

УДК 544.77.023.522:543.449:535.261; 548.734.032:548.734.56

**РАСЧЕТ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ
ПО РАЗМЕРАМ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОГО
МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ**

Е.А. Уханова, А.В. Смирнов, Б.А. Федоров

На модельных кривых проведена оценка метода расчета функции распределения сферических частиц по размерам. Этот метод основан на прямом интегральном преобразовании всей индикатрисы малоуглового рентгеновского рассеяния. Показана эффективность метода, проверена его устойчивость к статистическим шумам, проведена оценка погрешности, связанной с ограниченностью экспериментальной кривой рассеяния. Для композитных материалов, образованных наноразмерными алмазными частицами в пироуглеродной матрице, получены экспериментальные кривые малоуглового рассеяния. На основе указанного метода рассчитаны функции распределения наночастиц по размерам. Обнаружена корреляция функции распределения с толщиной пироуглеродного слоя.

Ключевые слова: функция распределения по размерам, наноразмерные алмазные частицы в пироуглеродной матрице, малоугловое рентгеновское рассеяние.

Введение

Малоугловое рентгеновское рассеяние широко используется для изучения надмолекулярной структуры неоднородностей вещества (частиц, микропор, инородных включений и т.д.). Теоретически основы малоуглового рассеяния были заложены в ра-

ботах [1, 2]. Этот метод позволяет получать прямую структурную информацию в диапазоне размеров $10\text{--}10^4 \text{ \AA}$ [3]. Для системы одинаковых невзаимодействующих частиц метод позволяет определить размеры и форму этих частиц. В случае полидисперсной системы ограничиваются обычно нахождением некоторых средних характеристик их размеров. Такие усредненные характеристики не дают достаточной информации о полидисперсной системе, так как одному и тому же среднему значению параметра может соответствовать множество распределений. Предпочтительно решение более сложной задачи – оценки функции распределения частиц по размерам.

Для расчета функции распределения частиц по размерам необходимо иметь индикатрису рассеяния в достаточно широком интервале углов рассеяния, часто недоступном экспериментально. Поэтому в работе [4] был разработан метод нахождения функции распределения для системы удаленных друг от друга однородных сферических частиц, существенной частью которого является отыскание правильной асимптотики индикатрисы рассеяния за границей экспериментального диапазона. В данной работе этот метод опробован для индикатрис, рассчитанных по модельным функциям распределения частиц, а также для экспериментальных индикатрис от обсуждаемых ниже композитных материалов. Была поставлена задача – проверить эффективность метода и провести оценку ограничений, накладываемых эффектом «обрыва» экспериментальной кривой и статистической погрешностью эксперимента.

В качестве натурального объекта для опробования метода был выбран ряд созданных в ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт материалов» композитов, образованных остовом из спрессованных наноразмерных частиц кристаллического углерода в форме алмаза, на который из газовой фазы осаждается слой пироуглерода [5]. Такие материалы обладают высокой пористостью (до 72% пустого пространства), малым коэффициентом поглощения для рентгеновских лучей и благодаря развитой структуре в диапазоне $10\text{--}100 \text{ нм}$ позволяют получать значительные интенсивности рассеяния. Разброс размеров и возможное несовершенство формы частиц приводят к созданию неупорядоченной аморфной структуры. Последнее обстоятельство позволяет надеяться на отсутствие заметного вклада межчастичной интерференции рассеянного излучения и оправдывает применение методов анализа индикатрис рассеяния, разработанных для упорядоченных систем.

Экспериментальные интенсивности рассеяния для указанных выше образцов были получены на линии CuK_α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) с помощью камеры Краткого [6, 7]. Коллимационные искажения экспериментальных индикатрис были исправлены в соответствии с методикой, изложенной в работе [8].

Описание метода

Как показано в работе [4], функция распределения по диаметрам r сферических частиц может быть определена с помощью интегрального преобразования

$$\rho(r) = \frac{1}{\pi^3 \delta^2 r^2} \int_0^\infty [q^4 I(q) - C] \alpha(qr) dq, \quad (1)$$

где $I(q)$ – интенсивность рассеяния ($q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \approx \frac{2\pi}{\lambda} \theta$, θ – угол рассеяния), δ – разность электронных плотностей частиц и их окружения, $C = \lim_{q \rightarrow \infty} [q^4 I(q)]$, а вспомогательная функция $\alpha(qr)$ в подынтегральном выражении имеет вид

$$\alpha(qr) = \cos(qr) \left(1 - \frac{8}{q^2 r^2} \right) - \frac{4 \sin(qr)}{qr} \left(1 - \frac{2}{q^2 r^2} \right). \quad (2)$$

Для компьютерного моделирования величина δ в дальнейшем полагается равной единице.

Формула (1) строго справедлива, если: а) образец содержит только сферические частицы, б) кривая рассеяния свободна от интерференционных эффектов, в) индикатриса рассеяния при сравнительно больших значениях модуля вектора рассеяния убывает пропорционально q^{-4} .

Экспериментальная индикатриса измеряется в диапазоне от 0 до θ_{\max} (θ_{\max} – самое большое из доступных значений угла). Предполагается, что в области $q \geq q_{\max} = \frac{2\pi}{\lambda} \theta_{\max}$ функция $\beta(q) = [q^4 I(q) - C]$ имеет вид $Aq^{-2} + Bq^{-4}$, где коэффициенты A и B находятся из экспериментальных данных с учетом требования непрерывности характеристической функции системы и ее производной [4]. Основной вклад в восстановленную функцию распределения $\rho_1(r)$ дает интегрирование по экспериментальной области $q \in [0, q_{\max}]$:

$$\rho_1(r) = \frac{1}{\pi^3 r^2} \int_0^{q_{\max}} \beta(q) \alpha(q, r) dq. \quad (3)$$

Постоянные A, B, C определяются по двум точкам экспериментальной индикатрисы в области $q < q_{\max}$ рассеивающей системы. Они находятся из уравнений

$$A = E_1(x^4 - q_{\max}^4) - E_2(x^4 + 3q_{\max}^4) + 4E_3q_{\max}^4, \quad (4)$$

$$B = E_1(x^2q_{\max}^4 - q_{\max}^2x^4) + 3E_2(q_{\max}^2x^4 + x^2q_{\max}^4) - 6E_3q_{\max}^6, \quad (5)$$

$$C = E_1(q_{\max}^2 - x^2) - E_2(x^2 + 3q_{\max}^2) + 2E_3q_{\max}^2, \quad (6)$$

где введены следующие вспомогательные параметры:

$$E_0 = [2q_{\max}^2x^4 + 4q_{\max}^4x^2 - 6q_{\max}^6]^{-1}, \quad (7)$$

$$E_1 = -3E_0q_{\max}^3 \int_0^{q_{\max}} q^4 I(q) dq, \quad (8)$$

$$E_2 = E_0q_{\max}^8 I(q_{\max}), \quad (9)$$

$$E_3 = E_0x^8 I(q_{\max}). \quad (10)$$

Величины q_{\max} и x – максимальное и близкое к максимальному значение модуля вектора рассеяния соответственно.

Поправочный вклад $\rho_2(r)$ в интеграл (1) от области $q > q_{\max}$ определяется постоянными A и B :

$$\rho_2(r) = \frac{1}{\pi^3 r^3} [A \cdot r \cdot D_a(q_{\max} \cdot r) + B \cdot r^3 \cdot D_b(q_{\max} \cdot r)], \quad (11)$$

где

$$D_a(x) = 2 \frac{\sin x}{x^4} - 2 \frac{\cos x}{x^3} - \frac{\sin x}{x^2}, \quad (12)$$

$$D_b(x) = \frac{4 \sin x}{3x^6} - \frac{4 \cos x}{3x^5} - \frac{2 \sin x}{3x^4} + \frac{\cos x}{9x^3} - \frac{\sin x}{18x^2} - \frac{\cos x}{18x} - \frac{Si(x)}{18} + \frac{\pi}{36}, \quad (13)$$

$$Si(x) = \int_0^x \frac{\sin x dx}{x}. \quad (14)$$

Полная функция распределения является суммой основного и вспомогательного вкладов:

$$\rho(r) = \rho_1(r) + \rho_2(r).$$

Опробование метода на модельных индикатрисах

Проверка метода была проведена для модельных индикатрис, рассчитанных по следующим функциям распределения:

а) функция распределения максвелловского типа $\rho_a^{(T)}(r) = A_1 r^2 \exp\left(\frac{-ra}{2}\right)$ с параметром $a = 0,08 \text{ \AA}^{-1}$, A_1 – нормировочная константа;

б) композиция двух гауссиан $\rho_b^{(T)}(r) = A_2 \left(\exp\left(\frac{-(r-r_1)^2}{2\sigma^2}\right) + \exp\left(\frac{-(r-r_2)^2}{2\sigma^2}\right) \right)$, с параметрами $r_1=50 \text{ \AA}$, $r_2=100 \text{ \AA}$, $\sigma=10 \text{ \AA}$, A_2 – нормировочная константа;

в) таблично заданная функция $\rho_c^{(T)}(r)$, быстро спадающая в области относительно больших размеров.

Все три функции распределения представлены на рис. 1.

Был выбран диапазон значений вектора рассеяния $q = 0,002-0,2 \text{ \AA}^{-1}$, соответствующий экспериментальным данным. Для значений вектора рассеяния из этого диапазона найдены модельные индикатрисы рассеяния, каждая из которых является сверткой индикатрисы рассеяния $I_a(q)$ [3, с. 81] однородной сферической частицей диаметра r с функцией распределения частиц по размерам $\rho(r)$:

$$I(q) = \int_0^{\infty} \rho(r) I_a(q) dr .$$

Индикатрисы для тестовых функций распределений представлены на рис. 2.

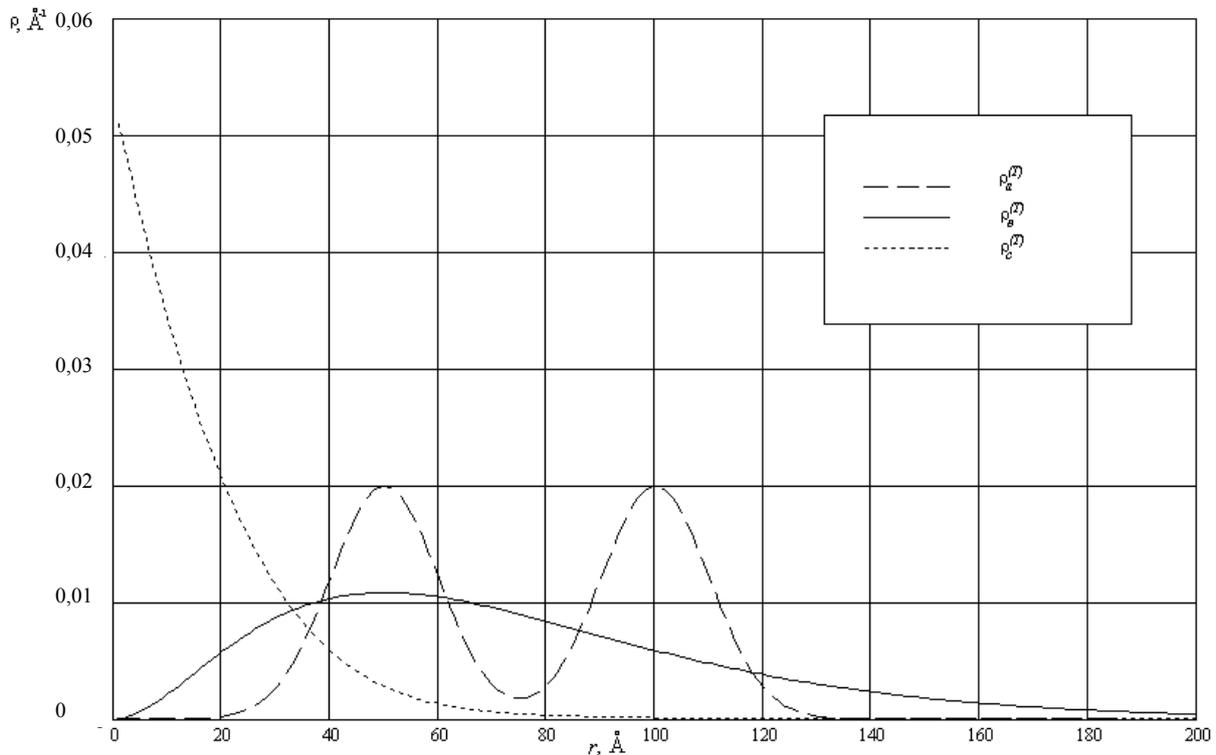


Рис. 1. Тестовые функции распределения частиц по размерам

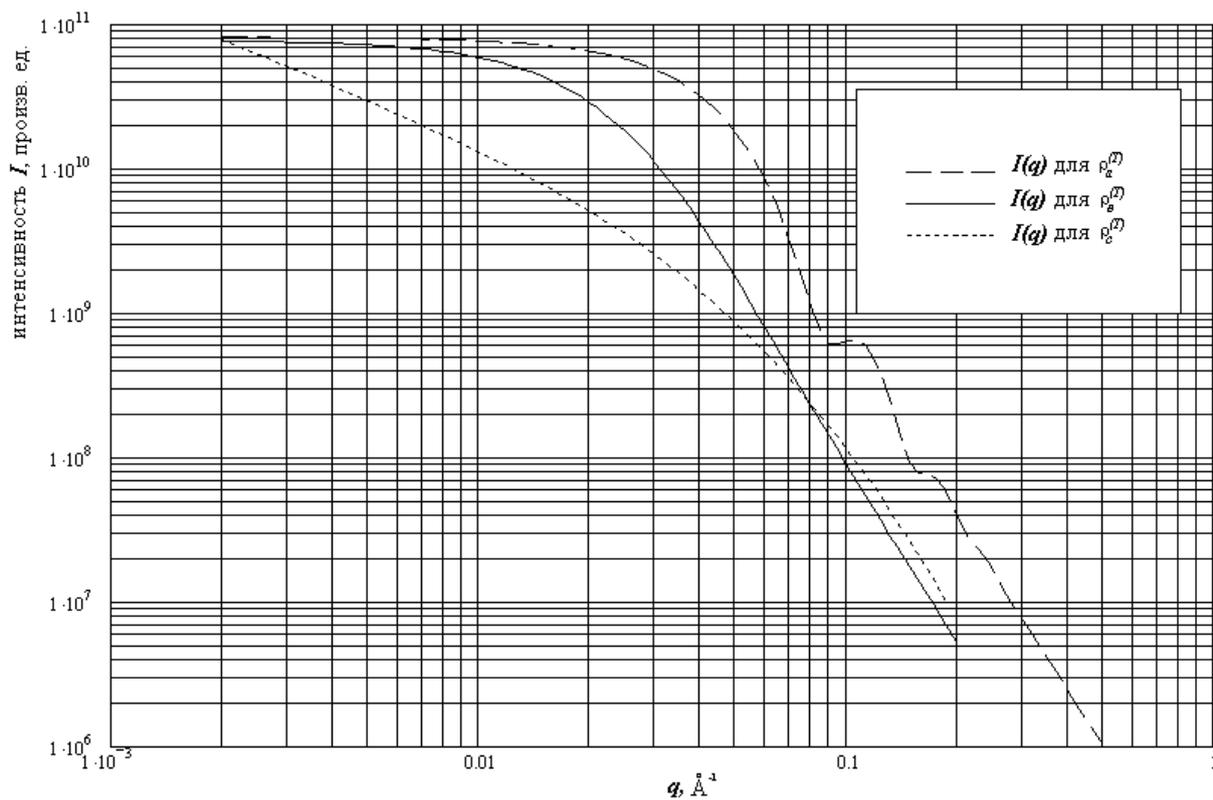


Рис. 2. Модельные индикатрисы рассеяния для тестовых распределений

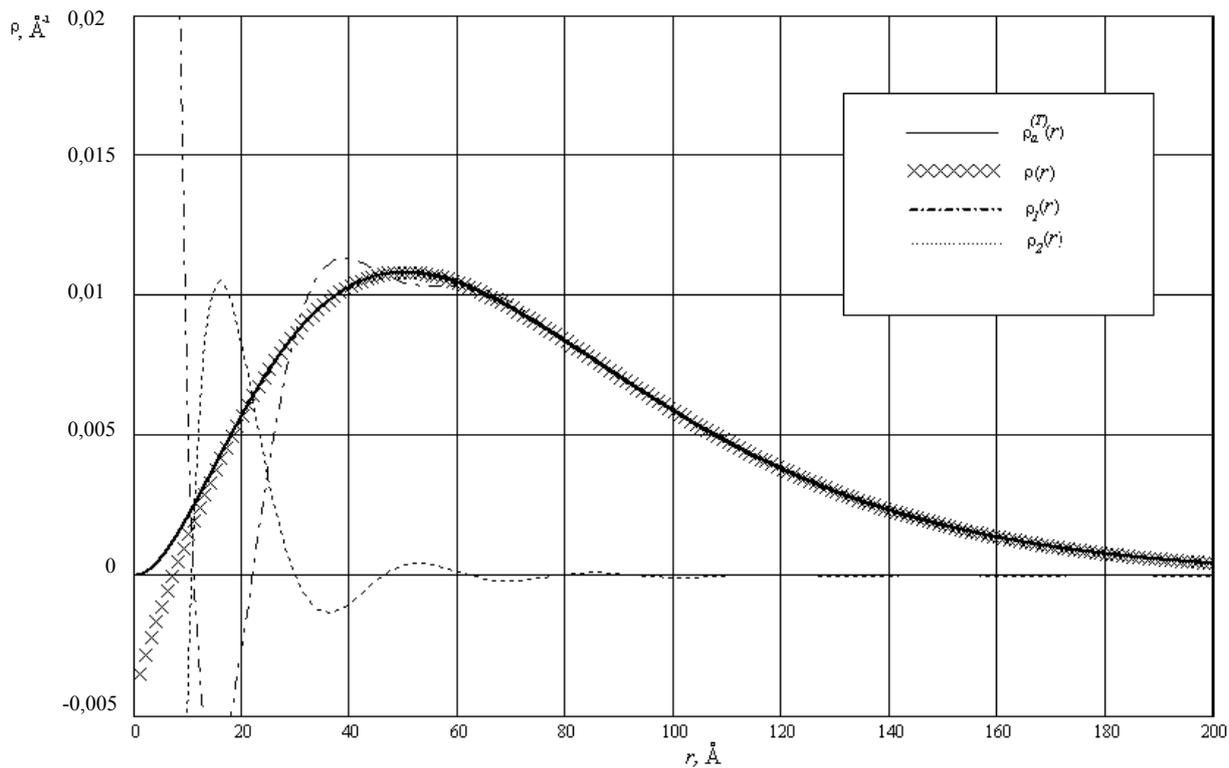


Рис. 3. Исходная тестовая функция $\rho_a^{(T)}(r)$ распределения максвелловского типа, восстановленная функция $\rho(r)$ и вклады основной, $\rho_1(r)$, и вспомогательной, $\rho_2(r)$, функций

С помощью рассмотренного метода для каждой индикатрисы восстанавливалась функция $\rho(r)$. Результат восстановления $\rho(r)$ для функции максвелловского типа представлен на рис. 3. Индикатриса была оборвана при $q > 0,2 \text{ \AA}^{-1}$, что соответствует брэгговским размерам $d_{\text{Бр}} \cong 30 \text{ \AA}$. Видно, что в диапазоне размеров $r \in [0, 40 \text{ \AA}]$ вклад поправочного слагаемого ρ_1 существенен. В области $r < 10 \text{ \AA}$ восстановленная функция заметно отличается от исходной.

Для проверки устойчивости метода к экспериментальным погрешностям в модельную индикатрису рассеяния для распределения $\rho_a^{(T)}(r)$ был внесен равномерно распределенный статистический шум с дисперсией, пропорциональной I . Результат восстановления приведен на рис. 4. Как видно из сравнения рис. 3 и 4, функция $\rho(r)$, восстановленная по «зашумленной» индикатрисе, отличается только небольшими видоизменениями в области аргумента от 20 \AA и ниже. На рис. 5 вместе с тестовой функцией $\rho_b^{(T)}(r)$ приведены вклады $\rho_1(r)$, $\rho_2(r)$ и полная восстановленная функция $\rho(r)$. Для такого распределения индикатриса асимптотически приближается к закону $1/q^4$ при q , больших по сравнению с индикатрисой для распределения максвелловского типа $\rho_a^{(T)}(r)$. Поэтому использовалась индикатриса $I(q)$, рассчитанная до $q_{\text{max}} = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ ($d_{\text{Бр}} = 12 \text{ \AA}$). Видно, что результат восстановления вполне удовлетворителен во всем диапазоне q , причем для $r \geq 20 \text{ \AA}$ поправочный вклад $\rho_2(r)$ мал, и восстановленная функция практически совпадает с основным вкладом $\rho_1(r)$. Результаты для третьей тестовой функции $\rho_c^{(T)}(r)$ представлены в полулогарифмическом масштабе на рис. 6. Индикатриса для этой тестовой функции $\rho_c^{(T)}$ была оборвана при $q_{\text{max}} = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ ($d_{\text{Бр}} \approx 30 \text{ \AA}$). Заметим, что для этой функции основная доля частиц имеет радиус меньше 30 \AA . При этом восстановленная функция $\rho(r)$ во всем рассмотренном диапазоне размеров $0 \leq r \leq 400 \text{ \AA}$ также удовлетворительно совпадает с исходной $\rho_c^{(T)}$. Отличительной особенностью работы метода в данном случае является то, что поправочный вклад $\rho_2(r)$ имеет одинаковую величину с основным вкладом $\rho_1(r)$ в диапазоне $0 \leq r \leq 20 \text{ \AA}$ и $r \geq 120 \text{ \AA}$.

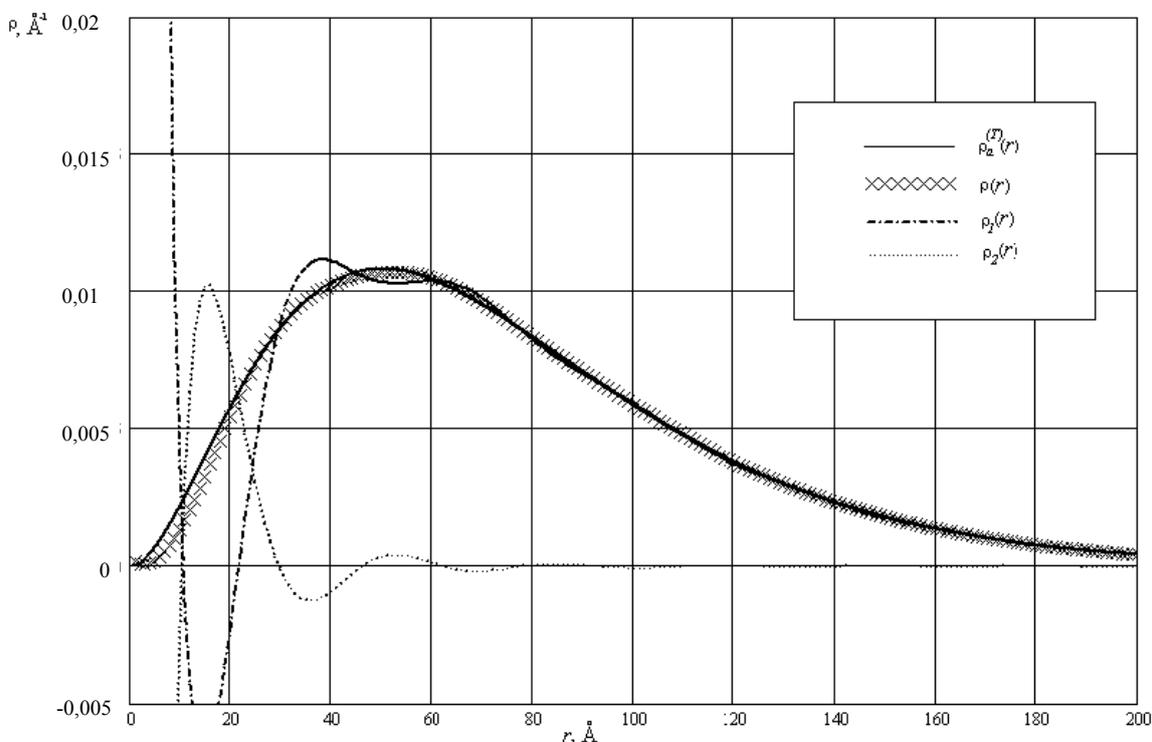


Рис. 4. Восстановленная функция распределения максвелловского типа по «зашумленной» индикатрисе. Обозначения те же, что и на рис. 3

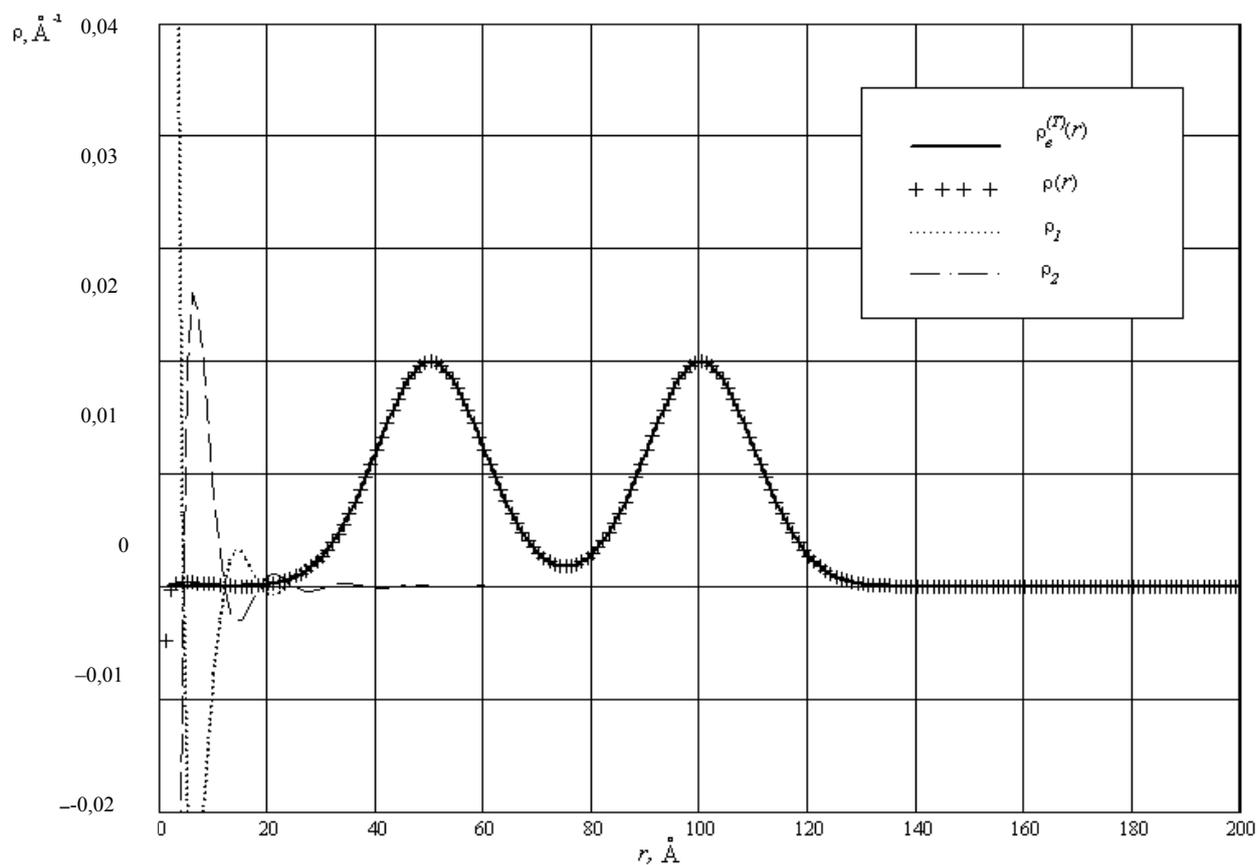


Рис. 5. Восстановленная функция распределения для композиции двух гауссиан

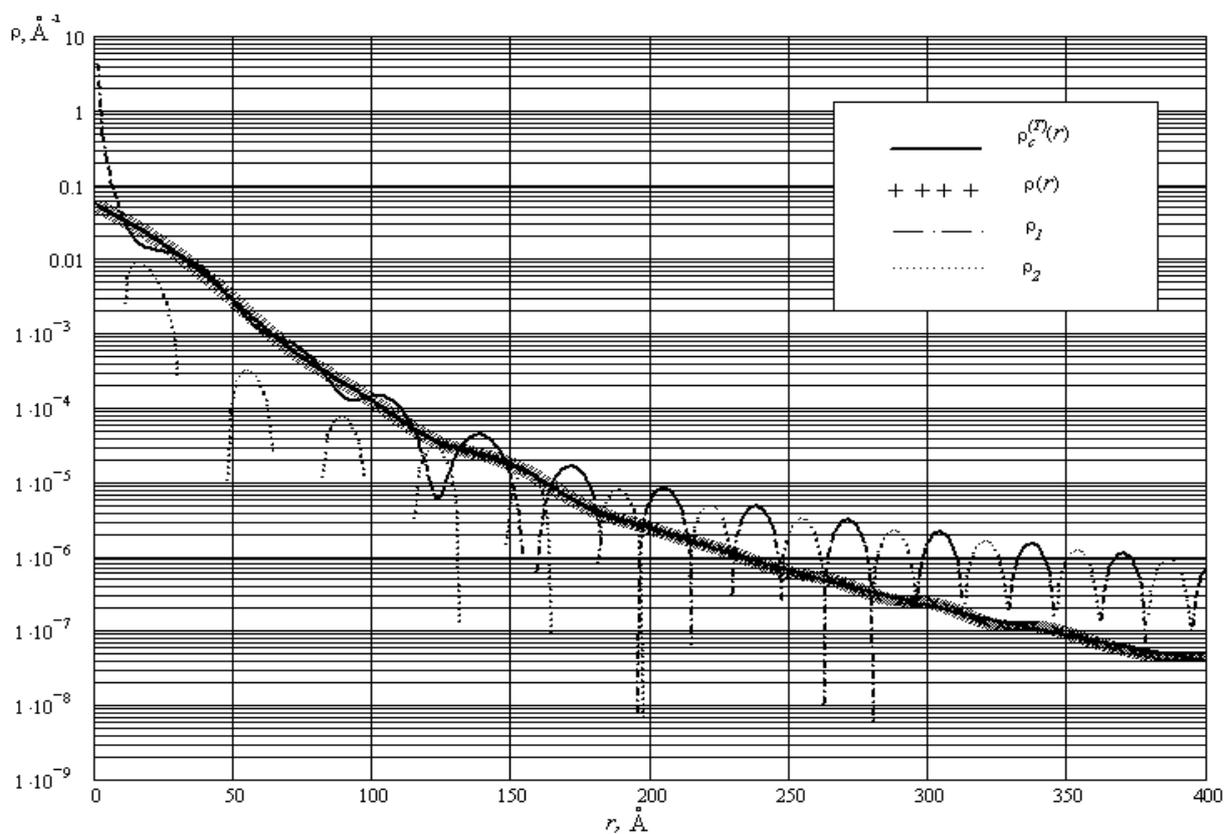


Рис. 6. Восстановленная функция для тестового распределения $\rho_c^{(T)}(r)$

Расчет функций распределения по индикатрисам рассеяния для образцов композитных материалов

С помощью обсуждаемого метода была проанализирована структура ряда образцов NDC0, NDC10, NDC20, NDC30, NDC40 (NDC – nanodiamond compose), произведенных из приблизительно монодисперсных частиц наноалмаза в матрице из пироуглерода с толщиной пироуглеродного слоя $d_{\text{пуг}} = 0, 2, 4, 6, 8 \text{ \AA}$ соответственно. Кроме того, исследовался композит на основе смеси частиц разного размера, обозначаемый производителем MC50. Индикатрисы для образцов (рис. 7) были измерены в диапазоне $q = 0,002-0,2 \text{ \AA}^{-1}$ ($d_{\text{бр}} = 30-3000 \text{ \AA}$). Все индикатрисы имеют приблизительно совпадающий начальный участок, но по-разному спадают в области больших значений q . Существенно, что для образцов NDC характер спада систематически изменяется с номером. Для образца MC50 индикатриса заметно отличается от всех остальных.

При приближении к правой границе диапазона по q каждая из индикатрис выходит на степенную зависимость, близкую к $q^{-\alpha}$; $\alpha = 3,3-3,7$, при этом в двойном логарифмическом масштабе графики превращаются в линейные. Для уменьшения искажений, возникающих при внесении коллимационных поправок вблизи q_{max} , каждая индикатриса дополнялась отрезком, являющимся в двойном логарифмическом масштабе прямолинейным продолжением экспериментальной индикатрисы в области $q = [q_{\text{max}}, 4q_{\text{max}}]$. После внесения коллимационных поправок в экспериментальную кривую рассеяния точки с $q \geq q_{\text{max}}$ отбрасывались.

Пересчитанные таким образом кривые рассеяния («точечные» индикатрисы) для каждого экспериментального образца могли содержать постоянное слагаемое C_0 , обусловленное неоднородностью образца на молекулярном уровне [9]. Для дальнейшей обработки это слагаемое должно было быть исключено из $I(q)$. Постоянная C_0 была найдена на основе графика $q^4 I(q)$ в зависимости от q^4 по наклону прямолинейного участка вблизи q_{max} .

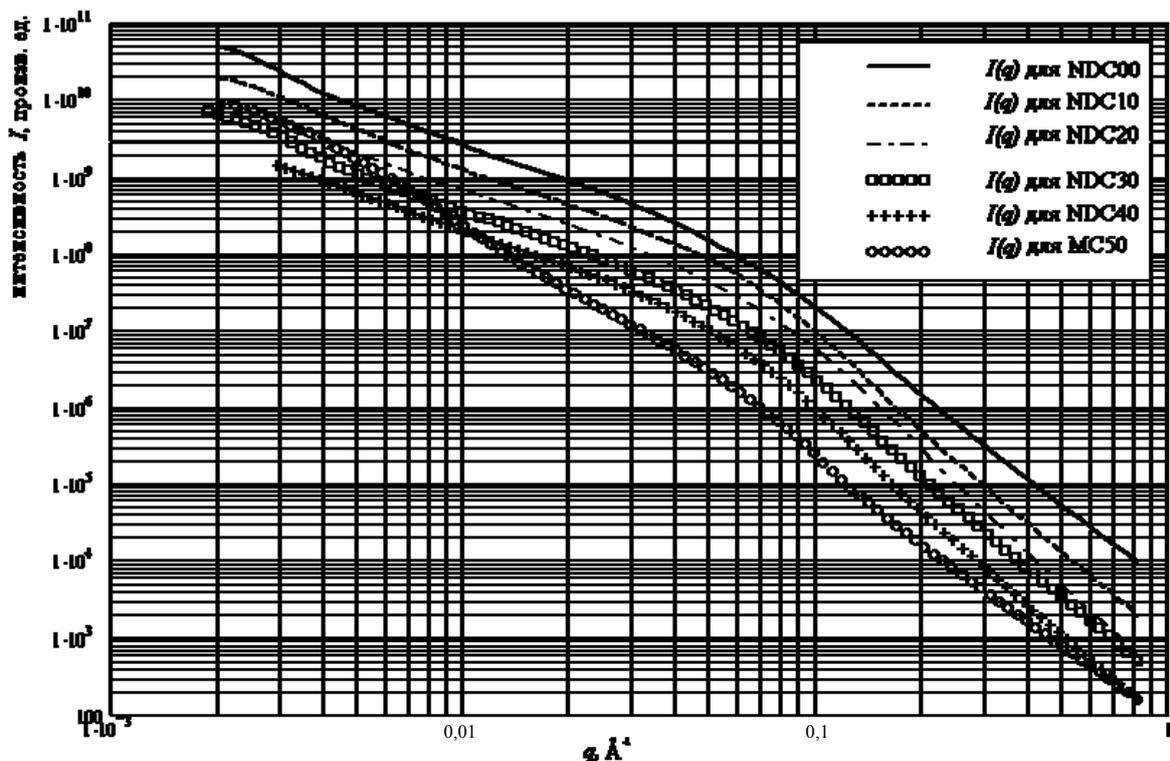


Рис. 7. Индикатрисы рассеяния для образцов NDC00–NDC40, MC20

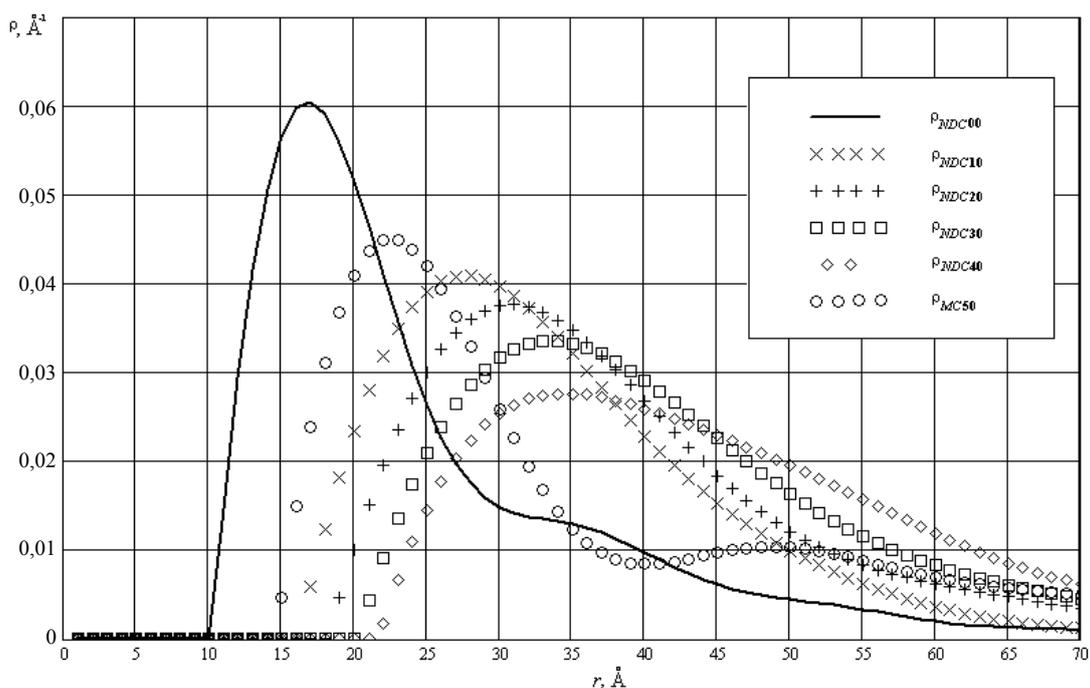


Рис. 8. Восстановленные нормированные функции распределения по размерам сферических частиц для образцов углеродных нанокomпозитов

«Точечная» индикатриса после вычитания величины C_0 использовалась в процедуре (3)–(14) для отыскания функции распределения $\rho(r)$. При этом величины x и q_{\max} в формулах (4)–(10) подбирались вблизи правой границы экспериментального диапазона так, чтобы, с одной стороны, x находилось «достаточно» далеко от q_{\max} , с другой стороны – чтобы график функции $\beta(q)$ совпадал в диапазоне $q = x - q_{\max}$ с предписываемым ей видом, $Aq^{-2} + Bq^{-4}$. При удачном выборе q_{\max} результирующая функция $\rho(r)$ не сильно изменялась при варьировании x в довольно широких пределах, и поправочный вклад $\rho_2(r)$ был относительно мал в области $r \geq 20 \text{ \AA}$.

Образец	$r_{\max}, \text{ \AA}$	$r_1, \text{ \AA}$	$r_2, \text{ \AA}$	$\Delta r, \text{ \AA}$	$d_{\text{пв}}, \text{ \AA}$
NDC00	16,8	12,0	24,1	12,1	0
NDC10	27,8	19,4	41,4	22,0	2
NDC20	30,8	21,8	44,7	22,9	4
NDC30	33,5	23,8	49,6	25,8	6
NDC40	34,6	24,8	57,5	32,7	8
MC50	22,5 (49,0)	16,8*	31,1*	14,3	4

Таблица. Полученные из данных по малоугловому рассеянию параметры распределения частиц по размерам: * – для первого максимума

Полученные на основе описанного формулами (3)–(14) метода нормированные функции $\rho(r)$ приведены на рис. 8. У всех функций имеется начальный участок с отрицательными значениями, которые были заменены нулевыми при нормировке. В таблице представлены значения диаметра r_{\max} , при котором $\rho(r)$ максимально, значения диаметров r_1, r_2 , в интервале между которыми $\rho(r) \geq 1/2\rho(r_{\max})$, а также ширина этого интервала Δr . В последнем столбце приведены средние толщины $d_{\text{пв}}$ пироуглеродного слоя по данным производителя. Для всех образцов NDC положение максимума и основной интервал r систематически расширяется и смещается в область больших r с увеличением номера образца. Распределение для образца MC20 имеет второй максимум. Параметры первого максимума для этого образца имеют значения, промежуточные между аналогичными значениями для образцов NDC00–NDC10.

Заключение

В работе показано, что метод нахождения функции распределения для полидисперсной системы сферических частиц, основанный на прямом интегральном преобразовании индикатрисы малоуглового рентгеновского рассеяния, эффективно работает для существенно отличающихся друг от друга тестовых функции. На примере одного из модельных распределения показано, что метод устойчив к статистическим шумам.

С помощью рассмотренного метода найдены функции распределения по размерам r частиц для ряда образцов NDC приблизительно монодисперсных частиц наноалмаза в матрице из пироуглерода с разной толщиной пироуглеродного слоя. Определены положение максимума и ширина функции распределения частиц по размерам для каждого из образцов. Найденные функции распределения систематически изменяют свои параметры с увеличением толщины пироуглеродного слоя. Распределение «расплывается», одновременно смещаясь в область больших r . Распределение для полидисперсного образца MC20 существенно отличается от всех образцов NDC наличием максимума в области относительно больших значений r .

Литература

1. Guinier A., Fournet G. Small-Angle Scattering of X-rays. – N.Y.: Willey, 1955. – 268 p.
2. Glatter O., Kratky O. Small-Angle X-ray Scattering. – London: Acad. Press, 1982. – 515 p.
3. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М.: Наука, 1986. – 281с.
4. Letcher J.H., Schmidt P.W. Small-Angle X-Ray Scattering Determination of Particle-Diameter Distributions in Polydisperse suspensions of Spherical Particles // J. Appl. Phys. – 1966. – V. 37. – P. 649–655.
5. Гордеев С.К. Углеродные нанокпозиционные материалы из наноалмаза: получение и свойства // Сверхтвердые материалы. – 2002. – № 6. – С.60–67.
6. Мельничук А.П., Волков С.А., Смирнов А.В. и др. Современные возможности компьютеризации малоуглового рентгеновского рефрактометра // Изв. вузов. Приборостроение. – 1998. – Т. 41. – № 6. – С. 50–53.
7. Мельничук А.П., Прищепёнок О.Б., Смирнов А.В., Федоров Б.А. Прецизионная юстировка камеры Краткого и программа первичной обработки данных рентгеновского малоуглового рассеяния // Изв. вузов. Приборостроение. – 2002. – Т. 45. – № 7. – С. 48–54.
8. 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.
9. Vonk C.G. Investigation of non-ideal two-phase polymer. Structures by small-angle X-ray scattering // J. Appl. Cryst. – 1973. – V.6. – № 1. – P. 81–86.

<i>Уханова Екатерина Аркадьевна</i>	–	Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, cathrin_k80@mail.ru
<i>Смирнов Александр Витальевич</i>	–	Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат физ.-мат. наук, доцент, smirnav@phd.ifmo.ru
<i>Федоров Борис Александрович</i>	–	Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, профессор, fed@phd.ifmo.ru