы относительное отклонение функции  $f_1$  от функции  $f_2$  можно определить как  $\frac{\|f_1 - f_2\|}{\|f_1\|}$ .

Пусть задано уравнение  $J = A(I)$ , где интегральный оператор

$$A(I) = \int_{-\infty}^{\infty} I\left(\sqrt{\theta^2 + \chi^2}, |\arctg(\chi/\theta) + \varphi|\right) W(\chi) d\chi \quad . \quad (4)$$

Выберем базисные функции  $f_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) так, чтобы их линейная комбинация  $I' = \sum_{i=1}^n c_i f_i$  могла хорошо описывать  $I$ . Иными словами, для этих базисных функций должны существовать такие коэффициенты  $c_1, c_2, \dots, c_n$ , для которых относительное отклонение  $\frac{\|I - I'\|}{\|I\|}$  является достаточно малой величиной.

Рассмотрим уравнение  $J' = A(I')$ . Исходя из линейности оператора  $A$ ,  $J' = \sum_{i=1}^n c_i F_i$ , где  $F_i = A(f_i)$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ). В поставленной задаче  $I$  является искомой функцией, и представить ее разложение по базисным функциям в явном виде нельзя. Однако можно найти для экспериментальной интенсивности  $J$  ее приближение как разложение  $J'$  по функциям  $F_i$ . При корректном выборе функций  $f_i$  можно найти коэффициенты  $c_i$ , для которых  $\frac{\|J - J'\|}{\|J\|}$  будет достаточно малым. Эти коэффициенты будут использованы для

построения восстановленной точечной интенсивности  $I' = \sum_{i=1}^n c_i f_i$ .

Очевидно, что если относительное отклонение  $\frac{\|I - I'\|}{\|I\|}$  невелико, то невелико будет и относительное отклонение  $\frac{\|J - J'\|}{\|J\|}$ , поскольку оператор  $A$  в силу его линейности непрерывен. Однако из-за некорректности задачи обратное утверждение несправедливо: одной экспериментальной функции  $J$  соответствует множество решений  $I$ , для которых выполняется уравнение  $J = A(I)$ . Чтобы сузить класс решений, следует: а) выбрать базисные функции, наилучшим образом соответствующие данной задаче; б) ввести дополнительные ограничения на решение, используя его известные свойства.

В данной работе двумерные базисные функции  $f_i$  были построены как прямое произведение одномерных кубических  $B$ -сплайнов [10].

Коэффициенты разложения по базисным функциям можно получить, используя метод наименьших квадратов. В этом методе оптимальными коэффициентами разложения являются те, которые минимизируют значение функции

$$\Delta(c_1, c_2, \dots, c_n) = \sum_{k=1}^M \left( J(\theta_k, \varphi_k) - \sum_{i=1}^n c_i F_i(\theta_k, \varphi_k) \right)^2. \quad (5)$$

Здесь  $\theta_k, \varphi_k$  — значения угла рассеяния и угла поворота образца, для которых получена экспериментальная интенсивность,  $M$  — общее число экспериментальных точек. В дальнейшем функцию  $\Delta$  будем называть «оценочной функцией».

Для введения дополнительных ограничений следует модифицировать оценочную функцию. В данной работе вводятся два ограничения. Первое из них связано с тем, что для быстро спадающих искомых функций  $I$  при минимизации функции оценки (5) возникают коэффициенты  $c_i$ , имеющие большие значения и противоположные знаки. При этом в решении появляются нежелательные осцилляции, которых не должно быть в искомой функции. Для подавления осцилляций в оценочную функцию  $\Delta$  добавляется сумма квадратов коэффициентов  $c_i$ :

$$\Delta_1(c_1, c_2, \dots, c_n) = \sum_{k=1}^M \left( J(\theta_k, \varphi_k) - \sum_{i=1}^n c_i F_i(\theta_k, \varphi_k) \right)^2 + \lambda_1 \sum_{i=1}^n c_i^2 \quad (6)$$

Здесь  $\lambda_1$  — параметр, регулирующий влияние введенного ограничения: слишком большие значения  $\lambda_1$  приведут к почти нулевому решению (все  $c_i \approx 0$ ), а слишком маленькие  $\lambda_1$  не дадут желаемого эффекта.

Второе введенное ограничение связано с тем, что для нулевого угла рассеяния ( $\theta = 0$ ) точечная интенсивность должна оставаться постоянной при изменении угла  $\varphi$ , то есть  $I(0, \varphi) = \text{const}$ . Если при проведении эксперимента минимальный угол рассеяния достаточно мал, то должно выполняться условие  $I(\theta_{\min}, \varphi) \approx \text{const}$ . Это условие можно

учесть, если ввести в функцию оценки дополнительное слагаемое

$$\lambda_2 \sum_{k \in K} \left[ \left\langle \sum_{j=1}^n c_j f_j(\theta_k, \varphi_k) \right\rangle_K - \sum_{j=1}^n c_j f_j(\theta_k, \varphi_k) \right]^2,$$

где  $K$  — множество экспериментальных точек, соответствующих  $\theta = \theta_{\min}$ , а угловые скобки обозначают усреднение по экспериментальным точкам из множества  $K$ . Пусть общее число точек в этом множестве  $N_K$ , тогда

$$\left\langle \sum_{j=1}^n c_j f_j(\theta_k, \varphi_k) \right\rangle_K = \frac{1}{N_K} \sum_{k \in K} \sum_{j=1}^n c_j f_j(\theta_k, \varphi_k).$$

После алгебраических преобразований получаем окончательную функцию оценки в следующем виде:

$$\begin{aligned} \Delta_2(c_1, c_2, \dots, c_n) = & \sum_{k=1}^M \left( J(\theta_k, \varphi_k) - \sum_{i=1}^n c_i F_i(\theta_k, \varphi_k) \right)^2 + \\ & + \lambda_1 \sum_{i=1}^n c_i^2 + \lambda_2 \sum_{k \in K} \left[ \sum_{j=1}^n c_j \delta f_j(\theta_k, \varphi_k) \right]^2, \end{aligned} \quad (7)$$

где введено обозначение

$$\delta f_j(\theta_k, \varphi_k) = \langle f_j(\theta_k, \varphi_k) \rangle_K - f_j(\theta_k, \varphi_k) = \frac{1}{N_K} \sum_{k \in K} f_j(\theta_k, \varphi_k) - f_j(\theta_k, \varphi_k).$$

Коэффициенты разложения  $c_i$  можно найти из условий  $\frac{\partial \Delta_2}{\partial c_i} = 0$ , которые преобразуются к системе линейных уравнений

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^n \left[ c_j \left( \sum_{k=1}^M F_i(\theta_k, \varphi_k) F_j(\theta_k, \varphi_k) + \lambda_2 \sum_{k \in K} \delta f_i(\theta_k, \varphi_k) \delta f_j(\theta_k, \varphi_k) \right) \right] + \lambda_1 c_i = \\ = \sum_{k=1}^M J(\theta_k, \varphi_k) F_i(\theta_k, \varphi_k); \quad i = 1, 2, \dots, n. \end{aligned} \quad (8)$$

Главная задача при решении основного интегрального уравнения (2) состоит в подборе оптимальных значений регулировочных параметров  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  и количества  $n$  базисных функций.

С этой целью:

а) Рассчитываются коэффициенты разложения  $c_i$  путем минимизации оценочной функции  $\Delta_2$  для набора значений регуляризаторов  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  в достаточно широком интервале при большом количестве базисных функций.

б) Выбирается оптимальное значение  $\lambda_1$ . Очевидно, что при малых значениях  $\lambda_1$  соответствующий член функции  $\Delta_2$  не оказывает влияния на решение уравнения (2), в то время как при больших значениях  $\lambda_1$  минимизация функции  $\Delta_2$  приводит к занижению коэффициентов  $c_i$  и, следовательно, к искажению решения. При оптимальном выборе  $\lambda_1$  подавляются указанные выше нежелательные осцилляции, и при этом не искажается форма искомого интенсивности рассеяния. Для выбора этого оптимального значения  $\lambda_1$  в настоящей работе использован метод «точки перегиба» [11]. Суть метода состоит в том, что в формуле (7) в окрестности оптимального значения  $\lambda_1$  величины  $\sum_{k=1}^M \left( J(\theta_k, \varphi_k) - \sum_{i=1}^n c_i F_i(\theta_k, \varphi_k) \right)^2$

и  $\sum_{i=1}^n c_i^2$  как функции  $\lambda_1$  остаются приблизительно постоянными, причем величина  $\sum_{i=1}^n c_i^2$  имеет перегиб. Эти особенности поведения указанных величин в окрестности оптимального значения  $\lambda_1$  проявляются только при выборе достаточно большого количества  $n$  базисных функций.

в) Если оптимальная величина  $\lambda_1$  определена, то оптимальную величину  $\lambda_2$  можно подобрать аналогичным способом. Как и в предыдущем случае, в окрестности оптимального значения  $\lambda_2$  величины  $\sum_{k=1}^M \left( J(\theta_k, \varphi_k) - \sum_{i=1}^n c_i F_i(\theta_k, \varphi_k) \right)^2$  и  $\sum_{k \in K} \left[ \sum_{j=1}^n c_j \delta f_j(\theta_k, \varphi_k) \right]^2$  как функции  $\lambda_2$  остаются приблизительно постоянными. Отличие состоит в том, что величина  $\sum_{k \in K} \left[ \sum_{j=1}^n c_j \delta f_j(\theta_k, \varphi_k) \right]^2$  обнаруживает перегиб только в том случае, если при минимальных экспериментальных углах рассеяния функция  $I(\theta, \varphi)$  имеет достаточно выраженную зависимость от угла  $\phi$ . Если же указанная зависимость практически отсутствует, то перегиба нет. В последнем случае  $\lambda_2$  можно выбрать достаточно большим. Как следует из опыта, корректный подбор величины  $\lambda_2$  существенно улучшает приближение к точному решению.

#### 4. Модифицированный итерационный метод Фридмана

Второй подход к решению основного интегрального уравнения (2) использует итерационный метод Фридмана [8, 12], который, однако, необходимо существенно модифицировать.

Согласно классическому итерационному методу Фридмана выбирается начальное приближение  $I_0$  (например,  $I_0(\theta, \varphi) = 0$ ), и каждое последующее приближение в каждой точке  $(\theta, \varphi)$  получается на основе рекуррентного соотношения

$$I_{n+1}(\theta, \varphi) = I_n(\theta, \varphi) + \nu [J(\theta, \varphi) - J_n(\theta, \varphi)], \quad (9)$$

где  $J_n = A(I_n)$ ,  $A(I)$  – интегральный оператор (4), а  $\nu$  – числовой параметр, регулирующий скорость сходимости решения. Очевидно, что если разность в квадратных скобках в уравнении (9) для любой точки  $(\theta, \varphi)$  равна нулю, тогда  $I_n$  является решением уравнения (2). Последовательность приближений  $I_n$  с увеличением  $n$  сначала сходится, но затем начинает расходиться, не достигнув решения, достаточно близкого к точному решению [8].

Согласно (9), для приближения к точному решению нужно изменить значение  $I_n$  в каждой точке  $(\theta, \varphi)$  так, чтобы разность  $[J(\theta, \varphi) - J_n(\theta, \varphi)]$  уменьшилась. Однако проблема заключается в том, что изменение значения  $I_n$  в точке  $(\theta, \varphi)$  может привести к изменению значения  $J_n$  не в точке  $(\theta, \varphi)$ , а во множестве других точек. В этом случае изменение  $I_n$  в точке  $(\theta, \varphi)$  на основе разности  $[J(\theta, \varphi) - J_n(\theta, \varphi)]$  теряет смысл.

Для исправления этого недостатка необходимо учесть влияние значения  $I_n(\theta, \varphi)$  на значения  $J_n$  в различных точках. С этой целью для оператора  $A$  вычисляется «функция влияния»  $\omega_A : [\theta_{\min}, \theta_{\max}] \times [\varphi_{\min}, \varphi_{\max}] \times [\theta_{\min}, \theta_{\max}] \times [\varphi_{\min}, \varphi_{\max}] \rightarrow \mathbb{R}$ , которая учитывает влияние аргумента оператора  $A$  (функции  $I_n$ ) в точке  $(\xi, \eta)$  на значение функции  $J_n$  в другой точке  $(\theta, \varphi)$ .

Если «функция влияния» вычислена, то итерационную процедуру (9) можно переписать в виде:

$$I_{n+1}(\xi, \eta) = I_n(\xi, \eta) + \nu \left[ \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} \int_{\varphi_{\min}}^{\varphi_{\max}} \omega(\xi, \eta, \theta, \varphi) \cdot (J(\theta, \varphi) - J_n(\theta, \varphi)) d\theta d\varphi \right]. \quad (10)$$

С помощью описанной модификации учитывается влияние значения функции  $I_n$  в точке  $(\xi, \eta)$  на все  $J_n(\theta, \varphi)$ .

Чтобы вычислить «функцию влияния» для оператора  $A$ , необходимо рассмотреть действие этого оператора на функции, отличные от нуля только в малой окрестности точки  $(\xi, \eta)$ . В качестве таких функций были выбраны «колокола» небольшой ширины с центром в точке  $(\xi, \eta)$ :

$$f_{\xi, \eta}(\xi', \eta') = e^{-w\sqrt{(\xi' - \xi)^2 + (\eta' - \eta)^2}}, \quad (11)$$

где  $w$  — параметр, регулирующий ширину «колокола». Тогда в качестве «функции влияния» можно взять функцию

$$\omega(\xi, \eta, \theta, \varphi) = \frac{[Af_{\xi, \eta}](\theta, \varphi)}{\int_{\varphi_{\min}}^{\varphi_{\max}} \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} [Af_{\xi, \eta}](\theta, \varphi) d\theta d\varphi}, \quad (12)$$

для которой выполняется условие нормировки  $\int_{\varphi_{\min}}^{\varphi_{\max}} \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} \omega(\xi, \eta, \theta, \varphi) d\theta d\varphi = 1$ .

Параметр  $\nu$ , выбирается исходя из действия двух противоположных факторов. С одной стороны, с увеличением значения  $\nu$  возрастает скорость сходимости, но, с другой стороны, при слишком больших  $\nu$  последовательность итераций (10) перестает сходиться. Параметр  $\nu_{\text{опт}}$  выбирается на границе действия этих двух факторов.

Для выбора оптимального количества итераций  $n_{\text{опт}}$ , при котором достигается наилучшее приближение к истинному решению, строится в двойном логарифмическом масштабе график зависимости относительного отклонения  $\frac{\|J - J_n\|}{\|J\|}$  от номера итерации  $n$ . Наклон имеет четко выраженный излом и число  $n$ , отвечающее этому излому, и следует выбрать в качестве  $n_{\text{опт}}$ .

Таким образом, модифицированный метод Фридмана предполагает: а) нахождение «функции влияния» (12) с использованием оператора (4) и функций (11) и б) применение итерационной процедуры (10) для поиска точного решения.

## 5. Оценка эффективности методов для модельных анизотропных систем

Для проверки эффективности методов был выбран ряд модельных анизотропных систем, для каждой из которых:

- а) рассчитывалась исходная точечная интенсивность рассеяния  $I(\theta, \varphi)$ ;
- б) с использованием параметров коллимационной системы, задаваемых при получении экспериментальных кривых ( $h_1, h_2, L$  и т.д. — см. рис. 1.), по формуле (3) рассчитывалась весовая функция  $W(\chi)$ , а затем по формуле (2) рассчитывалась искаженная интенсивность рассеяния  $J(\theta, \varphi)$ ;
- в) на основе развитых методов (метода базисных функций и модифицированного метода Фридмана) «восстанавливалась» точечная интенсивность  $I'(\theta, \varphi)$ ;
- г) с использованием  $I'(\theta, \varphi)$  как новой точечной интенсивности, вновь рассчитывалась по формуле (2) искаженная интенсивность рассеяния  $J'(\theta, \varphi)$ ;
- д) вычислялось относительное отклонение для точечных интенсивностей

$$\frac{\|I - I'\|}{\|I\|} \approx \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^M (I(\theta_k, \varphi_k) - I'(\theta_k, \varphi_k))^2}{\sum_{k=1}^M (I(\theta_k, \varphi_k))^2}} \quad (13)$$



е) вычислялось относительное отклонение для искаженных интенсивностей

$$\frac{\|J - J'\|}{\|J\|} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^M (J(\theta_k, \varphi_k) - J'(\theta_k, \varphi_k))^2}{\sum_{k=1}^M (J(\theta_k, \varphi_k))^2}} \quad (14)$$

Для всех модельных структур интенсивность рассчитывалась в интервале углов  $0.5 \text{ мрад} \leq \theta \leq 10.5 \text{ мрад}$  и  $0 \leq \varphi \leq \pi/2$  при длине волны  $\lambda_{CuK\alpha} = 0,1542 \text{ нм}$ .

В качестве модельных анизотропных систем были выбраны два объекта: невзаимодействующие вытянутые прямоугольные параллелепипеды, ориентированные вдоль длинной оси и разориентированные относительно двух других, и равноотстоящие протяженные плоскости (ламеллы).

*Вытянутые параллелепипеды.* Пусть длинное ребро параллелепипеда ориентировано по оси  $z$  и два других ребра равны между собой. Ось симметрии образца выбрана параллельно длинному ребру. Интенсивность рассеяния от такого параллелепипеда [13] была усреднена по углу поворота относительно оси  $Z$  обратного пространства. С учетом указанного усреднения полученная окончательная формула для интенсивности рассеяния (в произвольных единицах) имеет вид

$$I(X, Y, Z) = \frac{2}{\pi} S(\pi c Z) \int_0^{\pi/2} S\left[\frac{\pi}{2} a (X^2 + Y^2) \cos(y)\right] S\left[\frac{\pi}{2} a (X^2 + Y^2) \sin(y)\right] dy, \quad (15)$$

где  $S(x) = \left(\frac{\sin x}{x}\right)^2$ ,  $c$  — длина длинного ребра параллелепипеда,  $a$  — длина двух других равных ребер.

*Ламеллы.* Ось симметрии образца выбрана перпендикулярно ламеллам. Как известно [13], системе бесконечных равноудаленных плоскостей в реальном пространстве, ориентированных перпендикулярно оси  $Z$ , соответствует в обратном пространстве интенсивность рассеяния, сконцентрированная в равноудаленных точках, расположенных по оси  $Z$ . Ограниченность плоскостей в реальном пространстве приводит к тому, что в каждой такой точке происходит уширение интенсивности рассеяния в плоскости, перпендикулярной оси  $Z$ . Считая это уширение радиально симметричным относительно оси  $Z$ , его можно учесть с помощью функции Гаусса. Учет толщины ламелл приводит к модуляции интенсивности по оси  $Z$  в соответствии с формулой  $\left(\frac{\sin x}{x}\right)^2$ . Таким образом, общая интенсивность рассеяния (в произвольных единицах) системой ламелл может быть представлена как

$$I(X, Y, Z) = \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{X^2}{\sigma_X^2} + \frac{Y^2}{\sigma_Y^2}\right)\right] \left(\frac{\sin(\pi b Z)}{\pi b Z}\right)^2 \sum_{n=-N}^N \exp\left[-\frac{(Z - \frac{n}{d})^2}{2\sigma_Z^2}\right], \quad (16)$$

где  $d$  — расстояние между ламеллами,  $b$  — толщина ламеллы. Выбранные значения параметров  $\sigma_X, \sigma_Y, \sigma_Z, N$ , а также  $d$  и  $b$  будут указаны ниже. Величина  $d$  выбиралась таким образом, чтобы интенсивность рассеяния имела помимо центрального максимума либо один, либо три пика в указанном выше диапазоне углов рассеяния.

При переходе в координаты  $\theta$  и  $\varphi$  в формулах (15) и (16) следует выбрать  $X = 0$ ,  $Y = \frac{\theta \sin \varphi}{\lambda}$  и  $Z = \frac{\theta \cos \varphi}{\lambda}$ .

Ниже для оценки эффективности изложенных методов решения коллимационной задачи рассмотрены интенсивности рассеяния этими моделями.

### 5.1. Метод базисных функций

Согласно пунктам а)–г), для каждой модели были последовательно рассчитаны точечная и искаженная интенсивности рассеяния; методом «точки перегиба» из ряда значений  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  были выбраны оптимальные; определены восстановленная точечная и восстановленная искаженная интенсивности рассеяния.

*Вытянутые параллелепипеды.* В качестве параметров параллелепипеда были выбраны:  $a = 20$  нм и  $c = 40$  нм. На рисунках 2(а) и 3(а) приводятся, соответственно, точечная и искаженная интенсивности рассеяния. Рассчитанные оптимальные значения  $\lambda_1 = 10^{-8}$  и  $\lambda_2 = 3.162 \cdot 10^{-4}$ , количество сплайновых функций  $n = n_\theta \times n_\varphi$ , где  $n_\theta = 20$  (количество базисных функций по координате  $\theta$ ) и  $n_\varphi = 10$  (количество базисных функций по координате  $\varphi$ ). На рисунке 2(б) для данных величин  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  представлена восстановленная точечная интенсивность рассеяния.

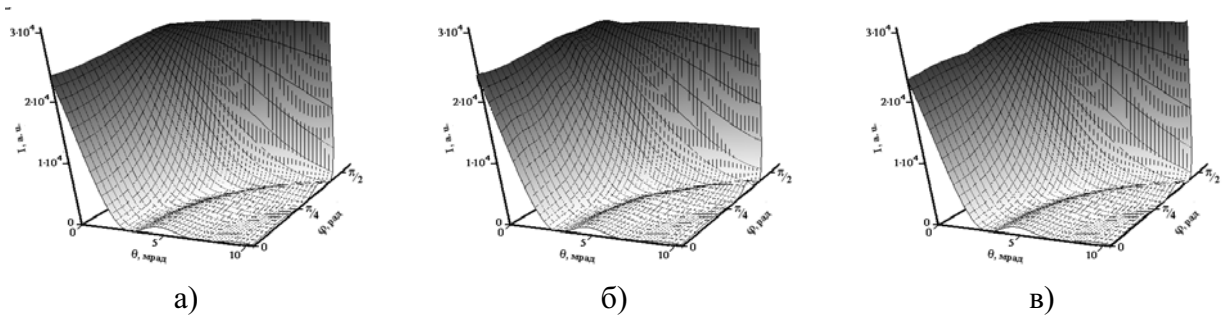


Рис. 2. Интенсивности рассеяния вытянутыми параллелепипедами: а) точечная; б) восстановленная точечная (метод базисных функций); в) восстановленная точечная (итерационный метод)

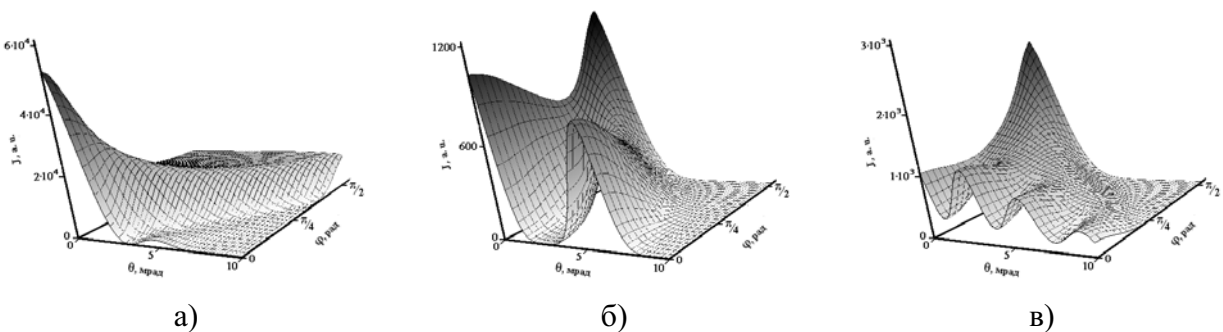


Рис. 3. Искаженные интенсивности рассеяния: а) вытянутыми параллелепипедами; б) ламеллами ( $d = 25$  нм); в) ламеллами ( $d = 50$  нм).

*Ламеллы.* Были выбраны: толщина ламеллы  $b = 10$  нм, параметры  $\sigma_X = 0,02$  пм,  $\sigma_Y = 0,1$  пм,  $\sigma_Z = 0,05$  пм,  $N = 10$ .

Расстояние между ламеллами  $d = 25$  нм. При данном значении  $d$  в указанном выше диапазоне углов рассеяния точечная интенсивность рассеяния имеет помимо центрального максимума один пик. На рисунках 4(а) и 3(б) приводятся, соответственно, точечная и искаженная интенсивности рассеяния. Рассчитанные оптимальные значения  $\lambda_1 = 10^{-6}$  и  $\lambda_2 = 10^{-5}$ , количество сплайновых функций  $n = n_\theta \times n_\varphi$ , где  $n_\theta = 20$  и  $n_\varphi = 10$ . На рисунке 4(б) для данных величин  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  представлена восстановленная точечная интенсивность рассеяния.

Расстояние между ламеллами  $d = 50$  нм. При данном значении  $d$  в указанном выше диапазоне углов рассеяния точечная интенсивность рассеяния имеет помимо центрального максимума три пика. На рисунках 5(а) и 3(в) приводятся, соответственно, точечная и искаженная интенсивности рассеяния. Рассчитанные оптимальные значения  $\lambda_1 = 10^{-8}$  и  $\lambda_2 = 1.778 \cdot 10^{-5}$ , количество сплайновых функций  $n = n_\theta \times n_\varphi$ , где  $n_\theta = 20$  и  $n_\varphi = 10$ . На рисунке 5(б) для данных величин  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  представлена, соответственно, восстановленная точечная интенсивность рассеяния.

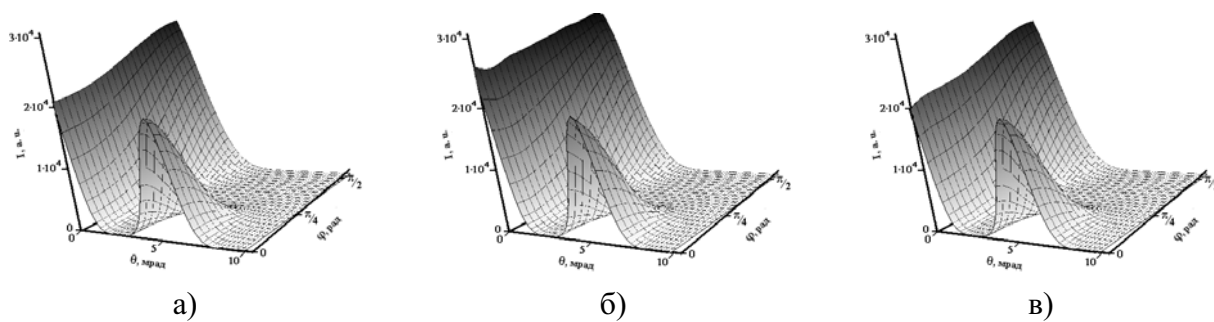


РИС. 4. Интенсивности рассеяния ламеллами ( $d = 25$  нм): а) точечная; б) восстановленная точечная (метод базисных функций); в) восстановленная точечная (итерационный метод)

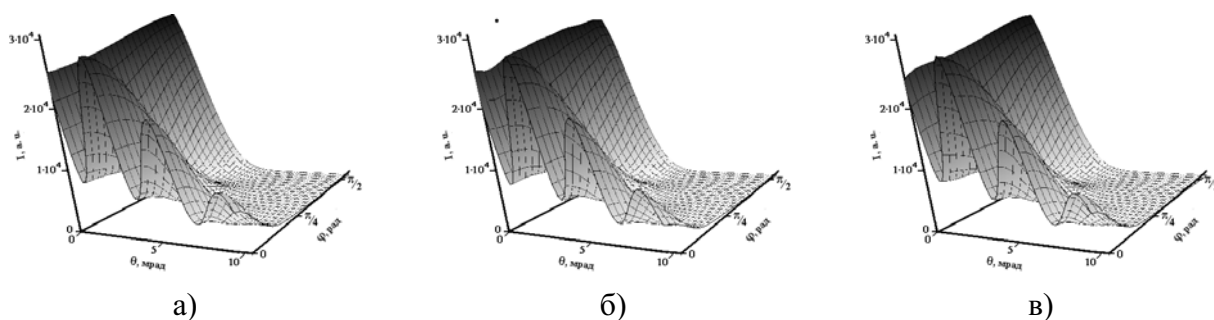


РИС. 5. Интенсивности рассеяния ламеллами ( $d = 50$  нм): а) точечная; б) восстановленная точечная (метод базисных функций); в) восстановленная точечная (итерационный метод)

## 5.2. Модифицированный метод Фридмана

Согласно пунктам а)–г), для каждой модели были последовательно рассчитаны точечная и искаженная интенсивности рассеяния; по формуле (12) с использованием оператора (4) и функций (11) была вычислена функция влияния; с помощью итерационной

процедуры (10) рассчитана восстановленная точечная интенсивность. Параметр, регулирующий скорость сходимости решения  $\nu_{\text{опт}} = 10$ .

*Вытянутые параллелепипеды.* Использовались те же геометрические параметры параллелепипедов:  $a = 20$  нм и  $c = 40$  нм. На рисунке 2(в) представлена восстановленная точечная интенсивность рассеяния, рассчитанная для оптимального количества итераций  $n_{\text{опт}} = 20000$ .

*Ламеллы.* Были выбраны та же толщина ламеллы  $b = 10$  нм и те же параметры  $\sigma_X = 0,02$  пм,  $\sigma_Y = 0,1$  пм,  $\sigma_Z = 0,05$  пм,  $N = 10$ .

Расстояние между ламеллами  $d = 25$  нм. На рисунке 4(в) представлена восстановленная точечная интенсивность рассеяния, рассчитанная для оптимального количества итераций  $n_{\text{опт}} = 80000$ .

Расстояние между ламеллами  $d = 50$  нм. На рисунке 5(в) представлена, восстановленная точечная интенсивность рассеяния, рассчитанная для оптимального количества итераций  $n_{\text{опт}} = 80000$ .

На рисунках 2–5 не приводятся искаженные интенсивности рассеяния  $J'(\theta, \varphi)$ , восстановленные обоими методами для всех трех моделей, так как эти интенсивности визуально совпадают с искаженными интенсивностями  $J(\theta, \varphi)$  соответствующих моделей. Это подтверждается расчетом относительных отклонений, приводимых в третьем и пятом столбцах таблицы 1.

## 6. Применение развитых методов для коллимационного пересчета экспериментальной интенсивности рассеяния анизотропным образцом

Были использованы экспериментальные индикатрисы для отождествленных пленок из высокоориентированного полиэтилена [14], полученные в интервале углов рассеяния  $\theta$  от 0,8 до 23,5 миллирадиан и при семи различных углах  $\varphi$  поворота образца относительно коллимационной щели от  $0^\circ$  до  $90^\circ$  с шагом в  $15^\circ$ .

Следующий этап работы состоит в получении на основе указанных индикатрис рассеяния «экспериментальной» поверхности  $J(\theta, \varphi)$ . Трудность состоит в том, что имеющиеся исходные кривые рассеяния измерены с большим шагом по углу  $\varphi$ . Для получения достаточно объективной поверхности  $J(\theta, \varphi)$  можно для промежуточных значений угла  $\varphi$  рассчитать дополнительные кривые рассеяния. С этой целью каждая экспериментальная индикатриса нормировалась на ее значение в максимуме интенсивности, и в плоскости  $(\theta, \varphi)$  строились линии одинаковой интенсивности. Вдоль каждой такой линии проводилась интерполяция исходной (ненормированной) интенсивности к тем значениям углов  $\theta$  и  $\varphi$ , которые отвечают дополнительным кривым рассеяния. «Экспериментальная» поверхность  $J(\theta, \varphi)$ , полученная с помощью описанной процедуры, представлена на рис. 6. Эта поверхность является достаточно гладкой, причем сечения, отвечающие экспериментальным значениям  $\varphi$ , полностью совпадают с соответствующими измеренными индикатрисами рассеяния.

Описанные методы были применены для получения восстановленной точечной интенсивности рассеяния  $I'(\theta, \varphi)$ , и затем в соответствии с формулой (2) были получены восстановленные «экспериментальные» интенсивности  $J'(\theta, \varphi)$ .

*Метод базисных функций.* Рассчитанные оптимальные значения  $\lambda_1 = 3,2 \cdot 10^{-7}$  и  $\lambda_2 = 10^{-4}$ , количество сплайновых функций  $n = n_\theta \times n_\varphi$ , где  $n_\theta = 20$  и  $n_\varphi = 10$ . На рисунке 7(а) для данных величин  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  представлена восстановленная точечная интенсивность рассеяния.

*Модифицированный метод Фридмана.* По формуле (12) с использованием оператора (4) и функций (11) была вычислена функция влияния; с помощью итерационной процедуры (10) рассчитана восстановленная точечная интенсивность. Параметр, регулирующий скорость сходимости решения  $\nu_{\text{ОПТ}} = 10$ . На рисунке 7(б) представлена восстановленная точечная интенсивность рассеяния, рассчитанная для оптимального количества итераций  $n_{\text{ОПТ}} = 3100$ .

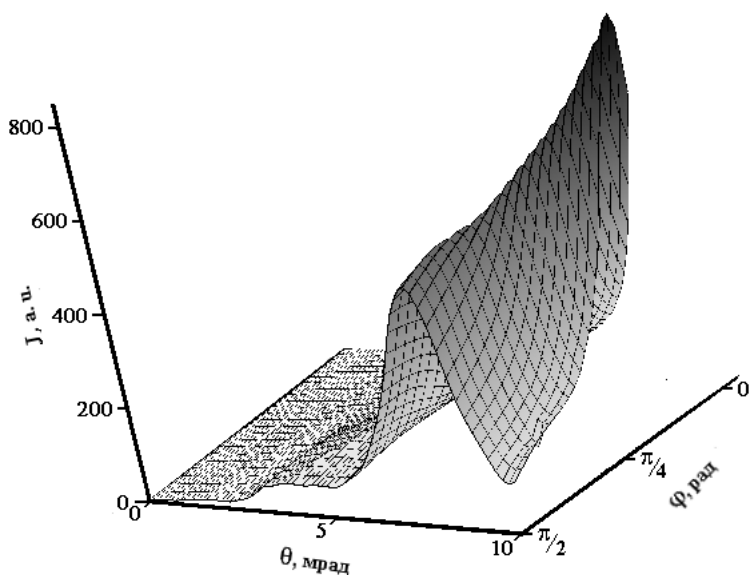


РИС. 6. «Экспериментальная» интенсивность для отожженных пленок из высокоориентированного полиэтилена (см. текст)

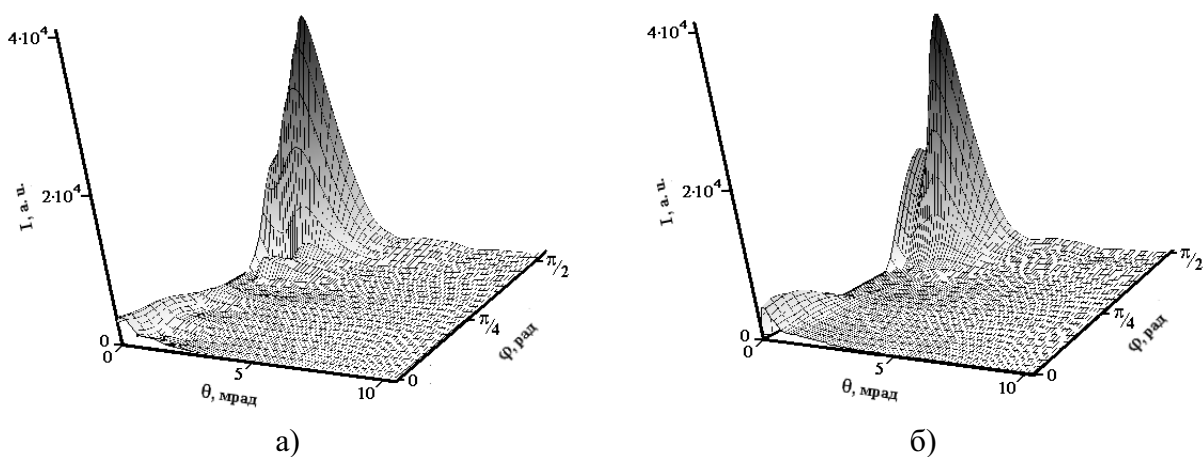


РИС. 7. Восстановленные точечные интенсивности рассеяния для отожженных пленок из высокоориентированного полиэтилена: а) метод базисных функций; б) модифицированный итерационный метод Фридмана

### 7. Обсуждение результатов

*Модельные системы.* Как видно из рисунков 2, 4, 5, в рамках каждой модели наблюдается хорошее согласие между исходной точечной и восстановленной точечной интенсивностями рассеяния, рассчитанными обоими методами. В то же время имеет место сильное различие между точечными и искаженными интенсивностями в рамках каждой модели (ср.: рис. 2 и рис. 3(а); рис. 4 и рис. 3(б); рис. 5 и рис. 3(в)).

Для количественного сравнения поверхностей соответствующих интенсивностей было рассчитаны относительные отклонения  $\frac{\|I - I'\|}{\|I\|}$  (13) и  $\frac{\|J - J'\|}{\|J\|}$  (14). Результаты, приводимые в таблице 1, свидетельствуют о том, что для рассмотренных модельных систем относительные отклонения  $\frac{\|I - I'\|}{\|I\|}$  не превышают 3%, а относительные отклонения  $\frac{\|J - J'\|}{\|J\|}$  составляют 0,5% и менее. И хотя эти отклонения, как видно, сами по себе малы — что говорит о высоком качестве коллимационного пересчета, — следует отметить, что модифицированный метод Фридмана дает в целом лучшие результаты по сравнению с методом базисных функций. Возможно, это связано с особенностями выбранных модельных систем или с другими причинами (например, с отсутствием «шума» в исходной точечной интенсивности рассеяния для каждой модели), анализ которых требует особого рассмотрения.

ТАБЛИЦА 1. Анизотропные модельные системы. Относительные отклонения для исходной точечной и восстановленной точечной интенсивностей рассеяния и относительные отклонения для искаженной и восстановленной искаженной интенсивностей рассеяния

Модель	Метод базисных функций		Модифицированный метод Фридмана	
	$\frac{\ I - I'\ }{\ I\ }, \%$	$\frac{\ J - J'\ }{\ J\ }, \%$	$\frac{\ I - I'\ }{\ I\ }, \%$	$\frac{\ J - J'\ }{\ J\ }, \%$
Ориентированные параллелепипеды	2,6	0,55	0,8	0,08
Ламеллы, $d = 25$ нм	1,8	0,24	1,27	0,07
Ламеллы, $d = 50$ нм	2,0	0,23	0,6	0,02

ТАБЛИЦА 2. Анизотропный образец. Относительные отклонения для «экспериментальной» искаженной и восстановленных искаженных интенсивностей рассеяния и относительное отклонение восстановленных точечных интенсивностей, рассчитанных двумя методами

Образец	Метод базисных функций	Модифицированный метод Фридмана	Сравнение методов $\frac{\ I'_1 - I'_2\ }{\ I'_1\ }, \%$
	$\frac{\ J - J'\ }{\ J\ }, \%$	$\frac{\ J - J'\ }{\ J\ }, \%$	
Отожженная пленка из высокоориентированного полиэтилена	3,0	4,8	19,9

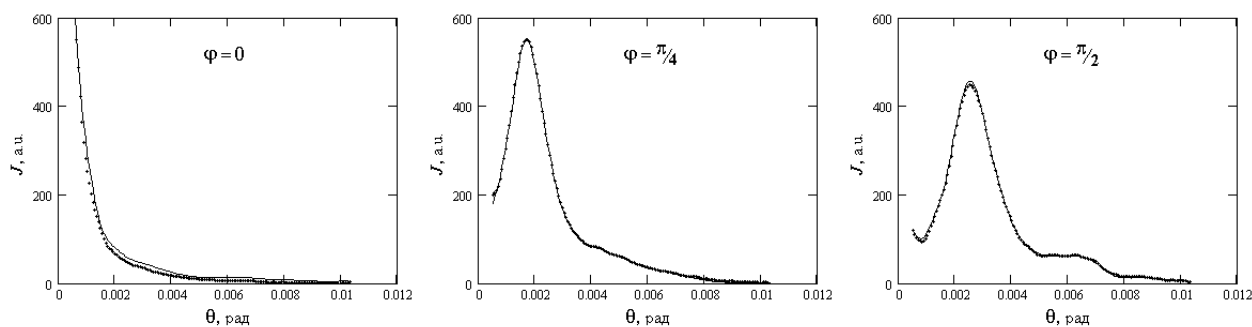


Рис. 8. Сравнение экспериментальных индикатрис рассеяния (точки) при разных углах ориентации образца ( $\varphi = 0, \pi/4, \pi/2$ ) с сечениями «экспериментальной» интенсивности, восстановленной методом базисных функций (сплошная линия)

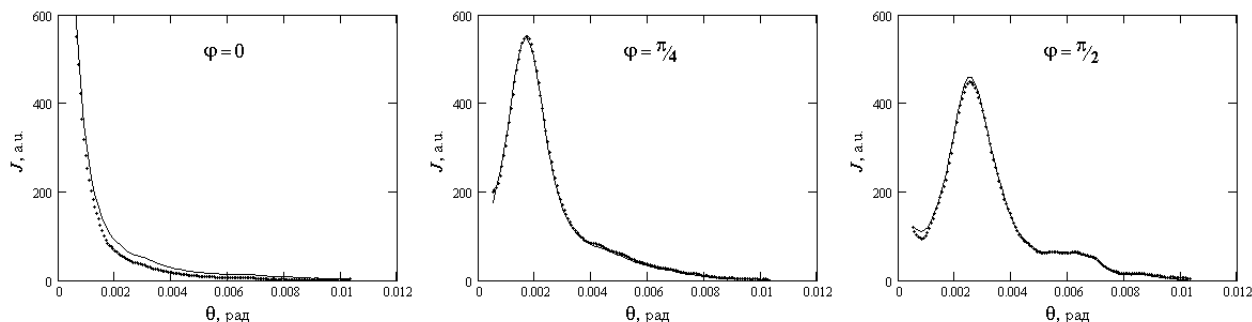


Рис. 9. Сравнение экспериментальных индикатрис рассеяния (точки) при разных углах ориентации образца ( $\varphi = 0, \pi/4, \pi/2$ ) с сечениями «экспериментальной» интенсивности, восстановленной модифицированным итерационным методом Фридмана (сплошная линия)

«Экспериментальная» интенсивность рассеяния на отожженной пленке из высокоориентированного полиэтилена. В случае «экспериментальной» интенсивности рассеяния, разумеется, отсутствует исходная точечная интенсивность, но возможно сравнение точечных интенсивностей, восстановленных с помощью двух развитых методов (рис. 7). С этой целью вычислялось относительное отклонение  $\frac{\|I'_2 - I'_1\|}{\|I'_1\|}$ , где  $I'_1$  — интенсивность, восстановленная методом базисных функций,  $I'_2$  — интенсивность, восстановленная итерационным методом. Кроме того, проводилось сравнение «экспериментальной» интенсивности (то есть поверхности, построенной на основе экспериментальных индикатрис рассеяния) с восстановленными искаженными интенсивностями, рассчитанными обоими методами. Для количественного сравнения поверхностей этих интенсивностей вновь рассчитывалось относительное отклонение  $\frac{\|J - J'\|}{\|J\|}$  для обоих методов. Результаты, представленные в таблице 2, свидетельствуют о том, что относительное отклонение  $\frac{\|J - J'\|}{\|J\|}$  составляет 3–5%,

что несколько выше соответствующих относительных отклонений для модельных систем. Следует также отметить, что в данном случае метод базисных функций дает лучший результат по сравнению с модифицированным методом Фридмана.

Сравнение рис. 6 и рис. 7 обнаруживает разительное различие между «экспериментальной» интенсивностью и точечными интенсивностями, восстановленными с помощью обоих методов. Что касается сравнения восстановленных точечных интенсивностей рассеяния, то их относительное отклонение  $\frac{\|I'_1 - I'_2\|}{\|I'_1\|}$  оказывается  $\sim 20\%$ . Это обстоятельство можно объяснить, во-первых, неизбежными экспериментальными погрешностями, во-вторых, недостаточным количеством экспериментальных точек на начальных участках индикатрис рассеяния и, в-третьих, малым числом самих индикатрис рассеяния при разных углах  $\varphi$  ориентации образца.

С целью дополнительного подтверждения высокого уровня коллимационного передела проводилось сравнение экспериментальных индикатрис рассеяния, измеренных при различных углах  $\varphi$ , с сечениями (соответствующими тем же углам  $\varphi$ ) поверхности восстановленной точечной интенсивности рассеяния. Приводимые на рис. 8 сечения относятся к методу базисных функций, а на рис. 9 — к итерационному методу. Как видно, сечения, полученные обоими методами, очень хорошо совпадают с соответствующими экспериментальными индикатрисами рассеяния.

## Литература

- [1] Guinier A., Fournet G. Small-angle Scattering of X-rays, New-York: Wiley, 1955. — 268 p.
- [2] Porod G. General Theory in Small-angle X-ray scattering, London: Academic Press, 1983, P. 17–52.
- [3] Kratky O. Instrumentation, Experimental Technique, Slit Collimation, in Small-angle X-ray scattering, London: Academic Press, 1983, P. 53–84.
- [4] Федоров Б.А. Учет коллимационных искажений при малоугловом рассеянии рентгеновых лучей. Поправка на высоту щелей // Кристаллография, 1968, Т. 13, № 5, С. 763–769.
- [5] Schelten J., Hossfeld F. Application of spline functions to the correction of resolution errors in small angle scattering // J. Appl. Cryst. 1971, V. 4(3), P. 210–223.
- [6] Сизиков В.С., Смирнов А.В., Федоров Б.А. Решение одномерной коллимационной задачи оценки рентгеновского изотропного рассеяния излучения методом итераций // Изв. вузов. Приборостроение, 2005, Т. 48, № 10, С. 44–52.
- [7] Смирнов А. В., Сизиков В. С., Федоров Б. А. Решение обратной коллимационной задачи для рентгеновского малоуглового изотропного рассеяния с помощью сплайновых функций // Изв. вузов. Приборостроение, 2006, Т. 49, № 1, С. 41–47.
- [8] Захаров Д. Д., Сизиков В.С., Смирнов А. В., Федоров Б. А. Решение двумерной коллимационной задачи рассеяния рентгеновских лучей с использованием нестандартных интегральных уравнений // Научно-технический вестник СПбГУИТМО, 2006, Т. 32, С. 144–153.
- [9] Тихонов А. Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. Наука, М., 1979, 284 с.
- [10] Greville T. N. E. Introduction to spline functions // In: Theory and Applications of Spline Functions. Academic Press, New York, 1969, 1–35.
- [11] Glatter O. Data Evaluation in Small Angle Scattering: Calculation Electron Density Distribution by Means of Indirect Fourier Transformation // Acta Physica Austriaca. 1977, V. 47, P. 83–102.
- [12] Верлань А.Ф., Сизиков В.С. Интегральные уравнения: методы, алгоритмы, программы. Наук. думка, Киев, 1986. — 548 с.
- [13] Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. Издательство АН СССР, М., 1963. — 372 с.
- [14] Шаташвили М. В., Ресовский А. В., Смирнов А. В., Федоров Б. А., Курындин И. С., Ельяшевич Г.К. Исследование пористых полиэтиленовых пленок методом малоуглового рентгеновского рассеяния // Высокомолекулярные соединения, сер. А, 2005, Т. 47, № 6, С. 970–977.