

РАСЧЁТ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЪЁМОВ НАНОЧАСТИЦ И УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕТОДОМ СТАТИСТИЧЕСКОЙ РЕГУЛЯРИЗАЦИИ ИЗ ИНДИКАТРИСЫ РЕНТГЕНОВСКОГО МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ

А. В. Кучко, А. В. Смирнов

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

smirnav@phd.ifmo.ru

PACS 61.46.+w

Разработана модификация метода статистической регуляризации для восстановления функции распределения объемов частиц по радиусу инерции на основе заданной индикатрисы малоуглового рентгеновского рассеяния. Описан критерий выбора сетки узлов по радиусам инерции с одновременным выбором оптимального значения параметра регуляризации.

Эффективность метода подтверждена на тестовых примерах распределения частиц трех форм с симметричным сечением (эллипсоид вращения, прямоугольный параллелепипед, прямой цилиндр) и анизотрией в диапазоне 0,5...2. Интегральная погрешность восстановления функции распределения не превышает 4%. Дан метод нахождения удельной поверхности на основе восстановленной функции распределения. Найденная удельная поверхность слабо зависит от предполагаемой анизотрии и сильно различается для разных предполагаемых форм частиц.

Ключевые слова: малоугловое рентгеновское рассеяние, рассеяние дисперсной системой, распределение по размерам, удельная поверхность, метод статистической регуляризации.

1. Введение

Малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР) широко используется для получения прямой структурной информации в диапазоне размеров $1 \dots 10^2$ нм [1-3]. Из индикатрисы МУРР можно найти такие характеристики полидисперсного образца, как: средние размеры частиц, объёмные доли частиц разного размера, распределение по размерам и удельную поверхность. Достаточно точная информация о распределении размеров в образце может быть использована и для расчета остальных структурных характеристик.

Для поиска распределения размеров на основе индикатрисы МУРР разработан ряд методов. Среди них можно отметить: методы подбора наиболее вероятных значений параметров распределения заранее заданного вида [4, 5, 6], методы, основанные на прямом интегральном преобразовании индикатрисы малоуглового рассеяния [7, 8], а также численные методы решения уравнения, связывающего функцию распределения и индикатрису [9-12]. Одним из наиболее распространенных численных методов для нахождения функции распределения является метод непрямого Фурье преобразования [9]. Альтернативный подход, основанный на методе статистической регуляризации, был развит в [11,12]. Вариант этого метода под названием байесовский анализ эффективно использовался для нахождения функции парных расстояний и функции распределения хорд для отдельных частиц [13,14].

В предлагаемом исследовании разработана модификация метода статистической регуляризации для нахождения распределения объёмов частиц разных форм по радиусам инерции и исследованы свойства удельной поверхности, определяемой на основе таких распределений. Радиус инерции является важным с точки зрения МУРР и универсальным размерным параметром для разных по форме частиц [1]. Выбор метода статистической регуляризации обусловлен тем, что он легко модифицируется в случае частиц разных форм, для его применения не требуется априорная информация о виде распределения и, кроме того, для него описан способ вычисления неопределённости решения.

2. Постановка задачи

Радиус инерции частицы в теории МУРР определяется как среднеквадратичное расстояние рассеивающих центров (в данном случае электронов) от их «центра тяжести»:

$$Rg = \sqrt{\frac{\int_V \rho(\mathbf{r}) r^2 dV}{\int_V \rho(\mathbf{r}) dV}},$$

где интегрирование проводится по всему объёму частицы, $\rho(\mathbf{r})$ — электронная плотность. В работе рассмотрена интенсивность рассеяния от распределений однородных частиц трёх форм с симметричным сечением: эллипсоид вращения, прямой цилиндр, прямоугольный параллелепипед. При использовании радиуса инерции как линейной характеристики одной такой частицы, для однозначного определения геометрических размеров и интенсивности рассеяния необходимо ввести дополнительный безразмерный параметр ε (степень анизотропии), характеризующий отношение продольного и поперечного размеров частицы.

Обозначим $I_{0,ft}(q, Rg, \varepsilon)$ усреднённую по всем ориентациям в пространстве интенсивность рассеяния от одной частицы с единичной электронной плотностью. Здесь $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ — модуль вектора рассеяния; θ — угол рассеяния, λ — длина волны рентгеновского излучения и индекс ft указывает на форму частицы (e -эллипсоид, c -цилиндр, p -параллелепипед). Интенсивность рассеяния от одной частицы пропорциональна второй степени её объёма $V_{ft}(Rg, \varepsilon)$ [1]. Введём нормированную интенсивность:

$$F_{ft}(q, Rg, \varepsilon) = \frac{I_{0,ft}(q, Rg, \varepsilon)}{[V_{ft}(Rg, \varepsilon)]^2}, \quad (1)$$

которая принимает значение единица при $q = 0$.

Классические формулы интенсивности рассеяния от частиц перечисленных форм выведены в [15-17]. С учетом выражений для радиусов инерции [3] геометрические размеры частиц и нормированные интенсивности как функции радиуса инерции и степени анизотропии имеют вид, представленный в таблице 1.

Заметим, что нормированные интенсивности $F_{ft}(q, Rg, \varepsilon)$ для разных по форме частиц не сильно отличаются друг от друга, особенно в начальной, наиболее существенной области значений q . Для иллюстрации этого утверждения на рис. 1 представлены графики интенсивностей в зависимости от модуля вектора рассеяния, вычисленных по формулам (2)–(4), для $Rg = 4$ нм и $\varepsilon = 1$. В начальной области, почти полностью совпадая друг с другом, интенсивности спадают на два порядка.

Нормированные интенсивности (2)–(4) зависят от произведения $q \cdot Rg$, поэтому изменение параметра Rg изменяет одинаково все три графика.

Из анализа графиков нормированных интенсивностей при других значениях параметра анизотропии ε , следует, что хорошее совпадение нормированных интенсивностей на начальном участке наблюдается для разных по форме частиц в диапазоне $\varepsilon = 0.5 \dots 2$.

ТАБЛИЦА 1. Размеры и нормированные интенсивности рассеяния одиночной частицей как функции радиуса инерции и степени анизотропии

Форма частицы	Размеры в зависимости от Rg и ε	Нормированная интенсивность (1)
Эллипсоид вращения	Радиус круглого сечения $R(Rg, \varepsilon) = Rg \sqrt{\frac{5}{2+\varepsilon^2}}$, длина полуоси в направлении перпендикулярном круглому сечению $\varepsilon R(Rg, \varepsilon)$	$F_e(q, Rg, \varepsilon) = \int_0^1 \Phi \left(Q_e \sqrt{1+x^2(\varepsilon^2-1)} \right) dx$, (2) где $\Phi(x) = \left(3 \frac{\sin x - x \cos x}{x^3} \right)^2$, $Q_e = qRg \sqrt{\frac{5}{\varepsilon^2+2}}$
Прямой цилиндр	диаметр $D(Rg, \varepsilon) = Rg \sqrt{\frac{24}{2\varepsilon^2+3}}$ высота $H(Rg, \varepsilon) = \varepsilon D(Rg, \varepsilon)$	$F_c(q, Rg, \varepsilon) = 4 \int_0^1 G \left(Q_c \frac{\sqrt{1-x^2}}{2} \right) S \left(Q_c \varepsilon \frac{x}{2} \right) dx$, (3) где $G(t) = \left[\frac{J_1(t)}{t} \right]^2$, $J_1(t)$ – функция Бесселя первого рода, $Q_c = qD(Rg, \varepsilon) = qRg \sqrt{\frac{24}{2\varepsilon^2+3}}$
Прямоугольный параллелепипед	Длина ребра в квадратном сечении $a(Rg, \varepsilon) = Rg \sqrt{\frac{12}{2+\varepsilon^2}}$ Длина ребра перпендикулярного квадратному сечению $\varepsilon a(Rg, \varepsilon)$	$F_p(q, Rg, \varepsilon) = \frac{2}{\pi} \int_0^1 S \left(Q_p \varepsilon \frac{x}{2} \right) \int_0^{\frac{\pi}{2}} S \left(Q_p \sqrt{1-x^2} \frac{\cos(y)}{2} \right) \times$ $\times S \left(Q_p \sqrt{1-x^2} \frac{\sin(y)}{2} \right) dx dy$, (4) где $S(t) = \left[\frac{\sin(t)}{t} \right]^2$, $Q_p = qa(Rg, \varepsilon) = qRg \sqrt{\frac{12}{\varepsilon^2+2}}$

Введём функцию $f(Rg)$ распределения объёмов наночастиц по радиусам инерции Rg так, чтобы объём частиц $dV(Rg)$, приходящийся на диапазон радиусов инерции от Rg до $Rg + dRg$ был пропорционален $f(Rg)dRg$. Пренебрегая вкладами от межчастичной интерференции, интенсивность рассеяния системой можно представить в виде

$$I_{ft}(q, \varepsilon) = A \int I_{0,ft}(q, Rg, \varepsilon) dN(Rg) \quad (5)$$

где A – постоянная, зависящая от геометрии съёмки (размеров сечения первичного пучка и детектора, расстояния образец-детектор) и электронного контраста на границах частиц; $dN(Rg)$ – количество частиц с радиусами инерции в диапазоне от Rg до $Rg + dRg$.

Для количества частиц $dN(Rg)$ справедливо следующее выражение через функцию распределения объёмов по радиусам инерции

$$dN = \frac{dV(Rg)}{V_{ft}(Rg, \varepsilon)} \sim \frac{f(Rg)dRg}{V_{ft}(Rg, \varepsilon)}. \quad (6)$$

Учитывая это соотношение и подставляя в (5) выражение $I_{0,ft}(q, Rg, \varepsilon)$ из уравнения (1), для интенсивности рассеяния полидисперсной системой получим выражение через функцию

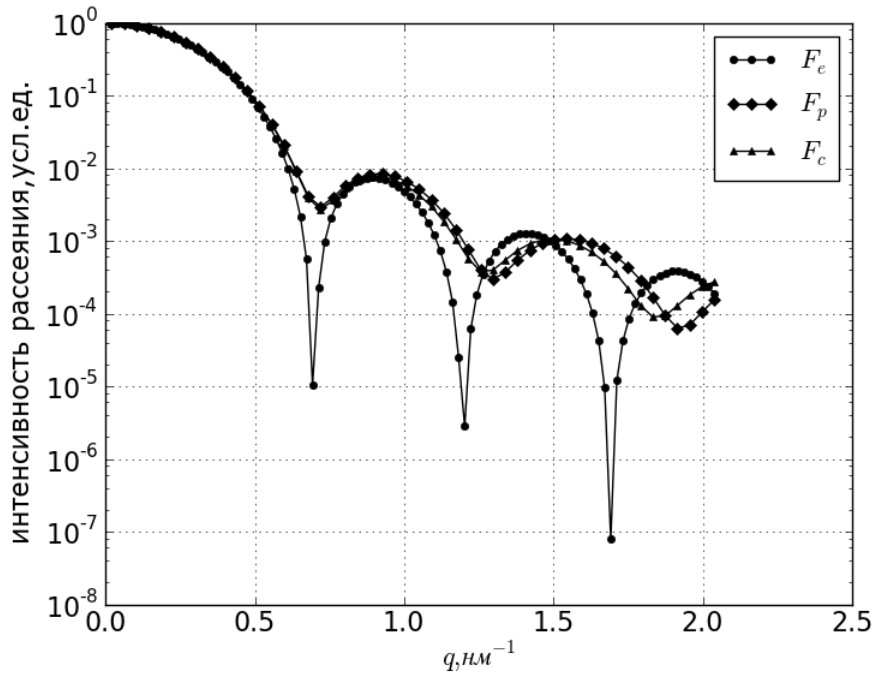


РИС. 1. Зависимость нормированной интенсивности от модуля вектора рассеяния для разных по форме частиц при $\varepsilon = 1$, $Rg = 4$ нм

распределения:

$$I_{ft}(q, \varepsilon) = \tilde{A} \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} f(Rg) F_{ft}(q, Rg, \varepsilon) V_{ft}(Rg, \varepsilon) dRg. \quad (7)$$

Здесь \tilde{A} – новая постоянная, отличающаяся от постоянной в формуле (5) на множитель, учитывающий нормировочную константу для функции $f(Rg)$, а R_{\min} , R_{\max} – наибольший и наименьший радиусы инерции соответственно. В приводимых ниже расчетах принято значение $\tilde{A} = 1$.

Задача сводится к нахождению функции распределения $f(Rg)$ объёмов частиц по радиусам инерции на основе уравнения (7) исходя из интенсивности $I_{ft}(q, \varepsilon)$ (индикатрисы), измеренной в малоугловом рентгеновском эксперименте. Указанная задача с учетом экспериментальных погрешностей интенсивности относится к классу существенно некорректных задач [18, с. 53] и требует регуляризации для своего решения. Метод статистической регуляризации для анализа данных МУРР на основе уравнения вида (10) впервые был предложен и весьма кратко описан в работе [11]. Ниже дано подробное изложение используемой модификации этого метода.

3. Метод статистической регуляризации

В соответствии с методом статистической регуляризации, если погрешности экспериментальной интенсивности $I(q, \varepsilon)$ распределены по нормальному закону, то функцию распределения $f(Rg)$ можно найти как наиболее вероятное распределение из некоторого множества возможных функций распределения для заданной индикатрисы рассеяния. При этом на множестве возможных функций вводится априорное распределение $P_\alpha(f)$

вероятности с некоторым параметром α , который регулирует степень гладкости функций, принимаемых в расчёт.

Пусть известен набор значений индикатрисы $I_j = I_{ft}(q_j, \varepsilon)$, $j = 1 \dots N$. Решение уравнение (10) относительно набора значений функции распределения $f_i = f(Rg_i)$, $i = 1 \dots M$ можно представить как решение системы линейных алгебраических уравнений:

$$I_j = \sum_{i=1}^M K_{j,i} f_i, \quad j = 1 \dots N \quad , \quad (8)$$

где $K_{j,i} = V_{ft}(Rg_i, \varepsilon) F_{ft}(q_j, Rg_i, \varepsilon) C_i \left([Rg_k]_{k=1}^M \right)$. Здесь $C_i \left([Rg_k]_{k=1}^M \right)$ – коэффициенты в квадратурной формуле, зависящие от выбранной сетки узлов $[Rg_k]_{k=1}^M$ и метода численного интегрирования, например для интегрирования методом трапеций

$$C_i \left([Rg_k]_{k=1}^M \right) = \begin{cases} (Rg_2 - Rg_1)/2, & i = 1; \\ (Rg_{i+1} - Rg_{i-1})/2, & 2 \leq i \leq M - 1 \\ (Rg_M - Rg_{M-1})/2, & i = M; \end{cases} \quad (9)$$

С учётом экспериментальных погрешностей δ_j система (5) принимает вид

$$I_j = \sum_{i=1}^M K_{j,i} f_i + \delta_j, \quad j = 1 \dots N \quad (10)$$

Пусть вероятность попадания j -того значения экспериментальной погрешности в интервал $\delta_j, \delta_j + \Delta\delta_j$ равна $P_j(\delta_j) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}S_j} e^{-\frac{\delta_j^2}{2S_j^2}} \Delta\delta_j$, где S_j среднеквадратичная погрешность измерения величины I_j . Предполагая, что погрешности δ_j независимы между собой, для апостериорной вероятности $P(\mathbf{I}/\mathbf{f})$ получения набора $\mathbf{I} = [I_j]_{j=1}^N$ значений интенсивности при заданном наборе значений функции распределения $\mathbf{f} = [f_i]_{i=1}^M$ получаем выражение:

$$P(\mathbf{I}/\mathbf{f}) = \prod_{j=1}^N P_j(\delta_j) = \prod_{j=1}^N \frac{\Delta\delta_j}{\sqrt{2\pi}S_j} \exp \left[-\frac{\left(I_j - \sum_{i=1}^M K_{j,i} f_i \right)^2}{2S_j^2} \right] \quad (11)$$

Формулу (11) можно преобразовать к виду

$$P(\mathbf{I}/\mathbf{f}) = c \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{t=1}^M B_{i,t} f_i f_t + \sum_{i=1}^M f_i a_i \right) \quad (12)$$

где $c = \prod_{j=1}^N \frac{\Delta\delta_j}{\sqrt{2\pi}S_j} \exp \left(-\frac{I_j^2}{2S_j^2} \right)$, $B_{i,t} = \sum_{j=1}^N \frac{K_{j,t} K_{j,i}}{S_j^2}$, $a_i = \sum_{j=1}^N \frac{K_{j,i} I_j}{S_j^2}$.

На искомую функцию $f(Rg)$ накладывается требование оптимальной гладкости. Для этого на множестве искомых функций вводится вероятность

$$P_\alpha(f) \sim \exp \left(-\frac{\alpha}{2} \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \left(\frac{d^2 f}{dRg^2} \right)^2 dRg \right). \quad (13)$$

Здесь α – положительное число (параметр регуляризации), а интеграл играет роль стабилизирующего функционала [18] для решения задачи. Вероятность (13) фактически определяет, какие функции принимаются в расчёт – она заметно отлична от нуля только при условии

$\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \left(\frac{d^2 f}{dRg^2} \right)^2 dRg \leq \frac{2}{\alpha}$. Интеграл в формуле (13) пропорционален среднему квадрату второй производной, чем он меньше, тем меньше средняя кривизна функции $f(Rg)$. Увеличение параметра регуляризации «обостряет» распределение (13), сужая класс рассматриваемых функций на функции с меньшей средней кривизной. Подбор оптимального значения параметра – существенная часть решения задачи.

Обозначим шаги сетки по аргументу функции распределения $\Delta Rg_k = Rg_{k+1} - Rg_k$ ($k = 1, 2, \dots, M-1$). Введем матрицу размерности $(M-2) \times M$, представляющую оператор вычисления производных второго порядка от искомой функции в точках $Rg'_m = Rg_{m+1}$ ($m = 1, 2, \dots, M-2$):

$$D_{k,i} = \begin{cases} \frac{2}{(\Delta Rg_k + \Delta Rg_{k+1}) \Delta Rg_k}, & i = k; \\ \frac{-2}{\Delta Rg_{k+1} \Delta Rg_k}, & i = k+1; \\ \frac{2}{(\Delta Rg_k + \Delta Rg_{k+1}) \Delta Rg_{k+1}}, & i = k+2; \\ 0, & \begin{cases} i < k \\ i > k+2 \end{cases} \end{cases} \quad (14)$$

и вспомогательную матрицу размерности $M \times M$:

$$\Omega_{i,t} = \sum_{m=1}^{M-2} D_{m,i} D_{m,t} C'_m \left([Rg'_m]_{m'=1}^{M-2} \right). \quad (15)$$

Здесь C'_m – квадратурные коэффициенты, определяемые аналогично коэффициентам C_i в (8) и (9). Вычисление интеграла в формуле (13) приводит к интегральной сумме, которую с помощью матрицы (15) можно представить как квадратичную форму $\sum_{i=1}^M \sum_{t=1}^M \Omega_{i,t} f_i f_t$. При этом вероятность (13) для заданного набора значений \mathbf{f} примет вид

$$P_\alpha(\mathbf{f}) \sim \exp \left(-\frac{\alpha}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{t=1}^N \Omega_{i,t} f_i f_t \right). \quad (16)$$

Вероятность данного набора значений \mathbf{f} из ансамбля с распределением вероятности $P_\alpha(\mathbf{f})$ при заданном наборе экспериментальных значений интенсивности \mathbf{I} можно получить по формуле Байеса [19, стр. 542]:

$$P(\mathbf{f}|\mathbf{I}, \alpha) = \frac{P(\mathbf{f}|\mathbf{I}) P_\alpha(\mathbf{f})}{\int P(\mathbf{f}|\mathbf{I}) P_\alpha(\mathbf{f}) d\mathbf{f}}. \quad (17)$$

Знаменатель в этой формуле не зависит от данного набора значений \mathbf{f} , следовательно, опираясь на формулы (12) и (16) получаем

$$P(\mathbf{f}|\mathbf{I}, \alpha) \sim P(\mathbf{I}|\mathbf{f}) P_\alpha(\mathbf{f}) \sim \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{t=1}^N (B_{i,t} + \alpha \Omega_{i,t}) f_i f_t + \sum_{i=1}^N f_i a_i \right) \quad (18)$$

Наилучшим решением \mathbf{f}^α при априорно заданном α является математическое ожидание набора значений функции распределения объёмов, которое в данном случае совпадает с наиболее вероятным набором \mathbf{f} . На таком решении показатель экспоненты в (18) принимает максимальное значение. Необходимым условием максимума этого показателя, как функция переменных f_k , является равенство нулю частных производных по каждой из переменных. Таким образом, f_k^α может быть найдено из системы уравнений

$$\frac{\partial}{\partial f_k} \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{t=1}^M (B_{i,t} + \alpha \Omega_{i,t}) f_i f_t + \sum_{i=1}^M f_i a_i \right) = 0, \quad k = 1, 2, \dots, M \quad (19)$$

Матрицы \mathbf{B} и $\mathbf{\Omega}$ симметричные, поэтому система (19) преобразуется к виду

$$\sum_{i=1}^M (B_{k,i} + \alpha \Omega_{k,i}) f_i = a_k, \quad k = 1, 2, \dots, M \quad (20)$$

Отсюда следует, что

$$f_k^\alpha = \sum_{i=1}^M ((\mathbf{B} + \alpha \mathbf{\Omega})^{-1})_{k,i} a_i, \quad k = 1, 2, \dots, M. \quad (21)$$

Учитывая связь значений a_i со значениями интенсивности рассеяния (см. (12)) получаем

$$f_k^\alpha = \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N ((\mathbf{B} + \alpha \mathbf{\Omega})^{-1})_{k,i} \frac{K_{j,i}}{S_j^2} I_j, \quad k = 1, 2, \dots, N. \quad (22)$$

Среднеквадратичная неопределенность значений решения (22) для распределения вероятностей (18) вычисляется по формуле

$$\Delta f_k^\alpha = \sqrt{((\mathbf{B} + \alpha \mathbf{\Omega})^{-1})_{k,k}}. \quad (23)$$

Поскольку распределение (13) «обостряется» с увеличением α , неопределенность (23) монотонно убывает при увеличении параметра регуляризации. Эта неопределенность характеризует устойчивость найденного с учетом регуляризации решения.

4. Выбор оптимального значения параметра регуляризации

Выбору оптимального значения параметра регуляризации $\alpha_{\text{опт}}$ должен, вообще говоря, предшествовать выбор сетки $[Rg_k]_{k=1}^M$ аргументов искомой функции, прежде всего выбор общего количества M точек сетки и общего закона распределения их густоты (равномерный, равномерно логарифмический и т.д.). Однако критерием правильности выбора сетки может служить характерное поведение трех определяемых ниже функций $\Phi(\alpha)$, $\Phi_0(\alpha)$, $X(\alpha)$, позволяющее наиболее уверенно выбрать $\alpha_{\text{опт}}$. Такое характерное поведение для конкретного модельного примера представлено на рис. 3. в следующем разделе.

Оптимальное значения параметра регуляризации определяется в настоящей работе подобно тому, как это делается в методе косвенного Фурье-преобразования («метод точки перегиба» [9]). Выбирается сетка по α в достаточно широком диапазоне значений (в настоящей работе использовался диапазон $10^{-10} \dots 10^{10}$ и равномерно логарифмическая сетка). Для значения α находится решение (22), по найденному решению с помощью формулы (8) восстанавливается набор значений интенсивности Γ^α и вычисляется средний квадрат нормированного на дисперсию расхождения между экспериментальными и восстановленными значениями интенсивности (оценочная функция):

$$\Phi(\alpha) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{(I_j^\alpha - I_j)^2}{S_j^2}. \quad (24)$$

Если диапазон значений параметра α выбран верно, то внутри него содержится интервал (окрестность оптимального значения $\alpha_{\text{опт}}$), в котором решение f^α близко к истинному виду $f(Rg)$. При значениях много меньших $\alpha_{\text{опт}}$ найденное решение хотя и дает «маленькие» значения функции $\Phi(\alpha)$, но из-за существенной некорректности задачи отличаться от истинного вида $f(Rg)$ сильно осциллирующими «шумовыми» добавками. При значениях бóльших $\alpha_{\text{опт}}$ в решении будут «сглаживаться» информативные детали истинного вида $f(Rg)$. Значениям α , лежащим в окрестности $\alpha_{\text{опт}}$, соответствует различие

между интенсивностями I_j^α и I_j порядка среднего квадратичного отклонения S_j . При этом в окрестности $\alpha_{\text{ОПТ}}$ функция $\Phi(\alpha)$ должна быть приблизительно равна единице, должна иметь точку перегиба и должна слабо изменяться при изменении значения α в несколько раз (см. рис. 3.). Однако, величины S_j , определяемые из эксперимента, известны неточно и указанное поведение может не быть выражено явно, поэтому для уточнения $\alpha_{\text{ОПТ}}$ используется точка перегиба квадратичной формы

$$X(\alpha) = \sum_{i=1}^M \sum_{t=1}^M \Omega_{i,t} f_i^\alpha f_t^\alpha. \quad (25)$$

По нашим наблюдениям, неправильный выбор сетки $[Rg_k]_{k=1}^M$ (например, выбор избыточного количества точек) даже при использовании значения $\alpha_{\text{ОПТ}}$, найденного описанным выше методом, приводит к тому, что в решении f^α присутствуют отрицательные значения, не имеющие физического смысла. Их вклад в решение можно оценить, вычислив интенсивности I_0^α на основе распределения f_0^α , в котором отрицательные значения f^α заменены нулевыми. Отрицательные значения, очевидно, несущественны, если выполнено условие

$$|\Phi(\alpha) - \Phi_0(\alpha)|/\Phi(\alpha) \ll 1, \quad (26)$$

где

$$\Phi_0(\alpha) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{(I_{0j}^\alpha - I_j)^2}{S_j^2} \quad (27)$$

— оценочная функция, вычисленная для интенсивностей I_0^α по аналогии с функцией (24). С другой стороны выполнение условия (26) одновременно с условием $\min(\Phi(\alpha)) \gg 1$ означает, что сетка аргументов искомой функции выбрана слишком грубо или не соответствует диапазону радиусов инерции рассеивающих частиц. Предлагаемое условие (26) несущественности отрицательных значений является более строгим, чем условие близости к единице величины [20]

$$pos = \|f_0^\alpha\|/\|f^\alpha\| \quad (28)$$

Здесь $\|\dots\|$ — норма функции, заданная формулой

$$\|f\| = \sqrt{\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} (f(Rg))^2 dRg} \approx \sqrt{\sum_{i=0}^M (f(Rg_i))^2 C_i \left([Rg_k]_{k=1}^M\right)}, \quad (29)$$

например, с коэффициентами (9).

5. Проверка эффективности метода

Метод был опробован на распределении типа Шульца-Зимма:

$$f(Rg) = C \cdot Rg^n \exp(-\beta \cdot Rg), \quad (30)$$

с параметрами: $n = 5$, $\beta = 0.4 \text{ нм}^{-1}$ (график представлен на рис. 2а). Распределения похожего вида, например, наблюдается средствами электронной микроскопии для нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях [21, 22]. Выбранным параметрам, отвечает максимальный радиус инерции 12,5 нм и в случае сферических частиц — радиус около 16 нм. Константа C была выбрана так, чтобы функция (30) в максимуме принимала единичное значение.

На основе модельного распределения (30) по формуле (7) при $q_j = (0,02 \dots 2) \text{ нм}^{-1}$ были вычислены значения интенсивности рассеяния $I_j = I_{ft}(q_j, \varepsilon)$ с использованием нормированных интенсивностей (2) – (4) для частиц трех рассматриваемых форм и семи значений коэффициента анизотропии ε в интервале $0,5 \dots 2$. В свою очередь для каждой из интенсивностей с помощью формул (22) и (23), для тех же форм и значений ε , была «восстановлена» функция распределения $\tilde{f}(Rg)$ и вычислена ее неопределенность Δf при оптимальном значении параметра регуляризации. Отрицательные значения в восстановленной функции заменялись нулевыми. В качестве среднеквадратичных погрешностей точек были взяты типичные для рентгеновского эксперимента значения $S_j = \sqrt{I_j}$. Результаты оказались весьма удовлетворительными в случае совпадения исходной формы и значения ε с формой и анизотропией, используемых при восстановлении функции распределения. Далее процедура восстановления была опробована на «зашумлённых» интенсивностях, моделирующих результаты эксперимента:

$$J_j = I_j + S_j x_j, \quad j = 1 \dots N \quad (31)$$

где x_j – случайная величина, распределённая по нормальному закону с математическим ожиданием 0 и дисперсией 1. На основе значений интенсивности J_j были также восстановлены функции распределения и найдены их неопределенности. Сравнение результатов для равномерной и равномерно логарифмической сетки радиусов инерции показало, что второй вариант сетки предпочтительнее. Представленные ниже результаты найдены для неё.

Качество восстановления определялось по относительному отклонению восстановленного распределения от исходного:

$$\delta(f, \tilde{f}) = \frac{\|f - \tilde{f}\|}{\|f\|} \quad (32)$$

с нормой, вычисляемой по формуле (29).

В таблице 2 представлены результаты вычисления относительного отклонения $\delta(f, \tilde{f})$ для $\tilde{f}(Rg)$, найденных по «зашумлённым» интенсивностям J_j . Относительные отклонения, вычисленные для функции распределения, восстановленной на основе «незашумлённых» интенсивностей I несущественно отличаются в меньшую сторону от представленных в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, если предполагаемые форма и анизотропия совпадают с исходными (главная диагональ таблицы), то отклонение восстановленного распределения от исходного не превышает 4%. При совпадении предполагаемой и исходной форм значение $\delta(f, \tilde{f}) \leq 4\%$ достигаются и для не совпадающих значений анизотропии, если $\varepsilon = 0,8 \dots 1,2$ (выделенные недиагональные ячейки в диагональных секторах таблицы).

На рисунке 2а представлены исходная функция распределения и три восстановленных при трех предполагаемых формах частиц. Была использована интенсивность рассеяния для системы эллипсоидов с анизотропией $\varepsilon = 1$ (шары), восстановление проводилось также для $\varepsilon = 1$. Здесь хорошо заметно, что восстановленное и исходное распределения хорошо совпадают, если предполагаемая форма частиц совпадает с исходной.

Неопределённость Δf , вычисляемая по формуле (23), вообще говоря, не соответствует различию между восстановленной и исходной функциями распределения, но при

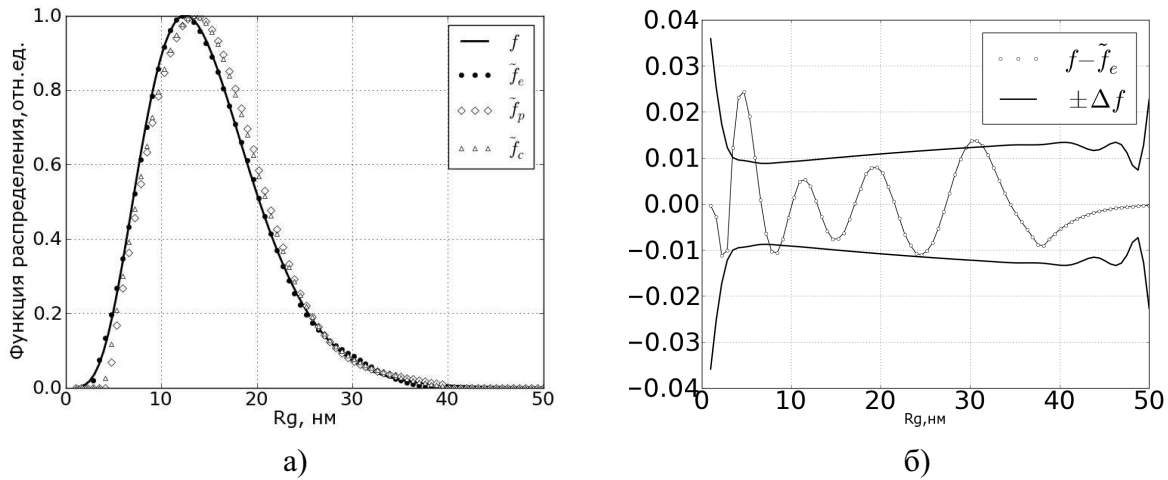


Рис. 2. а) Исходная функция распределения (f) и функции распределения, восстановленные для трех предполагаемых форм: эллипсоиды (\tilde{f}_e), цилиндры (\tilde{f}_c), параллелепипеды (\tilde{f}_p); б) сравнение разности исходной и восстановленной функций при совпадении «истинной» и предполагаемой форм с полосой неопределенности $\pm\Delta f$

восстановлении с оптимальным значением параметра регуляризации и «правильной» предполагаемой форме частиц абсолютная погрешность восстановления $|f - \tilde{f}^\alpha|$ оказалась близкой к неопределенности Δf . Это утверждение справедливо для всех восстановленных распределений, соответствующих диагонали Таблицы 2. Его иллюстрирует представленный на рис. 2б график разности между восстановленной и исходной функциями распределения «на фоне» полосы неопределенности.

Характерное поведение оценочных функций $\Phi(\alpha)$, $\Phi_0(\alpha)$ и функции $X(\alpha)$, используемых при выборе оптимального значения $\alpha_{\text{опт}}$ параметра регуляризации, показано на рис. 3. на примере восстановления функции распределения шарообразных частиц. На этом же рисунке приведено относительное отклонение $\delta(f, \tilde{f})$, которое около значения $\alpha_{\text{опт}}$ имеет отчетливый минимум. Кроме того, здесь же изображено отличие от единицы критерия ros несущественности отрицательных значений, вычисляемого по формуле (28).

Для модельного распределения $f(Rg)$ и каждого распределения $\tilde{f}(Rg)$ была вычислена удельная поверхность частиц $S_{уд}$, приходящаяся на единицу собственного суммарного объёма частиц.

Суммарную поверхность и суммарный объём всех частиц в полидисперсной системе, используя формулу (6), можно представить в виде

$$S = \int S_{ft}(Rg, \varepsilon) dN(Rg) = \int S_{ft}(Rg, \varepsilon) \frac{dV(Rg)}{V_{ft}(Rg, \varepsilon)} = \tilde{N}' \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} S_{ft}(Rg, \varepsilon) \frac{f(Rg) dRg}{V_{ft}(Rg, \varepsilon)}, \quad (33)$$

$$V = \int dV(Rg) = \tilde{N}' \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} f(Rg) dRg \quad (34)$$

где $S_{ft}(Rg, \varepsilon)$ — площадь одной частицы с радиусом инерции Rg и анизотрией ε , C' — коэффициент пропорциональности в формуле (6). Отношение поверхности к объёму для

ТАБЛИЦА 2. Относительные (в %) отклонения $\delta(f, \tilde{f})$ восстановленных функций распределения от исходной для трех форм и значений коэффициента анизотропии ε в интервале 0,5 ... 2. Выделены значения $\delta(f, \tilde{f}) \leq 4\%$

ПРЕДПОЛАГАЕМЫЕ ФОРМЫ И АНИЗОТРОПИИ

		эллипсоид						цилиндр						параллелепипед									
		0.5	0.63	0.8	1	1.25	1.6	2	0.5	0.63	0.8	1	1.25	1.6	2	0.5	0.63	0.8	1	1.25	1.6	2	
ИСХОДНЫЕ ФОРМЫ И АНИЗОТРОПИИ	эллипсоид	0.5	1.7	16.2	26.1	29.1	26	15.4	7.5	5.2	18	24.3	23.2	15.7	5.9	26.5	17.5	9.4	19.9	23.6	19.7	9.6	15.3
		0.63	18.2	3.4	11.5	14.4	11.3	5.9	19.9	15.4	7	11.6	10.1	6.1	19.8	41.9	36.7	15.1	11.4	12.4	10.8	14.2	30.8
		0.8	31.1	11.6	1.4	3.7	1.5	12.5	30.7	27.9	12.3	7.2	7.5	13.9	31.2	53	52.1	26.1	14.3	12.5	14.2	24.9	42.7
		1	35.4	15.1	3.8	1.7	4	15.9	34.1	32	15.4	9.4	9.8	17.2	34.8	56.4	56.2	29.8	17.1	14.5	16.9	28.4	46.5
		1.25	31.5	12.3	2.7	4	2.7	13.1	31.3	28.4	12.9	7.9	8.1	14.5	31.9	53.9	58.6	26.9	15.3	13.7	15.2	25.5	43.8
		1.6	18.5	3.6	12.5	15.7	12.3	2.8	18.6	16.9	9.3	12.9	11.7	6.3	18.8	41.1	39.7	16.4	13	14.4	12.3	14.1	30.4
		2	9.8	20.1	30	33	29.8	18.2	3.3	13.6	23.4	29.5	28.4	20	5.2	23.3	22.7	17.3	26.7	29.7	26.5	14.6	13
		цилиндр	0.5	6.5	14.3	23.7	26.6	23.6	14.1	11.8	2.1	14	20.5	19.4	11.8	9.2	30.1	19.9	4.3	15.1	18.7	15	5.6
0.63	20		8	12.8	15.4	12.8	9.2	22.1	15.8	2.5	7.7	6.6	4	21.2	42.7	37.4	13.4	4.7	6.6	4.2	13	31.5	
0.8	29		12.7	9.7	10.9	9.7	14	29.6	24.4	8.4	2.7	3.4	11.2	28.9	50	55.3	21.8	8.8	5.9	8.8	21	39.9	
1	26.6		10.3	8.9	10.9	9	11.8	27.5	22.4	6.3	2.2	2	9.2	27	48.5	48.2	19.9	7.2	5.1	7.1	19	37.9	
1.25	19		7.6	14	16.8	14	8.4	20.2	14.7	4	10.1	8.8	3.6	19	41.1	42.8	12.7	7.3	9.2	6.6	11.3	29.6	
1.6	9.5		19.8	29.6	32.6	29.5	18.5	6.4	12.3	21.8	28	26.8	18.4	3.1	23.4	20.3	14.4	23.8	26.9	23.3	11.2	11.4	
2	29.3		41.4	50.4	53.1	50.1	39.3	22	33.8	44.4	50.1	49.1	41.1	23.3	2.4	30.6	36.7	46.9	49.9	46.7	34.1	14.9	
параллелепипед	0.5		15.8	29.2	38	40.6	37.9	28.5	16.7	17.1	29.2	35	34.1	27.3	14.4	19.4	3.3	18.7	29.6	32.9	29.4	18.8	10
	0.63	11.9	15.7	24	26.7	24	15.9	16	6.7	13	19.3	18.3	11.6	13.1	32.6	22	3.1	12.7	16.2	12.6	5	20.2	
	0.8	24	14.1	16.8	18.6	16.8	15.1	25.7	18.1	6.8	9	8.6	9.2	23.9	44.1	43.1	14.3	3.2	4.2	3.3	14.2	33	
	1	27.1	14.6	15.8	17.1	15.8	17	28.5	21.7	7.8	8	7.6	11.2	26.6	47.3	45.8	18.1	5.7	2.6	4.9	17.4	35.7	
	1.25	22.5	12.5	16	18.1	16	13.8	24.5	17.2	5.7	8.8	8.3	8.1	22.9	43.4	41.4	13.5	2.1	4.4	2	13.3	32.1	
	1.6	14.7	16.2	24.3	27	24.2	16.1	16.4	9.5	13.2	19.5	18.5	11.7	12.9	32.9	31	6.6	13.2	16.5	12.9	3.9	20.1	
	2	18.1	30.4	39.7	42.5	39.6	29.2	14.9	20.5	31.2	37.3	36.2	28.3	12.4	15.8	19.4	21.7	32.2	35.4	31.9	19.3	3.3	

каждого из рассмотренных типов частиц обратно пропорционально радиусу инерции:

$$\frac{S_{ft}(Rg, \varepsilon)}{V_{ft}(Rg, \varepsilon)} = K_{ft}(\varepsilon) \frac{1}{Rg}, \tag{35}$$

причём коэффициент пропорциональности $K_{ft}(\varepsilon)$ определяется только формой частицы и степенью её анизотропии. В работе [23] применялся вариант формулы (35) для сферических частиц. Формулы коэффициентов для разных частиц приведены в таблице 3.

Из (33)–(35) получаем

$$S_{уд} = \frac{S}{V} = K_{ft}(\varepsilon) \frac{\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \frac{1}{Rg} f(Rg) dRg}{\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} f(Rg) dRg} \approx K_{ft}(\varepsilon) \frac{\sum_{i=0}^M C_i (f_i/Rg_i)}{\sum_{i=0}^M C_i f_i}. \tag{36}$$

Здесь C_i — квадратурные коэффициенты.

По формуле (36) с использованием квадратурных коэффициентов (9) для исследуемых форм частиц и значений ε были вычислены удельные поверхности: $S_{уд}$ — для исходного распределения (30) и $\tilde{S}_{уд}$ — для всех восстановленных распределений $\tilde{f}(Rg)$. Неопределенность удельной поверхности $\tilde{S}_{уд}$, обусловленная неопределенностями (23) для каждого

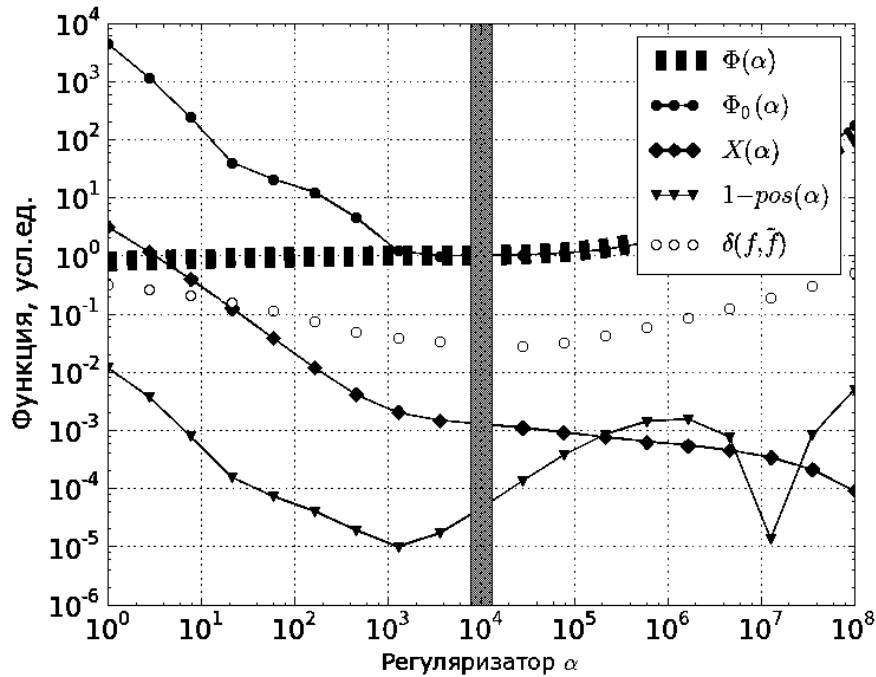


РИС. 3. Функции $\Phi(\alpha)$, $\Phi_0(\alpha)$, $X(\alpha)$, используемые при выборе оптимального значения $\alpha_{\text{ОПТ}}$ параметра регуляризации (см. (24), (27), (25) для случая восстановления функции распределения шарообразных частиц. Отличие от единицы критерия pos (28); $\delta(f, \tilde{f})$ — относительное отклонение восстановленного распределения от исходного. Вертикальной полосой отмечено оптимальное значение параметра

ТАБЛИЦА 3. Коэффициенты $K_{ft}(\varepsilon)$ в формуле (35) для трех типов частиц

Эллипсоид	Параллелепипед	Цилиндр
$K_e(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{3 \left[1 + \frac{\varepsilon^2}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} \ln \left(\frac{1+\sqrt{1-\varepsilon^2}}{\varepsilon} \right) \right]}{2\varepsilon \sqrt{\frac{5}{2+\varepsilon^2}}}, & \varepsilon < 1; \\ \frac{3 \left[1 + \frac{\varepsilon^2}{\sqrt{\varepsilon^2-1}} \arcsin \left(\frac{\sqrt{\varepsilon^2-1}}{\varepsilon} \right) \right]}{2\varepsilon \sqrt{\frac{5}{2+\varepsilon^2}}}, & \varepsilon > 1 \end{cases}$	$K_p(\varepsilon) = \frac{2(2\varepsilon+1)}{\varepsilon \sqrt{\frac{12}{2+\varepsilon^2}}}$	$K_c(\varepsilon) = \frac{2(2\varepsilon+1)}{\varepsilon \sqrt{\frac{24}{3+2\varepsilon^2}}}$

восстановленного распределения была найдена из соотношения

$$\Delta \tilde{S}_{\text{уд}} = \sqrt{\sum_{k=0}^M \left(\frac{\partial \tilde{S}_{\text{уд}}}{\partial f_k} \Delta f_k \right)^2}, \text{ где } \frac{\partial \tilde{S}_{\text{уд}}}{\partial f_k} = \frac{C_k}{\sum_{i=0}^M C_i f_i} \left(\frac{1}{Rg_k} - \frac{\sum_{i=0}^M C_i (f_i/Rg_i)}{\sum_{i=0}^M C_i f_i} \right), k = 1, 2, \dots, M \quad (37)$$

Относительная неопределенность удельной поверхности $\Delta \tilde{S}_{\text{уд}} / \tilde{S}_{\text{уд}}$, вычисленная по формулам (36), (37) практически для всех восстановленных функций распределения не превосходит 2,7%. Несколько больших значений относительной неопределенности получается в случае предполагаемой анизотропии $\varepsilon = 0,5$ для частиц в форме параллелепипедов.

Для всех случаев, соответствующих главной диагонали таблицы 2 (совпадение исходных и предполагаемых параметров) относительная неопределенность удельной поверхности лежит в интервале 1,1%... 1,7%.

В таблице 4 (четвертый столбец) даны значения «истинной» удельной поверхности $S_{уд}$, вычисленные (в $\text{м}^2/\text{см}^3$) по формуле (36) для исходного распределения (30). Заметим, что при одинаковой степени анизотрии «истинная» удельная поверхность для распределения эллипсоидов заметно меньше, чем для распределения цилиндров, а для распределения цилиндров в свою очередь меньше, чем для распределения параллелепипедов. Для каждой из форм частиц минимальная удельная поверхность получается в случае распределения изометричных частиц ($\varepsilon = 1$), причем отличие удельной поверхности распределения частиц с анизотрией $\varepsilon = 0,5$ или $\varepsilon = 2$ от удельной поверхности распределения изометричных частиц может достигать 20% (для эллипсоидов).

ТАБЛИЦА 4. «Истинная» удельная поверхность $S_{уд}$ (в $\text{м}^2/\text{см}^3$) и величина $\frac{\tilde{S}_{уд}-S_{уд}}{\Delta\tilde{S}_{уд}}$, где $\tilde{S}_{уд}$ — удельная поверхность, найденная из распределения $\tilde{f}(Rg)$, $\Delta\tilde{S}_{уд}$ — неопределенность удельной поверхности, найденная из неопределенности распределения. Выделены ячейки, для которых $\frac{\tilde{S}_{уд}-S_{уд}}{\Delta\tilde{S}_{уд}} \leq 1$.

		ПРЕДПОЛАГАЕМЫЕ ФОРМЫ И АНИЗОТРИИ																							
		эллипсоид												цилиндр						параллелепипед					
		ε	$S_{уд}$	0.5	0.63	0.8	1	1.25	1.6	2	0.5	0.63	0.8	1	1.25	1.6	2	0.5	0.63	0.8	1	1.25	1.6	2	
ИСХОДНЫЕ ФОРМЫ И АНИЗОТРИИ	эллипсоид	0.5	222	-0.1	0.2	0.7	0.9	0.5	0.0	-0.3	5.4	6.5	7.7	7.1	4.0	3.1	3.6	7.2	8.2	9.4	8.0	9.0	6.8	4.1	
		0.63	202	1.1	0.2	0.2	0.3	0.1	0.2	0.2	6.1	4.5	4.3	4.4	3.5	2.3	2.9	13.5	5.7	6.0	7.3	6.7	5.5	5.4	
		0.8	190	2.6	-0.1	0.0	0.0	0.0	-0.2	-0.6	9.9	6.3	7.0	6.3	5.0	2.9	28.0	18.6	10.6	9.3	8.8	8.8	6.6	18.1	
		1	186	1.9	0.1	0.1	0.2	0.2	0.0	-0.2	7.2	6.9	7.1	7.3	5.2	3.8	35.0	26.3	11.6	9.8	10.1	10.0	8.2	16.9	
		1.25	190	2.3	0.6	1.0	1.0	1.0	0.9	0.6	9.0	7.4	7.3	7.3	5.9	2.1	26.2	6.9	11.4	9.8	6.3	9.2	6.0	24.1	
		1.6	203	1.4	0.6	0.5	0.4	0.5	0.4	0.2	4.7	4.7	6.8	6.5	4.7	3.2	21.9	8.6	8.0	8.6	10.0	9.4	8.0	7.4	
		2	225	0.9	0.8	1.2	2.5	1.5	0.0	-0.3	8.1	8.8	9.1	8.4	6.2	2.5	3.9	10.0	10.9	7.8	8.3	7.3	6.5	5.0	
		ИСХОДНЫЕ ФОРМЫ И АНИЗОТРИИ	цилиндр	0.5	244	-3.8	-5.4	-5.6	-6.0	-6.3	-5.8	-5.0	-0.1	0.6	0.9	0.2	-0.9	-1.6	-4.4	1.9	2.5	4.0	4.0	3.9	2.0
0.63	229			-3.9	-4.6	-5.3	-5.4	-5.5	-4.3	-3.9	0.3	0.2	0.0	-0.4	-0.9	-1.5	-3.9	3.9	2.8	3.1	3.3	3.1	2.4	1.7	
0.8	220			-3.4	-3.3	-3.4	-3.5	-3.4	-3.3	-4.1	2.1	1.1	1.0	0.6	-0.2	0.3	29.3	3.7	2.9	3.6	3.9	3.4	2.1	10.7	
1	219			-3.7	-4.0	-4.9	-5.3	-5.0	-4.0	-4.2	1.5	0.7	0.6	0.1	-0.4	-1.3	19.3	5.4	3.2	3.8	4.0	3.5	2.7	1.9	
1.25	226			-2.6	-2.2	-3.5	-4.0	-3.4	-2.6	-2.5	1.2	1.6	1.2	1.1	0.5	0.0	-1.3	1.9	3.3	4.1	5.3	4.7	2.7	2.4	
1.6	244			-3.1	-2.7	-2.6	-2.8	-2.9	-2.6	-2.7	1.7	2.6	3.4	3.3	1.4	0.5	-0.2	4.7	5.0	5.8	6.7	5.9	5.1	3.5	
2	271			-1.8	-1.0	-1.0	-1.6	-1.1	-2.5	-4.2	5.3	6.5	7.0	5.3	3.7	1.4	-0.1	4.2	8.0	6.5	7.1	6.1	5.0	4.0	
ИСХОДНЫЕ ФОРМЫ И АНИЗОТРИИ	параллелепипед			0.5	277	-5.5	-6.6	-7.3	-8.3	-7.3	-7.2	-6.5	-1.3	0.0	0.1	-0.6	-1.0	-2.7	-6.0	0.0	1.9	3.6	3.2	3.5	1.4
		0.63	257	-5.6	-6.4	-7.2	-7.1	-6.9	-5.7	-5.1	-1.6	-1.7	-2.0	-2.6	-2.7	-3.2	-6.5	0.0	0.2	0.7	0.9	0.7	0.5	-0.3	
		0.8	244	-5.3	-4.4	-5.3	-4.7	-4.9	-4.2	-4.1	-1.9	-0.2	-0.6	-0.2	-1.3	0.2	10.2	0.8	0.8	1.0	1.0	0.9	1.1	0.2	
		1	240	-7.3	-5.0	-3.5	-3.3	-3.5	-2.2	-1.9	-2.3	-0.6	-0.5	-0.8	-1.0	0.2	6.6	0.9	1.2	0.0	0.1	0.1	0.5	1.0	
		1.25	244	-7.3	-5.6	-6.5	-7.1	-7.3	-5.6	-5.1	-2.6	-1.9	-2.3	-2.8	-2.6	-3.1	6.0	0.5	-0.2	0.1	0.3	0.1	-0.1	-1.1	
		1.6	259	-3.8	-3.0	-5.6	-6.2	-5.2	-3.5	-3.1	-0.9	-0.9	-1.1	-1.6	-1.3	-2.4	-3.7	0.2	0.3	0.7	1.0	1.0	0.5	0.2	
		2	283	-5.6	-5.7	-5.1	-5.7	-4.8	-4.5	-4.1	-0.9	-0.3	-1.1	-1.4	-2.0	-1.9	-2.9	0.2	1.3	2.7	2.9	2.5	0.9	0.6	

Качество неопределенности (37) удельной поверхности оценивалось с помощью отношения $\frac{\tilde{S}_{уд}-S_{уд}}{\Delta\tilde{S}_{уд}}$, значения которого приведены в таблице 4. Из этой таблицы видно, что,

если предполагаемая форма и анизотропия частиц совпадают с истинными (диагональ таблицы), то $\tilde{S}_{уд}$ и $S_{уд}$ различаются на величину, не превышающую $\Delta\tilde{S}_{уд}$. Таким образом неопределенность удельной поверхности (37) адекватно оценивает отличие восстановленной удельной поверхности от «истинной». Кроме того, оказалось, что при совпадении предполагаемой и «истинной» формы частиц, даже при неправильном предположении об анизотропии и сильном различии между восстановленным и исходным распределением, удельная поверхность, вычисленная по восстановленной функции распределения оказывается близка к истинной. Так, например, расчеты показывают, что для распределений эллипсоидальных частиц с $\varepsilon = 0,63 \dots 1,6$, исходная и восстановленная функции распределения могут различаться почти на 30% (верхний левый сектор таблицы 2), а относительное отклонение восстановленного значения $\tilde{S}_{уд}$ от истинного $S_{уд}$ не превышает 3%. Высокая точность восстановления удельной поверхности для заданной интенсивности рассеяния, получаемая несмотря на сильную зависимость восстановленной функции распределения от предполагаемой анизотропии, по-видимому, обусловлена тем, что удельная поверхность тесно связана с основными параметрами самой интенсивности: инвариантом Порода и асимптотикой при больших векторах рассеяния [3].

6. Заключение

Предлагаемый вариант метода статистической регуляризации является обобщением метода предложенного в работе [11] в следующем смысле: во-первых, в качестве аргумента функции распределения выбран универсальный геометрический параметр – радиус инерции; во-вторых, представленный вариант метода приспособлен для работы с произвольной сеткой аргумента, в частности, в представлении стабилизирующего функционала (15) учтены квадратурные коэффициенты. Выбор радиуса инерции в качестве аргумента функции распределения позволяет обобщить метод для полидисперсных систем частиц произвольной формы.

От распределения по радиусам инерции несложно перейти к распределению по геометрическим размерам (см. второй столбец таблицы 1). Варьирование сетки радиусов инерции и использование более точных квадратурных коэффициентов даёт возможность выбрать наилучший вариант расстановки узлов при минимальном их количестве, что в свою очередь обеспечивает большую устойчивость решения к появлению нефизических отрицательных значений функции распределения. При этом характерное поведение (рис. 3) оценочных функций (24), (27) и квадратичной формы (25) позволяет не только найти оптимальное значение параметра регуляризации, но и служит критерием правильности выбора сетки.

При восстановлении функции распределения описанным методом для трех рассмотренных форм частиц (эллипсоид вращения, прямой цилиндр, прямоугольный параллелепипед) и коэффициентов анизотропии в интервале $0,5 \dots 2$ относительное отклонение восстановленной функции от исходной не превышает 4% (главная диагональ таблицы 2). Такой результат представляется весьма удовлетворительным, поскольку в работах [11,12] при решении подобной задачи расхождение между исходными и восстановленными функциями распределения достигало 20 %.

Существенная некорректность решаемой задачи делает, вообще говоря, затруднительным определение точности найденного решения, однако, как оказалось, неопределенность (23) функции распределения, восстановленной при оптимальном значении параметра регуляризации, служит хорошей оценкой для погрешности найденной функции распределения (рис 2б).

Для восстановления распределение объемов частиц по радиусам инерции с указанной выше точностью требуется априорная информация об истинной форме частиц и коэффициенте анизотропии. Такую информацию можно получить, например, из данных электронной микроскопии.

Удельная поверхность не зависит от электронного контраста на границах рассеивающих частиц и может служить удобным интегральным параметром, характеризующим полидисперсную систему. Кроме того, удельная поверхность, найденная по формуле (36), при известной плотности ρ материала частиц легко преобразуется в удельную поверхность на единицу массы: $S_{уд_m} = S_{уд}/\rho$. В случае проницаемых систем величина $S_{уд_m}$ с хорошей точностью измеряется адсорбционными методами [21]. Как показано для всех рассмотренных форм и значений анизотропии, метод расчета удельной поверхности и ее неопределенности по формулам (36), (37) даёт адекватную оценку доверительного интервала для $S_{уд}$ в случае, если форма и анизотропии частиц известны заранее (главная диагональ таблицы 4).

Рассмотренный метод вычисления удельной поверхности по функции распределения объемов позволяет находить $S_{уд}$ для частиц в составе композитных материалов, то есть в ситуации, когда адсорбционные методы не пригодны. Кроме того, при большом электронном контрасте материала частиц для использования такого метода в отличие от классического метода Порода [3] не требуется информация об объёмной доле материала частиц в рассеивающей системе.

Различие значений удельной поверхности, рассчитанных по восстановленной функции распределения для рассмотренных форм частиц при неправильном предположении о форме частиц, является довольно значительным (по отношению к неопределённости удельной поверхности). В связи с этим для исходного распределения (30) сравнение значения удельной поверхности, найденного по восстановленной функции распределения, со значением известным из других экспериментов, позволяет либо сузить круг предполагаемых параметров частиц, либо достаточно уверенно выбрать наиболее вероятную форму и степень анизотропии. Последнее в первую очередь справедливо для эллиптических частиц с небольшой анизотропией. Для них «истинное» значение $S_{уд}$ сильно отличается в меньшую сторону от значений $\tilde{S}_{уд}$, восстановленных для всех остальных предполагаемых типов частиц (первая строчка секторов в таблице 4.) . В то же время, если форма частиц «угадана» правильно, а истинное и предполагаемое значения анизотропии не точно совпадают, но лежат в пределах $\varepsilon = 0,63 \dots 1,6$, то разность восстановленного и истинного значения $S_{уд}$ почти во всех рассмотренных случаях не превышает утроенную неопределенность (37) (см. сектора на диагонали таблицы 4).

Литература

- [1] Guinier A., Fournet G. Small-angle Scattering of X-rays. — New-York: Wiley, 1955. — 268 p.
- [2] Glatter O., Kratky O. Small Angle X-ray Scattering. — London: Academic Press, 1982. — 515 p.
- [3] Свертун Д. И. Фейгин Л. А. Рентгеновское и малоугловое рассеяние. — М: Наука, 1986. — 280с.
- [4] Mittelbach P., Porod G. Zur Röntgenkleinwinkelstreuung verdünnter kolloider Systeme// Kolloid Z. Z. Polym. — 1965. — 202. — 40-49.
- [5] Letcher, J. H.; Schmidt, P. W. Small Angle X Ray Scattering Determination of Particle Diameter Distributions in Polydisperse Suspensions of Spherical Particles// J. Appl. Cryst. — 1966. — 37. — P.649-655.
- [6] Sjuberg B. Small-angle X-ray investigation of the equilibria between copper(II) and glycyl-L-histidylglycine in water solution. A method for analysing polydispersed systems // J. Appl. Cryst. — 1974. — 7. — P.192-199.
- [7] Yan Y.D., Clarke J. H. R. In-situ determination of particle size distributions in colloids // Advances in Colloid and Interface Science. — 1989. — 29. — P.277-318.

- [8] Уханова Е.А., Смирнов А.В., Фёдоров Б.А. Расчет Функции распределения сферических частиц по размерам по данным малоуглового рассеяния // Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. — 2009. — Т.2, №60. — С.66-75.
- [9] Glatter O. A new method for the evaluation of small-angle scattering data // J. Appl. Cryst. — 1977. — 10. — P.415-421.
- [10] Krauthauser H. G., Heitmann W., Kops A., Nimtz G. Small-Angle X-ray Scattering Analysis of Particle-Size Distributions of Mesoscopic Metallic Systems with Consideration of the Particle Form Factor// J. Appl. Cryst. — 1994. — 27. — P.558-562
- [11] Плавник Г.М., Кожевников А.И., Шишкин А.В. Применение метода статистической регуляризации для обработки данных малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Нахождение распределения неоднородностей по размерам// ДАН СССР. — 1976. — Т.226, №3. — С.630-633.
- [12] Плавник Г.М. Нахождение распределения по размерам малоанизометрических частиц неодинаковой формы методом малоугловой рентгенографии// Кристаллография. — 1984. — 29, Вып. 2. — С.210-214.
- [13] Bente Vestergaard B., Steen Hansen S. Application of Bayesian analysis to indirect Fourier transformation in small-angle scattering // Journal of Applied Crystallography. — 2006. — 39. — P.797-804.
- [14] Hansen S. Estimation of chord length distributions from small-angle scattering using indirect Fourier transformation // Journal of Applied Crystallography. — 2003. — №36. — P.1190-1196
- [15] Guinier A. La diffraction des rayons X aux tres petits angles: application a l'etude de phenomenes ultramicroscopiques// Ann. Phys. — 1939. — 12. — P.161-237.
- [16] Porod G. Abhängigkeit der Röntgen-Kleinwinkelstreuung von Form und Größe der kolloiden Teilchen in verdünnten Systemen. IV. // Acta Phys. Austr. — 1948. — 2. — P.255-292.
- [17] Mittelbach P. & Porod G. Zur Röntgenkleinwinkelstreuung verdünnter kolloider Systeme. VII. Die Berechnung der Streukurven von dreiachsigen Ellipsoiden// Acta Phys. Austr. — 1962. — 15. — P.122-147.
- [18] Тихонов А. Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. — М.: Наука, 1979. — 284 с.
- [19] Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. — М.: Наука, 1974. — 832с.
- [20] Svergun D.I. Determination of the regularization parameter in indirect-transform methods using perceptual criteria // J. Appl. Cryst. — 1992. — 25. — P.495-503.
- [21] Альмяшева О.В., Федоров Б.А., Смирнов А.В., Гусаров В.В. Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях // НАНОСИСТЕМЫ: физика, химия, математика. — 2010. — Т.1, № 1. — С.26-36.
- [22] Tyrsted C., Becker J., Hald P., Bremholm M., Pedersen J.S., Chevallier J., Cerenius Y., Iversen S.B. Iversen B.B. In-Situ Synchrotron Radiation Study of Formation and Growth of Crystalline $Ce_xZr_{1-x}O_2$ Nanoparticles Synthesized in Supercritical Water// Chem. Mater. — 2010. — V.22, №5. — P.1814-1820.
- [23] Shull C.G., Roess L. C. X-Ray Scattering at Small Angles by Finely-Divided Solids. I. General Approximate Theory and Applications.// Journal of Applied Physics. — 1947. — V.18, №3. — P.295-307.